



**Farbstoff-funktionalisierte mesoporöse Silicahybride
- Synthese, Charakterisierung und Konzeption
neuer Funktionsmaterialien**

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Markus Börgardts
aus Duisburg

Düsseldorf, Juni 2016

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf.

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Korreferent: Prof. Dr. Christoph Janiak

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2016

Die vorliegende Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 14.06.2016

Markus Börgardts

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2012 bis Juni 2016 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Meinen Eltern und meiner Familie gewidmet

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder durch Posterpräsentationen auf wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen

- „Synthesis and optical properties of covalently bound Nile Red in mesoporous silica hybrids - comparison of dye distribution of materials prepared by facile grafting and by co-condensation routes“
M. Börgardts, K. Verlinden, M. Neidhardt, T. Wöhrle, A. Herbst, S. Laschat, C. Janiak, T.J.J. Müller, *RSC Adv.* **2016**, 6, 6209-6222.
- “Neutron, fluorescence, and optical imaging: An *in situ* combination of complementary techniques”
D. Wagner, M. Börgardts, C. Grünzweig, E. Lehmann, T. J. J. Müller, S. U. Egelhaaf, H.E. Hermes, *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, 86, 093706.

Posterpräsentationen

- *Dye Functionalized Mesoporous Silica Hybrids Showing White Light Fluorescence*, GDCh Wissenschaftsforum 30.08-02.09.2015, Dresden, Deutschland.
- *Nile Red Functionalized Mesoporous Silica Hybrids*, PoroSys Symposium: Host-Guest Interplay in Porous Systems, 29.10.2014, Düsseldorf, Germany.
- *Dye Functionalized Mesoporous Silica Hybrids Showing White Light Fluorescence*, 24. Lecture Conference on Photochemistry 29.09-01.10.2014, Köln, Deutschland.
- *Dye Functionalized Mesoporous Silica Hybrids Showing White Light Fluorescence*, OrChem 15.09-17.09.2014, Weimar, Deutschland.
- *Dye Functionalized Mesoporous Silica Hybrids*, 26. Deutsche Zeolith-Tagung 26.02-28.02.2014, Paderborn, Germany.
- *Nile Red Functionalized Mesoporous Silica Hybrids*, Konjugierte Polymere und Oligomere, KOPO 2013, 15.9-18.9.2013, Retzbach, Deutschland.
- *Urea linked Nile Red in Mesoporous Silica: Polarity sensitive covalent Hybrid Materials*, PoroSys Meeting, 27.08.2012, Düsseldorf, Deutschland.

Danksagung

Zunächst gilt ein großer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas J. J. Müller, der mich mit dieser herausfordernden Aufgabe betraute, die es mir ermöglichte, meine fachlichen sowie sozialen Kompetenzen über die Grenzen der Organischen Chemie hinaus zu erweitern.

Ebenso gilt ein großer Dank allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die hilfreichen Diskussionen und Ratschläge aber auch für die außeruniversitären Aktivitäten sowie netten Grillabende. Insbesondere möchte ich meiner Laborkollegin Dr. Ella Damke für die gute Zeit im Labor bedanken, auch wenn sie nicht stets die Begeisterung für „meine“ bunten Farbstoffe teilen konnte. Meinen Bachelorstudenten M. Sc. Sebastian Rotthaus und M. Sc. Sarah Geenen danke ich für die präparative Unterstützung im Labor.

Im besonderen Maße danke ich Dr. Tim Meyer und Dr. Sarah Bay für Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit aber auch für die erheiternden Kaffeepausen und gemeinschaftlichen Aktivitäten. Dr. Melanie Denißen danke ich für die stets hilfreichen Gespräche besonders zu spektroskopischen Fragestellungen. Zudem gilt mein Dank Sascha Fröbel für den steten physikalisch-chemischen Beirat. Ebenso danke ich B.A. Dörthe Russek für die Beratung bei diversen sprachlichen Fragestellungen.

Dr. Bernhard Mayer danke ich sowohl für seinen ständigen fachlichen Rat aber auch für den unermüdlichen Versuch jegliche Sonderwünsche zu erfüllen und eine Versorgung mit allerlei Werkzeugen und Geräten zu ermöglichen.

Für die sehr engagierte Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Maria Beuer sowie PD Dr. Klaus Schaper, der auch ansonsten für allerlei Fragen stets ein offenes Ohr hatte. Ebenso danke ich Dagmar Koschel für die Aufnahme der IR-Spektren und den Mitgliedern der Massenspektrometrischen Abteilung, Ralf Bürgel und Dr. Peter Tommes. Für die Erstellung der Elementaranalysen danke ich Gaby Zerta. Bei Heidi Webers, Dagmar Riedl, Anja Beineke und Erik Schönstein bedanke ich mich für die stete Versorgung mit Verbrauchsmaterialien und Unterstützung in technischen Fragen.

Für die Durchführung der Gassorptionsmessungen bedanke ich mich bei M. Sc. Anika Herbst und Prof. Dr. Christoph Janiak (Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, HHU Düsseldorf). Bei M. Sc. Manuel Neidhardt, M. Sc. Tobias Wöhrle sowie Prof. Dr. Sabine Laschat (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart) bedanke ich mich für die Realisierung der Kleinwinkel-Röntgenstreuungsexperimente.

M. Sc. Dana Wagner, Dr. Helen Hermes und Prof. Dr. Stefan U. Egelhaaf (Institut für Experimentelle Physik der kondensierten Materie, HHU Düsseldorf) danke ich für die erfolgreiche Kooperation, die es mir zudem ermöglichte meine chemische Sicht der Dinge durch einen physikalischen Blickwinkel zu erweitern.

Für den Zugang zum Transmissionselektronenmikroskop und die Hilfe bei den dort durchgeführten Messungen danke ich Dr. Juri Barthel und dem Ernst Ruska-Zentrum (Forschungszentrum Jülich) sowie Dr. Katrin Verlinden (Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, HHU Düsseldorf) für die eigentliche Durchführung der Messungen.

Zudem gilt meiner Familie sowie meinen Freunden großer Dank für die jahrelange Unterstützung und Ablenkung weit abseits von (Pysiko-)chemischen Fragestellungen.

Insbesondere danke ich meinen Eltern und meinem Bruder dafür, dass sie fortwährend meinem „wirren Gerede“ über bunte Pülverchen oder nicht funktionierende „Säulen“ zugehört und mich stets unterstützt und motiviert haben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	1
1. Zusammenfassung.....	3
2. Abstract	8
3. Einleitung und Zielsetzung	13
4. Allgemeiner Teil.....	20
4.1. Literaturübersicht.....	20
4.1.1. Nilrot	20
4.1.2. Perylen	23
4.1.3. Benzofurazan	25
4.1.4. Mesoporöse Silicate	27
4.1.5. Hybridmaterialien.....	32
4.1.6. Anwendung von Hybridmaterialien.....	34
4.1.6.1. Wirkstofftransport	35
4.1.6.2. Sensorik.....	36
4.1.6.3. Katalyse	37
4.1.6.4. Protonenleitende Materialien.....	38
4.1.6.5. Halbleitermaterialien.....	39
4.1.6.6. Nichtsilicatische Materialien	40
4.1.7. Lichterzeugung und Farbwahrnehmung	40
4.1.7.1. Definition von Farbe (CIE-Normvalenzsystem).....	40
4.1.7.2. Definition Farbtemperatur (Correlated Colour Temperature, CCT)	44
4.1.7.3. Farbwiedergabeindex	44
4.1.7.4. UV-Licht angeregte, Weißlicht-emittierende Silicate.....	45
4.1.8. Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition	50
4.2. Methoden und experimentelle Ausstattung	54
4.2.1. UV/Vis-Spektroskopie	54
4.2.2. Fluoreszenzspektroskopie.....	55
4.2.3. Gassorptionmessungen.....	57
4.2.4. Kleinwinkel-Röntgenstreuung.....	60
4.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie	61
5. Ergebnisse und Diskussion	65

5.1.	Funktionalisierung der Farbstoffe.....	65
5.1.1.	Vorausgehende Überlegungen zur Nilrot-Funktionalisierung	65
5.1.1.1.	Synthese des Nilrotpräkursors	65
5.1.1.2.	Strukturaufklärung des Nilrotpräkursors 5	67
5.1.1.3.	Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchung des Nilrotpräkursors 5	69
5.1.2.	Perylen	75
5.1.2.1.	Synthese des Perylenpräkursors 9	75
5.1.2.2.	Strukturaufklärung des Perylenpräkursors 9	76
5.1.2.3.	Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchung des Perylenpräkursors 9	78
5.1.3.	Benzofurazan	81
5.1.3.1.	Synthese des Benzofurazanpräkursors 14	81
5.1.3.2.	Strukturaufklärung des Benzofurazanpräkursors 14	82
5.1.3.3.	Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchung des Benzofurazanpräkursors 14	83
5.2.	Synthese mesoporöser Silica-Hybride	85
5.2.1.	Pfropfung	85
5.2.2.	In-situ-Synthese (Cokondensation).....	87
5.3.	Charakterisierung der Hybride	89
5.3.1.	Spektroskopische Untersuchungen.....	89
5.3.1.1.	Beladungsbestimmung der Hybridmaterialien	89
5.3.1.2.	Quantenausbeuten	96
5.3.1.3.	Nilrothybride	100
5.3.1.4.	Perylenhybride.....	119
5.3.1.5.	Benzofurazanhybride	125
5.3.2.	Strukturelle Untersuchung	131
5.3.2.1.	Stickstoffsorptionsmessungen.....	132
5.3.2.2.	Röntgenkleinwinkelstreuung	135
5.3.2.3.	Transmissionselektronenmikroskopie	136
5.4.	Analyse der Farbstoffverteilung der Nilrothybride	137
5.4.1.	Anregungswellenlängen-abhängige Emission der Nilrothybride.....	137
5.4.2.	Fluoreszenzlöschungsstudien	141

5.5.	Imbibitionsstudien der Nilrothybride	145
5.6.	Herstellung Weißlicht-emittierender Silicahybride.....	146
5.6.1.	Herstellung gemischter, Weißlicht-emittierender Hybride	148
5.6.2.	Herstellung Weißlicht-emittierender monolithischer Silicahybride	154
5.6.2.1.	Synthese der Monolithe.....	155
5.6.2.2.	Analyse der UV-Licht angeregten Weißlicht-emittierenden monolithischen Silicahybride	158
5.7.	Synthese eines kationisch-funktionalisierten Phenothiazinderivats zur Inkorporation in anionisch-funktionalisierte Hybridmaterialien	162
5.7.1.	Stufenweise Synthese ausgehend von Phenothiazin	163
5.7.2.	Strukturaufklärung	164
5.7.3.	Synthese der Sulfonat-funktionalisierten Silicate	165
6.	Ausblick	167
7.	Experimenteller Teil.....	169
7.1.	Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik	169
7.2.	Synthese der organischen Verbindungen	171
7.2.1.	Synthese der Nilrot-Derivate	171
7.2.1.1.	5-(Diethylamino)-2-nitrosophenol (1).....	171
7.2.1.2.	9-(Diethylamino)-2-hydroxy-5 <i>H</i> -benz[<i>a</i>]phenoxazin-5-on (2).....	172
7.2.1.3.	9-(Diethylamino)-2-(prop-2-yn-1-yloxy)-5 <i>H</i> -benzo[<i>a</i>]phenoxazin-5-on (3).....	173
7.2.1.4.	9-(Diethylamino)-2-((1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)-5 <i>H</i> -benzo[<i>a</i>]phenoxazin-5-on (5)	174
7.2.2.	Synthese der Perylen-Derivate	175
7.2.2.1.	3-Formylperylene (6)	175
7.2.2.2.	3-Hydroxymethylperylene (7)	176
7.2.2.3.	(Perylen-3-ylmethyl)propargylether (8).....	177
7.2.2.4.	4-((Perylen-3-ylmethoxy)methyl)-1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (9).....	178
7.2.3.	Synthese der Benzofurazan-Derivate	179
7.2.3.1.	1,3-Dichlor-2-nitrosobenzol (10).....	179
7.2.3.2.	4-Chlorbenz[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol (11)	180
7.2.3.3.	4-Chlor-7-nitrobenz[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol (12).....	181
7.2.3.4.	7-Nitro- <i>N</i> -(prop-2-yn-1-yl)benz[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-amin (13)	182

7.2.3.5.	7-Nitro- <i>N</i> -((1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)methyl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]oxadiazol-4-amine (14)	183
7.2.4.	Synthese von (3-Azidopropyl)triethoxysilan (4).....	184
7.2.5.	Synthese des kationisches Phenothiazinderivats	185
7.2.5.1.	3-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)propannitril (16).....	185
7.2.5.2.	3-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)propan-1-amin Hydrochlorid (17).....	186
7.2.5.3.	<i>N,N,N</i> -Trimethyl-3-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)propan-1-ammoniumiodid (18).....	187
7.3.	Synthese der organisch-anorganischen Hybridmaterialien.....	189
7.3.1.	Synthese der Nilrothybride mittels Pfropfung (NR-G-1 bis -9).....	189
7.3.2.	Synthese der Nilrothybride mittels Cokondensation (NR-C-1 bis -8).....	189
7.3.3.	Synthese der Perylenhybride mittels Pfropfung (Per-G-1 bis -6).....	191
7.3.4.	Synthese der Perylenhybride mittels Cokondensation (Per-C-1 bis -8)	192
7.3.5.	Synthese der Benzofurazanhybride mittels Pfropfung (BF-G-1 bis -7).....	193
7.3.6.	Synthese der Benzofurazanhybride mittels Cokondensation (BF-C-1 bis -10)	194
7.3.7.	Synthese der Monolithe (W-LED-1 und -2, W-SMD-1 und -2).....	195
7.3.8.	Synthese der Thiol-funktionalisierten Silicate (SH-C-1, SH-C-2).....	196
7.3.9.	Synthese der Sulfonsäure-funktionalisierten Silicate (SO₃-C-1, SO₃-C-2)	196
8.	Anhang	198
8.1.	UV/Vis- und Emissionsspektren der Solvatochromiestudie des Nilrotpräkursors 5	198
8.2.	UV/Vis-Spektren der Beladungsbestimmung	199
8.3.	Anregungs und Emissionsspektren der Nilrothybride im Festkörper	203
8.3.1.	Gepfropfte Nilrothybride	203
8.3.2.	Cokondensierte Nilrothybride	204
8.3.3.	Solvatochromie der gepfropften und cokondensierten Hybride	205
8.4.	Spektren der Perylenhybride	209
8.4.1.	Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren im Festkörper und in Suspension (DMSO).....	209
8.5.	Anregungs- und Emissionsspektren der Benzofurazanhybride	209
8.5.1.	Beladungsabhängige Rotverschiebung der Emission.....	209
8.6.	Stickstoffsorptionsmessungen der Nilrothybride	212
8.7.	Porenradienverteilungen der Nilrothybride.....	213
8.8.	TEM-Bilder.....	214

8.8.1.	TEM-Bild des reinen MCM-41	214
8.8.2.	TEM-Bilder der gefropften Nilrothybride.....	214
8.8.3.	TEM-Bilder der cokondensierten Nilrothybride	219
8.8.4.	TEM-Bilder der gefropften Perylenhybride	223
8.8.5.	TEM-Bilder der gefropften Benzofurazanhybride	226
8.9.	Analyse der Farbstoffverteilung.....	230
8.9.1.	Fluoreszenzlöschung	230
8.10.	Herstellung Weißlicht-emittierender Silicahybride.....	232
9.	Molekülverzeichnis	233
10.	Literaturverzeichnis	235

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalente
Bel.	Beladung
ber.	Berechnet
best.	Bestimmt
BF	Benzofurazan
C ₁₆ TABr	Cetyltrimethylammoniumbromid
COP21	United Nations Framework Convention on Climate Change, 21 st Conference of the Parties (UN-Klimakonferenz in Paris 2015)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (¹³ C-NMR-Experiment mit Polarisationstransfer)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
einges.	Eingesetzt
FT	Fourier-Transformation
gef.	gefunden
HRMS	High resolution mass spectrometry (Hochaufgelöste Massenspektrometrie)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen)
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
konz.	Konzentriert
LED	Light-emitting diode (Leuchtdiode)
M41S	Gruppe von mesoporösen Silicaten, hergestellt von Forschern der Exxon Mobil Corporation
MALDI	Matrix assisted laser desorption ionisation (Matrix-unterstützte Laser Ionisation)
MCM-48	Mobil Composition of Matter Nummer 48 (mesoporöses Silicat mit kubischer Struktur)
MCM-50	Mobil Composition of Matter Nummer 50 (mesoporöses Silicat mit lamellarer Struktur)

MCM-41	Mobil Composition of Matter Nummer 41 (mesoporöses Silicat mit hexagonaler Struktur)
MS	Massenspektrometrie
NLDFT	Nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
NR	Nilrot (9-(Diethylamino)-5 <i>H</i> -benz[<i>a</i>]phenoxazin-5-on)
OLED	Organic light-emitting diode (Organische Leuchtdiode)
Per	Perylen
PMOs	Periodisch meosporöse Organosilicate
PT	Phenothiazin
RCP	Representative Concentration Pathway (Repräsentativer Konzentrationspfad)
REES	Red-edge excitation shift (Anregungswellenlängen-abhängige Emission)
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SBA-15	Santa Barbara Acid Nummer 15 (mesoporöses Silicat kubischer Struktur)
THF	Tetrahydrofuran
THG	Treibhausgas
TICT	Twisted intramolecular charge transfer (verkippter intramolekularer Ladungstransfer)
UV	Ultraviolett
Vis	Visible

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und spektroskopischen Analyse von Farbstoff-funktionalisierten mesoporösen Hybridmaterialien auf Silicabasis, welche als Funktionsmaterialien genutzt werden können.

Zum einen wurden mesoporöse Silicahybride mit kovalent gebundenem Nilrot hergestellt, die als Sensormaterial zur Untersuchung der Lösemittelaufnahme in mesoporösen Silicaten angewandt werden können. Dabei konnten im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. S. Egelhaaf (Institut für Experimentelle Physik der kondensierten Materie, HHU Düsseldorf) durch die simultane Detektion mittels Neutronenradiographie und Fluoreszenzspektroskopie komplementäre Informationen zum gefüllten Volumen und der benetzten Oberfläche des Hybridmaterials erhalten werden.

Des Weiteren wurden Hybride mit kovalent gebundenen Perylen- und Benzofurazanderivaten synthetisiert, welche durch das gezielte Mischen mit den Nilrothybriden ein Hybridmaterial ergaben das in der Lage ist hochenergetisches UV-Licht in weißes Licht umzuwandeln. Die dabei erhaltenen CIE-Koordinaten entsprechen dem idealen Weißpunkt und die Farbtemperatur korrespondiert mit dem Farbeindruck eines Schwarzen Strahlers bei 5500 K. Zudem konnte eine Quantenausbeute von 4.6 % erhalten werden (Abbildung 1-1).

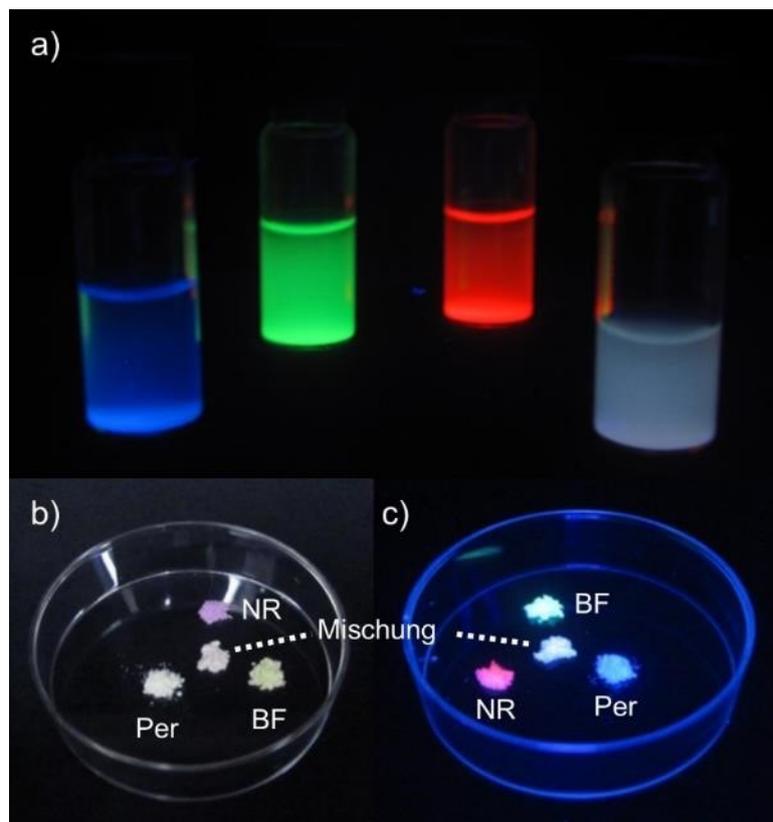


Abbildung 1-1: a) Foto von Suspensionen der Perylen-, Benzofurazan- und Nilrothybride in DCM sowie deren Mischung unter UV-Licht (365 nm), b) Foto von Feststoffen der Perylen- (Per), Benzofurazan- (BF) und Nilrothybride (NR) sowie deren Mischung unter Tageslicht und c) UV-Licht (365 nm).

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Hybridmaterialien konnte durch die Beschichtung kommerziell erhältlicher UV-Licht-emittierender LEDs mit Monolithen, in denen alle drei Farbstoffe vorhanden sind,

aufgezeigt werden. Auf diese Weise konnten Weißlicht-emittierende LEDs erhalten werden, deren CIE-Koordinaten in der Nähe des idealen Weißpunktes auf der Kurve des Schwarzen Strahlers liegen. Die organischen Farbstoffe dienen bei diesem Aufbau als Ersatz für konventionelle anorganische Leuchtstoffe, welche in einem silicatischen Monolithen inkorporiert sind, der als Binder fungiert (Abbildung 1-2).

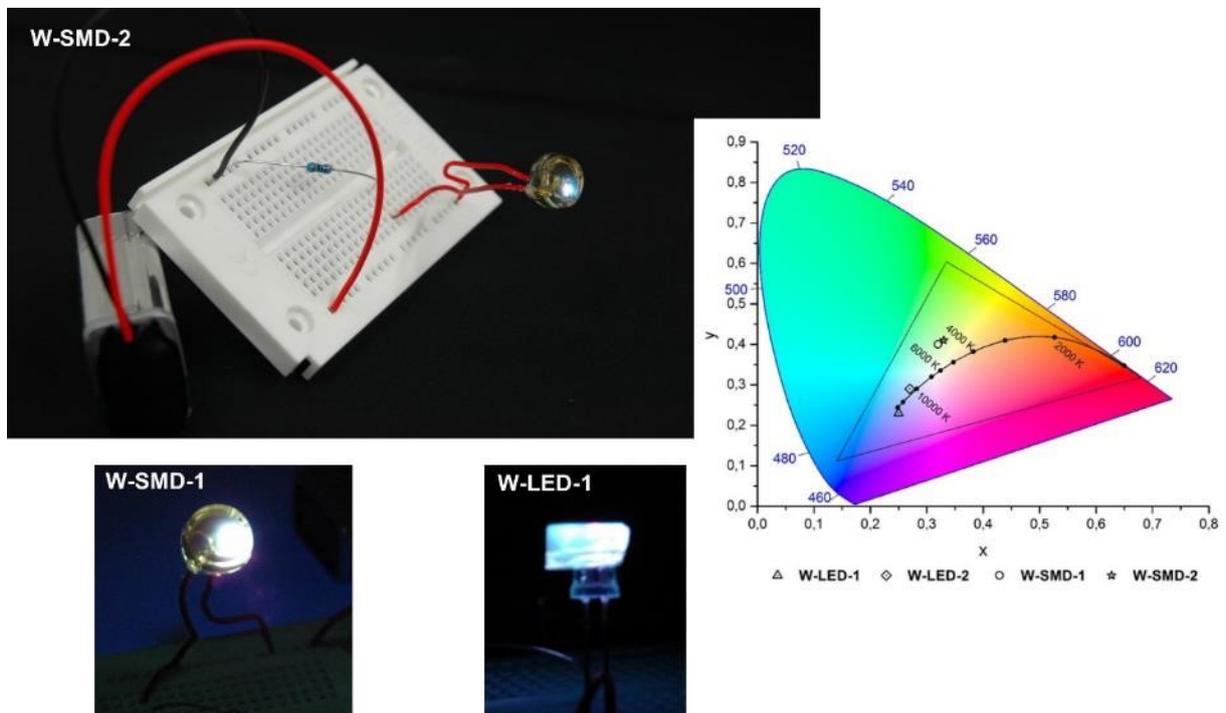
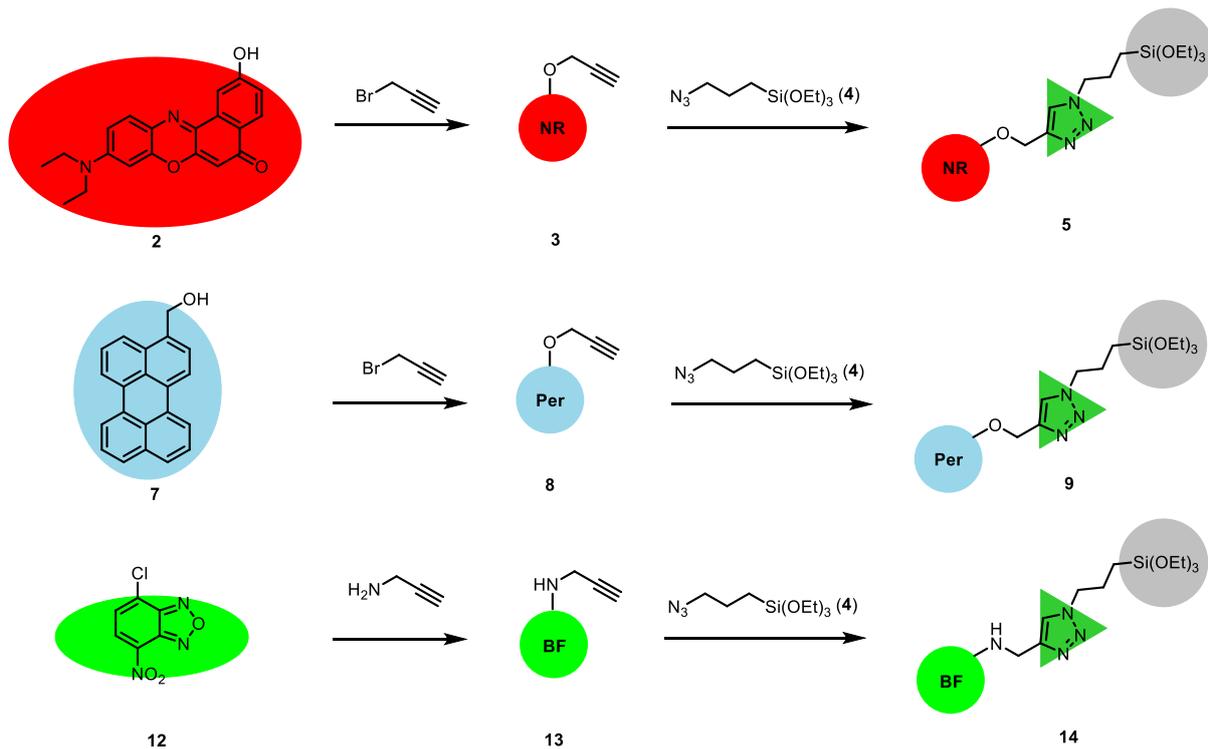


Abbildung 1-2: Links sind die Fotos der beschichteten Leuchtdioden in Kompaktbauweise (SMD) und klassischer Diodenform (LED) abgebildet und die zugehörigen CIE-Koordinaten in der Normfarbtabelle (1931, 2° Betrachter) sind rechts dargestellt.

Außerdem wurden in dieser Arbeit für die Herstellung eines elektronenleitenden Hybridmaterials, welches auf der Kombination eines redoxaktiven, kationisch-funktionalisierten organischen Moleküls mit einem anionischen Silicat basiert, erste Beispiele für die jeweiligen Komponenten dieses Hybridmaterials synthetisiert. So konnte ein Ammonium-funktionalisiertes Phenothiazinderivat sowie ein Sulfonsäure-funktionalisiertes Silicat hergestellt werden.

Zur Synthese der Weißlicht-emittierenden Hybridmaterialien wurden zunächst drei Farbstoffe, deren addierte Emissionsspektren den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdecken mit einem Triethoxysilyl-Terminus funktionalisiert, um eine kovalente Anbindung dieser Moleküle in den silicatischen Materialien zu ermöglichen. Als Farbstoffe wurden das blau-emittierende Perylen, das grün-emittierende Benzofurazan und das rot-emittierende Nilrot gewählt, wobei die Einführung des Triethoxysilyl-Restes über eine kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition erfolgte (Schema 1-1).

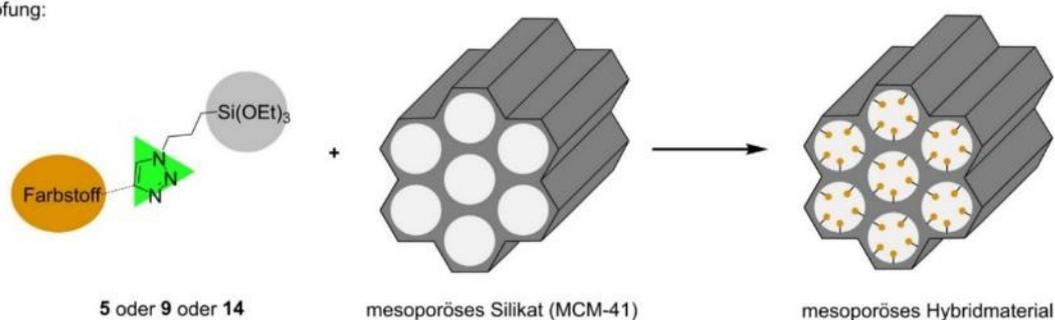


Schema 1-1: Synthese der Triethoxysilyl-terminierten Farbstoffpräkursoren.

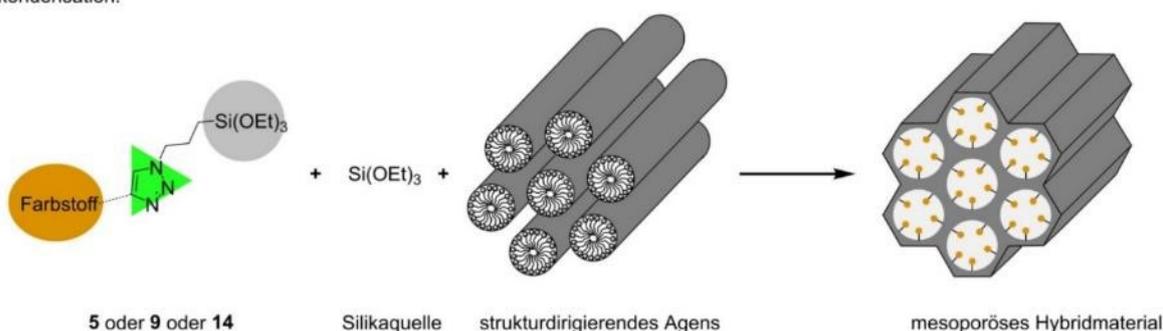
Die Synthese der Hybridmaterialien erfolgte wie in Schema 1-2 dargestellt zum einen durch eine Pfropfungs- und zum anderen durch eine Cokondensationsreaktion. Dabei wurde bei der Pfropfung eine Kondensation des jeweiligen Triethoxysilyl-terminierten Farbstoffpräkursors mit kommerziell erworbenem mesoporösen Silicamaterial (MCM-41) durchgeführt, wohingegen bei der Cokondensation der Aufbau des mesoporösen Silicats und der Einbau des jeweiligen Farbstoffpräkursors simultan verliefen.

Durch die Pfropfungsreaktion konnten neun Nilrot-funktionalisierte, sechs Perylen-funktionalisierte und sieben Benzofuran-funktionalisierte Hybride mit unterschiedlichen Farbstoffbeladungen erhalten werden. Zudem konnten mittels Cokondensationsreaktion acht Nilrot- und acht Perylen-funktionalisierte Hybridmaterialien synthetisiert werden, wohingegen bei der Cokondensation des Benzofuranpräkursors keine Inkorporation des Farbstoffs nachgewiesen werden konnte.

Pfropfung:



Cokondensation:



Schema 1-2: Synthese der Farbstoff-funktionalisierten Hybridmaterialien mittels Pfropfungs- und Cokondensationsreaktion.

Die strukturelle Ordnung der so erhaltenen Hybridmaterialien wurde mit Hilfe von Stickstoffsorptionsmessungen, TEM-Aufnahmen und SAXS-Messungen analysiert, wobei kein Einfluss der Farbstoffbeladung auf die Struktur der Materialien in dem hier betrachteten Beladungsbereich der Hybride gefunden werden konnte.

Zudem wurden die Hybridmaterialien bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht, wobei zunächst eine Bestimmung der Farbstoffbeladung der unterschiedlichen Hybride mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt wurde. Diese Analyse ergab für die gepfropften Hybride eine Effizienz der Farbstoffinkorporation von 80 % für den Perylen-, 60 % für den Nilrot- und 50 % für den Benzofurazanpräkursor, wobei für die kokondensierten Nilrothybride eine geringere Effizienz erhalten wurde.

Im Zuge dieser spektroskopischen Analysen wurden die Hybridmaterialien sowohl im Festkörper als auch in Suspension untersucht sowie ihre spektroskopischen Eigenschaften mit denen der freien Präkursormoleküle in Lösung verglichen. Zudem wurden die Quantenausbeuten der Hybride im Festkörper in Abhängigkeit von der ermittelten Farbstoffbeladung bestimmt. Dabei konnten für die gepfropften Nilrot- und Benzofurazanhybride Quantenausbeuten im Bereich von ca. 20 % erhalten werden, wohingegen die Perylenhybride meist Quantenausbeuten von etwa 10 % aufwiesen. Die kokondensierten Nilrothybride zeigen ein zu den gepfropften Materialien vergleichbares Verhalten der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Farbstoffbeladung, bei geringfügig kleineren Werten. Im Gegensatz dazu konnten für die kokondensierten Perylenhybride Quantenausbeuten von bis zu 25 % ermittelt werden.

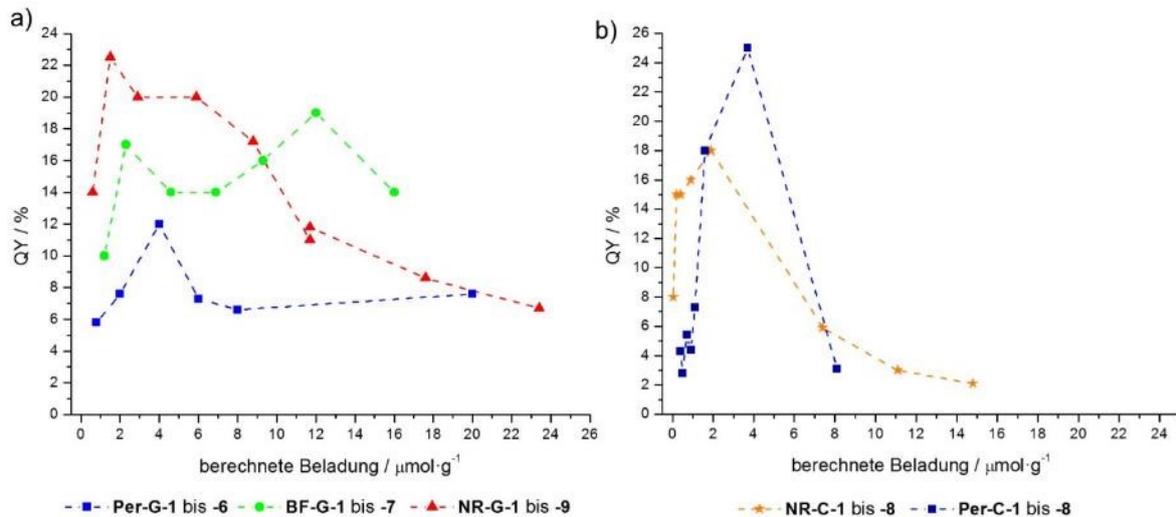


Abbildung 1-3: Quantenausbeuten der a) gefropften und b) kokondensierten Hybride in Abhängigkeit von der berechneten Farbstoffbeladung (für die kokondensierten Benzofurazanhybride konnte keine Quantenausbeute ermittelt werden).*

In dieser Arbeit kam dem Vergleich der Farbstoffverteilung der Nilrothybride in Abhängigkeit von der verwendeten Syntheseroute eine besondere Bedeutung zu. Dies wurde insbesondere anhand von Fluoreszenzlöschungsstudien sowie einer Anregungswellenlängen-abhängigen Emission (Red-Edge Excitation Shift, REES) dieser Hybride analysiert (Abbildung 1-4). Bei der Untersuchung dieser Anregungswellenlängen-abhängigen Emission der unterschiedlichen Nilrothybride konnte für das gefropfte Material eine stärker ausgeprägte Verschiebung gefunden werden, was auf eine inhomogenere Farbstoffverteilung in diesem Material hindeuten könnte. Zudem konnte bei den Fluoreszenzlöschungsstudien durch Protonierung das Vorliegen unterschiedlicher Farbstoffspezies in den beiden Hybridmaterialien nachgewiesen werden sowie eine bevorzugte Farbstoff-funktionalisierung der gefropften Hybride an den Porenöffnungen angenommen werden.

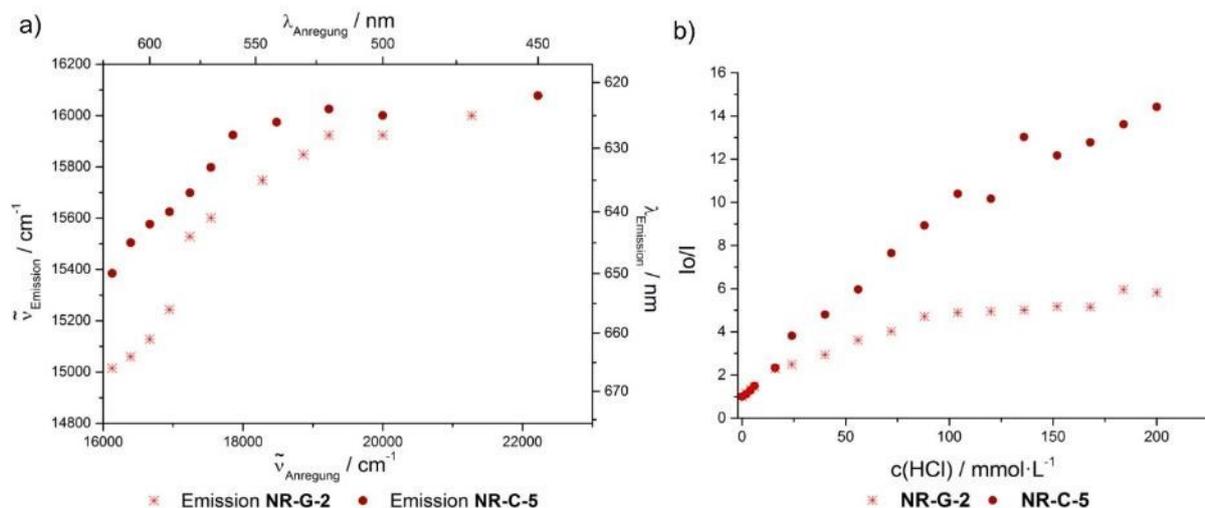


Abbildung 1-4: a) REES der Hybride **NR-G-2** und **NR-C-5** suspendiert in Aceton, b) Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Säurekonzentration der wässrigen Suspensionen der Hybride **NR-G-2** und **NR-C-5** (Stern-Volmer-Auftragung).

* Die gestrichelten Linien zwischen den einzelnen Messpunkten wurden in dieser Graphik zur besseren Darstellung eingefügt und stehen in keinem spezifischen Zusammenhang.

2. Abstract

Within this thesis dye-functionalized mesoporous hybrid materials based on silica materials were synthesized and analyzed concerning their spectroscopic properties for application in functional materials.

On the one hand sensor materials were synthesized by covalent attachment of the fluorescence dye Nile Red into mesoporous silica hybrids which were applied for the investigation of solvent imbibition inside mesoporous silica. This study was performed in cooperation with the working group of Prof. S. Egelhaaf (Institut of Experimental Condensed Matter Physics, HHU Düsseldorf) through simultaneous analysis by neutron as well as fluorescence imaging, thereby yielding complementary information on the filled volume and wetted surface of the hybrid materials.

On the other hand, hybrid materials were produced with perylene and benzofurazan derivatives covalently bound to the silica matrix. By deliberately mixing of these two hybrid silica with the Nile Red functionalized hybrid, materials could be yielded which are capable of converting high energetic UV-light into white light. Thereby a material possessing CIE-coordinates corresponding to the perfect white point, a correlated colour temperature of 5500 K and an overall quantum yield of 4.6 % could be obtained (Figure 2-1).

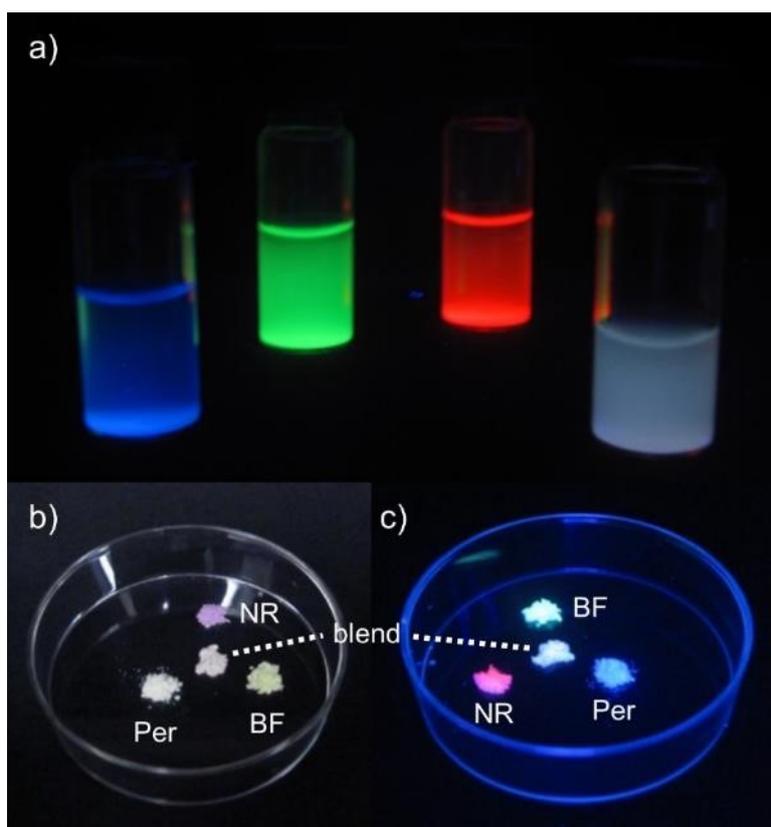


Figure 2-1: a) Picture of Suspensions of the perylene, benzofurazan and Nile Red hybrids in dichloromethane as well as their mixture under UV-light (365 nm), b) Picture of the perylene (Per), benzofurazan (BF) and Nile Red (NR) hybrids as well as their blend in solid state under b) daylight, c) UV-light (365 nm).

A further possibility for application of these hybrid materials could be proven by the coating of commercially available UV-light emitting LEDs with monoliths of such hybrid materials in which all three dyes are present. In that way white-light emitting LEDs could be obtained, whose CIE-coordinates are

next to the perfect white point on the curve of the black body irradiator. In this set-up the organic dyes are used as substitution for the conventional inorganic phosphors and the silica monolith is utilized as binder (Figure 2-2).

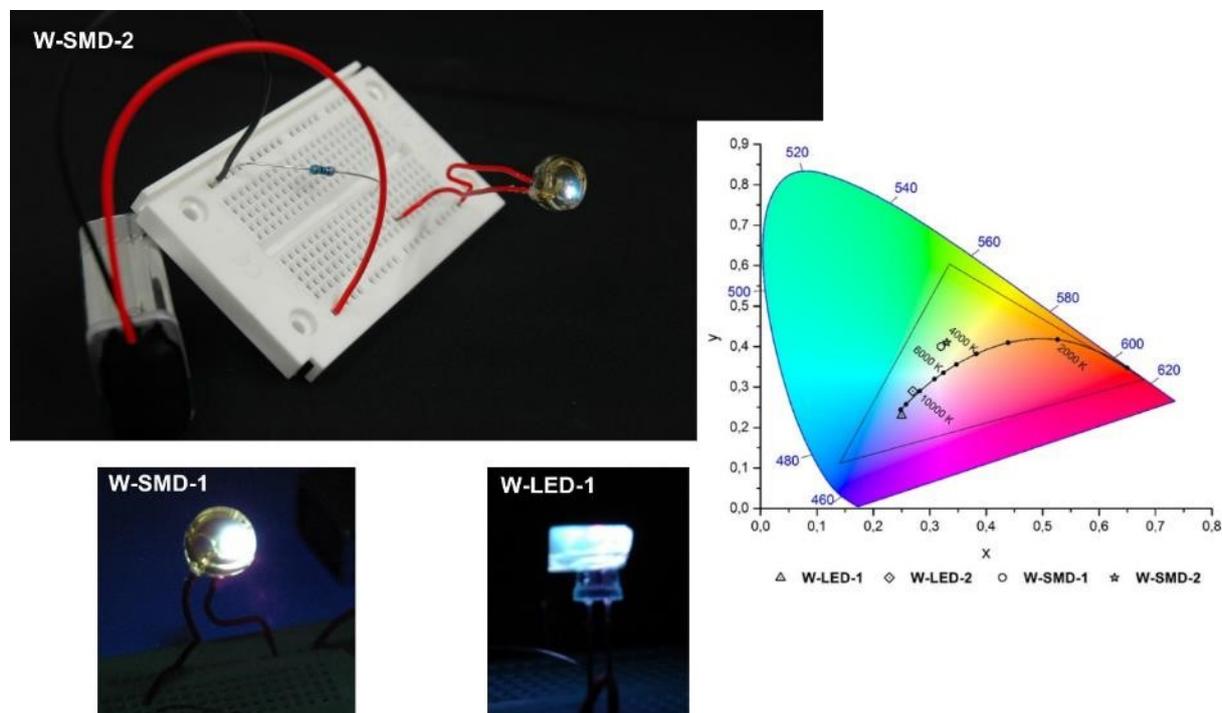
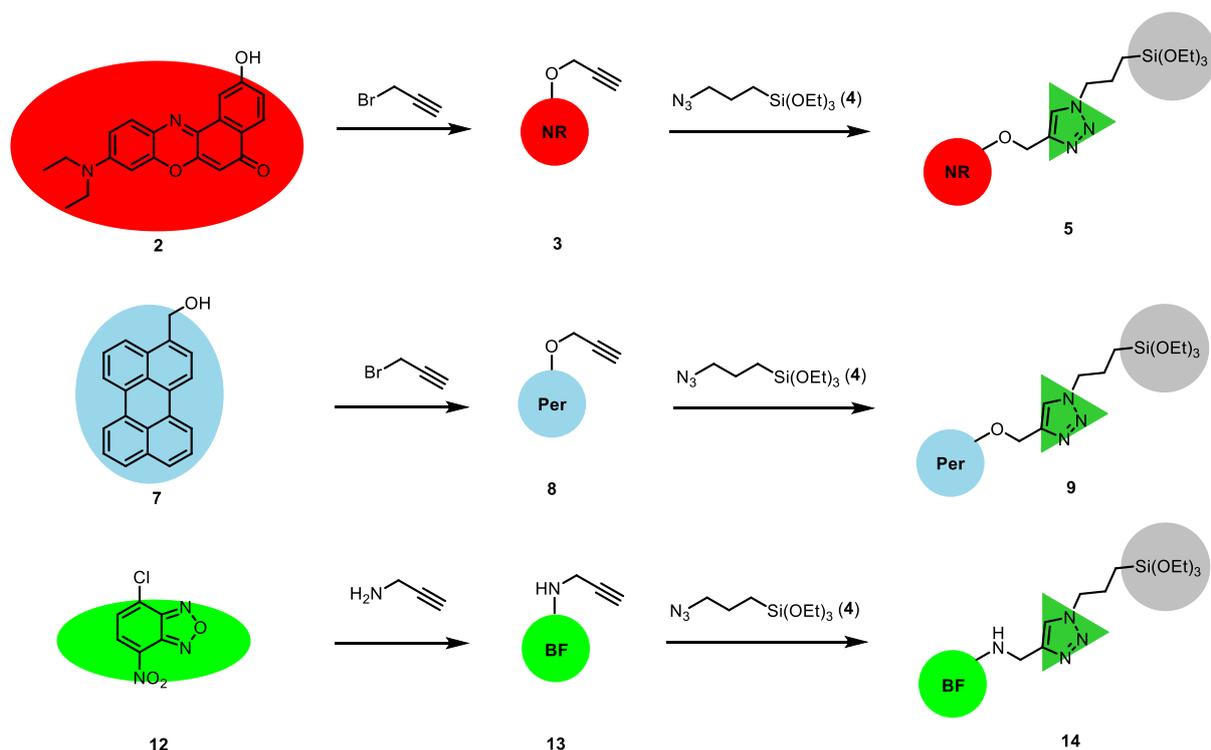


Figure 2-2: Pictures of the coated LEDs in compact device set-up (SMD) and conventional diode design (LED) are depicted on the left-hand side, their associated CIE-coordinates are shown on the right-hand side in the CIE 1931 colour space (2° standard observer).

In the course of this work first examples for the single components of future electron conducting hybrid materials relying on the combination of cationic functionalized, redox active organic materials with anionic functionalized silica, could additionally be synthesized. Therefore, an ammonium functionalized phenothiazine derivative as well as a sulfonic acid functionalized mesoporous silica were produced.

For the synthesis of white-light emitting hybrid materials, three dyes whose emission spectra cover the whole visible spectral region had to be functionalized by a triethoxysilyl-group for covalent ligation of these molecules inside the silica materials. Thus, the blue emitting perylene, the green emitting benzofurazan and the red emitting Nile red were chosen as dyes and modified with a triethoxysilyl-group by copper-catalyzed azide-alkyne-cycloaddition (Scheme 2-1).

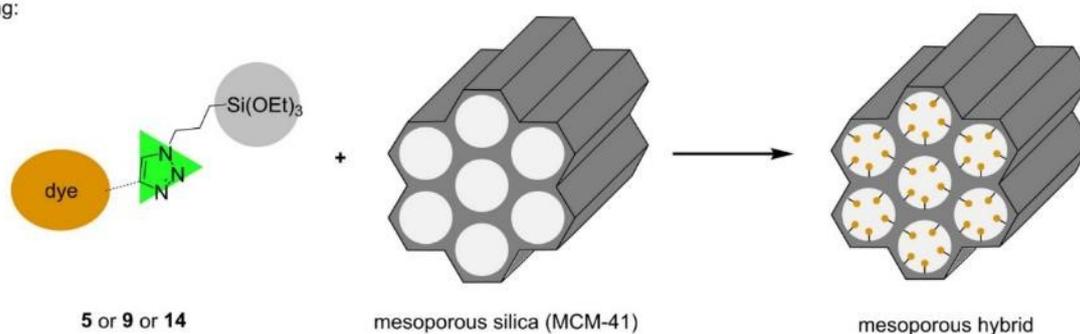


Scheme 2-1: Synthesis of the triethoxysilyl-terminated precursor molecules.

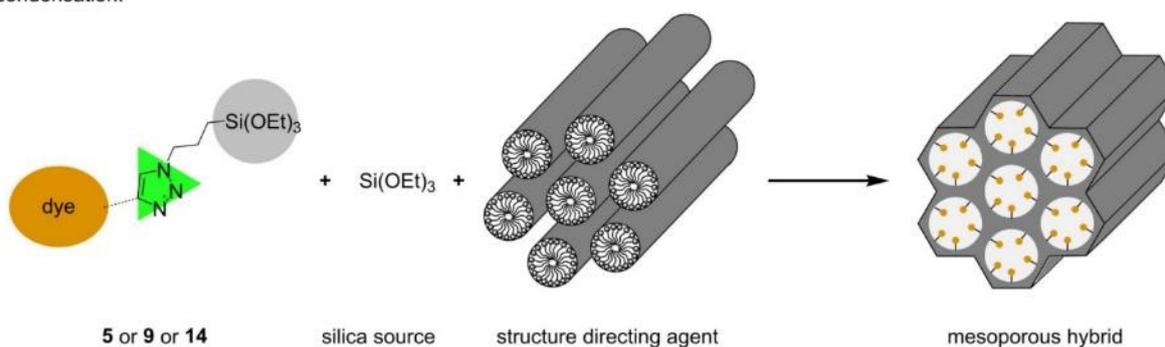
The synthesis of the hybrid materials was performed by grafting as well as co-condensation reactions illustrated in Scheme 2-2. In the grafting reaction the commercially available mesoporous silica material MCM-41 was reacted with the respective triethoxysilyl terminated dye precursor, whereas in the co-condensation reaction the buildup of the mesoporous silica and incorporation of the dye precursor was performed simultaneously.

By grafting nine nile red, six perylene and seven benzofurazan functionalized hybrids with different dye loadings were obtained. Furthermore, eight nile red and eight perylene functionalized hybrid materials were synthesized by the co-condensation reaction. For the analogue synthesis of the benzofurazan functionalized hybrids no incorporation could be proven.

grafting:



co-condensation:



Scheme 2-2: synthesis of dye functionalized hybrid materials by grafting and co-condensation reactions.

The structural ordering of these hybrid materials was analyzed by nitrogen sorption measurements, transmission electron microscopy and small angle X-ray scattering, whereby no dependence of the structural ordering on the dye loading could be discovered.

Next to the structural ordering, the hybrid materials were analysed concerning their spectroscopic properties in the solid state as well as in suspensions. These data were compared with the properties of the free precursor molecules in solution.

Upon determination of the dye loading of the hybrid materials by UV/Vis-spectroscopic measurements an incorporation efficiency of 80% for the perylene, 60% for the nile red and 50% for the benzofurazan precursor was determined for the grafting reactions with the co-condensation reactions showing significant lower efficiencies.

In the course of the spectroscopic analysis the hybrid materials were studied in the solid state as well as in suspensions and compared with the spectroscopic properties of the free precursor molecules in solution. Additionally, fluorescence quantum yields of the hybrid materials in the solid state were determined in dependence of the dye loading. For the grafted nile red and benzofurazan hybrids, fluorescence quantum yields in the range of 20% were obtained, whereas the perylene hybrids showed fluorescence quantum yields of about 10%. The co-condensed nile red hybrids show a similar dependence of the fluorescence quantum yield on the dye loading like the grafted materials with smaller values. In contrast to that the co-condensed perylene hybrids show fluorescence quantum yields up to 25%.

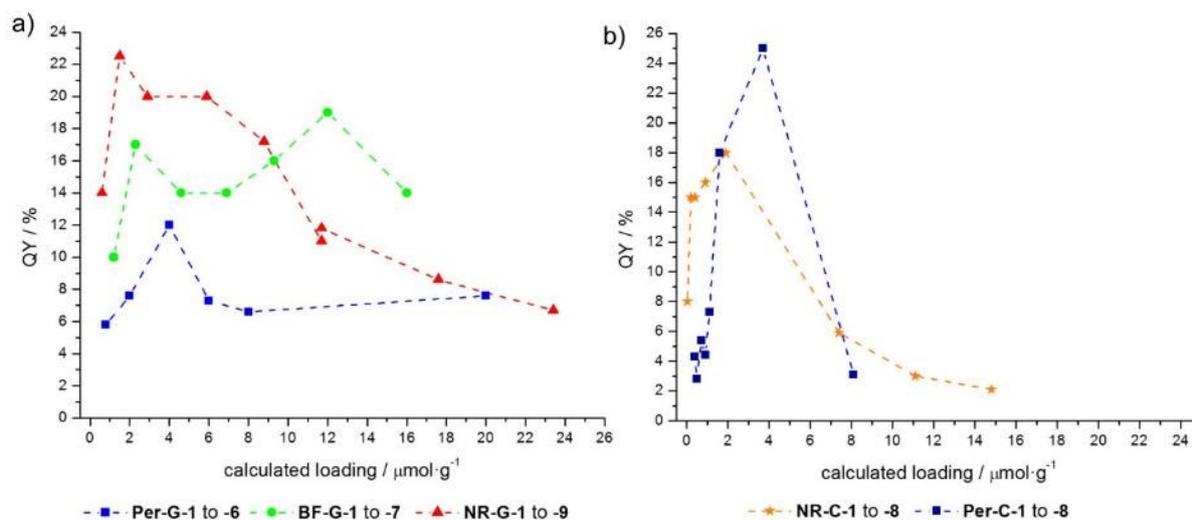


Figure 2-3: Quantum yields of the a) grafted and b) co-condensed hybrids as a function of the calculated dye loading (for the co-condensed benzofurazan hybrids no quantum yield could be determined).[†]

The dye distribution of the differently synthesized nile red hybrid materials was investigated in particular in this work.

Therefore, fluorescence quenching studies as well as studies of the Red-Edge Excitation Shift (REES) were performed (Figure 2-4). For the analysis of the excitation wavelength dependent emission (REES) the grafted hybrid shows a more distinct shift compared to the co-condensed material, suggesting a more inhomogeneous dye distribution inside the grafted material. Additionally, fluorescence quenching studies by protonation revealed the presence of different dye species in the differently synthesized hybrids and suggest a predominant dye functionalization of the pore openings of the grafted materials.

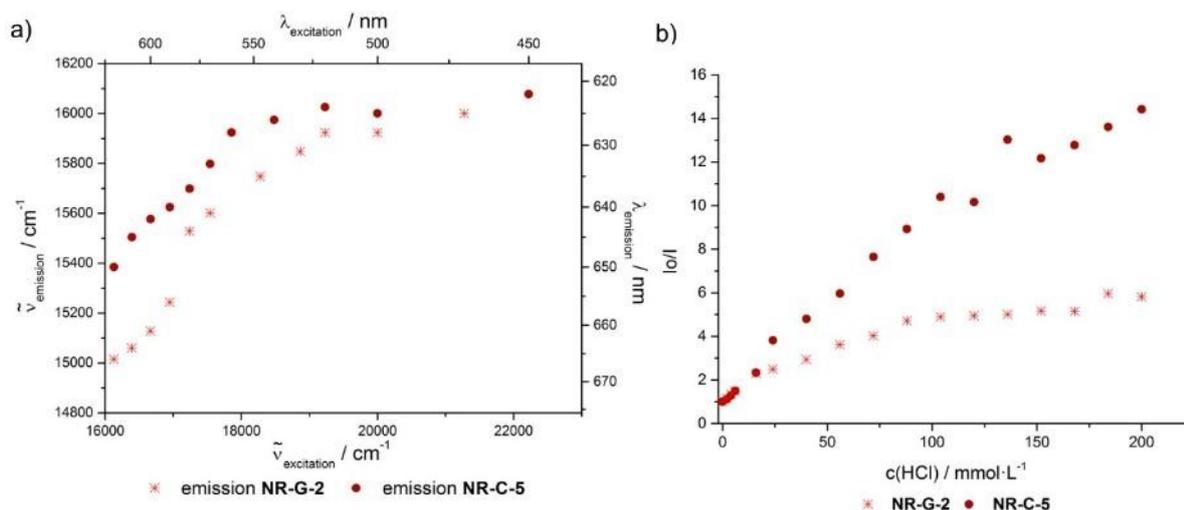


Figure 2-4: a) REES of the hybrid materials **NR-G-2** and **NR-C-5** suspended in acetone, b) fluorescence intensity of the aqueous suspensions of the hybrid materials **NR-G-2** and **NR-C-5** as a function of HCl concentration (Stern-Volmer-plot).

[†] The dashed lines between the points were inserted for an optimized presentation and do not indicate any specific relation.

3. Einleitung und Zielsetzung

Eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts wird die Abschwächung des durch den Menschen verursachten Klimawandels sein.¹ Die Auswirkungen des Klimawandels sind bereits heute deutlich anhand zahlreicher Faktoren spürbar. Zunehmende Extremwetterlagen, die Übersäuerung der Ozeane und die rasante Gletschereisschmelze sind nur einige dieser Folgen des Wandels.

Einen Hauptgrund des Klimawandels stellt die Emission von Treibhausgasen dar, welche in der Lage sind die von der Erde emittierte Wärmestrahlung zu absorbieren und in Richtung der Erde zu reemittieren. Die Entwicklung von Leben auf der Erde in der heutigen Form ist eng mit dieser Erwärmung der Erdatmosphäre verknüpft, da die heutige mittlere Temperatur von 15 °C ohne diesen Treibhauseffekt bei - 18 °C liegen würde.^{2,3} Dieser natürliche Treibhauseffekt ist somit ein wichtiger Bestandteil des Weltklimas, der jedoch seit Beginn der Industriellen Revolution durch die Emission zusätzlicher, anthropogener Treibhausgase zunehmend aus dem Gleichgewicht gebracht wird.

Zu diesen anthropogenen Treibhausgasen zählt vor allem Kohlenstoffdioxid, welches durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe in großem Maße emittiert wird. So kann ein Anstieg der Menge an Kohlenstoffdioxid um 30 % im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter verzeichnet werden. Aber auch weitere, rein von Menschenhand erschaffene Treibhausgase wie halogenierte bzw. perfluorierte Kohlenwasserstoffe tragen zusätzlich zur globalen Erwärmung bei.^{3,4}

Besonders deutlich wird diese Veränderung in der vom Zwischenstaatlichen Ausschuss für Klimaänderungen (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) für verschiedene Klimaschutzstrategien (Representative Concentration Pathways, RCPs) prognostizierten Zunahme der mittleren Erdoberflächentemperatur und den Änderungen des mittleren Niederschlags vom Anfang bis zum Ende des 21. Jahrhunderts (Abbildung 3-1). So prognostiziert die IPCC im Falle von keinerlei Beschränkung der klimaschädlichen Treibhausgase (IPCC-Szenario: RCP8.5) eine Zunahme der mittleren Erdoberflächentemperatur von ca. 4 K, wobei für die Region der Arktis eine besonders starke Erwärmung zu erwarten ist. Auch die Niederschlagsmengen ändern sich entsprechend dieser Projektion stark und resultieren vor allem in extremen Ereignissen, wobei von einer Abnahme der Niederschlagsmenge für die trockenen und einer Zunahme der Niederschlagsmengen für feuchte Regionen ausgegangen werden kann. Diese starke Erwärmung und Zunahme von Wetterextremen hätte dramatische Auswirkungen auf jegliches Leben. Weitaus weniger dramatisch sieht die prognostizierte Entwicklung der mittleren Erdoberflächentemperatur und der Niederschlagsmengen für das IPCC-Szenario RCP2.6 aus, in welchem eine Begrenzung der Erderwärmung auf unter 2 °C durch konsequente Reduktion der Emission klimaschädlicher Gase erfolgreich erreicht werden würde (Abbildung 3-1, links).

Aus diesem Grund wurde 1997 mit dem Kyoto-Protokoll erstmals eine völkerrechtlich verbindliche Übereinkunft von Zielwerten über den Ausstoß von klimaschädlichen Gasen getroffen. Die Ziele dieser Übereinkunft wurden zuletzt Ende 2015 beim 11. Treffen zum Kyoto-Protokoll im Rahmen der UN-Klimakonferenz in Paris (COP21) verschärft, indem eine Begrenzung der Zunahme der Durchschnittstemperatur von unter 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau beschlossen wurde. Dies bedeutet jedoch eine Reduktion der Treibhausgasemissionen der Industrieländer bis 2050 um mindestens 80 % gegenüber dem Jahr 2000 und eine Verhinderung der Emission jeglicher Treibhausgase bis zum Ende des Jahrhunderts.^{5,6,7,8}

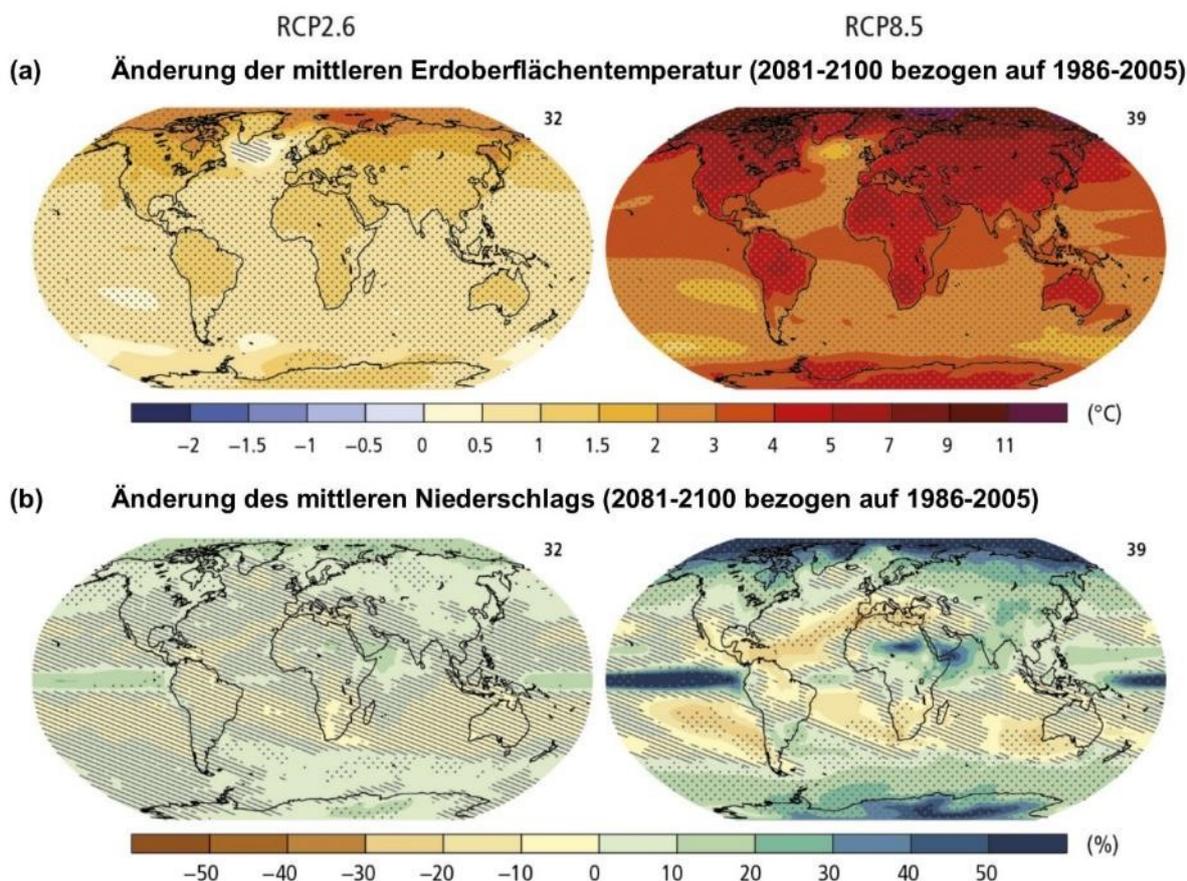


Abbildung 3-1: Veränderung der mittleren Erdoberflächentemperatur (a) und Veränderung des mittleren Niederschlags (b), basierend auf Multimodell-Mittel-Projektionen für 2081–2100 gegenüber 1986–2005 für die Szenarien RCP2.6 (links) und RCP8.5 (rechts). Die Anzahl von Modellen, die zur Berechnung des Multimodell-Mittels herangezogen wurden, ist in der oberen rechten Ecke jeder Karte angegeben. Gepunktete Flächen kennzeichnen Regionen, in denen die projizierte Veränderung verglichen mit natürlichen internen Klimaschwankungen groß ist und für die mindestens 90 % der Modelle im Vorzeichen der Veränderung übereinstimmen. Schraffierungen (d. h. diagonale Linien) kennzeichnen Regionen, in denen die projizierte Veränderung weniger als eine Standardabweichung der natürlichen internen Klimaschwankungen beträgt.^{8†}

Zusätzlich hat die deutsche Bundesregierung mit einer Reduktion der Emissionen bis 2020 um 40 % gegenüber dem Jahr 1990 einen noch ambitionierteren Plan gefasst.⁵

Bei Betrachtung der in Abbildung 3-2 dargestellten prozentualen Verteilung der anthropogenen Treibhausgasemissionen für das Jahr 2010 ist zu erkennen, dass die Emissionen durch das Verbrennen fossiler Rohstoffe und industrielle Prozesse am stärksten zu der gesamten Emission beitragen. Dies macht deutlich, dass vor allem im Bereich der Energieerzeugung eine Alternative zu den herkömmlichen Kohle- oder Gaskraftwerken gefunden werden muss.

† Die Szenarien RCP2.6 und RCP8.5 stellen repräsentative Konzentrationspfade (RCPs) dar und beschreiben zwei „unterschiedliche Pfade von THG-Emissionen [Treibhausgasemissionen] und atmosphärischen Konzentrationen, Luftschadstoffemissionen und Landnutzung im 21. Jahrhundert“, wobei das Szenario RCP2.6 ein „stringentes Minderungsszenario“ beschreibt und das Szenario RCP8.5 einen Pfad mit sehr hohen Treibhausgasemissionen „ohne zusätzliche Bemühungen, Emissionen zu beschränken“.⁸

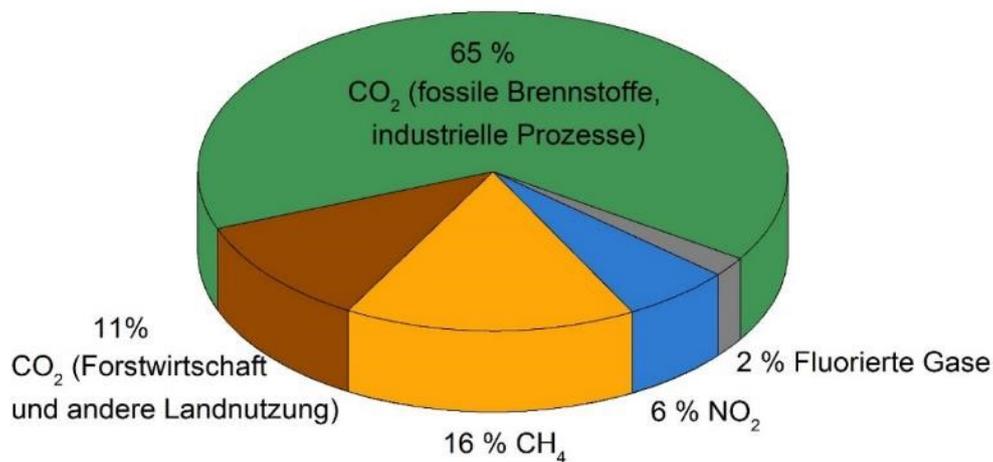


Abbildung 3-2: Globale anthropogene Treibhausgasemissionen aufgeschlüsselt nach Gasen für das Jahr 2010.⁸

Zudem kommt der Entwicklung und dem Einsatz neuartiger Materialien eine Schlüsselrolle zu, um bei einem gleichzeitig steigenden Energiebedarf die beschlossenen Klimaziele zu erreichen.⁹ Solche neuartigen Materialien bieten diverse Anwendungsmöglichkeiten, indem sie beispielweise den Nutzen alternativer, erneuerbarer Energiequellen ermöglichen, Wege zur Abtrennung sowie Speicherung von Kohlenstoffdioxid eröffnen oder in einer effizienteren Energienutzung resultieren.

Die technologischen Herausforderungen lassen sich dabei in drei unterschiedliche Kategorien aufteilen:

1) Entwicklung erneuerbarer Energiequellen

Besonders im Zusammenhang mit der Energiewende kommt der Entwicklung und dem Ausbau erneuerbarer Energiequellen eine große Bedeutung zu.

Dabei spielt unter anderem der Einsatz von Photovoltaikanlagen eine wichtige Rolle um Energie ohne den Ausstoß von Treibhausgasen zu erzeugen. Konventionelle Solarzellenmodule auf Basis von Silizium besitzen jedoch den Nachteil von aufwendigen und kostenintensiven Herstellungsverfahren sowie der Beschränkung des Einsatzes auf starren Oberflächen, wodurch sie ohne Subventionen nicht wettbewerbsfähig wären. Zudem kann lediglich ein gewisser Prozentsatz des weltweiten Energiebedarfs mit Hilfe von Solarzellen gedeckt werden, da die Ressourcen der anorganischen Komponenten (In, Te) der Solarzellen begrenzt sind und in der Zukunft als limitierender Faktor wirken werden.^{10,11}

Ein weiteres Problem der Entwicklung von konventionellen anorganischen halbleiterbasierten Technologien stellen deren natürliche Grenzen dar. So prophezeite G. Moore 1965 auf der Grundlage der Transistorenentwicklung der vorausgegangenen Jahre eine jährliche Verdoppelung der Transistordichte bzw. korrigierte diese Aussage zehn Jahre später auf eine Verdoppelung der Transistordichte alle zwei Jahre („Moorsches Gesetz“).^{12,13} Jedoch resultiert aus dieser Entwicklung eine Limitierung der zunehmenden Miniaturisierung der Transistoren durch physikalische Grundgesetze, da bei Schaltkreisgrößen mit atomaren Abmessungen das Elektronenverhalten durch Quanteneffekte wie dem Tunneleffekt dominiert wird und aufgrund von Leckströmen, unzuverlässige Schaltkreise erhalten werden. Diese Grenze der Miniaturisierung wird

entsprechend der Einschätzung zahlreicher Forscher und Hersteller in naher Zukunft erreicht werden.^{14,15,16}

2) Integration erneuerbarer Energiequellen in das bestehende Stromnetz

Neben den Problemen, die mit der technologischen Entwicklung erneuerbarer Energiequellen und deren elektronischen Komponenten verbunden sind, gilt es die Stromerzeugung dieser erneuerbaren Energiequellen an den Stombedarf des Netzes anzupassen. So unterliegt die Stromerzeugung von photovoltaischen Anlagen und Windkraftwerken starken Schwankungen, die nur im begrenzten Maße reguliert werden können. Zudem sind sie in der Regel nicht grundlastfähig, d.h. sie sind für sich betrachtet, nicht in der Lage eine konstante Energiemenge über den gesamten Tagesverlauf bereitzustellen.^{5,17} Aus diesem Grund sind sie zurzeit nur in Kombination mit flexibel regulierbaren Kraftwerken nutzbar, indem diese die Differenz zwischen der durch die erneuerbaren Energiequellen erzeugten und der benötigten Energiemenge ausgleichen. Da konventionelle Grundlastkraftwerke, wie Kohle- oder Atomkraftwerke, jedoch Anlaufzeiten von mehreren Stunden benötigen, sind flexiblere Lösungen unabdingbar.

Eine Lösungsstrategie ist dabei die Speicherung von überschüssig erzeugter Energie, um diese in Spitzenzeiten wieder ins Netz einspeisen zu können. Unter den diversen bekannten Energiespeichern stellen Pumpspeicherkraftwerke jedoch die einzig praktikable Möglichkeit zur großtechnischen, wirtschaftlichen Speicherung elektrischer Energie dar, wobei immer mehr ökonomisch sinnvolle Energiespeicher entwickelt werden.^{18,19} Dabei bieten vor allem chemische Speicher ein großes Potential in der Entwicklung von Speichern mit hohen Wirkungsgraden und hohen Kosteneffizienzen, welche zudem im Gegensatz zu Pumpspeicherkraftwerken nicht an geologische Gegebenheiten gebunden sind, sondern flexibel eingesetzt werden könnten.^{19,20}

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung des Energienetzes bilden sogenannte „virtuelle Kraftwerke“, die den Zusammenschluss verschiedener erneuerbarer Energiequellen zu einem Verbund beschreiben. So kann beispielsweise ein Zusammenschluss von Photovoltaik, Windkraft und Energiespeichern zu einer Stabilisierung der Energieerzeugung beitragen, da etwaige wechselhafte Wetterbedingungen teilweise kompensiert werden können.¹⁸ Dazu ist jedoch der Zusammenschluss vieler verschiedener Energiequellen für einen effektiven Nutzen nötig, weshalb der Ausbau eines intelligenten Stromnetzes wichtig ist, um die vielen dezentralen Energiequellen zu verbinden. Da dabei zum Teil erhebliche Entfernungen überbrückt werden müssen, ist außerdem die Entwicklung kostengünstiger und verlustarmer Materialien für zukünftige Hochspannungsleitungen von großem Interesse.²¹

Insgesamt ist es somit von großer Bedeutung, die Forschung auf den Gebieten der Stromspeicher sowie der Stromnetze voranzutreiben, um eine effiziente Nutzung und Integration erneuerbarer Energiequellen zu gewährleisten.²²

3) effiziente Energienutzung

Neben dem Einsatz erneuerbarer Energiequellen und neuer Technologien zur Inkorporation dieser in bestehende Stromnetze, ist eine effiziente Nutzung der erzeugten Energie unerlässlich. Da in industrialisierten Ländern der Energieverbrauch durch Beleuchtungstechnik 5 bis 15 % und in Entwicklungsländern sogar bis zu 86 % des gesamten Energieverbrauchs ausmacht, ist die Entwicklung und der Einsatz effizienterer Beleuchtungstechnologien unerlässlich.^{23,24} Zusätzlich zeigen einige Studien, dass gerade auf dem Gebiet der Beleuchtungstechnik eine Effizienzsteigerung bei geringen Entwicklungskosten möglich ist und zum Teil durch bereits verfügbare Technologien eine Effizienzsteigerung um 50 % möglich wäre.²⁵ Aus diesem Grund gilt in der EU ein Verbot von konventionellen Glühlampen seit 2012, wodurch eine Energieeinsparung erreicht werden soll, die dem Jahresstromverbrauch Rumäniens entspricht.²⁶

Eine effiziente Alternative zur Erzeugung von weißem Licht bieten Licht-emittierende Dioden (LEDs). Diese besitzen jedoch den Nachteil, dass sie teure, anorganische Materialien benötigen und zudem die Erzeugung warmweißen Lichts ein Problem darstellen kann.^{27,28}

In all diesen drei Bereichen der technologischen Herausforderungen wird bereits heute Forschung betrieben und manche Entwicklungen haben bereits Marktreife erreicht.^{29,30,31}

Neben den Weiterentwicklungen der herkömmlichen, meist auf anorganischen Materialien basierenden Technologien, kann vor allem der Einsatz organischer Materialien oder auch die Verwendung von organisch-anorganischer Hybridmaterialien vorteilhafte Eigenschaften mit sich bringen. Diese organischen Materialien besitzen im Gegensatz zu ihren anorganischen Analoga den inhärenten Vorteil der Unabhängigkeit von begrenzt verfügbaren und kostenintensiven Metallen und Seltenerdmaterialien. Außerdem lassen sich die organischen Materialien meist flexibel durch strukturelle Modifikationen in ihren Eigenschaften einstellen und besitzen oft eine einfache Prozessierbarkeit.^{32,33} So eröffnen organische Solarzellen neue Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der erneuerbaren Energiequellen und können weitaus kostengünstiger hergestellt werden als ihre herkömmlichen, siliziumbasierten Verwandten.³⁴

Auch bei der Integration der erneuerbaren Energiequellen in bestehende Anwendungen können organische (Hybrid-)Materialien vorteilhaft eingesetzt werden. Vor allem auf dem Gebiet der Halbleitermaterialien sind heute bereits zahlreiche organische Materialien bekannt, die in Zukunft die konventionellen Silizium- und Übergangsmetall-basierten elektronischen Bauteile ersetzen können.³³ Ebenso bieten organische (Hybrid-)Materialien die Möglichkeit der kostengünstigen Herstellung von Batterien, die im Gegensatz zu den herkömmlichen Batterien, ökonomisch sinnvoll im industriellen Maßstab für die Zwischenspeicherung von Energie aus (erneuerbaren) Energiequellen eingesetzt werden können.^{35,36}

Des Weiteren ermöglichen organische Materialien den (teilweisen) Ersatz anorganischer Materialien in der Beleuchtungstechnik, um eine effizientere Energienutzung zu ermöglichen. So spielen vor allem organische Leuchtdioden (OLED) bzw. die Kombination aus herkömmlichen LEDs und organischen Leuchtstoffen bereits heute eine große Rolle in der Festkörperbeleuchtung.³⁷ Zudem bieten diese Materialien den Vorteil einer freien Justierung der Farbtemperatur vor allem bei Weißlicht-emittierenden

Leuchtquellen, die in den Anfängen der LED-Marktreife oft ein unästhetisches, kaltweißes Licht mit einer schlechten Farbwiedergabe erzeugten.^{38,39,40}

Wie eingangs erwähnt besitzen organische Funktionsmaterialien zum Teil bereits Marktreife, jedoch ist ein großer Teil der Entwicklungen noch nicht ausgereift. So ist die Leistung dieser Materialien oft noch nicht vergleichbar mit den Leistungen der herkömmlichen, anorganischen Materialien, obwohl meist höhere theoretische Effizienzen möglich sind. Aus diesem Grund ist weitere Forschung auf dem Gebiet der organischen Materialien für elektronische Anwendungen unabdingbar.

Eine Möglichkeit der Weiterentwicklung von Materialien auf dem Gebiet der molekularen Elektronik stellt die Inkorporation der aktiven organischen Moleküle in strukturierte anorganische Trägermaterialien dar. Mesoporöse Silicate bieten dazu besonders vorteilhafte Eigenschaften, da sie geordnete Poren in der Größenordnung von organischen Molekülen besitzen, flexibel in ihrer Form gestaltet werden können, eine hohe mechanische Stabilität bieten und große Oberflächen besitzen. All diese Eigenschaften begünstigen somit eine Integration und Miniaturisierung für die Herstellung von Funktionsmaterialien für die molekulare Elektronik.^{41,42} Da im Gegensatz zur Herstellung der Halbleitermaterialien kein reines Silizium in hochkristallinem Zustand benötigt wird, unterliegt der Einsatz solcher Silicate keinerlei Limitierungen durch energieintensive Herstellungsverfahren.⁴³

Motiviert durch die technologischen Herausforderungen bei der Umsetzung der Klimaziele sollte mit dieser Arbeit ein Beitrag zur Erforschung von neuartigen Funktionsmaterialien geleistet werden. Dazu sollte entsprechend der in der Literatur beschriebenen vielversprechenden Eigenschaften der organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit definierten Porenstrukturen, die Inkorporation verschiedener organischer Moleküle in mesoporöse Silicamaterialien untersucht werden.^{41,44} Ziel war es zum einen das Wirt-Gast-Verhalten organischer Moleküle in mesoporösen Silicaten näher zu beleuchten und zum anderen Materialien für die Anwendung in der molekularen Elektronik zu synthetisieren. Des Weiteren sollten Farbstoff-funktionalisierte Hybridmaterialien hergestellt werden, die als organisch-anorganische Leuchtstoffmaterialien für die Konversion von hochenergetischem Licht in weißes Licht genutzt werden können.

Dabei sollte zunächst die Synthese eines Triethoxysilyl-terminierten Nitropräkursormoleküls entwickelt und dieser anschließend in mesoporöse Silicate inkorporiert werden um im Anschluss die spektroskopischen Eigenschaften der Hybridmaterialien zu untersuchen. Die Synthese dieser Hybridmaterialien sollte durch unterschiedliche Syntheserouten (Cokondensations- und Pflöpfungsreaktion) erfolgen, um den Einfluss dieser unterschiedlichen Synthesewege auf die Farbstoffverteilung mit Hilfe von spektroskopischen Methoden zu untersuchen. Außerdem sollte anhand dieser Nitrohybride in einer Kooperation mit Physikern der HHU Düsseldorf (Arbeitsgruppe von Prof. S. U. Egelhaaf) die Aufnahme von Lösemitteln in mesoporöse Materialien mittels simultaner Neutronenradiographie und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden, um ein besseres Verständnis der Vorgänge innerhalb dieser Hybridmaterialien zu erlangen.

Des Weiteren sollten entsprechend der Synthese des Nitropräkursors, Triethoxysilyl-terminierte Präkursoren des blau-emittierenden Perylens und des grün-emittierenden Benzofurazans entwickelt, die Präkursoren in mesoporöse Silicate inkorporiert und bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften analysiert werden. Dabei sollte durch die geeignete Kombination der blau-, grün- und rot-

emittierenden Hybridmaterialien ein Material erhalten werden, welches in der Lage ist nach Anregung mit UV-Licht weißes Licht mit einer einstellbaren Farbtemperatur zu emittieren. Neben der Herstellung einer Mischung dieser drei Hybridmaterialien, welche in der Lage ist weißes Licht zu emittieren, sollte die Synthese von Weißlicht-emittierenden Monolithen untersucht und die Beschichtung konventioneller UV-Licht-emittierender LEDs mit diesen monolithischen Materialien erforscht werden.

Außerdem sollten zur Herstellung von elektronenleitenden Hybridmaterialien kationisch-funktionalisierte Phenothiazinderivate synthetisiert werden, um diese in anionische mesoporöse Silicate einzulagern.

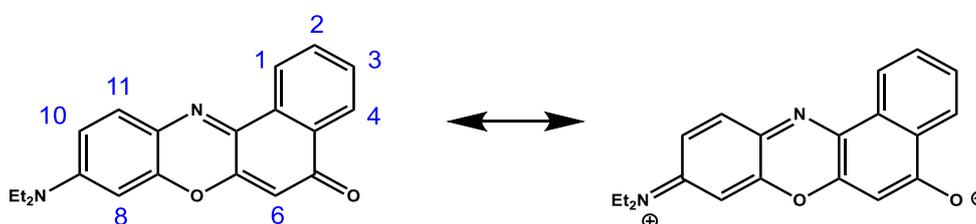
4. Allgemeiner Teil

4.1. Literaturübersicht

4.1.1. Nilrot

Der Fluoreszenzfarbstoff Nilrot (NR) besitzt hohe Fluoreszenzquantenausbeuten in unpolaren Lösemitteln und zeigt eine ausgeprägte Solvatochromie. Aufgrund dessen ist dieser Farbstoff für zahlreiche Anwendungen interessant und wird in der Literatur vor allem zur Anfärbung von Lipiden, als Polaritätssensor und als Laserfarbstoff verwendet.^{45,46,47,48}

Die ausgeprägte Fluoreszenz ist anhand der Donor-Akzeptor Struktur dieses Phenoxazin-Farbstoffes zu erklären. So kann die in 9-Position angebundene Diethylaminogruppe Elektronen über das konjugierte π -System in die Carbonylgruppe donieren (vgl. Schema 4-1).⁴⁹



Schema 4-1: Struktur des 9-(Diethylamino)-5*H*-benz[*a*]phenoxazin-5-on (Nilrot).

Die resultierende Struktur dieses Ladungstransfers ist jedoch auch heute noch Gegenstand des wissenschaftlichen Diskurses. So sind die planare und die um die C-N-Bindung der Diethylaminogruppe verdrillte Struktur die beiden meistdiskutierten. Dabei bestätigen zahlreiche Rechenstudien in Abhängigkeit von der verwendeten Rechenmethode und dem betrachteten Lösemittel entweder die Ausbildung einer planaren oder einer verdrillten Struktur im angeregten Zustand.^{50,51,52,53}

Die Ausbildung einer verdrillten Struktur nach Anregung ist von anderen Molekülen wie dem *para*-Dimethylaminobenzonitril als twisted intramolecular charge transfer (TICT) bekannt.^{52,54} Solche Strukturen, die wie im Falle eines TICTs bei Anregung eine starke Änderung des Dipolmoments aufweisen, zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Anregungs- und Emissionswellenlänge von der Polarität des verwendeten Lösemittels. Da die in der Literatur beschriebene Änderung des Dipolmoments nach Anregung eines Nilrot Moleküls je nach verwendeter Bestimmungsmethode von 7 bis zu 12 D variiert, kann damit das ausgeprägte solvatochrome Verhalten des Nilrots erklärt werden.^{52,55}

So kann beim Vergleich der Emissionsmaxima von Nilrot, gelöst in *n*-Heptan ($\lambda_{\text{max}} = 529 \text{ nm}$) und Ethanol ($\lambda_{\text{max}} = 629 \text{ nm}$) eine bathochrome Verschiebung um 3000 cm^{-1} gefunden werden.⁴⁹ Diese Rotverschiebung des Emissionsmaximums mit steigender Lösemittelpolarität kann auch augenscheinlich, wie in Abbildung 4-1 am Beispiel des 2-Hydroxynilrotderivats dargestellt, wahrgenommen werden.⁵⁵

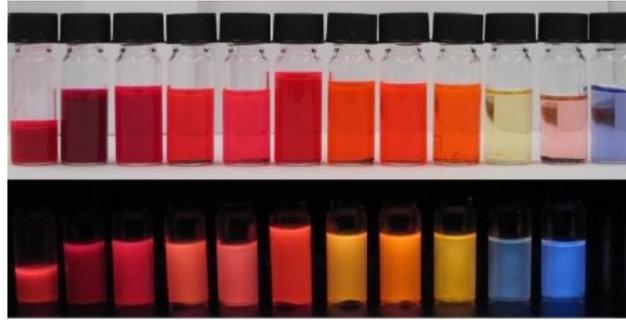


Abbildung 4-1: 2-Hydroxynilrot gelöst in (v.l.n.r.) Dimethylformamid, Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Acetonitril, Aceton, Ethylacetat, THF, Diethylether, *n*-Hexan, Toluol, deionisiertem Wasser.⁵⁵

Nilrot besitzt einen molaren Absorptionskoeffizienten von $\varepsilon_{519 \text{ nm}} = 38000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ und zeigt in polaren Lösemitteln eine generell geringere Fluoreszenzquantenausbeute als in unpolaren, aprotischen Lösemitteln, wobei in Wasser sowie im Festkörper keine Fluoreszenz beobachtet werden kann.^{56,57} Diese Fluoreszenzabnahme kann unter anderem auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden.^{58,59} In Abbildung 4-2 sind das Absorptions- und Emissionsspektrum von Nilrot, gelöst in 1,4-Dioxan dargestellt.

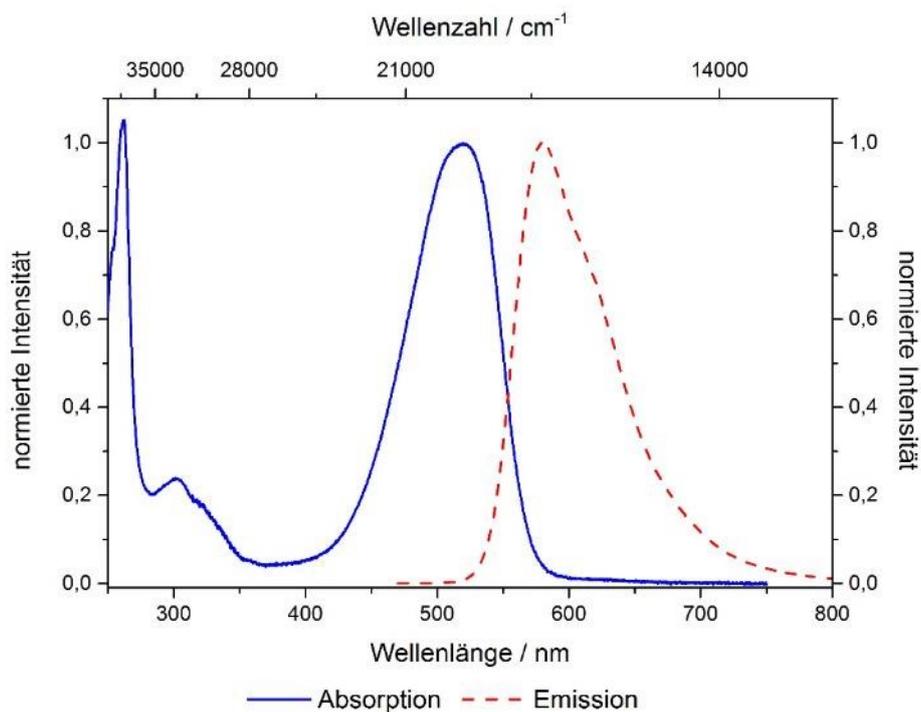
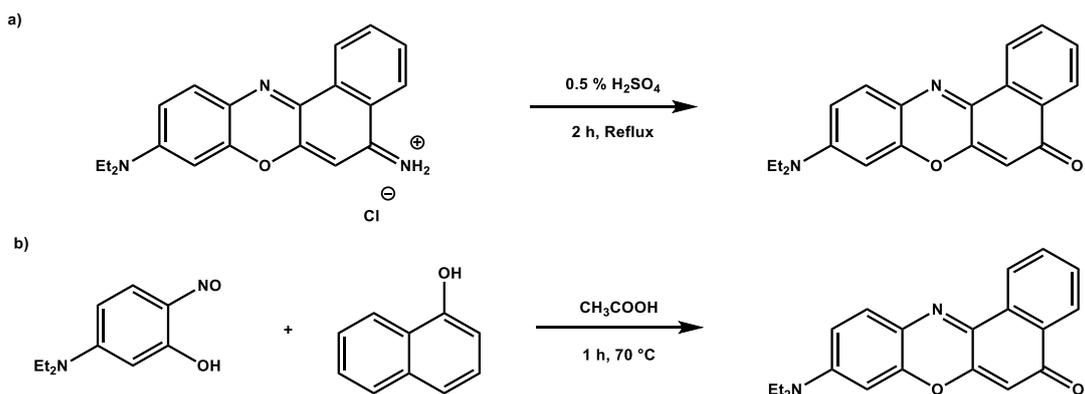


Abbildung 4-2: Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum von Nilrot in 1,4-Dioxan (OD < 0.1, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 460 \text{ nm}$).^{60,61}

Der Chromophor Nilrot kann durch die Hydrolyse von Nilblau in Schwefelsäure oder durch Reaktion von Naphthol mit 5-(Diethylamino)-2-nitrosophenol erhalten werden (Schema 4-2).^{62,63}

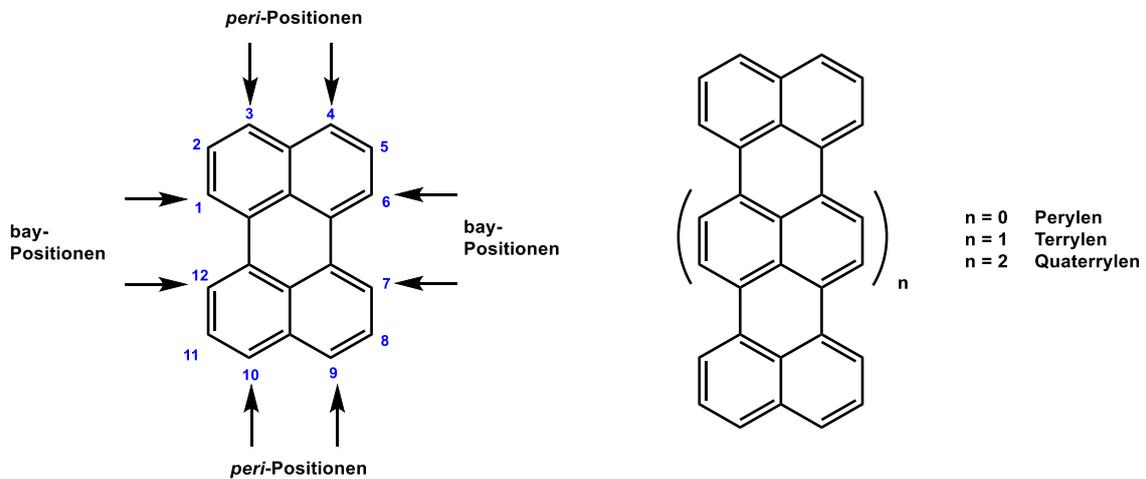


Schema 4-2: Synthese von Nilrot durch die a) Hydrolyse von Nilblau und b) Reaktion von Naphthol mit 5-(Diethylamino)-2-nitrosophenol.

Neben der Verwendung dieses unsubstituierten Nilrots wurde vor allem die Funktionalisierung bezüglich der Synthese wasserlöslicher Nilrot-Derivate sowie der Einführung kovalenter Ligationsstellen untersucht.⁴⁹ Dabei stand besonders das 2-Hydroxy-funktionalisierte Nilrot-Derivat im Fokus der Forschung, da die vorteilhaften Fluoreszenzeigenschaften des Nilrots durch Einführung der Hydroxyfunktion in 2-Position weitgehend erhalten bleiben. So zeigt das 2-Hydroxybenzophenoxazinon (NROH) intensive Fluoreszenz sowie eine relativ große Stokes-Verschiebung (2300 cm^{-1} in Methanol) und Erhalt seiner solvatochromen Eigenschaften.^{49,63,64,65} Zusätzlich wurde die Funktionalisierung der Amino-funktionalität des Nilrots bezüglich der Einführung solubilisierender Substituenten untersucht. Dabei konnten Alkylcarbon- und Alkylsulfonsäure-funktionalisierte Derivate erhalten werden, die auch in wässriger Umgebung Quantenausbeuten von bis zu 37 % und den Erhalt der solvatochromen Eigenschaften zeigten.^{49,63}

4.1.2. Perylen

Perylen gehört zur Klasse der Rylen-Farbstoffe und wurde erstmalig 1910 von Scholl et al. durch die Reaktion von Naphthalen mit Aluminiumtrichlorid synthetisiert.⁶⁶ Perylen stellt dabei den kleinsten Vertreter der Rylen-Farbstoffe dar, indem zwei Naphthalen-Bausteine in *peri*-Position miteinander verknüpft sind (Schema 4-3).



Schema 4-3: Struktur Perylens und der Rylen-Farbstoffe.

Aufgrund seines konjugierten π -Systems besitzt Perylen eine gelbe Farbe und zeigt in Lösung eine blaue Fluoreszenz. Ähnlich dem Nilrot besitzt es einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{436 \text{ nm}} = 42500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (in Cyclohexan), wobei im Gegensatz zum polaren Nilrot für den aromatischen Kohlenwasserstoff Perylen keine Solvatochromie gefunden werden kann.⁶⁷

Abbildung 4-3 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum von Perylen in Cyclohexan. Dabei ist deutlich die typische Schwingungsfinestruktur des S_0 - S_1 Übergangs zu erkennen.^{68,69}

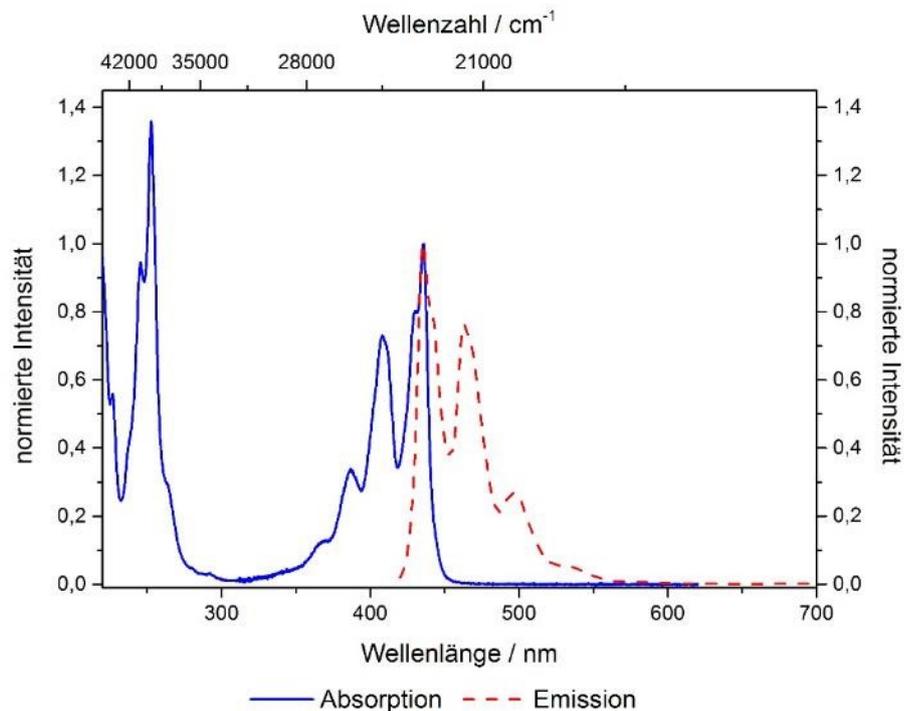


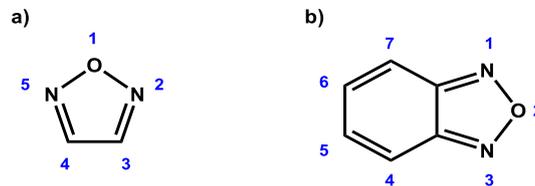
Abbildung 4-3: Absorptions- und Emissionsspektrum von Perylen in Cyclohexan (OD < 0.1, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 410 \text{ nm}$).^{60,61}

Aufgrund der hohen Photostabilität und ausgeprägten blauen Fluoreszenz mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten werden Perylen-Derivate unter anderem als Laserfarbstoffe und als Fluoreszenzsensoren in biologischen Untersuchungen verwendet.^{70,71,72,73}

Neben den vorteilhaften optischen Eigenschaften zeigen einige Perylen-Derivate interessante elektronische Materialeigenschaften. So ist vor allem die Stoffklasse der Perylendiimide aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität für den Einsatz als Elektronentransportmaterial (n-Typ) geeignet.^{33,36,74} Dabei können die elektronischen sowie strukturellen Eigenschaften durch die Einführung weiterer funktioneller Gruppen variiert und feinjustiert werden, wodurch Verbindungen für die Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) sowie als aktive Kathodenmaterialien in organischen Li-Ionen Batterien entwickelt werden konnten.^{75,76,77,78,79,80}

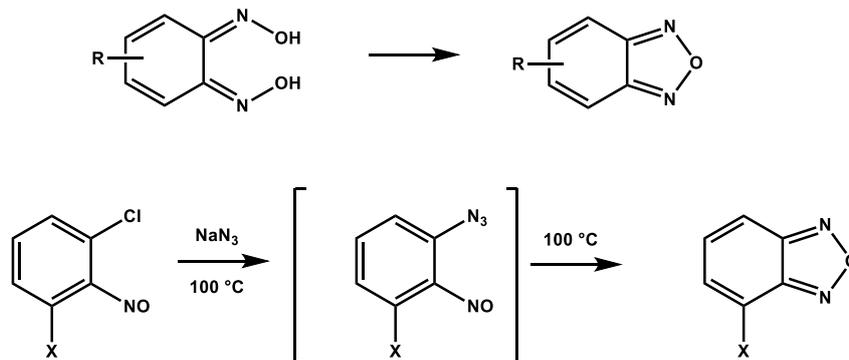
4.1.3. Benzofurazan

Ende des 19. Jahrhunderts prägte Wolff die Bezeichnung „Furazan“ für das 1,2,5-Oxodiazol. Die mit Benzol anellierte Vertreter dieser Furazane werden dementsprechend als Benzofurazane (BF) oder Benzo[c][1,2,5]oxadiazole bezeichnet (Schema 4-4).⁸¹



Schema 4-4: Struktur des a) Furazan, b) Benzofurazan.

Die Synthese der Benzofurazane kann durch zahlreiche Methoden erfolgen. In Schema 4-5 sind beispielhaft die Dehydratisierung von *ortho*-Chinonbisoximen sowie die Umsetzung von *ortho*-Halogennitrosoarenen mit Natriumazid gezeigt.⁸¹



Schema 4-5: Synthesen von Benzofurazan aus *ortho*-Chinonbisoximen (oben) und *ortho*-Halogennitrosoarenen (unten).

Benzofurazan-Derivate werden aufgrund ihrer Fluoreszenzeigenschaften unter anderem in organischen Solarzellen und als Biomarker für DNA und Proteine verwendet.^{82,83,84,85}

Dabei werden verschieden substituierte Benzofurazan-Derivate verwendet. Das 7-Chlor-4-nitrobenzoxadiazol ist jedoch für die Anwendung als Biomarker besonders interessant, da durch die Reaktion mit Amin-Gruppen das 7-Benzylamino-4-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol erhalten wird, welches ebenfalls gute Fluoreszenzquantenausbeuten besitzt.⁸¹ In Ethanol zeigt es eine grüne Fluoreszenz und besitzt einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{461\text{ nm}} = 19700\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$.^{60,61} Das Absorptions- und Emissionsspektrum ist in Abbildung 4-4 enthalten.

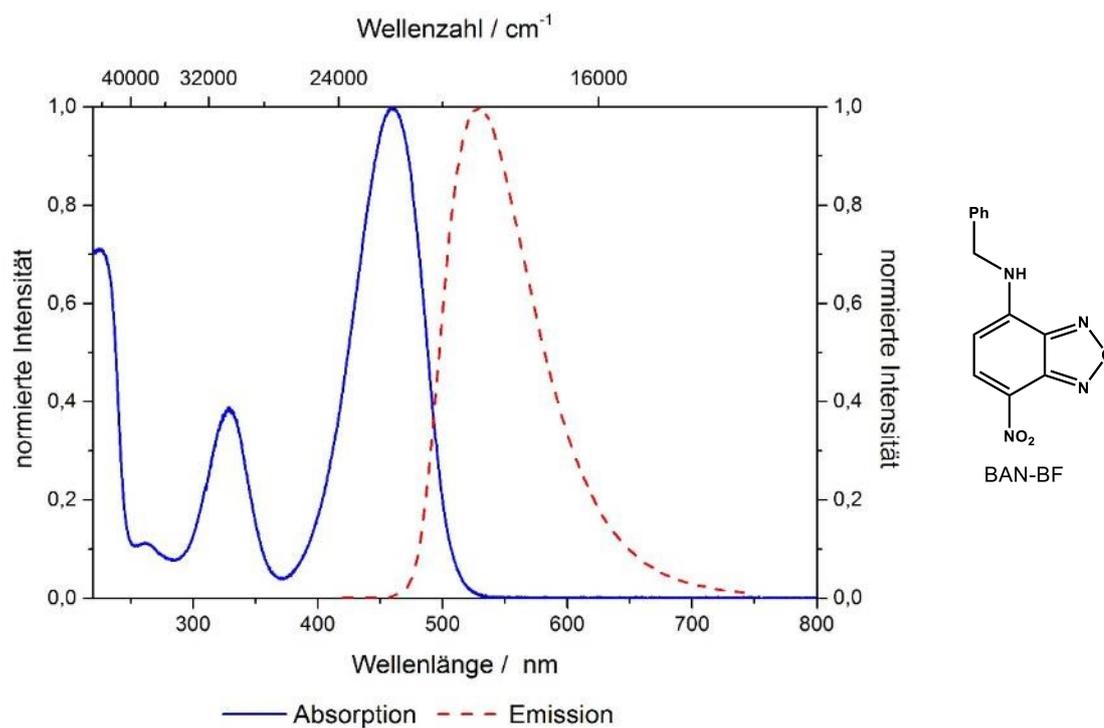


Abbildung 4-4: Absorptions- und Emissionsspektrum von 7-Benzylamino-4-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol (BAN-BF) in Ethanol (links, OD < 0.1, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 410 \text{ nm}$) und Struktur des BAN-BF (rechts).^{60,61}

4.1.4. Mesoporöse Silicate

Mesoporöse Silicate bestehen aus einem Netzwerk von SiO_2 -Einheiten mit einer geordneten Porenstruktur. Sie sind somit eng verwandt mit der Stoffklasse der Zeolithe, die eine kristalline Struktur und daraus resultierende Poren mit einem Durchmesser von bis zu 1.5 nm besitzen.⁸⁶ Im Gegensatz zu Zeolithen resultiert die definierte Porenstruktur der mesoporösen Silicate jedoch nicht aus einer kristallinen Struktur der SiO_2 -Einheiten sondern beruht auf einem strukturgebenden Templat, welches in der Synthese der Silicate verwendet wird. Solch poröse Materialien können bezüglich ihrer Porengröße entsprechend der IUPAC-Definition für poröse Materialien in mikro-, meso- und makroporöse Materialien eingeteilt werden. So gehören Zeolithe zur Klasse der mikroporösen Materialien und besitzen einen Porendurchmesser von weniger als 2 nm. Mesoporöse Materialien weisen Porengrößen von 2 bis zu 50 nm auf und Materialien deren Porendurchmesser 50 nm übersteigt, werden als makroporöse Materialien klassifiziert.⁸⁷ Somit ist vor allem die Klasse der mesoporösen Materialien aufgrund ihrer Abmessungen für die Inkorporation von organischen Molekülen interessant. Diese noch relativ junge Materialklasse der mesoporösen Silicate wurde in den frühen 90er Jahren des letzten Jahrhunderts von Forschern der Exxon Mobil Corporation (damals: Mobil Oil Company) und durch Arbeiten von Yanagishwa et al. entdeckt. Seitdem werden diese Materialien intensiv untersucht, da die Materialien Poren mit einstellbaren Durchmessern besitzen, die je nach Anwendung feinjustiert werden können.^{88,89,90} Diese Klasse der sogenannten M41S-Materialien besteht aus amorphen Siliziumdioxid-Einheiten innerhalb der Porenwände und freien Si-OH-Gruppen auf den Oberflächen. Ähnlich zu den zeolithischen Materialien besitzen sie hohe spezifische Oberflächen im Bereich von $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ und definierte Porengrößenverteilungen.⁹¹ Heutzutage sind zahlreiche Strukturen dieser Materialien bekannt, wobei eines der wohl am intensivst erforschten Materialien das sogenannte MCM-41 ist.⁹² Dieses Material wurde ebenfalls von Forschern der Mobil Oil Company entdeckt und als MCM, Mobil Composition of Matter, benannt. Dabei stellt die Nummerierung keine Korrelation zu physikochemischen Materialeigenschaften dar. Dieses Material besitzt ein zweidimensional geordnetes, hexagonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $p6mm$. Die Porenkanäle weisen, ähnlich der Struktur von Honigwaben, eine eindimensionale Ausbreitungsrichtung auf, wobei sie Porenwanddicken von weniger als 1 nm sowie einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 3.6 nm besitzen (Abbildung 4-5).

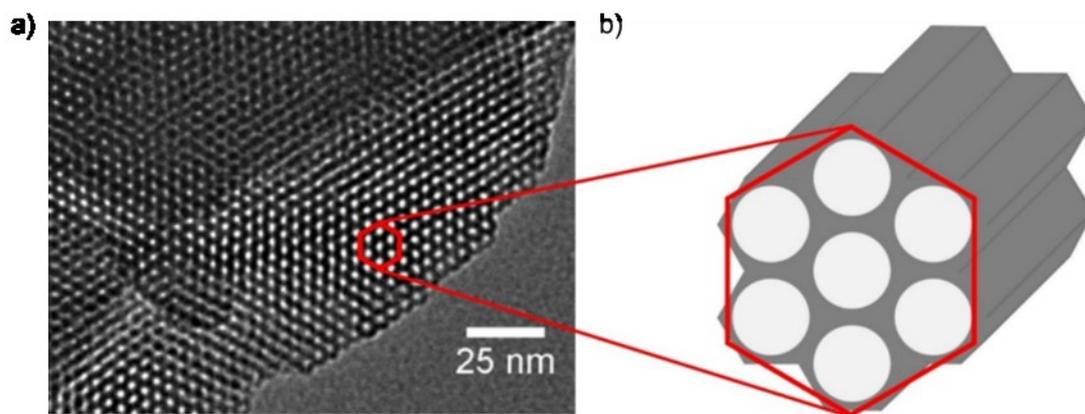


Abbildung 4-5: a) TEM-Aufnahme der honigwabenartigen Struktur des MCM-41, b) schematische Vergrößerung der hexagonal geordneten, eindimensionalen Porenstruktur.

Neben dem hexagonal geordneten MCM-41 wurden weitere zur Familie der M41S-Materialien gehörende Strukturen durch die Forscher der Mobil Oil Company publiziert.⁹³ Zwei weitere bekannte Vertreter sind MCM-48 sowie MCM-50, welche eine kubische bzw. lamellare Struktur besitzen (Abbildung 4-6). Alle Abkömmlinge der M41S-Materialien besitzen Porendurchmesser zwischen 2 und 10 nm.⁹⁴

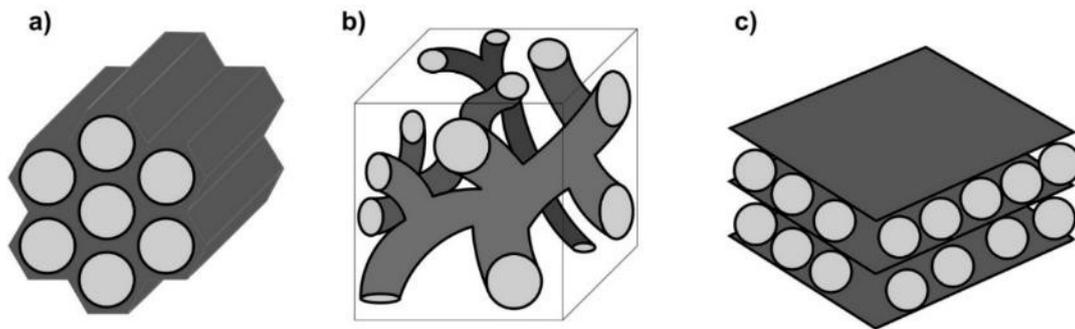


Abbildung 4-6: Strukturen mesoporöser Silicate, a) hexagonales MCM-41, b) kubisches MCM-48, c) lamellares MCM-50.

Neben diesen der M41S-Familie zugehörigen Materialien, gibt es jedoch zahlreiche weitere Strukturen, die sich vor allem in ihren Abmessungen unterscheiden. So besitzt beispielsweise SBA-15 eine dem MCM-41 entsprechende hexagonale Struktur, jedoch weitaus größere Porendurchmesser von 6 nm sowie dreimal so starke Porenwände mit einer Dicke von 3 nm.⁹⁵

Die Synthese dieser Materialien erfolgt, analog zum Sol-Gel-Prozess, durch die Kondensation einer Silicatquelle, wobei durch die Anwesenheit eines strukturdirigierenden Agens im wässrigen Medium die mesoporöse Struktur erhalten wird. Als Silicatquelle wird meist Tetraethylorthosilicat (TEOS) verwendet, während als Templat Tenside wie Tetraalkylammoniumsalze oder amphiphile Copolymere zum Einsatz kommen. Durch die geeignete Wahl der Reaktionsparameter wie dem pH-Wert, der Art des Templats, der Temperatur, der verwendeten Cosolventien und der Reaktionszeit können die verschieden geordneten Silicate erhalten werden.

Der durch die Forscher der Mobil Oil Company vorgeschlagene Bildungsmechanismus ist in Abbildung 4-7 dargestellt und kann durch zwei unterschiedliche Bildungswege beschrieben werden. So kann der eine (Abbildung 4-7, oben) als Flüssigkristall-Templat-Mechanismus charakterisiert werden, wohingegen der andere (Abbildung 4-7, unten) einen Mechanismus beschreibt, der auf einer kooperativen Selbstorganisation beruht.^{89,96}

Der Flüssigkristall-Templat-Mechanismus geht von der Bildung einer lyotropen flüssigkristallinen Phase aus, welche sich ohne das Vorhandensein einer Silicavorstufe ausbildet. Die Tensidmoleküle organisieren sich zunächst zu Mizellen, welche anschließend Stäbchen ausbilden können und sich schließlich beispielsweise als hexagonale Flüssigkristalle anordnen. Durch die anschließende Zugabe einer Silicatquelle kann eine Kondensation dieser Silicate auf den Oberflächen der Flüssigkristalle stattfinden und eine hexagonale Mesostruktur gebildet werden. Bei der kooperativen Selbstorganisation hingegen interagieren die Tenside zunächst mit den anorganischen Silicatspezies und bilden anorganisch-organische Mizellen, welche im Folgenden weiter aggregieren, sodass zunächst Silicastäbchen und schließlich hexagonal geordnete Mesostrukturen ausgebildet werden.

Der genaue Mechanismus der Selbstorganisation ist dabei noch Gegenstand aktueller Forschung, wobei ein von Stucky et al. vorgeschlagener Mechanismus allgemein akzeptiert ist.^{94,97,98} Dieser geht von einer Wechselwirkung der kationischen Tensidmoleküle mit Silicaoligomeren, welche als Polyanionen vorliegen, aus. Die auf den Oberflächen der Mizellen angelagerten Silicate polymerisieren und vernetzen sich mit weiteren Silicaten, sodass schließlich ein 3-dimensionales Netzwerk erhalten wird.^{44,86} Nach Entfernung des Templats mittels Kalzinierung oder Extraktion kann das mesoporöse Material erhalten werden.

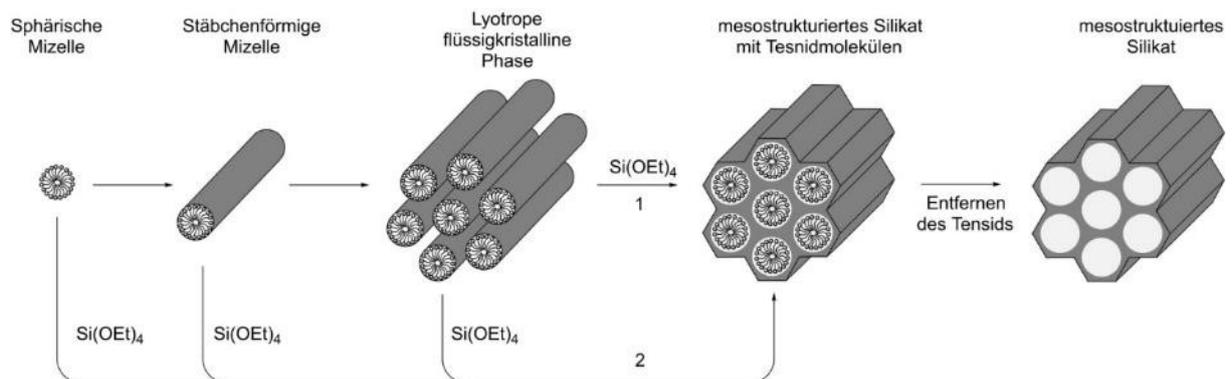


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung der Bildung mesoporöser Silicate mittels Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (1) sowie mittels kooperativer Selbstorganisation (2).

Da beispielsweise bei der der Synthese von MCM-41 ein quartäres Alkylammoniumsalz verwendet wird, muss ein pH-Wert größer 2 eingestellt werden, damit es zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen der Silicaspezies und dem quartären Ammoniumsalz kommen kann. Nur oberhalb dieses sogenannten point of zero charge sind die Kieselsäure-Derivate in der Lage ein Proton abzuspalten und als anionische Spezies mit den kationischen Tensidmolekülen wechselwirken zu können. Anderenfalls muss bei pH-Werten unter 2 ein geeignetes Gegenion vorhanden sein, um eine Wechselwirkung von Silicatspezies und Tensid zu ermöglichen.⁸⁶ Entsprechend muss bei Verwendung eines neutralen Tensids wie dem Poly(ethylenglycol)poly(propylenglycol)-Polymer, welches in der Synthese des SBA-15 verwendet wird, im Säuren gearbeitet werden, damit eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen möglich ist.

Zur Klassifizierung der Wechselwirkungen von Templat und anorganischer Spezies wurde von Huo et al. eine Unterscheidung in elektrostatische (z.B. S^+I^- , S^+ : protoniertes Tensid, I^- : anionische, anorganische Spezies) und neutrale (z.B. $\text{S}^0(\text{XI})^0$, S^0 : neutrales Tensid, $(\text{XI})^0$: nach außen neutraler Komplex aus anorganischer Spezies und Gegenion) Wechselwirkungen vorgenommen. Diese Wechselwirkungen sind in Abbildung 4-8 beispielhaft für die Synthese von MCM-41 und SBA-15 dargestellt.⁹⁴

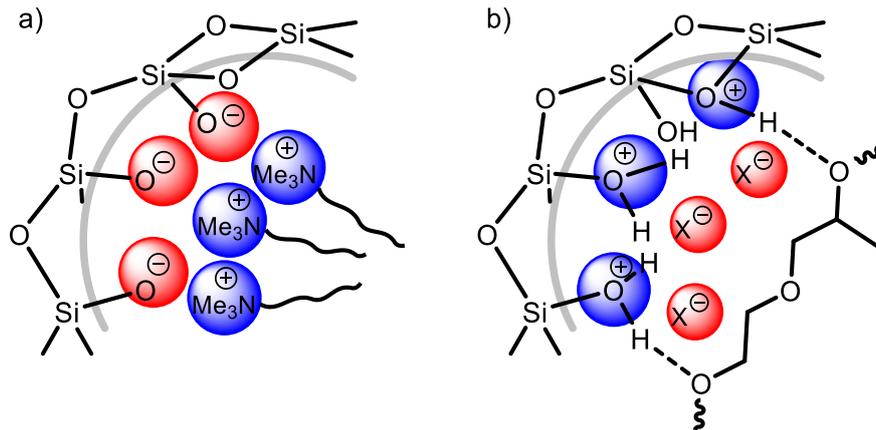


Abbildung 4-8: Wechselwirkungen zwischen Silicatspezies und a) S⁺I Alkylammoniumsalz bzw. b) S⁰(X⁻)⁰ Copolymer (X⁻ = Cl⁻, Br⁻).^{55,94}

Bei der Verwendung von geladenen Tensiden hängt die gebildete Struktur zum einen von der Solvatationsenergie und zum anderen von den hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen des Tensids ab. Dabei wird die Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Kräften durch die Tendenz der Alkylgruppen zur Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen und damit einhergehender Minimierung des Wasserkontakts sowie durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den geladenen Kopfgruppen bestimmt. Diese Balance kann als effektiver Packungsparameter der Tenside, dem sogenannten *g*-Parameter, ausgedrückt werden. Dieser ergibt sich aus dem Volumen der Alkylketten (*V*), der effektiven Fläche der Kopfgruppe der Tenside (*a*₀) und der Kettenlänge des Tensids (*l*):

$$g = \frac{V}{a_0 \cdot l} \quad (\text{Gl. 1})$$

Anhand dieses *g*-Wertes ist es möglich die Struktur der Mizellen und die resultierende Ordnung der Silicate vorherzusagen.⁸⁶ Die aus diesen unterschiedlichen *g*-Werten resultierenden Strukturen sind in Abbildung 4-9 dargestellt. Bei geringen Volumina der Alkylketten und großen Volumina der Tensidköpfe werden kleine *g*-Werte erhalten, deren korrespondierende Struktur der einer Eiswaffel entsprechen und in kubischen oder hexagonalen Strukturen resultieren können. Mit steigenden *g*-Werten erhält man zunächst stäbchenförmige bis hin zu Champagnerkorken-ähnliche Geometrien, die zu lamellaren sowie invers kubischen Strukturen führen können.⁹⁹

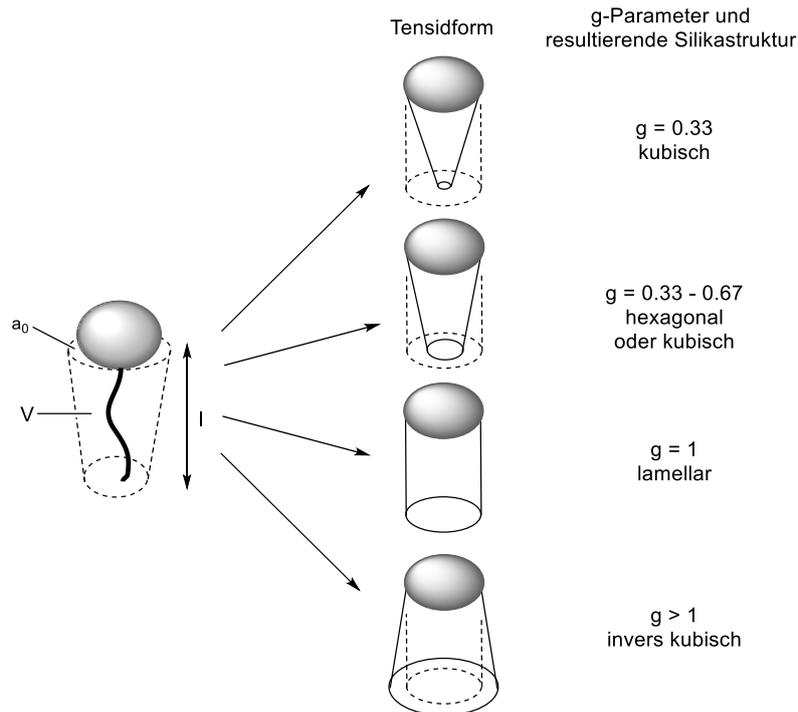


Abbildung 4-9: Zusammenhang zwischen Tensidform, g -Parameter und resultierender Silikastruktur.⁵⁵

Im Anschluss an die erfolgte Synthese der mesoporösen Silicate kann das Templat auf verschiedene Weisen entfernt werden, um schließlich offene Poren zu erhalten. Typischerweise erfolgt dies durch Kalzinierung bei 500-600 °C wodurch es auch zu weiteren Kondensationsreaktionen der freien Silanolgruppen auf den Oberflächen kommt, was zu einem Schrumpfen der Poren führen kann. Eine weitere Methode der Templat-Entfernung ist die der Extraktion, welche meist mittels Soxhlet-Extraktion realisiert wird. Diese Variante der Templatentfernung hat den Vorteil, dass sie weitaus milder ist als die Kalzinierung, wobei eine noch mildere Extraktion mit Hilfe von überkritischem CO_2 erfolgen kann.¹⁰⁰ Die strukturelle Analyse dieser mesoporösen Materialien kann mittels Gassorptionsmessungen, Röntgendiffraktometrie sowie Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen.

4.1.5. Hybridmaterialien

Mesoporöse Silicate bieten aufgrund ihrer Abmessungen die Möglichkeit organische Moleküle innerhalb der Poren zu inkorporieren. Diese können zum einen adsorbiert, aber auch kovalent an das Silica Material gebunden werden. Die Anbindung der organischen Verbindungen erfolgt dabei durch die Kondensation der freien Silanolgruppen der Silicaoberfläche mit geeigneten terminalen Substituenten, meist Triethoxysilylgruppen, des organischen Präkursormoleküls. Die Synthese dieser organisch-anorganischen Hybridmaterialien kann auf drei verschiedene Weisen erfolgen. Erstens kann eine nachträgliche Aufpfropfung auf rein anorganische Silicate erfolgen (Pfropfung, Abbildung 4-10), zweitens kann in einer in-situ-Synthese durch gleichzeitige Kondensation der Silica- und der Organosilicavorstufen ein simultaner Aufbau der Silicastruktur und Inkorporation des organischen Materials erfolgen (Cokondensation, Abbildung 4-11). Drittens kann durch die Verwendung organischer Präkursormoleküle, die mehrfache Anbindungsmöglichkeiten an die freien Silanolgruppen bieten, eine Synthese periodischer mesoporöser Organosilica erfolgen (PMOs, Abbildung 4-12).

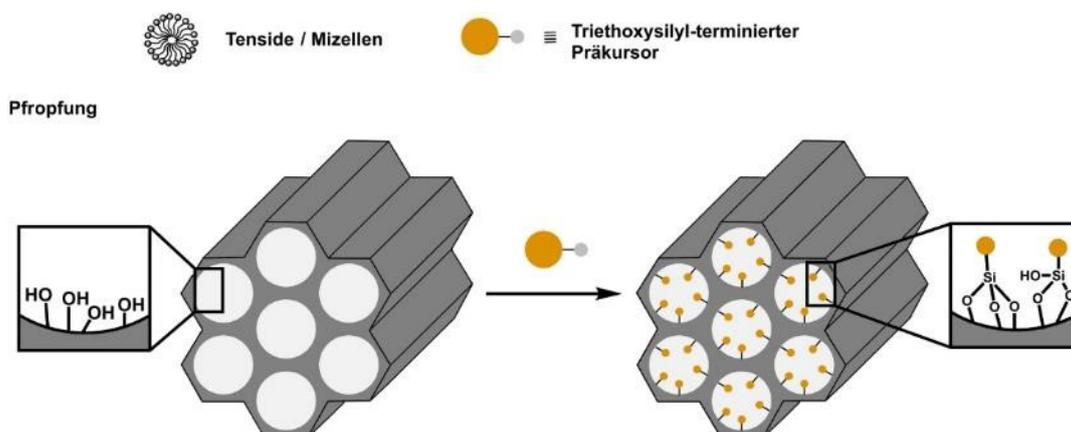


Abbildung 4-10: Schematische Darstellung der Hybridmaterialiensynthese mittels Pfropfung.

Im Falle der Pfropfung findet eine nachträgliche Funktionalisierung von rein anorganischen mesoporösen Silicaten statt. Der Vorteil dieser Hybridsynthese ist der Erhalt der strukturellen Ordnung des Silicats. Durch die Funktionalisierung kann jedoch die Porosität des Materials in Abhängigkeit vom Beladungsgrad und der Größe des organischen Moleküls abnehmen. Zudem kann es durch eine überwiegend an den Porenöffnungen stattfindende Kondensation der Präkursormoleküle zu einer Verstopfung der Kanäle kommen und die Diffusion weiterer Moleküle in die Poren kann erschwert werden. Dadurch kann es zu einer inhomogenen Verteilung der organischen Moleküle und niedrigen Funktionalisierungsgraden kommen.

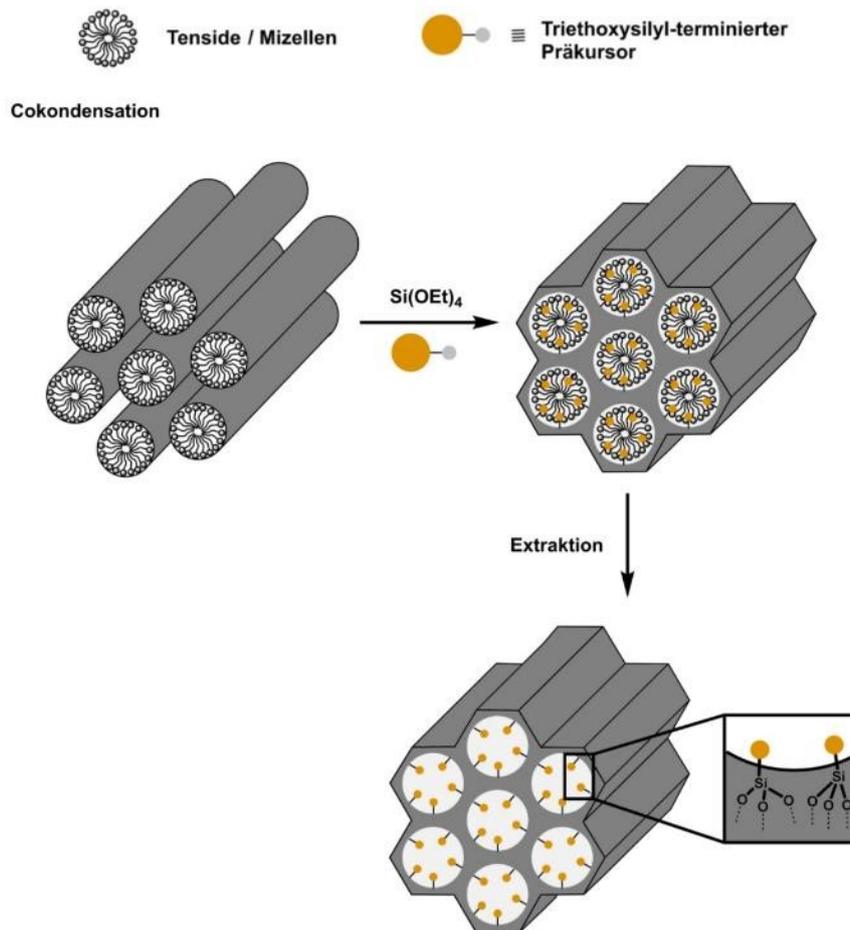


Abbildung 4-11: Schematische Darstellung der Hybridmaterialien über den Cokondensationsansatz.

Im Cokondensationsansatz wird diese Ausbildung einer inhomogenen Verteilung vermieden, da die Silicaquelle (TEOS), das Templat sowie das organische Präkursormolekül gleichzeitig zu Beginn der Synthese anwesend sind und so während der Synthese der Silicastruktur eine Inkorporation der organischen Spezies stattfindet. Somit stellt das Verstopfen der Poren kein Problem dieses Synthesewegs dar, jedoch ist auch hier der Funktionalisierungsgrad mit organischem Material limitiert, da es mit steigender Beladung des inkorporierten Präkursormoleküls zu einer Abnahme der mesoskopischen Ordnung kommt und schließlich bei hohen Beladungen zu einem Kollaps der Struktur führen kann. Aus diesem Grund sind Funktionalisierungsgrade über 40 mol% unüblich, wobei ähnlich zum Pflöpfungsansatz eine Abnahme der Porengröße, des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche mit steigendem Beladungsgrad zu beobachten ist. Zudem muss das organische Präkursormolekül eine ausreichende Lipophilie besitzen, um sich im inneren der Mizellen aufhalten zu können. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist der im Vergleich zur Pflöpfungsreaktion schlechtere Einbau der organischen Spezies. Dies ist auf die unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsraten der Silicaquelle und des organischen Präkursors zurückzuführen, wodurch es zu Homokondensationsreaktionen der Präkursormoleküle untereinander kommen kann. Im Gegensatz zur nachträglichen Pflöpfung ist es beim Ansatz der Cokondensation nicht möglich das Templat im Anschluss an die Reaktion durch Kalzinierung zu entfernen, da dadurch meist auch der organische Präkursor zersetzt wird. Aus diesem Grund können hier meist nur Extraktionsmethoden zur Templatentfernung angewandt werden.

Generell können sowohl bei der Pfropfung als auch im Cokondensationsansatz nicht nur organische Moleküle, sondern auch funktionelle Gruppen eingeführt werden, die zum einen die Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung bieten, zum anderen aber auch als katalytisch aktive Zentren genutzt werden können.

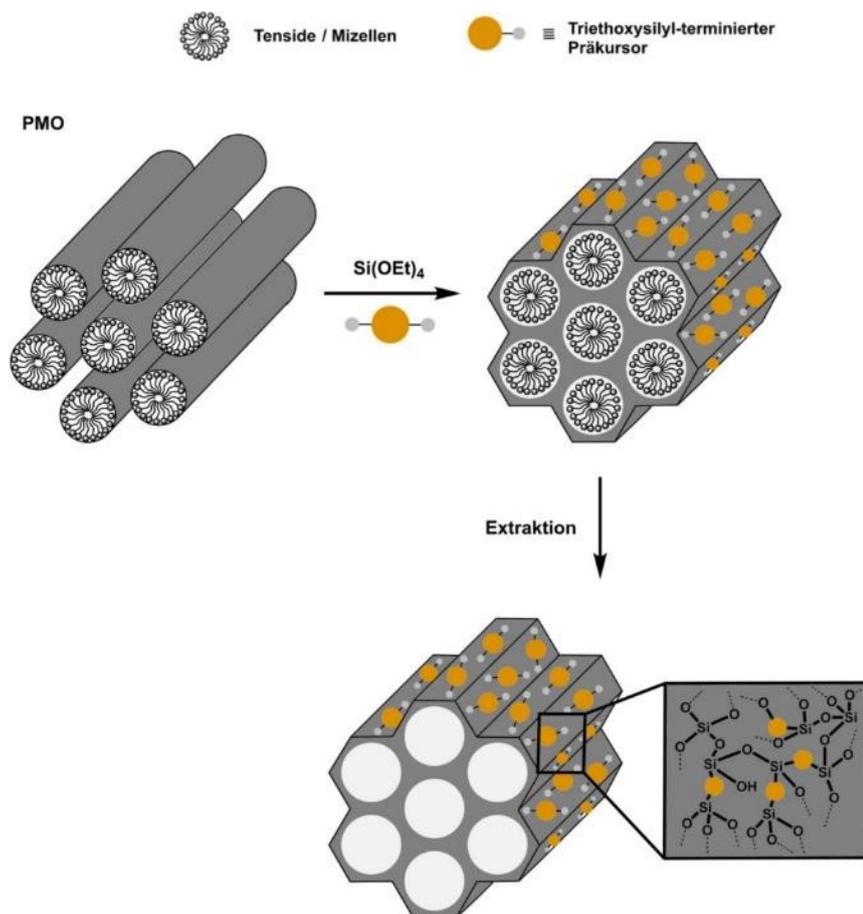


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Periodisch-Mesoporösen-Organosilicas (PMOs).

Durch die Verwendung mehrfach funktionalisierter Präkursormoleküle der Form $(\text{RO})_3\text{Si-R-Si(OR)}_3$ können Hybridmaterialien erhalten werden, in denen die organische Verbindung nicht in den Poren, sondern in den Porenwänden lokalisiert ist. Die Synthese erfolgt analog zu der Cokondensationsreaktion jedoch mit mehrfach Triethoxysilyl-funktionalisierten Präkursoren und wurde erstmalig im Jahre 1999 von drei Forschergruppen unabhängig voneinander publiziert.^{101,102,103}

4.1.6. Anwendung von Hybridmaterialien

Durch die Kombination der robusten mesoporösen Silicastruktur mit organischen Molekülen die eine breite strukturelle Vielfalt besitzen, ist es möglich neuartige organisch-anorganische Hybridmaterialien zu erhalten, die einzigartige Eigenschaften aufweisen. So wurden diverse Anwendungsmöglichkeiten solcher Kompositmaterialien unter anderem auf den Gebieten der Sensorik, Katalyse, Chromatographie, dem Wirkstofftransport oder für optische Anwendungen erforscht.^{41,44,104,105,106,107}

4.1.6.1. Wirkstofftransport

So gelang es der Gruppe um Mal et al., MCM-41-Materialien herzustellen, deren Porenöffnungen durch die Funktionalisierung mit Cumarinmolekülen reversibel geöffnet und verschlossen werden können. Dazu synthetisierten sie das mesoporöse Silicamaterial und funktionalisierten diese Struktur vor dem Entfernen des Templats mit Cumarinpräkursoren, wodurch das Cumarin selektiv an den Porenöffnungen angebunden werden konnte. Nach anschließender Extraktion des Tensids können die Poren mit einem Wirkstoff beladen und die Porenöffnungen durch die photoinduzierte Dimerisierung des Cumarins verschlossen werden ($\lambda > 320 \text{ nm}$). Erst nach Bestrahlung mit UV-Licht höherer Energie ($\lambda = 250 - 260 \text{ nm}$) kann der Wirkstoff freigesetzt werden (Abbildung 4-13).^{108,109}

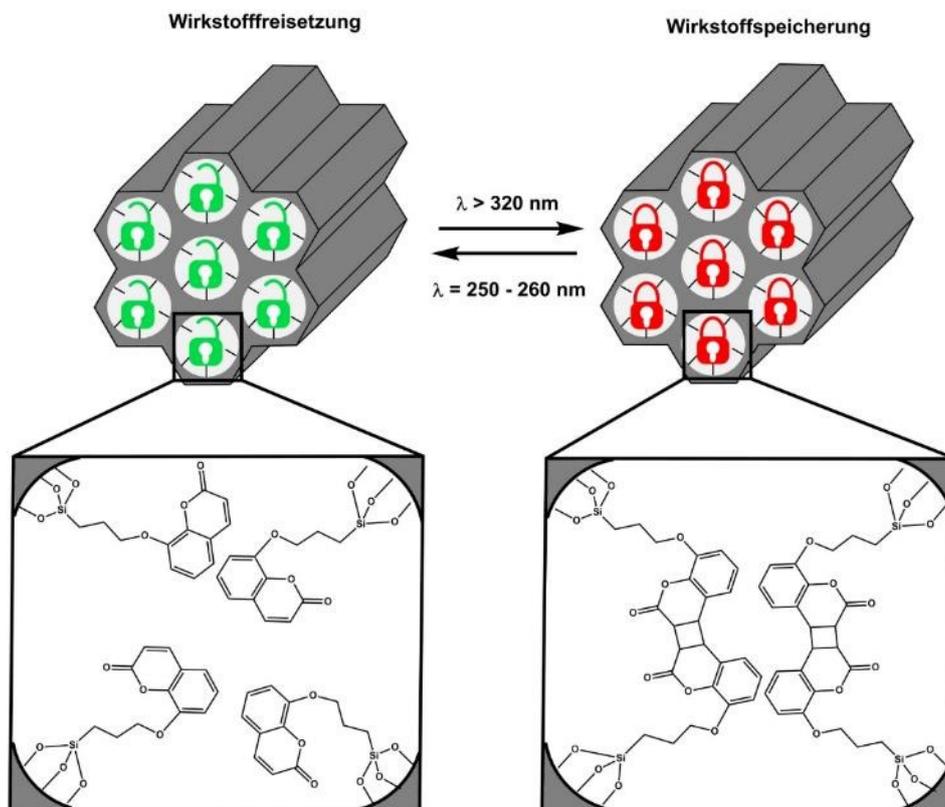
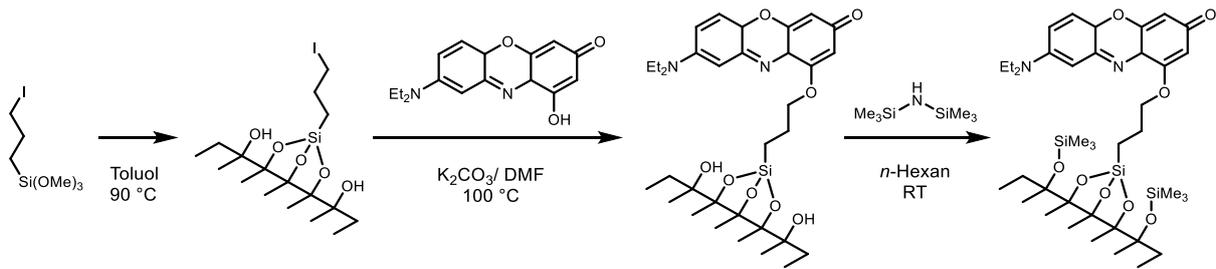


Abbildung 4-13: Schematische Darstellung des Cumarin-modifizierten MCM-41 zur photoinduzierten Wirkstofffreisetzung (links) und Wirkstoffspeicherung (rechts).

Ebenso konnte durch Lin et al. ein Wirkstofftransportsystem zur kontrollierten Freisetzung eines Wirkstoffs entwickelt werden, welches eine besonders elegante Möglichkeit der gezielten Freisetzung cytotoxischer Medikamente in der Krebstherapie bietet. Dieses Transportsystem besteht aus einem MCM-41-Material, dessen Porensystem mit einem Wirkstoff beladen und anschließend durch magnetische Eisenoxid-Nanopartikel verschlossen wird, welche kovalent über eine Disulfidbrücke an die Porenöffnungen gebunden sind. Mit Hilfe eines externen Magnetfeldes kann dieses Transportsystem am gewünschten Freisetzungsort konzentriert werden, ohne den Wirkstoff freizusetzen. Erst als Antwort auf Antioxidantien die in den Zellen synthetisiert werden, wird die Disulfidbrücke im Linker des Eisenoxidpartikels gespalten und der Wirkstoff freigesetzt.¹¹⁰ Neben zahlreichen weiteren Materialien zur stimuli-responsiven Wirkstofffreisetzung, konnte auch ein pH-sensitives Transportsystem von Xiao und Mitarbeitern entwickelt werden, in dem die Porenkanäle eines



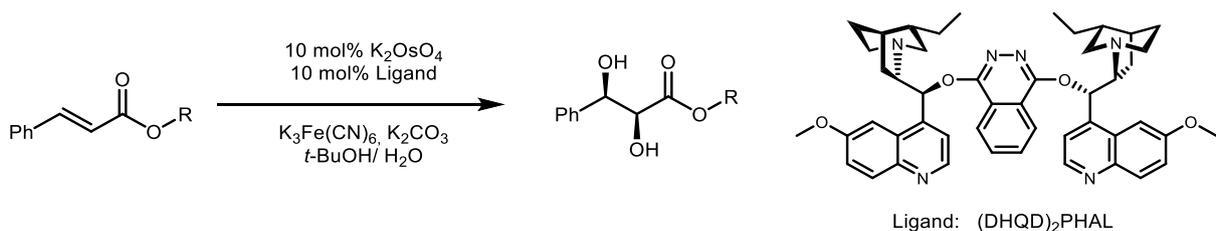
Schema 4-6: Modifizierung des MCM-41 mit Phenoxazin und Passivierung mit Hexamethyldisilazan.

Durch die Inkorporation zahlreicher weiterer Farbstoffe in mesoporöse Silicate konnten Hybridmaterialien mit neuartigen Eigenschaften für Anwendungsmöglichkeiten auf den Gebieten der Sensorik, der Laserfarbstoffe und der Lichtsammelmaterialien zur eine potentiellen Anwendung auf dem Gebiet der Solarzellen entwickelt werden.⁴⁴~~Fehler! Textmarke nicht definiert.~~¹¹⁸ So konnte die Arbeitsgruppe um T u den Farbstoff Rhodamin B mittels Pfropfungsreaktion in verschiedene mesoporöse Materialien einbringen. Solche Kompositmaterialien besitzen vorteilhafte Eigenschaften als feste Laserfarbstoffe im Vergleich mit den üblicherweise in Lösung vorliegenden Laserfarbstoffen.¹¹⁹

4.1.6.3. Katalyse

Zusätzlich können mesoporöse Silicate als Trägermaterial in der Katalyse eingesetzt werden. Dazu können die Silicate mit einem Katalysator funktionalisiert und katalytisch aktive Hybridmaterialien erhalten werden. Die Vorteile des Einsatzes von funktionalisierten mesoporösen Hybridmaterialien als Katalysatoren liegen zum einen in der großen Oberfläche der mesoporösen Materialien, die zur Funktionalisierung mit dem Katalysator zur Verfügung steht und zum anderen in der durch das Porensystem begünstigten Diffusion der Substrate. In Analogie zu den Brönsted-sauren Zeolithen wurden mesoporöse Silicate entwickelt, deren Oberfläche mit sauren Funktionalitäten wie Sulfonsäuren modifiziert sind. Im Gegensatz zu den Zeolithen besitzen sie jedoch größere Poren und können somit für größere Substrate eingesetzt werden.^{120,121,122}

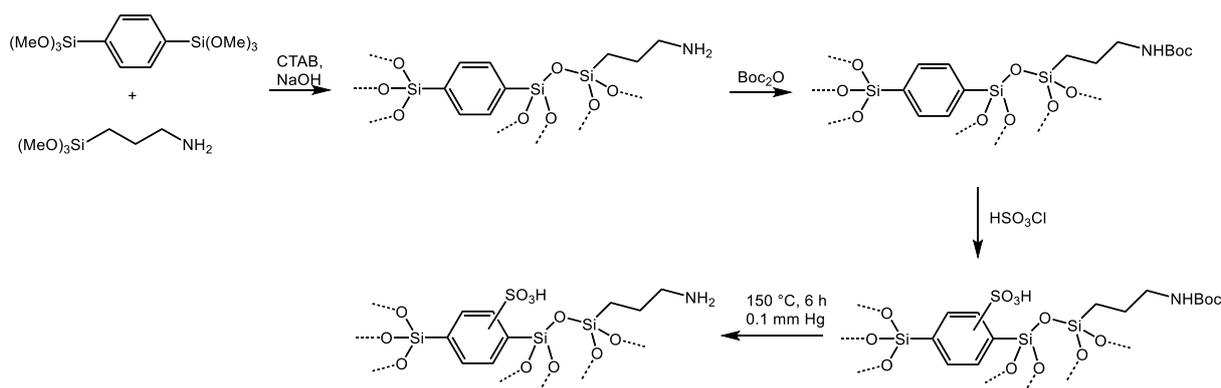
Basierend auf mesoporösen Hybridmaterialien konnten neben den für Zeolithe bekannten Anwendungen wie der sauren Katalyse, auch zahlreiche Systeme entwickelt werden, die verschiedenste chemische Transformationen katalysieren.^{118,123,124,125} So konnten unter anderem Friedel-Crafts-Alkylierungen, Acetalisierungen, Diels-Alder-Reaktionen und Aldolreaktionen erfolgreich durch funktionalisierte mesoporöse Silicate katalysiert werden.^{123,126} Sogar die asymmetrische Sharpless-Dihydroxylierung eines Olefins konnte mit dem an SBA-15-Phasen und amorphes Siliziumoxid gebundenem (DHQD)₂PHAL-Liganden erfolgreich durchgeführt werden (Schema 4-7).¹²⁷



Schema 4-7: Von Motorina und Crudden durchgeführte Sharpless-Dihydroxylierung.

In diesen von Motorina und Crudden durchgeführten Reaktionen konnten in allen Fällen nahezu identische Enantioselektivitäten beim Vergleich der Reaktionen mit Variation des Restes R zwischen der auf SBA-15 aufgebracht und der freien Form des Liganden gefunden werden. Dabei konnten für den SBA-15-gebundenen Liganden meist höhere Enantioselektivitäten gefunden werden, als für ein entsprechendes auf amorphem SiO₂-basierendes System. Zudem konnte der auf das SBA-15 aufgebrachte Ligand nach der Reaktion zurückgewonnen und wiederverwendet werden.

Die Untersuchung periodischer mesoporöser Organosilica (PMOs) für die katalytische Anwendung lieferte weitere interessante Hybridmaterialien. So gelang Ozin et al. 2001 erstmalig die Synthese von PMOs mit multiplen organischen Funktionalitäten, die den Zugang zu Katalysatoren mit sauren und basischen Funktionalitäten in ein und demselben Trägermaterial ermöglichen, welche unter konventionellen Bedingungen inkompatibel wären.^{128,129} Ebenso gelang es Thiel et al. ein bifunktionales PMO zu synthetisieren, indem gleichzeitig azide sowie basische Strukturmodule vorliegen, welche sich zur Katalyse von C-C-Bindungs-knüpfungsreaktionen wie der Nitroaldol-Reaktion eignen. Die Synthese dieser heterogenen Katalysatoren mit orthogonalen Funktionalitäten erfolgte durch die Kombination der Sol-Gel-Synthese der mesoporösen Hybridmaterialien mit dem Einsatz von Schutzgruppen und nachträglicher Einführung von Sulfonsäure-Funktionalitäten (Schema 4-8).¹³⁰



Schema 4-8: Darstellung eines bifunktionalen PMO-Materials.

Weiterhin konnten neben der kovalenten Anbindung katalytisch aktiver Spezies in mesoporöse Silicate, Hybridmaterialien hergestellt werden, in denen die aktiven Materialien über ionische Wechselwirkungen angebonden sind. So konnten hochreaktive Katalysatoren für die Olefinhydrierung durch die Anbindung Sulfonat-funktionalisierter Liganden auf einem kationischen Silicat erhalten werden.¹³¹

4.1.6.4. Protonenleitende Materialien

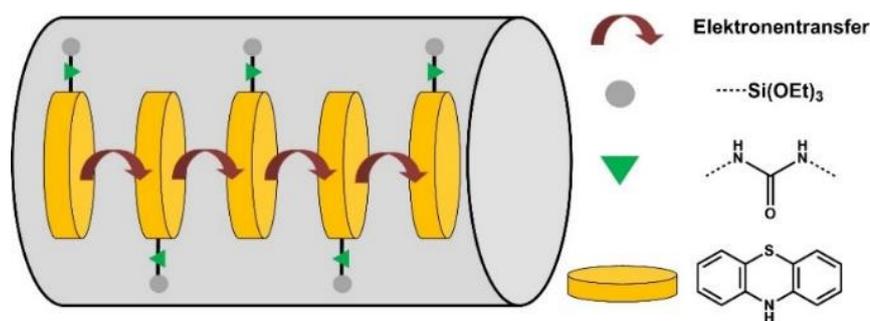
Neben den interessanten katalytischen Eigenschaften bieten Sulfonsäure-funktionalisierte Hybridmaterialien zusätzliches Potential in der Entwicklung protonenleitender Materialien, die zu effektiveren Brennstoffzellen führen können.^{132,133} So wurden von Caro und Wark et al. Thiol-funktionalisierte mesoporöse Silicate durch Cokondensation von Trimethoxysilyl-funktionalisierten Alkanthiolen mit Natriummetasilicat und C₁₆TABr synthetisiert, die durch anschließende Oxidation in die Sulfonsäure-funktionalisierten Silicate überführt werden konnten. Bei der Untersuchung der Protonenleitfähigkeit dieser Materialien konnte eine Leitfähigkeit von 0.2 S/cm bei 100 %iger Luftfeuchtigkeit gefunden werden, die sich mit steigender Temperatur kontinuierlich verbesserte.

Zusätzlich verglichen die Autoren den Beladungsgrad an Sulfonsäuregruppen der Hybridmaterialien in Abhängigkeit von der Synthese mittels Cokondensation- und Pfropfungsreaktion. Dabei konnten sie einen Beladungsgrad von 2.3 mmol/g für das cokondensierte Material und von < 1 mmol/g für das gepfropfte Material finden. Dieser geringere Funktionalisierungsgrad spiegelte sich auch in der Protonenleitfähigkeit wider.

Neben der Syntheseroute variierten sie auch die Struktur des mesoporösen Materials. So verwendeten sie neben den hexagonalen MCM-41- und SBA-15-Phasen auch eine kubische SBA-16-Phase und konnten zeigen, dass die hexagonalen Materialien aufgrund ihrer eindimensional geordneten Kanäle bessere Leitfähigkeiten aufweisen als das dreidimensionale SBA-16-Porensystem. Beim Vergleich der Materialien mit gleicher struktureller Ordnung, MCM-41 und SBA-15, aber unterschiedlichen Porengrößen konnte eine höhere Leitfähigkeit für die schmalere Porendurchmesser gefunden werden, in denen die Sulfonsäuregruppen enger beieinanderliegen und somit eine verbesserte Leitfähigkeit ermöglichen.

4.1.6.5. Halbleitermaterialien

Weitere Funktionsmaterialien konnten durch die Inkorporation redoxaktiver Moleküle in mesoporöse Silicamaterialien erhalten werden. So bieten die räumlich beschränkten Porensysteme die Möglichkeit der Bildung von wenig verzweigten Ketten, die eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit ermöglichen sollten. Aus diesem Grund wurden verschiedene Polymere, allen voran Polyaniline, in mesoporöse Materialien wie MCM-41 und SBA-15 eingebaut und hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit untersucht.^{134,135,136} Durch die zusätzliche Einführung von Silber-Nanopartikeln in solche Polyanilin-gefüllten MCM-41-Porensysteme konnte die Gruppe um Camilo Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 10^{-3} S/cm erhalten.¹³⁷ Neben der Synthese von organisch-anorganischen Halbleiterhybriden durch Inkorporation leitender Polymere, wurden auch Studien zur Modifizierung mesoporöser Silicate durch nicht polymere leitende organische Moleküle durchgeführt. So wurde in den Gruppen um Thiel und Müller et al. die Inkorporation von redoxaktiven Phenothiazinen in mesoporöse Materialien untersucht.^{138,139,140} Diese Materialien weisen im Vergleich zu ihren polymeren Gegenstücken einen unterschiedlichen Elektronentransfer auf. So sind diese Materialien nicht konjugiert und somit nicht in der Lage Ladungen entlang eines π -Systems zu transportieren. Jedoch bieten sie durch die Inkorporation der redoxaktiven Spezies in die definierten Porenkanäle der mesoporösen Silicamaterialien die Möglichkeit der Ausbildung einer geordneten Struktur, in der ein Ladungstransport durch *Hopping* ermöglicht werden kann (Abbildung 4-15).

Abbildung 4-15: Idealierte Darstellung des Elektronentransports.¹⁴⁰

4.1.6.6. Nichtsilicatische Materialien

Neben der Anwendung in organisch-anorganischen Hybridmaterialien, wurden mesoporöse Silicate auch hinsichtlich der vollständigen sowie teilweisen Substitution des Silizium durch isomorphe Elemente wie Bor, Aluminium, Titan oder Zirkon untersucht.^{99,141} Die vielversprechendsten Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien liegen auf den Gebieten der Ionenaustauscher sowie der Katalyse.¹⁴² Bis heute konnte jedoch keines der Materialien den Weg in die technische Anwendung finden, obwohl erfolgreiche Katalysatoren für die selektive Oxidation großer, organischer Verbindungen mit Hilfe von Titan-dotierten Silicaten des MCM-41-Typs erhalten werden konnten.^{143,144}

4.1.7. Lichterzeugung und Farbwahrnehmung

4.1.7.1. Definition von Farbe (CIE-Normvalenzsystem)

Um einen quantitativen Zusammenhang zwischen einem Emissionsspektrum und der vom Menschen wahrgenommenen Farbe herzustellen, wurde von der Internationalen Beleuchtungskommission (CIE - Commission internationale de l'éclairage) das sogenannte CIE-Normvalenzsystem definiert. In diesem System wird die wahrgenommene Farbe mit Hilfe von Chromatizitätskoordinaten in einer CIE-Normfarbtafel dargestellt (Abbildung 4-16). In dieser hufeisenförmigen Darstellung sind alle vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Farben enthalten. Diese Farben werden in der Normfarbtafel durch drei Variablen beschrieben: a) Sättigung, b) Helligkeit und c) Farbton.

a) Sättigung:

Die äußere Kurve dieses Hufeisens wird als Spektralfarbenzug bezeichnet und gibt alle Farben des sichtbaren Spektralbereichs mit der höchsten Sättigung wieder. Die im unteren Teil des Hufeisens, abschließende Gerade ist die sogenannte Purpurlinie, auf der ebenfalls alle Farben mit der höchsten Sättigung dargestellt sind, welche aber nur durch das Mischen der roten und blauen Primärvalenzen erhalten werden können.

Der Punkt mit der geringsten Farbsättigung stellt den zentralen Bezugspunkt dieser Tafel, dem Weißpunkt, dar. Dieser liegt in der Mitte des Diagramms, in dem alle Farben zu je einem Drittel repräsentiert sind ($x = 0.33$ und $y = 0.33$).

b) Helligkeit:

Die Helligkeit wird durch die Applikatenachse (z-Achse) des Diagramms beschrieben, sodass alle Farben mit gleicher Helligkeit in einer Ebene liegen.

c) Farbton:

Der Farbton wird durch die Chromatizitätskoordinaten x und y wiedergegeben. Innerhalb des Chromatizitätsdiagramms können durch das Mischen zweier Farben, alle Farben, die auf der Geraden zwischen den Koordinaten dieser beiden Farben liegen, erhalten werden. Die Abstände zwischen den Farben entsprechen jedoch nicht den vom menschlichen Auge wahrgenommenen Farbunterschieden, sodass eine Mischung gleicher Anteile beider Farben nicht in der Mitte dieser durch die zwei Farben verlaufenden Gerade liegen wird.

Jedes innerhalb dieses Hufeisens abgebildete Dreieck gibt den Farbbereich an, der durch das Mischen der in den Eckpunkten des Dreiecks befindlichen Farben, erhalten werden kann. Da Bildschirme und andere Anzeigen in der Regel nicht den gesamten sichtbaren Farbraum abbilden können, kann ein solches Dreieck für jedes Wiedergabegerät angegeben werden und beschreibt somit den Farbraum der Farben, die dargestellt werden können. Auch für die in Abbildung 4-16 dargestellte Normfarbtafel kann ein solches Dreieck angegeben werden. Damit jedoch alle für das menschliche Auge sichtbaren Farben dargestellt werden können, werden die Farben die eigentlich nicht dargestellt werden können in erster Näherung durch eine Entsättigung der Farben die außerhalb des darstellbaren Farbraumes liegen, dargestellt. Auf diese Weise fallen sie wieder in den darstellbaren Farbraum, obwohl der äußere Spektralfarbenzug eigentlich den reinen Spektralbereich mit der höchsten Farbsättigung darstellt.

Innerhalb dieses Farbraumes der Normfarbtafel ist das Spektrum eines Schwarzen Strahlers als dessen Farbtemperatur dargestellt.¹⁴⁵

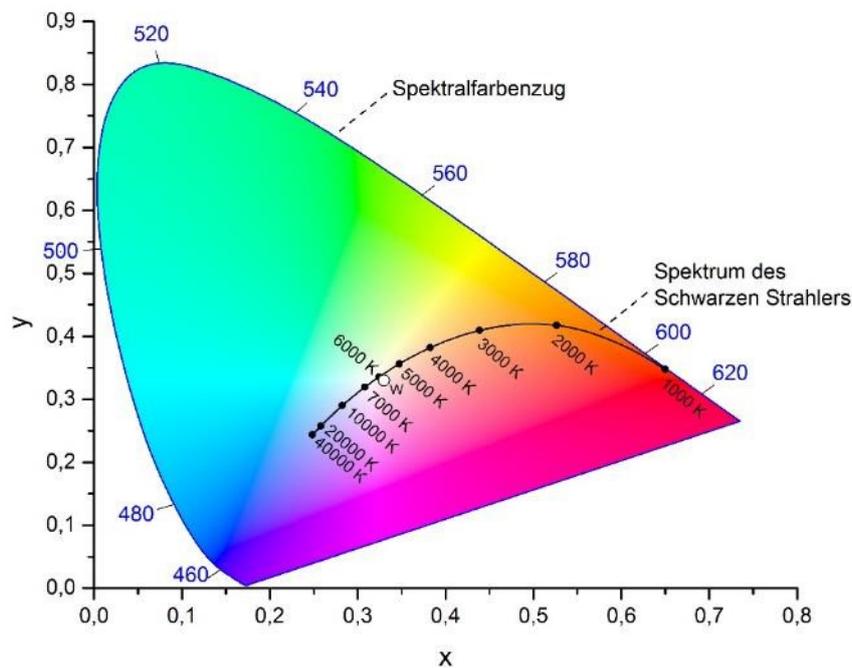


Abbildung 4-16: CIE-Normfarbtafel (1931, 2° Betrachter) mit dem Spektrum des Schwarzen Strahlers und dem Weißpunkt (W).^{145,146}

Die Chromatizitätskoordinaten ergeben sich aus den Integralen der spektralen Energieverteilung der Lichtquelle, multipliziert mit den Sensitivitätsfunktionen der menschlichen Farbrezeptoren. Diese Sensitivitätsfunktionen wurden durch empirische Messung der spektralen Empfindlichkeit der drei menschlichen Zapfen für blaues (kurze Wellenlänge, S-Zapfen), grünes (mittlere Wellenlänge, M-Zapfen) und rotes (lange Wellenlänge, L-Zapfen) Licht bestimmt. Dazu führten Wright und Guild ein Experiment durch, in dem Probanden eine gezeigte Farbe durch das Mischen der Helligkeit dreier Strahler mit definierten Emissionswellenlängen in den Farben Rot, Grün und Blau, nachstellen sollten.^{147,148,149,150,151} Dabei begrenzten sie das Sichtfeld auf die Zone der höchsten Dichte der Zapfen im menschlichen Auge, welches einem Sichtfeld von 2° entspricht. Auf diese Weise konnten die Empfindlichkeiten der drei Farbrezeptoren ermittelt werden, wobei diese die Farbwahrnehmung des sogenannten Normalbeobachters wiedergeben, da die individuellen Empfindlichkeitskurven gewissen Schwankungen unterliegen. Diese Empfindlichkeitskurven sind in Abbildung 4-17 dargestellt.^{152,153,154}

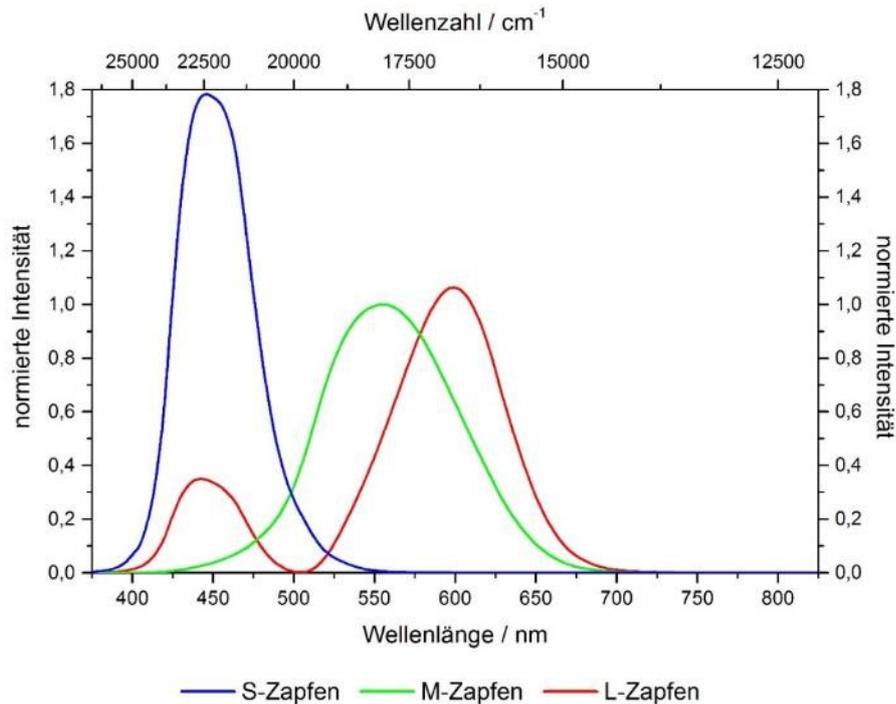


Abbildung 4-17: CIE-Empfindlichkeitskurven (2° Betrachter, 1931) der drei menschlichen Farbrezeptoren für S (kurze Wellenlängen), M (mittellange Wellenlängen) und L (lange Wellenlängen).^{148,151,152,153,154}

Mit Hilfe der Empfindlichkeitskurven, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ können durch die Multiplikation mit dem Integral der spektralen Energieverteilung der Lichtquelle, $S(\lambda)$, die Tristimuluswerte (X , Y , Z) erhalten werden. Diese Grundwerte der Anteile der drei Farben lassen sich mit den in Gleichung 2 dargestellten Beziehungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ beschreiben.¹⁵⁵

$$X = k \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda; \quad Y = k \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda; \quad Z = k \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl. 2})$$

Wobei k einen Normierungsfaktor darstellt, welcher durch Gleichung 3 definiert wird.

$$k = \frac{100}{\sum S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Gl. 3})$$

Auf diese Weise können schließlich die Chromatizitätskoordinaten als Funktionen der Tristimuluswerte dargestellt werden (Gl. 4).

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}; \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}; \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (\text{Gl. 4})$$

Wobei die z-Chromatizitätskoordinate aus der x- und y-Koordinate anhand der Beziehung in Gleichung 5 ermittelt werden kann und aus diesem Grund in aller Regel nicht mit angegeben wird.

$$x + y + z = 1 \quad (\text{Gl. 5})$$

Da in diesem von Wright und Guild entwickeltem CIE-Normalvalenzsystem Bezug auf ein Sichtfeld von 2° genommen wird und die Farbempfindlichkeitskurven im Jahre 1931 ermittelt wurden, wird dieses System als CIE 1931, 2° - System bezeichnet.

Da das normale Sichtfeld der menschlichen Wahrnehmung jedoch größer ist, wurden auch Systeme für einen Normalbetrachter mit einem 10°-Sichtfeld entwickelt und zusätzliche Empfindlichkeitskurven ermittelt, welche entsprechend ihrer Entwicklungsjahre benannt wurden.^{156,157,158}

4.1.7.2. Definition Farbtemperatur (Correlated Colour Temperature, CCT)

Die korrelierte Farbtemperatur einer Lichtquelle wird verwendet um die spektralen Eigenschaften einer Weißlicht-emittierenden Lichtquelle zu charakterisieren. Sie wird in Grad Kelvin gemessen und entspricht der Temperatur, auf die ein Schwarzer Strahler erhitzt werden müsste, um Licht der entsprechenden Farbe zu emittieren. Eine Darstellung der Farbtemperatur ist in Abbildung 4-16 enthalten. Zur Charakterisierung von Breitband-Lichtquellen, die nicht aufgrund von erhitzten Elementen Licht produzieren, kann die Farbtemperatur mit Hilfe der korrelierten Farbtemperatur angegeben werden. Diese korrelierte Farbtemperatur entspricht den Farbkoordinaten eines Schwarzen Strahlers, die am nächsten an den Chromatizitätskoordinaten der nicht-planckschen Lichtquelle liegen. Mit dieser Angabe kann die Farbe des Lichts charakterisiert werden, also ob das Licht bläulich-weiß, neutral oder rötlich-weiß erscheint.

Aus den CIE-Koordinaten kann die Farbtemperatur annähernd mit Hilfe der McCamy's Formel berechnet werden (Gl. 6). Diese Formel gilt für Farbtemperaturen von 2856 bis 7504 K mit einem maximalen absoluten Fehler von 2 K. Zudem müssen sich die Chromatizitätskoordinaten in der Nähe der Kurve des Schwarzen Strahlers befinden.¹⁵⁹ Eine Übersicht der Farbtemperaturen typischer Lichtquellen ist in Tabelle 4-1 enthalten.

$$CCT = 449n^3 + 3525n^2 + 6823.3n + 5520.33 \text{ mit } n = \frac{x - 0.3320}{0.1858 - y} \quad (\text{Gl. 6})$$

Tabelle 4-1: Farbtemperaturen typischer Lichtquellen.^{160,161}

	korrelierte Farbtemperatur
Durchschnittliches Tageslicht	6500 K
Fluoreszenzlampen (kalt weiß)	4200 K
Fluoreszenzlampen (neutral weiß)	3500 K
Kerzenlicht	1900 K

4.1.7.3. Farbwiedergabeindex

Ein Problem bei der Beleuchtung von Objekten stellt die Farbwiedergabe dar. So kann es bei der Beleuchtung eines farbigen Objekts mit unterschiedlichen Lichtquellen, die eine gleiche korrelierte

Farbtemperatur, aber unterschiedliche Spektralverteilungen besitzen, zur Wahrnehmung von unterschiedlichen Farben kommen. So liefern Glühlampen ein kontinuierliches Spektrum und emittieren über den gesamten sichtbaren Spektralbereich wohingegen einige LED und Leuchtstofflampen ein diskretes Spektrum besitzen.¹⁶¹

Zur Charakterisierung dieser Unterschiede hat die CIE den Farbwiedergabeindex (R_a) eingeführt und als den „Effekt einer Lichtquelle auf die Farberscheinung durch den bewussten oder unbewussten Vergleich mit der Farberscheinung unter einer Referenzlichtquelle“ definiert („Effect of an illuminant on the color appearance of objects by conscious or subconscious comparison with their color appearance under a reference illuminant“).^{155,162,163,164,165,166}

Als Referenzlichtquelle wird dabei bis zu einer Farbtemperatur von 5000 K das Spektrum eines Schwarzen Strahlers und oberhalb von 5000 K ein mathematisches Modell des Tageslichts als Referenz verwendet und gleich dem maximalen R_a -Wert von 100 gesetzt. Zur Bestimmung des Farbwiedergabeindex einer unbekanntes Lichtquelle werden mehrere Testfarben sowohl durch die unbekanntes als auch durch eine Referenzlichtquelle beleuchtet, die jeweiligen Farben bestimmt und anhand deren Farbunterschiede der Farbwiedergabeindex ermittelt. Lichtquellen mit einem hohen R_a -Wert ($R_a > 80$) lassen somit Objekte in den Farben erscheinen, wie sie auch bei Tageslicht wahrgenommen würden.¹⁶⁷

Ein Problem dieser Methode ist die Definition der „echten Farbe“. So ist die Farbe eines Objektes nicht dessen inhärente Eigenschaft, sondern hängt von der Beleuchtung, dem Betrachter und einigen weiteren Faktoren ab.¹⁶⁸ Somit ist die Definition einer „echten Farbe“ unmöglich und es gibt zahlreiche weitere Methoden zur Wiedergabe des Farbeindrucks. Jedoch ist die Beschreibung der Farbwiedergabe von Lichtquellen mit Hilfe des Farbwiedergabeindex noch die am weit verbreitetste Bestimmungsmethode um die Farberscheinung zu bestimmen.^{167,169}

4.1.7.4. UV-Licht angeregte, Weißlicht-emittierende Silicate

In Anbetracht der Herausforderungen des 21ten Jahrhunderts wie dem Klimawandel und der Energiewende, steht heutzutage auch die effizientere Energienutzung im Fokus des öffentlichen sowie akademischen Interesses. Aus diesem Grund beschäftigen sich zurzeit zahlreiche Studien mit der Entwicklung von effizienteren Leuchtstoffen. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Entwicklung von Leuchtdioden (LEDs), da diese eine wesentlich höhere Effizienz als herkömmliche Glühlampen oder Leuchtstofflampen aufweisen.³⁹

Die Funktionsweise solch konventioneller Leuchtstofflampen (Metallampfen) beruht auf der Anregung eines Quecksilberdampfes durch das Anlegen einer elektrischen Spannung. Dieser emittiert infolgedessen UV-Licht, welches von einem auf das Glas aufgetragenen Leuchtstoff in Licht der gewünschten Farbe konvertiert wird (vgl. Abbildung 4-18).¹⁷⁰

Zur Erzeugung von Weißlicht müssen die verwendeten Leuchtstoffe in der Lage sein, das vom Quecksilberdampf emittierte UV-Licht bei 185 und 254 nm effektiv zu absorbieren und in langwelliges Licht umzuwandeln. Dazu werden meist anorganische Leuchtstoffe verwendet, die aus einer Wirtsstruktur bestehen, welche mit aktiven Metallionen, meist Seltenerden, dotiert ist.^{170,171}

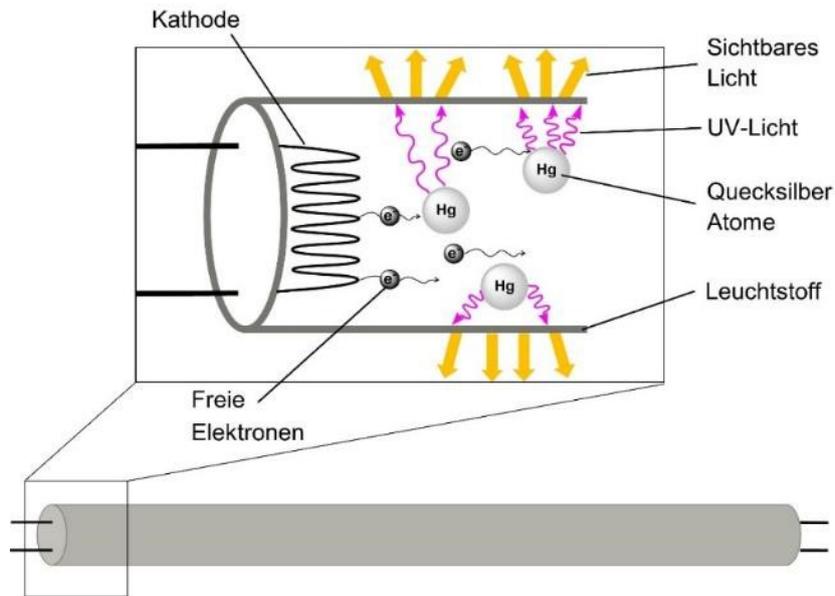


Abbildung 4-18: Schematische Darstellung der Lichterzeugung einer Leuchtstofflampe (Quecksilberdampf-Lampe).

Ähnlich zu den Leuchtstofflampen werden auch LEDs zur Erzeugung von Weißlicht genutzt, wobei die Umwandlung der elektrischen Energie in elektromagnetische Strahlung in LEDs auf anderem Wege erfolgt. So beruht die Lichtemission von LEDs auf der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren (Excitonen) in der Grenzschicht eines negativ geladenen n-Typ- und positiv geladenen p-Typ-Materials (Abbildung 4-19).

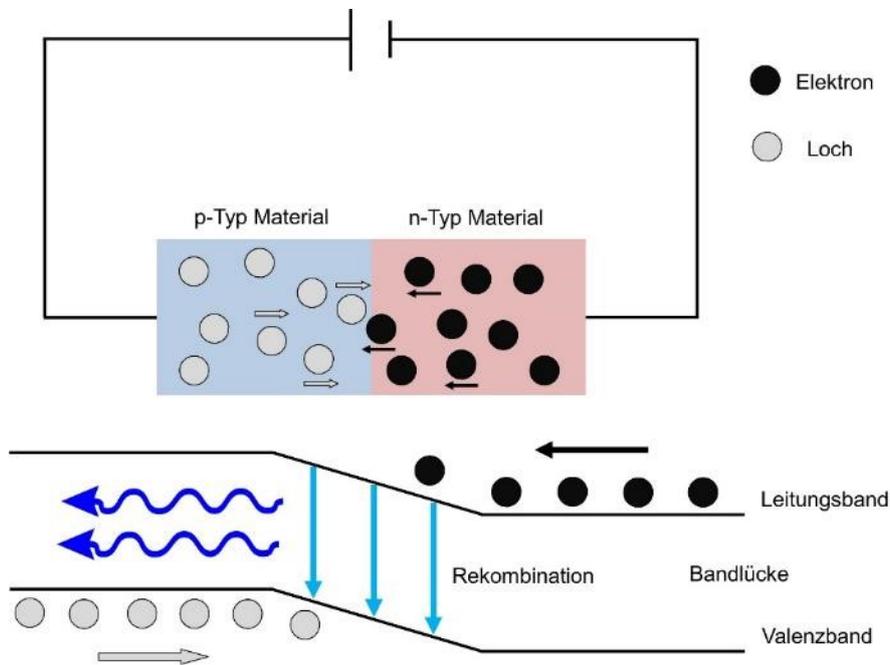


Abbildung 4-19: Schematischer Aufbau einer LED.¹⁷²

Dabei wandern Elektronen durch das Anlegen einer äußeren Spannung vom n-dotierten Material in Richtung des p-Typ Materials, wo diese in das Valenzband des p-dotierten Materials übergehen können. Die dabei freiwerdende Energie kann schließlich in Form von Photonen abgegeben werden, wobei die

Wellenlänge des emittierten Lichts vom Abstand des Leitungs- und Valenzbandes bestimmt wird und somit von den verwendeten Materialien abhängt.^{171,173,174}

Für die Erzeugung Weißlicht-emittierender Leuchtdioden werden hauptsächlich vier unterschiedliche Ansätze verfolgt (Abbildung 4-20):^{28,175,176}

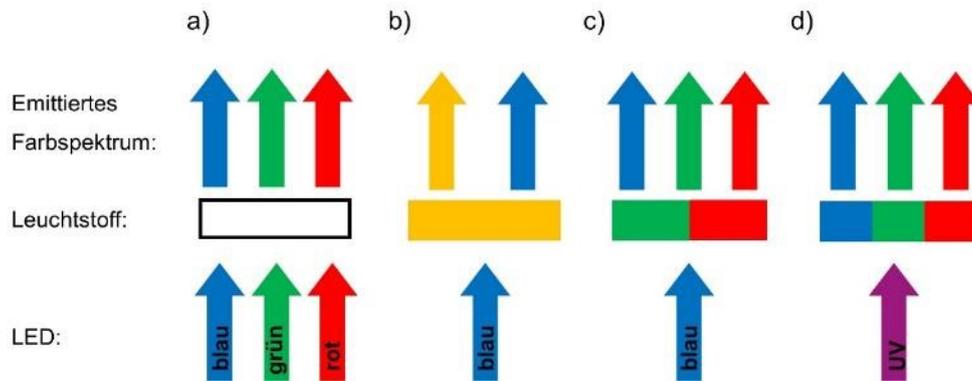


Abbildung 4-20: Unterschiedliche Ansätze zur Erzeugung Weißlicht-emittierender Leuchtdioden. a) Kombination von rot-, grün- und blau-emittierenden LEDs, b) Kombination einer blau-emittierenden LED und einem gelb/orangen Leuchtstoff, c) Kombination einer blau-emittierenden LED mit einem grünen und roten Leuchtstoff und d) Kombination einer UV-Licht-emittierenden LED mit einem blauen, grünen und roten Leuchtstoff.

a) Kombination von rot-, grün- und blau-emittierenden LEDs.

Zum einen kann durch die Kombination dreier (oder mehr) unterschiedlich-emittierender LEDs die Erzeugung von weißem Licht erzielt werden. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt in der hohen Lichtausbeute im Vergleich zu den anderen Methoden, da in diesem Fall kein Leuchtstoff zur Konversion von energiereichem in energieärmeres Licht verwendet werden muss. Jedoch besitzt dieser Ansatz der Weißlicht-Erzeugung zwei große Nachteile, da zum einen durch die schmalen Emissionsbanden der jeweiligen LEDs meist nur ein schlechter Farbwiedergabeindex (CRI) erzielt werden kann. Zum anderen besitzen die LEDs unterschiedliche Lebenszeiten und altern verschieden schnell, wodurch es im Laufe der Zeit zu einer Veränderung des Emissionsspektrums kommt.

b) Kombination einer blau-emittierenden LED mit einem gelb/orangen Leuchtstoff.

Durch die Kombination einer blau-emittierenden LED mit einem gelborange-emittierenden Leuchtstoff, meist Ce^{3+} dotiertes $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$), kann ebenfalls die Erzeugung von weißem Licht erreicht werden.¹⁷⁷ Da in diesem Ansatz nur eine einzelne LED verwendet wird, spielen unterschiedliche Lebenszeiten verschiedener LEDs keine Rolle. Jedoch zeigen solche Weißlicht-emittierenden LEDs ähnlich zu dem in a) beschriebenen Ansatz einen schlechten Farbwiedergabeindex, da die Emission des Leuchtstoffs nicht den gesamten sichtbaren Bereich des Lichtspektrums abdeckt. Dafür wird aufgrund der Verwendung eines einzelnen Leuchtstoffs eine relativ hohe Energieausbeute bei der Konversion des blauen in gelb-oranges Licht erreicht. Weißlicht-emittierende LEDs dieser Bauform besitzen jedoch aufgrund ihres blaustichigen, kalten Lichts ein Anwendungsspektrum im Bereich der Beleuchtungstechnik, beispielsweise als Autoscheinwerfer oder in der Außenbeleuchtung.

- c) Kombination einer blau-emittierenden LED mit einem grünen und roten Leuchtstoff.
Da für die Innenraumbelichtung wärmeres Licht erwünscht ist, wurden Ansätze entwickelt die auf Kosten der Energieausbeute einen besseren Farbwiedergabeindex besitzen. So kann durch die Kombination einer blau-emittierenden LED mit einem grünen und roten Leuchtstoff eine breitere Emission von weißem Licht mit gutem Farbwiedergabeindex erzielt werden. Der Nachteil ist jedoch, dass aufgrund der Verwendung zweier Leuchtstoffe dieser Ansatz in einem höheren Energieverlust durch die Umwandlung des blauen in energieärmeres Licht resultiert.
- d) Kombination einer UV-Licht-emittierenden LED mit einem blauen, grünen und roten Leuchtstoff.
Diese vierte Variante bietet die Möglichkeit der Erzeugung von weißem Licht, welches dem Sonnenlicht am ehesten entspricht. Dabei wird jedoch im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Methoden die schlechteste Energieeffizienz erreicht, da energiereicheres UV-Licht in sichtbares Licht konvertiert wird. Dafür bietet dieser Ansatz die Möglichkeit einer vereinfachten Herstellungsmethode, da im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Ansätzen kein Leuchtstoffgemisch feinjustiert werden muss, um das blaue Licht nur teilweise zu absorbieren, sondern das UV-Licht vollständig absorbiert werden sollte.¹⁷⁰

Somit eröffnet der vierte Ansatz der Erzeugung von Weißlicht durch die Kombination einer UV-Licht-emittierenden LED mit drei Leuchtstoffen die im blauen, grünen und roten Bereich des sichtbaren Lichts emittieren, die beste Möglichkeit der Erzeugung von warmweißem Licht.

Dieser Ansatz ist zudem dem Funktionsprinzip herkömmlicher Leuchtstoffröhren am ähnlichsten, wobei sich diese beiden Bauarten in der Wellenlänge des Anregungslichtes unterscheiden. So liegt die Emissionswellenlänge des Quecksilberplasmas in Leuchtstoffröhren bei 254 nm (39370 cm^{-1}) wobei UV-Licht-emittierende LEDs im Bereich von 330 - 450 nm ($30303 - 22222\text{ cm}^{-1}$) emittieren und die Leuchtstoffe anregen können. Somit unterscheiden sich die Anregungswellenlängen um gut 10000 cm^{-1} was zur Folge hat, dass LEDs energieeffizienter gestaltet werden können, da der Energieverlust bei der Umwandlung der energiereichen Anregungswellenlänge in energieärmeres, sichtbares Licht geringer ist.¹⁷⁸ Die zur Konversion der Anregungswellenlänge verwendeten Leuchtstoffe müssen in der Lage sein, das eingestrahlte UV-Licht möglichst gut zu absorbieren, um eine möglichst hohe Energieeffizienz zu erreichen. Zudem müssen diese Leuchtstoffe über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts emittieren und unter diesen Bedingungen stabil sein, um hohe Lebensdauern zu erreichen. Diese Leuchtstoffe bestehen aus anorganischen Wirtsstrukturen, die mit Seltenerdionen wie Eu^{2+} oder Ce^{3+} dotiert sind, welche als Aktivatoren dienen. Dabei sind zahlreiche Wirtsstrukturen bekannt, wobei Erdalkalisulfide (für roten Leuchtstoff), Alkalimetallthiogalate (für grünen Leuchtstoff) sowie $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (für blauen Leuchtstoff) zu den am weitesten verbreiteten Materialien zählen.^{28,176,179,180} Des Weiteren müssen die Binder, in welchen die Leuchtstoffe suspendiert sind, stabil gegenüber der UV-Bestrahlung sein. So altern zahlreiche Epoxidharze mit der Zeit und verfärben sich gelb, wodurch auch der Wahl eines geeigneten Bindemittels eine große Bedeutung zukommt.²⁸

Eine Alternative zu den heutzutage hauptsächlich verwendeten anorganischen Leuchtstoffen stellen organische Fluorophore dar, da diese durch synthetische Modifikationen entsprechend der

gewünschten Absorptions- und Emissionswellenlänge feinjustiert werden können und so die Möglichkeit der Erzeugung von warmweißem Licht bieten, ohne teure Seltenerdionen zu verwenden.

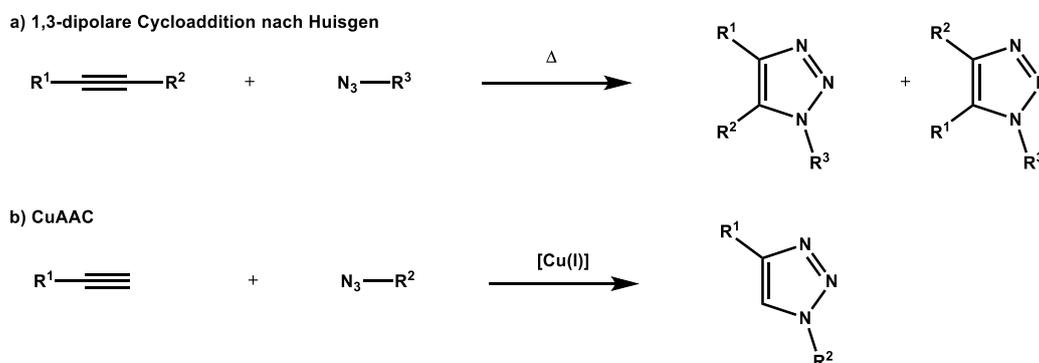
Da viele der heute bekannten Leuchtstoffe für die Anwendung in Leuchtstoffröhren mit Anregungswellenlängen unter 300 nm entwickelt wurden, besteht ein Mangel an Leuchtstoffen für alternative, energieärmere Anregungswellenlängen. Eine Option diesen Mangel zu beseitigen bieten organische Leuchtstoffe die entsprechend der relevanten Anregungswellenlänge maßgeschneidert werden können.^{181,182} So konnten di Martino et al. ein Gemisch aus Coumarin 30 und einem Diketopyrrolopyrrol-Derivat in PMMA immobilisieren und eine konventionelle, im UV-Bereich-emittierende InGaN LED mit diesem Gemisch beschichten, um eine organisch beschichtete, Weißlicht-emittierende LED zu erhalten.¹⁸³ Ähnlich konnten auch Inagaki et al. unter anderem einen mesoporös strukturierten Film bestehend aus einem PMO, in dem ein Oligo(phenylvinyl)-Derivat inkorporiert ist und in dessen Poren das Tetraphenylnaphthacen-Derivat Rubren adsorbiert ist, herstellen und nach Anregung mit nahem UV-Licht eine weiße Emission erhalten.^{184,185}

4.1.8. Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition

Die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloadditionsreaktion (CuAAC) gehört zu den unter dem Namen der „Click-Reaktion“ bekannt gewordenen Reaktionen. Dieser Begriff wurde im Jahre 2001 von Sharpless geprägt und beschreibt chemische Reaktionen, die besonders effizient ablaufen. Dazu definierte Sharpless unter anderem folgende Kriterien:¹⁸⁶

- Die Reaktion sollte modular aufgebaut und breit anwendbar sein.
- Es sollten möglichst keine Nebenprodukte entstehen bzw. nur solche die einfach abzutrennen sind.
- Die Reaktionsbedingungen sollten simpel sein und von einfach zu erhaltenen Edukten und Reagenzien ausgehen.
- Die Synthese sollte hohe Ausbeuten liefern und eine einfache Aufarbeitung beinhalten.

Die CuAAC liefert ähnlich zu der von Michael gefundenen und durch Huisgen et al. entwickelten 1,3-dipolaren Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin, 1,2,3-Triazole.^{187,188,189,190,191} Dabei unterscheidet sich die durch Huisgen entwickelte 1,3-dipolare Cycloaddition von der CuAAC in der Regioselektivität des entstehenden 1,2,3-Triazols. Zudem kann nur die unabhängig von Meldal et al. und Sharpless et al. vorgestellte CuAAC zur Klasse der Click-Reaktionen gezählt werden, da die Reaktion nach Huisgen bei hohen Temperaturen durchgeführt wird, lange Reaktionszeiten benötigt und oft zwei Regioisomere liefert.^{186,192,193} Eine gezielte Synthese des 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazols ist durch Rutheniumkatalyse möglich (Schema 4-9).^{194,195,196}



Schema 4-9: a) Thermisch induzierte Synthese von 1,2,3-Triazolen nach Huisgen und b) Cu-katalysierte, regioselektive CuAAC zur Herstellung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen.

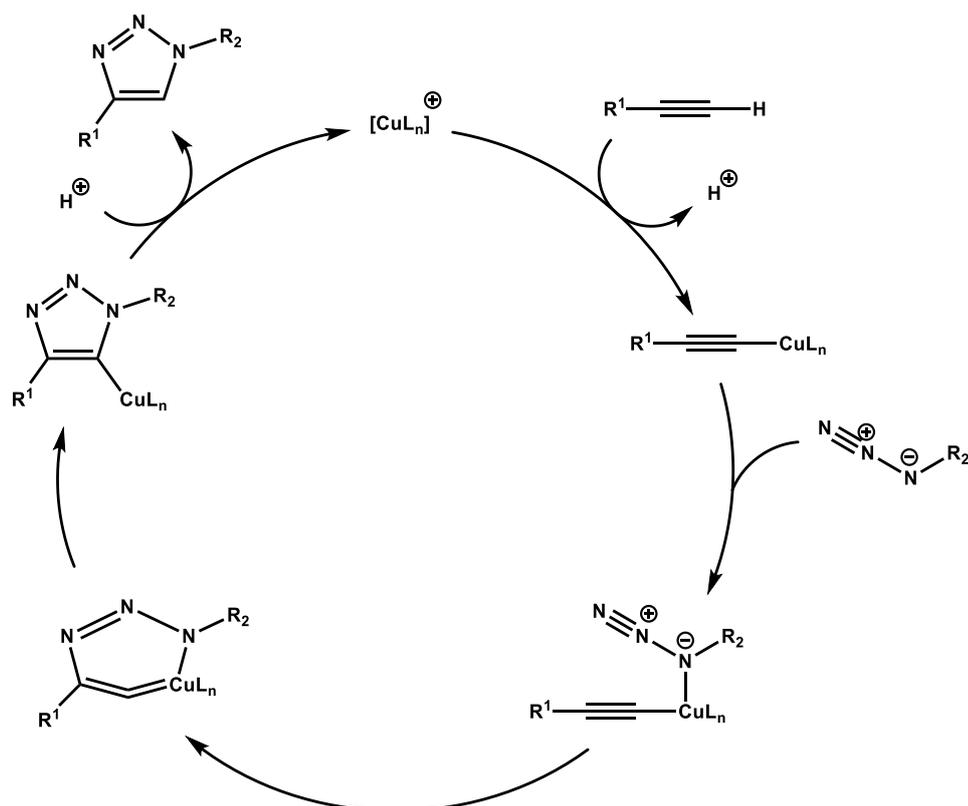
1,2,3-Triazole zeichnen sich durch ihre hohe chemische Stabilität sowie ihre Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch sie in der Pharmazeutischen Chemie als Peptidmimetika eingesetzt werden.^{197,198} Zudem finden sie eine breite Anwendung in vielfältigen Bereichen der Industrie, nicht zuletzt aufgrund ihrer vorteilhaften Syntheseigenschaften. So zeigt die CuAAC eine breite Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen und kann in diversen Lösungsmitteln durchgeführt werden.^{199,200,201}

Zur Generation der aktiven Kupfer(I)-Spezies wurden in der Literatur zahlreiche Wege beschrieben, wobei drei Konzepte unterschieden werden können.²⁰¹ So kann zum einen durch die Reduktion eines Kupfer(II)-Salzes oder durch die Komproportionierung eines Kupfer(II)-Salzes mit elementarem Kupfer die Kupfer(I)-Spezies in-situ erhalten werden, wobei eine Kombination aus Kupfer(II)sulfat und

Natriumascorbat weit verbreitet ist.^{193,202} Zum anderen kann die Oxidation von Kupfermetall einen Zugang zur aktiven Katalysatorspezies bieten, wobei sich die Verwendung von nanoskaligen Kupferpulvern als vorteilhaft erwiesen hat.^{203,204,205} Des Weiteren kann der Katalysezyklus durch den direkten Einsatz einer Kupfer(I)-Quelle eröffnet werden. Dabei finden vor allem Kupfer(I)-iodide, -bromide, -chloride sowie -acetate aber auch verschiedene Koordinationsverbindungen Anwendung in der CuAAC.^{201,206} Der Einsatz von Kupferiodid birgt dabei die Gefahr der Ausbildung von unreaktiven, polynuclearen Kupfer(I)-Aggregaten aufgrund der Fähigkeit der Iodidionen als Brückenligand zu wirken.^{207,208} Beim Einsatz von Kupfer(I)-Salzen in der CuAAC muss zudem unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden, da das durch Oxidation entstehende Cu(II) in der Lage ist die Kupplungsreaktion zum Glaser-Produkt zu katalysieren.¹⁹³

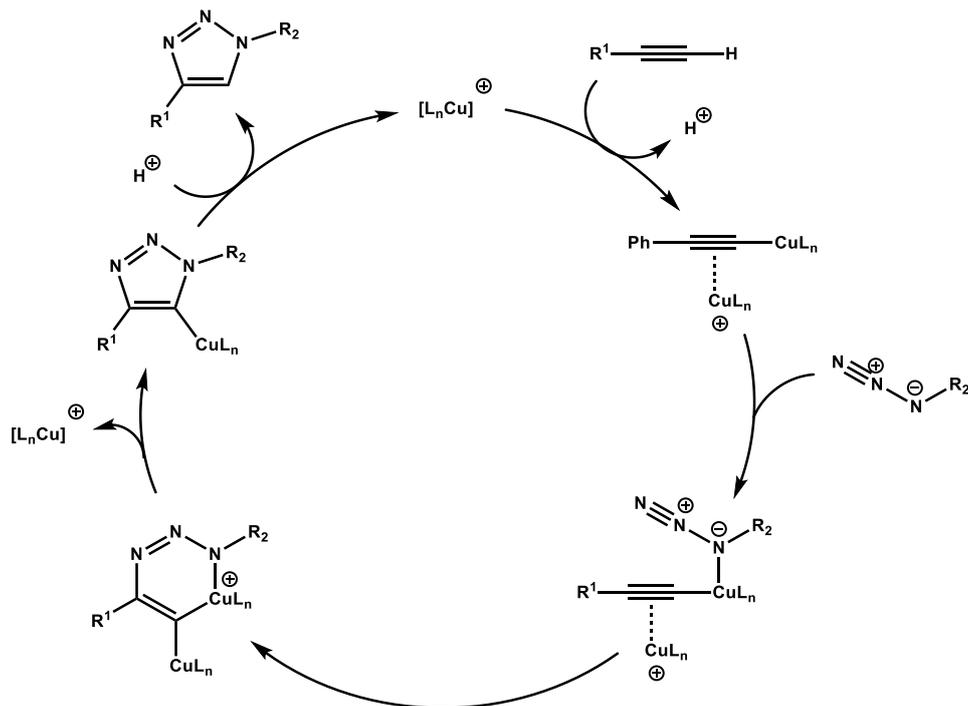
Bei der Durchführung der CuAAC in organischen Lösemitteln ist die Verwendung einer Base zur Deprotonierung der Acetylenkomponente notwendig. Der Einsatz von Stickstoffbasen hat sich dabei als günstig erwiesen, da dies in erhöhten Ausbeuten resultiert. Dies wurde auf die Stabilisation der Kupfer(I)-Spezies durch die Stickstoffdonoren zurückgeführt, die so eine Oxidation oder Disproportionierung des Kupfers verhindern. So konnten durch den Einsatz von Stickstoff-basierten Chelatliganden verbesserte Reaktionszeiten sowie verringerte Katalysatorbeladungen erzielt werden. Dies wurde in der Literatur auf die Verhinderung der Entstehung polynuklearer Kupfer(I)-acetylide, der verbesserten Koordination der Azidkomponente an das aktive Kupferzentrum und eine erhöhte Löslichkeit des Katalysatorkomplexes zurückgeführt.^{208,209}

Der von Sharpless postulierte Reaktionsmechanismus der CuAAC beginnt mit der Koordination der Acetylen-Komponente an den Cu(I)-Katalysator.¹⁹³ Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Acidität des terminalen Protons, sodass im wässrigen Medium, ohne das Vorhandensein einer zusätzlichen Base, dieses Proton sogar vom Wasser selbst abstrahiert werden kann.²¹⁰ Im Folgenden kann die Azidkomponente an das Kupfer koordinieren und einen σ -Kupferacetylid-Komplex ausbilden, wodurch die Nukleophilie des β -ständigen Acetylenkohlenstoffs und zudem die Elektrophilie des terminalen Azid-Stickstoffs erhöht wird und es zu einer C-N-Bindungsknüpfung und der Ausbildung eines gespannten, sechsgliedrigen Rings kommen kann. Diese Bindungsknüpfung konnte mit Hilfe von DFT-Rechnungen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert werden, da diese Reaktion endotherm verläuft.²¹¹ Durch eine anschließende Ringkontraktion kann eine zweite C-N-Bindung ausgebildet und der 1,2,3-Triazol-Grundkörper erhalten werden. Nach abschließender Protonierung des Kupfertriazolids kommt es zur Freisetzung des 1,4-disubstituierten Triazols sowie zur Regeneration der Katalysatorspezies.



Schema 4-10: Von Sharpless et al. postulierter Katalysezyklus der CuAAC.¹⁹³

Kinetische Studien haben jedoch gezeigt, dass die Bildung des Kupferacetylids zweiter Ordnung bezüglich der Kupferkonzentration ist, weshalb verschiedene bimetallische Mechanismen postuliert wurden.^{201,210,212,213} So konnte in aktuellen Studien von Bertrand sowie Straub et al. zudem ein π,σ -Bis(Kupfer)acetylid-Komplex als katalytisch aktive Spezies gefunden und sogar isoliert werden.^{212,213} Der aus den Arbeiten von Straub et al. hervorgegangene Mechanismus ist in Schema 4-11 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass im Vergleich mit dem von Sharpless et al. entwickelten Mechanismus, die Bildung eines gespannten Sechsrings vermieden und somit die C-N-Bindungsknüpfung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts begünstigt wird.

Schema 4-11: Von Straub et al. postulierter, bimettallischer Katalysezyklus der CuAAC. ²¹³

4.2. Methoden und experimentelle Ausstattung

4.2.1. UV/Vis-Spektroskopie

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie kann die elektronische Struktur eines Atoms oder Moleküls durch die Bestrahlung mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht und Detektion der Absorption als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge untersucht werden. Voraussetzung dafür ist, dass die zu untersuchende Substanz Strahlung im ultravioletten (UV, 190 - 380 nm) oder sichtbaren (Vis, 380 - 800 nm) Bereich absorbieren kann.²¹⁴ Dazu muss die Energie des eingestrahlten Photons, der Energiedifferenz eines Übergangs des Atoms bzw. Moleküls in einen angeregten Zustand entsprechen. Diese elektronische Anregung kann in Form zahlreicher unterschiedlicher Übergänge erfolgen. Im Grundzustand organischer Moleküle befinden sich im Allgemeinen alle Elektronen in bindenden sowie nichtbindenden Molekülorbitalen. Durch die Anregung mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht ist es möglich, diese π -Elektronen in antibindende Molekülorbitale zu überführen und so in einen angeregten Zustand zu versetzen. In σ -Bindungen befindliche Elektronen werden dabei in aller Regel nicht angeregt, da dazu höhere Energien und Anregungswellenlängen unter 200 nm nötig wären. Somit entsprechen die Banden eines Absorptionsspektrums den $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen. Bei Absorptionsmessungen in Lösung wird diese Bandenstruktur meist breit und strukturlos, da die unterschiedlichen Schwingungsübergänge durch das Lösemittel unterschiedlich stabilisiert werden. Der schematische Aufbau eines Zweistrahlenspektrometers ist in Abbildung 4-21 gezeigt. Die Lichtquelle muss dabei sowohl den UV- als auch den Vis-Bereich abdecken, weshalb meist zwei verschiedene Lampen verwendet werden. So kann zum einen eine Deuteriumlampe für den UV-Bereich und zum anderen eine Halogenlampe für den sichtbaren Bereich verwendet werden. Die genaue Wellenlänge wird dabei mit Hilfe eines Monochromators eingestellt und das so erhaltene monochromatische Licht wird in kurzen Abständen abwechselnd durch die zu untersuchende Probe sowie eine Referenz geleitet. Auf diese Weise wird eine Intensitätsänderung zwischen dem durch die Referenz geleiteten und dem in der Probe absorbierten Licht als Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge dargestellt.

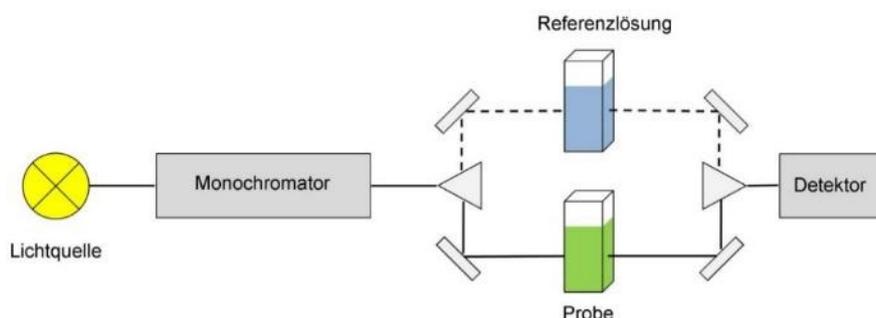


Abbildung 4-21: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometers.

Diese Abschwächung der Intensität des eingestrahlten Lichts beim Durchgang der Probe wird in Abhängigkeit von der Konzentration der in der Probe gelösten, absorbierenden Substanz und der Schichtdicke mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben. Dieses Gesetz beschreibt somit das logarithmische Verhältnis zwischen der detektierten Lichtintensität der Referenz, I_0 und der Probe, I als Absorption, A (Gl. 7).

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 7})$$

A : Absorption; I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichtes; I : Intensität des transmittierten Lichtes; ϵ : molarer Absorptionskoeffizient; c : Konzentration der Probe; d : Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe.

Diese Abschwächung des eingestrahnten Lichtes kann zudem als Produkt des molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ) mit der Konzentration der Probe (c) und der Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe (d) angegeben werden. Der molare Absorptionskoeffizient gibt das Vermögen des Anregungslichtes die Probe elektronisch anzuregen an und ist somit wellenlängenabhängig.

4.2.2. Fluoreszenzspektroskopie

Nach der Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand kann dieses auf verschiedenen Wegen aus diesem angeregten Zustand relaxieren. Erfolgt dieser Relaxationsprozess aus einem Singulettzustand in den Grundzustand, kann die freiwerdende Energie in Form eines Lichtquants abgegeben und die Emission von Fluoreszenz beobachtet werden. Die Lebensdauer des angeregten Zustands liegt für organische Moleküle typischerweise im Bereich von Nanosekunden und ist im Vergleich zur Absorption zu größeren Wellenlängen hin verschoben.

Der Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers ist ähnlich dem des UV/Vis-Spektrometers, wobei die Fluoreszenz im rechten Winkel zur Anregungswellenlänge detektiert wird, um eine Verfälschung des Spektrums durch transmittiertes Licht der Anregung zu verhindern (Abbildung 4-22).²¹⁵

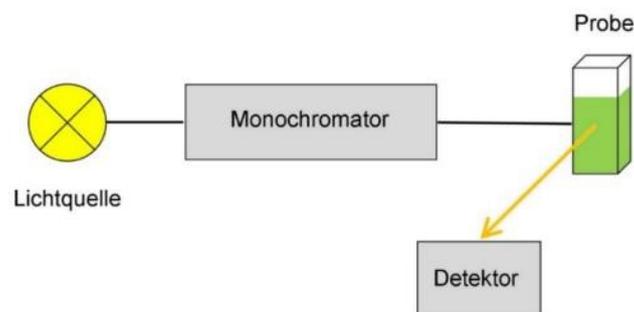


Abbildung 4-22: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.

Zur Verhinderung der Detektion von Filter- und Streueffekten werden Proben soweit verdünnt, dass eine maximale optische Dichte von 0.05 erhalten wird. Zudem werden die Spektren auf die spektrale Empfindlichkeit des Spektrometers korrigiert. Auf diese Weise können die energetische Lage der Emission, die Stokes-Verschiebung ($\Delta\tilde{\nu}$, Gl. 8) sowie die Quantenausbeute der jeweiligen Substanzen ermittelt werden.

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\max, \text{Abs}}} - \frac{1}{\lambda_{\max, \text{Em}}} \quad (\text{Gl. 8})$$

$\Delta\tilde{\nu}$: Stokes-Verschiebung; $\lambda_{\max, \text{Abs}}$: Absorptionsmaximum; $\lambda_{\max, \text{Em}}$: Emissionsmaximum.

Die in dieser Arbeit bestimmten Quantenausbeuten der Hybridmaterialien im Festkörper wurden mittels Ulbricht-Kugel bestimmt. Dazu wurden das Hybridmaterial sowie ein Standardmaterial vermessen, um die jeweilige Quantenausbeute mit Bezug auf die Intensität des Anregungslichtes berechnen zu können. Die Intensität des Anregungslichtes kann dabei aus dem Spektrum des Standardmaterials bestimmt werden. Da insbesondere bei der Analyse von Festkörpern etwaige Streueffekte berücksichtigt werden müssen, können zwei unterschiedliche Quantenausbeuten angegeben werden. So kann zum einen die externe Quantenausbeute, welche sich aus dem Verhältnis der Emission zur Anregung ergibt (Gl. 8) und zum anderen die interne Quantenausbeute, welche sich auf die effektiv absorbierten Photonen bezieht, angegeben werden (Gl. 9). Die jeweiligen Bezeichnungen der in Gleichung 8 und 9 verwendeten Variablen sind in Abbildung 4-23 veranschaulicht.^{216,217} Für die praktische Verwendung der hergestellten Hybridmaterialien ist jedoch vor allem die externe Quantenausbeute von Interesse, weshalb im Folgenden stets die externen Quantenausbeuten angegeben sind.

$$QY_{Ext} = \frac{A_{Emission}}{A_{Anregung}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 9})$$

$$QY_{Int} = \frac{A_{Emission}}{A_{Anregung} - A_{Streulicht}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 10})$$

QY_{Ext} : Externe Quantenausbeute; QY_{Int} : Interne Quantenausbeute; $A_{Emission}$: Integral der Emissionsbande; $A_{Anregung}$: Integral der Anregungsbande; $A_{Streulicht}$: Integral des Streulichts.

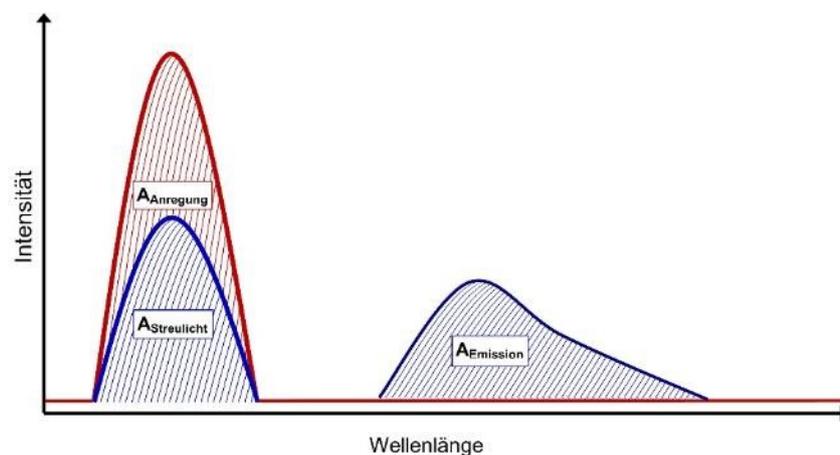


Abbildung 4-23: Schaubild zur Erklärung der externen und internen Quantenausbeute (rotes Spektrum: Emission des Standardmaterials, blaues Spektrum: Emission der Probe).²¹⁶

4.2.3. Gassorptionsmessungen

Eine wertvolle Analysemethode zur Charakterisierung poröser Materialien ist die Bestimmung von Gasadsorptionsisothermen. Aus diesen Isothermen können die Größen der spezifischen Oberflächen sowie deren Porenradienverteilung und Porenvolumen bestimmt werden.

Bei der Gasadsorptionsmessung wird in einem geschlossenen Gefäß und bei konstanter Temperatur schrittweise ein definiertes Volumen eines Gases, meist Stickstoff, zu der zu untersuchenden Probe gegeben. Dabei stellt sich ein bestimmter Druck ein, der vom Gleichgewicht zwischen adsorbierten und freien Gasmolekülen abhängt. Auf diese Weise lässt sich der Bedeckungsgrad der Oberfläche als Funktion des relativen Drucks in Form einer Isotherme darstellen. Der Verlauf dieser Sorptionsisothermen gibt dabei Aufschluss über die Porosität des Analyten. Es werden sechs verschiedene Isothermen von der IUPAC unterschieden, wobei für mesoporöse Materialien ein Kurvenverlauf entsprechend dem IUPAC Kurventyp IV erhalten wird (Abbildung 4-24).^{218,219}

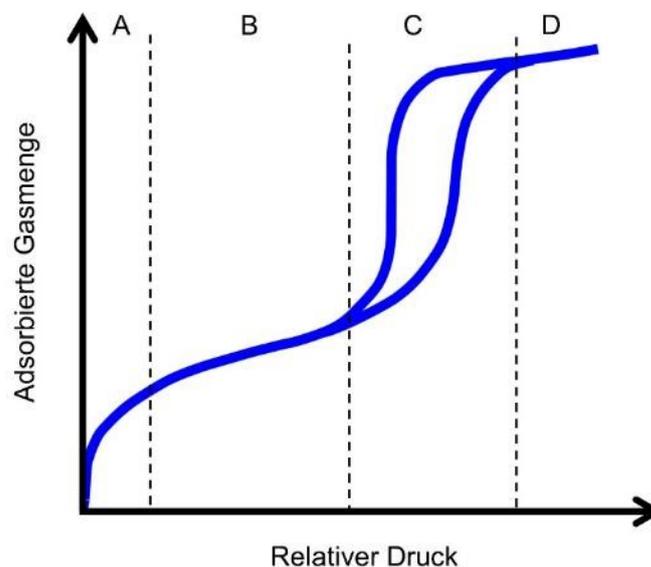


Abbildung 4-24: Typ 4 Sorptionsisotherme nach IUPAC.^{218,219}

Der in Abbildung 4-24 dargestellte Kurvenverlauf einer Typ IV-Isotherme zeigt im Bereich A die Adsorption einer Monolage des Adsorptivs auf der Oberfläche der Probe. Bei weiterer Druckerhöhung findet die Anlagerung weiterer Lagen auf dieser Monolage statt (Bereich B), bis es schließlich zu einem starken Anstieg des adsorbierten Volumens bei weiterem Druckanstieg kommt. Dieser plötzliche, nahezu senkrechte Anstieg der Sorptionsisotherme ist durch die Kapillarkondensation zu erklären (Bereich C).²²⁰ Durch den steigenden Gasdruck werden die Porenoberflächen mit immer mehr Lagen bedeckt, bis sich die kondensierten Moleküle der Porenwände so nah gegenüberstehen, dass es zur Ausbildung eines Meniskus kommt und die Poren schließlich komplett gefüllt sind (Bereich D).

Der steile Anstieg im Bereich C kann durch die konkave Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche erklärt werden, wodurch das über dem Meniskus befindliche Gas entsprechend der Kelvin-Gleichung (Gl. 13) einen geringeren Dampfdruck hat, was zur Folge hat, dass die Gasmoleküle bei niedrigerem Druck kondensieren und die Isotherme sprunghaft ansteigt (Abbildung 4-25).^{221,222,223,224}

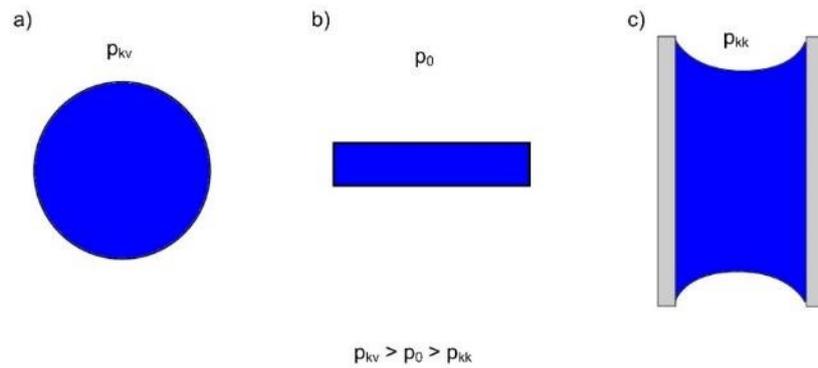


Abbildung 4-25: Dampfdruck über konkaven, planaren und konvexen Oberflächen.

Da während der Desorption der Dampfdruck aufgrund des konkaven Meniskus erniedrigt ist, beginnt die Desorption erst bei niedrigeren Drücken, wodurch es zur Ausbildung einer Hystereseschleife kommt. Beim Abriss der Flüssigkeitsmenisken zwischen den gegenüberliegenden Porenwänden überlagert sich die Desorptions- wieder mit der Adsorptionsisotherme. Die Lage dieses sprunghaften Anstieges der adsorbierten Gasmenge ist dabei abhängig vom Porendurchmesser.

Obwohl zahlreiche Faktoren den Verlauf der Hystereseschleife beeinflussen und nicht alle Faktoren komplett verstanden sind, können die Verläufe mit speziellen Porenstrukturen in Verbindung gebracht werden (Abbildung 5-25).²¹⁸ So repräsentiert die Typ H1-Hysterese den Isothermenverlauf in einem Porensystem mit enger Porenradienverteilung und zylindrischem Porensystem. Die Zweige der Adsorption und der Desorption sind nahezu komplett vertikal und parallel zueinander. Den anderen Extremfall stellt der Kurvenverlauf der Typ H4-Hysterese dar, indem sowohl der Adsorptions- als auch Desorptionszweig nahezu horizontal und parallel zueinander verlaufen. Dieser Hysteresenverlauf wird oft mit engen, schlitzartigen Porensystemen in Verbindung gebracht. Die Typ H2- und H3-Hysteresen können als Zwischenstufen zwischen diesen beiden Extremfällen betrachtet werden. Die Typ H2-Hysterese wurde in der Vergangenheit oftmals mit flaschenhalsartigen Poren in Verbindung gebracht, wobei diese Interpretation heutzutage als zu vereinfacht gilt und weitere Netzwerkeffekte in Betracht gezogen werden müssen. Diese Hysteresenart wird jedoch im Allgemeinen als Indiz für inhomogene Porensysteme angenommen. Der Hysteresenverlauf der H3-Hysterese zeigt keine maximale Adsorption bei großen relativen Drücken und wird mit plattenförmigen Poren in Verbindung gebracht.²¹⁹

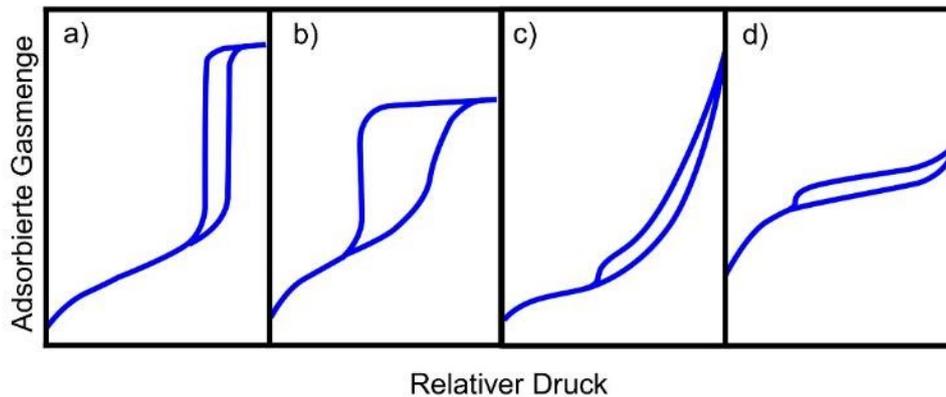


Abbildung 4-26: Arten von Hystereseschleifen nach IUPAC: a) H1 b) H2 c) H3 d) H4.

Für MCM-41-Material sind die Typ IV Isotherme, eine H1 Hystereseschleife und ein Kapillarkondensationsschritt bei einem Partialdruck von 0.41 charakteristisch, was einem effektiven Porendurchmesser von 3.32 nm entspricht.^{225,226}

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt dabei auf Grundlage der von Brunauer, Emmett und Teller vorgeschlagenen Theorie (BET-Methode). Diese Theorie geht ähnlich zur Langmuir'schen Adsorptionsisotherme von der Adsorption einer Monolage für niedrige Drücke aus. Jedoch berücksichtigt die BET-Theorie zudem, dass bei hohem Druck Mehrschichtenadsorption stattfinden kann. Dabei dient jedes der in der ersten Schicht adsorbierten Teilchen als möglicher Adsorptionsplatz eines nächsten Teilchens. Die Grundlage der Auswertung nach dieser Methode bildet die Gleichung 11.^{219,227}

$$V = \frac{V_{Mono} \cdot C \cdot p}{p_0 \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{mit } C \approx e^{\frac{(q_1 - q_2)}{RT}} \quad (\text{Gl. 11})$$

V : adsorbiertes Gasvolumen, V_{Mono} : adsorbiertes Gasvolumen einer Monolage, C : Konstante, p : Gleichgewichtsdruck, p_0 : Sättigungsdampfdruck, q_1 : Adsorptionswärme der Monoschicht, q_2 : Adsorptionswärme weiterer Schichten.

Durch Linearisierung der Gleichung wird die Form der allgemeinen Geradengleichung erhalten (Gl. 12).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{C - 1}{V_{Mono} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_{Mono} \cdot C} \quad (\text{Gl. 12})$$

Somit kann durch Auftragung von $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ gegen den relativen Druck $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ aus der Steigung der Geraden die Konstante C sowie das Gasvolumen der Monolage ermittelt werden. Mit der Kenntnis des Platzbedarfs eines Stickstoffmoleküls kann so schließlich die spezifische Oberfläche berechnet werden. Aus den ermittelten Adsorptionsisothermen können die Porenradienverteilungen auf Grundlage der Kelvin-Gleichung, unter der Annahme von zylindrischen Poren, ermittelt werden ((Gl. 13).^{223,224,218,228}

$$r_K = \frac{2\gamma V_M}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (\text{Gl. 13})$$

r_K : Kelvin-Radius, γ : Oberflächenspannung, V_M : molares Volumen (N_2), R : ideale Gaskonstante, T : Temperatur, p : Dampfdruck der gewölbten Oberfläche; p_0 : Dampfdruck der planaren Oberfläche.

Nach dem Einsetzen aller Konstanten kann der dem jeweiligen relativen Druck entsprechende Kelvin-Radius berechnet werden. Dieser Radius muss anschließend noch mit einem Korrekturfaktor für die Dicke der Adsorptionsschicht, die bei Druckminderung nach der Kapillarverdampfung nur allmählich aus den Poren entweicht, eingeführt werden. Zur Erstellung der Verteilungsfunktion muss anschließend das dem jeweiligen relativen Druck entsprechende kondensierte Volumen (V_K) unter Zuhilfenahme des idealen Gasgesetzes berechnet werden. Durch abschließende Differenzierung der Summenhäufigkeit von V_K gegen den korrigierten Radius erhält man die Häufigkeitsverteilung der Porenradien.

Da diese Methode jedoch generell zu einer systematischen Unterschätzung der echten Porengrößen führt, wurden die in dieser Arbeit ermittelten Porenradienverteilungen mittels nicht-lokaler Dichtefunktionaltheorie (NLDFT)-Rechnungen bestimmt.^{219,229,230,231,232}

Des Weiteren kann das Gesamtporenvolumen aus der adsorbierten Stickstoffmenge nahe dem relativen Druck von eins berechnet werden.²³³

4.2.4. Kleinwinkel-Röntgenstreuung

Mit Hilfe der Röntgenstreuung kann die Ordnung der mesoporösen Materialien bestimmt werden. Dabei wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung unter verschiedenen Winkeln bestrahlt und die Strahlungsintensität bei dem jeweiligen Bestrahlungswinkel detektiert. Da Röntgenstrahlen gemäß dem Welle-Teilchen-Dualismus an den Atomen gebeugt bzw. gestreut werden können, kann es bei bestimmten Anregungswinkeln zu dem Auftreten von konstruktiver Interferenz kommen, welche als Reflex im Diffraktogramm aufgezeichnet wird (Abbildung 4-27 a)). Die Grundlage dieser Analyseverfahren bildet, wie auch bei der Röntgendiffraktometrie, die Bragg-Gleichung (Gl. 14).²³⁴

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Gl. 14})$$

n : natürliche Zahl; λ : Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung;
 d : Netzebenenabstand; θ : Winkel der einfallenden Strahlung zur Netzebene.

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich bei gegebener Röntgenwellenlänge ein, bei einem bestimmten Beugungswinkel gemessener Reflex einem Netzebenenabstand zuordnen. So kann für jeden Reflex der Netzebenenabstand berechnet und jedem Netzebenenabstand eine Netzebene in Form eines Millerschen Indizes (hkl) zugeordnet werden. Auf diese Weise kann schließlich die Gitterkonstante a der kristallographischen Elementarzelle ermittelt werden (Abbildung 4-27 b)).

Da große Netzebenenabstände gemäß der Bragg-Gleichung kleine Streuwinkel zur Folge haben, müssen für die Untersuchung mesoporöser Materialien 2θ Winkel unter 5° aufgenommen werden. Weil jedoch konventionelle Pulverdiffraktometer Messungen nur bei 2θ Winkeln $> 5^\circ$ aufnehmen können, müssen alternative Methoden wie die der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) verwendet werden.⁹⁶

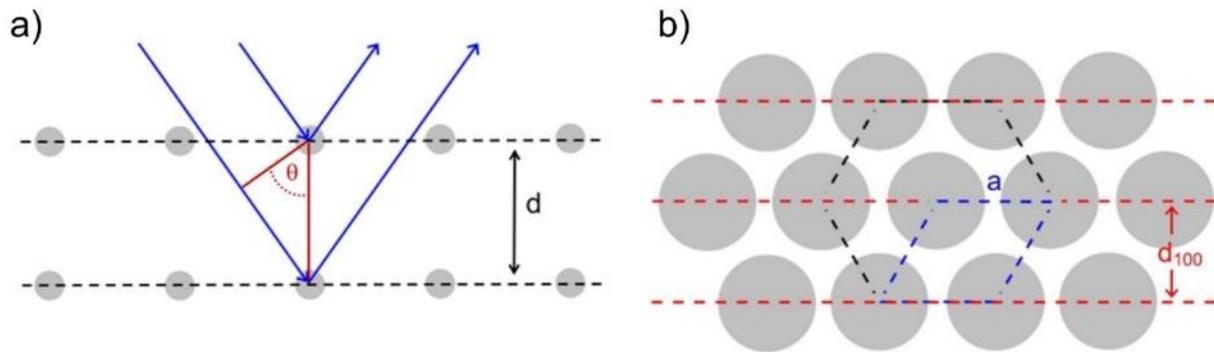


Abbildung 4-27: a) Schematische Darstellung der Röntgenbeugung am Kristallgitter, b) d_{100} -Netzebene und Gitterkonstante a eines hexagonal geordneten Porensystems.^{234,233}

Für das hexagonal geordnete MCM-41 werden auf diese Weise vier typische Beugungsreflexe gefunden, die den (100), (110), (200) und (210)-Ebenen zuzuordnen und charakteristisch für eine $P6mm$ -Symmetrie sind. Die (100)-Ebene besitzt einen typischen Beugungsreflex bei $2\theta = 2.69^\circ$ mit einem Netzebenenabstand von 4.30 nm. Zudem besitzen die $1/d$ Werte dieser vier Reflexe ein charakteristisches Verhältnis von $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$.⁹⁶

4.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Um weitere Informationen über die Morphologie der Materialien zu erhalten, wurden in dieser Arbeit Messungen an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Im Vergleich zur konventionellen Lichtmikroskopie bietet die Analyse einer Probe mittels elektronenmikroskopischen Verfahren eine deutlich bessere Auflösungsgrenze. Da die Auflösungsgrenze eines Mikroskops proportional zur Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist, wird mit herkömmlichen Lichtmikroskopen eine maximale Auflösungsgrenze von 200 nm erreicht. Ähnlich zu einem Lichtstrahl lassen sich auch Elektronenstrahlen durch Linsensysteme beugen und bündeln, besitzen jedoch weitaus kürzere Wellenlängen. Somit kann mit Elektronenstrahlen eine bessere Auflösungsgrenze erhalten werden, die heutzutage unterhalb von 1 nm liegt. Entsprechend der von de Broglie entwickelten Formel zum Welle-Teilchen-Dualismus hängt die Wellenlänge einer Materialwelle direkt vom Impuls des jeweiligen Teilchens ab (Gl. 15).^{235,236,237}

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{Gl. 15})$$

λ : Wellenlänge; h : Plancksches Wirkungsquantum; p : Impuls.

Da aus dieser Beziehung hervorgeht, dass sich die Wellenlänge und der Impuls des Teilchens antiproportional zueinander verhalten, muss für die Verwendung möglichst kurzer Wellenlängen ein großer Impuls erzeugt werden. Dieser Impuls wird im TEM über die Beschleunigungsspannung (U_A) gesteuert und steht mit der in Gleichung 16 gezeigten Abhängigkeit zur erzeugten Wellenlänge im Zusammenhang.²³⁶

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU_A}} \quad (\text{Gl. 16})$$

λ : Wellenlänge; h : Plancksches Wirkungsquantum; m : Masse eines Elektrons; e : Elementarladung;
 U_A : Beschleunigungsspannung.

Da die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen wurden, ergibt sich eine Wellenlänge von 2.7 pm. Die Erzeugung des Elektronenstrahls erfolgt durch die Emission eines auf eine Temperatur von 2700 K erhitzten Wolframfadens und anschließender Beschleunigung der Elektronen durch eine einstellbare Potentialdifferenz im Hochvakuum.

Mit Hilfe von magnetischen Linsen (Kondensorlinsen) kann dieser Elektronenstrahl anschließend fokussiert werden. Beim Kontakt der Elektronen mit den Atomen der Probe kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen. So können die beschleunigten Elektronen die Probenatome entweder ungehindert passieren oder sie werden am Kern bzw. an den Elektronen des Kerns gestreut. Während die unelastische Streuung an den Elektronen des Kerns mit einem Energieverlust und einer geringen Ablenkung von der Flugbahn verknüpft ist, wird die Energie bei der elastischen Streuung am Kern erhalten, aber der Elektronenstrahl stark abgelenkt (Abbildung 4-28).^{237,238}

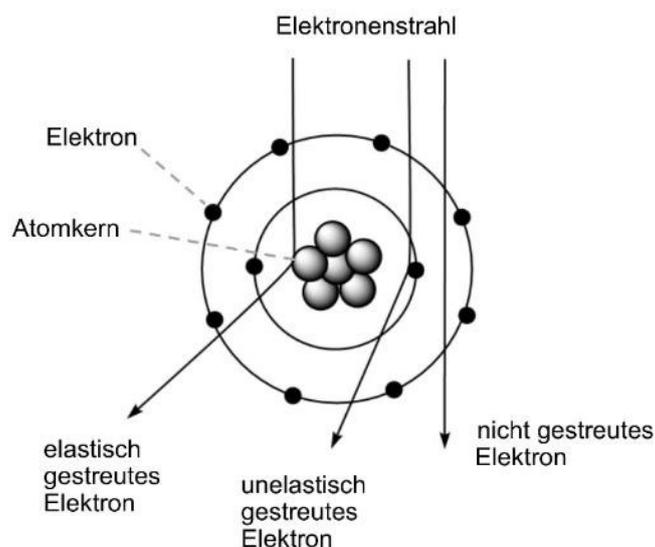


Abbildung 4-28: Streuungsarten des Elektronenstrahls am Atom.²³⁷

Von der Objektiv-Aperturblende werden anschließend die elastisch gestreuten Elektronen gefiltert, sodass nur die unelastisch gestreuten sowie die ungestreuten Elektronen passieren können. Diese Elektronen werden durch die Objektivlinse wieder zu einem Bildpunkt in der ersten Zwischenbildebene fokussiert. Durch die nachfolgende Zwischen- und Projektivlinse wird das so erhaltene Bild stark vergrößert und schließlich auf einem Leuchtschirm bzw. einem CCD-Sensor detektiert. Der schematische Aufbau eines TEM ist in Abbildung 4-29 gezeigt.²³⁹

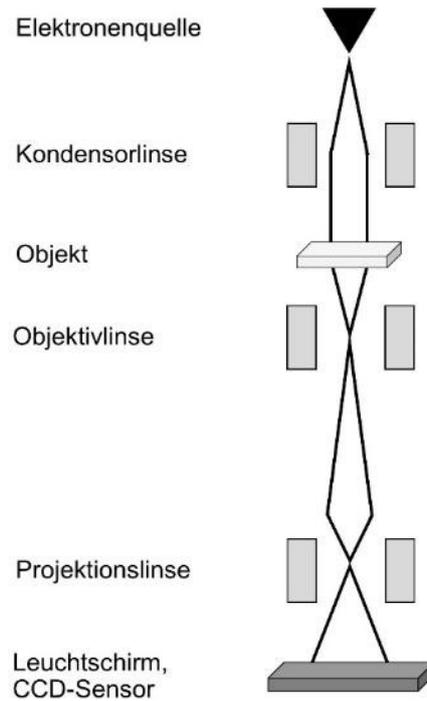


Abbildung 4-29: Schematischer Aufbau eines TEMs.²³⁹

In Abbildung 4-30 sind die TEM-Aufnahmen von kommerziell erhältlichem MCM-41 dargestellt. Dabei ist in a) die hexagonale Ordnung entlang der Porenkanäle und in b) senkrecht zu den Porenkanälen dargestellt. Neben der hohen Ordnung innerhalb der Partikel ist zudem zu erkennen, dass die Partikel des MCM-41 eine unregelmäßige Form und unterschiedliche Größen (b und d) besitzen. Außerdem können Hohlräume anhand der hell-schattierten Flächen (c) vermutet werden.

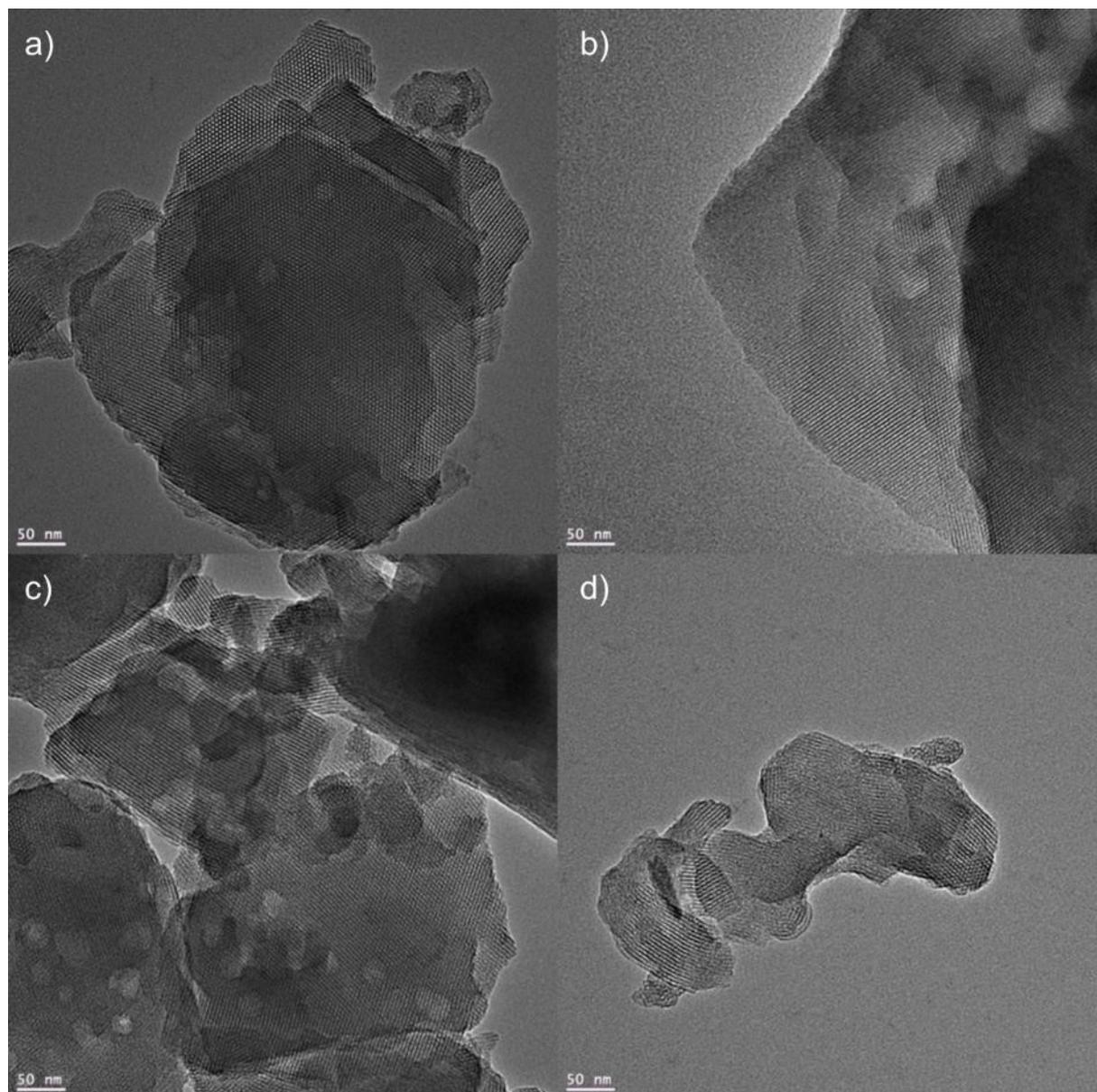


Abbildung 4-30: TEM-Aufnahmen von kommerziell erhältlichem MCM-41, a) Blickrichtung entlang der Porenkanäle, b) Blickrichtung senkrecht zu den Porenkanälen, c) Partikel mit Hohlräumen und d) Großaufnahme eines Partikels.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Funktionalisierung der Farbstoffe

5.1.1. Vorausgehende Überlegungen zur Nilrot-Funktionalisierung

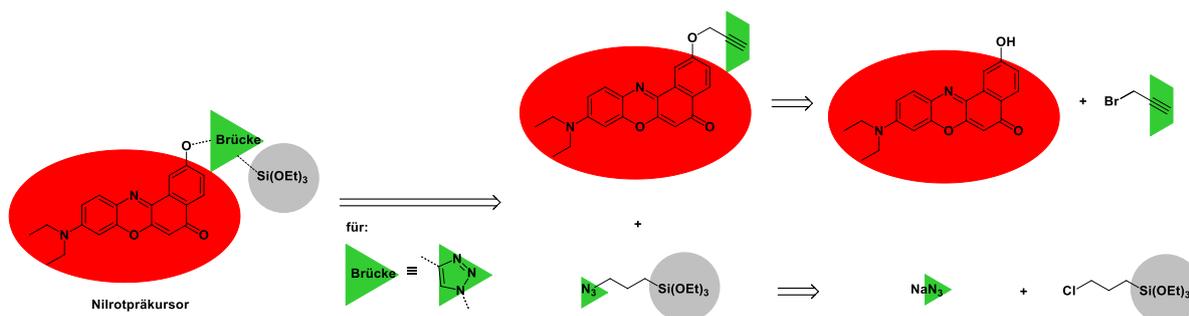
Basierend auf den Ergebnissen zur Synthese von Nilrot-funktionalisierten mesoporösen Hybridmaterialien in meiner Masterarbeit, sollte in dieser Arbeit die Darstellung eines optimierten Präkursormoleküls untersucht werden. So konnte während der Masterarbeit die Synthese eines harnstoffverbrückten, Triethoxysilyl-terminierten Nilrotmoleküls erfolgreich durchgeführt und der funktionalisierte Farbstoff in mesoporöse Silicate inkorporiert werden, jedoch zeigten sich dabei zwei Probleme die Potential für weitere Optimierungen boten.

Die Synthese des Nilrotpräkursormoleküls erfolgte über eine vierstufige Synthese, welche nur mit einer Gesamtausbeute über alle Schritte von < 1 % durchgeführt werden konnte. Zudem konnten diese Präkusormoleküle zwar in mesoporöse Silicate inkorporiert werden, jedoch zeigten die erhaltenen Hybridmaterialien keine Fluoreszenz. Dies wurde auf zu hohe Farbstoffbeladungen der Hybridmaterialien zurückgeführt, wodurch die Nilrotmoleküle, ähnlich ihrem Verhalten im Festkörper, eine Selbstlöschung der Fluoreszenz zeigen.

Aus diesen Gründen sollten, um einen größeren Abstand der Farbstoffmoleküle sicherzustellen, Hybridmaterialien mit geringerer Farbstoffbeladung hergestellt werden. Dadurch konnte die anfänglich, zur strukturellen Ordnung der Moleküle im Hybridmaterial eingebrachte Harnstoffbrücke ersetzt werden und ein alternativer Zugang zum Triethoxysilyl-funktionalisierten Nilrotpräkursormolekül mit optimierten Ausbeuten untersucht werden.

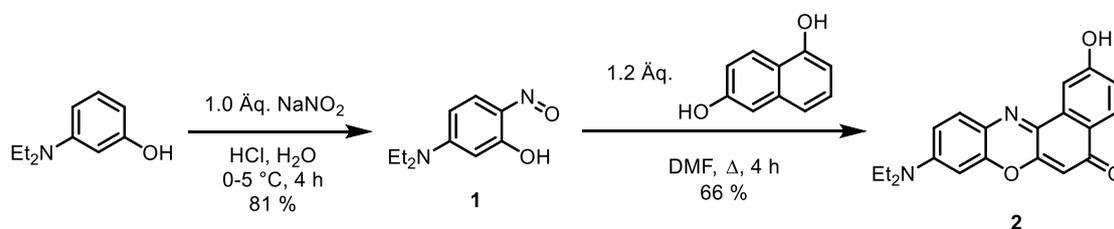
5.1.1.1. Synthese des Nilrotpräkursors

Einen alternativen Zugang zum Triethoxysilyl-funktionalisierten Nilrotpräkursormolekül bietet die Verwendung einer Triazol-Brücke, welche durch eine CuAAC eingeführt werden kann. Dies ist besonders vorteilhaft, da die CuAAC meist in guten Ausbeuten verläuft und nahezu keine Nebenprodukte liefert. Aus diesem Grund wurde eine retrosynthetische Analyse des Triazol-verbrückten, Triethoxysilyl-terminierten Nilrotpräkursors durchgeführt (Schema 5-1). Dabei konnte ein Alkin-terminiertes Nilrotmolekül und ein Azid-funktionalisiertes Triethoxysilyl-terminiertes Molekül als geeignete Edukte für die CuAAC identifiziert werden, da diese aus dem 2-hydroxy-funktionalisierten Nilrot bzw. aus dem kommerziell erhältlichen (3-Chlorpropyl)triethoxysilan dargestellt werden können.



Schema 5-1: Retrosynthetische Zerlegung des Triazol-verbrückten Nilrotpräkursors.

Basierend auf literaturbekannten zweistufigen Synthesen des 2-Hydroxy-Nilrots **2** konnte zunächst durch die Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Natriumnitrit und Salzsäure das 5-Diethylamino-2-nitrosophenol (**1**) in einer Ausbeute von 81 % erhalten werden. Dieses wurde anschließend durch die Reaktion mit 1,6-Dihydroxynaphthalen bei 155 °C in das gewünschte, in 2-Position hydroxysubstituierte Nilrotderivat **2** mit einer moderaten Ausbeute von 66 % überführt.^{64,240}

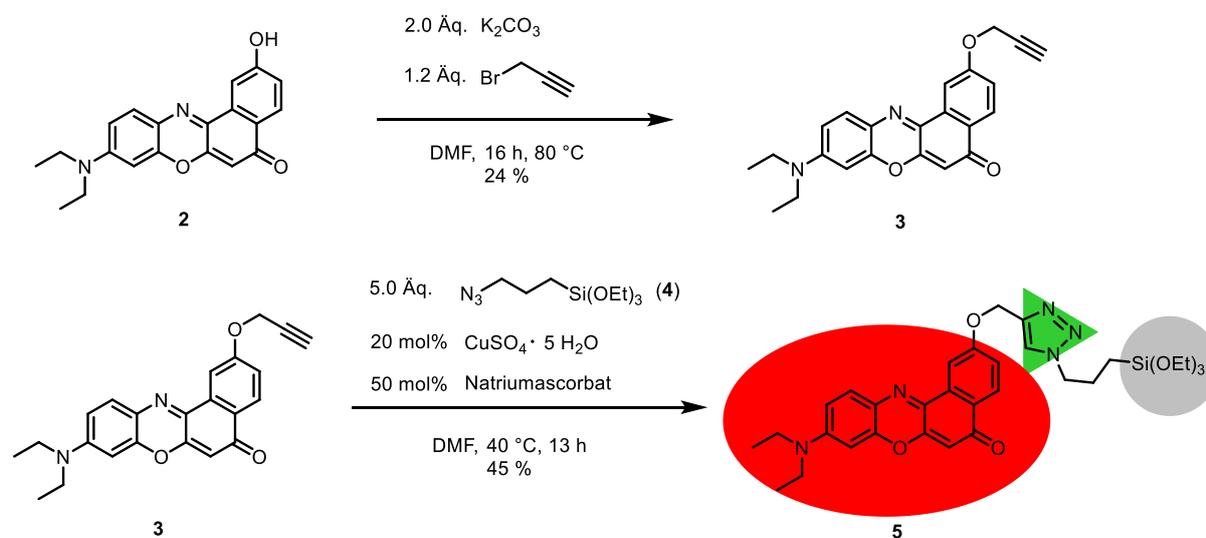


Schema 5-2: Synthese des 2-Hydroxy-Nilrots **2**.

Durch eine anschließende Williamson-Ethersynthese wurde das Phenol-Derivat **2** in einer Ausbeute von 24 % in den Propargylether **3** überführt.²⁴¹ Nach abschließender CuAAC des Alkins **3** mit (3-Azidopropyl)triethoxysilan (**4**) konnte die terminale Triethoxysilylgruppe in einer Ausbeute von 45 % eingeführt werden.

Dabei gestaltete sich die Aufreinigung des Triethoxysilyl-terminierten Produktes **5** schwierig, da die säulenchromatographische Reinigung zu Ausbeuteverlusten führte, was auf Kondensationsreaktionen des Triethoxysilyl-Restes mit den Silanolgruppen des Kieselgels zurückgeführt werden kann. Auch die Verwendung unpolarer stationärer Phasen resultierte in keiner Ausbeutesteigerung, da auch diese Materialien noch einen großen Anteil unsubstituierter Silanolgruppen aufweisen. Ebenso verliefen Reinigungsversuche mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid sowie verschiedene Kristallisationsversuche erfolglos.

Jedoch konnten wie im folgenden Kapitel dargestellt, ausreichend reine Substanzen hergestellt und für die Synthese der Hybridmaterialien eingesetzt werden.



Schema 5-3: Synthese des Alkin-terminierten Nilrotderivats **3** (oben) und anschließende CuAAC zum Präkursormolekül **5** (unten).

5.1.1.2. Strukturaufklärung des Nitropräkursors **5**

Anhand der in Abbildung 5-1 gezeigten, überlagerten und im hohen Feld vergrößerten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Nitropräkursors **5** und des Edukts 3-Azidopropyltriethoxysilan (**4**) ist zu erkennen, dass die Triethoxysilylgruppe ausschließlich an das Präkursormaterial **5** gebunden vorliegt und keine weiteren unsubstituierten Triethoxysilyl-Reste im Präkursormaterial vorhanden waren. Aus diesem Grund wurde die nicht elementaranalysenreine Substanz in den Synthesen der Hybridmaterialien eingesetzt, da in diesen eine kovalente Anbindung lediglich über die Triethoxysilylgruppe möglich ist und etwaige Verunreinigungen bei der abschließenden Reinigung der Endprodukte durch mehrmalige Extraktion in angesäuertem Ethanol entfernt werden sollten.

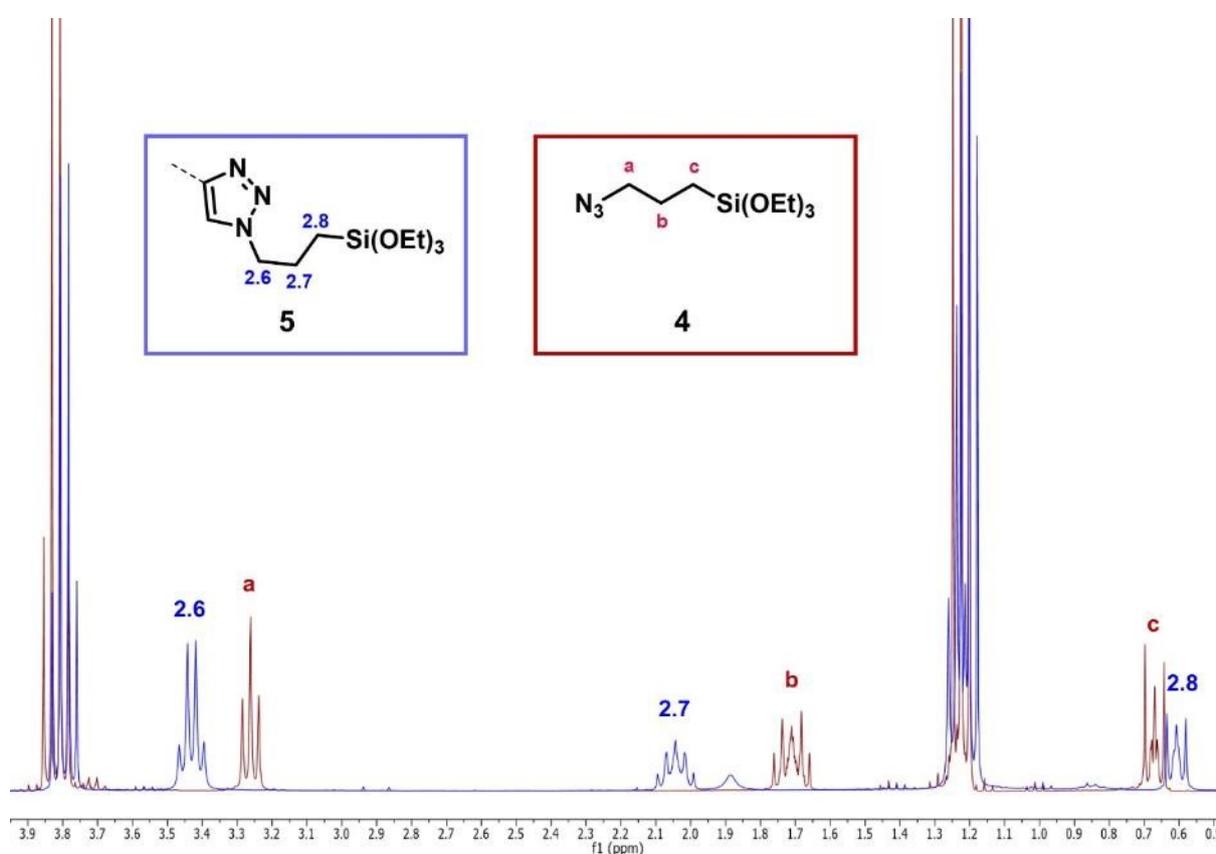


Abbildung 5-1: Im hohen Feld vergrößerte und überlagerte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Präkursormoleküls **5** und des 3-Azidopropyltriethoxysilans (**4**) (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K).

Anhand des in Abbildung 5-2 dargestellten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Präkursormoleküls **5** ist eine vollständige Strukturanalyse möglich. So zeigen die aromatischen Protonen, Signale im Bereich von δ 6.30 bis 8.23. Mit Hilfe der Kopplungskonstanten sowie eines $^1\text{H},^1\text{H-COSY}$ -Spektrums ist eine eindeutige Zuordnung der Protonen möglich. Das Proton in 4-Position des Nitro-Gerüsts zeigt die größte Tieffeldverschiebung und koppelt mit dem Proton 3 bei δ 7.23 über eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.7 Hz (Nummerierung in Abbildung 5-2 enthalten). Dieses zeigt wiederum eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 2.5 Hz mit dem Proton 1 das ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.18 erzeugt. Ebenso ist eine Zuordnung der Protonen 8, 10 und 11 anhand ihrer Kopplungskonstanten möglich. Das Signal bei δ 6.66 ist dem Proton 10 zuzuordnen, da es eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 2.7 Hz zum Proton 8 bei δ 6.45

sowie eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 9.1 Hz zu dem Proton 11 bei δ 7.60 zeigt. Das Proton 6, welches keine weiteren Protonen in der Nachbarschaft besitzt, erscheint als Singulett bei δ 6.30. Das einzelne Proton des Triazolrings erzeugt ein Singulett bei δ 7.69. Das Singulett bei δ 5.42 ist der CH_2 -Gruppe zuzuordnen, die das Nilrot-Grundgerüst und das Triazol verbindet. Die Signale der Protonen des Propyllinkers sowie der Ethylgruppen liegen im höheren Feld. Die Signale der Methylgruppen der Ethylamin- sowie der Ethoxy-Reste überlagern sich im Bereich von δ 1.16 – 1.30 und bilden ein Multipllett. Die CH_2 -Gruppen der beiden Ethyl-Reste spalten aufgrund der drei benachbarten Protonen der Methylgruppe in ein Quartett auf. Das Signal der Methylengruppe des Ethylamin-Restes liegt bei δ 3.47 und das Signal der CH_2 -Gruppen der Ethoxysubstituenten ist bei einer Verschiebung von δ 3.80 zu finden. Die Signale des Propyllinkers liegen bei δ 0.61, 2.05 sowie 4.39 und spalten in ein Triplett, ein Quintett und ein weiteres Triplett auf. Dabei ist das Quintett also das Signal bei δ 2.05 der mittleren Methylengruppe des Propyllinkers zuzuordnen, da dies vier Protonen in der Nachbarschaft besitzt, die zu einer Multiplizität des Signals von fünf führen. Die an den Triazolring gebundene CH_2 -Gruppe wird entschirmt und zeigt ein Triplett bei δ 4.39. Das verbleibende Triplett bei δ 0.61 ist der an das Silizium gebundenen Methylengruppe zuzuordnen.

Die Integrale aller Signale stimmen dabei mit der Theorie überein und weisen für die aromatischen Protonen jeweils eine Intensität von 1 und für die Methylenprotonen des Propyllinkers sowie der CH_2 -Brücke zwischen Nilrot und Triazol eine Intensität von jeweils 2 auf. Die Protonen des Diethylamin-Restes zeigen Intensitäten von 4 bzw. 6 und die der Triethoxysilylgruppe weisen Intensitäten von 6 bzw. 9 auf, die den Methylen- und Methylgruppen zuzuordnen sind.

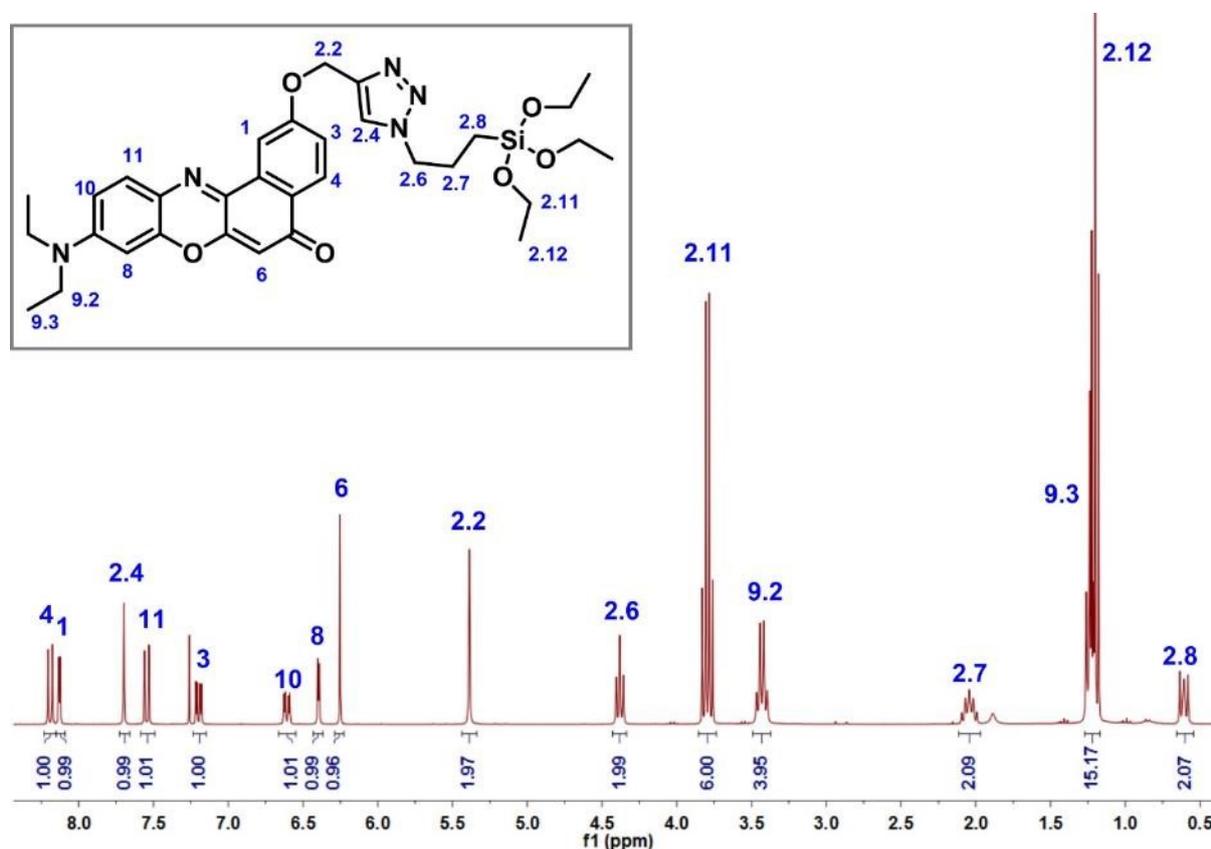


Abbildung 5-2: ^1H -NMR-Spektrum des Präkursormoleküls **5** (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K).

5.1.1.3. Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchung des Nilrotpräkursors **5**

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese des Nilrotpräkursormoleküls **5** wurden dessen spektroskopische Eigenschaften untersucht. Beim Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren des unsubstituierten Nilrots und des Nilrotpräkursors **5** gelöst in 1,4-Dioxan ist keine signifikante Änderung der Spektren zu erkennen (Abbildung 5-3). Die Absorptionsbanden sind in beiden Fällen relativ breit und zeigen wie auch die Emissionsspektren einen gleichen Verlauf. Dabei ist sowohl für den Präkursor als auch für das freie Nilrot eine Emission bei 580 nm mit einer leichten Schulter bei 626 nm zu erkennen.

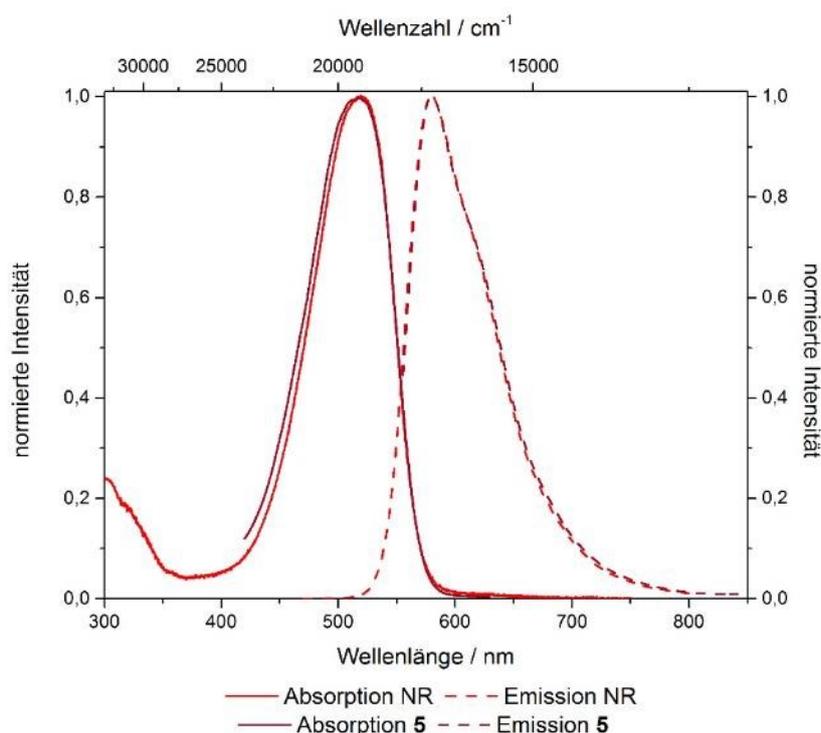


Abbildung 5-3: Absorptions- und Emissionsspektren des unfunktionalisierten Nilrots ($\text{OD} < 0.1$, $\lambda_{\text{Anregung}} = 460 \text{ nm}$) und des Nilrotpräkursors **5** ($c = 8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{Anregung}} = 517 \text{ nm}$) in 1,4-Dioxan.^{60,61}

Zudem konnte der Erhalt des solvatochromen Verhaltens des funktionalisierten Nilrots nachgewiesen werden, was im Einklang mit der Theorie steht, da das eigentliche π -System des Farbstoffs nicht verändert wurde. Jedoch zeigt der Präkursor **5** im Vergleich zum freien Nilrot vor allem bei unpolaren Lösemitteln wie Diethylether eine hypsochrome Verschiebung der Anregungs- und Emissionsmaxima. Für polare Lösemittel kann hingegen keine signifikante Verschiebung der Maxima festgestellt werden (Abbildung 5-4).

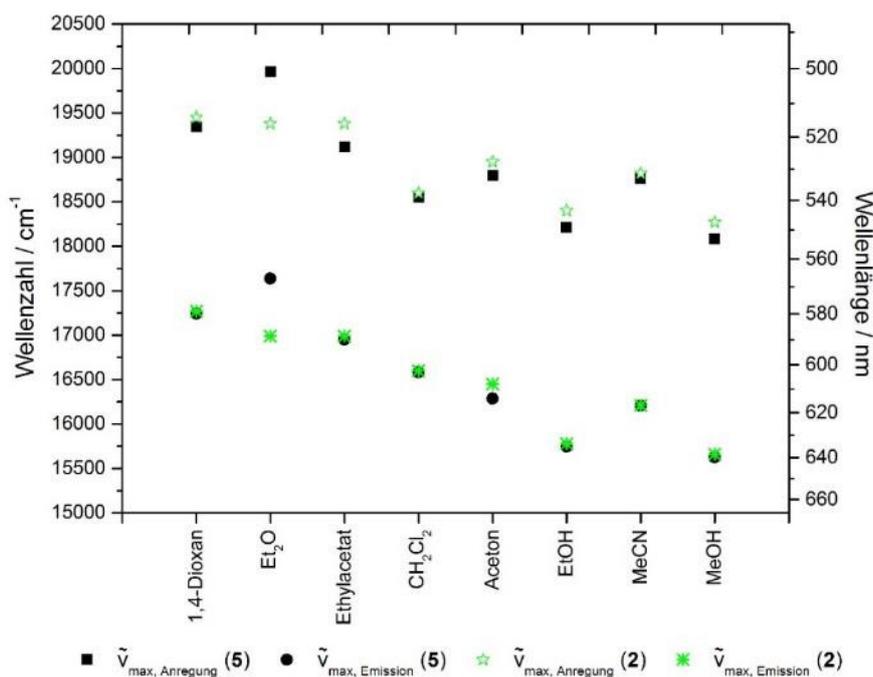


Abbildung 5-4: Solvatochromie von NROH (**2**) und des Nitropräkursors (**5**, OD < 0.1 Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 700 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540 \text{ nm}$).

Die Absorptionsmaxima des Präkursors liegen in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel in einem Bereich von 490 - 550 nm, was einem Energieunterschied von 2200 cm^{-1} entspricht (Abbildung 5-5). Dabei ist mit steigender Lösemittelpolarität eine zunehmende Verschiebung der Maxima zu längeren Wellenlängen hin (bathochrome Verschiebung) zu beobachten. Ein solches Verhalten des Einflusses der Lösemittelpolarität auf die Position, Form und Intensität der Absorptionsbanden wurde von Hantzsch unter dem Begriff der Solvatochromie beschrieben.²⁴²

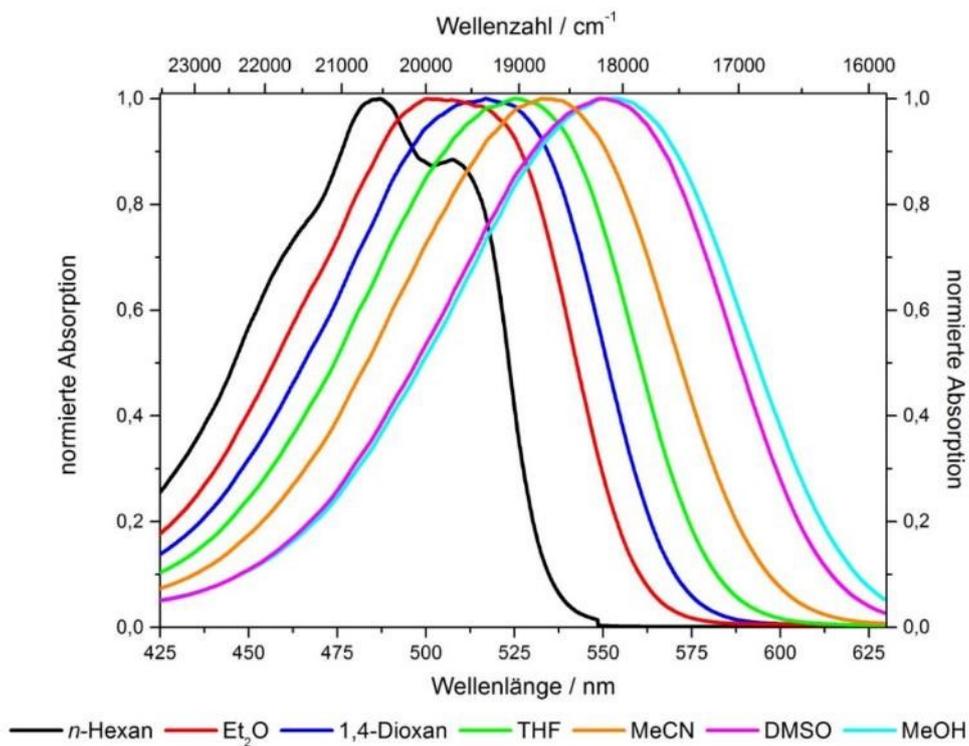


Abbildung 5-5: UV/Vis-Spektrum des Nitropräkursors **5** in ausgewählten Lösemitteln (OD < 0.1).

Ähnlich zur Absorption weisen auch die Fluoreszenzspektren ein lösemittelabhängiges Emissionsmaximum auf. So zeigt der Präkursor **5** in n -Hexan eine Emission bei 530 nm, wohingegen im polaren Methanol ein Emissionsmaximum bei 640 nm gefunden wird (Abbildung 5-6). Dies entspricht einem Energieunterschied von 3200 cm^{-1} .

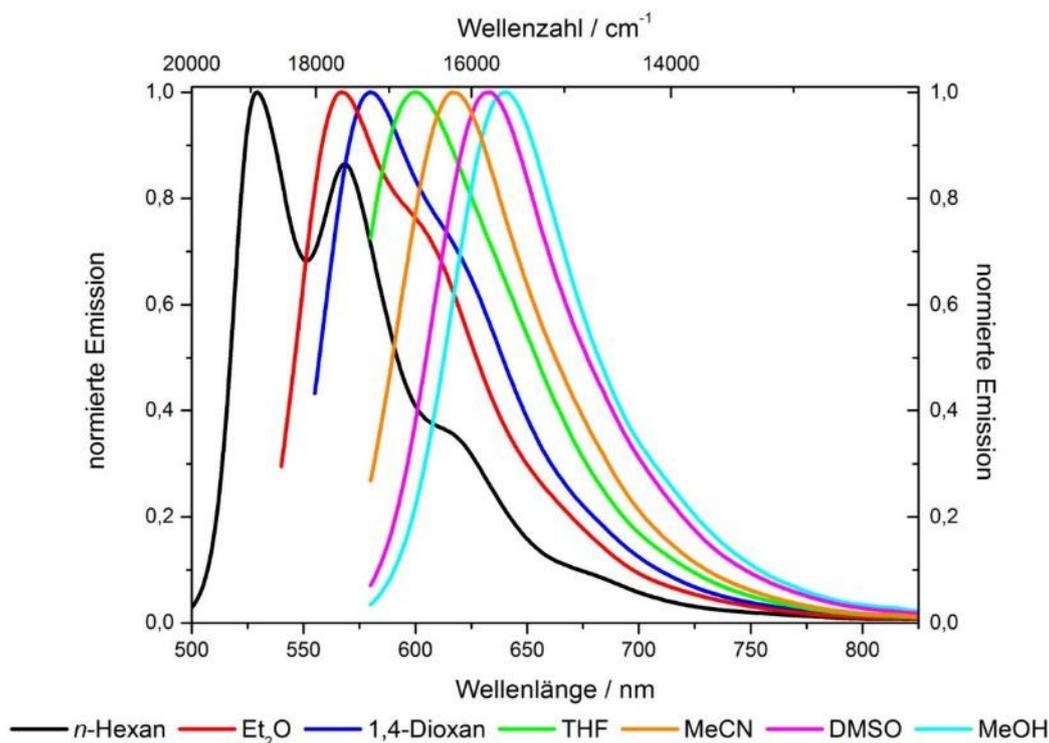


Abbildung 5-6: Emissionsspektren des Nitropräkursors **5** in ausgewählten Lösemitteln (OD < 0.1, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540 \text{ nm}$).

Eine ausführliche Übersicht der Absorptions- und Emissionsmaxima in verschiedenen Lösemitteln ist in Tabelle 5-1 zusammengefasst (zugehörige Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abbildung 8-1 und Abbildung 8-2 im Anhang dargestellt). Die Stokes-Verschiebungen des Präkursormoleküls liegen im Bereich von etwa 1600 bis 2500 cm^{-1} , wobei für polare Lösemittel generell eine größere Stokes-Verschiebung gefunden werden kann. Ein solches solvatochromes Verhalten kann durch die unterschiedliche Stabilisierung des angeregten Zustands des Farbstoffs in den verschiedenen Lösemitteln erklärt werden. Dabei kann zwischen einer positiven Solvatochromie, in der mit steigender Lösemittelpolarität eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima gefunden werden kann und der negativen Solvatochromie, in der mit steigender Lösemittelpolarität eine hypsochrome Verschiebung zu erkennen ist, unterschieden werden.

Tabelle 5-1: Übersicht der Absorptions- und Emissionsmaxima von 5 in verschiedenen Lösemitteln.

Lösemittel	$\lambda_{\text{max, Absorption}}$ / nm	$\lambda_{\text{max, Emission}}$ / nm	Stokes- verschiebung / cm^{-1}	Konzentration / M
<i>n</i> -Hexan	487	529	1600	OD < 0.06 ^a
<i>i</i> -Pr ₂ O	500	561	2200	$2 \cdot 10^{-6}$
Et ₂ O	501	567	2300	$2 \cdot 10^{-6}$
1,4-Dioxan	517	580	2100	$8 \cdot 10^{-7}$
EtOAc	522	591	2200	$2 \cdot 10^{-6}$
THF	525	600	2400	$2 \cdot 10^{-6}$
Aceton	532	614	2500	$8 \cdot 10^{-7}$
MeCN	533	616	2500	$8 \cdot 10^{-7}$
DCE	536	605	2100	$8 \cdot 10^{-7}$
CH ₂ Cl ₂	539	603	2000	$8 \cdot 10^{-7}$
CHCl ₃	540	599	1800	$8 \cdot 10^{-7}$
DMSO	550	632	2400	$8 \cdot 10^{-7}$
EtOH	549	635	2500	$8 \cdot 10^{-7}$
MeOH	553	640	2500	$8 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O	600 ^b	662	1500	OD < 0.01 ^a

^a Aufgrund der schlechten Löslichkeiten konnten keine homogenen Lösungen des Präkursors in *n*-Hexan und Wasser erhalten werden, weshalb keine Konzentration angegeben werden können,

^b Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Wasser konnte kein Absorptionsspektrum des Präkursors in Wasser aufgenommen werden. Die hier angegebene Wellenlänge entspricht dem Maximum des Anregungsspektrums.

Typischerweise zeigen polare Verbindungen eine positive Solvatochromie, da sie bei Anregung vom Grundzustand (S_0) in den ersten angeregten Zustand (S_1) eine signifikante Änderung ihres Dipolmoments erfahren (Abbildung 5-7, (a)).²¹⁵ Diese Veränderung des Dipolmoments führt zu einer Umorientierung der umgebenden Solvensmoleküle (Abbildung 5-7, (b)). Da die Anregung des Fluorophors schneller erfolgt als die Reorganisation der Lösemittelmoleküle, die Lebensdauer des angeregten Zustands jedoch groß genug ist, um eine Umorganisation der Solvensmoleküle zu ermöglichen, erfolgt eine Stabilisierung des angeregten Zustands, bevor die Emission stattfindet (Abbildung 5-7, (c)). Dieser, durch die umorganisierten Solvensmoleküle stabilisierte, angeregte Zustand strahlt bei der nachfolgenden Relaxation in den Grundzustand somit weniger Energie ab als zur Anregung benötigt wurde. Nach erneuter Reorganisation der Solvensmoleküle im Grundzustand wird dieser abschließend stabilisiert (Abbildung 5-7, (d)).

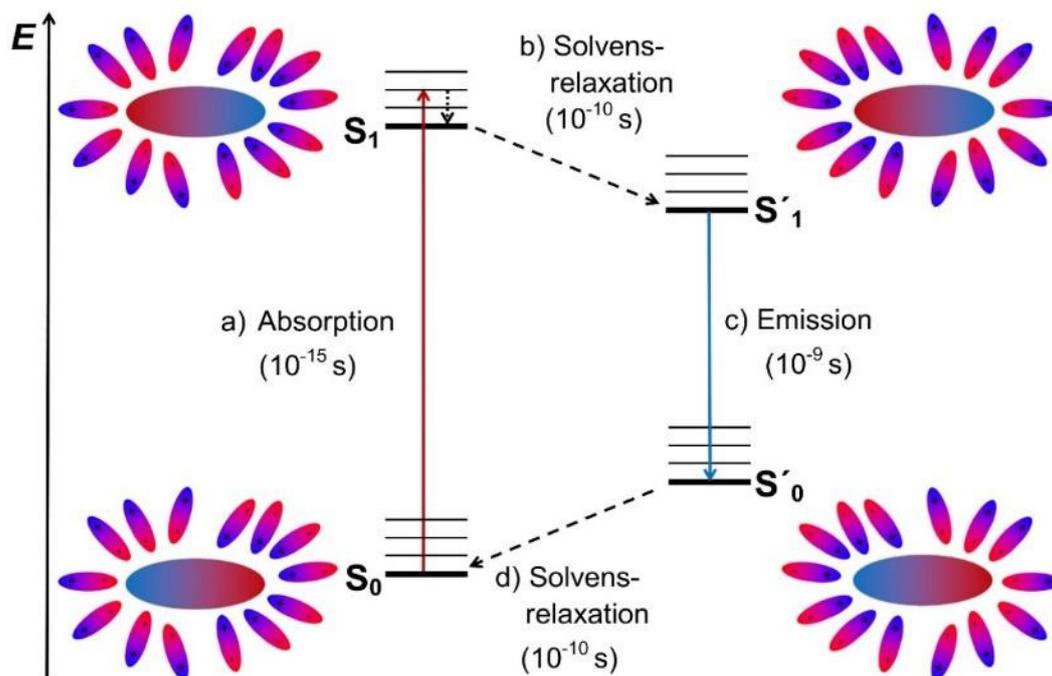


Abbildung 5-7: Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der positiven Solvatochromie. a) Anregung des Fluorophors aus dem Grundzustand, b) Stabilisierung des angeregten Zustands durch Reorganisation des Lösemittels, c) Emission aus dem stabilisierten angeregten Zustand, d) Stabilisierung des Grundzustands durch Reorganisation des Lösemittels.

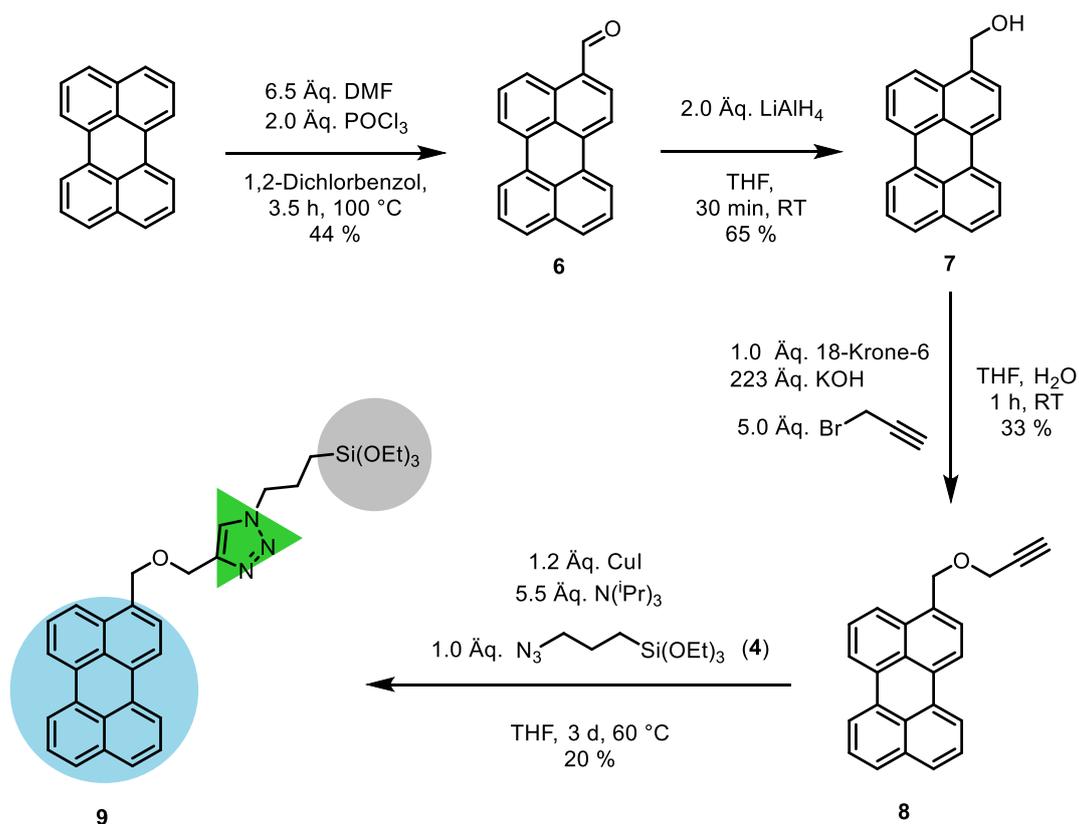
Die Stokes-Verschiebung entspricht somit dem Energieunterschied zwischen dem nicht-stabilisierten angeregten S_1 -Zustand und dem stabilisierten angeregten Zustand (S'_1). Da unpolare Lösemittel nur geringfügig zu einer Stabilisierung des angeregten Zustandes beitragen können, ist somit die um 1000 cm^{-1} kleinere Stokes-Verschiebung des Präkursors in *n*-Hexan im Vergleich zum Präkursor gelöst in Methanol, zu erklären. Ebenso zeigen Moleküle, die bei Anregung keine signifikante Änderung ihres Dipolmoments aufweisen, kein lösemittelabhängiges Absorptions- und Emissionsverhalten.

Zur Beschreibung der Lösemittelleffekte können verschiedene Modelle herangezogen werden. So wird beispielsweise in der Methode nach Lippert-Mataga der Farbstoff als Dipol in einem kontinuierlichen Medium mit einheitlicher Dielektrizitätskonstante angenommen.^{243,244} Jedoch werden durch diese Annahme andere Faktoren wie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht betrachtet. Da aber solche Wechselwirkungen zum Teil erheblichen Einfluss auf die Lösemittelpolarität haben, können diese Modelle nicht generell für alle Fluorophore und Lösemittel angewandt werden.²¹⁵ So zeigt auch der Präkursor **5** keine zufriedenstellende Korrelation der Lösemittelpolarität nach Lippert-Mataga mit der jeweiligen Stokes-Verschiebung.

5.1.2. Perylen

5.1.2.1. Synthese des Perylenpräkursors **9**

Zur kovalenten Anbindung des Perylens an die Silicamaterialien sollte der blau-fluoreszierende Farbstoff analog zu der vorausgegangenen Synthese des Nitropräkursors, funktionalisiert werden. Dazu wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Shen et al. ausgehend vom unsubstituierten Perylen eine Vilsmeier-Haack-Formylierung durchgeführt und so das 3-Formylperylen (**6**) erhalten.²⁴⁵ Im Anschluss konnte, das 3-Hydroxymethylperylen (**7**) durch Reduktion von **6** mit Lithiumaluminiumhydrid in einer Ausbeute von 65 % erhalten werden. Durch die Reaktion des 3-Hydroxymethylperylens (**7**) mit Propargylbromid wurde das Alkin-funktionalisierte Perylenderivat **8** dargestellt. In einem ersten Syntheseansatz wurde entsprechend der Vorschrift von Murthy et al. versucht, den gewünschten (Perylen-3-ylmethyl)propargylether durch Reaktion mit Natriumhydrid und Propargylbromid zu erhalten.²⁴⁶ Jedoch konnte der Ether auf diese Weise nur in geringen Ausbeuten isoliert werden. Aus diesem Grund wurde ein alternativer Weg der Deprotonierung des Perylen-Alkohols **7** nach Korshun et al. mittels Kaliumhydroxid und unter Zusatz von 18-Krone-6 gewählt.²⁴⁷ Durch die abschließende CuAAC-Reaktion des (Perylen-3-ylmethyl)propargylethers (**8**) mit 3-Azidopropyltriethoxysilan (**4**) in Anwesenheit von Cu(I) konnte der Präkursor **9** erhalten werden (Schema 5-4).



Schema 5-4: Synthese des Triethoxysilyl-funktionalisierten Perylens **9**.

5.1.2.2. Strukturaufklärung des Perylenpräkursors **9**

Für den Perylenpräkursor **9** konnte eine eindeutige Charakterisierung mit Hilfe von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden erfolgen. Zusätzlich konnte der Präkursor **9** als elementaranalysenreine Substanz erhalten werden. Anhand des in Abbildung 5-8 gezeigten ^1H -NMR-Spektrums ist eine eindeutige Zuordnung der Signale zur Struktur des Präkursormoleküls **9** möglich.

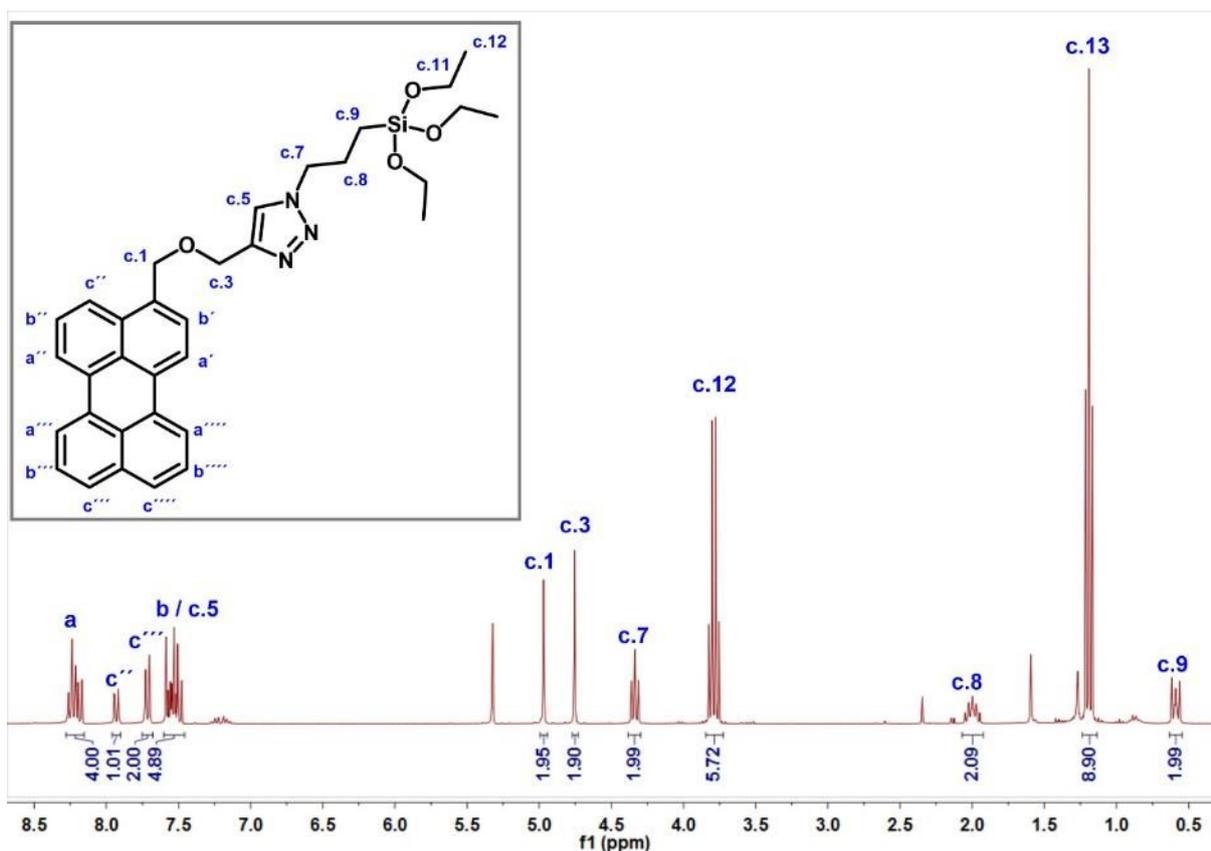


Abbildung 5-8: ^1H -NMR-Spektrum des Präkursors **9** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K).

Die am stärksten abgeschirmten Protonen zeigen ein Signal bei δ 0.58 und sind der am Silizium gebundenen Methylengruppe zuzuordnen. Die beiden anderen Signale der Protonen der CH_2 -Gruppen des Propyllinkers liegen bei δ 1.99 bzw. 4.33, wobei die direkt am Stickstoffatom des Triazolrings gebundene Methylengruppe am stärksten zu tiefem Feld hin verschoben ist und aufgrund der Kopplung zur benachbarten CH_2 -Gruppe, zu einem Triplet aufspaltet. Die Protonen c.8 zeigen aufgrund der Kopplungen zu den Protonen der beiden benachbarten CH_2 -Gruppen ein Multiplett bei δ 1.99. Die Signale der Ethylgruppen des Triethoxysilylsubstituenten erzeugen ein Triplet bei δ 1.18 sowie ein Quartett bei δ 3.78, welche den Protonen der Methylgruppen bzw. der Methylengruppen zuzuordnen sind. Sie koppeln über eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7.0 Hz miteinander. Die Singulets bei δ 4.75 und 4.97 sind den Protonen c.3 sowie c.1 zuzuordnen, die keine weiteren Protonen in der direkten Nachbarschaft aufweisen. Dabei kann das Signal bei δ 4.97 dem Proton c.1 zugeordnet werden, da dies im Vergleich zum Alkin-terminierten Perylenderivat **8** die gleiche Verschiebung besitzt, wohingegen das Signal des Protons in c.3-Position des Alkin-terminierten Perylenderivats **8** bei δ 4.26 liegt und somit um $\Delta\delta$ 0.49 zu hohem Feld hin verschoben wird.

Mit Hilfe eines $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums ist eine eindeutige Zuordnung der Signale der aromatischen Protonen im Bereich von δ 7.54 bis 8.23 möglich (Abbildung 5-9). So koppelt das Multiplett bei δ 8.23 lediglich mit dem Multiplett bei δ 7.54 und zeigt eine Intensität von 4 Protonen. Dieses Multiplett ist somit den Protonen a zuzuordnen. Das Signal bei δ 7.54 weist hingegen eine Kopplung mit allen anderen aromatischen Protonen und eine Intensität von 5 Protonen auf. Somit können die Protonen b sowie das aromatische Proton des Triazolrings c.5 diesem Multiplett zugeordnet werden. Die Signale bei δ 7.71 sowie 7.93 koppeln mit dem Multiplett bei δ 7.54. Dabei zeigt das Signal bei δ 7.71 eine Intensität von 2 Protonen und ist den Protonen c'' sowie c''' und das Signal bei δ 7.93 dem Proton c' zuzuordnen.

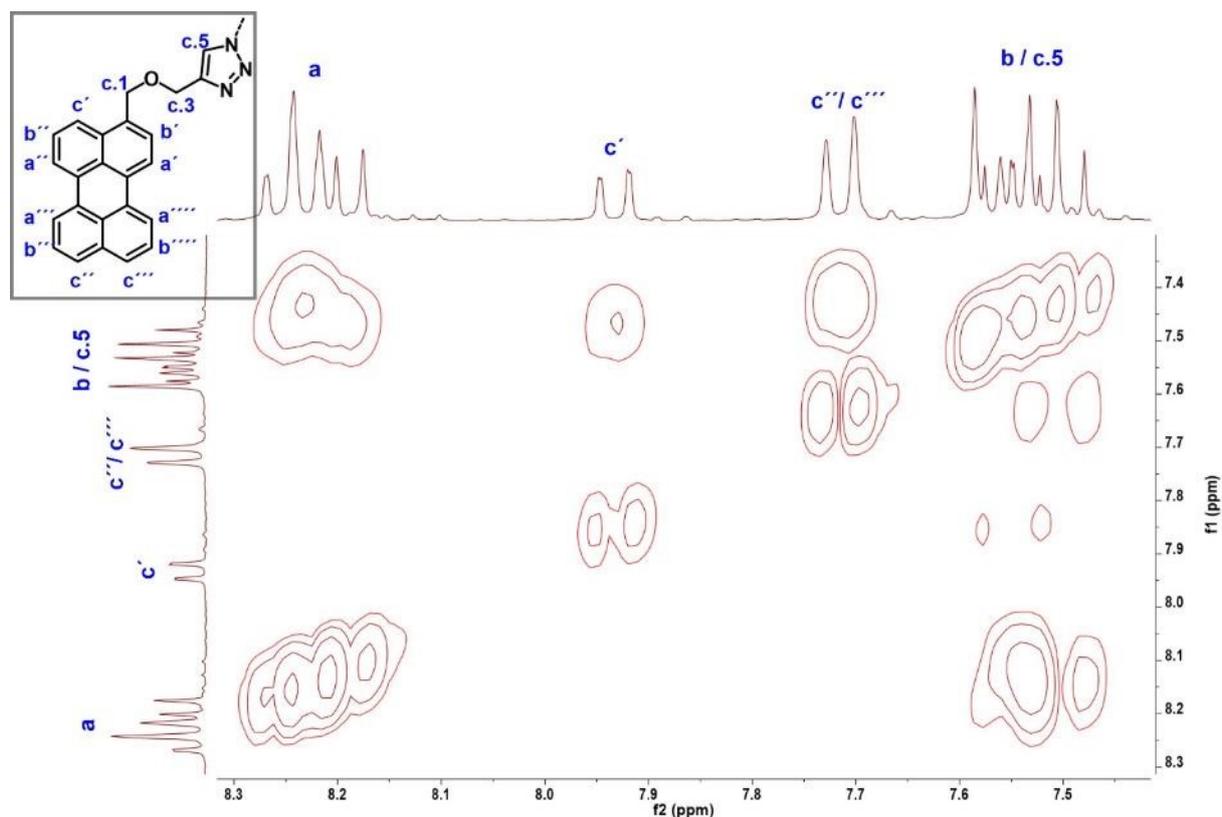


Abbildung 5-9: Vergrößerter Ausschnitt des Tieffeldes des $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums vom Perylenpräkursormolekül **9** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K).

5.1.2.3. Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchung des Perylenpräkursors **9**

Beim Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren des freien Perylens und des Propargyl-funktionalisierten Perylens **8** in Ethanol ist eine bathochrome Verschiebung der Spektren um ca. 300 cm^{-1} zu erkennen (Abbildung 5-10). Dieses Verhalten kann durch die Einführung des Propargylethers in der Benzyloposition des Perylens erklärt werden.

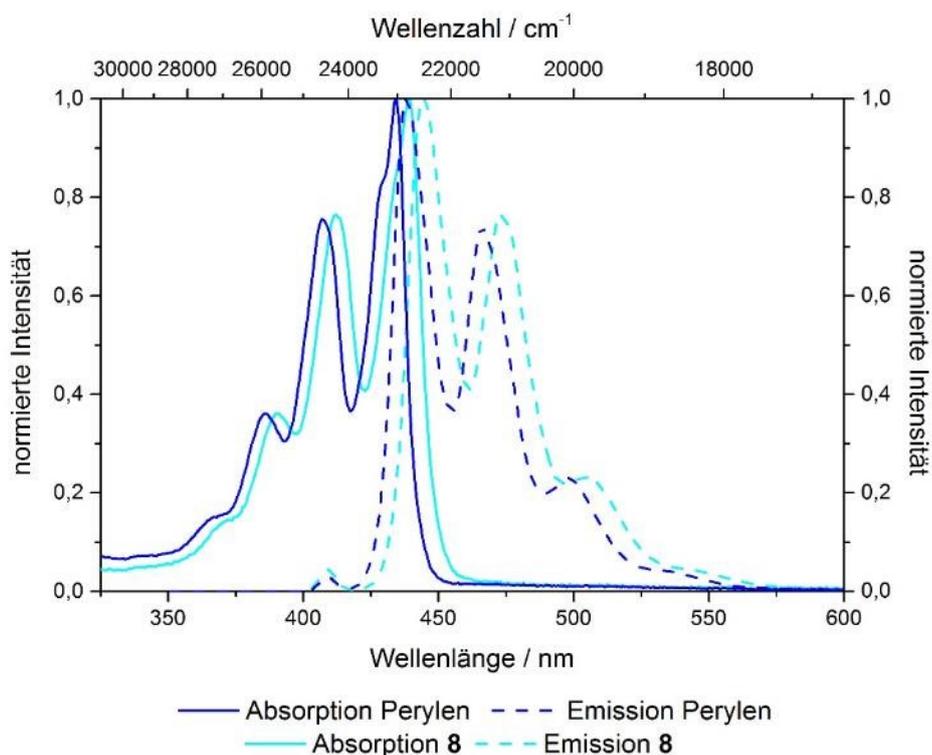


Abbildung 5-10: Absorptions- und Emissionsspektren des unfunktionalisierten Perylens und des Perylenpräkursors **9** in Ethanol ($c(\text{Perylen}) = 2 \cdot 10^{-6}\text{ M}$, $c(\mathbf{9}) = 4.1 \cdot 10^{-6}\text{ M}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409\text{ nm}$).

Durch die weitere Derivatisierung des Propargyl-funktionalisierten Perylenderivats zum Triazol verbrückten Präkursormolekül **9** wird der Chromophor nicht weiter beeinflusst und vergleichbare Absorptions- und Emissionsspektren für das Perylenderivat **8** und das Präkursormolekül **9** werden beobachtet (Abbildung 5-11).

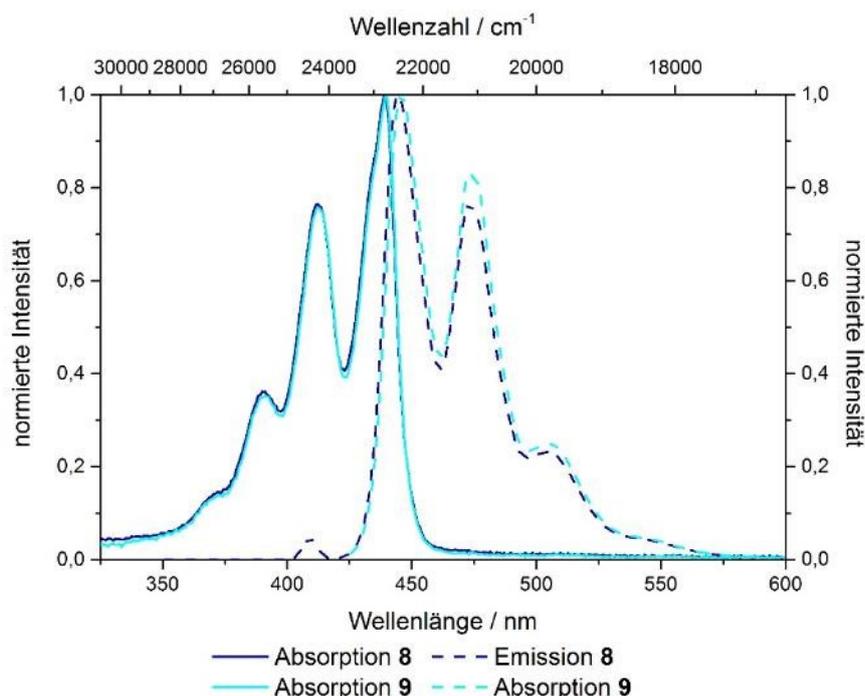


Abbildung 5-11: Absorptions- und Emissionsspektren des Perylenderivats **8** und des Perylenpräkursors **9** in Ethanol ($c(\mathbf{8}) = 6 \cdot 10^{-6}$ M, $c(\mathbf{9}) = 4.1 \cdot 10^{-6}$ M, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409$ nm).

Bei Betrachtung der Sensitivität des unsubstituierten Perylens gegenüber der Lösemittelpolarität kann, wie für unpolare aromatische Kohlenwasserstoffe typisch, keine Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionswellenlänge vom verwendeten Solvens beobachtet werden. Wie anhand der in Abbildung 5-12 dargestellten Absorptions- und Emissionsspektren des Perylenderivats **8** in Ethanol und Cyclohexan zu erkennen ist, bleibt dieses Verhalten auch nach Funktionalisierung des Perylens bestehen.

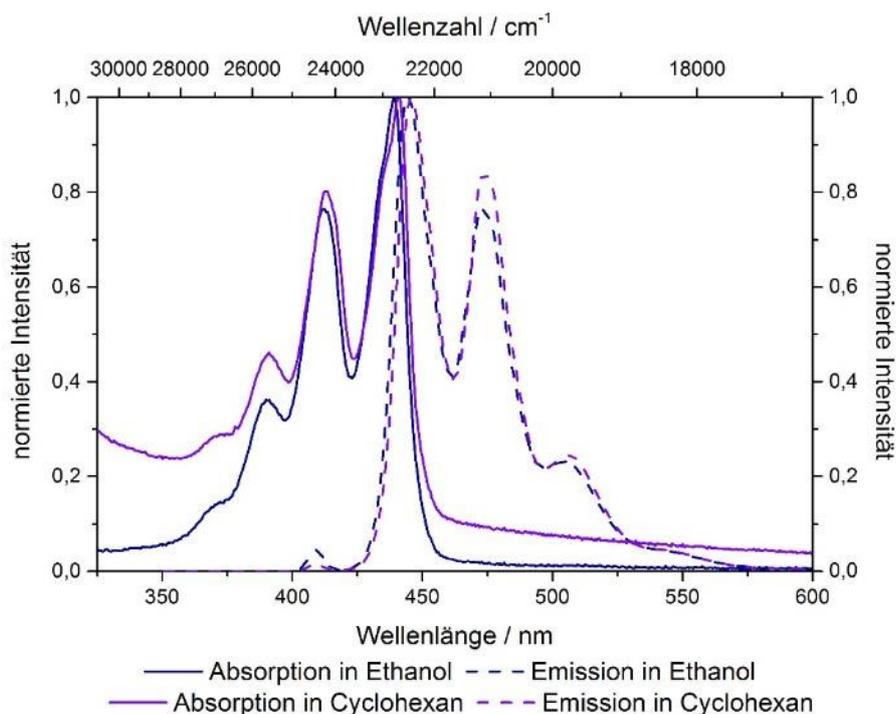


Abbildung 5-12: Absorptions- und Emissionsspektren des Perylenderivats **8** in Ethanol und Cyclohexan ($c(\mathbf{8}, \text{Ethanol}) = 6 \cdot 10^{-6}$ M, $c(\mathbf{8}, \text{Cyclohexan}) = 6 \cdot 10^{-6}$ M, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409$ nm).

Die Analyse der Emissionsspektren verschiedener Konzentrationen des Perylenderivats **8** in Cyclohexan ist in Abbildung 5-13 dargestellt.

Dabei ist keine Verschiebung der Emissionsmaxima, jedoch eine für Fluorophore mit geringen Stokes-Verschiebungen typische Konzentrationsabhängigkeit der Schwingungsfeinstruktur zu erkennen.²¹⁵ So kann für niedrige Konzentrationen des Perylenderivats von $c_1 = 6 \cdot 10^{-6}$ und $c_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ M, mit optischen Dichten (OD) von $OD_1 < 0.2$ und $OD_2 < 0.05$ das typische Emissionsspektrum von Perylen mit drei charakteristischen Schwingungsbanden erhalten werden, die in ihrer Intensität von kleinen zu großen Wellenlängen hin abnehmen. Zudem kann mit abnehmender Konzentration des Farbstoffs eine Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet werden.

Bei höheren Konzentrationen ($3 \cdot 10^{-4}$ M, $OD = 3.1$) wird das Emissionsspektrum jedoch so beeinflusst, dass die hypsochrome Schwingungsbande nur noch als Schulter der mittleren Schwingungsbande zu erkennen ist und eine geringere Fluoreszenzintensität beobachtet wird als für die $6 \cdot 10^{-6}$ M Lösung.

Diese Veränderung der Emissionsspektren kann durch verschiedene Gründe wie beispielsweise Filter- und Energietransfereffekte erklärt werden. So können bei hohen Farbstoffkonzentrationen Reabsorptionseffekte auftreten, bei denen der kurzwellige Bereich der Emissionsbande absorbiert und bei längerer Wellenlänge reemittiert wird. Des Weiteren könnten diese veränderten Emissionsspektren auf Energietransfer-Effekte zu den Emissionsübergängen im bathochromen Bereich der Emission zurückzuführen sein.²⁴⁸

In jedem Fall hängt diese Abnahme der kurzwelligen Emissionsbande damit zusammen, dass eine hohe Konzentration des Farbstoffs vorliegt.

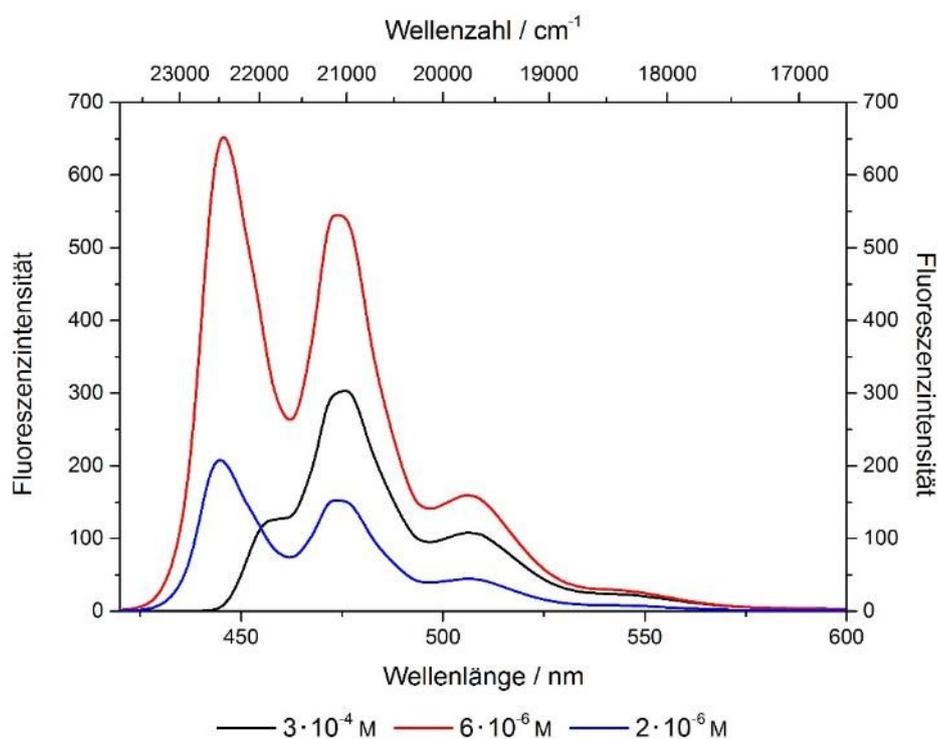
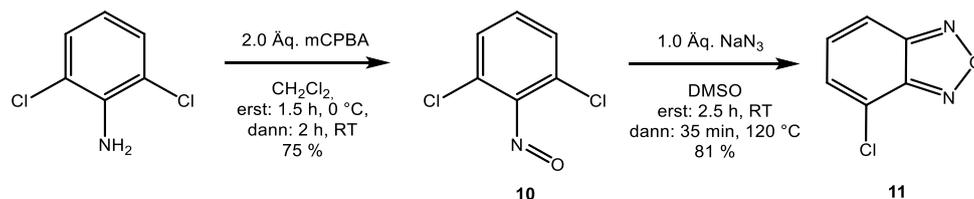


Abbildung 5-13: Konzentrationsabhängige Emission des Perylenderivats **8** in Cyclohexan (Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409$ nm).

5.1.3. Benzofurazan

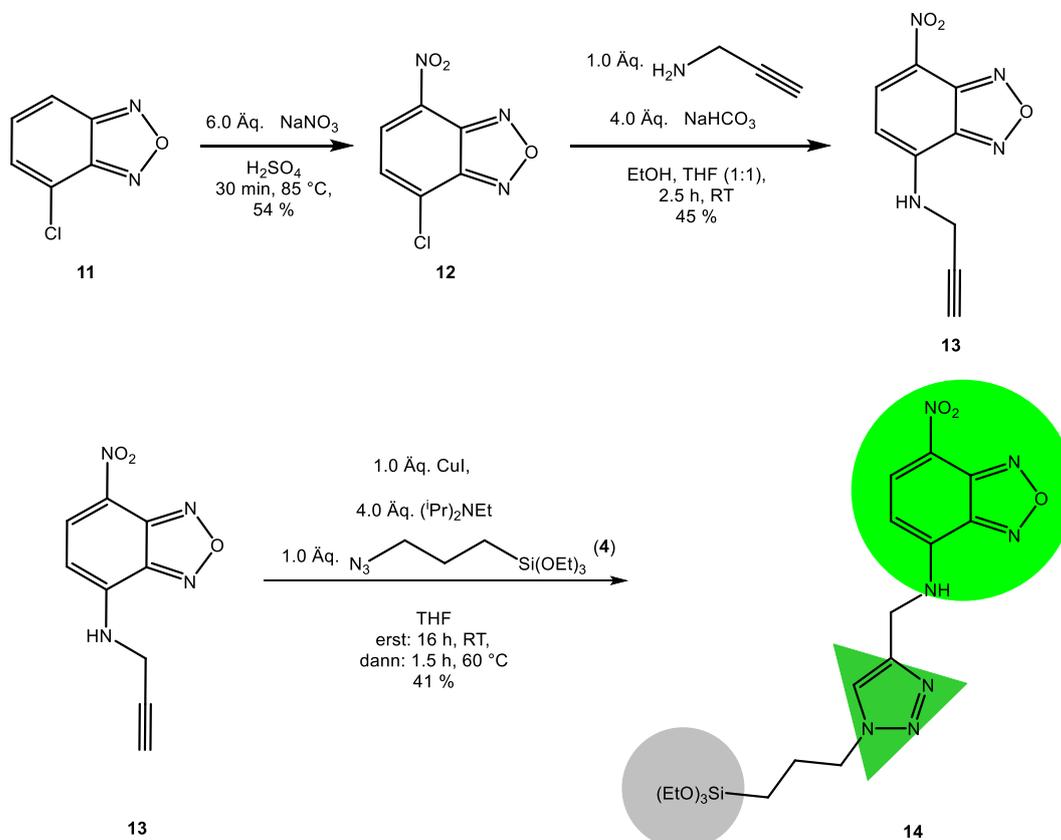
5.1.3.1. Synthese des Benzofurazanpräkursors 14

Analog zu den vorausgegangenen Synthesen der Präkursormoleküle **5** und **9**, sollte der grün-fluoreszierende Farbstoff Benzofurazan funktionalisiert werden. Dazu wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Jung et al. ausgehend vom 2,6-Dichloranilin durch Oxidation mit mCPBA das 1,3-Dichlor-2-nitrosobenzol erhalten.²⁴⁹ Durch Reaktion mit Natriumazid erfolgte der Ringschluss zum 4-Chlorbenzofurazan.



Schema 5-5: Synthese des 4-Chlorbenzofurazans.

Durch die anschließende Nitrierung wird die 4-Position des Benzofurazans zusätzlich für einen nukleophilen Angriff aktiviert. So konnte entsprechend der Vorschrift von Liao et al. das Alkin-funktionalisierte Derivat **13** durch Reaktion von **12** mit Propargylamin erhalten werden. Nach abschließender CuAAC-Reaktion mit 3-Azidopropyltriethoxysilan konnte so der Präkursor **14** synthetisiert werden.²⁵⁰



Schema 5-6: Synthese des Triethoxysilyl-funktionalisierten Benzofurazans **14**.

5.1.3.2. Strukturaufklärung des Benzofurazanpräkursors **14**

Auch der Benzofurazanpräkursor **14** konnte als elementaranalysenreine Substanz erhalten werden und die Strukturaufklärung mit Hilfe von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden erfolgen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Präkursors **14** ist in Abbildung 5-14 dargestellt.

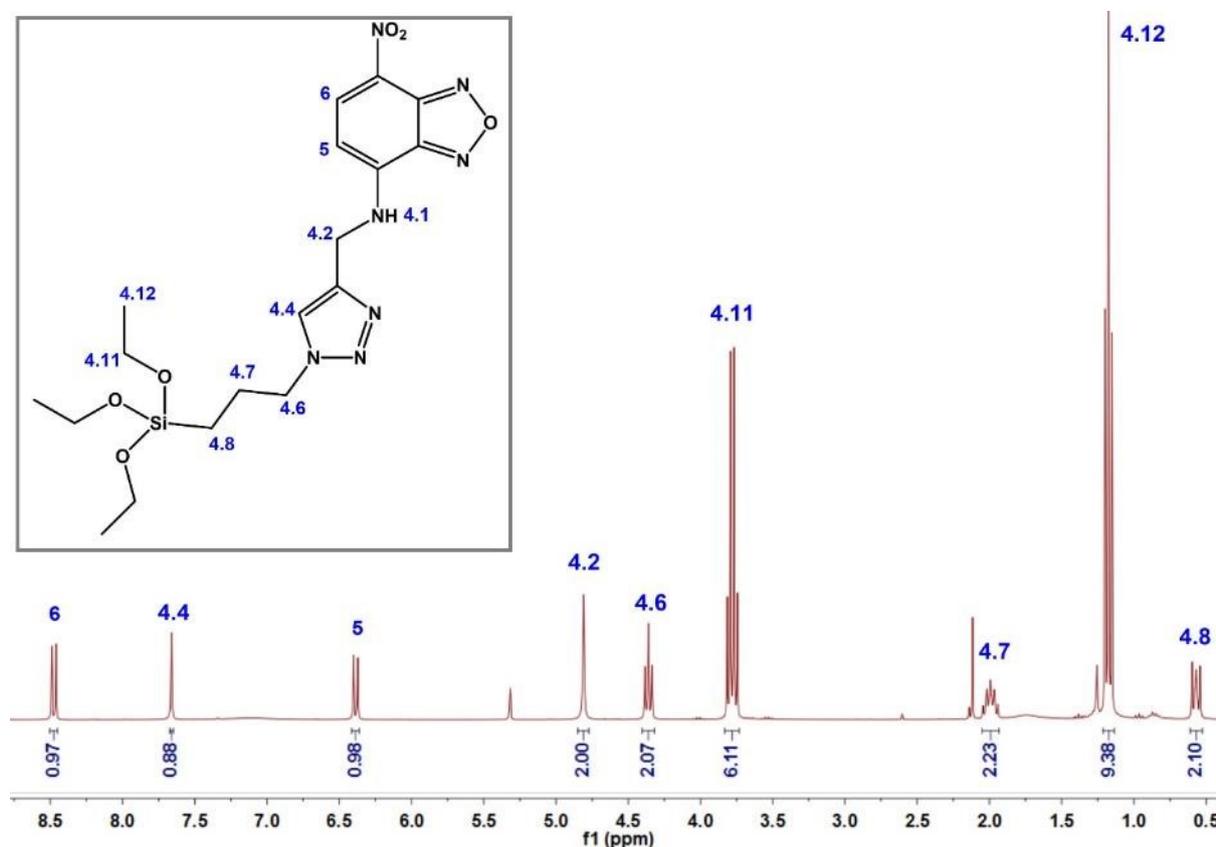


Abbildung 5-14: ^1H -NMR-Spektrum des Präkursors **14** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K).

Die am stärksten abgeschirmten Protonen verursachen ein Signal bei δ 0.57 und sind der an das Silizium gebundenen Methylengruppe 4.8 zuzuordnen. Die weiteren Signale der CH_2 -Gruppen des Propyllinkers liegen bei δ 2.00 bzw. 4.36, wobei die direkt an den Triazolring gebundene Methylengruppe am stärksten zum tiefen Feld hin verschoben ist und aufgrund der Kopplung zur benachbarten CH_2 -Gruppe, zu einem Triplet aufspaltet (Nummerierung in Abbildung 5-14 enthalten). Die Protonen 4.7 erscheinen aufgrund der Kopplung zu den beiden benachbarten Methylengruppen als Multipllett bei δ 2.00. Die Signale der Triethoxysilylgruppe liegen ebenfalls im hohen Feld und erzeugen ein Quartett bei δ 3.78 sowie ein Triplet bei δ 1.18. Die Methylengruppe 4.2 zeigt ähnlich zum Signal der Protonen in c.3 Position des Perylenpräkursors, ein Signal bei δ 4.81. Das Signal bei δ 7.66 ist dem Proton 4.4 des Triazolrings zuzuordnen. Die beiden aromatischen Protonen des Benzolrings erzeugen je ein Dublett im aromatischen Bereich bei δ 6.37 bzw. 8.47, wobei das in direkter Nachbarschaft zum Nitro-Substituenten stehende Proton 6 zu tiefem Feld verschoben liegt.

5.1.3.3. Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchung des Benzofurazanpräkursors **14**

Beim Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren des Benzofurazanpräkursors **14** mit denen des 7-Benzylamino-4-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazols (BAN-BF) ist zu erkennen, dass durch die Substitution des Benzylamin-Substituenten durch den Triethoxysilylterminus eine leichte Änderung des Absorptionsmaximums erhalten wird (Abbildung 5-15). So zeigt der Benzofurazanpräkursor **14** ein Absorptionsmaximum bei 455 nm, wohingegen das Absorptionsmaximum des BAN-BF bei 460 nm liegt. Beide Fluorophore zeigen einen gleichen Intensitätsverlauf der Absorption mit einer zweiten Absorptionsbande bei 330 nm. Ebenso wird für beide Moleküle ein identisches Emissionsspektrum mit einem Maximum bei 529 nm erhalten.

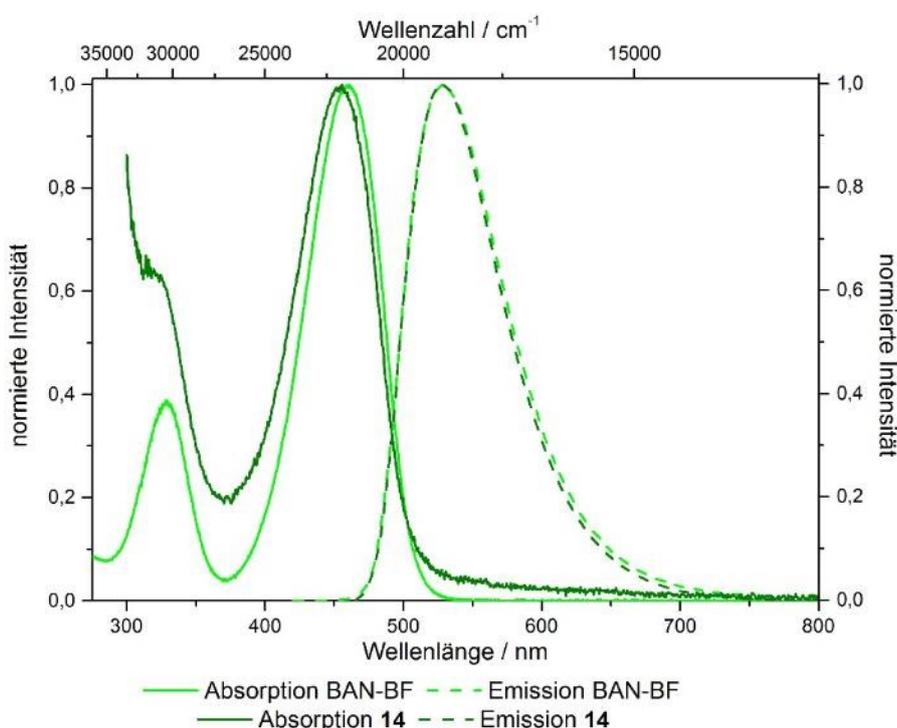


Abbildung 5-15: Absorptions- und Emissionsspektren des 7-Benzylamino-4-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazols (BAN-BF) ($\text{OD} < 0.1$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 410 \text{ nm}$) und des Benzofurazanpräkursors **14** in Ethanol ($c(\mathbf{14}) = 4.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 450 \text{ nm}$).^{60,61}

Im Gegensatz zum Perylen, kann für das Benzofurazan keine Konzentrationsabhängige Veränderung der Emissionsspektren gefunden und nur eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Farbstoffkonzentration detektiert werden.

Ähnlich zum Nilrot ist auch das Benzofurazan ein polares Molekül welches solvatochrome Eigenschaften besitzt. Diese Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionsbanden von der Lösemittelpolarität ist in Abbildung 5-16 dargestellt. Die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

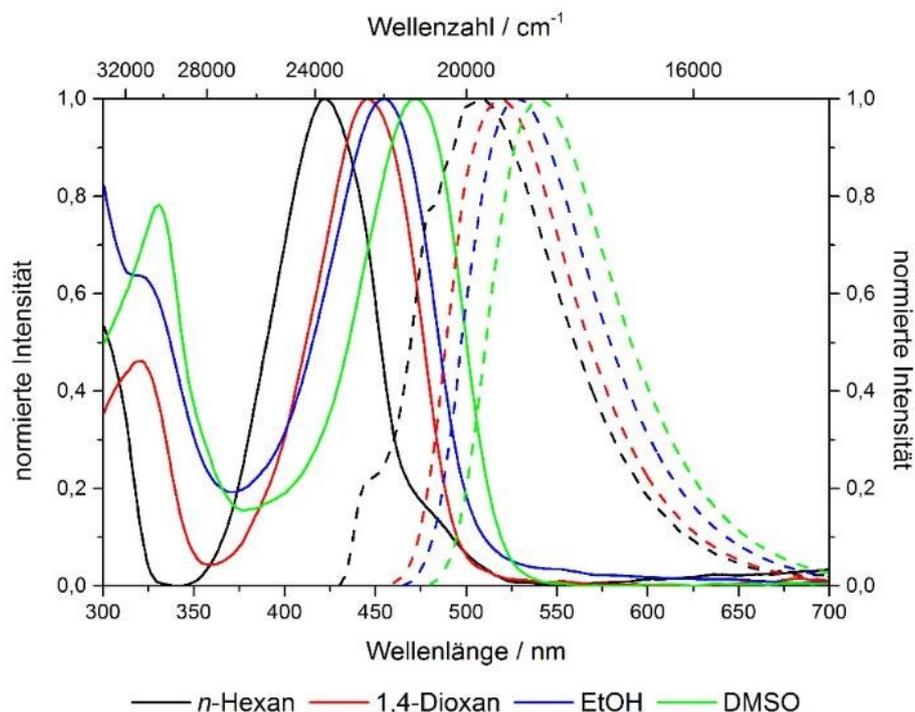


Abbildung 5-16: Absorptions- und Emissionsspektren des Benzofurazanderivats **13** in verschiedenen Lösemitteln ($c(\mathbf{13}, n\text{-Hexan}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\mathbf{13}, 1,4\text{-Dioxan}) = 5,7 \cdot 10^{-6}$ M, $c(\mathbf{13}, \text{EtOH}) = 4,0 \cdot 10^{-6}$ M, $c(\mathbf{13}, \text{DMSO}) = 3,5 \cdot 10^{-6}$ M, Emission: $\lambda_{\text{Anr.}}(n\text{-Hexan}) = 420$ nm, $\lambda_{\text{Anr.}}(1,4\text{-Dioxan, Ethanol}) = 450$ nm, $\lambda_{\text{Anr.}}(\text{DMSO}) = 470$ nm).

Die Absorptionsmaxima liegen dabei zwischen 422 und 472 nm und zeigen somit eine Verschiebung von 2500 cm^{-1} mit steigender Polarität des Lösemittels. Im Gegensatz dazu ist bei der Emission lediglich eine Verschiebung von 1200 cm^{-1} zwischen dem Emissionsmaximum des Benzofurazanderivats im unpolaren *n*-Hexan ($\lambda_{\text{max, Emission}} = 508 \text{ nm}$) und im polaren DMSO ($\lambda_{\text{max, Emission}} = 470 \text{ nm}$) zu erkennen. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zur üblicherweise höheren Sensitivität der Emission gegenüber der Polarität des Lösemittels.²⁵¹ Jedoch kann diese geringere Verschiebung der Emissionsmaxima durch die unterschiedliche Gestalt der Emissionsbanden des Benzofurazanderivats **13** in *n*-Hexan gegenüber der Emission in den anderen Lösemitteln erklärt werden. So sind im Emissionsspektrum des Benzofurazanderivats **13** in *n*-Hexan neben der Emission bei 508 nm zusätzliche Schultern bei 480 und 446 nm zu erkennen, wohingegen alle anderen Spektren eine breite und strukturlose Emissionsbande zeigen.

Insgesamt werden relativ große Stokes-Verschiebungen von etwa 3000 cm^{-1} erhalten, wobei auch hier der Wert in *n*-Hexan mit 4000 cm^{-1} besonders auffällt, aber durch die veränderte Struktur der Emissionsbande im Vergleich zu den anderen Emissionsbanden erklärt werden kann.

Tabelle 5-2: Absorptions- und Emissionsmaxima des Benzofurazanderivats **13** in verschiedenen Lösemitteln.

Lösemittel	$\lambda_{\text{max, Absorption}}$ / nm	$\lambda_{\text{max, Emission}}$ / nm	Stokes- Verschiebung / cm^{-1}	Konzentration / M
<i>n</i> -Hexan	422	508	4000	$1.8 \cdot 10^{-4}$
1,4-Dioxan	446	519	3200	$5.7 \cdot 10^{-6}$
EtOH	455	528	3000	$4.0 \cdot 10^{-6}$
DMSO	472	540	2700	$3.5 \cdot 10^{-6}$

5.2. Synthese mesoporöser Silica-Hybride

Die Synthese der mesoporösen Silica-Hybride erfolgte zum einen durch die Pfropfung der Präkursormoleküle auf kommerziell erhältlichem MCM-41 sowie durch die in-situ-Cokondensation, in der gleichzeitig die mesoporöse Struktur aufgebaut und der Präkursor inkorporiert wird. Die Anbindung der Farbstoffe erfolgte dabei durch eine Kondensationsreaktion der Triethoxysilylsubstituenten mit den freien Silanolgruppen der Silicate.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Syntheserouten auf die erhaltenen Farbstoffbeladungen, sowie die spektroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Hybride zu untersuchen, wurden alle drei Farbstoffe jeweils mittels Pfropfungs- und Cokondensationsreaktion in die Silicate inkorporiert.

5.2.1. Pfropfung

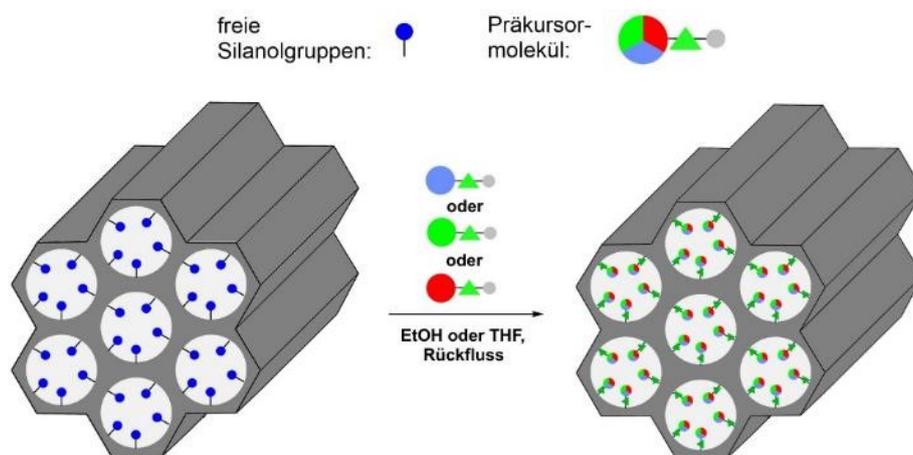
In den Pfropfungsreaktionen wurde kommerziell erhältlichem MCM-41 von Sigma-Aldrich zur Synthese der Hybridmaterialien verwendet. Dazu wurde das rein anorganische Material mit einer Lösung des jeweiligen Präkursors versetzt und zunächst einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt, bevor anschließend einen Tag lang unter Rückfluss erhitzt wurde.

Durch diese Vorgehensweise sollte zunächst die Eindiffusion der Präkursormoleküle in die Porenkanäle ermöglicht werden, bevor die Kondensationsreaktion der Farbstoffmoleküle durch das Erhitzen unterstützt wird. So sollte eine Verstopfung der Porenöffnungen verhindert und eine homogene Verteilung der Farbstoffe ermöglicht werden.

Bei diesen Pfropfungsreaktionen wurden zunächst alle funktionalisierten Farbstoffe **5**, **9** und **14** jeweils in Ethanol gelöst zur Synthese der drei Hybridmaterialien eingesetzt. Dabei konnten jedoch nur relativ schwach fluoreszierende Perylenhybride erhalten werden, was auf die geringe Löslichkeit des Perylenpräkursors in Ethanol zurückgeführt wurde. Da in diesen Pfropfungsreaktionen jedoch die strukturelle Ordnung der Materialien durch das verwendete Silicamaterial vorgegeben ist und nur sehr geringfügig durch das während der Pfropfungsreaktion verwendete Lösemittel beeinflusst wird, wurden im Anschluss an diese erste Versuchsdurchführung in Ethanol andere Solventien verwendet, die eine bessere Löslichkeit versprachen. Deshalb wurde für die Nilrothybride Ethanol und für die Perylen- und Benzofurazanhybride Tetrahydrofuran als Lösemittel verwendet. Da für die Kondensationsreaktionen

zumeist Reaktionstemperaturen von 60 bis 100 °C verwendet werden, stellten die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen aufgrund der verschiedenen Siedepunkte der Lösemittel kein Problem dar. So findet die Kondensation der Silicate ebenfalls bereits bei Raumtemperatur statt, obgleich dies zu Reaktionszeiten von bis zu sieben Tagen führt.¹⁰⁰

Zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen und nicht kovalent gebundener Farbstoffmoleküle wurden die Hybride nach erfolgter Synthese 48 h lang mittels Soxhlet-Extraktion mit Ethanol extrahiert. Anschließend wurde mittels Fluoreszenzspektroskopie überprüft, dass kein Farbstoff mehr im Überstand nachzuweisen war. Die Synthese der gefropften Hybridmaterialien ist schematisch in Schema 5-7 dargestellt.



Schema 5-7: Schematische Darstellung der Synthese der Farbstoff-funktionalisierten Hybridmaterialien durch Pflöpfung.

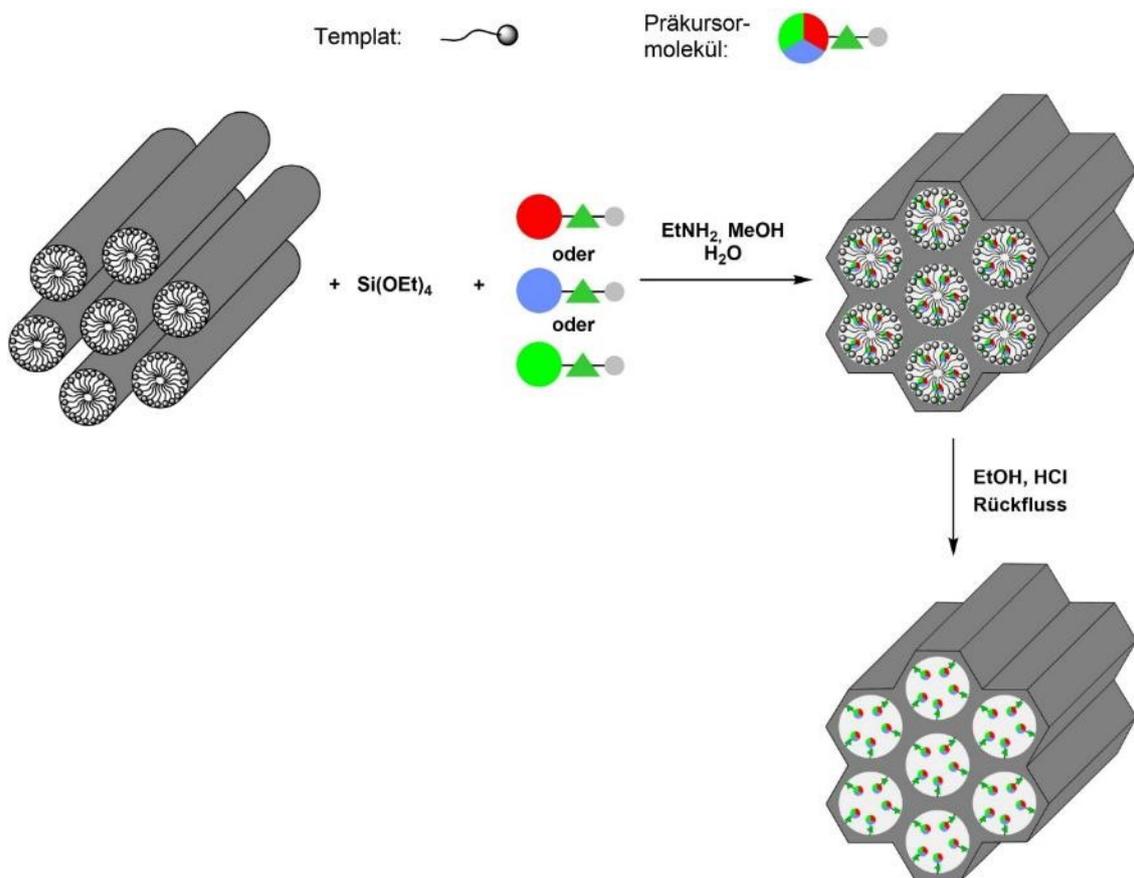
Auf diese Weise wurden jeweils sechs Perylen-, sieben Benzofurazan- und neun Nilrot-funktionalisierte Hybride hergestellt, die aus unterschiedlich konzentrierten Farbstofflösungen erhalten wurden. Eine Übersicht der gefropften Hybridmaterialien mit den jeweils eingesetzten Farbstoffbeladungen ist in Tabelle 5-3 enthalten.

Tabelle 5-3: Übersicht der gefropften Hybridmaterialien.

Perylen-hybride	eingesetzte Beladung / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Benzofurazan-hybride	eingesetzte Beladung / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Nilrot-hybride	eingesetzte Beladung / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
Per-G-1	1.0	BF-G-1	2.5	NR-G-1	1.0
Per-G-2	2.5	BF-G-2	5.0	NR-G-2	2.5
Per-G-3	5.0	BF-G-3	10	NR-G-3	5.0
Per-G-4	7.5	BF-G-4	15	NR-G-4	10
Per-G-5	10	BF-G-5	20	NR-G-5	15
Per-G-6	25	BF-G-6	25	NR-G-6	20
		BF-G-7	35	NR-G-7	20
				NR-G-8	30
				NR-G-9	40

5.2.2. In-situ-Synthese (Cokondensation)

Bei der in-situ-Cokondensationsreaktion sind alle Komponenten gleichzeitig im Reaktionsgemisch vorhanden und es erfolgt der Aufbau der mesoporösen Silicastruktur unter simultaner Inkorporation der Farbstoffpräkursoren. Es liegen also gleichzeitig Tensid (Cetyltrimethylammoniumbromid, C₁₆TABr), Silicaquelle (TEOS) und der Präkursor, gelöst in Methanol, vor und bilden die mesoporöse Hybridstruktur. Nach der Synthese der Hybride, wurden diese ebenso wie die gefropften Materialien, 48 h lang mit Ethanol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert, bis kein Farbstoff mehr im Überstand nachzuweisen war (Schema 5-8).



Schema 5-8: Schematische Darstellung der Synthese der Farbstoff-funktionalisierten Hybridmaterialien mittels Cokondensation.

Zudem konnte auf diese Weise erfolgreich das verwendete Templat aus der Struktur entfernt werden. Dies konnte anhand von Elementaranalysen bestätigt werden, in denen nur geringe Mengen von unter 4 % für Kohlenstoff, unter 2 % für Wasserstoff sowie kein Stickstoff nachzuweisen waren. Zudem waren diese Werte für alle cokondensierten Materialien mit niedriger Farbstoffbeladung konstant und entsprachen den Werten der gefropften Hybride.

Erst bei höheren Farbstoffbeladungen, wie beim Hybridmaterial **NR-C-6**, konnte Stickstoff in den Proben nachgewiesen werden. Da diese Werte jedoch unter 1 % lagen und somit weitestgehend im Bereich des Messfehlers der Elementaranalyse lagen, konnten diese nicht zur Berechnung der Farbstoffbeladung der Hybridmaterialien herangezogen werden.

Da im Gegensatz zur Pfropfung das verwendete Lösemittel einen Einfluss auf die Ausbildung der Struktur hat, musste für die Synthese der kokondensierten Hybride ein einheitliches Solvens verwendet werden, um vergleichbare Strukturen zu erhalten. Da der Einfluss von Alkoholen, insbesondere Methanol auf die Ausbildung der mesoporösen Struktur in der Literatur gut untersucht ist und alle Präkursormoleküle in dem verwendeten Konzentrationsbereich eine ausreichende Löslichkeit in Methanol besitzen, wurden die Kokondensationsreaktionen mit methanolischen Präkursor-Lösungen unterschiedlicher Konzentration durchgeführt.^{86,252} Eine Übersicht der kokondensierten Hybride ist in Tabelle 5-4 enthalten.

Tabelle 5-4: Übersicht der kokondensierten Hybridmaterialien.

Perylen- hybride	eingesetzte Beladung / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Benzofurazan- hybride	eingesetzte Beladung / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Nilrothybride	eingesetzte Beladung / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
Per-C-1	0.25	BF-C-1	0.05	NR-C-1	0.1
Per-C-2	0.50	BF-C-2	0.5	NR-C-2	0.5
Per-C-3	0.50	BF-C-3	0.5	NR-C-3	1.0
Per-C-4	1.0	BF-C-4	2.0	NR-C-4	2.5
Per-C-5	2.0	BF-C-5	5.0	NR-C-5	5.0
Per-C-6	5.0	BF-C-6	5.0	NR-C-6	20
Per-C-7	10	BF-C-7	5.0	NR-C-7	30
Per-C-8	20	BF-C-8	10	NR-C-8	40
		BF-C-9	20		
		BF-C-10	50		

5.3. Charakterisierung der Hybride

5.3.1. Spektroskopische Untersuchungen

Alle hergestellten Hybridmaterialien wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie bezüglich veränderter Eigenschaften im Vergleich zum reinen Farbstoff in Lösung untersucht. Zudem wurde der Einfluss der verschiedenen Farbstoffbeladungen auf die spektroskopischen Eigenschaften analysiert.

5.3.1.1. Beladungsbestimmung der Hybridmaterialien

Aufgrund der geringen Farbstoffmengen, die in den Synthesen der Hybridmaterialien verwendet wurden, um eine Selbstlöschung der Fluoreszenz zu verhindern, konnte eine Analyse der effektiven Farbstoffbeladung in den Hybriden nur mittels UV/Vis-Spektroskopie erfolgen. Dazu wurden die jeweiligen Hybridmaterialien in DMSO suspendiert und UV/Vis-spektroskopisch untersucht, um mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Farbstoffbeladung zu berechnen. Da die Bestimmung des molaren Absorptionskoeffizienten des in die Silicamatrix inkorporierten Farbstoffs jedoch in Ermangelung einer geeigneten Referenzsubstanz nicht möglich ist, musste der molare Absorptionskoeffizient des jeweiligen Präkursors im Hybridmaterial abgeschätzt werden. Aus diesem Grund musste ein geeignetes Modellsystem gefunden werden, welches die Silicaumgebung in den Poren nachempfunden.

Ähnlich dem von Dimroth und Reichardt zur empirischen Bestimmung von Lösemittelpolaritäten verwendeten Betainfarbstoff, der ein von der Umgebung des Farbstoffs abhängiges Absorptionsmaximum zeigt, kann diese Abhängigkeit auf den solvatochromen Nilrotpräkursor übertragen und zur Bestimmung der Umgebung des Nilrots genutzt werden.²⁵³ Da die Absorptionsspektren des Nilrotpräkursors und der Nilrothybride in DMSO identisch sind, sollte die Umgebung des Farbstoffs in den Silicaten vergleichbar mit der Umgebung des Farbstoffs in DMSO sein, da ansonsten eine Verschiebung des Absorptionsmaxima zu beobachten wäre. Aus diesem Grund sollte auf diese Weise eine sinnvolle Abschätzung des molaren Absorptionskoeffizienten des Farbstoffs in den Silicaten möglich sein.

Dazu wurden zunächst die molaren Absorptionskoeffizienten der Präkursormoleküle in DMSO zu $\epsilon_{445 \text{ nm}}$ (**9**) = 28000 cm⁻¹·M⁻¹, $\epsilon_{470 \text{ nm}}$ (**14**) = 31000 cm⁻¹·M⁻¹ und $\epsilon_{539 \text{ nm}}$ (**5**) = 21000 cm⁻¹·M⁻¹ bestimmt. Dadurch konnten nach Vermessung der jeweiligen Hybridmaterialien mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes die jeweiligen Beladungen bestimmt werden. Die UV/Vis-Spektren der Hybridmaterialien, suspendiert in DMSO sind im Anhang in Abbildung 8-3 bis Abbildung 8-7 dargestellt. Da bei der Auftragung dieser ermittelten Farbstoffbeladungen gegen die anfänglich eingesetzten Farbstoffbeladungen des jeweiligen Präkursors, ein linearer Zusammenhang zu erkennen ist, wurden die Beladungen der Hybridmaterialien anhand der Regressionsgeraden aus den eingesetzten Farbstoffbeladungen berechnet. Auf diese Weise konnte eine sinnvolle Korrelation erhalten werden, die zudem eine größere Genauigkeit besitzen sollte, da etwaige Einwaage-Fehler in den Messungen der Beladungsbestimmung minimiert werden sollten. So zeigte sich vor allem bei geringen Farbstoffbeladungen, dass die mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmten Beladungen fehlerbehaftet sind, da zum Teil Beladungen bestimmt werden konnten, die höher als die eingesetzten Farbstoffbeladungen waren. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei geringen

Farbstoffbeladungen mehr Hybridmaterial in den UV/Vis-spektroskopischen Messungen eingesetzt werden musste, um ein ausreichend intensives Signal zu erhalten, was jedoch eine Zunahme der Streuung an den Silicapartikeln zur Folge hatte. Im Gegensatz zu den direkt mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmten Beladungen können diese Unstimmigkeiten durch die Berechnung der Beladungen anhand der Regressionsgeraden eliminiert werden. Die so erhaltenen Messwerte der Beladungsbestimmungen sowie die zugehörigen Regressionsgeraden sind in Abbildung 5-17 dargestellt. Eine ausführliche Übersicht der Messwerte ist in Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6 enthalten.

Für die cokondensierten Hybridmaterialien, welche mit den Perylen- und Benzofurazanpräkursoren **9** bzw. **14** funktionalisiert wurden, konnte jedoch keine Korrelation zwischen der eingesetzten und gemessenen Farbstoffbeladung gefunden werden.

So wurden für die cokondensierten Perylenhybride **Per-C-1** bis **5** Beladungen erhalten, welche höher als die eingesetzten Farbstoffbeladungen sind. Dies kann zum einen dadurch erklärt werden, dass die eingesetzte Farbstoffbeladung auf einen vollständigen Umsatz des Silicapräkursors, TEOS, bezogen wurde, jedoch Umsatzeffizienzen unter 100 % erhalten wurden (vgl. Tabelle 5-6). Zudem besitzen diese Hybridmaterialien geringe Farbstoffbeladungen, sodass die Streuung der Silicapartikel mit der Absorption der Hybridmaterialien überlagert und die Bestimmung der Farbstoffbeladungen anhand der UV/Vis-Spektren zum Teil nicht möglich war. Auffällig ist zudem, dass trotz höherer Beladungen des eingesetzten Farbstoffs niedrige Farbstoffbeladungen im Hybridmaterial erhalten werden. Dieser Effekt könnte auf die erhöhte Wahrscheinlichkeit von Homokondensationen der Präkursormoleküle bei hohen Farbstoffbeladungen zurückzuführen sein, wodurch eine geringere effektive Präkursorkonzentration zur Verfügung steht.

Für die cokondensierten Benzofurazanhybride konnte für keines der hergestellten Hybridmaterialien ein Absorptionsspektrum mit ausreichend intensiver Absorptionsbande des Benzofurazans gefunden werden. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass in diesen Synthesen keine Inkorporation des Farbstoffs in die Hybridmaterialien stattgefunden hat.

Anhand der Steigungen der Regressionsgeraden können unterschiedliche Effizienzen bei der Inkorporation der verschiedenen Farbstoffpräkursoren identifiziert werden. Dabei muss prinzipiell zwischen den Effizienzen der Synthesen mittels Cokondensation und Pfropfung unterschieden werden. So bezieht sich die eingesetzte Beladung bei den gepfropften Hybriden auf die bekannte Menge des eingesetzten MCM-41. Bei den cokondensierten Hybriden kann die eingesetzte Stoffmenge des Präkursors jedoch auf drei verschiedene Weisen in Relation zur Menge des während der Reaktion entstandenen Silicats gesetzt werden.

Zum einen kann die Beladung auf die effektiv erhaltenen Ausbeuten des Hybridmaterials bezogen werden. Jedoch wurden unterschiedliche Ansatzgrößen verwendet, die in verschiedenen großen relativen Ausbeuteverlusten bei der Aufarbeitung der Hybride, während der Soxhlet-Extraktion sowie dem wiederholten Zentrifugieren und Dekantieren, resultieren. Somit würde ein solcher Bezug auf die effektiven Ausbeuten fehlerbehaftet sein. Zweitens könnte die Farbstoffbeladung auf einen vollständigen theoretischen Umsatz der Silkavorstufe bezogen werden. Dieser Bezug ergibt jedoch keine sinnvolle Korrelation, da die mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmten Beladungen zum Teil über den so ermittelten theoretisch eingesetzten Beladungen liegen. Drittens kann die Stoffmenge des Präkursors auf die eingesetzte Masse der Silicaquelle bezogen werden. Dieser Vergleich gibt zwar

keinen direkten Bezug zur wirklichen Farbstoffbeladung, jedoch wird hierbei die Annahme von unbekannt Variablen wie dem relativen Ausbeuteverlust vermieden und es wird eine sinnvolle Korrelation zwischen der eingesetzten und bestimmten Farbstoffbeladung erhalten.

Mit diesem dritten Ansatz konnte somit ein sinnvoller Zusammenhang erhalten werden, obgleich auch diese entsprechend ermittelten Farbstoffbeladungen keine absolut korrekten Werte ergeben. Jedoch liefert dieser Ansatz sinnvolle Ergebnisse zum relativen Vergleich der Farbstoffbeladungen der jeweiligen Hybridmaterialien untereinander.

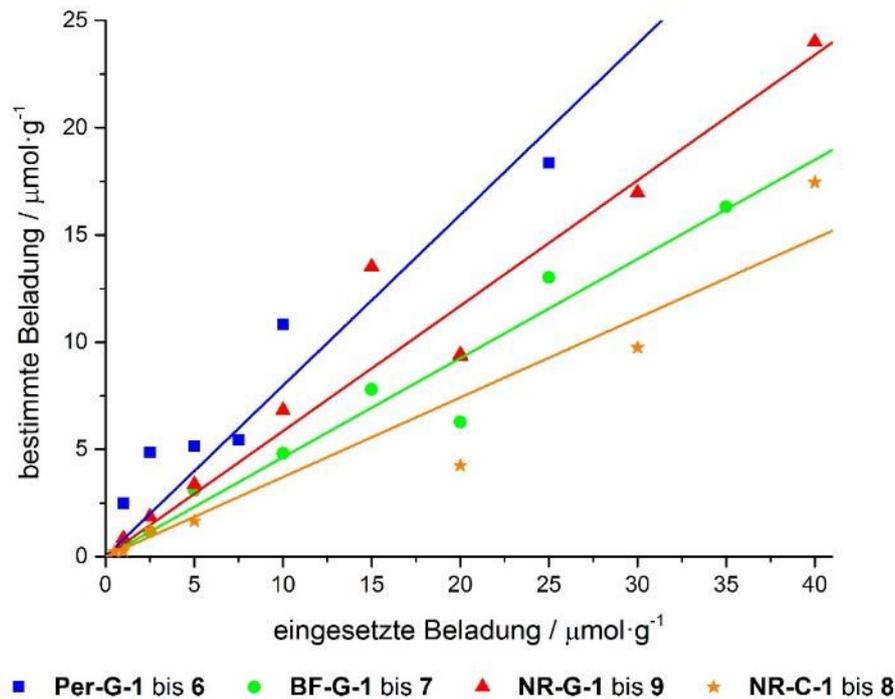


Abbildung 5-17: Auftragung der eingesetzten gegen die mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmten Beladungen des jeweiligen Präkursors in den Hybridmaterialien (lineare Regression von **Per-G**: $y = 0.797x$, $R^2 = 0.948$, **BF-G**: $y = 0.462x$, $R^2 = 0.975$, **NR-G**: $y = 0.585x$, $R^2 = 0.969$, **NR-C**: $y = 0.371x$, $R^2 = 0.948$).

Durch die Auftragung der bestimmten gegen die eingesetzte Farbstoffbeladung kann für den untersuchten Beladungsbereich ein linearer Zusammenhang postuliert werden, der für alle Regressionsgeraden Fehlerquadrate von über 0.95 liefert. Beim Vergleich dieser in Abbildung 5-17 Regressionsgeraden der gepropften Hybridmaterialien sind unterschiedliche Effizienzen der Präkursorinkorporation zu erkennen. So können etwa 80 % des eingesetzten Perylenpräkursors im Hybridmaterial nachgewiesen werden, wohingegen für die Inkorporation des Nilrot- und Benzofurazanpräkursors Effizienzen von ca. 60 % bzw. 50 % erhalten werden. Dieses Verhalten kann auf unterschiedliche Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Präkursoren zurückgeführt werden.⁴⁴

Tabelle 5-5: Eingesetzte (inges.), mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmte (best.) und berechnete (ber.) Farbstoffbeladungen der gepfropften Hybridmaterialien.

Perylen- hybride	inges. Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	best. Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	ber. Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Benzo- furazan- hybride	inges. Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	best. Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	ber. Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Nilrot- hybride	inges. Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	best. Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	ber. Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
Per-G-1	1.0	2.5	0.8	BF-G-1	2.5	1.2	1.2	NR-G-1	1.0	0.9	0.6
Per-G-2	2.5	4.9	2.0	BF-G-2	5.0	3.1	2.3	NR-G-2	2.5	1.9	1.5
Per-G-3	5.0	5.2	4.0	BF-G-3	10	4.8	4.6	NR-G-3	5.0	3.4	2.9
Per-G-4	7.5	5.4	6.0	BF-G-4	15	7.8	6.9	NR-G-4	10	6.8	5.9
Per-G-5	10	11	8.0	BF-G-5	20	6.3	9.3	NR-G-5	15	14	8.8
Per-G-6	25	18	20	BF-G-6	25	13	12	NR-G-6	20	9.3	12
				BF-G-7	35	16	16	NR-G-7	20	9.4	12
								NR-G-8	30	17	18
								NR-G-9	40	24	23

Tabelle 5-6: Eingesetzte (inges.), mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmte (best.) und berechnete (ber.) Farbstoffbeladungen der cokondensierten Hybridmaterialien.

Perylen- hybride	inges. Bel. von 9 relativ zu m(TEOS) / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	best. Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	ber. Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Benzo- furazan- hybride	inges. Bel. von 14 relativ zu m(TEOS) / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	best. Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Nilrot- hybride	inges. Bel. von 5 relativ zu m(TEOS) / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	best. Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	ber. Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
Per-C-1	0.25	0.4	---	BF-C-1	0.05	---	NR-C-1	0.1	---	0.04
Per-C-2	0.50	0.7	---	BF-C-2	0.5	---	NR-C-2	0.5	0.23	0.2
Per-C-3	0.50	1.6	---	BF-C-3	0.5	---	NR-C-3	1.0	0.27	0.4
Per-C-4	1.0	1.1	---	BF-C-4	2.0	---	NR-C-4	2.5	1.2	0.9
Per-C-5	2.0	3.7	---	BF-C-5	5.0	---	NR-C-5	5.0	1.7	1.9
Per-C-6	5.0	0.5	---	BF-C-6	5.0	---	NR-C-6	20	4.3	7.4
Per-C-7	10	0.9	---	BF-C-7	5.0	---	NR-C-7	30	9.8	11
Per-C-8	20	8.1	---	BF-C-8	10	---	NR-C-8	40	17	15
				BF-C-9	20	---				
				BF-C-10	50	---				

Wie bereits erwähnt ist aus dieser Darstellung der Regressionsgeraden jedoch kein direkter Vergleich des cokondensierten Materials mit den gepfropften Hybriden möglich. Jedoch konnte ein grober Vergleich der Effizienzen der Farbstoffinkorporation angestellt werden. So konnte die zur Synthese eines Hybridmaterials mit bestimmter Farbstoffbeladung benötigte Farbstoffmenge in beiden Synthesen verglichen werden. Um dabei vergleichbare Werte zu erhalten musste die Farbstoffbeladung in diesem Fall auf die Ausbeute des synthetisierten Hybridmaterials bezogen werden. Diese Ausbeute ist zwar, wie zuvor beschrieben, aufgrund unterschiedlicher relativer Ausbeuteverluste fehlerbehaftet, jedoch ist dies die einzige Variable auf die die Farbstoffbeladung in beiden Syntheserouten bezogen werden kann.

Diese Korrelation der eingesetzten Farbstoffbeladung mit der Ausbeute der Hybridmaterialien ist in Tabelle 5-7 zusammengefasst und in Abbildung 5-18 graphisch dargestellt. Durch die lineare Regression dieser Messpunkte konnten zwei Geradengleichungen erhalten werden, die Steigungen von 0.1 für die cokondensierten und 0.5 für die gepfropften Materialien ergaben. Dies bedeutet, dass bei der Pfropfung 50 % des eingesetzten Farbstoffs im Hybridmaterial wiedergefunden werden können, wohingegen in der Cokondensationsreaktion lediglich 10 % des Farbstoffs inkorporiert wurden. Somit wurde der Farbstoff in der Pfropfung um den Faktor fünf besser eingebaut als in der Cokondensation. Unter Berücksichtigung der Verwendung fehlerbehafteter Ausbeuten, muss beachtet werden, dass auch diese Funktionalisierungsgrade fehlerbehaftet sind. Jedoch ist dieser relative Ausbeutefehler im Vergleich mit der um den Faktor fünf unterschiedlichen Farbstoffinkorporation als zu klein zu bewerten, um den Befund der besseren Farbstoffinkorporation in der Cokondensations- relativ zur Pfropfungsreaktion umzukehren. Deshalb kann geschlossen werden, dass beim Vergleich der Synthese von Hybriden mit gleicher Farbstoffbeladung im Falle der Cokondensation eine höhere Farbstoffbeladung eingesetzt werden muss als für die gepfropften Materialien. Diese Beobachtung stimmt mit dem generellen Trend der Cokondensationsreaktionen überein, in denen der Anteil der inkorporierten Präkursormoleküle generell niedriger war, als es der eingesetzten Farbstoffbeladung entsprechen würde.⁴⁴ Dies kann dadurch erklärt werden, dass es aufgrund der unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsraten des Präkursormoleküls und der Silicavorstufe, TEOS, zu Homokondensationsreaktionen des Präkursors kommen kann. Im Gegensatz dazu hängt die Funktionalisierung der Pfropfungsreaktion lediglich von der Hydrolyse- und Kondensationsrate des Präkursors ab, wodurch die Wahrscheinlichkeit von Homokondensationsreaktionen reduziert ist.

Tabelle 5-7: Vergleich der Effizienz der Präkursorinkorporation zwischen der Cokondensations- und Pflöpfungsreaktion der Nilrothybride.

gepflöpfte Nilrothybride	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	eingesetzte Bel. von 5 relativ zu m(Ausbeute) / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	cokondensierte Nilrothybride	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	eingesetzte Bel. von 5 relativ zu m(Ausbeute) / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
NR-G-1	0.6	1.1	NR-C-1	0.04	0.45
NR-G-2	1.5	4.5	NR-C-2	0.2	2.5
NR-G-3	2.9	5.5	NR-C-3	0.4	3.5
NR-G-4	5.9	16	NR-C-4	0.9	8.8
NR-G-5	8.8	20	NR-C-5	1.9	17
NR-G-6	12	22	NR-C-6	7.4	81
NR-G-7	12	25	NR-C-7	11	106
NR-G-8	18	38	NR-C-8	15	136
NR-G-9	23	45			

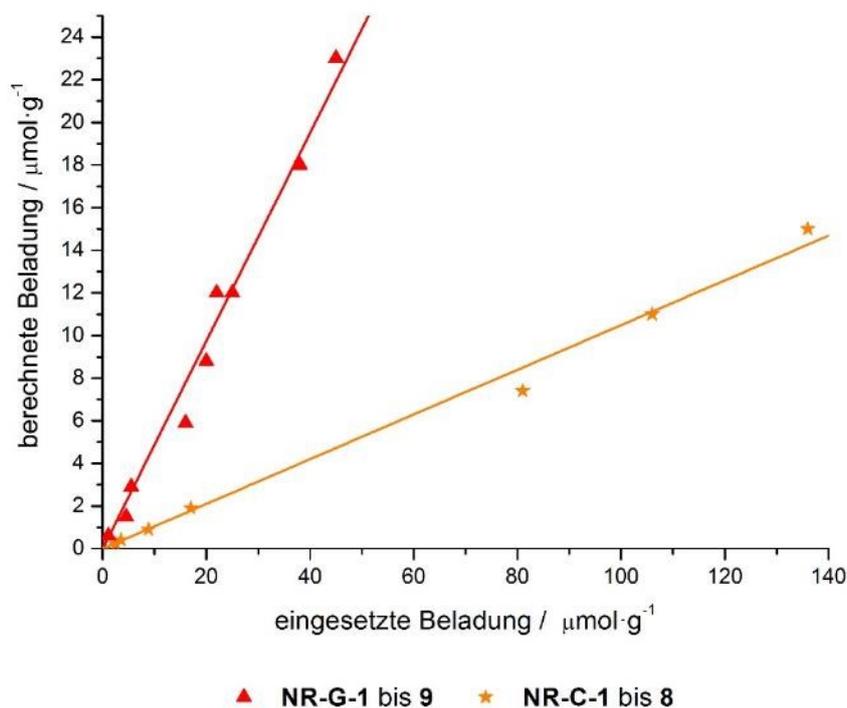


Abbildung 5-18: Auftragung der berechneten gegen die eingesetzte Farbstoffbeladung für die Synthese der Nilrothybride mittels Pflöpfung und Cokondensation (Die eingesetzte Farbstoffbeladung wurde dabei relativ zur Ausbeute der Hybride berechnet; lineare Regression: **NR-C**: $y = 0.10 x$, $R^2 = 0.995$, **NR-G**: $y = 0.49 x$, $R^2 = 0.993$).

Alternativ wurde versucht, die nicht eingebaute Farbstoffkonzentration im Lösemittel der Extraktion und den Überständen der Reaktionsansätze zu bestimmen, um auf die eingebaute Farbstoffbeladung zurückrechnen zu können.

Dies erwies sich vor allem für die cokondensierten Materialien als schwierig, da neben den nicht eingebauten Präkursormolekülen zusätzlich noch das entfernte Templat, die verwendete Base sowie feine Silicapartikel in den gesammelten Überständen enthalten waren. Somit konnten aufgrund der niedrigen Farbstoffbeladungen in Kombination mit den in den Überständen enthaltenen Additiven keine Absorptionsspektren erhalten werden, mit Hilfe derer eine Bestimmung der Farbstoffbeladung möglich wäre. Hauptsächlich wird diese Absorption durch Streulicht, welches durch feine Silicapartikel, die durch Abzentrifugation und Filtration nicht zu entfernen waren, dominiert. Des Weiteren können diese Farbstoffbeladungen ebenfalls nur als Richtwerte angenommen werden, da durch die Filtration der Überstände etwaige unreaktierte Präkursormoleküle an der Oberfläche des Filters gebunden werden könnten und somit zu einer Verfälschung der in den Überständen ermittelten Farbstoffkonzentrationen führen. Auch für die weniger verunreinigten Überstände der Pfropfungsansätze konnten keine sinnvollen Zusammenhänge gefunden werden, da auch hier fein verteilte Silicapartikel die Absorptionsspektren stark beeinflussten.

5.3.1.2. Quantenausbeuten

Die absoluten externen Quantenausbeuten aller Materialien wurden mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel bestimmt. Die erhaltenen Quantenausbeuten der gepfropften Hybride sind in Abbildung 5-19 in Abhängigkeit von der berechneten Farbstoffbeladung dargestellt und die Messwerte in Tabelle 5-8 zusammengefasst.

Dabei zeigten alle Materialien sogar bei sehr niedrigen Farbstoffbeladungen im nanomolaren Bereich Fluoreszenzquantenausbeuten (QY) über 6 %, wobei die Benzofurazan- und Nilrothybride mit 10 bzw. 14 % Quantenausbeute sogar noch höhere Quantenausbeuten als das Perylen-funktionalisierte Material zeigten. Bei weiterer Erhöhung der Farbstoffbeladung wurde für alle drei Hybridmaterialien eine maximale Quantenausbeute erreicht, bevor diese bei weiterer Erhöhung der Farbstoffbeladung wieder abnahm. Insgesamt wurde für vergleichbare Farbstoffbeladungen stets die höchste Fluoreszenzquantenausbeute für die Nilrothybride erhalten und die geringste Quantenausbeute für die Perylenhybride. Die Quantenausbeute der Perylenhybride überstieg somit nicht 12 % wohingegen für die Benzofurazan- und Nilrothybride maximale Quantenausbeuten von 19 bzw. 23 % erhalten wurden. Die Abnahme der Quantenausbeuten für hohe Farbstoffbeladungen, speziell im Fall der Nilrothybride konnte auf die Fluoreszenz-Selbstlöschung des Nilrots bei hohen Beladungen, ähnlich dem Verhalten des Nilrots im Festkörper, zurückgeführt werden.

Im Gegensatz zu dieser starken Beladungsabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten der Nilrothybride ist für die Perylenhybride keine allzu ausgeprägte Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Farbstoffbeladung zu erkennen, da außer für den mit $4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ beladenen Hybrid stets eine Quantenausbeute von 6 bis 8 % erhalten wurde.

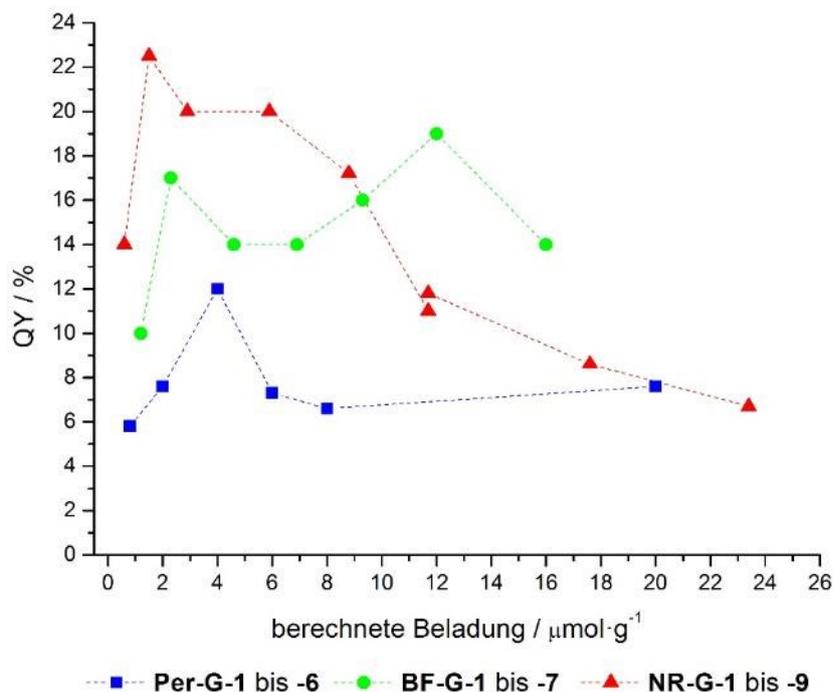


Abbildung 5-19: Quantenausbeuten der gepfropften Perylen-, Benzofurazan- und Nitrothiaryde in Abhängigkeit von der berechneten Farbstoffbeladung ($\lambda_{\text{Anregung}}(\text{Per-G}) = 409 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Anregung}}(\text{BF-G}) = 450 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Anregung}}(\text{NR-G}) = 540 \text{ nm}$).[§]

Tabelle 5-8: Berechnete Farbstoffbeladungen und Quantenausbeuten der gepfropften Hybridmaterialien.

Perylenhybride	berechnete Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	QY / %	Benzo-furazanhybride	berechnete Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	QY / %	Nitrothiaryde	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	QY / %
Per-G-1	0.8	5.8	BF-G-1	1.2	10	NR-G-1	0.6	14
Per-G-2	2.0	7.6	BF-G-2	2.3	17	NR-G-2	1.5	23
Per-G-3	4.0	12	BF-G-3	4.6	14	NR-G-3	2.9	20
Per-G-4	6.0	7.3	BF-G-4	6.9	14	NR-G-4	5.9	20
Per-G-5	8.0	6.6	BF-G-5	9.3	16	NR-G-5	8.8	17
Per-G-6	20	7.6	BF-G-6	12	19	NR-G-6	12	12
			BF-G-7	16	14	NR-G-7	12	11
						NR-G-8	18	8.6
						NR-G-9	23	6.7

Der Vergleich der gepfropften und cokondensierten Nitrothiaryde zeigt eine ähnliche Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Farbstoffbeladung (Abbildung 5-20, Tabelle 5-9).

Beide Materialien zeigten Fluoreszenz bei niedrigen Farbstoffbeladungen im nanomolaren Bereich und weisen einen starken Anstieg der Quantenausbeute bei Erhöhung der Farbstoffbeladung auf, sodass die maximalen Quantenausbeuten bei Beladungen von $2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten werden konnten. Dabei wurde

[§] Die gestrichelten Linien zwischen den einzelnen Messpunkten wurden in dieser Graphik zur besseren Darstellung eingefügt und stehen in keinem spezifischen Zusammenhang.

eine maximale Quantenausbeute von 23 % für das gefropfte und 18 % für das kokondensierte Material erhalten. Bei weiter steigenden Farbstoffbeladungen nahmen die Quantenausbeuten ab, sodass niedrigere Werte als für die im nanomolaren Bereich beladenen Materialien nachgewiesen werden konnten. Das kokondensierte Material wies ähnlich zum zuvor beschriebenen Verhalten des gefropften Materials eine asymptotische Annäherung zu einer nahezu völlig ausgelöschten Fluoreszenz auf, was auf die Selbstlöschung des Nilrots im Festkörper zurückgeführt werden kann. Auch wenn beide Materialien einen ähnlichen Verlauf der Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Farbstoffbeladung aufweisen, besitzt das kokondensierte Material eine um 4 % geringere Quantenausbeute als das gefropfte Material. Des Weiteren kann für die gefropften Materialien sogar bei hohen Farbstoffbeladungen noch eine Quantenausbeute von 7 % nachgewiesen werden, wohingegen die Fluoreszenz des kokondensierten Materials nahezu vollständig gelöscht wird ($QY < 2\%$). Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung könnte die geringe Azidität der Silanolgruppen ($pK_a \approx 7.1$) sein, die das Nilrot protonieren und somit zu einer Fluoreszenzlöschung führen könnten.²⁵⁴ Unter der Annahme der bevorzugten Inkorporation des Präkursors innerhalb der Poren im Falle der kokondensierten Hybride, werden diese eine Umgebung mit höherer effektiver Silanolgruppen-Beladung wahrnehmen als vorrangig an den Porenöffnungen funktionalisierte Farbstoffmoleküle, wie es für die Pfropfungsreaktion zu erwarten ist. Aus diesem Grund sollten die Farbstoffmoleküle der kokondensierten Hybride einen höheren Protonierungsgrad und somit eine stärkere Fluoreszenzlöschung erfahren als die Fluorophore in den gefropften Materialien.

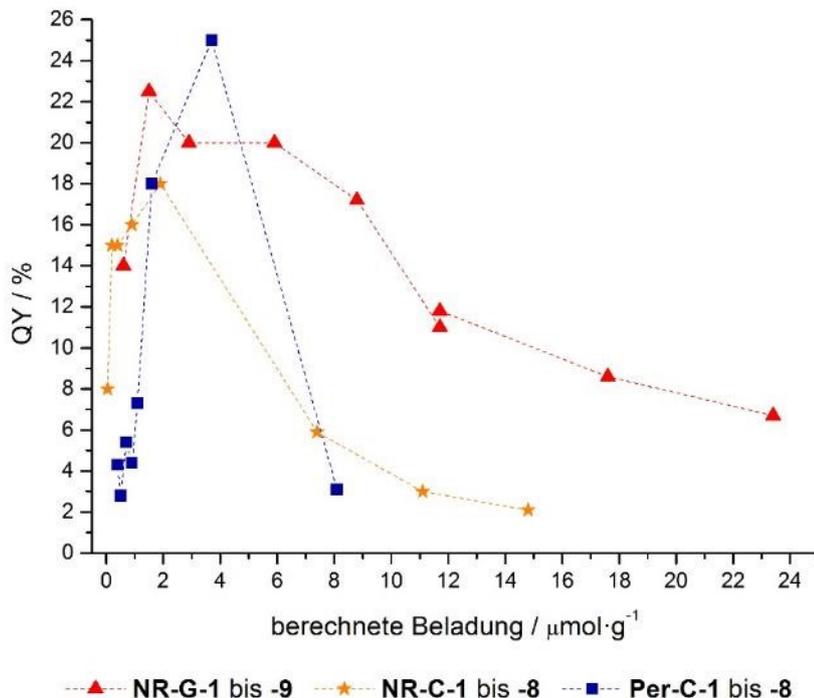


Abbildung 5-20: Quantenausbeuten der kokondensierten Perylen- und Nilrothybride sowie der gefropften Nilrothybride in Abhängigkeit von der berechneten Farbstoffbeladung ($\lambda_{\text{Anregung}}(\text{Per-G}) = 409 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Anregung}}(\text{NR-G-1 bis -9/ NR-C-1 bis -8}) = 540 \text{ nm}$).

** Die gestrichelten Linien zwischen den einzelnen Messpunkten wurden in dieser Graphik zur besseren Darstellung eingefügt und geben keinen spezifischen Zusammenhang wieder.

Bei der Synthese der Perylenhybride mittels Cokondensation konnten fluoreszierende Materialien mit Quantenausbeuten von bis zu 25 % erhalten werden und somit höhere Quantenausbeuten erzielt werden als mit den gepfropften Hybriden. Dabei besitzen die Perylenhybride ähnlich zu den Nilrothybriden geringe Quantenausbeuten bei niedrigen Farbstoffbeladungen, welche bei Erhöhung der Farbstoffbeladung stark ansteigen und bei weiterer Erhöhung der Farbstoffbeladung eine drastische Abnahme der Fluoreszenzintensität aufweisen. Somit zeigen die Quantenausbeuten der cokondensierten Perylenhybride einen sinnvollen Zusammenhang mit den bestimmten Farbstoffbeladungen. Widersprüchlich ist jedoch die trotz höherer eingesetzter Farbstoffbeladungen erhaltene niedrigere bestimmte Beladung der Hybride **Per-C-6** und **-7** (vgl. Kap. 5.3.1.1.).

Für die cokondensierten Benzofurazanhybride konnten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Beladungsbestimmung der Hybridmaterialien mittels UV/Vis-Spektroskopie keine Emissionsspektren dieser Materialien aufgenommen werden. Dies stützt den Schluss, dass der Präkursor nicht mittels Cokondensation in die Materialien eingebaut werden konnte.

Tabelle 5-9: Farbstoffbeladungen und Quantenausbeuten der cokondensierten Hybridmaterialien.

Perylenhybride	bestimmte Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	QY / %	Benzo-furazanhybride	eingesetzte Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	QY / %	Nilrothybride	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	QY / %
Per-C-1	0.4	4.3	BF-C-1	0.05	< 1	NR-C-1	0.04	8.0
Per-C-2	0.7	5.4	BF-C-2	0.5	< 1	NR-C-2	0.2	15
Per-C-3	1.6	18	BF-C-3	0.5	< 1	NR-C-3	0.4	15
Per-C-4	1.1	7.3	BF-C-4	2.0	< 1	NR-C-4	0.9	16
Per-C-5	3.7	25	BF-C-5	5.0	< 1	NR-C-5	1.9	18
Per-C-6	0.5	2.8	BF-C-6	5.0	< 1	NR-C-6	7.4	5.9
Per-C-7	0.9	4.4	BF-C-7	5.0	< 1	NR-C-7	11	3.0
Per-C-8	8.1	3.1	BF-C-8	10	< 1	NR-C-8	15	2.1
			BF-C-9	20	< 1			
			BF-C-10	50	< 1			

5.3.1.3. Nilrothybride

5.3.1.3.1. Nilrothybride im Festkörper: Vergleich der gefropften und cokondensierten Hybride

Beim Vergleich der Anregungsspektren der unterschiedlich beladenden Hybridmaterialien kann ein leichter Unterschied zwischen den cokondensierten und gefropften Hybriden ähnlicher Farbstoffbeladung gefunden werden (Abbildung 5-21).

So weist das niedrig beladene cokondensierte Hybridmaterial **NR-C-3** eine bathochrome Verschiebung von 500 cm^{-1} zum Anregungsspektrum des gefropften Materials **NR-G-1** auf. Bei einer Erhöhung der Farbstoffbeladung zeigen jedoch sowohl das gefropfte (**NR-G-3**) als auch das cokondensierte Material (**NR-C-5**) eine bathochrome Verschiebung von 100 bzw. 200 cm^{-1} relativ zu den niedrig beladenen Hybriden **NR-G-1** und **NR-C-3**. Dabei wird für die Anregungsspektren zunächst einen Anstieg der Fluoreszenzintensität bis zu den Hybridmaterialien **NR-G-4** und **NR-C-4** detektiert, woraufhin es zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität für höhere Farbstoffbeladungen kommt (vgl. Anhang Kap. 7.5.). Bei weiterer Erhöhung der Farbstoffbeladung werden für beide Materialien Anregungsspektren mit einem scharfen Signal im roten Bereich der Anregung erhalten, wobei sowohl das cokondensierte als auch das gefropfte Material ähnliche Anregungsmaxima aufweisen (**NR-C-8**, **NR-G-8**). Diese Maxima bei etwa 640 nm entsprechen der im Hybridmaterial **NR-G-3** ersichtlichen Schulter bei 640 nm .

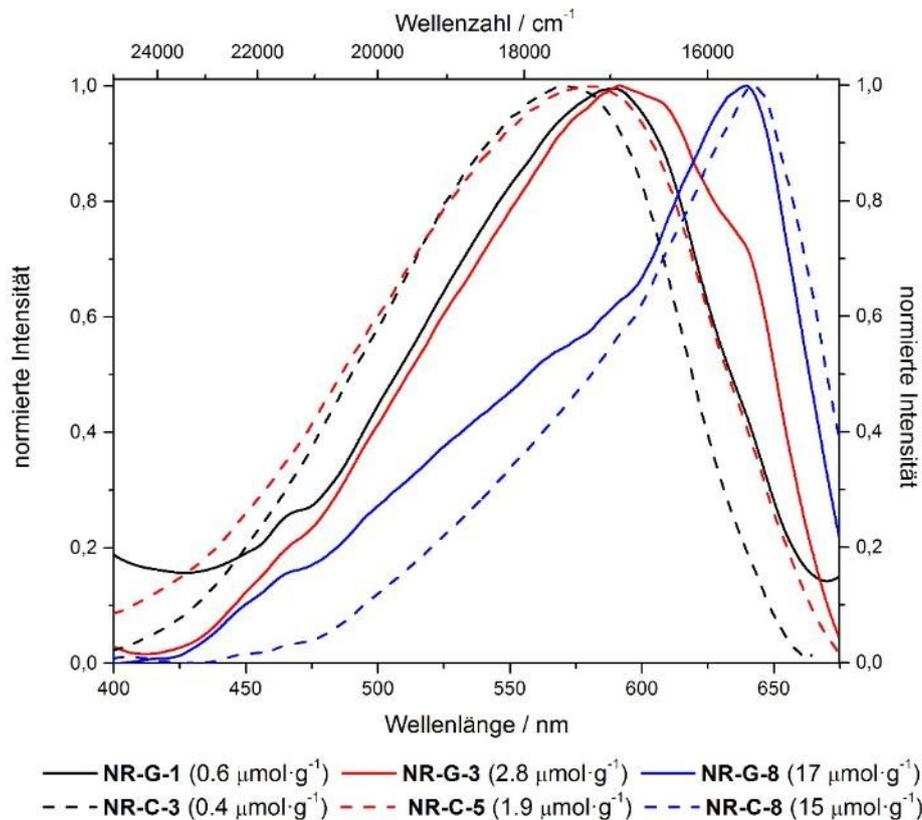


Abbildung 5-21: Anregungsspektren ausgewählter gefropfter und cokondensierter Nilrothybride (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 700\text{ nm}$).

Dieser Befund kann mit Hilfe des primären sowie sekundären inneren Filtereffekts erklärt werden. Diese inneren Filtereffekte treten bei hohen Farbstoffbeladungen auf, weshalb für Fluoreszenzmessungen typischerweise eine optische Dichte unter 0.05 verwendet wird, um solche Filtereffekte zu vermeiden.

Jedoch ist diese Vorgehensweise bei den Silicamaterialien in Suspension nicht anwendbar, da die optische Dichte zwar durch die Silicapartikel beeinflusst wird, die Fluoreszenz jedoch unabhängig davon ist. So werden optische Dichten größer als 0.05 erhalten, welche jedoch nicht auf hohe Farbstoffbeladungen zurückzuführen sind und somit keinen direkten Einfluss auf die Emissionsspektren der Materialien haben sollten. Zudem ist diese Vorgehensweise ebenfalls nicht auf die Messungen der Hybride im Festkörper anwendbar. Hier werden stets hohe optische Dichten sowie zum Teil hohe Farbstoffbeladungen erhalten, weshalb solche inneren Filtereffekte berücksichtigt werden müssen. Dabei kann zwischen dem primären und sekundären inneren Filtereffekt unterschieden werden.^{255,256}

Der primäre innere Filtereffekt beschreibt die Abschwächung des Anregungslichts innerhalb der Probe, bevor dieser den betrachteten Probenraum erreicht (Abbildung 5-22 a)). Auf diese Weise wird die Intensität des Anregungslichtes abgeschwächt je weiter dieses in die Probe eindringt. Somit kann bei Anregungswellenlängen in Bereichen in denen der Farbstoff nur eine geringe Absorption aufweist eine höhere Fluoreszenzintensität erhalten werden, wohingegen in verdünnter Lösung bei diesen Anregungswellenlängen eine geringere Fluoreszenzintensität erhalten würde.

Der sekundäre innere Filtereffekt beschreibt die Reabsorption der Emission bevor diese den Detektor erreicht. Dieser Effekt tritt besonders bei Fluorophoren mit geringen Stokes-Verschiebungen und bei hohen Farbstoffkonzentrationen auf.²¹⁵ Dabei wird die Emission des im Probenraum angeregten Fluorophores durch einen anderen Fluorophor reabsorbiert und reemittiert. Dadurch kommt es zu einem Filtereffekt, indem der Bereich der Emission herausgefiltert wird, in dem der Fluorophor eine Absorption zeigt (Abbildung 5-22 b)). Aufgrund dessen kann es zu einer bathochromen Verschiebung der Emission in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration kommen.

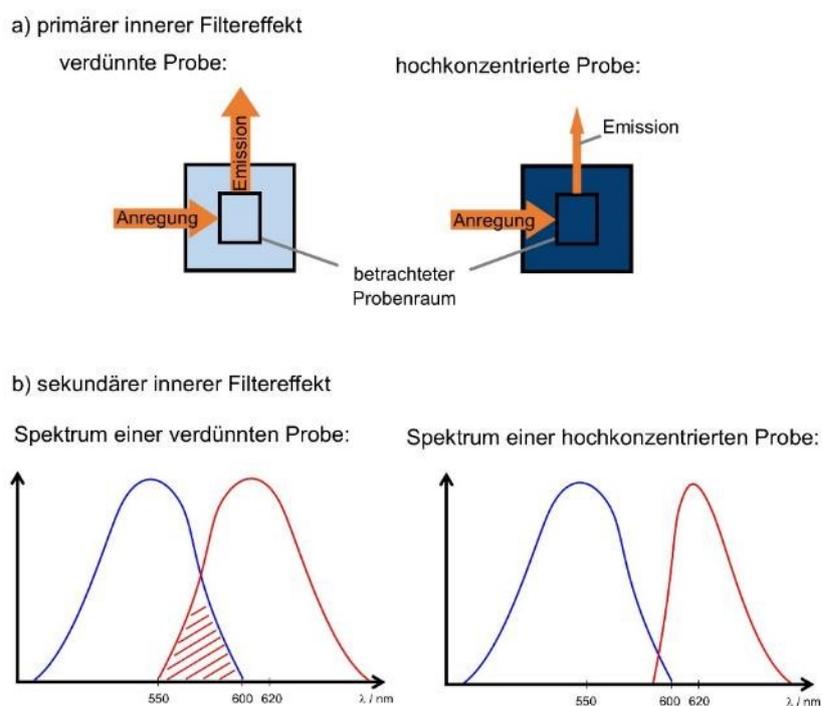


Abbildung 5-22: Effekte des a) primären und b) sekundären inneren Filtereffekts.

Prinzipiell können die Anregungs- und Emissionsspektren mit Hilfe von Korrekturtermen berichtigt werden. Jedoch basieren diese Korrekturterme auf der optischen Dichte des Farbstoffs, welche jedoch

für die Hybridmaterialien aufgrund der Streuung an den Silicapartikeln zu einer Überschätzung der Farbstoffbeladung führen würde und somit nicht ermittelt werden kann.

Aufgrund dieser beiden Filtereffekte kommt es zu einer Rotverschiebung der Anregungsspektren unter gleichzeitiger Abnahme der Intensität sowie einer scharfen Anregungsbande bei hohen Farbstoffbeladungen. Dabei führt der primäre innere Filtereffekt zu einer Abnahme der Intensität und zudem zu einer veränderten Struktur der Anregungsspektren bei hohen Farbstoffbeladungen wodurch Bereiche mit geringer Absorption höhere Intensität aufweisen. Dieser Effekt sollte jedoch aufgrund der Untersuchung der Proben in einer Ulbricht-Kugel einen geringeren Einfluss haben, als bei der Spektrenaufnahme im rechten Winkel (vgl. Abbildung 5-22 a)). Der sekundäre innere Filtereffekt führt aufgrund von Reabsorptionseffekten zu einer Rotverschiebung und ebenfalls zu einer veränderten Struktur der Anregungsspektren bei hohen Farbstoffbeladungen.

Die Emissionsspektren der gepfropften und cokondensierten Materialien zeigen nahezu deckungsgleiche Emissionsspektren der Hybride vergleichbarer Farbstoffbeladung. Dabei zeigen sie eine ausgeprägte Rotverschiebung mit zunehmender Farbstoffbeladung von 10^{-7} über 10^{-6} bis hin zu $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Abbildung 5-23). Da diese Rotverschiebung für beide Materialien vergleichbar und von der Farbstoffbeladung abhängig ist, kann diese bathochrome Verschiebung auf Reabsorptionseffekte des hypsochromen Teils der Emission, also auf den sekundären inneren Filtereffekt, zurückgeführt werden.

Obwohl dieses Phänomen für Fluorophore mit geringen Stokes-Verschiebungen und hohen Farbstoffbeladungen typisch ist und Nilrot eigentlich große Stokes-Verschiebungen aufweist, können solche Effekte nach der Inkorporation in die Silicamatrix trotzdem ermöglicht werden.²⁵⁷

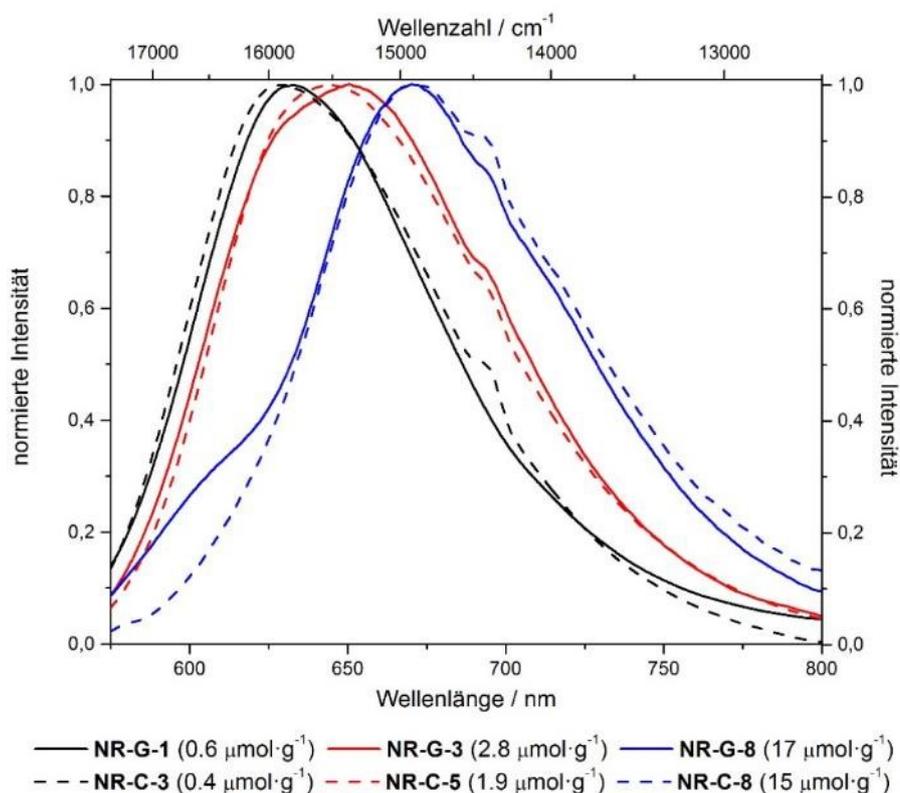


Abbildung 5-23: Emissionsspektren ausgewählter gepfropfter und cokondensierter Nilrothybride (Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540 \text{ nm}$).

Dieser Reabsorptionseffekt ist gut anhand der in Abbildung 5-24 gezeigten Spektren der Anregung und Emission des Hybridmaterials **NR-G-3** und dem Emissionsspektrum des höchstbeladenen gepfropften Hybridmaterials **NR-G-9** zu erkennen. Das Hybridmaterial **NR-G-3** zeigt eine Stokes-Verschiebung von 1500 cm^{-1} und breite Spektren, wodurch Reabsorptionseffekte möglich sind. Zudem wird für das Hybridmaterial **NR-G-3** ein Anregungsspektrum erhalten, welches noch keine ausgeprägte bathochrome Verschiebung und kein scharfes Signal im roten Bereich des Spektrums zeigt, wie die höher beladenen Hybride.

So zeigt der Vergleich des Emissionsspektrums des höchstbeladenen **NR-G-9** mit dem Anregungsspektrum von **NR-G-3**, dass eine maximale Fluoreszenzintensität in einem Bereich erhalten wird, in dem nur noch eine geringfügige Intensität der Anregung zu erkennen ist. Diese Beobachtung unterstützt somit die Annahme der Rotverschiebung der Emissionsspektren aufgrund von Reabsorptionseffekten.

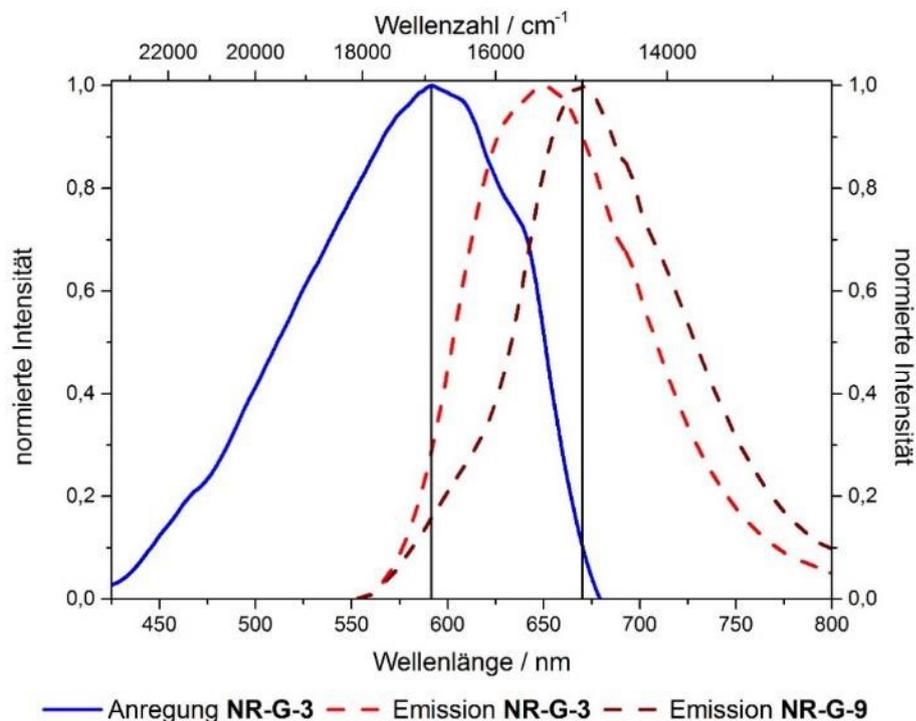


Abbildung 5-24: Anregungs- und Emissionsspektrum von **NR-G-3** sowie Fluoreszenzspektrum von **NR-G-9** im Festkörper (vertikale schwarze Linien zur Verdeutlichung des Anregungsmaximums von **NR-G-3** sowie des Emissionsmaximums von **NR-G-9**; Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 700\text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540\text{ nm}$).

Anhand des Vergleichs der spektroskopischen Daten der Hybride mit literaturbekannten Berichten über die Aggregation von Nilrot kann der Schluss gezogen werden, dass eine Ausbildung von Aggregaten in diesem Fall unwahrscheinlich ist.^{258,259,260,261,262}

So wäre die Veränderung der Form der Anregungsspektren aufgrund der Ausbildung von Aggregaten fraglich, da aufgrund der unterschiedlichen Synthesebedingungen der gepfropften und cokondensierten Hybride die Ausbildung unterschiedlicher Aggregate zu erwarten wäre, sodass für die unterschiedlich hergestellten Hybridmaterialien unterschiedliche Spektren erhalten werden müssten.

Des Weiteren konnte bei Untersuchungen zur Adsorption von Nilrot in MCM-41, die Ausbildung von Aggregaten nachgewiesen werden, welche bei der spektroskopischen Untersuchung der Suspension in

Dichlormethan, Halbwertsbreiten der Emissionsbande von etwa 1000 cm^{-1} zeigen.²⁶² Diese relativ großen Werte können auf die größere Unordnung der Farbstoffmoleküle im begrenzten Volumen des Silicats zurückgeführt werden.^{263,264} Jedoch zeigen die hier synthetisierten Hybridmaterialien, suspendiert in Dichlormethan, Halbwertsbreiten von 1500 und 2000 cm^{-1} im Festkörper. Insgesamt scheint daher die Ausbildung von Aggregaten in den synthetisierten Materialien aufgrund der größeren Halbwertsbreiten der Emission unwahrscheinlich. Zusätzlich kann keine Abnahme der Halbwertsbreiten bei hohen Farbstoffbeladungen relativ zu den niedrig beladenen Materialien gefunden werden. Somit müssten theoretisch auch bei geringen Farbstoffbeladungen im nanomolaren Bereich Aggregate entstanden sein, da sich die Halbwertsbreiten der Spektren bei weiterer Erhöhung der Farbstoffbeladung nicht verändern. Dies ist jedoch bei solch geringen Farbstoffbeladungen zweifelhaft.

Außerdem kann für die unterschiedlich beladenen Hybride keine Veränderung der Absorptionsspektren der Suspensionen in DMSO detektiert werden. Lediglich eine Schulter bei 650 nm kann bei einigen Hybridmaterialien detektiert werden, welche jedoch auf die protonierte Nilrotspezies zurückgeführt werden kann (vgl. Kapitel 5.4.2).^{265,266} Aus diesen Gründen scheint die Erklärung der Rotverschiebung und Veränderung der Anregungsspektren aufgrund von inneren Filtereffekten weitaus plausibler als die Ausbildung von Aggregaten.

Dies wird zudem beim Vergleich der Spektren des Hybridmaterials im Festkörper mit den Spektren des Präkursors in DMSO deutlich (Abbildung 5-25).

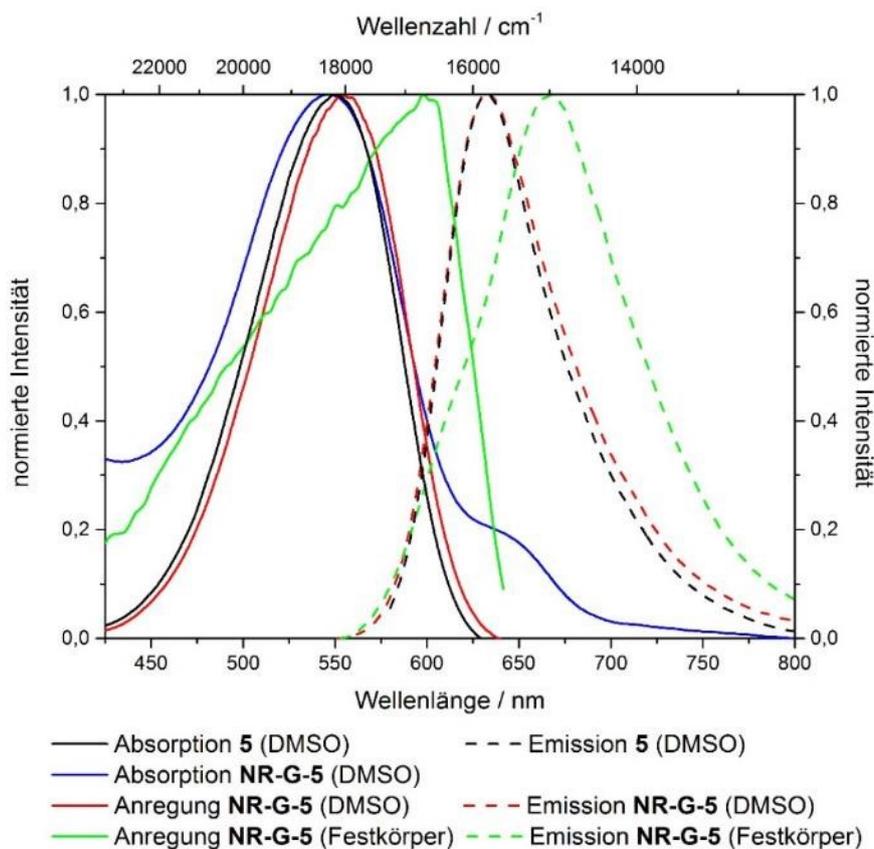


Abbildung 5-25: Vergleich des Absorptions- und Emissionsspektrums des Nilrotpräkursors **5** in DMSO mit dem Anregungs- und Emissionsspektrum des Hybridmaterials **NR-G-5** im Festkörper und DMSO sowie dem Absorptionsspektrum des Hybridmaterials **NR-G-5** in DMSO ($c(\mathbf{5}) = 8 \cdot 10^{-7}\text{ M}$, $c(\mathbf{NR-G-5})$ in DMSO) = $0,3\text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 650\text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540\text{ nm}$).

So zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren des Präkursors **5** identische Verläufe zu den Anregungs- und Emissionsspektren des Hybridmaterials. Das Anregungsspektrum von **NR-G-5** ist lediglich leicht bathochrom zum Absorptionsspektrum des Präkursors verschoben, was durch die nicht korrigierten Anregungsspektren erklärt werden kann. Auch das Absorptionsspektrum des Hybridmaterials in DMSO zeigt einen vergleichbaren Verlauf, wobei das Spektrum eine größere Halbwertsbreite aufweist, die durch die Immobilisierung des Farbstoffs in der Silicamatrix erklärt werden kann. Zusätzlich weist dieses Absorptionsspektrum eine Schulter bei 650 nm auf die, wie zuvor erwähnt, auf eine protonierte Nilrotspezies hinweist. Dass diese Spezies nicht in den Anregungsspektren zu erkennen ist, ist durch den nichtemissiven Charakter dieser protonierten Spezies zu erklären. Das Anregungs- und Emissionsspektrum des Hybridmaterials im Festkörper zeigt hingegen einen völlig anderen Spektrenverlauf, der mit den in Abbildung 5-24 gezeigten Spektren vergleichbar und auf Filtereffekte aufgrund der relativ hohen Beladungen der Farbstoffe im Festkörper zurückzuführen ist.

Somit zeigen alle Spektren des Präkursors **5** bzw. des Hybridmaterials in Suspension einen vergleichbaren Verlauf. Lediglich bei hohen Konzentrationen wie im Festkörper ist eine Veränderung der Spektren detektierbar, welche somit eher auf Filtereffekte als auf die Bildung von Aggregaten hindeutet.

5.3.1.3.2. Nilrothybride in Suspension (DMSO)

In Abhängigkeit von der Farbstoffbeladung der Hybride kann auch für Suspensionen in DMSO mit optischen Dichten von $OD < 0.1$ eine Veränderung der Emissionsspektren wahrgenommen werden (Abbildung 5-26).

So kann mit zunehmender Farbstoffbeladung der Hybride eine Schulter im bathochromen Bereich der Emission wahrgenommen werden. Diese bathochrome Schulter tritt besonders intensiv bei den gefropften Hybriden auf, wohingegen nur bei den zwei höchstbeladenen cokondensierten Hybriden eine solche Schulter mit geringer Intensität zu erkennen ist.

Somit scheint es wahrscheinlich, dass diese Schulter auf Reabsorptionseffekte zurückzuführen ist, die nur bei hohen Farbstoffbeladungen, ähnlich zur spektroskopischen Untersuchung der Festkörper, auftreten können. Das Phänomen des Auftretens der Schulter in verschiedenen Lösemitteln wird in Kapitel 5.3.1.3.4 genauer beleuchtet.

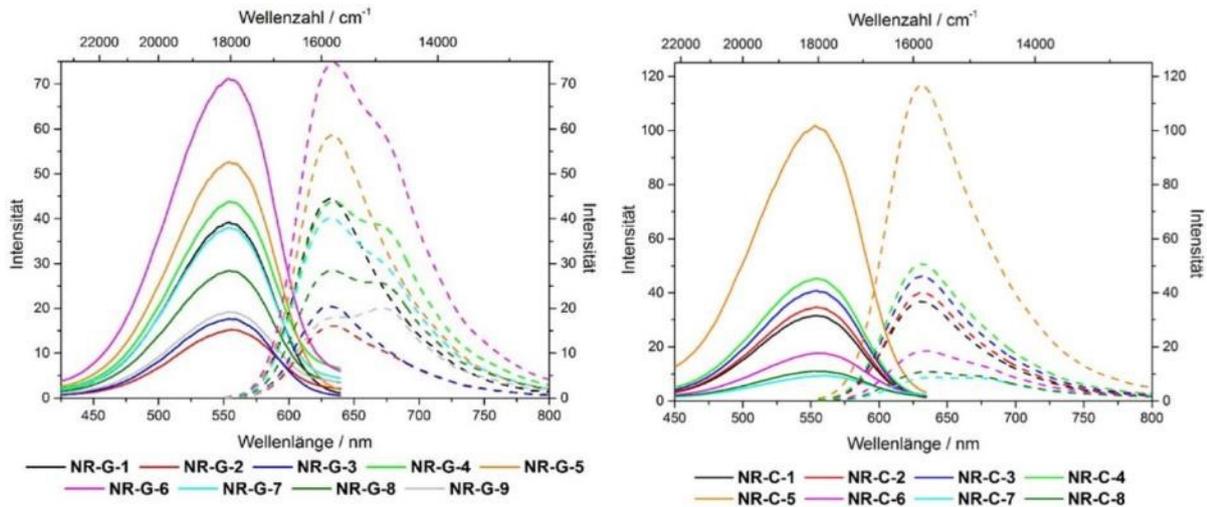


Abbildung 5-26: Anregungs- und Emissionsspektren der gefropften (links) und cokondensierten Hybride (rechts) als Suspension in DMSO ($c(\text{NR-G-1}) = 3.0 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-2 bis 7}) = 0.3 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-8}) = 0.15 \text{ g/L}$ und $c(\text{NR-G-9}) = 0.12 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-C-1}) = 10 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-C-2 bis 3}) = 3.0 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-4 bis 5}) = 1.5 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-6}) = 0.3 \text{ g/L}$ und $c(\text{NR-G-8 bis 9}) = 0.1 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 650 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540 \text{ nm}$).

Der Vergleich der Anregungs- und Absorptionsspektren der gefropften und cokondensierten Hybride zeigt, wie zuvor für das Hybridmaterial **NR-G-5** exemplarisch in Abbildung 5-25 dargestellt, keine signifikanten Unterschiede, außer der zusätzlich in den Absorptionsspektren zu erkennenden Schulter bei 650 nm (Abbildung 5-27). Dabei konnte für das niedrig beladene Hybridmaterial **NR-C-1** kein UV/Vis-Spektrum erhalten werden, da die Absorption vom Streulicht der Silicapartikel dominiert wird.

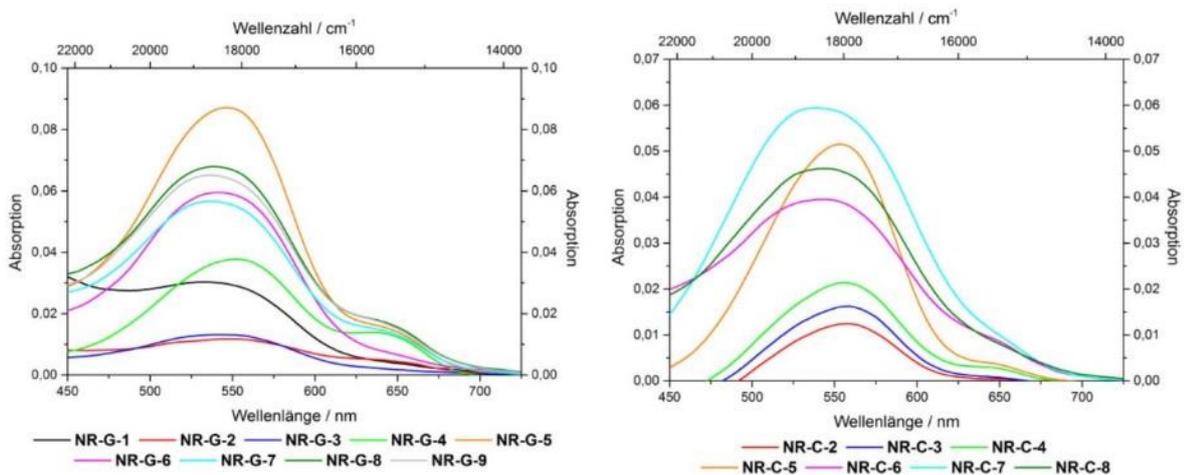


Abbildung 5-27: Absorptionsspektren der gefropften (links) und cokondensierten Hybride (rechts) als Suspension in DMSO ($c(\text{NR-G-1}) = 3.0 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-2 bis 7}) = 0.3 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-8}) = 0.15 \text{ g/L}$ und $c(\text{NR-G-9}) = 0.12 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-C-2 bis 3}) = 3.0 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-4 bis 5}) = 1.5 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-6}) = 0.3 \text{ g/L}$ und $c(\text{NR-G-8 bis 9}) = 0.1 \text{ g/L}$).

5.3.1.3.3. Vergleich: Nilrothybride im Festkörper vs. Suspension (DMSO)

Der Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren der Hybridmaterialien in Suspension und im Festkörper liefert zusätzliche Hinweise auf das Auftreten von Reabsorptionseffekten bei hohen Farbstoffbeladungen der Hybride.

So kann für die Materialien in Suspension keine Verschiebung der Anregungsspektren gefunden werden, während das hochbeladene Hybridmaterial **NR-G-8** eine Schulter im roten Bereich der Emission zeigt. Diese Schulter bei 670 nm (14900 cm^{-1}) entspricht dem Emissionsmaximum des gleichen Hybridmaterials im Festkörper. Somit ist es wahrscheinlich, dass diese Schulter des Hybrids in Suspension mit dem Auftreten von Reabsorptionseffekten zu erklären ist. Die niedriger beladenen Hybride weisen keine solche Schulter auf, da die Farbstoffbeladung noch zu gering ist, um Reabsorptionseffekte aufzuweisen und somit nicht mit der hohen Konzentration der Farbstoffe im Festkörper vergleichbar sind.

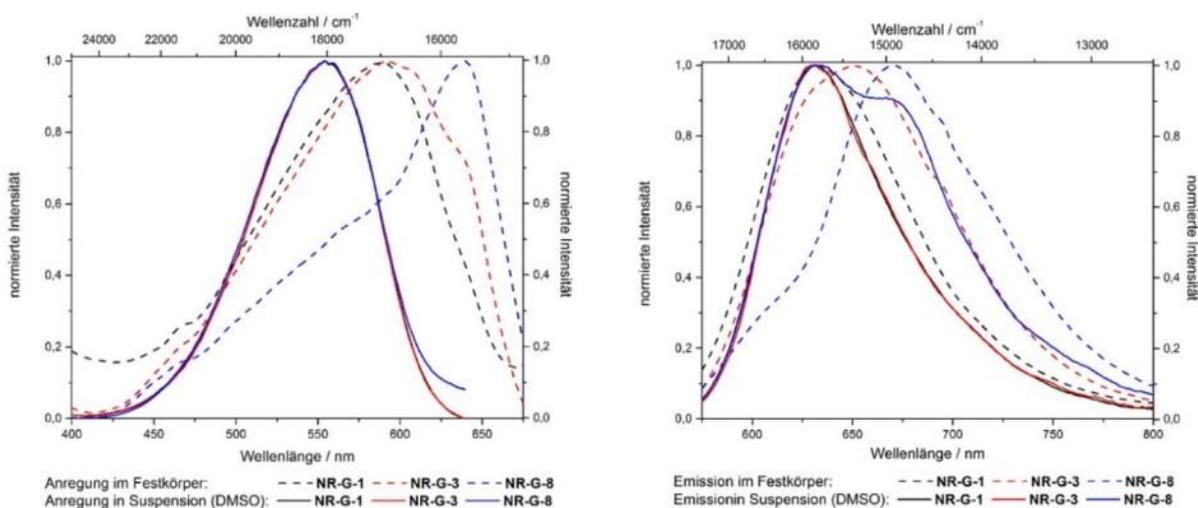


Abbildung 5-28: Vergleich der normierten Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) ausgewählter gepfropfter Hybride im Festkörper und in Suspension ($c(\text{NR-G-1}) = 3.0\text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-3}) = 0.3\text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-8}) = 0.15\text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 650\text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540\text{ nm}$).

5.3.1.3.4. Solvatochromie der Nilrothybride

Die erhaltenen Nilrot-funktionalisierten Hybridmaterialien zeigen ähnlich zum Präkursor **5** ein solvatochromes Verhalten. Diese Abhängigkeit der Anregungs- und Emissionsspektren von der Polarität des Lösemittels ist in Abbildung 5-29 für das Hybridmaterial **NR-C-5** gezeigt.

Zu beachten ist dabei, dass für die Hybridmaterialien ein sogenannter Red-Edge excitation shift (REES) gefunden wurde, also die Verschiebung des Emissionsmaximums bei der Anregung im roten Bereich der Absorption. Dieser Effekt ist für polare Farbstoffe bekannt, welche in viskosen Lösemitteln untersucht wurden.^{215,267,268,269} Die ausführliche Untersuchung dieses Effekts ist in Kapitel 5.4.1 enthalten, jedoch sind die hier untersuchten Anregungsspektren der Hybridmaterialien unter Berücksichtigung dieses Phänomens zu betrachten, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Anregungsspektren durch diese Effekte beeinflusst werden.

So müssten die hier erhaltenen Anregungsspektren aufgrund des inneren Filtereffekts korrigiert werden. Da jedoch außer für die Suspensionen der Hybridmaterialien in DMSO keine Absorptionsspektren der Hybridmaterialien in anderen Lösemitteln erhalten werden konnten, ist diese Korrektur nicht möglich und es wurden die Anregungsspektren der Hybridmaterialien zur Ermittlung der Absorptionsmaxima verwendet. Jedoch erfolgte die Anregung bei der Aufnahme der Emissionsspektren im kurzen Wellenlängenbereich der Anregungsspektren, wodurch keine Verschiebung der Emissionsspektren beobachtet werden konnte (vide infra Abbildung 5-56).

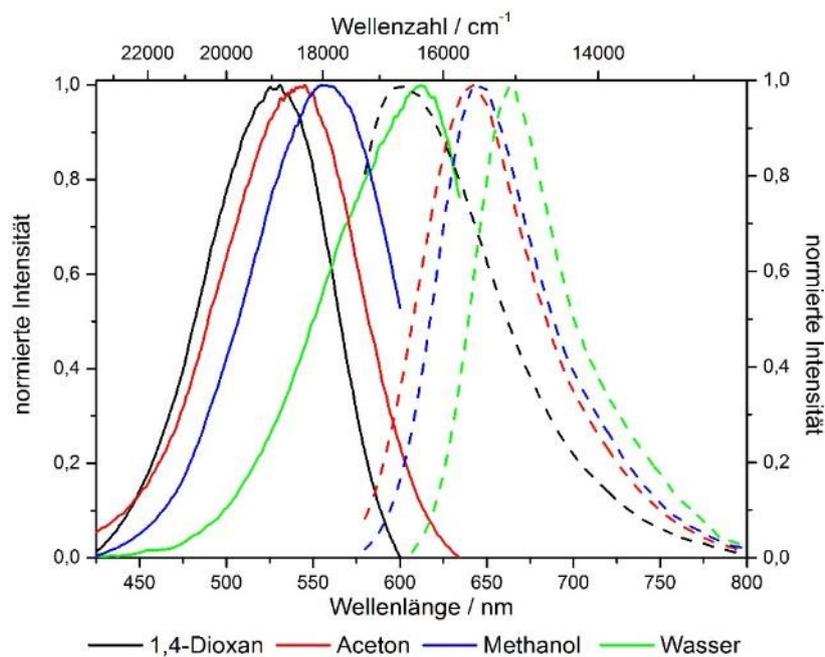


Abbildung 5-29: Anregungs- und Emissionsspektren von **NR-C-5** in ausgewählten Lösemitteln ($c = 0.2 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 650 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540 \text{ nm}$).

Obwohl die Hybride die generellen spektroskopischen Eigenschaften des Präkursors beibehalten, werden sie durch die veränderte Umgebung des Farbstoffs im Hybridmaterial erkennbar beeinflusst. So sind die Anregungs- und Emissionsmaxima des Hybridmaterials **NR-C-5** im Vergleich zum Präkursormaterial bathochrom verschoben. Eine Übersicht der Absorptions- und Anregungsmaxima sowie der Emissionsmaxima des Präkursors **5** und des Hybridmaterials **NR-C-5** ist in Abbildung 5-30 enthalten. Die Lösemittel sind von links nach rechts entsprechend steigender $E_t(30)$ -Werte angeordnet und die Anregungs- bzw. Emissionsmaxima des Hybridmaterials im Festkörper sind als graue Linien dargestellt. Die Konzentrationen des Präkursors im jeweiligen Lösemittel entsprechen den in Tabelle 5-1 dargestellten Konzentrationen und die Hybridmaterialien wurden in einer Konzentration von 0.2 g/L untersucht. Zur Aufnahme der Anregungsspektren wurde eine Emissionswellenlänge von 650 nm verwendet und für die Emissionsspektren eine Anregungswellenlänge von 540 nm . In den Fällen, in denen das Anregungsmaximum unterhalb von 540 nm lag, wurde zusätzlich durch Anregung bei kleineren Anregungswellenlängen überprüft, dass keine Verschiebung des Emissionsmaximums auftritt. Dabei sticht besonders der im Vergleich zum Präkursormaterial kleinere Bereich, in dem die Anregungs- und Emissionsmaxima liegen, ins Auge. So zeigt sich bei der Untersuchung des Präkursors **5** in *n*-Hexan und Wasser eine Verschiebung der Emission von 4000 cm^{-1} , wobei für das Hybridmaterial eine

Verschiebung von nur 2000 cm^{-1} erhalten wird. Diese Beobachtung kann durch den dominierenden Einfluss der Silanolgruppen auf die Polarität in den Poren erklärt werden, welche nur zu einem gewissen Anteil durch unterschiedliche Lösemittel beeinflusst werden kann.

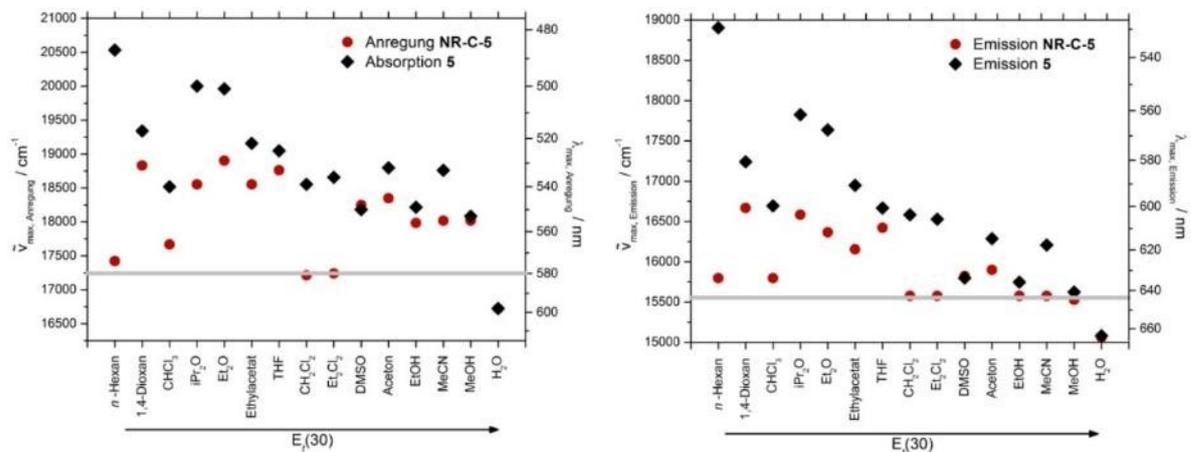


Abbildung 5-30: Absorptions- bzw. Anregungsmaxima (links) und Emissionsmaxima (rechts) des Präkursors **5** und des Hybridmaterials **NR-C-5** in verschiedenen Lösemitteln (die grauen Linien bei 580 bzw. 643 nm repräsentieren die Anregungs- bzw. Emissionsmaxima des Hybridmaterials im Festkörper).

Diese Annahme wird zusätzlich durch den Befund gestützt, dass die Hybride für Lösemittel mit Ausnahme der Ester, Ether und Wasser ein Emissionsmaximum aufweisen, welches in etwa dem des Hybridmaterials im Festkörper entspricht. Im Gegensatz dazu zeigen Ester und Ether eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima, wohingegen wässrig suspendierte Hybride eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima aufweisen. Diese Rotverschiebung des Hybridmaterials in Wasser relativ zur Emission von **NR-C-5** im Festkörper kann durch die ausgeprägte Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden, welche zu einer besseren Stabilisierung des angeregten Zustands beitragen. Der umgekehrte Fall kann dabei die Blauverschiebung der Emissionsmaxima in Estern oder Ethern erklären, welche in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen zu akzeptieren. Der Effekt der Solvenspolarität ist jedoch nicht allzu ausgeprägt in den Anregungsspektren zu erkennen. Dies kann vermutlich auf die geringere Sensitivität des elektronischen Grundzustandes auf Polaritätsänderungen zurückgeführt werden.

Zusätzlich ist auffällig, dass für die Lösemittel Methanol, DMSO und Wasser keine Änderung der Anregungs- und Emissionsmaxima beim Vergleich des Präkursors **5** und des Hybridmaterials **NR-C-5** zu erkennen ist. In allen drei Fällen scheint somit die Umgebung des Farbstoffs im Hybridmaterial ähnlich zur Umgebung des Farbstoffs im jeweiligen Solvens zu sein. Dies ist ebenfalls anhand der unterschiedlichen Stokes-Verschiebungen des Präkursors und des Hybridmaterials zu erkennen (Abbildung 5-31).

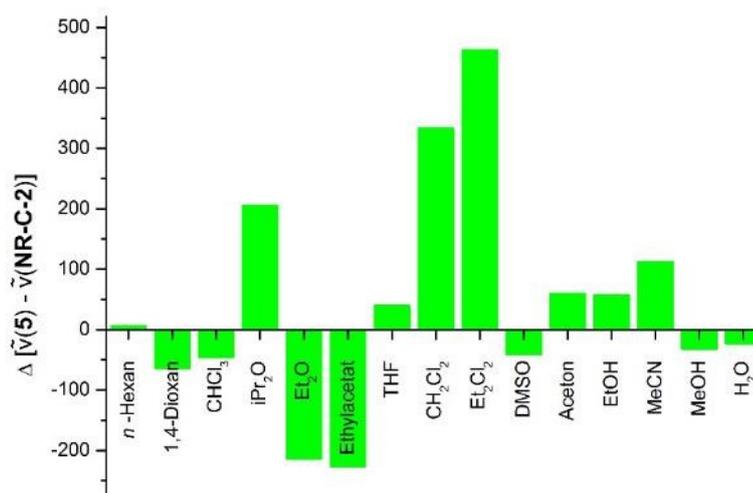


Abbildung 5-31: Unterschiede zwischen den Stokes-Verschiebungen des Präkursors **5** und dem Hybridmaterial **NR-C-5**.

Dabei zeigen einige Lösemittel nahezu keinen Unterschied in den Stokes-Verschiebungen des Hybridmaterials **NR-C-5** relativ zum Präkursormolekül **5**, obwohl die jeweiligen Anregungs- und Emissionsmaxima sehr wohl variieren. Ein auffälliges Beispiel ist die identische Stokes-Verschiebung des Präkursors **5** ($\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$) und des Hybridmaterials **NR-C-5** ($\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$) in *n*-Hexan, obwohl die Anregung und Emission des Hybrids um 3100 cm^{-1} bathochrom zum Präkursor verschoben ist. Jedoch kann für manche Verschiebungen keine Erklärung gefunden werden, wie beispielsweise für das gegensätzliche Verhalten der Differenzen der Stokes-Verschiebungen in Diisopropylether und Diethylether. Insgesamt kann geschlossen werden, dass die Inkorporation des Farbstoffs in die Silicamatrix zu signifikanten Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften führt, der Einfluss der Lösemittelpolarität auf die Anregungs- und Emissionsspektren des Präkursors und des Hybridmaterials jedoch ähnlich ist.

Der generelle Trend des solvatochromen Verhaltens bleibt für alle cokondensierten und gepfropften Hybride erhalten. Jedoch können für die unterschiedlich beladenen Materialien veränderte Spektren gefunden werden (vgl. Abbildung 5-32).

So erhält man ähnlich zu den Spektren der Hybride im Festkörper auch bei der Untersuchung verschiedener Suspensionen der Hybridmaterialien eine bathochrome Verschiebung der Emission mit steigender Farbstoffbeladung. Für die Suspensionen in Wasser können Emissionsmaxima von 670 nm (15000 cm^{-1}) gefunden werden, was in etwa der Emission der höchstbeladenen Hybridmaterialien im Festkörper entspricht. Jedoch können im Vergleich zur Emission der niedrig beladenen Hybride im Festkörper weiter blau verschobene Emissionsmaxima für die Suspensionen in unpolaren Lösemitteln gefunden werden.

Sowohl für die Suspensionen der gepropften als auch der kokondensierten Hybride in THF können so Emissionsmaxima von $\lambda_{\text{Max, Em.}} = 610\text{ nm}$ (16400 cm^{-1}) ermittelt werden, wobei mit steigender Farbstoffbeladung der Hybridmaterialien eine Schulter im roten Bereich der Emission bei 568 nm (15200 cm^{-1}) auftritt (Abbildung 5-32 a)). Diese Schulter kann in den hochbeladenen Hybridmaterialien **NR-G-5** und **NR-G-6** schließlich als zweites Emissionsmaximum charakterisiert werden, wohingegen für das kokondensierte Material **NR-C-9** diese Emission bei 568 nm die Hauptemission mit einer Schulter bei 610 nm darstellt.

Ein ähnliches Verhalten der Emissionsspektren kann für die Suspensionen in Diethylether gefunden werden (Abbildung 5-32 b)). Bei niedriger Farbstoffbeladung werden sowohl für die gepropften wie auch für die kokondensierten Materialien Emissionsmaxima ähnlich denen der Hybride in THF gefunden, wobei die gepropften Hybride eine geringe bathochrome Verschiebung aufweisen. Mit steigender Farbstoffbeladung der gepropften Hybride entwickelt sich auch hier zunächst eine Schulter bei 568 nm (15200 cm^{-1}), welche schließlich ein zweites Emissionsmaximum bei hohen Farbstoffbeladungen darstellt. Die kokondensierten Materialien weisen im Gegensatz dazu keine Schulter bei der Analyse der Suspensionen in Diethylether auf, zeigen aber auch eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima. Dabei wird für das Material **NR-C-7** eine sehr breite Emissionsbande erhalten, weshalb vermutet werden kann, dass sich auch für dieses Material eine Schulter bei 568 nm (15200 cm^{-1}) entwickelt, die jedoch ähnlich intensiv ist wie die hypsochrome Emissionsbande. Für das höchstbeladene Material **NR-C-9** wird schließlich eine Emission bei ca. 568 nm (15200 cm^{-1}) erhalten, wobei die Bande ebenfalls relativ breit ist, jedoch schmaler als die des Hybrids **NR-C-7**.

Die Suspensionen der Hybridmaterialien in polaren Lösemitteln zeigen einen weitaus schmalen Bereich der Verschiebung der Emission in Abhängigkeit von der Farbstoffbeladung. Zudem werden keine Schultern bzw. zweite Emissionsmaxima sowie schmalere Emissionsbanden erhalten als in den unpolaren Lösemitteln. So werden für die gepropften und kokondensierten Hybride in Methanol Emissionsmaxima bei 645 nm (15500 cm^{-1}) für niedrige Farbstoffbeladungen erhalten. Mit steigender Farbstoffbeladung verschieben sich auch hier die Emissionsmaxima, sodass Emissionen bei einer Wellenlänge von ca. 568 nm (15200 cm^{-1}) erhalten werden. Die Suspensionen der Hybride in Wasser zeigen ebenfalls keine Schultern oder zweite Emissionsmaxima, weisen jedoch bereits für niedrige Farbstoffbeladungen eine Emission bei $15200\text{ cm}^{-1} \pm 75\text{ cm}^{-1}$ auf, liegen also im Bereich der Emissionen der höchstbeladenen Hybride in den anderen Lösemitteln. Zudem wird eine weitere bathochrome Verschiebung für hohe Farbstoffbeladungen erhalten, sodass Emissionsmaxima von 670 nm (ca. 15000 cm^{-1}) zu beobachten ist, welche der Emission der höchstbeladenen Hybride im Festkörper entsprechen (vgl. Abbildung 5-23).

Auffällig ist, dass für alle Lösemittel außer Wasser eine Emission der höchstbeladenen Hybride bei 658 nm ($15200 \text{ cm}^{-1} \pm 75 \text{ cm}^{-1}$) gefunden wird, welche in Abbildung 5-32 durch den grau hinterlegten Bereich gekennzeichnet ist. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima mit steigender Farbstoffbeladung der Hybride, wie bereits bei den Festkörperspektren gefunden, auf Reabsorptionseffekte zurückzuführen ist. So liegt das Emissionsmaximum der in Suspension vermessenen Hybride mit 658 nm im Bereich der am stärksten bathochrom verschobenen Emission der Hybride im Festkörper (670 nm) und zeigt eine um lediglich 200 cm^{-1} geringere bathochrome Verschiebung.

Neben den Reabsorptionseffekten kann jedoch auch der Einfluss der Polarität der Farbstoffumgebung auf die Emissionsmaxima nachgewiesen werden. Bei Betrachtung der niedrig beladenen Hybridmaterialien **NR-G-1** und **NR-C-3** kann beim Vergleich der Suspensionen in THF und Wasser eine bathochrome Verschiebung von 1200 cm^{-1} (**NR-G-1**) und 1400 cm^{-1} (**NR-C-3**) gefunden werden. Diese Verschiebung sollte aufgrund der niedrigen Farbstoffbeladung im nanomolaren Bereich nicht signifikant durch Reabsorptionseffekte beeinflusst werden und somit vor allem sensitiv gegenüber Polaritätsänderungen sein. Das Zusammenspiel dieser zwei Effekte könnte eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Schulter bzw. des zweiten Emissionsmaximums der Suspensionen in unpolaren Lösemitteln sein.

Zwar muss auch die Möglichkeit der Aggregatbildung in Betracht gezogen werden, jedoch sind die in Kapitel 5.3.1.3.1 dargelegten Argumente gegen die Ausbildung von Aggregaten in den Hybriden hier ebenfalls gültig. Zudem ist eine nachträgliche Aggregation der Fluorophore unwahrscheinlich, da diese kovalent an die Silicamatrix gebunden vorliegen und somit eine durch das Lösemittel verursachte Aggregatbildung unplausibel ist.

Eine mögliche Erklärung ist somit, dass bei niedrigen Farbstoffbeladungen die Lage der Emission durch die Umgebungspolarität bestimmt wird, da keine Reabsorptionseffekte auftreten. Mit zunehmender Farbstoffbeladung nimmt der Effekt der Reabsorption jedoch zu, wodurch es zur bathochromen Verschiebung der Emission kommt. Da die hypsochrome Emissionsbande jedoch bestehen bleibt, auch wenn sie mit zunehmender Farbstoffbeladung vor allem für die kokondensierten Hybride nur noch als Schulter zu erkennen ist, scheint es wahrscheinlich, dass zwei unterschiedliche Fluorophorspezies vorliegen. Eine Spezies, die lediglich unter dem Einfluss des Lösemittels steht und eine andere die darüber hinaus auch Reabsorptionseffekte aufweist. Möglicherweise können diese zwei Spezies durch die Lokalisierung der Präkursormoleküle zum einen im Poreninneren und zum anderen an terminal gelegenen Positionen wie an den Porenöffnungen bzw. auf der äußeren Partikeloberfläche erklärt werden. So könnten die weiter außen gelegenen Farbstoffe lediglich eine polaritätsabhängige Emission zeigen, da ihre Emission nicht vollständig reabsorbiert werden kann, weil dort keine hohen Farbstoffbeladungen vorliegen. Da zudem verdünnte Suspensionen analysiert wurden, kann diese Emission der terminal lokalisierten Farbstoffe nicht durch ebenfalls terminal lokalisierte Farbstoffe auf benachbarten Partikeln reabsorbiert werden. Somit treten anders als im Festkörper erst bei höheren Farbstoffbeladungen Reabsorptionseffekte auf, wohingegen im Festkörper bereits bei den Hybriden **NR-G-2** bzw. **NR-C-2** Reabsorptionseffekte zu erkennen sind (vgl. Kapitel 5.3.1.3.1 bzw. Kapitel 8.3). Mit steigender Farbstoffbeladung würden jedoch auch diese terminal gelegenen Moleküle sukzessive einen

größeren Einfluss durch umgebende Farbstoffe erfahren, wodurch die stetige Rotverschiebung mit steigender Farbstoffbeladung durch Reabsorptionseffekte zu erklären wäre.

Das Ausbleiben dieser zwei Emissionsmaxima in polaren Lösemitteln wie Methanol oder Wasser könnte durch die bathochrome Verschiebung der Emission der terminalen Farbstoffmoleküle erklärt werden, indem diese Emission mit der Emission der Farbstoffe, die Reabsorptionseffekte aufweisen, übereinfällt. Diese Erklärung ist jedoch nur eine Möglichkeit, die mit den beobachteten spektroskopischen Eigenschaften in Einklang stünde. Um genauere Aussagen zur Erklärung dieser zwei Emissionsmaxima bzw. zu diesen unterschiedlichen Farbstoffspezies treffen zu können, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig (vgl. Ausblick Kapitel 6).

Wie bereits in den Emissionsspektren der Hybride in Suspension zu erkennen ist, kann das Auftreten von Reabsorptionseffekten ebenfalls in den Anregungsspektren der Hybride in verschiedenen Lösemitteln gefunden werden (Abbildung 5-33). Im Vergleich zu den Anregungsspektren der Hybride im Festkörper (Kapitel 5.3.1.3.1) kann jedoch keine solch ausgeprägte Rotverschiebung der Spektren gefunden werden, was durch die Vermessung in Suspension zu erklären ist. So liegen die einzelnen Partikel der Hybridmaterialien weiter voneinander getrennt vor als es im Festkörper der Fall ist, wodurch das Auftreten von Reabsorptionseffekten verringert wird. Das Auftreten von Reabsorptionseffekten kann jedoch durch die Analyse der verschieden beladenen Hybride in unpolaren Lösemitteln nachgewiesen werden. Dabei treten für die höher beladenen Hybride, Schultern im bathochromen Bereich der Anregung auf die dadurch zu erklären sind, dass obwohl der Farbstoff in diesem bathochromen Bereich der Anregung keine starke Absorption mehr aufweist, es durch Reabsorptionseffekte zu einer Absorption bei dieser Wellenlänge und Emission bei einer Wellenlänge von über 625 nm kommt.

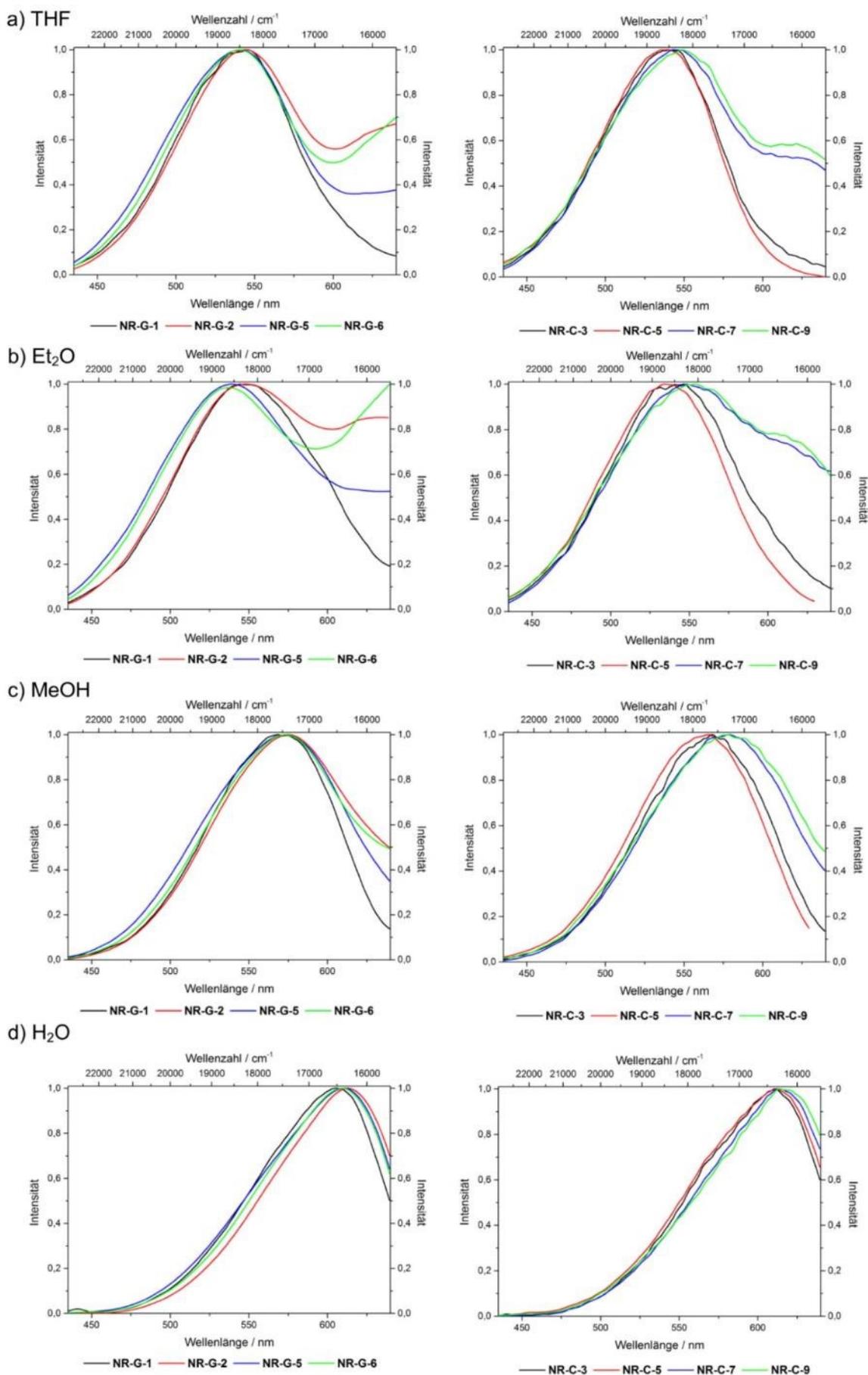


Abbildung 5-33: Vergleich der Anregungsspektren der gefropften (links) und kokondensierten Hybridmaterialien (rechts) in verschiedenen Lösemitteln ($c(\text{Hybrid}) = 0.75 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 660 \text{ nm}$).

Besonders deutlich werden diese Reabsorptionseffekte beim direkten Vergleich der in Abbildung 5-34 dargestellten unnormierten Anregungs- und Emissionsspektren der Suspensionen in THF.

So ist bei geringen Farbstoffbeladungen der Hybride **NR-G-1** und **NR-C-3** keine Schulter in den jeweiligen Spektren zu detektieren. Zudem ist zu erkennen, dass sich die Anregungs- und Fluoreszenzspektren überschneiden, also die Möglichkeit für das Auftreten von Reabsorptionseffekten aufgrund der geringen Stokes-Verschiebung gegeben ist. Bei den nächst höher beladenen Hybriden **NR-G-2** und **NR-C-5** kann bereits eine Schulter in den Emissionsspektren wahrgenommen werden, wobei im gepfropften Material sogar eine Schulter im Anregungsspektrum detektiert werden kann.

Mit weiter zunehmender Beladung zeigen die Materialien **NR-G-5** und **NR-C-6** eine deutlich ausgeprägte Schulter im bathochromen Bereich der Anregungsspektren, welche jedoch eine weitaus geringere Intensität als das Hauptmaximum aufweist. Im Gegensatz dazu zeigen die Emissionsspektren beider Materialien zwei nahezu gleich intensive Maxima der Emission. Die hochbeladenen Hybride **NR-G-6** und **NR-C-8** zeigen schließlich eine Zunahme der Intensität der Schulter in den Anregungs- und Emissionsspektren relativ zum hypsochromen Maximum, sodass diese bathochrome Schulter im Falle des Emissionsspektrums des kokondensierten Materials sogar schließlich die Hauptemission darstellt.

Insgesamt kann somit zusammengefasst werden, dass die Intensität des zweiten Anregungs- und Emissionsmaximums im bathochromen Bereich mit steigender Farbstoffbeladung der Hybride, relativ zum ersten, hypsochromen Maximum, intensiver wird (vgl. Spektren der Suspensionen in den übrigen Lösemitteln in Kapitel 8.3.3).

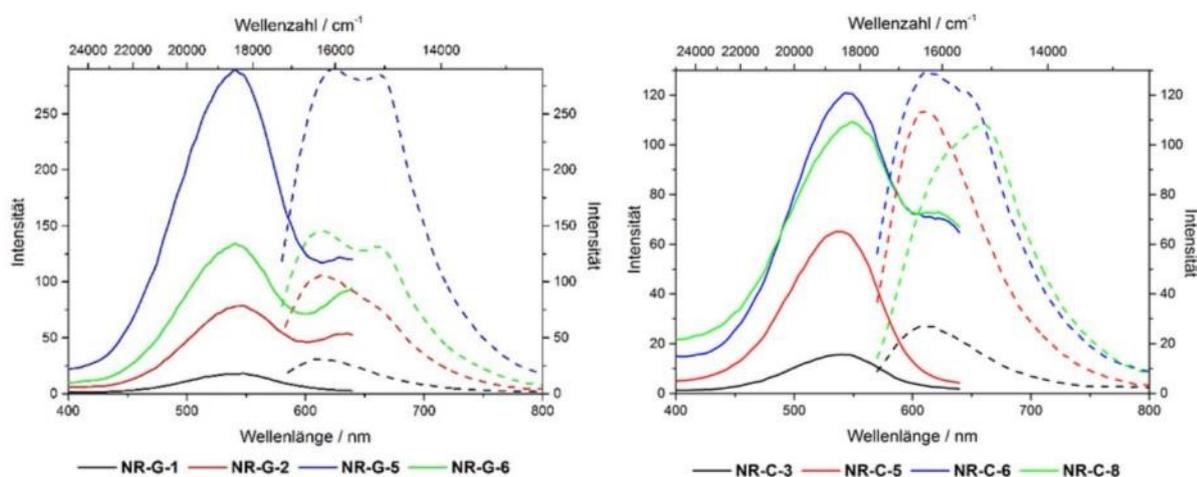


Abbildung 5-34: Unnormierte Anregungs- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) ausgewählter gepfropfter (links) und kokondensierter Hybridmaterialien (rechts) in Abhängigkeit von der Farbstoffbeladung (Suspensionen in THF: $c(\text{Hybrid}) = 0.75 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 660 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = \text{Anregungsmaximum}$, genaue Wellenlänge siehe Kapitel 8.3.3).

Bei Betrachtung der in Abbildung 5-35 und Abbildung 8-15 zusammengefassten Anregungs- und Emissionsmaxima der Hybride in unterschiedlichen Lösemitteln kann der in der ausführlichen Solvatochromiestudie des Hybridmaterials **NR-C-5** gefundene Trend bestätigt werden.

So wird für alle Hybride eine bathochrome Verschiebung der Anregungs- und Emissionsmaxima im Vergleich zum Präkursor im jeweiligen Lösemittel gefunden, was auf die veränderte Polarität der Farbstoffumgebung zurückzuführen ist. Auch werden wie für das Hybridmaterial **NR-C-5** gefunden, im Vergleich zum Präkursormaterial engere Bereiche beobachtet, in denen die Anregungs- und

Emissionsmaxima liegen, was ebenfalls auf die Silicaumgebung zurückzuführen ist. Auffällig ist, wie auch für das Hybridmaterial **NR-C-5** gefunden, die gute Übereinstimmung der Emissionsmaxima der Hybride in Methanol und Wasser mit der Emission des Präkursors im jeweiligen Lösemittel sowie der deutliche Unterschied der Anregungs- und Emissionsmaxima der Hybride in *n*-Hexan im Vergleich zum Präkursor.

Bei dem in Abbildung 5-35 dargestellten Vergleich der Emissionsmaxima der verschiedenen beladenen Hybridmaterialien kann jedoch deutlich die bathochrome Verschiebung mit steigender Farbstoffbeladung beobachtet werden. So zeigt das höchstbeladene cokondensierte Hybridmaterial **NR-C-8** in allen Lösemitteln die größte bathochrome Verschiebung. Dies trifft auch auf das höchstbeladene gepropfte Hybrid **NR-G-6** zu, wobei dieses eine vergleichbare Emission zum niedriger beladenen Hybrid **NR-G-5** aufweist.

Dabei muss berücksichtigt werden, dass das gepropfte Material in der Regel zwei Emissionsmaxima aufweist, wobei das Emissionsmaximum im blauen Bereich teilweise eine höhere Intensität aufweist (vgl. Hybride in THF und 1,4-Dioxan). Im Gegensatz dazu zeigt das cokondensierte Material außer in THF stets ein Emissionsmaximum welches mit steigender Farbstoffbeladung sukzessive zu größeren Wellenlängen hin verschoben wird. Somit wird bei der in Abbildung 5-35 dargestellten Zusammenfassung der Emissionsmaxima für die Suspensionen in 1,4-Dioxan und THF eine Abweichung von diesem Trend der bathochromen Verschiebung der Emissionsmaxima mit steigender Farbstoffbeladung gefunden. Betrachtet man jedoch die jeweils längstwelligsten Emissionen aller Hybride, so kann auch für diese Lösemittel die größte bathochrome Verschiebung für die höchstbeladenen Materialien gefunden werden. Eine weitere Auffälligkeit in dieser Darstellung sind die großen Bereiche der bathochromen Verschiebung der Emissionen mit steigender Farbstoffbeladung der Hybride in Estern oder Ethern, im Gegensatz zu den geringen Verschiebungen in Methanol und Wasser. Dieses Verhalten deutet auf einen dominierenden Einfluss der Lösemittelpolarität bei niedrigen Farbstoffbeladungen hin, wohingegen dieser Einfluss bei höheren Farbstoffbeladungen von Reabsorptionseffekten übertroffen wird und die Emission zu längeren Wellenlängen verschoben vorliegt. Dadurch werden für die höchstbeladenen Hybride in nahezu allen Lösemitteln ähnliche Emissionsmaxima im Bereich von ca. 660 nm (15150 cm^{-1}) erhalten. Im Gegensatz zur deutlichen Abhängigkeit der Emissionsmaxima von der Farbstoffbeladung der Hybride kann bei der Analyse der Anregungsmaxima in verschiedenen Lösemitteln keine Abhängigkeit von der Farbstoffbeladung gefunden werden. Dies wird deutlich beim Vergleich der in Abbildung 5-33 dargestellten Anregungsspektren sowie der in Kapitel 8.3.3 abgebildeten Übersicht der Anregungsmaxima der Hybride in verschiedenen Lösemitteln und ist unter anderem vermutlich auf die geringere Sensitivität des elektronischen Grundzustandes auf Polaritätsänderungen zurückzuführen.

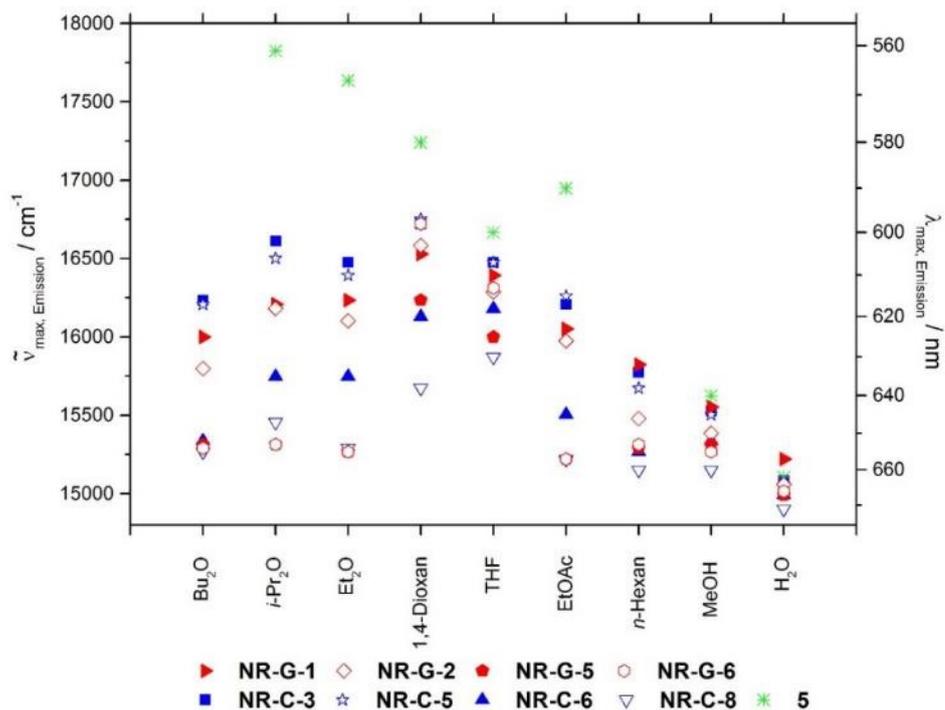


Abbildung 5-35: Vergleich der Emissionsmaxima der verschiedenen beladenen Hybridmaterialien mit den Emissionsmaxima des Präkursors **5** in unterschiedlichen Lösemitteln. Emissionsmaximum von **5** in *n*-Hexan aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt, $\lambda_{\text{Emission}}(\mathbf{5} \text{ in } n\text{-Hexan}) = 529 \text{ nm}$ (18900 cm^{-1}), Emission von **5** in Bu₂O nicht bestimmt ($c(\text{Hybride}) = 0.75 \text{ g/L}$, $c(\mathbf{5}) = \text{siehe Tabelle 5-1}$).

5.3.1.4. Perylenhybride

5.3.1.4.1. Perylenhybride im Festkörper

Beim Vergleich der in Abbildung 5-36 dargestellten Anregungs- und Emissionsspektren der gepropften Perylenhybride fällt auf, dass sich die Spektren nicht spiegelbildlich verhalten, sondern die hypsochrome Emissionsbande in den Hybriden eine deutlich geringere relative Intensität aufweist als typischerweise für Perylenderivate in verdünnten Lösungen gefunden werden kann. Zudem fällt auf, dass die Spektren eine schlechtere Auflösung der Schwingungsfinestruktur zeigen.

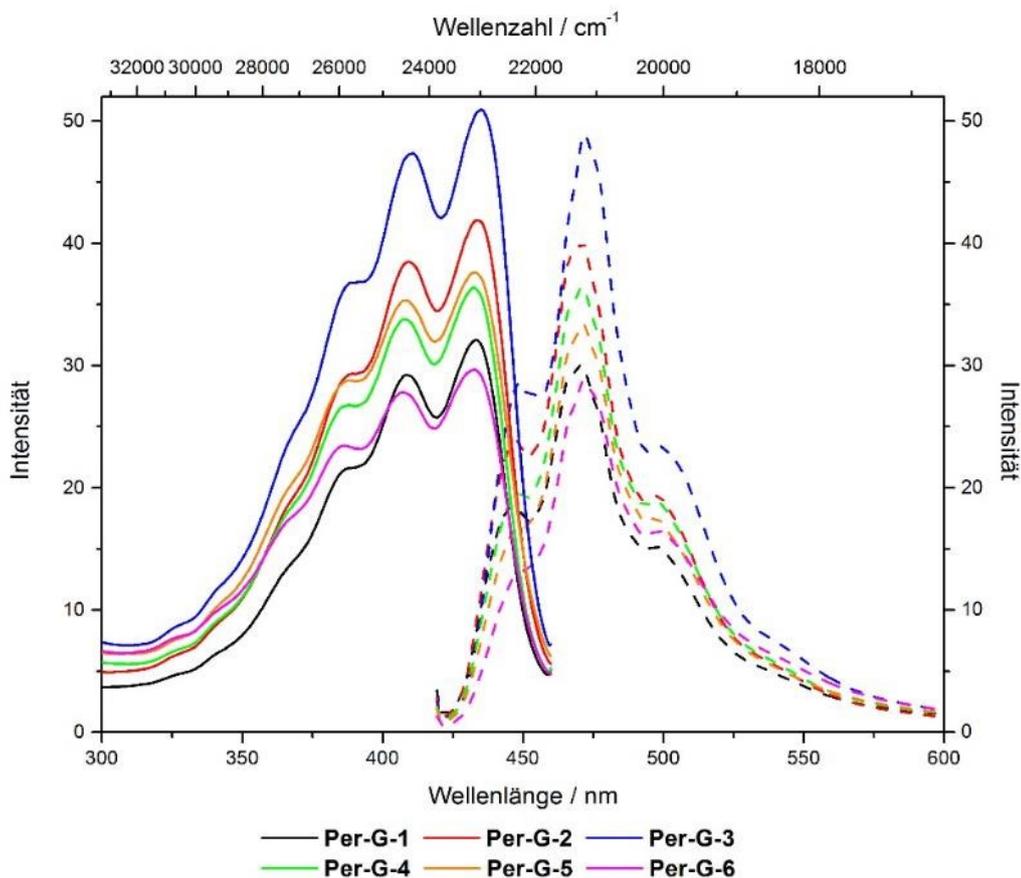


Abbildung 5-36: Anregungs- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der gepropften Perylenhybride im Festkörper (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 470 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409 \text{ nm}$).

Diese Verbreiterung der Spektren ist auf die inhomogene Umgebung der Farbstoffe im Festkörper zurückzuführen. Dadurch erfährt jeder Fluorophor eine leicht unterschiedliche Stabilisierung wodurch Übergänge bei leicht unterschiedlichen Anregungsenergien möglich sind und zu einer Verbreiterung des Spektrums führen. Im Gegensatz dazu liegen Fluorophore in einer Lösung homogen verteilt vor und besitzen alle eine vergleichbare Umgebung, wodurch sie ähnlich stabilisiert sind und eine Anregung nur bei bestimmten Energien möglich ist.

Die veränderte Struktur der Emission kann wahrscheinlich, ähnlich zum Verhalten der Nilrothybride, durch Reabsorptionseffekte erklärt werden. Dadurch kommt es zu einer stetigen Abnahme des kurzwelligen Emissionsmaximums und einer entsprechenden Zunahme des langwelligen Emissionsmaximums. Dies kann deutlich bei der in Abbildung 5-37 gezeigten Vergrößerung der hypsochromen und bathochromen Emissionsmaxima beobachtet werden. Diese Annahme wird bestärkt durch die in Kapitel 5.1.2.3 gefundene konzentrationsabhängige Emission des Perylenderivats **8** in Cyclohexan.

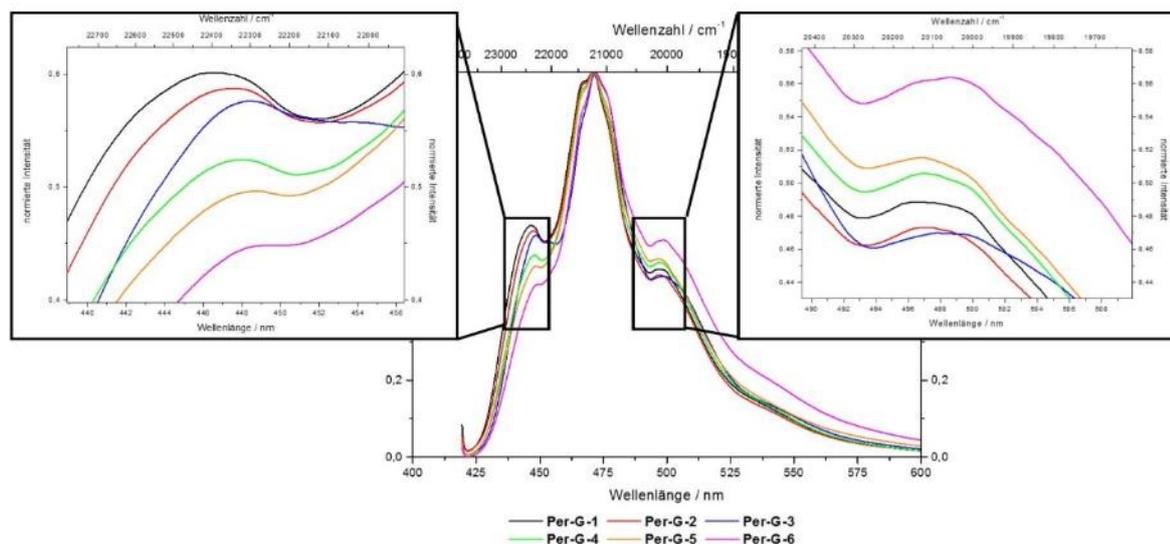


Abbildung 5-37: Vergrößerte Darstellung des hypsochromen und bathochromen Maximums des normierten Emissionsspektrums der gepropften Perylenhybride im Festkörper (Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409 \text{ nm}$).

Dabei zeigen die Hybride eine Zunahme der Emissionsintensität bis zum Hybridmaterial **Per-G-3**, danach kann eine Abnahme der Intensität beobachtet werden. Dieses Verhalten spiegelt die in Kapitel 5.3.1.2. dargestellten Quantenausbeuten der Hybride wider, wobei für das Hybridmaterial **Per-G-3** die höchste Quantenausbeute von 12 % gefunden werden konnte. Jedoch kann auch die in Kapitel 5.1.1.3. beschriebene Möglichkeit eines Energietransfers der hypsochromen Schwingungsbande zu den Banden im bathochromen Bereich der Emission nicht ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu den Nilrothybriden konnte für die gepropften Perylenhybride keine Abhängigkeit des Emissionsmaximums von der Anregungswellenlänge gefunden und somit kein REES nachgewiesen werden.

Bei dem in Abbildung 5-38 dargestellten Vergleich des Perylenpräkursors **9** in Ethanol mit dem Hybridmaterial **Per-G-3** im Festkörper kann neben den zuvor genannten veränderten Spektrenverläufen keine signifikante Verschiebung der Anregungs- bzw. Emissionsmaxima gefunden werden. Lediglich das Absorptionsspektrum des Präkursors ist leicht bathochrom zum Anregungsspektrum des Hybridmaterials verschoben, was jedoch auf die nicht korrigierten Anregungsspektren zurückgeführt werden kann.

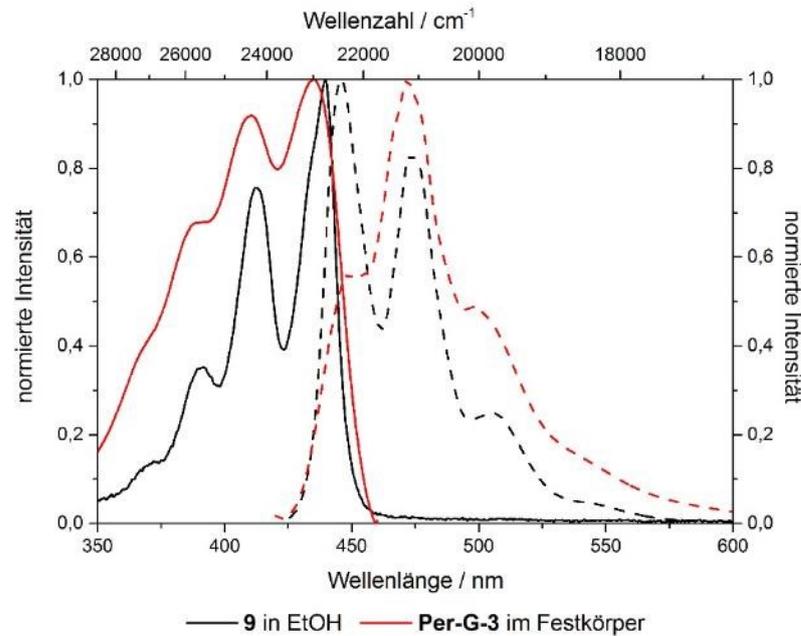


Abbildung 5-38: Vergleich des Absorptions- (durchgezogene Linie) und des Emissionsspektrums (gestrichelte Linie) des Perylenpräkursors **9** in Ethanol mit dem Anregungs- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des Hybridmaterials **Per-G-3** im Festkörper ($c(\mathbf{9}, \text{Ethanol}) = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 470 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409 \text{ nm}$).

5.3.1.4.2. Perylenhybride in Suspension (DMSO)

Bei der Untersuchung der Hybridmaterialien als Suspension in DMSO kann eine bathochrome Verschiebung der Anregungs- und Emissionsspektren der Hybride relativ zum Anregungs- und Emissionsspektrum des Präkursors **9** gefunden werden (Abbildung 5-39). So ist in den Spektren des Hybridmaterials eine bathochrome Verschiebung des Maximums von etwa 300 cm^{-1} zu finden. Diese bathochrome Verschiebung ist möglicherweise durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen des Farbstoffs mit dem Lösemittel und den umgebenden Silanolgruppen zu erklären.

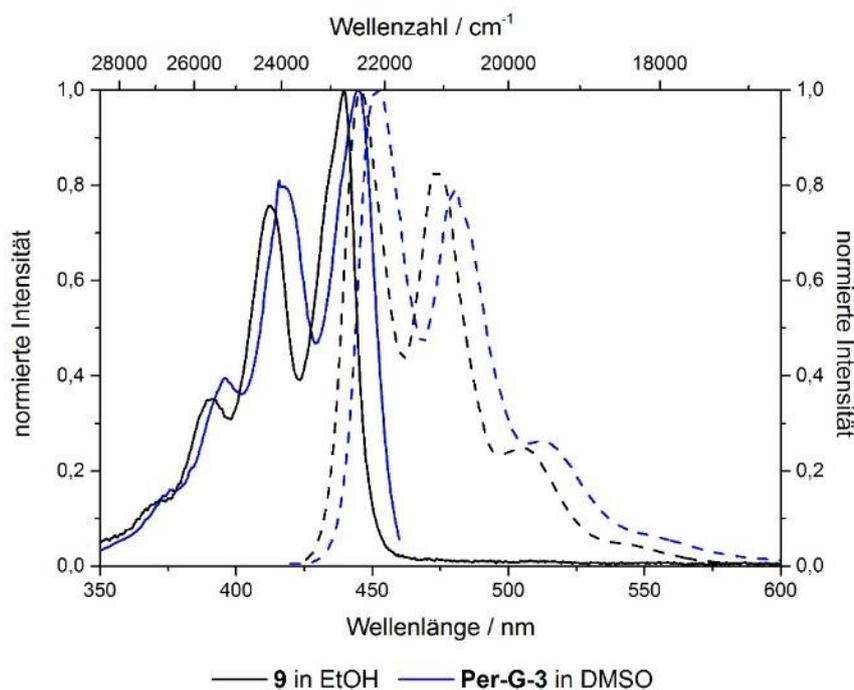


Abbildung 5-39: Vergleich des Absorptions- (durchgezogene Linie) und des Emissionsspektrums (gestrichelte Linie) des Perylenpräkursors **9** in Ethanol mit dem Anregungs- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des Hybridmaterials **Per-G-3** als Suspension in DMSO ($c(\mathbf{9}, \text{Ethanol}) = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\mathbf{Per-G-3}) = 0.3 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Emission}} = 470 \text{ nm}$).

Bei dem in Abbildung 5-40 dargestellten Vergleich der Hybride mit unterschiedlichen Farbstoffbeladungen ist jedoch keine Abhängigkeit der Anregungs- und Emissionsspektren von der Farbstoffbeladung für die Suspensionen mit optischen Dichten von $OD < 0.1$ zu erkennen. So kann hier auch bei den hoch beladenen Hybriden keine Abnahme des ersten, hypsochromen Emissionsmaximums der Schwingungsfeinstruktur beobachtet werden, wie es für die Hybride im Festkörper der Fall ist. Da bei der Analyse der spektroskopischen Eigenschaften des Präkursors **9** in verschiedenen Lösemitteln keine signifikante Änderung der Absorptions- bzw. Emissionsspektren gefunden werden konnte, ist somit eine Erklärung dieser Verschiebung durch die veränderte Polarität der Farbstoffumgebung unwahrscheinlich.

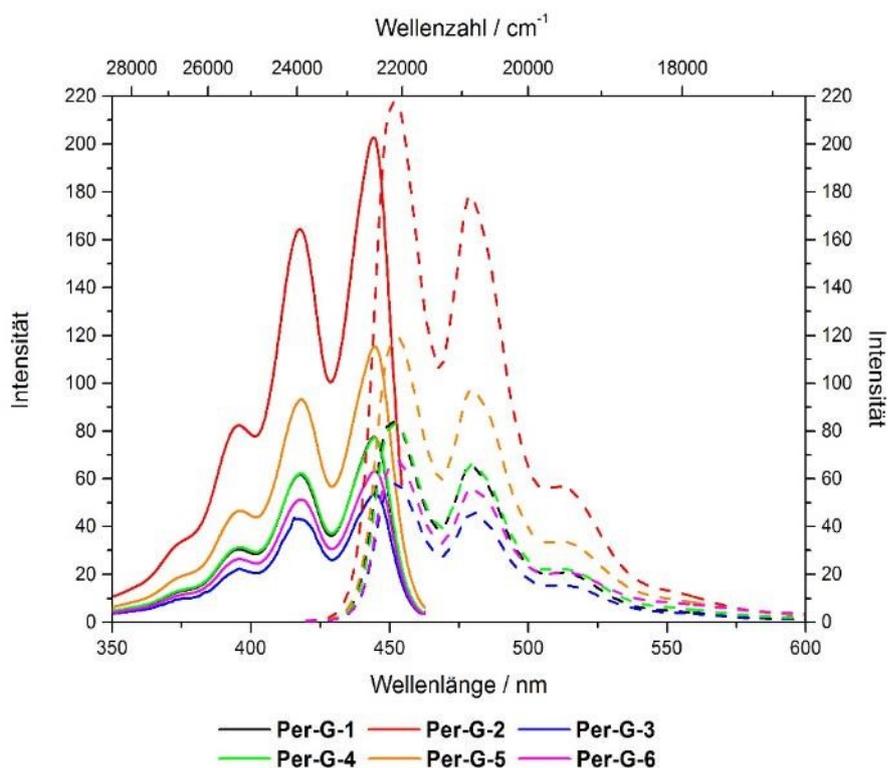


Abbildung 5-40: Anregungs- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der gepfropften Perylenhybride in DMSO ($c(\text{Per-G-1}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(\text{Per-G-2}) = 0.5 \text{ g/L}$, $c(\text{Per-G-3 bis 5}) = 0.3 \text{ g/L}$, $c(\text{Per-G-6}) = 0.15 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 470 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409 \text{ nm}$).

Die Anregungsspektren der Hybride in DMSO sind vergleichbar mit ihren Absorptionsspektren. Da die Perylenhybride bei noch geringeren Wellenlängen absorbieren als die Nilrothybride und die Streuung an den Silicapartikeln mit sinkender Wellenlänge zunimmt, werden die Absorptionsspektren stark durch das Streulicht beeinflusst. Nach Normierung der Anregungs- und Absorptionsspektren des Hybridmaterials **Per-G-5** kann eine bathochrome Verschiebung um etwa 100 cm^{-1} des Anregungsspektrums relativ zur Absorption gefunden werden (Abbildung 5-41). Diese Verschiebung könnte zum einen durch die Streuung an den Silicapartikeln, aber auch durch die unkorrigierten Anregungsspektren erklärt werden. Beim direkten Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren der Hybride in DMSO mit denen im Festkörper, kann neben der veränderten Struktur der Spektren, welche auf die zuvor beschriebenen Konzentrationseffekte zurückzuführen ist, eine bathochrome Verschiebung der Hybride in DMSO relativ zu den Spektren im Festkörper gefunden werden (vgl. Abbildung 8-16). Dabei kann für die Anregungsspektren eine Rotverschiebung von 500 cm^{-1} gefunden werden, wohingegen für die Emissionsspektren keine Verschiebung aufgrund des veränderten Emissionsspektrums angegeben werden kann. Diese bathochrome Verschiebung ist vermutlich wie auch die in Kapitel 5.3.1.4.2. beschriebene bathochrome Verschiebung des Hybridmaterials in DMSO relativ zum Präkursor **9** in Ethanol, durch die erhöhte Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in DMSO zu erklären.

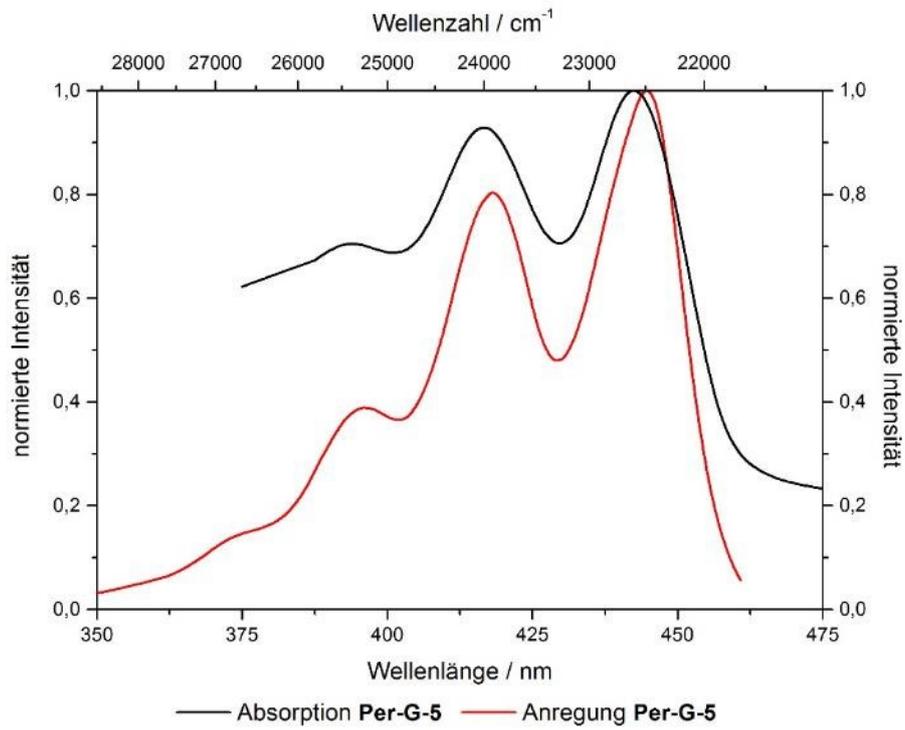


Abbildung 5-41: Vergleich des Absorptions- und Anregungsspektrums des Hybridmaterials **Per-G-5** als Suspension in DMSO ($c(\text{Per-G-5}) = 0.3 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 470 \text{ nm}$).

5.3.1.5. Benzofurazanhybride

5.3.1.5.1. Benzofurazanhybride im Festkörper

Die in Abbildung 5-42 dargestellten Anregungs- und Emissionsspektren der gepropften Benzofurazanhybride zeigen einen zum freien Benzofurazanpräkursor ähnlichen Verlauf der Spektren. So weisen die Anregungsspektren zwei Maxima bei einer Wellenlänge von etwa 320 und 450 nm und ein Emissionsmaximum bei ca. 530 nm auf. Dabei kann für das Hybridmaterial **BF-G-6** die höchste Fluoreszenzintensität gefunden werden, was in guter Übereinstimmung mit der für dieses Material gefundenen höchsten Quantenausbeute der gepropften Benzofurazanhybride steht. Das Hybridmaterial **BF-G-1**, für welches die geringste Quantenausbeute gefunden werden konnte, zeigt dabei die geringste Intensität. Für die Hybride **BF-G-3**, **-4** und **-7**, für welche Quantenausbeuten von 14 % gefunden wurden, können ähnliche Spektrenverläufe erhalten werden, wobei die Materialien **BF-G-3** und **-4** nahezu identische Kurvenverläufe aufweisen. Lediglich die Materialien **BF-G-2** und **-5** zeigen keine direkte Übereinstimmung der Intensität des Emissionsmaximums mit der Quantenausbeute, wobei für diese Materialien sehr ähnliche Quantenausbeuten von 17 bzw. 18 % erhalten werden konnten.

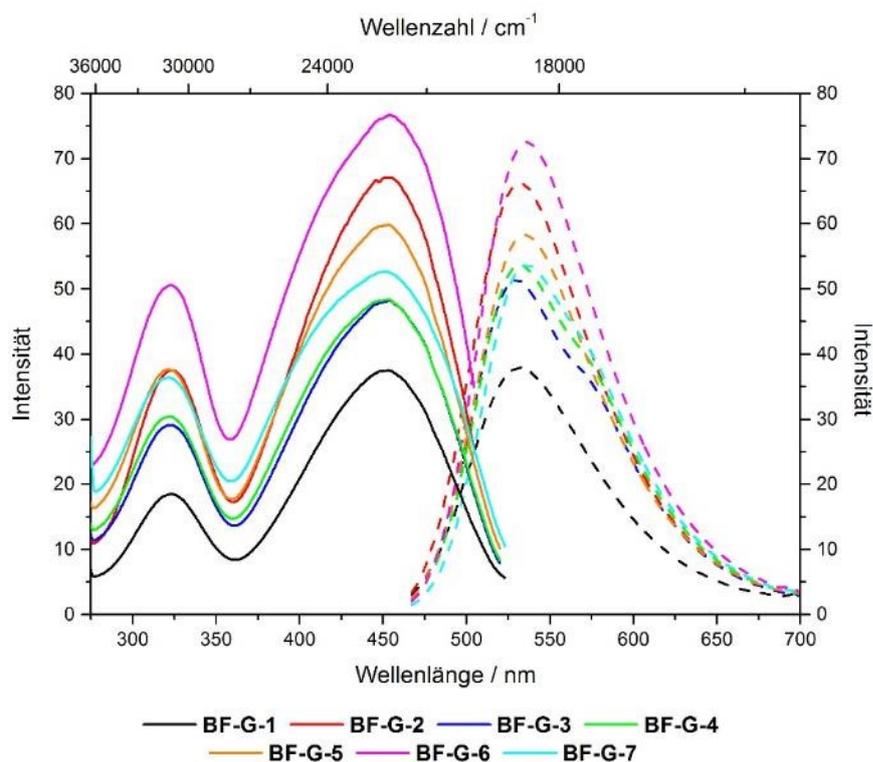


Abbildung 5-42: Anregungs- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der gepropften Benzofurazanhybride im Festkörper (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 535 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 450 \text{ nm}$).

Bei näherer Betrachtung der Emissionsmaxima der unterschiedlich beladenen Hybridmaterialien kann eine bathochrome Verschiebung mit steigender Farbstoffbeladung beobachtet werden. Dies wird in den in Abbildung 5-43 dargestellten, normierten und vergrößerten Emissionsspektren der Hybride deutlich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind dabei nur die Spektren dreier Hybride abgebildet und die

Emissionsspektren aller Hybride in Abbildung 8-17 dargestellt. So kann eine sukzessive Rotverschiebung der Emissionsmaxima von 531 nm für den niedrig beladenen Hybrid **BF-G-1**, über ein Emissionsmaximum von 534 nm des Hybrids **BF-G-5**, bis hin zu dem hochbeladenem Hybridmaterial **BF-G-7** mit einem Maximum von 536 nm gefunden werden, was einer bathochromen Verschiebung von 170 cm^{-1} entspricht. Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem der Nilrothybride, wenn auch weitaus weniger stark ausgeprägt, da im Fall der Nilrothybride Verschiebungen von bis zu 1000 cm^{-1} beobachtet werden konnten.

Diese starke Verschiebung der Nilrothybride ist zusätzlich bemerkenswert, da sowohl für die Nilrothybride als auch für die Benzofurazanhybride vergleichbare Beladungsbereiche untersucht wurden. So wurden die Benzofurazanhybride in einem Beladungsbereich der Farbstoffe in den Hybriden von 1.2 bis $16\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ betrachtet und die Nilrothybriden in einem ähnlichen Bereich von 0.6 bis $17\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ untersucht.

Anders als bei den Nilrothybriden kann jedoch keine Verschiebung der Anregungsspektren der Benzofurazanhybride detektiert werden (vgl. Abbildung 8-18). Diese Beobachtung hängt jedoch wahrscheinlich mit der im Vergleich zu den Nilrothybriden geringen Rotverschiebung zusammen.

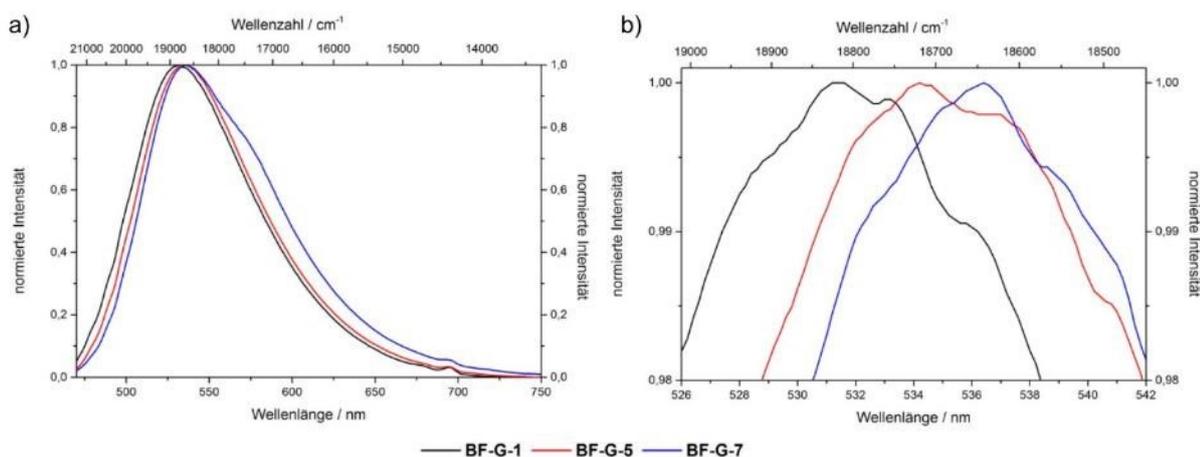


Abbildung 5-43: a) Beladungsabhängige Rotverschiebung der Emission der Benzofurazanhybride im Festkörper und b) vergrößerte Darstellung der Emissionsmaxima (Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 450\text{ nm}$).

Obwohl die Hybridmaterialien im Festkörper beim Vergleich mit dem Präkursormaterial **14** einen ähnlichen Verlauf der Anregungs- und Emissionsspektren aufweisen, können bei dem in Abbildung 5-44 dargestellten direkten Vergleich der Spektren leichte Unterschiede gefunden werden.

So kann nach Inkorporation des Benzofurazanpräkursors **14** in die Silicamatrix eine Verbreiterung der Spektren im Festkörper wahrgenommen werden, insbesondere für das Anregungsspektrum. Dabei ist zu beachten, dass das Absorptionsspektrum des Präkursors in Ethanol mit dem Anregungsspektrum des Hybridmaterials **BF-G-5** im Festkörper verglichen wird und somit unterschiedliche Kurvenverläufe aufgrund des unkorrigierten Anregungsspektrums erhalten werden können.

Der direkte Vergleich mit dem in DMSO suspendierten Hybridmaterial zeigt jedoch, dass für das Material **BF-G-5** in Suspension eine ähnliche Halbwertsbreite der Spektren wie für den Präkursor in Ethanol erhalten werden kann. Somit ist es wahrscheinlich, dass diese Spektrenverbreiterung, wie bereits bei den Nilrot- und Perylenhybriden gefunden, auf die inhomogene Stabilisierung der Farbstoffmoleküle im Festkörper zurückzuführen ist. Insgesamt können somit für das Hybridmaterial im Festkörper und den

Präkursor in Ethanol ähnliche Anregungs- bzw. Absorptionsspektren erhalten werden, wobei die starke Absorption des Präkursors in Ethanol bei geringen Wellenlängen auf Absorptionseffekte des Lösemittels zurückzuführen ist.

Die Emissionsspektren zeigen jedoch eine deutliche bathochrome Verschiebung von 200 cm^{-1} des Hybridmaterials im Festkörper relativ zur Emission des Präkursors in Ethanol, wobei das Hybridmaterial in Suspension eine noch stärkere Rotverschiebung von fast 500 cm^{-1} aufweist. Dieses Verhalten kann vermutlich durch die gesteigerte Polarität der Farbstoffumgebung vom Präkursor in Ethanol über das Hybridmaterial im Festkörper bis zur Suspension in DMSO erklärt werden. So kann auch für das Anregungsspektrum der Suspension des Hybrids in DMSO eine Rotverschiebung von 900 cm^{-1} detektiert werden.

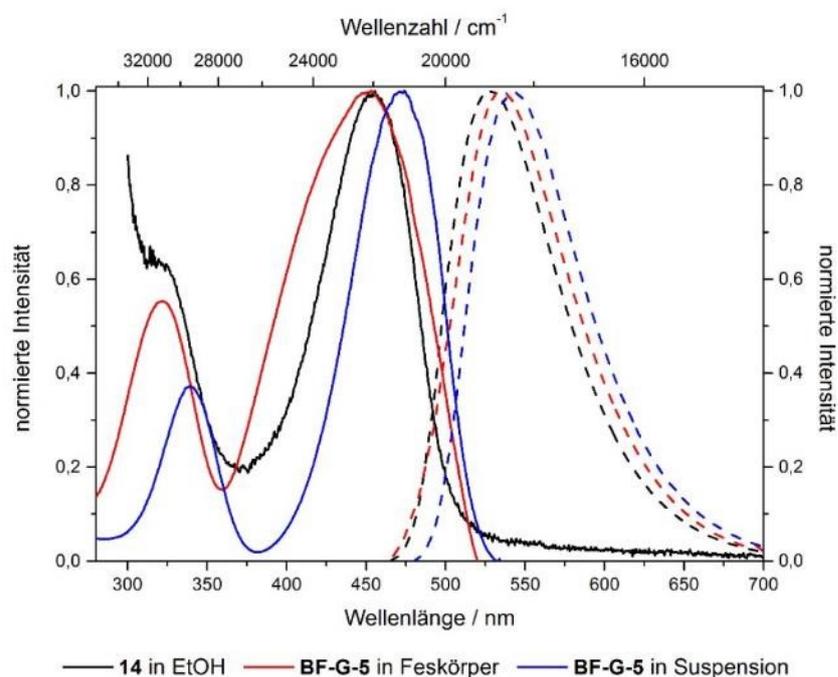


Abbildung 5-44: Vergleich des Absorptions- und Emissionsspektrum des Benzofurazanpräkursors **14** mit den Anregungs- und Emissionsspektren des Hybridmaterials **BF-G-5** im Festkörper und als Suspension in DMSO ($c(\mathbf{14}, \text{Ethanol}) = 4.0 \cdot 10^{-6}\text{ M}$, $c(\mathbf{BF-G-5}) = 0.3\text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 540\text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 470\text{ nm}$).

5.3.1.5.2. Benzofurazanhybride in Suspension (DMSO)

Im Gegensatz zu den Festkörperspektren der Benzofurazanhybride kann für die Suspensionen in DMSO keine Beladungsabhängigkeit der Anregungs- und Emissionsspektren gefunden werden. So werden für alle Suspensionen der Hybridmaterialien mit optischen Dichten von $OD < 0.1$ zwei Anregungsmaxima bei 340 und 472 nm sowie ein Emissionsmaximum bei 544 nm erhalten (Abbildung 5-45).

Die Anregungsspektren zeigen dabei einen nahezu identischen Verlauf zu den Absorptionsspektren der Hybride in DMSO (vgl. Abbildung 8-19). Jedoch kann für die Absorptionsspektren der Hybride nur die bathochrome Anregungsbande detektiert werden, da das hypsochrome Anregungsmaximum vom starken Streulicht der Silicapartikel bei kurzen Wellenlängen überlagert wird.

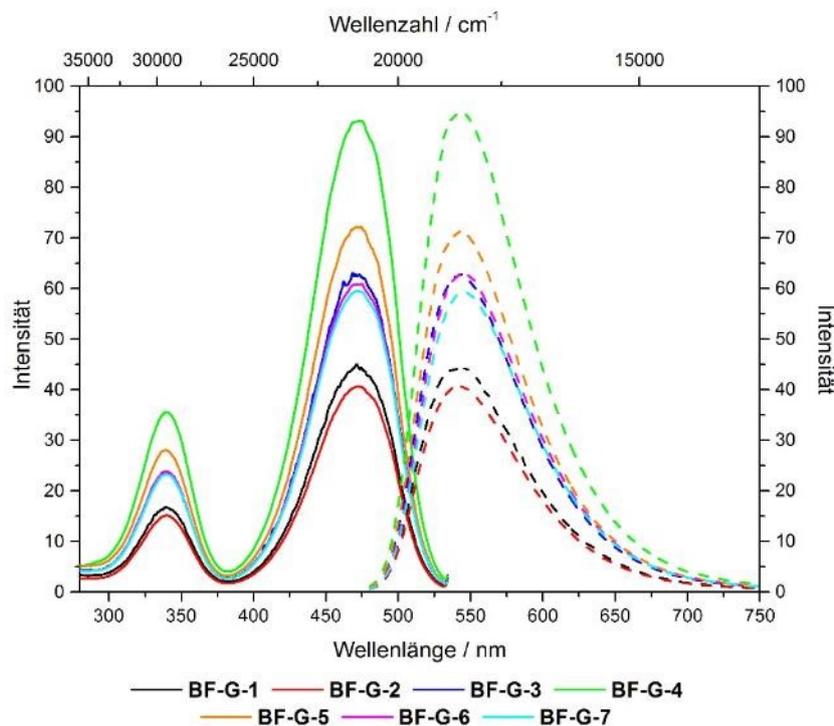


Abbildung 5-45: Anregungs- und Emissionsspektren der gepropften Benzofurazanhybride in DMSO ($c(\mathbf{BF-G-1}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(\mathbf{BF-G-2 bis -5}) = 0.3 \text{ g/L}$, $c(\mathbf{BF-G-6}) = 0.15 \text{ g/L}$, $c(\mathbf{BF-G-7}) = 0.12 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 540 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 470 \text{ nm}$).

5.3.1.5.3. Anregungswellenlängen-abhängige Emission der Benzofurazanhybride

Bei der Analyse der Emissionsspektren der Hybride im Festkörper konnte eine von der Anregungswellenlänge-abhängige Emission beobachtet werden. Dieser sogenannte Red-Edge Excitation Shift (REES) konnte bereits bei den Nilrothybriden gefunden werden (vgl. Kapitel 5.3.1.3.4. und Kapitel 5.4.1.).

Dieses Phänomen ist bekannt für polare Moleküle, die sich in einem Medium befinden, welches nur eine eingeschränkte Bewegungsfreiheit der Fluorophore zulässt, wie zum Beispiel in viskosen Lösemitteln oder im Festkörper. Solche Fluorophore besitzen unterschiedliche Populationen, welche eine unterschiedliche Stabilisierung durch die Umgebung erfahren. So werden die Farbstoffmoleküle im Festkörper beispielsweise durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlich stark stabilisiert. Wird nun energieärmeres Licht zur Anregung verwendet (λ_R : Anregung im roten Bereich der Absorption), werden ausschließlich die Fluorophore angeregt, deren angeregter Zustand besser stabilisiert ist und es kommt zu einer Rotverschiebung der Emission (Abbildung 5-46).

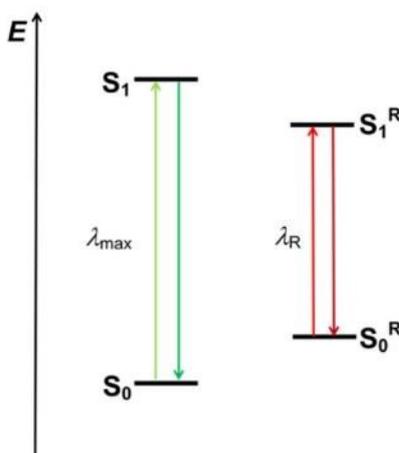


Abbildung 5-46: Schematische Darstellung der Anregungswellenlängen-abhängigen Emission (λ_{\max} : Anregung im Absorptionsmaximum, λ_R : Anregung im roten Bereich der Absorption).

Die Untersuchung der Anregungswellenlängen-abhängigen Emission der Benzofurazanhybride ist beispielhaft für das höchstkonzentrierte Hybridmaterial **BF-G-7** in Abbildung 5-47 dargestellt. Dabei ist auf der linken Seite das Anregungsspektrum des Hybridmaterials dargestellt, in dem die verschiedenen Anregungswellenlängen zur Aufnahme der Emissionsspektren eingezeichnet und auf der rechten Seite die Emissionsspektren bei diesen unterschiedlichen Anregungswellenlängen abgebildet sind. Die Spektren der übrigen Hybride sind im Kapitel 8.5.1. in Abbildung 8-20 dargestellt.

Bei der Analyse der Emissionsspektren kann zunächst bei Anregungswellenlängen im Bereich des Anregungsmaximums ein Emissionsmaximum bei 536 nm und eine Schulter bei 573 nm gefunden werden. Mit zunehmender Anregungswellenlänge steigt die Intensität dieser Schulter immer weiter an, sodass bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm schließlich ein Emissionsmaximum von 573 nm erhalten wird. Dabei kann für das Emissionsmaximum bei 536 nm eine sukzessive Rotverschiebung gefunden werden, sodass bei einer Anregungswellenlänge von 500 nm ein Emissionsmaximum bei 536 nm erhalten wird.

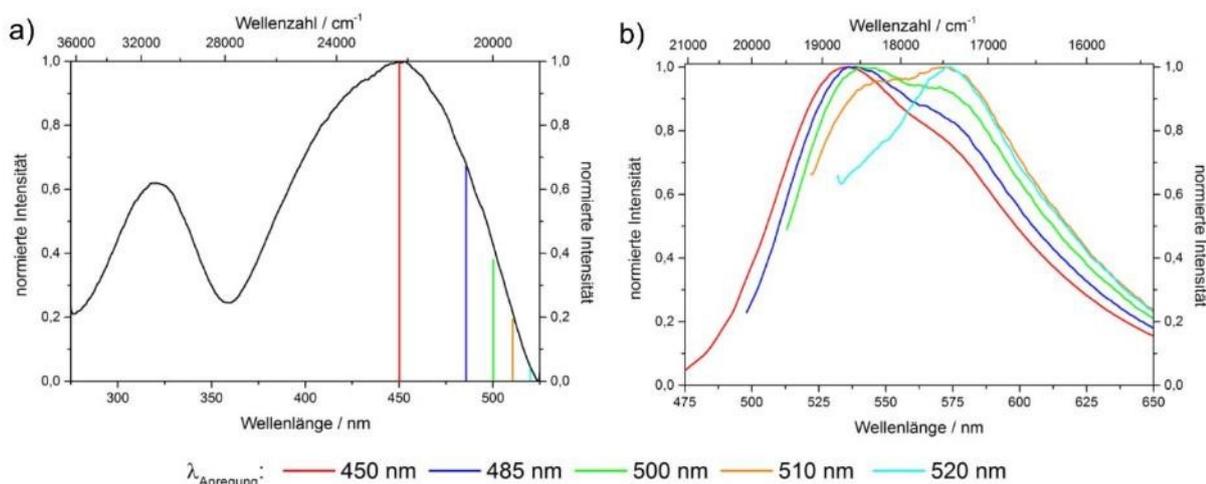


Abbildung 5-47: a) Anregungsspektrum des Hybridmaterials **BF-G-7** mit den zur Aufnahme der Emissionsspektren farblich kodierten Anregungswellenlängen, b) Anregungswellenlängen-abhängige Emissionsspektren des Hybridmaterials **BF-G-7**.

Jedoch zeigen nicht alle Benzofurazanhybride eine solche Abhängigkeit der Emissionsspektren von der Anregungswellenlänge. So kann für die Hybride **BF-G-3** und **-4** eine Abhängigkeit der Emissionsspektren ähnlich der des Hybridmaterials **BF-G-7** gefunden werden. Beide niedrig beladenen Hybride weisen bei Anregungswellenlängen im Bereich von 320 bis 470 nm keine Veränderung der Emissionsspektren auf. Die Emissionsmaxima sind jedoch leicht hypsochrom zur Emission des Materials **BF-G-7** verschoben und weisen ein Emissionsmaximum bei 530 nm (18870 cm⁻¹) sowie eine Schulter bei 573 nm (17450 cm⁻¹) auf.

Im Gegensatz dazu weisen die Emissionsspektren der Hybride **BF-G-5** und **-6** keine Schulter auf und zeigen eine sukzessive bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums mit steigender Anregungswellenlänge. Jedoch kann für diese Materialien bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm ein Emissionsmaximum bei 545 nm gefunden werden, wohingegen das Hybridmaterial **BF-G-7** bei der gleichen Anregungswellenlänge ein Emissionsmaximum bei 573 nm (17450 cm⁻¹) aufweist. Somit scheinen die Hybridmaterialien **BF-G-5** und **-6** eine etwas andere Verteilung der Farbstoffspezies in der Silicamatrix aufzuweisen als die übrigen Hybride.

In Abbildung 5-48 sind die Verschiebungen der Emissionsmaxima der Festkörperspektren in Abhängigkeit von der Anregungsenergie dargestellt. Dabei wird deutlich, dass bei Anregungswellenlängen von unter 450 nm (> 22220 cm⁻¹) keine Veränderung der Emissionsmaxima gefunden werden kann. Erst bei Anregungswellenlängen im roten Bereich des Anregungsspektrums kann eine bathochrome Verschiebung der Emission beobachtet werden. So wird ab einer Anregungswellenlänge von 470 nm (< 21280 cm⁻¹) eine Rotverschiebung beobachtet, die für die Hybridmaterialien **BF-G-5** und **-6** einen ähnlichen Verlauf aufweist. Im Gegensatz dazu weist das Hybridmaterial **BF-G-7** eine deutlich stärkere bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bei großen Anregungswellenlängen von über 500 nm (< 20000 cm⁻¹) auf.

Für die Hybride **BF-G-5** und **-6** kann somit eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima um ca. 600 cm⁻¹ gefunden werden, wohingegen das Hybridmaterial **BF-G-7** eine doppelt so große Verschiebung von etwa 1300 cm⁻¹ aufweist. Somit scheinen die Fluorophore im hoch beladenen Hybrid **BF-G-7** eine stärker eingeschränkte Bewegungsfreiheit bzw. eine stärkere Stabilisierung als in den niedriger beladenen Hybriden zu erfahren.

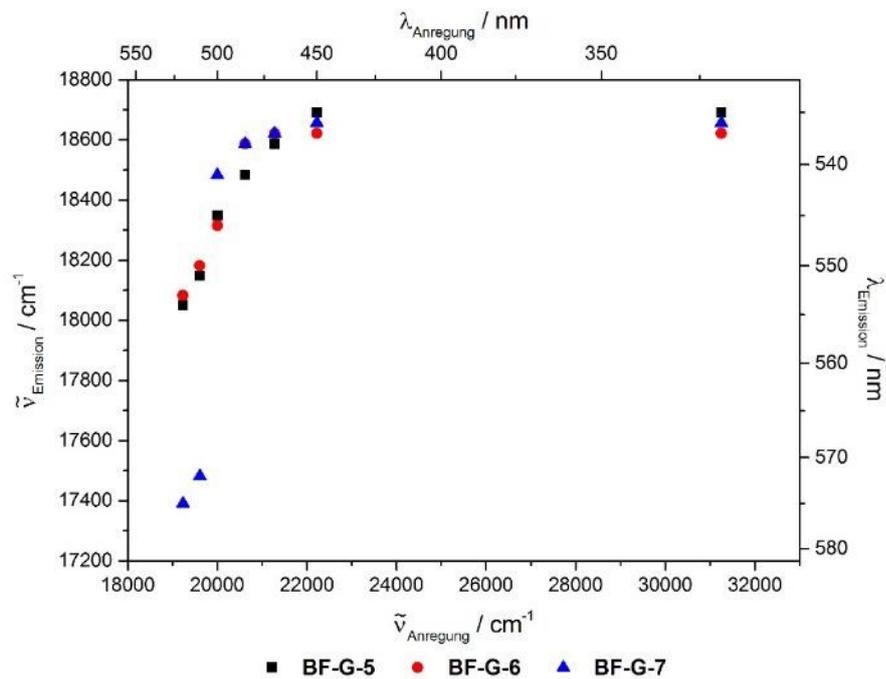


Abbildung 5-48: Übersicht der Emissionsmaxima der Hybride **BF-G-5**, **-6** und **-7** in Abhängigkeit von der Anregungsenergie (Messungen im Festkörper).

5.3.2. Strukturelle Untersuchung

Die strukturelle Charakterisierung der Hybridmaterialien erfolgte anhand von Stickstoffsorptionsmessungen, Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) sowie durch transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen.

Von den kokondensierten Materialien wurden nur die Nilrothybride analysiert, da die Perylen- und Benzofurazanhybride aufgrund ihrer schlechten spektroskopischen Eigenschaften nicht weiterverwendet wurden. Es wurde eine ausführliche strukturelle Charakterisierung der gepfropften Nilrothybride durchgeführt. Da bei diesen Analysen kein Einfluss der Farbstoffbeladung auf die Struktur der Materialien nachgewiesen werden konnte, wurden die Perylen- und Benzofurazanhybride nur mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie bezüglich ihrer strukturellen Ordnung untersucht.

5.3.2.1. Stickstoffsorptionsmessungen

Die Analyse der kokondensierten und gefropften Nilrothybride mittels Stickstoffsorptionsmessungen ergibt Isothermen, die den Typ IV-Isothermen der IUPAC Klassifizierung zugeordnet werden können. Die Isothermen der höchstbeladenen Hybride **NR-G-9** und **NR-C-8** sind im Vergleich mit reinem, kommerziell erworbenem MCM-41, in Abbildung 5-49 dargestellt. Die Isothermen aller gefropften und kokondensierten Hybride sind in Kapitel 8.6. enthalten.

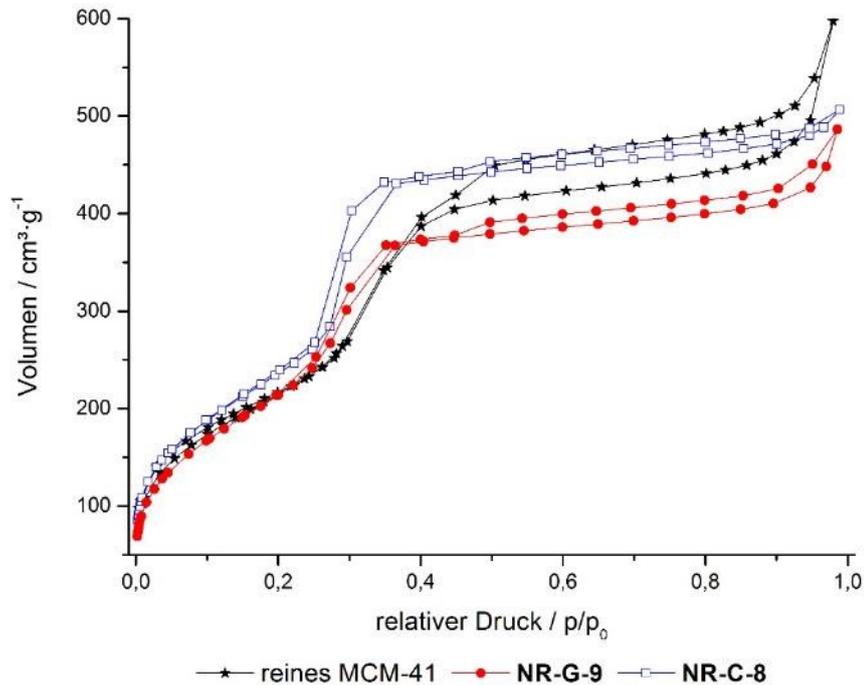


Abbildung 5-49: N₂-Sorptionsisothermen des gefropften Nilrothybrids **NR-G-9**, des kokondensierten Nilrothybrids **NR-C-8** und des unfunktionalisierten MCM-41.

Bei niedrigen relativen Drücken kann zunächst die Adsorption innerhalb vorhandener Mikroporen beobachtet werden, wodurch bei einem relativen Druck unterhalb von $p/p_0 = 0.005$ bereits adsorbierte Volumina von ca. $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten werden.

Im Anschluss daran erfolgt die Adsorption einer Monolage des Adsorptivs auf der Oberfläche des Materials bis zu einem relativen Druck von etwa $p/p_0 = 0.03$. Der darauffolgende Teil der Isotherme ist durch eine Mehrschichtenadsorption und einem Kapillarkondensationsschritt im relativen Druckbereich von $p/p_0 = 0.25$ bis 0.40 gekennzeichnet.²¹⁸

Das reine MCM-41 Material zeigt zudem eine ausgeprägte H4-Hystereseschleife im höheren Druckbereich von $p/p_0 = 0.45$ bis 1 . Diese Hystereseform wird in der Literatur häufig mit schlitzartigen Poren oder auch internen Hohlräumen mit unregelmäßiger Form in Verbindung gebracht.^{218,270,271} Dieses Verhalten kann mit einer schwächer ausgeprägten Hystereseschleife auch für die kokondensierten und gefropften Materialien gefunden werden. Zudem zeigen diese Materialien eine H1 Hystereseschleife im Bereich der Kapillarkondensation, welche auf einen hohen Grad der Porengrößenuniformität zurückgeführt werden kann.^{96,272}

Die verschiedenen synthetisierten Materialien weisen zudem unterschiedlich große Porenoberflächen auf. So besitzt das kokondensierte Material mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 1000 m² g⁻¹ eine größere Oberfläche als das gefropfte Material mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 800 m² g⁻¹. Eine Übersicht der ermittelten spezifischen Oberflächen ist in Tabelle 5-10 enthalten.

Tabelle 5-10: Aus den Gassorptionsmessungen abgeleitete strukturelle Parameter der gefropften und kokondensierten Nilrothybride sowie des reinen MCM-41.

Probe	gefropft			Probe	kokondensiert		
	V _P / cm ³ ·g ⁻¹	S _{MBET} / m ² ·g ⁻¹	D _P / nm		V _P / cm ³ ·g ⁻¹	S _{MBET} / m ² ·g ⁻¹	D _P / nm
MCM-41	0.77	806	2.9				
NR-G-1	0.66	808	2.9	NR-C-1	0.93	1042	3.0
NR-G-2	0.69	868	2.8	NR-C-2	0.95	1060	2.9
NR-G-3	0.65	748	2.9	NR-C-3	0.93	1044	3.0
NR-G-4	0.71	878	2.8	NR-C-4	0.94	1061	2.9
NR-G-5	0.64	781	3.0	NR-C-5	0.97	1075	3.0
NR-G-6	0.63	750	2.9	NR-C-6	0.81	995	2.8
NR-G-7	0.69	851	2.9	NR-C-7	0.77	995	2.8
NR-G-8	0.66	821	2.8	NR-C-8	0.74	944	2.8
NR-G-9	0.66	852	2.8				

V_P: Porenvolumen, S_{MBET}: BET Oberfläche, D_P: Porendurchmesser

Zudem weisen die kokondensierten Nilrothybride eine im Vergleich zum gefropften Material ausgeprägtere Hystereseschleife am Kapillarkondensationsschritt auf, was auf eine höhere strukturelle Unordnung der kokondensierten Materialien hindeutet. Diese geringeren Oberflächen, kleineren Porenvolumina und größere strukturelle Unordnung der kokondensierten Hybride könnten auf eine höhere Farbstoffbeladung innerhalb der Poren zurückzuführen sein.

So sollte eine höhere Farbstoffbeladung innerhalb der Poren zu einer Abnahme der spezifischen Oberflächen und Verringerung der Porenvolumina führen. Jedoch kann kein Zusammenhang zwischen den steigenden Farbstoffbeladungen und den spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und Sorptionsisothermen gefunden werden. Im Gegensatz dazu können in der Literatur zahlreiche Beispiele für den Einfluss von Alkoholen in der Synthese mesoporöser Silicate auf deren strukturelle Ordnung gefunden werden.^{86,252} Deshalb ist anzunehmen, dass diese veränderten Eigenschaften der kokondensierten Hybride auf die veränderten Synthesebedingungen zurückzuführen sind, da im Gegensatz zum gefropften Material in der Synthese der kokondensierten Hybride, Methanol als Cosolvens zum Lösen des Präkursormoleküls verwendet wurde.

Zusätzlich bestärkt wird dieser Einfluss der Alkoholzugabe auf die Struktur der Hybride durch die veränderten Isothermen der Hybride **NR-C-6** bis **-8**, für die aufgrund der begrenzten Löslichkeit des Präkursormoleküls eine größere Menge an Methanol in der Synthese verwendet wurde. Diese drei kokondensierten Hybride weisen im Vergleich mit den gering beladenen Hybriden **NR-C-1** bis **-5** deutlich veränderte Isothermen auf. So besitzen die hochbeladenen Hybride **NR-C-6** bis **-8** eine Oberfläche von

unter $1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und Porenvolumina von unter $0.81 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, wohingegen die mit geringerer Methanolkonzentrationen hergestellten Hybride **NR-C-1** bis **-5** spezifische Oberflächen von über $1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und auch Porenvolumina von über $0.93 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ aufweisen. Aus diesen Gründen scheint ein Einfluss der Farbstoffbeladung im mikromolaren Bereich auf die Struktur der Hybridmaterialien unwahrscheinlich, sondern ist durch die veränderten Synthesebedingungen zu begründen.

Beim Vergleich des unfunktionalisierten MCM-41 mit den gepfropften Hybriden kann ebenfalls keine Beeinflussung der Struktur durch die Farbstoff funktionalisierung gefunden werden. Alle gepfropften Hybride weisen spezifische Oberflächen zwischen 748 und $878 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ auf, wohingegen das reine MCM-41 eine Oberfläche von $806 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ aufweist. Da der experimentelle Fehler in der Bestimmung der BET Oberflächen jedoch im Bereich von $\pm 50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ liegt, kann für die gefundenen Oberflächen eine relativ gute Übereinstimmung nachgewiesen werden.

Aus den Daten der Gassorptionmessungen konnten mit Hilfe von DFT-Berechnungen die Porengrößenverteilungen berechnet werden. In Abbildung 5-50 ist der Vergleich der Porenradienverteilungen des reinen MCM-41 mit denen der höchstbeladenen gepfropften und kokondensierten Hybridmaterialien dargestellt. Die Darstellung aller Porenradienverteilungen der gepfropften und kokondensierten Materialien ist in Kapitel 8.7. enthalten.

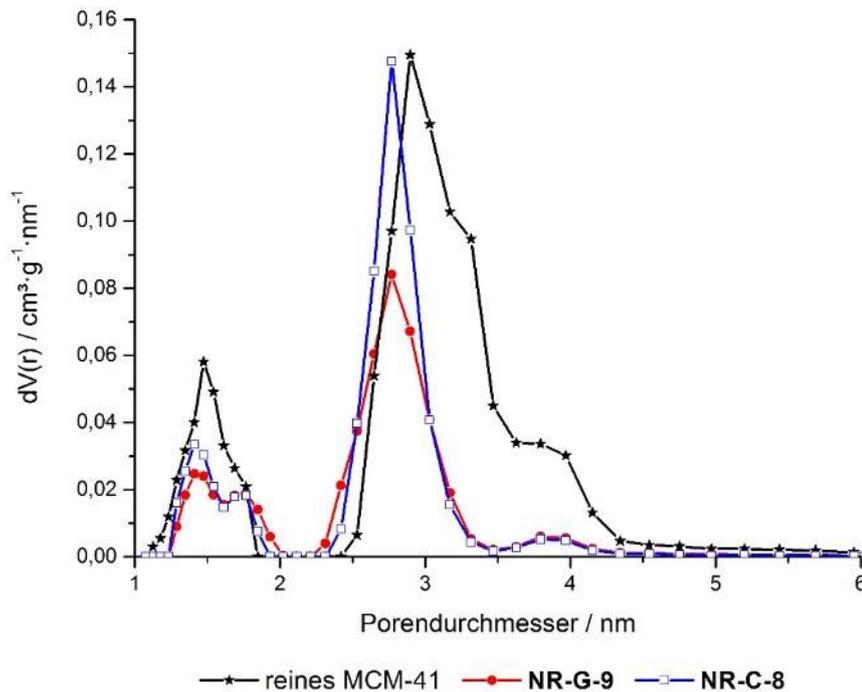


Abbildung 5-50: Porengrößenverteilungen des gepfropften Nilrothybrids **NR-G-9**, des kokondensierten Nilrothybrids **NR-C-8** und des unfunktionalisierten MCM-41.

Die gefundenen Porengrößenverteilungen weisen eine bimodale Verteilung der Porendurchmesser auf und es können Durchmesser von ca. 1.5 und 2.8 nm für alle Materialien gefunden werden. Auffällig ist, dass der Volumenanteil der kleinen Poren bei 1.5 nm und der Poren mit Durchmessern von mehr als 3 nm für die Hybridmaterialien im Vergleich zum reinen MCM-41 deutlich abnimmt. Innerhalb der gepfropften und kokondensierten Hybridmaterialien kann keine signifikante Veränderung dieser

Porengrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Farbstoffbeladung gefunden werden. Somit ist der unterschiedliche Verlauf der Porengrößenverteilungen der Hybridmaterialien im Gegensatz zu dem reinen MCM-41 Material vermutlich durch die veränderten Bedingungen der Farbstoffextraktion zu begründen.

Die gefundenen spezifischen Oberflächen und Porengrößenverteilungen scheinen somit ein inhärentes Merkmal des verwendeten Silicamaterials zu sein und sind nicht auf die Farbstoffbeladung zurückzuführen.

5.3.2.2. Röntgenkleinwinkelstreuung

Zur weiteren strukturellen Analyse der Hybridmaterialien wurden diese mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht. Die Diffraktogramme der gepfropften und cokondensierten Nilrothybride sind dabei in Abbildung 5-51 abgebildet und die ermittelten Gitterparameter und Gitterebenenabstände in Tabelle 5-11 dargestellt.

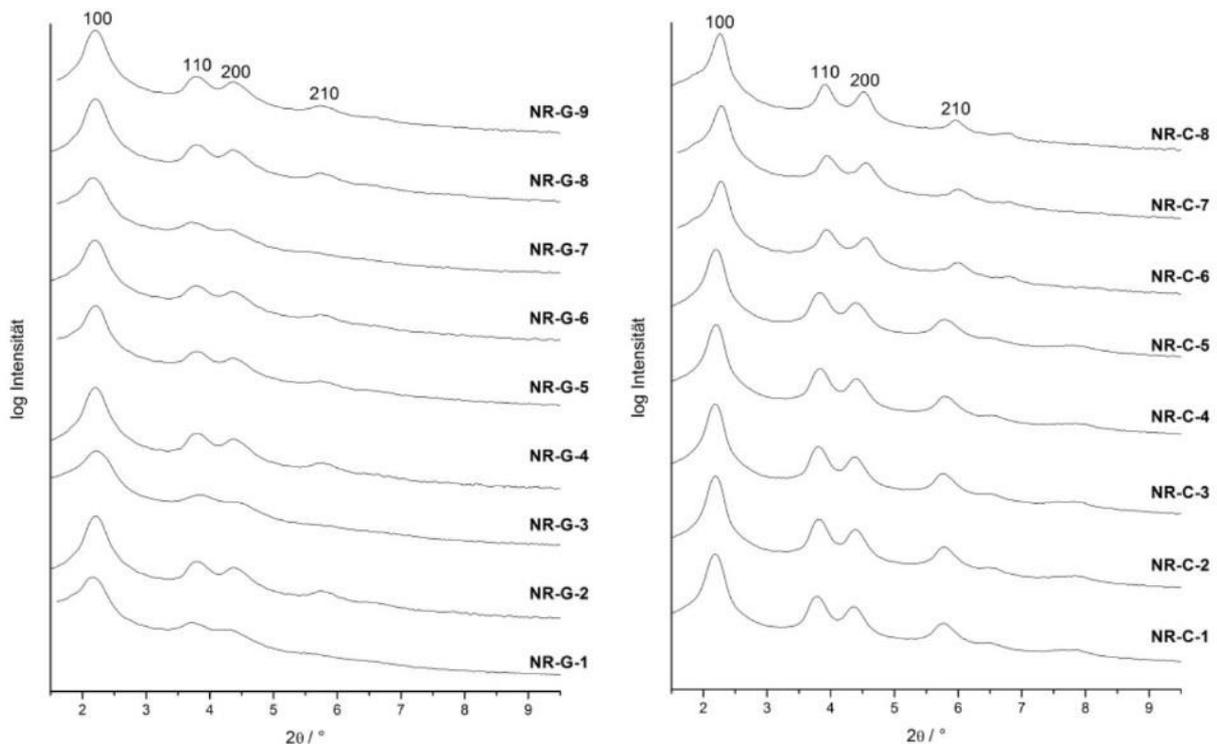


Abbildung 5-51: SAXS-Messungen der gepfropften (links) und cokondensierten (rechts) Nilrothybride.

Die gepfropften Hybridmaterialien zeigen vier Reflexe entsprechend der (100), (110), (200) und (210) Ebenen deren $1/d$ Werte einem Verhältnis von $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$ entsprechen, welches typisch für hexagonal geordnete mesoporöse Materialien mit $P6mm$ Symmetrie ist.⁹⁶ Des Weiteren besitzt das gepfropfte Material wie auch das reine MCM-41 einen Gitterparameter von $a = 4.60$ nm. Somit kann im Vergleich zum reinen MCM-41 keine Änderung der Mesostruktur beobachtet werden. Zudem weisen auch die cokondensierten Hybride dem reinen MCM-41 entsprechende Reflexe, Gitterparameter und Gitterebenenabstände auf. Bei genauerer Betrachtung der Gitterparameter ist zu erkennen, dass keine signifikante Änderung im Bezug zur Farbstoffbeladung beobachtet werden kann (Tabelle 5-11). Die cokondensierten Materialien besitzen alle d_{100} Abstände von 4.01 bis 4.03 nm, was Gitterparametern von

4.63 bis 4.65 nm entspricht. Die Intensität der Reflexe bleibt im Vergleich zum reinen MCM-41 konstant, was ebenfalls dafür spricht, dass die hexagonale Struktur nicht durch den Farbstoff beeinflusst wird.

Der einzig erkennbare Unterschied in den SAXS Analysen der gepfropften und cokondensierten Hybridmaterialien ist, dass im Falle der cokondensierten Hybride vier deutliche Reflexe zu erkennen sind, wohingegen das gepfropfte Material nur einen schwachen vierten Reflex erzeugt. Dieser Unterschied könnte in der Kalzinierung der gepfropften Materialien begründet liegen, welche im Fall der cokondensierten Hybride nicht möglich ist.

Eine Beeinflussung der Struktur der Hybride durch die eingesetzten mikromolaren Farbstoffbeladungen ist somit nicht zu erkennen.

Tabelle 5-11: Gitterparameter (a) und Gitterebenenabstände (d) der gepfropften und cokondensierten Nilrothybride.

Nilrot-hybride	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	a / nm	d₁₀₀ / nm	Nilrot-hybride	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	a / nm	d₁₀₀ / nm
NR-G-1	0.6	4.71	4.08	NR-C-1	0.04	4.65	4.03
NR-G-2	1.5	4.61	4.00	NR-C-2	0.2	4.63	4.01
NR-G-3	2.9	4.60	3.98	NR-C-3	0.4	4.64	4.02
NR-G-4	5.9	4.62	4.00	NR-C-4	0.9	4.64	4.02
NR-G-5	8.8	4.63	4.01	NR-C-5	1.9	4.64	4.02
NR-G-6	12	4.64	4.02	NR-C-6	7.4	4.48	3.88
NR-G-7	12	4.71	4.08	NR-C-7	11	4.47	3.88
NR-G-8	18	4.62	4.00	NR-C-8	15	4.51	3.91
NR-G-9	23	4.63	4.01				

5.3.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie

Im Gegensatz zu den Gassorptions- und SAXS-Messungen können mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) direkte Bilder der Porenstruktur erhalten werden. So sind in Abbildung 5-52 und Abbildung 5-53 die Kanäle sowie die hexagonale, honigwabenartige Struktur der Poren zu erkennen. Die Qualität der erhaltenen cokondensierten Silica-hybride ist vergleichbar mit kommerziell erhältlichem MCM-41. Zudem ist auch bei der Untersuchung der gepfropften und cokondensierten Hybride mittels TEM keine Abhängigkeit der Struktur von der Farbstoffbeladung zu erkennen. Des Weiteren belegen diese TEM-Bilder das Vorhandensein von Hohlräumen in den Hybriden, was bereits nach Analyse der Hysterese der Sorptionsmessungen vermutet werden konnte (Abbildung 5-52 b).

Insgesamt sind alle strukturellen Analysen in Übereinstimmung mit einander und bestätigen die angenommene hexagonale mesoporöse Ordnung sowie eine Unabhängigkeit der strukturellen Ordnung von den eingesetzten Farbstoffkonzentrationen im mikromolaren Bereich.

Die TEM-Aufnahmen aller Hybride sowie die des reinen MCM-41 Materials sind in Kapitel 8.8. abgebildet, wobei für verschiedene Hybride auch Großaufnahmen der Partikel und Mischphasen abgebildet sind. Die

Aufnahmen zeigen zudem die Porenkanäle jeweils in Blickrichtungen der Kanäle sowie orthogonal zu diesen.

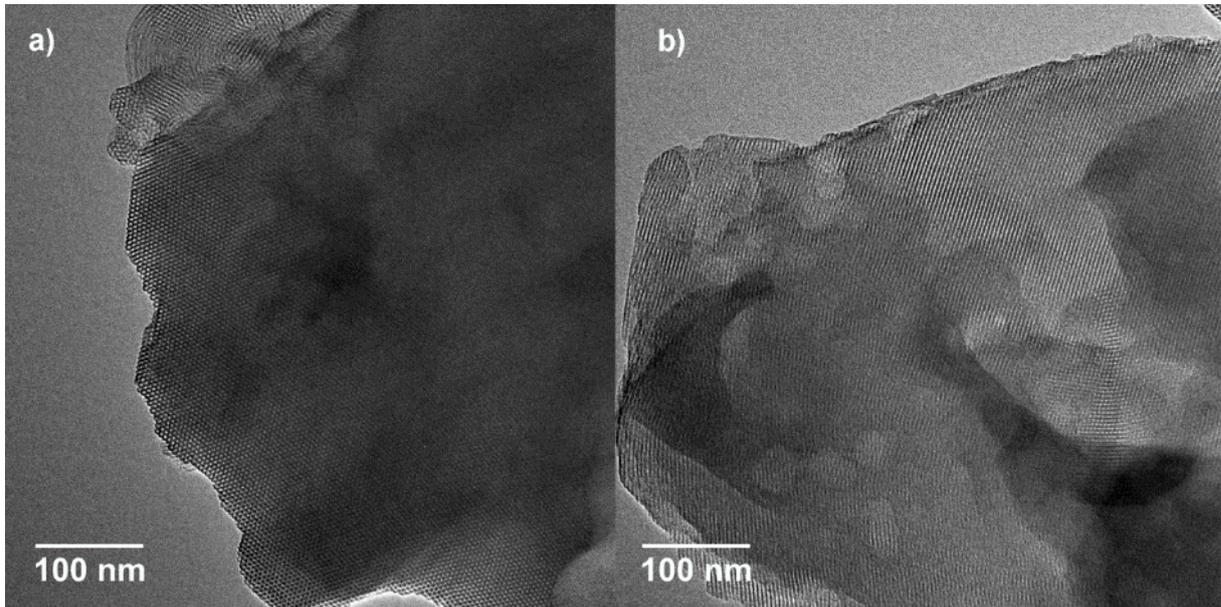


Abbildung 5-52: TEM-Bilder von a) **NR-G-4** in Richtung der Porenkanäle und b) **NR-G-4** orthogonal zur Kanalrichtung.

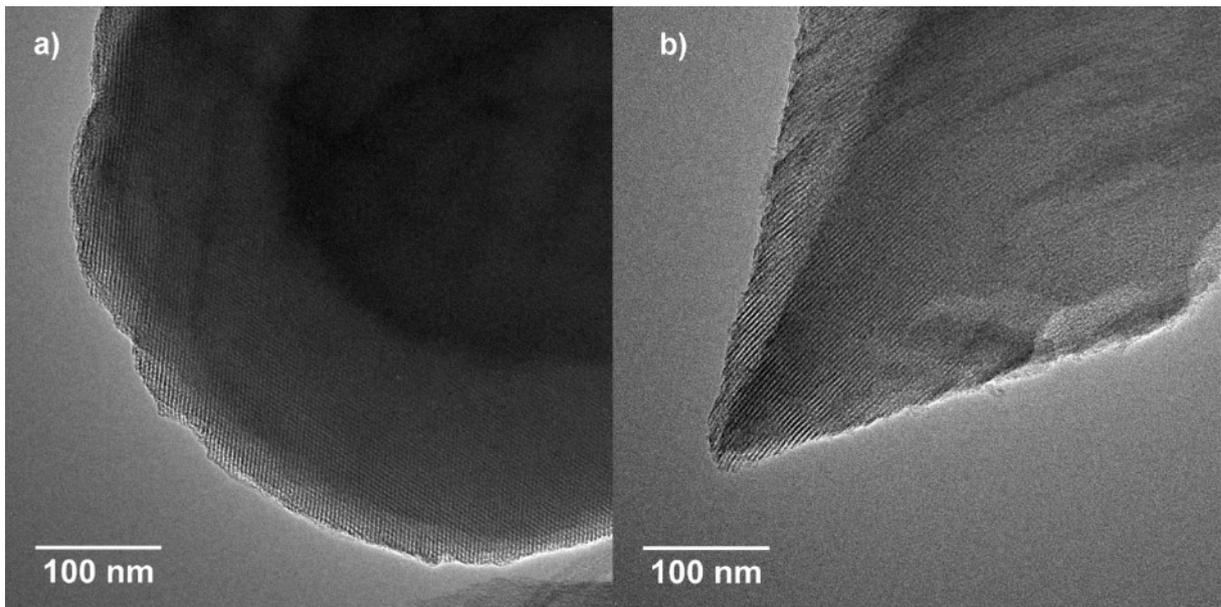


Abbildung 5-53: TEM-Bilder von a) **NR-C-8** in Richtung der Porenkanäle und b) **NR-C-8** orthogonal zur Kanalrichtung.

5.4. Analyse der Farbstoffverteilung der Nilrothybride

5.4.1. Anregungswellenlängen-abhängige Emission der Nilrothybride

Wie für die Benzofurazanhybride kann auch für die Nilrothybride eine Anregungswellenlängen-abhängige Emission gefunden werden. Dabei kann ein solcher REES vor allem für die Nilrothybride in Suspension

gefunden werden, wohingegen dieser Effekt im Festkörper nicht ganz eindeutig nachgewiesen werden kann.

So gestaltet sich die Analyse der Anregungswellenlängen-abhängigen Emission der Nilrothybride im Festkörper schwierig, da aufgrund der Reabsorptionseffekte kein Maximum der Absorption anhand der Anregungsspektren abgeschätzt werden kann. Dies ist anhand der in Abbildung 5-54 gezeigten Anregungsspektren der Hybridmaterialien zu erkennen, die eine deutliche Abhängigkeit des Spektrenverlaufs von der Emissionswellenlänge aufweisen.

Des Weiteren kann für die Emissionsspektren keine stetige bathochrome Verschiebung der Emission mit steigender Anregungswellenlänge gefunden werden, sondern es wird zunächst bei den meisten Hybriden eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima beobachtet. Dies ist bei den in Abbildung 5-54 dargestellten Spektren der Hybridmaterialien **NR-G-9** (b), **NR-C-7** (c), und **NR-C-8** (d) zu erkennen. Diese weisen bei einer Steigerung der Anregungswellenlänge von 473 nm auf 562 bzw. 546 nm eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 70 bis 160 cm^{-1} auf. Bei weiterer Erhöhung der Anregungswellenlänge kann jedoch wieder eine Rotverschiebung der Emissionsmaxima von 180 bis 280 cm^{-1} relativ zur Anregung bei 546 bzw. 562 nm gefunden werden.

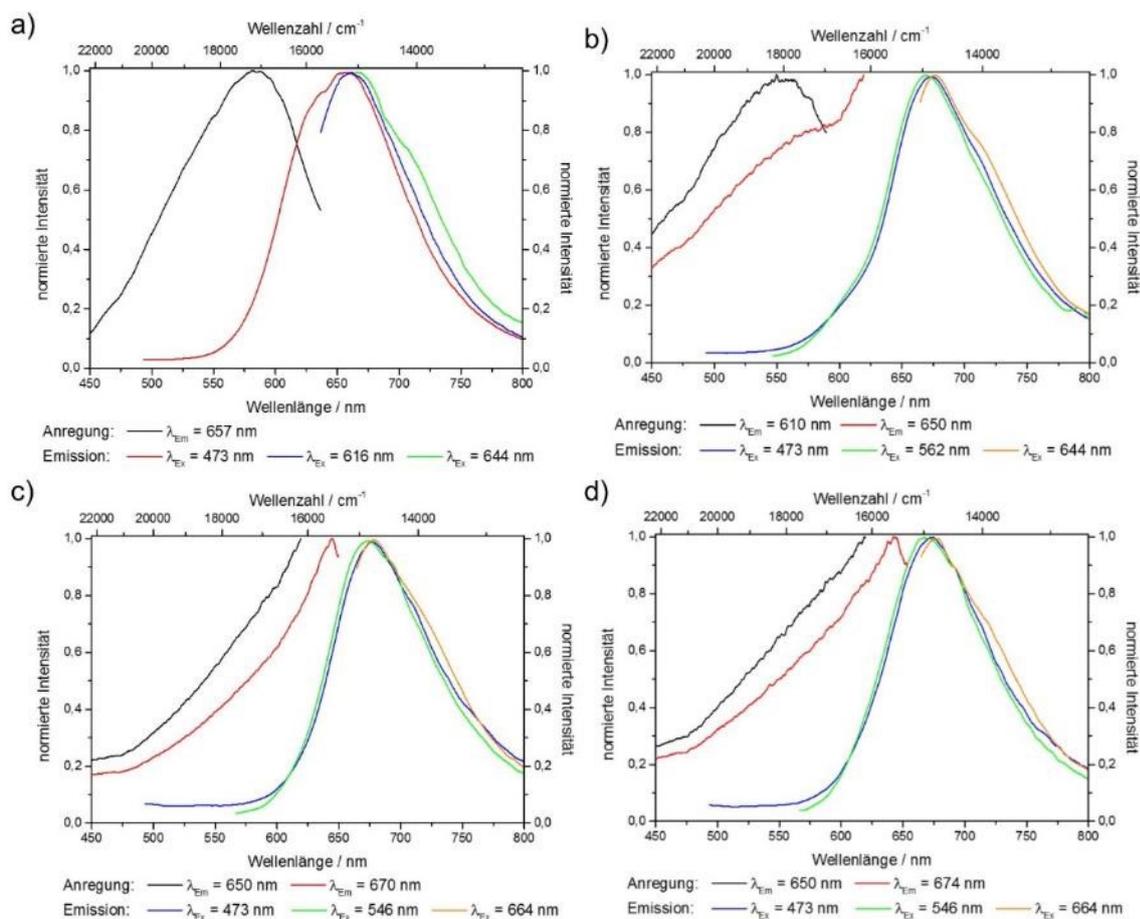


Abbildung 5-54: Anregungs- und Emissionsspektren der gepfropften Nilrothybride **NR-G-3** (a), **NR-G-9** (b) und der cokondensierten Nilrothybride **NR-C-7** (c) **NR-C-8** (d) im Festkörper bei verschiedenen Anregungs- und Emissionswellenlängen.

Eine solche hypsochrome Verschiebung der Emission bei einer Anregung im roten Bereich der Absorption könnte durch eine umgekehrte Relaxation zu höheren Energien erklärt werden, welche für Moleküle in Umgebungen mit begrenzter Mobilität ebenfalls bekannt ist.

So kann bei solchen Molekülen, bei denen die zur Reorganisation benötigte Zeit und die Lebenszeit des angeregten Zustandes in einer vergleichbaren Größenordnung liegen, zu einer umgekehrten Relaxation zu höheren Energien kommen. Es kann also eine Relaxation aus dem angeregten Zustand der Anregung im roten Bereich der Absorption in den angeregten Zustand der Anregung im Absorptionsmaximum erfolgen (Abbildung 5-55). Diese Energie kann dabei aus thermischer Bewegungsenergie stammen.^{251,267}

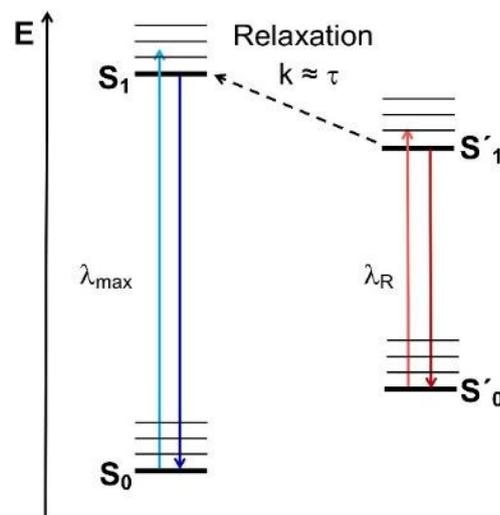


Abbildung 5-55: Umgekehrte Relaxation zu höheren Energien bei vergleichbaren Zeiträumen der Reorganisation (k) und der Lebenszeit des angeregten Zustandes (τ , λ_{\max} : Anregung im Absorptionsmaximum, λ_R : Anregung im roten Bereich der Absorption).

Eine genaue Analyse dieses Verhaltens ist jedoch aufgrund der fehlenden Absorptionsspektren und der von den Reabsorptionseffekten beeinflussten Anregungsspektren nur schwer möglich. Zudem kann auch nur eine geringe Verschiebung der Emissionsspektren von weit unter 300 cm^{-1} gefunden werden, was im Vergleich mit den bis zu 1300 cm^{-1} großen Verschiebungen der Benzofurazanhybride eher gering ist. Da bei der Analyse der spektroskopischen Eigenschaften der Nilrothybride in Suspension ein weitaus geringerer Einfluss der Reabsorptionseffekte gefunden werden konnte, wurden die Nilrothybride anstatt im Festkörper, als Suspension bezüglich ihrer Anregungswellenlängen-abhängigen Emissionseigenschaften untersucht.

Dazu wurden die Hybridmaterialien **NR-G-2** und **NR-C-5** mit vergleichbaren Farbstoffbeladungen von 1.5 bzw. $1.9\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ als Suspensionen in Aceton untersucht. Dabei konnten bathochrome Verschiebungen der Emissionsmaxima von bis zu 1000 cm^{-1} gefunden werden (Abbildung 5-56).

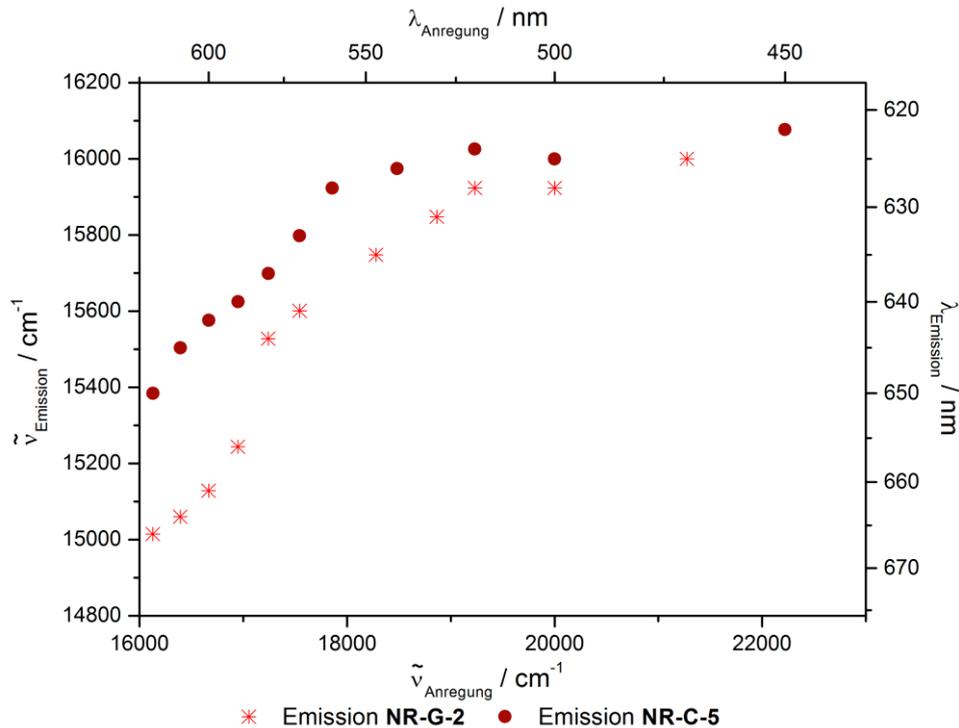


Abbildung 5-56: REES der Hybride **NR-G-2** und **NR-C-5** suspendiert in Aceton ($c(\text{NR-G-2})$ und $c(\text{NR-C-5}) = 0.75 \text{ g/L}$).

Beim Vergleich der Ergebnisse des gepfropften und cokondensierten Materials fällt auf, dass das gepfropfte Material eine größere Verschiebung im Vergleich zum cokondensierten Hybrid aufweist. Wie in Abbildung 5-57 zu erkennen ist, scheint dieser Trend in allen untersuchten Lösemitteln erhalten zu bleiben. Lediglich für *n*-Hexan können nahezu identische Rotverschiebungen beider Hybride gefunden werden, wobei für die Hybride in Wasser keine solche Anregungswellenlängen-abhängige Emission gefunden wurde. Diese ausgeprägtere Rotverschiebung der gepfropften Materialien könnte auf eine inhomogenere Farbstoffverteilung im Vergleich zu den cokondensierten Hybriden hindeuten. So ist vorstellbar, dass während einige relativ unbeschränkte Farbstoffmoleküle auf der äußeren Oberfläche lokalisiert sind, sich einige stark beschränkte Moleküle innerhalb der Porenkanäle befinden und sich wiederum andere Fluorophore an den Porenöffnungen befinden. Hier herrschen hohe Farbstoffkonzentrationen, die die Bewegungsfreiheit zusätzlich einschränken. Im Gegensatz dazu könnten die Fluorophore im cokondensierten Material aufgrund ihrer homogenen Verteilung nur marginal unterschiedliche Einschränkungen der Bewegungsfreiheit erfahren und somit einen weniger stark ausgeprägten REES aufweisen.

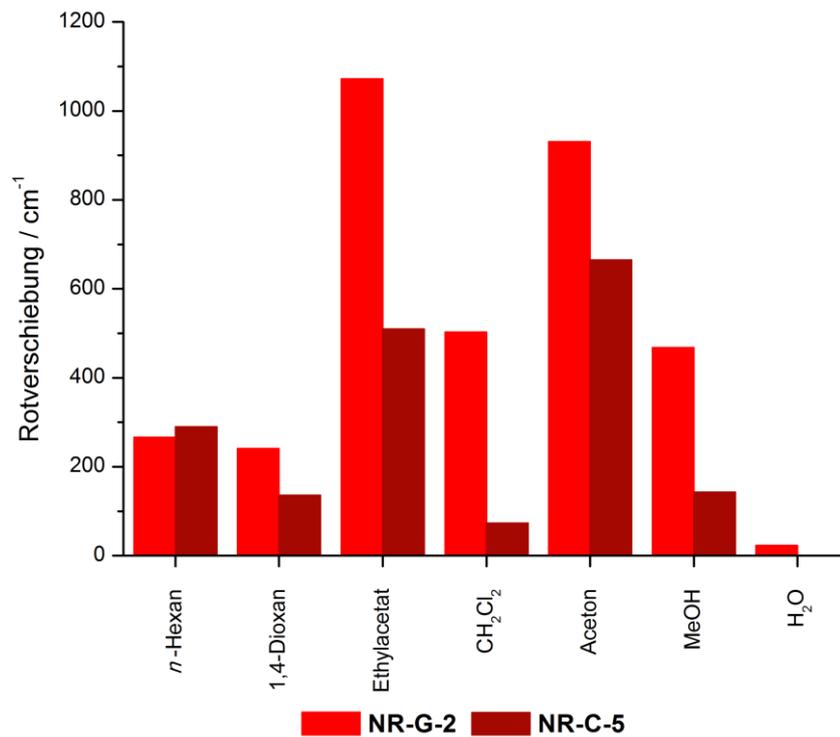


Abbildung 5-57: Rotverschiebung der Emissionsmaxima der Hybridmaterialien in verschiedenen Lösemitteln bei Anregung im bathochromen Bereich der Absorption (untersuchte Energiebereiche zwischen der Anregung im Absorptionsmaximum und der längstwelligen Anregung der jeweiligen Lösemittel: *n*-Hexan: 3333 cm⁻¹, 1,4-Dioxan: 2389 cm⁻¹, Ethylacetat: 1374 cm⁻¹, CH₂Cl₂: 3607 cm⁻¹, Aceton: 3871 cm⁻¹, MeOH: 4127 cm⁻¹, H₂O: 2309 cm⁻¹, c(NR-G-2 und NR-C-5) = 0.75 g/L).

5.4.2. Fluoreszenzlöschungsstudien

Zur weiteren Untersuchung der Farbstoffverteilungen in den unterschiedlich synthetisierten Hybriden wurden Fluoreszenzlöschungs-Studien durchgeführt. Dabei konnte durch die Zugabe von Salzsäure zu Suspensionen der Hybride in Wasser eine Abnahme der Fluoreszenzintensität detektiert werden (Abbildung 5-58).

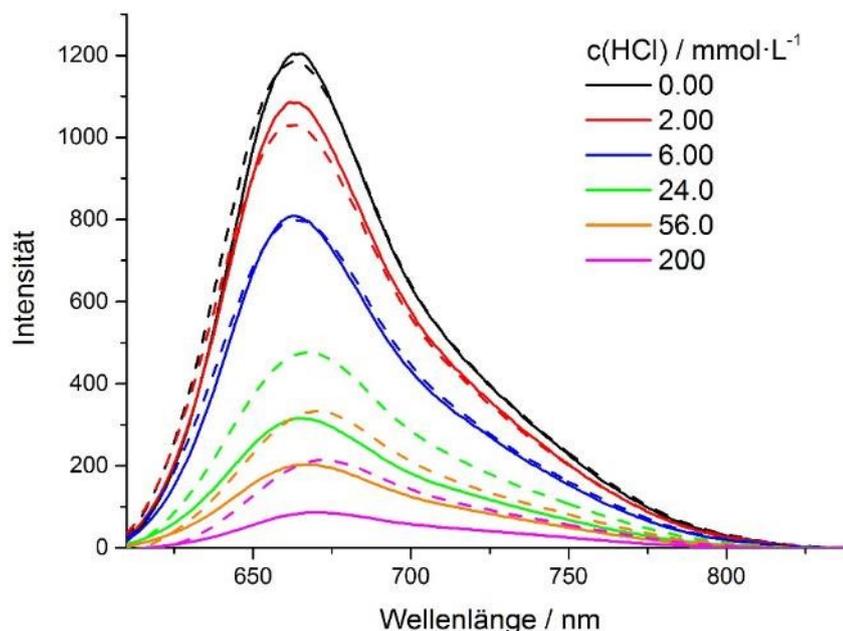


Abbildung 5-58: Fluoreszenzlöschung der Emission von **NR-G-2** (gestrichelte Linien) und **NR-C-5** (durchgezogene Linien) mit HCl als Suspension in Wasser ($c(\text{NR-G-2}, \text{NR-C-5}) = 1.0 \text{ g/L}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 570 \text{ nm}$).

Sowohl das gepfropfte (**NR-G-2**) als auch das kokondensierte Material (**NR-C-5**) weisen ein Emissionsmaximum bei 664 nm, mit einer Schulter zwischen 720 und 750 nm auf. Durch die Zugabe von Salzsäure nimmt bei beiden Hybriden die Intensität der Emission bei 664 nm ab und verschiebt sich leicht bathochrom zu 670 nm mit Erhöhung der Säurekonzentration. Die Spektren der Hybridmaterialien **NR-G-2** und **NR-C-5** mit vergleichbaren Farbstoffbeladungen von 1.5 und 1.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ weisen bei geringen Säurekonzentrationen (bis zu 6.00 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) nahezu identische Verläufe auf. Bei weiterer Erhöhung der Säurekonzentrationen nimmt die Fluoreszenzintensität des kokondensierten Materials **NR-C-5** jedoch stärker ab als die des gepfropften Materials **NR-G-2**. Um eine vergleichbare Fluoreszenzintensität beider Hybride zu erhalten, wird im Fall des kokondensierten Materials also eine geringere Säurekonzentration benötigt als im Fall des gepfropften Materials. Dies deutet auf das Vorhandensein von ungleichmäßig verteilten Farbstoffmolekülen innerhalb des gepfropften Materials hin, was auch bei der Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Säurekonzentrationen gefunden werden kann. So kann in dieser sogenannten Stern-Volmer-Auftragung eine Abweichung der Kurven von einem linearen Verlauf mit steigender Säurekonzentrationen gefunden werden. Ein solches Abflachen der Kurven deutet auf das Vorhandensein von mehr als einer Farbstoffspezies hin, welche eine unterschiedliche Zugänglichkeit des Fluoreszenzlöschers besitzen.²¹⁵

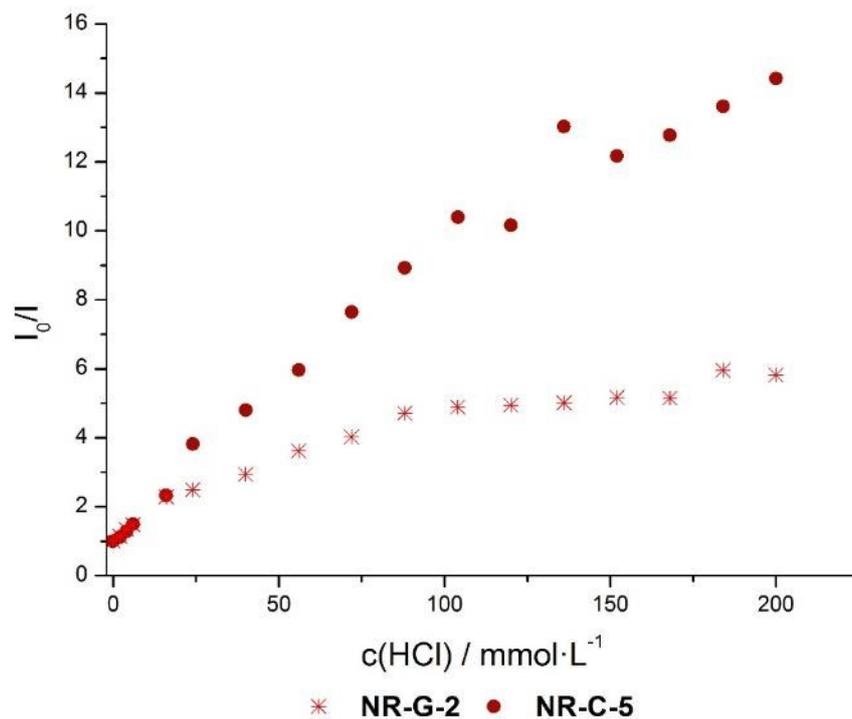


Abbildung 5-59: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Säurekonzentration der wässrigen Suspensionen der Hybride **NR-G-2** und **NR-C-5** (Stern-Volmer-Auftragung).

Diese unterschiedlichen Farbstoffspezies können ebenfalls aus den Anregungsspektren abgeleitet werden, in denen die Materialien leicht unterschiedliche Anregungsmaxima aufweisen. Das kokondensierte Material **NR-C-5** besitzt ein Maximum bei 602 nm, wohingegen das Maximum des gefropften Materials **NR-G-2** leicht bathochrom verschoben bei 608 nm liegt. Bei einer Säurekonzentration von 200 mmol·L⁻¹ zeigen beide Materialien zwei Anregungsmaxima bei 588 und 640 nm. Jedoch ist die Bande bei 640 nm im Fall des gefropften Materials deutlich intensiver als bei dem kokondensierten Hybrid. Dieses neue Anregungsmaximum bei 640 nm stimmt gut mit den in der Literatur beschriebenen Absorptionsmaxima der protonierten Nilrotspezies NR-H⁺ überein.^{265,266} Da das gefropfte Material ein intensiveres Signal dieser protonierten Nilrotspezies aufweist als der kokondensierte Hybrid, kann davon ausgegangen werden, dass in dem gefropften Material **NR-G-2** ein größerer Anteil der protonierten Nilrotspezies vorliegt als im Material **NR-C-5**.

Dieser Befund kann dadurch rationalisiert werden, dass beim gefropften Material eine bevorzugte Funktionalisierung an den Porenöffnungen und der äußeren Oberfläche stattfindet, wodurch diese Farbstoffmoleküle leichter protoniert werden können. Im Gegensatz dazu könnte der geringere Protonierungsgrad der kokondensierten Hybride durch die Inkorporation der Fluorophore in die Poren und Porenwände erklärt werden, da diese Fluorophore in die Silicamatrix eingebettet vorliegen und diese ihrerseits wiederum als Protonenpuffer dienen kann.

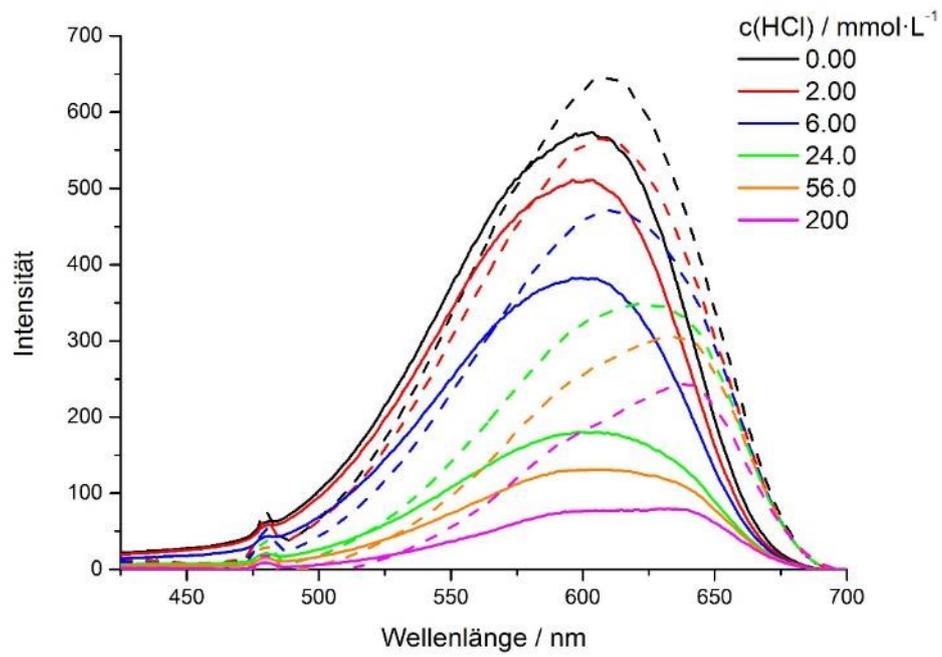


Abbildung 5-60: Fluoreszenzlöschung der Anregung von **NR-G-2** (gestrichelte Linien) und **NR-C-5** (durchgezogene Linien) mit HCl als Suspension in Wasser ($c(\text{NR-G-2, NR-C-5}) = 1.0 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 720 \text{ nm}$).

5.5. Imbibitionsstudien der Nilrothybride

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. S. Egelhaaf (Institut für Experimentelle Physik der kondensierten Materie, HHU Düsseldorf) sollten Untersuchungen zur Imbibition von Lösemittel in Nilrot-funktionalisierte mesoporöse Materialien untersucht werden.

Diese Lösemittelaufnahme sollte mit besonderem Augenmerk bezüglich unterschiedlicher Lösemittelfronten untersucht werden, weshalb die Analyse mit Hilfe zweier komplementärer Techniken, der Fluoreszenzspektroskopie und der Neutronenradiographie, erfolgte. Die Neutronenradiographie ist dabei sensitiv gegenüber Umgebungsveränderungen auf einer makroskopischen Ebene, wohingegen das polaritätssensitive Nilrot bereits empfindlich gegenüber geringen Änderungen der Umgebungspolarität reagiert und somit Informationen über die Umgebung auf einer meso-Skala liefert.²⁷³ Zur Untersuchung der Lösemittelaufnahme in mesoporösen Materialien mit diesen komplementären Techniken stellen die im Verlauf dieser Arbeit hergestellten Nilrot-funktionalisierten Hybride ein ideales Sensormaterial dar, welches eine simultane Untersuchung mit den komplementären Techniken der Neutronenradiographie und Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht.

Die Durchführung der Messungen erfolgte am Paul-Scherrer-Institut in Villingen (Schweiz). Da das erhaltene Datenvolumen jedoch sehr umfangreich ist, sind zurzeit noch nicht alle Ergebnisse ausgewertet, jedoch können erste Trends für die Aufnahme von Diethylether in dem Hybridmaterial **NR-G-7** gefunden werden.²⁷⁴

So kann bei der Aufnahme von Diethylether in das Hybridmaterial ein Anstieg der Fluoreszenzintensität und eine Abnahme der Neutronentransmission beobachtet werden, wobei der Anstieg der Fluoreszenzintensität in zwei Stufen erfolgt.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass zunächst interpartikuläre Kavitäten durch das Lösemittel befüllt werden. Da das Volumen der interpartikulären Zwischenräume einen Großteil (1/3) des gesamten freien Volumens darstellt und das in diesen interpartikulären Kavitäten auskondensierte Lösemittel aufgrund seines hohen Wasserstoffgehalts zu einer starken Abschwächung des Neutronenstrahls führt, resultiert daraus eine starke Abnahme der Neutronentransmission.²⁷⁴

Die Fluoreszenzintensität zeigt hingegen zunächst nur eine geringe Zunahme in der Intensität, da bei der Kondensation in den interpartikulären Zwischenräumen nur die im Vergleich zum Volumen relativ kleine Oberfläche der Silicapartikel mit Lösemittel kontaktiert wird und somit nur wenige Farbstoffmoleküle mit dem Lösemittel kontaktiert werden. Da im Anschluss jedoch die Poren innerhalb der Partikel befüllt werden und diese innerpartikulären Poren im Gegensatz zu den interpartikulären Kavitäten eine große Oberfläche in Relation zum Volumen besitzen, führt dies in einem zweiten Schritt schließlich zu einer starken Zunahme der Fluoreszenzintensität.

Zusammenfassend konnten somit in einer ersten Analyse der Aufnahme von Diethylether in das gefropfte Hybridmaterial **NR-G-7** durch die simultane Detektion mittels Neutronenradiographie und Fluoreszenzspektroskopie komplementäre Informationen zum gefüllten Volumen und der benetzten Oberfläche des Hybridmaterials erhalten werden. Diese Erkenntnisse der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von mesoporösen Materialien, können dazu beitragen Funktionsmaterialien zu entwickeln, deren Imbibitionseigenschaften auf die jeweilige Anwendung abgestimmt sind.

5.6. Herstellung Weißlicht-emittierender Silicahybride

Wie bereits in Kapitel 4.1.7.3. dargelegt, ist die Erforschung alternativer Leuchtstoffe zur Umwandlung von UV-Licht in sichtbares Licht mit individuell einstellbarer Farbtemperatur und gutem Farbwiedergabeindex von großer Bedeutung. Ein solcher Weißlicht-emittierender Leuchtstoff sollte demnach über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts emittieren und eine einfache Einstellbarkeit der Farbtemperatur ermöglichen.

Eine vorteilhafte Möglichkeit einen solchen Leuchtstoff herzustellen ist die Verwendung von mesoporösen Silicaten, die mit verschiedenen Farbstoffen funktionalisiert sind. Diese Materialien bieten zum einen den Vorteil, dass aufgrund der kovalenten Anbindung der Farbstoffe in den Hybridmaterialien Aggregations- oder Energietransfereffekte, welche beim Mischen der freien Farbstoffe auftreten könnten, unterbunden werden. Die Verwendung verschiedener Farbstoff-funktionalisierter Hybridmaterialien bietet somit den Vorteil der freien Einstellbarkeit aller Farben innerhalb des durch die CIE-Koordinaten der einzelnen Farbstoffe aufgespannten Dreiecks. Des Weiteren bieten diese Hybridmaterialien eine erhöhte Stabilität, da die Farbstoffe in der Silicamatrix eingebettet vorliegen und können in unterschiedlichen Formen wie beispielsweise als Pulver oder monolithische Gläser synthetisiert werden.

Um die gewünschten Farbwiedergabeindizes bzw. Farbtemperaturen und ein, dem der Glühlampe ähnliches Spektrum zu erzielen, müssen Farbstoffe mit geeigneten spektroskopischen Eigenschaften verwendet werden. Dies kann am besten durch die Kombination dreier verschiedener Farbstoffe, die im blauen, grünen und roten Bereich emittieren, erreicht werden. Diese drei Fluorophore müssen jedoch zum einen entweder alle eine ausreichend intensive Absorption bei der verwendeten Anregungswellenlänge besitzen oder sie müssen so aufeinander abgestimmt sein, dass der vom UV-Licht angeregte erste Farbstoff einen genügend großen Überlapp der Emission mit dem Absorptionsspektrum des zweiten Farbstoffs aufweist und dieser wiederum eine Emission besitzt, die mit der Absorption des dritten Farbstoffs überlappt.

Um ein, dem der Glühlampe entsprechendes, kontinuierliches Spektrum zu erzielen, wurde in dieser Arbeit eine Kombination aus drei unterschiedlichen Farbstoffen verwendet deren Absorptions- und Emissionsspektren in Abbildung 5-61 dargestellt sind.

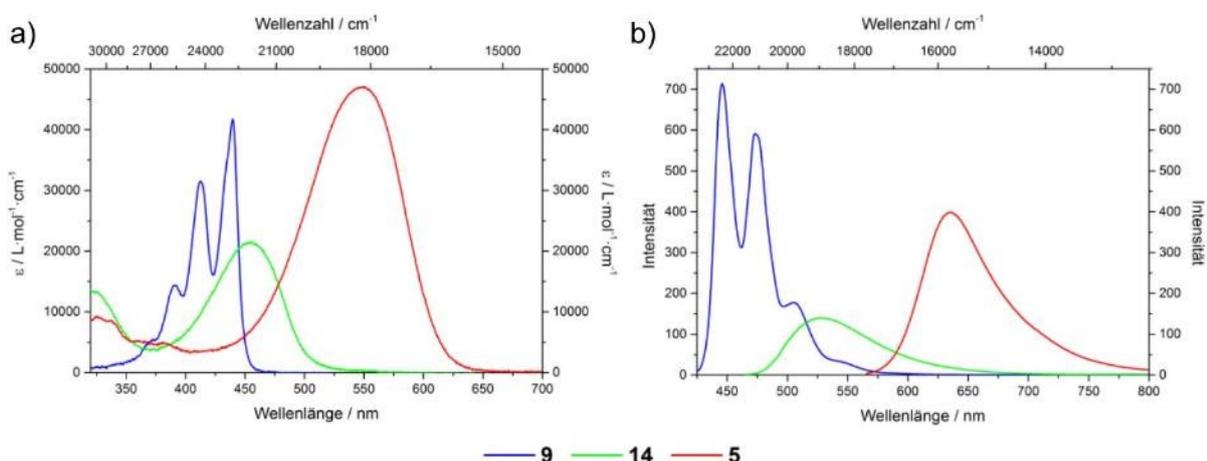


Abbildung 5-61: a) Absorptionsspektren und b) Emissionsspektren des Perylen- (**9**), Benzofurazan- (**14**) und Nitroträgers (**5**) in Ethanol ($c(\mathbf{9}) = 4.1 \cdot 10^{-6}$ M, $c(\mathbf{14}) = 4.0 \cdot 10^{-6}$ M, $c(\mathbf{5}) = 4.1 \cdot 10^{-6}$ M, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{9}) = 409$ nm, $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{14}) = 450$ nm, $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{5}) = 540$ nm).

Beim Vergleich der Emissionsspektren dieser Perylen-, Benzofurazan- und Nilrotrpräkursoren ist zu erkennen, dass durch die geeignete Kombination dieser drei Farbstoffe eine Emission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich möglich sein sollte.

Zudem kann in dem in Abbildung 5-62 dargestellten Vergleich der normierten Absorptions- und Emissionsspektren der drei Präkursoren gefunden werden, dass eine Anregung des Perylenpräkursors ebenfalls in einer Anregung des Benzofurazan- und Nilrotrpräkursors resultieren könnte.

So kann bei einer Anregungswellenlänge von ca. 350 bis 450 nm sowohl eine Anregung des Perylen- als auch des Benzofurazanpräkursors erfolgen. Deren Emissionen, insbesondere die des Benzofurazanpräkursors, überlappen wiederum stark mit der Absorption des Nilrotrpräkursors. Zudem kann auch ein guter Überlapp der Emission des Perylenpräkursors mit der Absorption des Benzofurazanpräkursors gefunden werden.

Jedoch kann bei dem in Abbildung 5-62 dargestellten Vergleich auch eine Absorption des Nilrothybrids im Bereich von 350 bis 450 nm, obgleich mit geringer Intensität, detektiert werden. Somit ist neben der Anregung aller drei Farbstoffe aufgrund von Absorptions- und Reabsorptionseffekten auch die gleichzeitige direkte Anregung aller drei Farbstoffe möglich.

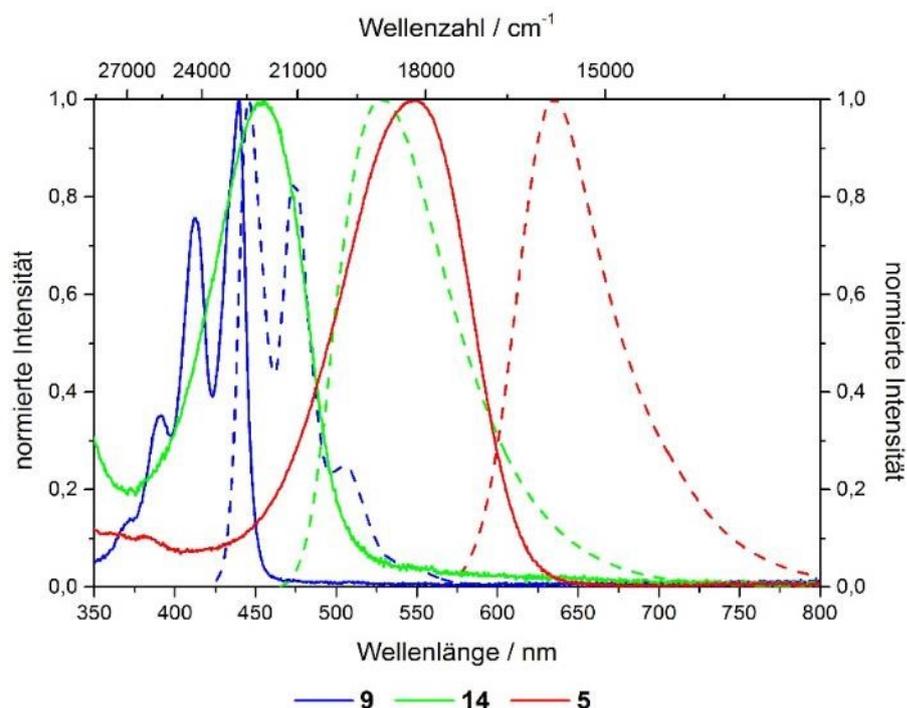


Abbildung 5-62: Normierte und überlagerte Absorptions- (durchgezogene Linien) und Anregungsspektren (gestrichelte Linien) der Einzelspektren des Perylen- (**9**), Benzofurazan- (**14**) und Nilrotrpräkursors (**5**) in Ethanol ($c(\mathbf{9}) = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\mathbf{14}) = 4.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\mathbf{5}) = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{9}) = 409 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{5}) = 450 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{14}) = 540 \text{ nm}$).

Neben der Emission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich sollte durch die Kombination dieser drei Farbstoffe zudem ein großer einstellbarer Farbbereich zugänglich sein. So sind in der in Abbildung 5-63 dargestellten CIE-Normfarbtafel die Koordinaten des Perylen- ($x = 0.14$, $y = 0.11$), Benzofurazan- ($x = 0.33$, $y = 0.60$) und Nilrotrpräkursors ($x = 0.68$, $y = 0.32$) in Ethanol eingezeichnet und durch Verbindungslinien zu einem Dreieck verbunden.

Dieses Dreieck gibt den gesamten Farbraum an, der durch eine Kombination, der mit diesen Farbstoffen-funktionalisierten Hybridmaterialien eingestellt werden kann.

Da dieser Farbraum das gesamte Spektrum der Emission des Schwarzen Strahlers beinhaltet, ist somit eine freie Einstellbarkeit der Emission von weißem Licht einer gewünschten Farbtemperatur möglich.

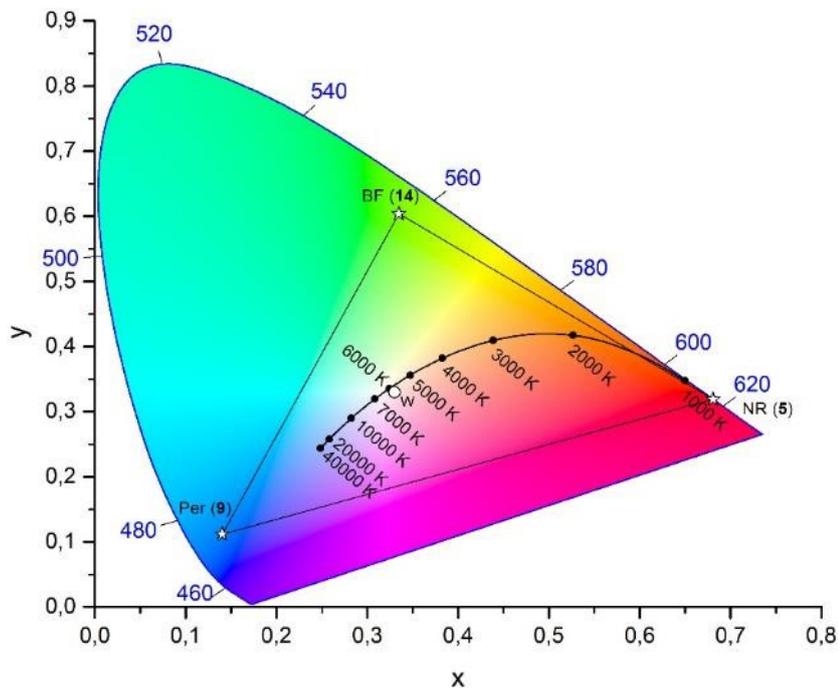


Abbildung 5-63: CIE-Normfarbtabelle (1931, 2° Betrachter) mit den Koordinaten des blau-emittierenden Perylen- (9), grün-emittierenden Benzofurazan- (14) und rot-emittierenden Nitropräkursors (5) in Ethanol sowie der durch diese Farbstoffe darstellbare Farbraum (Farben innerhalb des eingezeichneten Dreiecks).

5.6.1. Herstellung gemischter, Weißlicht-emittierender Hybride

Diese freie Einstellbarkeit der Farbtemperatur der gemischten Hybride wurde anhand der Suspensionen sowie der Pulver im Festkörper untersucht.

Dazu wurden die Hybridmaterialien zunächst in einer willkürlich gewählten Mischung fluoreszenzspektroskopisch untersucht und die zugehörigen CIE-Koordinaten bestimmt. Ausgehend von diesem Startpunkt kann durch sukzessives Zumischen der fehlenden Farben ein Material erhalten werden, dessen CIE-Koordinaten in der Nähe des idealen Weißpunktes liegen.

In Abbildung 5-65 ist diese freie Einstellbarkeit der CIE-Koordinaten anhand der Mischung der jeweiligen Perylen- (Per-G-2), Benzofurazan- (BF-G-2) und Nitrohybride (NR-G-4) mit den zweitbesten Quantenausbeuten dargestellt. Dabei wurden nicht die Materialien mit den höchsten Quantenausbeuten verwendet, da zur Bestimmung der Quantenausbeute der gemischten, Weißlicht-emittierenden Pulver mit Hilfe der Ulbricht-Kugel, große Mengen des Materials notwendig sind. Deshalb wurden zunächst die Hybride mit den zweithöchsten Quantenausbeuten so gemischt, dass eine dem Weißpunkt

entsprechende Emission erhalten wurde, um dieses Mischungsverhältnis als Startpunkt für die Mischung der Hybride mit den höchsten Quantenausbeuten zu verwenden.

Die Mischungen der Hybride **Per-G-2**, **BF-G-2** und **NR-G-4** werden im Folgenden als Material **W-F-1#1** bis **W-F-1#6** bezeichnet, wobei die letzte Ziffer die in Tabelle 5-12 gezeigten Mischungsverhältnisse bezeichnet.

Tabelle 5-12: Übersicht der relativen Anteile des Perylen- (**Per-G-2**), Benzofurazan- (**BF-G-2**) und Nilrothyrids (**NR-G-4**) im gemischten Hybridmaterial **W-F-1#1** bis **W-F-1#6**.

Mischungsnummer	relatives Verhältnis		
	Per-G-2	BF-G-2	NR-G-4
W-F-1#1	1.0	0.1	0.1
W-F-1#2	1.0	0.5	0.3
W-F-1#3	1.0	0.9	0.4
W-F-1#4	1.0	1.6	0.5
W-F-1#5	1.0	1.6	1.0
W-F-1#6	1.0	1.6	1.3

Neben der freien Einstellbarkeit der CIE-Koordinaten des gemischten Hybridmaterials wurde zusätzlich die Abhängigkeit der Emission von der Anregungswellenlänge untersucht.

Wie in Abbildung 5-64 dargestellt, können dabei deutlich unterschiedliche Emissionsspektren in Abhängigkeit von der verwendeten Anregungswellenlänge erhalten werden. So werden bei einer Anregungswellenlänge von 365 und 387 nm nur geringe Fluoreszenzintensitäten erhalten, wodurch auf eine schwache Anregung des Perylens und Benzofurazans in diesem Bereich geschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu kann für eine Anregungswellenlänge von 409 nm eine hohe Fluoreszenzintensität für beide Farbstoffe gefunden werden. Dies steht im Einklang mit den Anregungsspektren der Hybride, da wie in Abbildung 5-62 dargestellt bei Anregungswellenlängen unter 400 nm nur eine geringe Absorption des Perylen- und Benzofurazanpräkursors in Ethanol zu erkennen ist.

Auffallend ist, dass die Fluoreszenzintensität des Nilrots weitaus weniger durch die veränderte Anregungswellenlänge beeinflusst wird und im Gegensatz zur Emission des Perylens und Benzofurazans eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Anregungswellenlänge gefunden wird. Diese Abnahme der Fluoreszenzintensität des Nilrots deutet darauf hin, dass anstatt von Absorptions- und Reabsorptionseffekten in diesem Fall hauptsächlich eine direkte Anregung aller drei Farbstoffe erfolgt, da ansonsten bei einer steigenden Fluoreszenzintensität des Perylens und Benzofurazans auch ein größerer Übertrag auf das Nilrot erfolgen sollte.

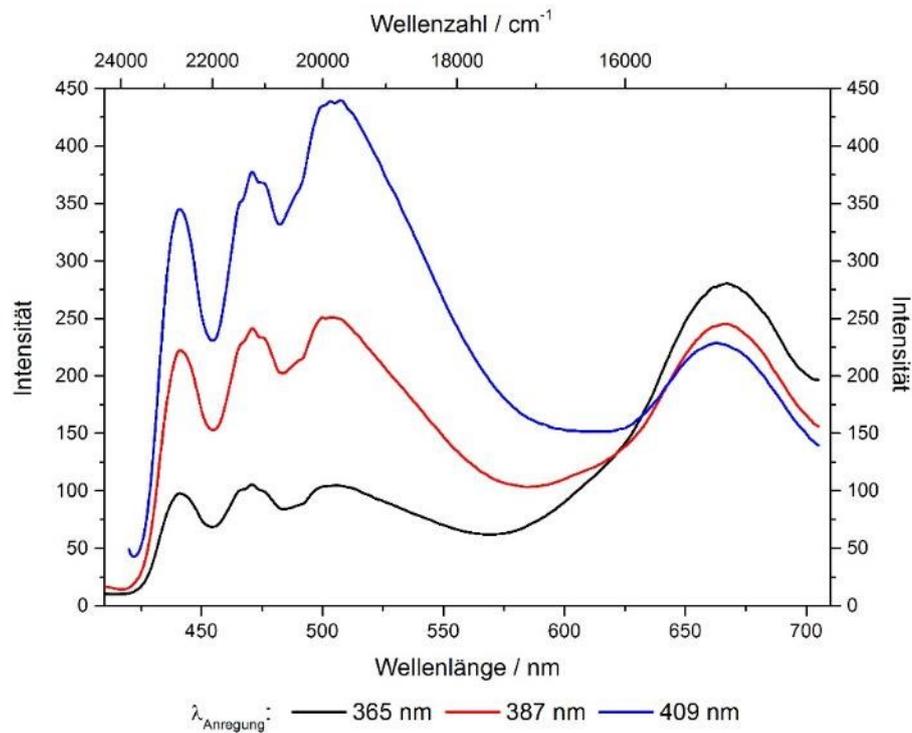


Abbildung 5-64: Emissionsspektren von **W-F-1#5** bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($\text{OD} < 0.1$).

Aufgrund dieser von der Anregungswellenlänge-abhängigen Emissionsspektren werden auch in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge unterschiedliche CIE-Koordinaten für die Emission des Hybridmaterials gefunden. Da innerhalb des, durch die drei Farbstoffe aufgespannten Dreiecks in der Normfarbtafel jede Farbe eingestellt werden kann, ist es möglich für jede Anregungswellenlänge die gewünschte Farbe der Emission durch eine Veränderung des Mischungsverhältnisses der Hybridmaterialien zu erhalten.

Die CIE-Koordinaten der in Tabelle 5-12 gezeigten Mischungsverhältnisse der Hybride **Per-G-2**, **BF-G-2** und **NR-G-4** sind in Abbildung 5-65 dargestellt (eine Übersicht der CIE-Koordinaten in Abhängigkeit von der jeweiligen Anregungswellenlänge ist in Kapitel 8.10 enthalten).

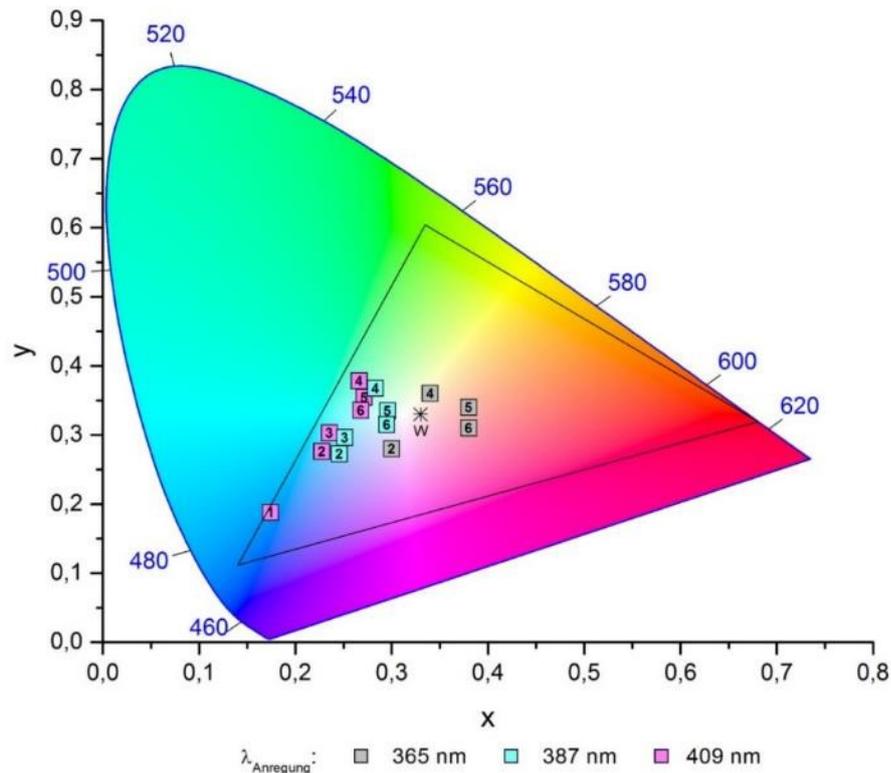


Abbildung 5-65: Anregungswellenlängenabhängige CIE-Koordinaten der gemischten Hybride **W-F-1** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Messwerte dargestellt).

Ausgehend von einer Mischung mit großem Blauanteil der Probe **W-F-1#1** konnte durch Zugabe des Benzofurazan- und Nitrothybrids eine sukzessive Verschiebung der CIE-Koordinaten in Richtung des Weißpunktes erreicht werden. Dabei wurde die Einstellung der Farbe bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm optimiert, wobei die zu den jeweiligen CIE-Koordinaten ermittelten Farbtemperaturen in Tabelle 5-13 dargestellt sind.

Tabelle 5-13: CIE-Koordinaten und zugehörige korrelierte Farbtemperaturen für das gemischte Hybridmaterial **W-F-1** bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm.

Probe	$\lambda_{\text{Anregung}} = 365 \text{ nm}$		korrelierte Farbtemperatur
	x	y	
#2	0.30	0.28	8263 K
#4	0.34	0.36	5214 K
#5	0.38	0.34	3724 K
#6	0.38	0.31	3384 K

Insgesamt ist somit zu erkennen, dass die Emissionsfarbe des gemischten Hybridmaterials von der Anregungswellenlänge abhängig ist, jedoch durch Zumischen der jeweils fehlenden Farbe frei eingestellt werden kann, sodass schließlich für das Material **W-F-1#5** bzw. **#6** eine Emission entsprechend der eines schwarzen Strahlers mit einer korrelierten Farbtemperatur von ca. 3500 K erhalten werden konnte, die einer neutralweißen Farberscheinung entspricht.

Ein Foto der einzelnen Hybridmaterialien und deren Mischung in Dichlormethan sowie der Feststoffe und deren Mischung ist beispielhaft in Abbildung 5-66 dargestellt.

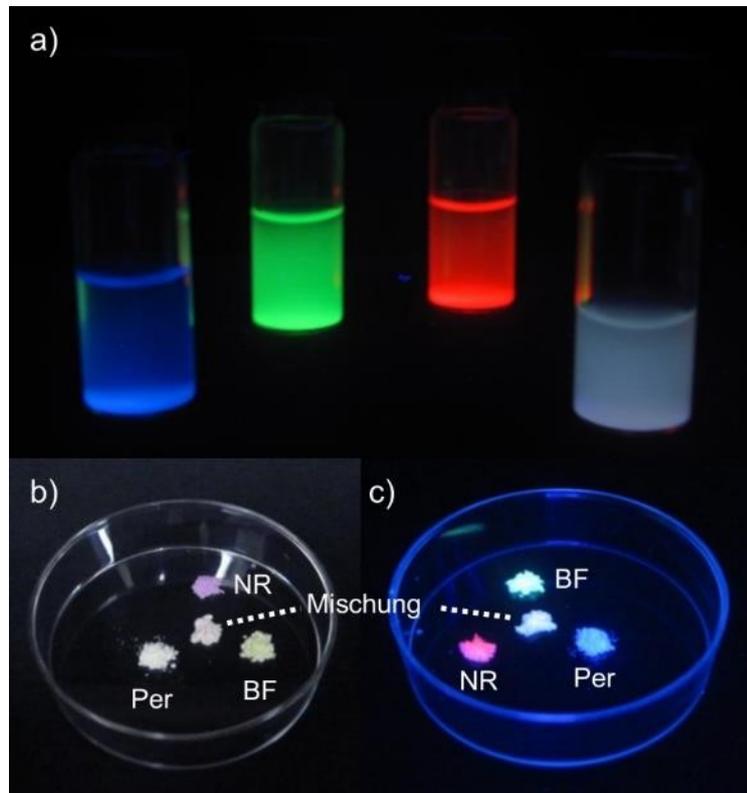


Abbildung 5-66: a) Foto der Suspensionen von **Per-G-3**, **BF-G-6** und **NR-G-3** in DCM sowie deren Mischung unter UV-Licht (365 nm); Foto der Feststoffe **Per-G-2**, **BF-G-2** und **NR-G-4** sowie deren Mischung unter b) Tageslicht und c) UV-Licht (365 nm).

Um schließlich eine Quantenausbeute der Weißlicht-emittierenden Mischung der drei Hybridmaterialien angeben zu können, wurden die Hybridproben mit den höchsten Quantenausbeuten gemäß dem optimierten Farbstoffverhältnis gemischt. Dazu wurden die Hybridmaterialien **Per-G-3**, **BF-G-6** und **NR-G-2** verwendet, welche in einem molaren Verhältnis der Farbstoffe von 1:1.3:4.9 gemischt wurden, um eine Emission entsprechend der des idealen Weißpunktes für eine Anregungswellenlänge von 409 nm zu erhalten. Die so erhaltene Mischung **W-F-4** besitzt CIE-Koordinaten von $x = 0.33$ und $y = 0.33$, was einer korrelierten Farbtemperatur von 5500 K entspricht und zeigt eine Quantenausbeute von 4.6 %. Die Anregungsspektren und das Emissionsspektrum dieses gemischten Hybridmaterials sind in Abbildung 5-67 dargestellt.

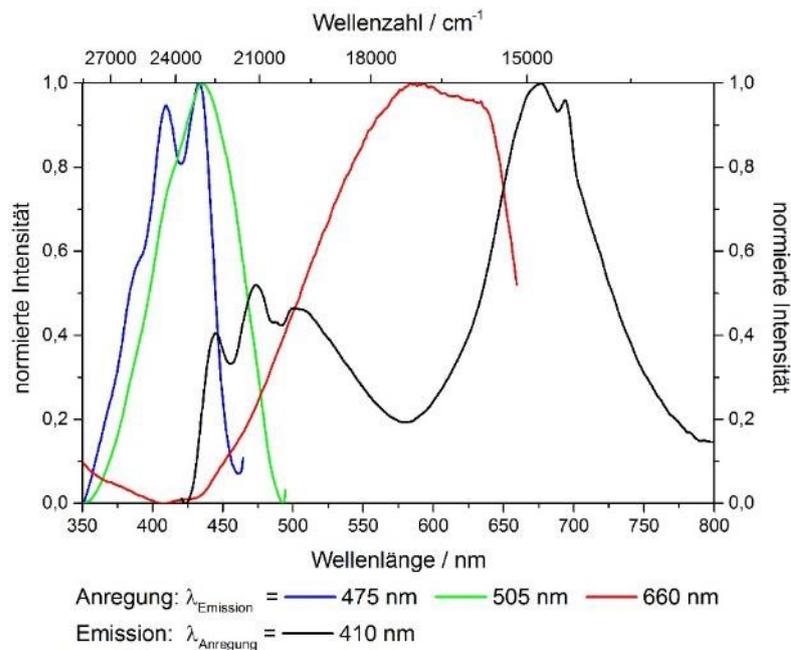


Abbildung 5-67: Anregungsspektren und Emissionsspektrum des gemischten Hybridmaterials **W-F-4**.

Bei dem in Abbildung 5-68 a) dargestellten Vergleich der Anregungsspektren der einzelnen Farbstoffe im gemischten Hybridmaterial **W-F-4** mit den Anregungsspektren der reinen Hybridmaterialien **Per-G-3**, **BF-G-6** und **NR-G-2** ist für das Perylen- und Nilrot-funktionalisierte Hybridmaterial ein zum gemischten Hybridmaterial ähnliches Spektrum zu erkennen.

Lediglich für das Anregungsspektrum der grünen Komponente des gemischten Hybridmaterials (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 505 \text{ nm}$) kann ein schmaleres Spektrum im Vergleich zum reinen Hybridmaterial **BF-G-6** gefunden werden. Dies kann jedoch dadurch erklärt werden, dass die Emission des Benzofurazans über den gesamten Bereich entweder durch die Emission des Perylens oder des Nilrots überlagert wird (Abbildung 5-68 b)). Somit wird bei der verwendeten Emissionswellenlänge von 535 nm neben dem Benzofurazan auch die Emission des Perylens zum Teil mit betrachtet und eine Emission beider Farbstoffe erhalten. Deshalb stellt das in Abbildung 5-68 a) abgebildete Spektrum der grünen Komponente des Hybridmaterials **W-F-4** die Summe der Emissionen des Perylens und Benzofurazans dar, wodurch eine Intensitätssteigerung im hypsochromen Bereich der Anregung erhalten wird und die scheinbar schmalere Anregungsbande der grünen Komponente des Hybridmaterials erklärt werden kann. Im Emissionsspektrum ist eine ähnliche Abweichung der Emission der grünen Komponente des gemischten Hybridmaterials **W-F-4** von der Emission des reinen Hybridmaterials **BF-G-6** zu erkennen. Dies ist ebenfalls auf die Überlagerung der Emissionsspektren der blauen und grünen Komponente des gemischten Hybridmaterials zurückzuführen, wodurch im hypsochromen Bereich der Emission der grünen Komponente aufgrund dieser Überlagerung eine höhere Intensität erhalten wird und eine scheinbare Verschiebung des Emissionsmaximums der grünen Komponente relativ zum reinen Benzofurazanpräkursoren zu beobachten ist.

Da bei der Aufnahme der Anregungsspektren des blauen, grünen und roten Anteils des Hybridmaterials **W-F-4** Spektren erhalten werden, welche denen der reinen Farbstoffhybride entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass alle drei Farbstoffe durch die verwendete Anregungswellenlänge angeregt werden und Reabsorptions- und Emissionseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen.

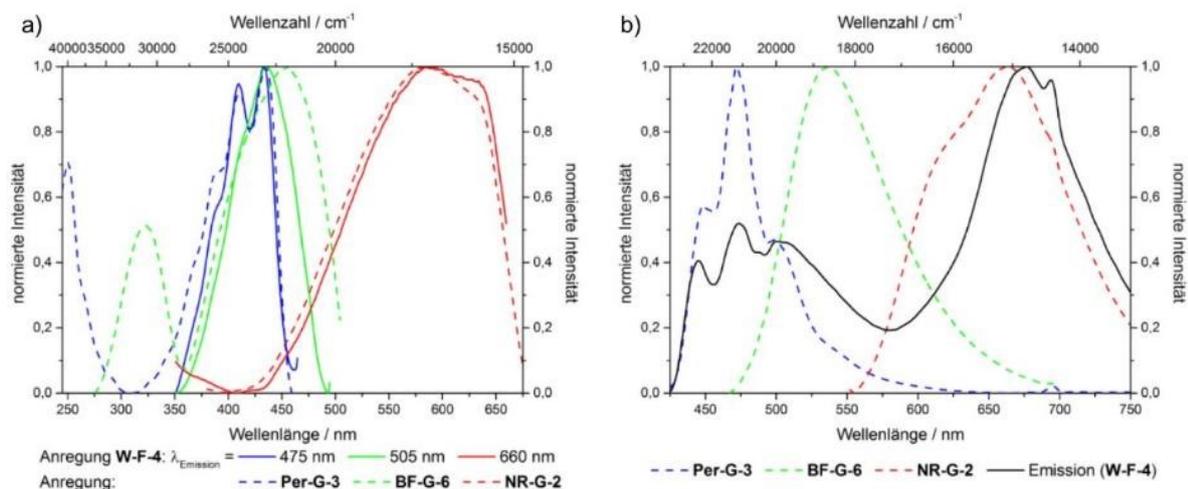


Abbildung 5-68: a) Anregungsspektren und b) Emissionsspektren der reinen Hybridmaterialien **Per-G-3**, **BF-G-6** und **NR-G-2** sowie deren Mischung **W-F-4** (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}}$ (**Per-G-3**) = 470 nm, $\lambda_{\text{Emission}}$ (**BF-G-6**) = 535 nm, $\lambda_{\text{Emission}}$ (**NR-G-2**) = 700 nm, Emission: $\lambda_{\text{Emission}}$ (**W-F-4**) = 410 nm).

5.6.2. Herstellung Weißlicht-emittierender monolithischer Silicahybride

Neben der in Kapitel 5.6.1 beschriebenen Herstellung von Weißlicht-emittierenden Hybridmaterialien mit frei einstellbarer Emissionsfarbe, sollte auch die Herstellung von monolithischen Hybridmaterialien untersucht werden, deren Emissionsfarbe entsprechend der verwendeten Anregungswellenlänge eingestellt werden kann.

Solche monolithischen Materialien können in verschiedenen makroskopischen Erscheinungsformen hergestellt werden und ermöglichen die Synthese von glasähnlichen Matritzen die verschiedene Anwendungsmöglichkeiten bieten.²⁷⁵ So ist beispielsweise die Beschichtung von UV-Licht-emittierenden LEDs mit diesen Monolithen möglich, welche somit die Funktion des Leuchtstoffs und einer festen Ummantelung in einem Material vereinen. Auf diese Weise ist die Anwendung als transparentes Material in Form von Fensterbeschichtungen denkbar, die als Lichtquelle genutzt werden könnten.^{276,277}

Ein weiterer Vorteil dieser Materialien ist die auf die UV-Lichtquelle abgestimmte, flexibel einstellbare Farbtemperatur und die Erzeugung von weißem Licht mit hohem Farbwiedergabeindex.

Aus diesem Grund sollte neben der in Kapitel 5.6.1 beschriebenen Herstellung von pulverförmigen, Weißlicht-emittierenden Hybridmaterialien durch gezieltes Mischen der Perylen-, Benzofurazan- und Nilrothybride die Synthese von monolithischen Silicahybriden erfolgen, bei denen die drei Farbstoffpräkursoren im selben Material vorliegen. Da diese Monolithe die Funktion des Leuchtstoffs und Binder in einem Material vereinen, sollten kommerziell erhältliche LEDs mit diesen Monolithen beschichtet werden um schließlich Weißlicht-emittierende LEDs zu erhalten. Dabei sollte in ersten Versuchen der Einsatz von LEDs untersucht werden, welche eine Emissionswellenlänge entsprechend der Anregung von herkömmlichen anorganischen Leuchtstoffen bieten. Dazu wurden LEDs mit einer Emissionswellenlänge von 375 nm verwendet, wobei zwei unterschiedliche Bauarten, eine herkömmliche Diodenform und eine Kompaktbauweise (SMD), untersucht wurden.

5.6.2.1. Synthese der Monolithe

Die Synthese der Monolithe erfolgte in Anwesenheit des strukturgebenden Templats P123 mit einer Mischung aus Wasser, Salzsäure, Tetraethylorthosilicat und den drei Präkursormolekülen, gelöst in Ethanol.

Diese Reaktionsmischung wurde in Glasgefäße gegeben, in welche die jeweiligen LEDs eingetaucht wurden und zunächst 36 h lang an der Luft gealtert, bevor die Ansätze mit *n*-Octan überschichtet und bei 60 °C im Trockenschrank gelagert wurden.^{††} Die Lagerung im Trockenschrank erfolgte in Abhängigkeit von Ansatzgröße und Gefäßform, über einen Zeitraum von 1 bis 4 Tagen, bis die Materialien soweit getrocknet waren, dass man sie dem Gefäß entnehmen konnte. Anschließend wurden diese Materialien nochmals mehrere Tage bei 60 °C im Trockenschrank gelagert, bis keine Volumenkontraktion mehr festzustellen war. In Abhängigkeit von der Ansatzgröße und Gefäßform wurden monolithische Materialien erhalten, die einen unterschiedlichen Grad von feinen Rissen innerhalb des Materials aufwiesen. Eine Darstellung der Reaktionsgefäße, der Ummantelung der LEDs mit den monolithischen Materialien und der so erhaltenen, beschichteten LEDs ist in Abbildung 5-69 abgebildet.

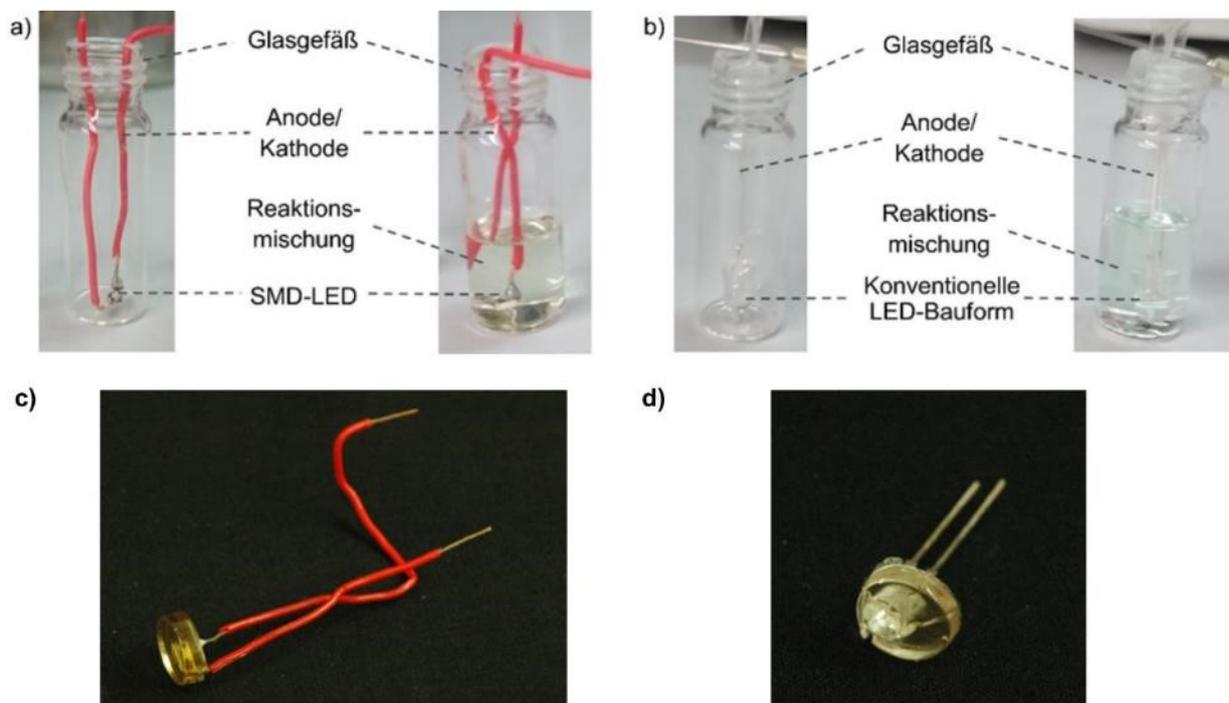


Abbildung 5-69: a) Herstellung der ummantelten, kompakten LED-Bauart (SMD), b) Herstellung der ummantelten, klassischen Dioden-Bauart (links jeweils vor Zugabe der Reaktionsmischung, rechts nach Zugabe), c) Beschichtete Kompakt-LED und d) Beschichtete klassische Diode.

Um Weißlicht-emittierende Materialien zu erhalten, wurde zunächst eine Mischung des Perylen-, Benzofurazan- und Nilrotpräkursors in Ethanol hergestellt, welche bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm die Emission von weißem Licht aufwies. Dazu wurden die Lösungen der Präkursoren mit Konzentrationen von $c(\mathbf{9}) = 4.08 \cdot 10^{-6}$ M, $c(\mathbf{14}) = 4.02 \cdot 10^{-6}$ M und $c(\mathbf{5}) = 4.08 \cdot 10^{-6}$ M sukzessive entsprechend den in Tabelle 5-14 angegebenen Verhältnissen miteinander gemischt, sodass schließlich

^{††} Dabei wurde zum einen eine LED der Kompaktbauform der Firma osa opto light mit der Bezeichnung: OCU-400 UC375 verwendet und zum anderen eine LED in klassischer Dioden Form der Firma Nichia mit der Bezeichnung NSPU510CS.

für ein molares Verhältnis der Farbstoffe von 1.0:18:6.0 (Perylenpräkursor (**9**):Benzofurazanpräkursor (**14**):Nilrotpräkursor (**5**)) die Emission von ideal weißem Licht mit CIE-Koordinaten von $x = 0.33$ und $y = 0.33$ beobachtet werden konnte.

Tabelle 5-14: Übersicht der molaren Verhältnisse der Mischungen von **W-L-1#1** bis **#7** sowie deren CIE-Koordinaten und korrelierten Farbtemperaturen.

Eintrag	molares Verhältnis			CIE-Koordinaten		korrelierte Farbtemperatur
	n(9)	n(14)	n(5)	x	y	
W-L-1#1	1.0	1.0	20	0.42	0.23	*
W-L-1#2	1.0	3.9	20	0.42	0.24	*
W-L-1#3	1.0	14	20	0.41	0.29	*
W-L-1#4	1.0	34	20	0.40	0.35	3200
W-L-1#5	1.0	19	10	0.36	0.32	4200
W-L-1#6	1.0	13	6.7	0.34	0.30	5200
W-L-1#7	1.0	17	6.0	0.33	0.33	5400

* Da die CIE-Koordinaten der Mischungen **W-L-1#1** bis **#3** relativ weit von der Emissionskurve des Schwarzen Strahlers entfernt liegen, ist die in Kapitel 4.1.7.2 beschriebene Gleichung für diese Mischungen nicht gültig.

Für diese dem Weißpunkt entsprechenden CIE-Koordinaten der Mischung **W-L-1#7** kann nach Gleichung 6 eine korrelierte Farbtemperatur von 5400 K angegeben werden. Jedoch ist auch die Einstellung von Licht mit neutralweißem Charakter möglich, wie die korrelierte Farbtemperatur der Mischung **W-L-1#4** von 3200 K zeigt. Die Darstellung der in Tabelle 5-14 angegebenen CIE-Koordinaten in der Normfarbtafel ist innerhalb Abbildung 5-70 enthalten.

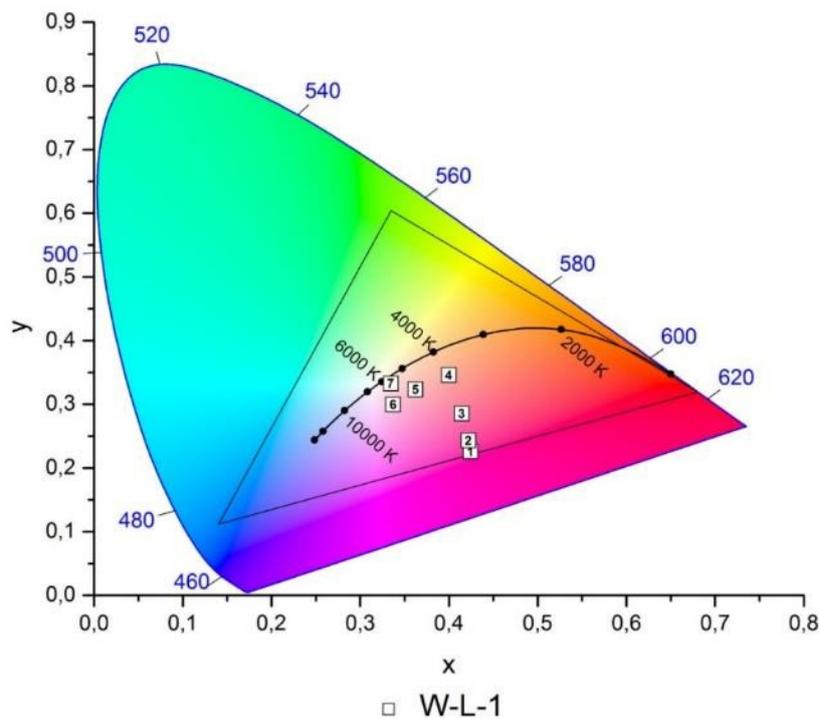


Abbildung 5-70: Darstellung der CIE-Koordinaten der Mischungen **W-L-1#1** bis **#7** in der CIE Normfarbtafel (1931, 2° Betrachter).

In Abbildung 5-71 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der Mischung **W-L-1#7** sowie der einzelnen Präkursormoleküle in Ethanol dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sowohl für die Absorption als auch die Emission keine Verschiebung der Maxima der Farbstoffe in der Mischung **W-L-1#7** im Vergleich zu den isolierten Präkursoren gefunden werden kann. Lediglich das Emissionsmaximum des Benzofurazanpräkursors liegt etwas rotverschoben im Vergleich zur Emission des grünen Anteils des gemischten Materials. Diese hypsochrome Verschiebung des grünen Anteils der Emission des gemischten Materials kann jedoch durch die Überlagerung der Emission der grünen mit der blauen Farbkomponente erklärt werden.

Da in verdünnten Lösungen mit optischen Dichten unter 0.1 gearbeitet wurde, ist ein Energietransfer zwischen den Farbstoffen unwahrscheinlich, wobei dies nicht gänzlich auszuschließen ist, zumal auch ein anderes molares Verhältnis für die Farbstoffe in Lösung und die Hybride im Festkörper erhalten werden konnte (1.0:17:6 für **W-L-1#7** und 1.0:1.3:4.9 für **W-F-4**). Jedoch ist dieses unterschiedliche Verhältnis wohl eher auf die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften der Farbstoffe im Festkörper und in Lösung zurückzuführen.

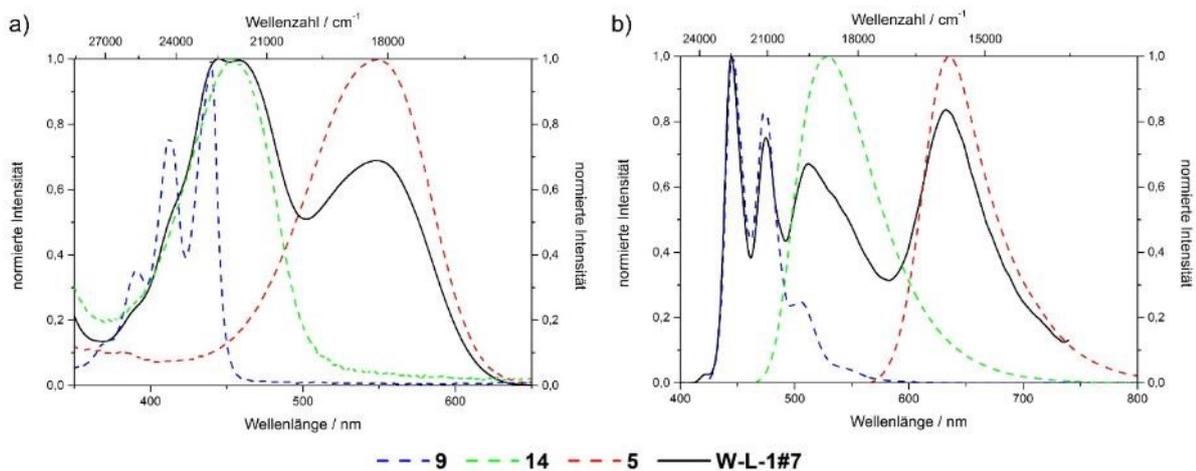


Abbildung 5-71: a) Normierte Absorptionsspektren und b) normierte Emissionsspektren der reinen Präkursoren sowie der Mischung **W-L-1#7** in Ethanol (für alle Spektren: OD < 0.1, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{9}) = 409 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{14}) = 450 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{5}) = 540 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Anregung}}(\mathbf{W-L-1\#7}) = 375 \text{ nm}$).

5.6.2.2. Analyse der UV-Licht angeregten Weißlicht-emittierenden monolithischen Silicahybride

Mit Hilfe der Mischung **W-L-1#7** wurden die zwei unterschiedlichen Bauarten der verwendeten LEDs beschichtet. Die so erhaltenen LEDs wurden als **W-LED-1** und **-2** für die konventionelle Diodenbauweise sowie **W-SMD-1** und **-2** für die kompakte Bauart bezeichnet.

Zur Analyse der spektroskopischen Eigenschaften dieser Hybridmaterialien wurden die LEDs an einen Stromkreis angeschlossen und mit Hilfe der Ulbricht-Kugel im Fluoreszenzspektrometer untersucht. Die dabei erhaltenen normierten Spektren sind für jeweils eine Bauform in Abbildung 5-72 dargestellt.

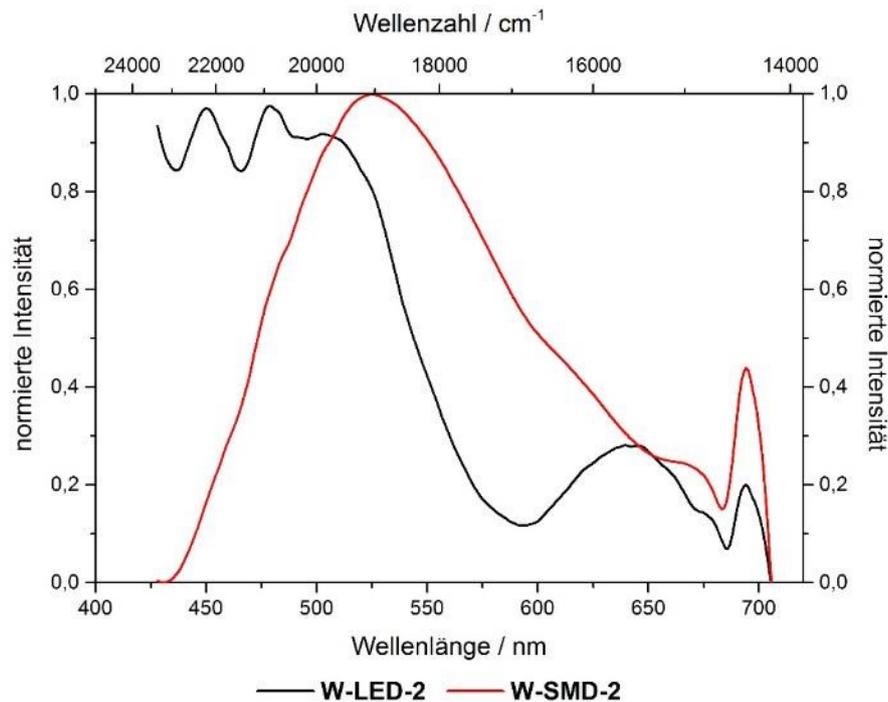


Abbildung 5-72: Emissionsspektren der beschichteten LEDs.

Sowohl für die beschichtete kompakte als auch für die herkömmliche Dioden-Bauart werden Emissionsspektren erhalten, in denen die Emissionscharakteristik der drei verwendeten Farbstoffe zu erkennen ist. Jedoch werden für die beiden Bauweisen Spektren unterschiedlicher Gestalt erhalten. So zeigt die Anregung des Monoliths mit der herkömmlichen LED eine deutliche Emission des Perylens und Benzofurazans, die eine vergleichbare Intensität aufweisen, wohingegen im Bereich der Emission des Nilrots nur eine geringe Fluoreszenzintensität detektiert werden kann. Die beschichtete kompakte LED zeigt dagegen nur eine geringe Fluoreszenzintensität des Perylens und des Nilrots, wobei eine sehr intensive Emission im grünen Bereich erhalten wird. Da die monolithischen Hybride in diesen ersten Untersuchungen nur eine geringe Farbstoffbeladung besitzen, könnte es sein, dass die unterschiedlichen Emissionsspektren auf die verschieden großen Abstrahlflächen der LED-Bauweisen zurückzuführen sind. So besitzt die kompakte LED Bauart eine geringere Oberfläche als die herkömmliche Diodenform, wodurch es bei solch niedrig beladenen monolithischen Hybriden dazu kommen kann, dass in dem Bereich der Abstrahlung eine lokal höhere Konzentration eines Farbstoffes vorliegt und so ein verändertes Emissionsspektrum erhalten wird.

Die ermittelten CIE-Koordinaten der vier hergestellten, beschichteten LEDs sind in Abbildung 5-73 in der CIE-Normfarbtafel dargestellt und mit den zugehörigen korrelierten Farbtemperaturen in Tabelle 5-15 aufgelistet.

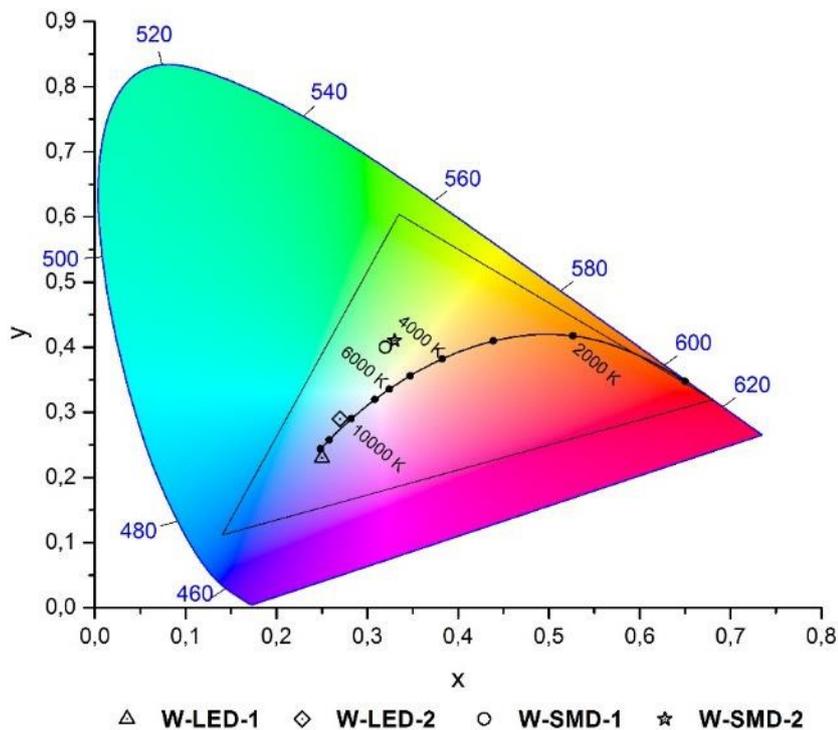


Abbildung 5-73: In der CIE-Nomfarbtafel (1931, 2° Betrachter) dargestellte CIE-Koordinaten der Hybridmaterialien **W-LED-1** und **-2** sowie **W-SMD-1** und **-2**.

Tabelle 5-15: CIE-Koordinaten und korrelierte Farbtemperaturen der vier beschichteten LEDs.

Probe	x	y	korrelierte Farbtemperatur
LED-W-1	0.25	0.23	41104
LED-W-2	0.27	0.29	10686
SMD-W-1	0.32	0.40	5785
SMD-W-2	0.33	0.41	5530

Jedoch ist zu beachten, dass zur Berechnung der CIE-Koordinaten nicht der gesamte sichtbare Spektralbereich betrachtet werden konnte, da die Anregungswellenlänge von dem Hybridmaterial mit niedriger Farbstoffbeladung nicht komplett absorbiert wird, sondern ein großer Anteil die Beschichtung durchdringt. Aus diesem Grund wurde die Berechnung auf einen Bereich von 428 - 707 nm beschränkt. Da die Emission des Perylens jedoch erst bei ca. 425 nm beginnt, wird nur ein geringer Teil der Perylenemission nicht betrachtet. Außerdem endet die Emission des Nilrots bei ca. 750 nm und besitzt ab einer Wellenlänge von 700 nm nur eine geringere Emissionsintensität. Somit wird auch im langwelligen Spektralbereich nur ein geringer Anteil der Emission nicht berücksichtigt, wodurch zwar geringfügig fehlerbehaftete CIE-Koordinaten erhalten werden, die dennoch eine sehr gute Näherung an die absoluten Werte darstellen sollten.

Die so ermittelten CIE-Koordinaten befinden sich für die beschichteten, konventionellen LEDs sehr nah an der Emissionskurve des Schwarzen Strahlers und besitzen hohe korrelierte Farbtemperaturen von etwa 11000 K (**LED-W-2**) und 41000 K (**LED-W-1**). Für die beschichteten LEDs der kompakten Bauform liegen die ermittelten CIE-Koordinaten hingegen etwas weiter von der Kurve des Schwarzen Strahlers entfernt, besitzen jedoch deutlich niedrigere Farbtemperaturen von etwa 6000 K (Tabelle 5-15). Die CIE-Koordinaten der LEDs gleicher Bauart liegen somit relativ nah beieinander, jedoch unterscheiden sich die Koordinaten der verschiedenen LED-Bauarten signifikant voneinander, obwohl ein identisches Mischungsverhältnis der Präkursormoleküle für die Synthese der Monolithe verwendet wurde. Dieser Unterschied ist jedoch vermutlich darauf zurückzuführen, dass an die kompakten LEDs zunächst Elektroden angelötet werden mussten und sich die Lötstellen während der Synthese der Monolithe mit in der Reaktionsmischung befanden. Von diesen Lötstellen löste sich bereits bei Zugabe der Reaktionsmischung auf die LEDs ein gelblicher Rückstand, welcher auf unterschiedliche Weise die Emissionseigenschaften der drei Farbstoffe beeinflusst haben könnte.

Fotos der verschiedenen, beschichteten LEDs bei Tageslicht sowie in einem abgedunkelten Raum sind in Abbildung 5-74 enthalten.

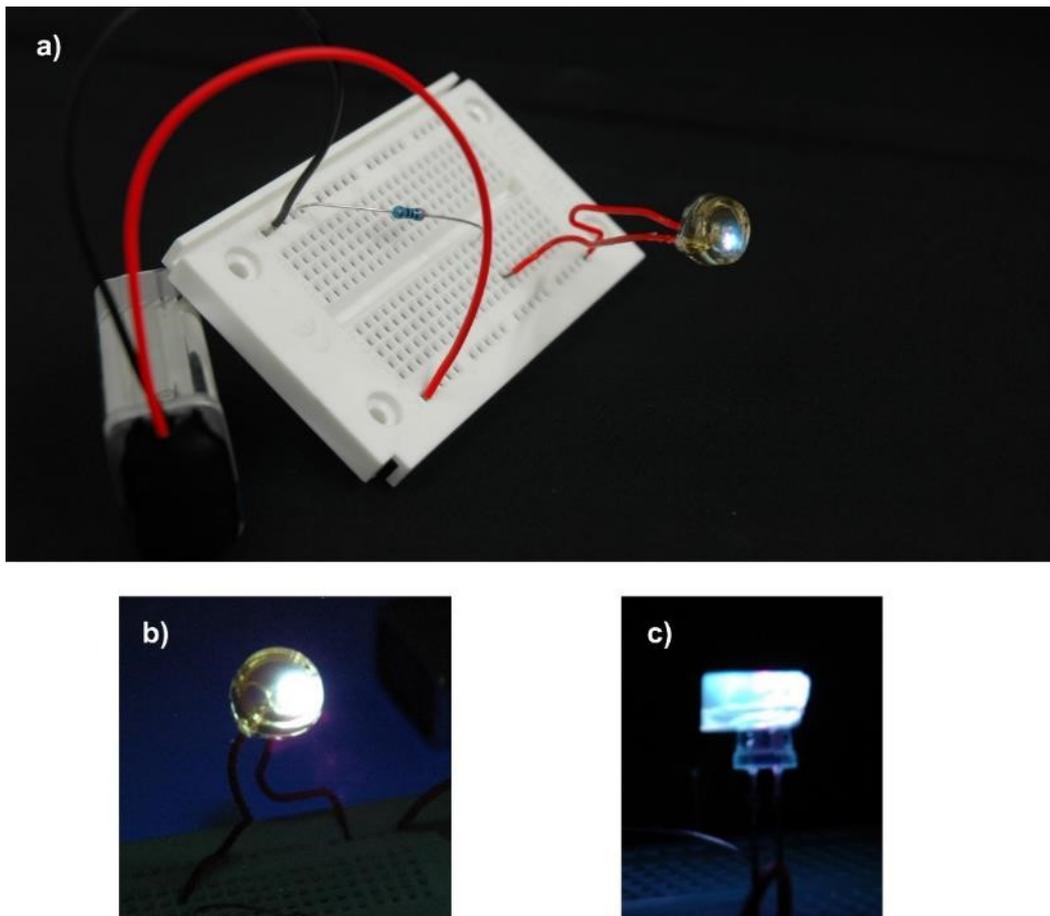


Abbildung 5-74: Fotos der beschichteten LEDs, a) Auf Steckplatine montiertes **W-SMD-2** bei Tageslicht, b) **W-SMD-1** im abgedunkelten Raum und c) **W-LED-1** im abgedunkelten Raum.

5.7. Synthese eines kationisch-funktionalisierten Phenothiazinderivats zur Inkorporation in anionisch-funktionalisierte Hybridmaterialien

Basierend auf den Ergebnissen einer Kooperation der Arbeitsgruppen von Werner Thiel (TU Kaiserslautern) und Thomas J. J. Müller (HHU Düsseldorf), sollte auch in dieser Arbeit die Inkorporation des leicht oxidierbaren Phenothiazins in mesoporöse Silicate untersucht werden.

So konnten im Zuge dieser Kooperation verschiedene Triethoxysilyl-funktionalisierte Phenothiazinderivate in mesoporöse Materialien eingebracht und ein Ladungstransfer innerhalb dieser Hybride nachgewiesen werden.^{138,139,140} Ein Problem dieser Hybridmaterialien ist jedoch die Beladungsgrenze der Materialien mit den aktiven organischen Molekülen. So konnte mit dem in Abbildung 5-75 dargestellten Präkursor lediglich eine maximale Beladung der Hybride von 0.77 mmol/g erreicht werden.

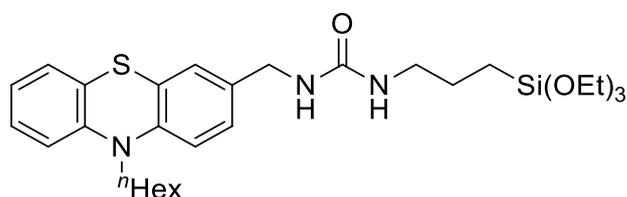


Abbildung 5-75: Triethoxysilyl-funktionalisiertes Phenothiazin nach A. Franz.¹³⁹

Um jedoch Materialien mit verbesserten Ladungstransfereigenschaften zu erhalten, sollten höhere Beladungen untersucht werden. Da jedoch bei der Cokondensation der Hybridmaterialien die mesoporöse Struktur bei zu hohen Beladungen des organischen Materials zusammenbricht, muss ein anderer Syntheseweg beschrrieben werden. Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit ein kationisch-funktionalisiertes Phenothiazinderivat synthetisiert werden, um es durch ionische Wechselwirkungen in anionisch-funktionalisierten Silicaten einzulagern (Abbildung 5-76).

Zur Inkorporation von kationisch-funktionalisierten Phenothiazinen mittels Ionenaustausch sollte innerhalb dieser Arbeit ein quartäres Ammoniumsalz des Phenothiazins synthetisiert werden. Dabei sind mehrere strukturelle Motive denkbar, da zum einen durch die geeignete Wahl von Substituenten die elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins modifiziert werden können und zum anderen durch die mehrfache Einführung der Ammoniumgruppe die Stärke der ionischen Wechselwirkung beeinflusst werden kann. Um die Synthese solcher Hybridmaterialien durch Ionenaustausch in einem ersten Versuch zu untersuchen, sollte in dieser Arbeit ein einfaches Testsystem verwendet werden.

Aus diesem Grund wurde das am Phenothiazinyl-N-Atom über eine Propylkette mit einer Trimethylammoniumgruppe-substituierte Phenothiazinderivat als Testsystem gewählt, da die Synthesen der Vorstufen dieses Moleküls literaturbekannt sind. Dieses N-substituierte Phenothiazinderivat könnte in folgenden Untersuchungen durch Funktionalisierung in den 3- und 7-Positionen der anellierten Benzole des Phenothiazins bezüglich der gewünschten elektronischen Eigenschaften feinjustiert werden.

Die im Folgenden gezeigten Synthesen des kationischen Phenothiazinderivats wurden von Sarah Geenen unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durchgeführt.²⁷⁸

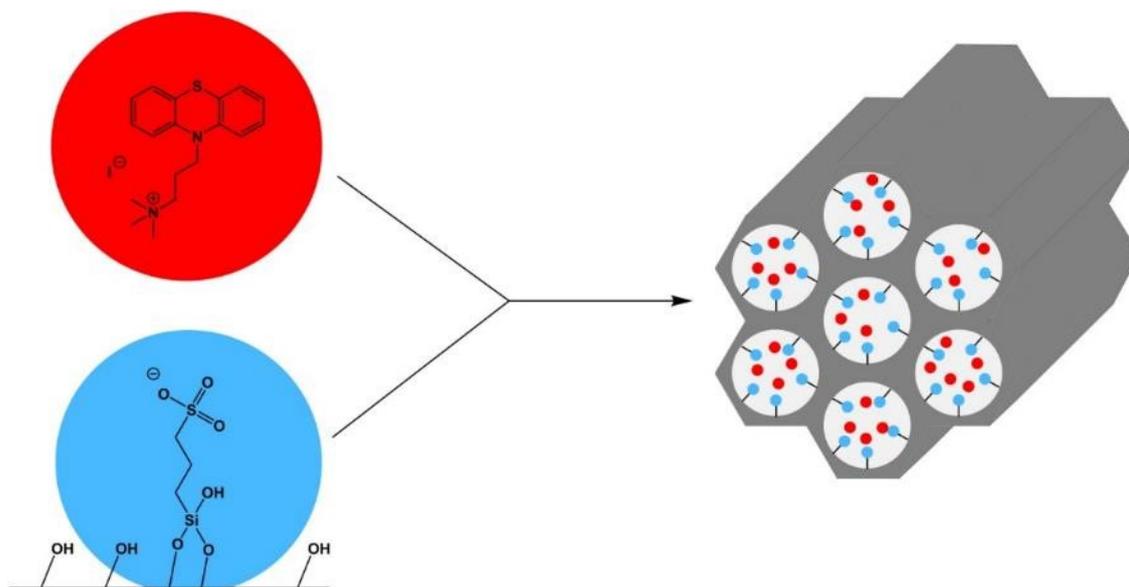


Abbildung 5-76: Schematische Darstellung der Inkorporation des kationisch-funktionalisierten Phenothiazins in Sulfonat-modifizierte Hybride.

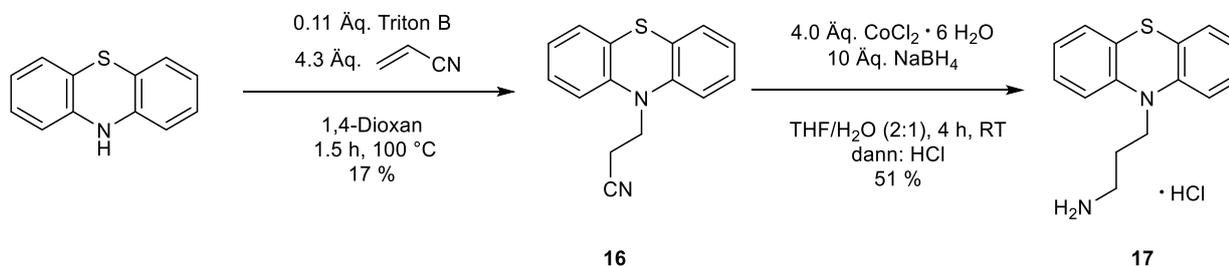
5.7.1. Stufenweise Synthese ausgehend von Phenothiazin

In Anlehnung an die von A. Franz im Arbeitskreis Müller durchgeführten Arbeiten wurde eine Syntheseroute über das Nitril-funktionalisierte Phenothiazin entwickelt, welches nach Reduktion zum Amin das gewünschte kationische Phenothiazinderivat nach abschließender Methylierung ergeben sollte.²⁷⁹

Dazu wurde in einem ersten Reaktionsschritt eine Michael-Addition von Acrylnitril an 10*H*-Phenothiazin mit Triton B (BnMe₃NOH) als Katalysator durchgeführt um das 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propannitril (**16**) zu erhalten (Schema 5-9).²⁸⁰ Das 10*H*-Phenothiazin und Acrylnitril wurden vorgelegt, mit Triton B versetzt und nach erfolgter Reaktion auf Wasser gegeben, wobei ein feiner oranger Feststoff ausfiel. Da der Feststoff sehr fein verteilt vorlag, konnte dieser nicht abfiltriert werden und wurde stattdessen durch Zentrifugation gesammelt und mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit Ethylacetat extrahiert, um das Produkt von Nebenprodukten wie polymerisiertem Acrylnitril zu trennen. Nach anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt **16** in einer Ausbeute von 17 % erhalten werden. Diese geringe Ausbeute ist vermutlich auf die schwierige Aufarbeitungsprozedur des Produktes zurückzuführen, da in der Literatur Ausbeuten von bis zu 92 % beschrieben werden.²⁸⁰

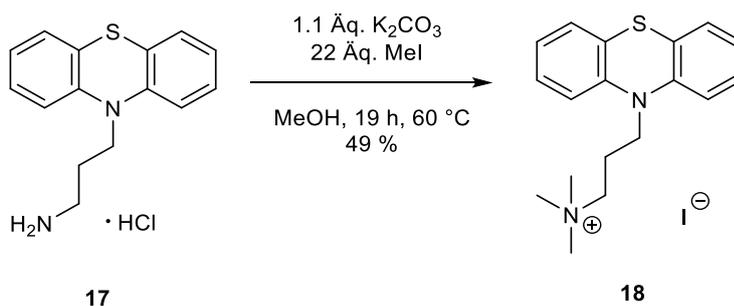
Die folgende Reduktion des Nitril-substituierten Phenothiazinderivats **16** zum Amin-substituierten Derivat erfolgte durch Reaktion mit Natriumborhydrid in Kombination mit Cobalt(II)chlorid. Diese eher unübliche Reduktion des Nitrils wurde gewählt, da vorausgehende Versuche der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in einer Abspaltung des Propannitril-Restes resultierten. Aus diesem Grund wurde das schwächere Reduktionsmittel Natriumborhydrid verwendet, welches jedoch nur in Kombination mit einem Übergangsmetall Aktivität zeigte. Die Reaktion wurde entsprechend einem von Ganem et al. veröffentlichten Manuskript durchgeführt, in welchem die erhöhte Aktivität des Natriumborhydrids auf die Ausbildung von Cobaltboriden zurückgeführt wird.²⁸¹ Auf diese Weise konnte das 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propan-1-amin Hydrochlorid (**17**) nach Ansäuern der Lösung und durch Überschichten mit Diethylether in einer Ausbeute von 51 % erhalten werden (Schema 5-9).

Da sich die Aufreinigung des Aminderivats **17** im Vergleich zur Aufarbeitung des Nitrilderivats **16** wesentlich einfacher gestaltete, wurde zur Darstellung größerer Mengen des Zwischenprodukts **17** die Reduktion mit dem Rohprodukt **16** durchgeführt. Auf diese Weise konnten Ausbeuten von 46 % erhalten werden.



Schema 5-9: Synthese des 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propan-1-amins (**17**).

In einem letzten Reaktionsschritt konnte das Amin-funktionalisierte Phenothiazinderivat **17** durch die Reaktion mit Methyljodid zum quartären Ammoniumsalz (**18**) alkyliert werden, wobei die Isolierung und Aufreinigung durch eine basische Extraktion des Reaktionsgemisches erfolgte (Schema 5-10).



Schema 5-10: Synthese des *N,N,N*-Trimethyl-3-(10*H*-phenothiazin-10-yl)propan-1-ammoniumiodids (**18**).

5.7.2. Strukturaufklärung

Anhand des in Abbildung 5-77 dargestellten ¹H-NMR-Spektrums ist die erfolgreiche Funktionalisierung des 10*H*-Phenothiazins zum *N,N,N*-Trimethyl-3-(10*H*-phenothiazin-10-yl)propan-1-ammoniumiodid zu erkennen. So zeigen die aromatischen Protonen drei Multipletts im Bereich von δ 6.95 - 7.28, mit einem Verhältnis der Integrale von 4:2:2, was typisch für das symmetrische Phenothiazingrundgerüst ist.

Die Signale im Hochfeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums sind den aliphatischen Protonen des Phenothiazinderivats **18** zuzuordnen. Das Signal bei δ 2.12 zeigt eine identische Verschiebung zum Signal der Protonen der mittleren Methylengruppe der Propyllinker der Perylen-, Benzofurazan- und Nitropräkursoren und kann auch hier den Protonen in 2 Position des Propyllinkers zugeordnet werden. Die Protonen 1 und 3 sind aufgrund ihrer direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom des Phenothiazins bzw. zum quartären Amin entschirmt und zeigen Signale im tieferem Feld. Durch den Einfluss des Phenothiazins erfahren die Protonen 1 eine noch stärkere Entschirmtung und erzeugen ein Triplett bei δ 3.95, wohingegen die Protonen 3 ein Multiplett bei δ 3.43 aufweisen. Die Methylgruppen der Ammoniumgruppe erzeugen ein Singulett bei δ 3.02.

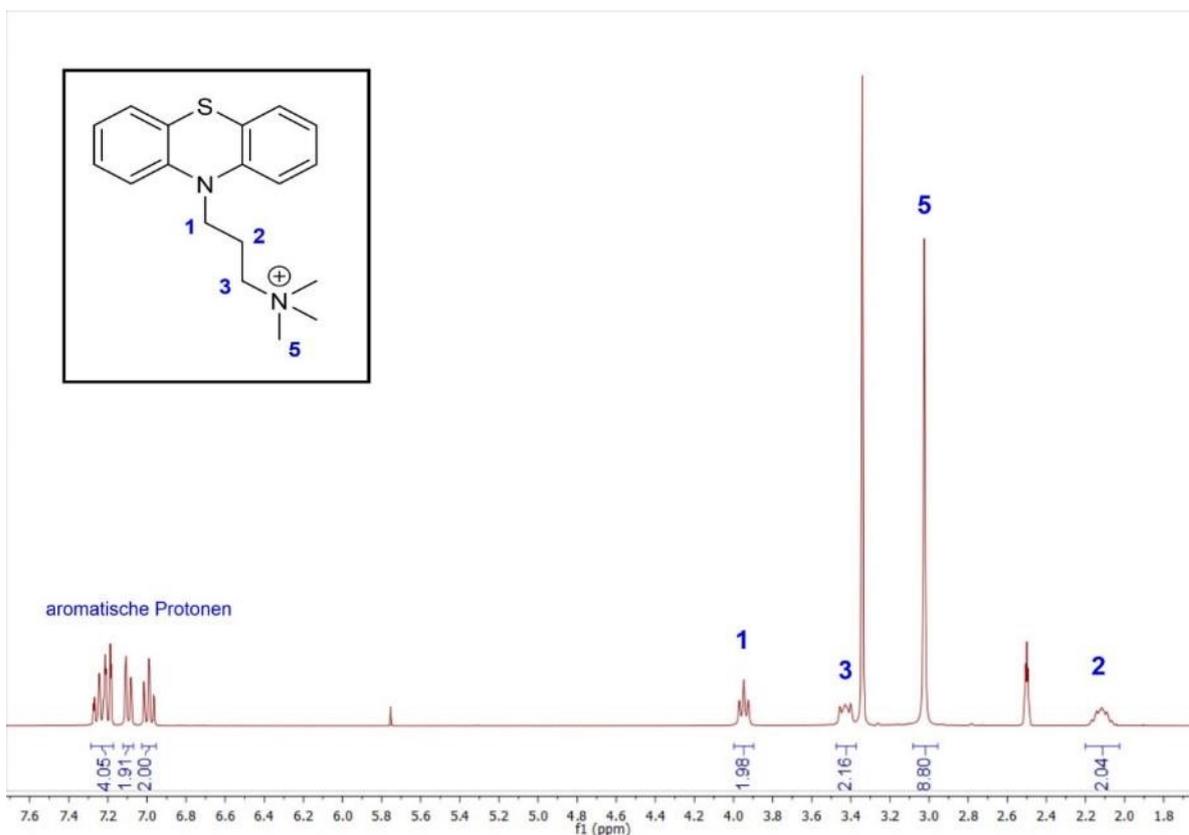
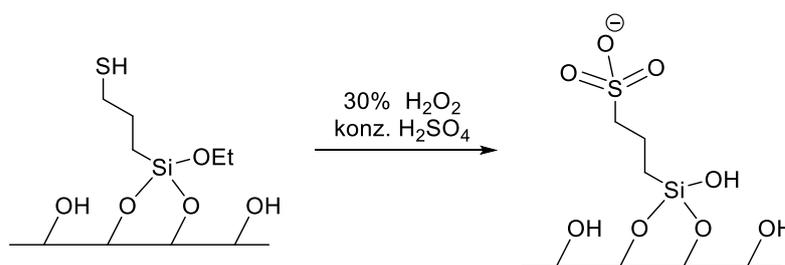


Abbildung 5-77: ^1H -NMR-Spektrum des *N,N,N*-Trimethyl-3-(10*H*-phenothiazin-10-yl)propan-1-ammoniumiodids (**18**, DMSO-d_6 , 300 MHz, 298 K).

5.7.3. Synthese der Sulfonat-funktionalisierten Silicate

Die anionischen Silicate sollten durch Einführung einer Thiol-Gruppe und anschließender Oxidation zum Sulfonat hergestellt werden (Schema 5-11).^{282,283}



Schema 5-11: Oxidation der Thiol-funktionalisierten Silicate.

Dazu wurden zunächst zwei Thiol-funktionalisierten Silicate durch eine Cokondensationsreaktion von TEOS mit unterschiedlichen (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTS)-Konzentrationen hergestellt. Für die so erhaltenen Hybride **SH-C-1** und **SH-C-2** konnte mittels Elementaranalyse ein Beladungsgrad mit Thiolgruppen von 2.27 mmol/g für das **SH-C-1** und 2.86 mmol/g für das **SH-C-2** berechnet werden.

Die so erhaltenen Thiol-funktionalisierten Hybride wurden im Anschluss mit einer 30%igen wässrigen H_2O_2 -Lösung sowie konzentrierter Schwefelsäure zu den Sulfonat-funktionalisierten Hybriden **SO₃-C-1** und **SO₃-C-2** oxidiert. Die Beladung der Materialien mit Sulfonsäuregruppen wurde durch Titration gegen

eine NaOH-Lösung ermittelt. Dabei wurde für das Material **SO₃-C-1** eine Beladung von 1.38 mmol/g und für **SO₃-C-2** eine Beladung von 1.66 mmol/g berechnet. Dies entspricht einer 61 %igen bzw. 58 %igen Konversion der Thiol- in Sulfonat-Gruppen.

Somit wurden die Voraussetzungen geschaffen, um kationisch-funktionalisierte redoxaktive organische Moleküle in anionisch-funktionalisierte Silicate einzubringen und die Entwicklung von elektronenleitenden Hybridmaterialien voranzutreiben.

6. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten drei Triethoxysilyl-terminierte Farbstoffmoleküle erfolgreich hergestellt werden und Hybridmaterialien aus diesen Präkursoren gewonnen werden.

Die Analyse der spektroskopischen Eigenschaften der gepfropften und cokondensierten Nilrothybride deutet auf eine unterschiedliche Farbstoffverteilung dieser verschiedenen synthetisierten Materialien hin, wobei eine eingehendere Untersuchung mittels weiterer spektroskopischer Methoden sinnvoll wäre.

So wären umfangreiche Fluoreszenzlöschungsstudien von Interesse, wobei sowohl die Fluoreszenzintensitäten als auch die Fluoreszenzlebenszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden müssten, um so nähere Aussagen über die Art der Fluoreszenzlöschung treffen zu können und eventuell Informationen über die Position der Farbstoffmoleküle im Hybridmaterial zu erhalten.

Des Weiteren könnten Fluoreszenzlöschungsstudien mit alternativen Löschmolekülen zusätzliche Informationen über die Farbstoffverteilung liefern. So könnten sterisch anspruchsvolle Moleküle verwendet werden, die in der Lage sind die Fluoreszenz zu löschen ohne dabei in die Poren eindiffundieren zu können. Mit solchen Molekülen wäre eine Unterscheidung zwischen den Farbstoffmolekülen, die auf der äußeren Oberfläche der Hybridmaterialien und innerhalb der Poren gebunden vorliegen, möglich.

Zudem könnte die Analyse der Farbstoffverteilungen der Perylen- und Benzofurazanhybride wertvolle Informationen für weitere Interpretationsansätze liefern, wobei besonders die Benzofurazanhybride aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (REES) dazu geeignet sind. Aber auch das Studium dieser Hybride mit Hilfe von Fluoreszenzlöschungsstudien könnte weitere Erkenntnisse zur Farbstoffverteilung mit sich bringen. Insbesondere die Analyse der Perylenhybride wäre dabei interessant, da zahlreiche unterschiedliche Fluoreszenzlöschers für diese Molekülklasse in der Literatur beschrieben sind und somit Studien mit unterschiedlichen Löschermolekülen durchgeführt werden könnten.²⁸⁴

Außerdem sollten die Cokondensationsreaktionen der Perylen- und Benzofurazanhybride näher untersucht werden, da für die cokondensierten Perylenhybride kein einheitliches Bild der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Farbstoffbeladung gefunden werden konnte und für die cokondensierten Benzofurazanhybride keine Farbstoffinkorporation nachgewiesen werden konnte. Daher wäre eine ausführliche Studie unterschiedlicher Synthesebedingungen mit verschiedenen Cosolventien zum Lösen der Präkursoren interessant. Dabei müsste jedoch der Einfluss auf die strukturelle Ordnung des Porensystems berücksichtigt und ebenfalls eine ausführliche strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Hybride durchgeführt werden.

Neben der Bestimmung der CIE-Koordinaten und der korrelierten Farbtemperatur der hergestellten Weißlicht-emittierenden Hybridmaterialien, wäre die Bestimmung des jeweiligen Farbwiedergabeindex sinnvoll.

Zudem könnten weitere Hybridmaterialien hergestellt werden, die bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm weißes Licht emittieren. Diese Hybride könnten mit kommerziell erhältlichen LEDs kombiniert werden, die bei 410 nm emittieren, wodurch aufgrund des geringeren Energieverlusts im Zuge der Umwandlung des energiereichen in energieärmeres Licht eine theoretisch höhere Effizienz erzielt werden

könnte. Die Betrachtung einer etwaigen Effizienzsteigerung wäre besonders interessant, da die Perylen- und Benzofurazanhybride bei dieser Anregungswellenlänge zwar eine höhere, das Nilrot-funktionalisierte Hybridmaterial jedoch eine geringere Absorptionsintensität aufweist.

In einem nächsten Schritt wäre die Untersuchung der Auswirkung des Gebrauchs weiterer Anregungswellenlängen auf die Effizienz der Energieumwandlung der Materialien von Interesse, da alle drei Farbstoffe auch eine Absorption im Bereich von 200 bis 350 nm aufweisen. So könnte beispielsweise eine Anregung bei einer Wellenlänge von unter 280 nm untersucht werden, da dort alle drei Materialien eine nennenswerte Absorptionsintensität aufweisen. Auf diese Weise könnten auch Materialien hergestellt werden, die bei einer zu konventionellen Gasentladungsröhren ähnlichen Anregungswellenlänge funktionieren und somit als direkte Ersatzmaterialien verwendet werden könnten. Einen weiteren Ansatzpunkt zur Steigerung der Effizienzen der Energiekonversion könnte der Austausch der Perylen-, Benzofurazan- und Nilrotpräkursoren durch andere Fluoreszenzfarbstoffe liefern.

Außerdem könnte die in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführte Beschichtung konventioneller LEDs optimiert werden. Dadurch könnte zum einen sichergestellt werden, dass das komplette UV-Licht der Anregung durch die Fluorophore der Beschichtung absorbiert wird und zum anderen eine optimierte Effizienz der Energieumwandlung dieser Weißlicht-emittierenden LEDs erhalten wird.

Des Weiteren könnten Studien zur Bestimmung der Stabilität der Fluorophore in den Hybridmaterialien durchgeführt werden, wobei zum einen thermogravimetrische Untersuchungen aber auch Stabilitätsstudien bei UV-Licht Bestrahlung von Interesse wären.

Das in dieser Arbeit erfolgreich hergestellte *N,N,N*-Trimethyl-3-(10*H*-phenothiazin-10-yl)propan-1-ammoniumiodid sollte bezüglich der Inkorporation in anionisch funktionalisierte Silicate untersucht werden. Dazu sollten verschiedene Silicate mit unterschiedlichen Porengrößen und Beladungen der anionischen Sulfonatgruppen analysiert werden und in einem darauffolgenden Schritt unterschiedliche Phenothiazinderivate zur Inkorporation genutzt werden. So ist die mehrfache Funktionalisierung des Phenothiazins mit quartären Ammoniumgruppen denkbar, aber auch die Einstellung der elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins durch unterschiedliche Substituenten.

Ebenfalls sollten unterschiedliche Inkorporationsprozesse analysiert werden. So sollte der Einfluss des Gegenions des Phenothiazins analysiert werden und eine obere Beladungsgrenze bestimmt werden. Hoch beladene Hybride sollten schließlich bezüglich eines Ladungstransfers untersucht werden. Außerdem ist die Herstellung von PMOs denkbar, in welchen die aktive organische Spezies in den Porenwänden verankert ist.

7. Experimenteller Teil

7.1. Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik

Reaktionen, bei denen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mittels Schlenktechnik gearbeitet wurde, sind in den Versuchsbeschreibungen als solche gekennzeichnet. Die dabei verwendeten Lösemittel wurden einer Lösemitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma MBraun entnommen.

Chemikalien, die nicht selbst hergestellt wurden, wurden von den Firmen Merck KGaA, Grüssing, Carl Roth GmbH & Co KG, Sigma-Aldrich, Acros Organics, Riedel-de Haën, Fluka, Alfa Aesar GmbH & Co KG und Deutero GmbH erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Für die Dünnschichtchromatographie, die zur Reaktionskontrolle diente, wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfertigfolien der Firma Merck KGaA verwendet. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (mesh 70 - 230, Korngröße 0.04 - 0.063 mm) der Firma Macherey - Nagel oder der Firma Sigma-Aldrich (mesh 230 - 400, Korngröße 0.04 - 0.063) verwendet und die Produkte mit der Flash-Technik bei einem Überdruck von 1.5 bar gereinigt. Die Rohprodukte wurden dazu auf Celite® 545 der Firma Carl Roth GmbH adsorbiert. Als Laufmittel wurden Chloroform oder Mischungen aus *n*-Hexan und Ethylacetat verwendet, wobei die jeweils verwendeten Lösemittelgemische und deren Verhältnisse in den experimentellen Details angegeben sind.

¹H-, ¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte AV III 600 und AV III 300 des Herstellers Bruker aufgenommen. Als Lösemittel diente deuteriertes Chloroform, Methanol und DMSO, deren Resonanz als interner Standard gelockt wurde (¹H-NMR: Aceton-d₆: δ = 2.05, Methanol-d₄: δ = 4.87, DMSO-d₆: δ = 2.49, Chloroform-d₁: δ = 7.24; ¹³C-NMR: Aceton-d₆: δ = 29.8, Methanol-d₄: δ = 49.0, DMSO-d₆: δ = 39.5, Chloroform-d₁: δ = 77.2). Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), dd (Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplet), q (Quartett), quint. (Quintett) und m (Multiplett) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurde unter Zuhilfenahme von 135-DEPT-Spektren vorgenommen. Bei der Beschreibung von ¹³C-NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH₃, sekundäre mit CH₂, tertiäre mit CH und quartäre mit C_{quart} bezeichnet.

Die Aufnahme von MALDI-Massenspektren fand an einem Ultraflex I der Firma Bruker Daltonics statt. Hochaufgelöste ESI-Messungen wurden an einem UHR-QTOF maXis 4G ebenfalls von Bruker Daltonics durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Shimadzu IRAffinity-1 mit ATR Technik aufgenommen. Die Intensitäten der IR-Absorptionsbanden wurden mit vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach) und br (breit) abgekürzt.

Die Elementaranalysen wurden mit den Geräten Perkin Elmer Series II Analyser 2400 und Elementar vario MICRO CUBE im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

UV/Vis-Spektren wurden auf einem 84252 A Diode Array Spectrophotometer der Firma Hewlett-Packard aufgenommen und die Fluoreszenzeigenschaften mit Hilfe eines Hitachi F-7000 Fluoreszenz Spektrometers untersucht. Alle Spektren wurden bei 298 K aufgenommen und die Spektrenauswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL Solutions Version 4.0 von Hitachi. Die Bestimmung der Quantenausbeuten erfolgte mittels Ulbricht-Kugel.

Bei den im Arbeitskreis Janiak (Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, HHU Düsseldorf) durchgeführten Stickstoffsorptionsmessungen wurde ein Quantachrome Nova 4200e Sorptions Analysator verwendet und die Proben vor den Messungen bei 80 °C 20 h lang entgast. Die spezifischen Oberflächen wurden mit Hilfe der Brunauer-Emmet-Teller (BET) Gleichung im niedrigen Druckbereich ($p/p_0 < 0.3$) bestimmt. Die Porengrößenverteilungen wurden anhand des Adsorptionszweigs mittels nicht-lokaler Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) basierend auf einem Schlitz-Poren-Modell berechnet. Das totale Porenvolumen wurde am Punkt von $p/p_0 = 0.95$ berechnet.

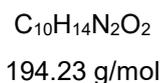
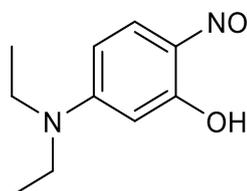
Die Röntgenbeugungsmessungen wurden an einem Bruker AXS Nanostar C durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde eine Röntgenröhre der Firma Siemens mit einer Leistung von 1500 W verwendet. Die Nickel-gefilterte $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.5405 nm wurde mit Hilfe von gekreuzten Göbel-Spiegeln als Monochromator konstant gehalten. Die Echtzeitdetektion erfolgte mittels Bruker HI-Star Detektor. Die Proben wurden in Hilgenberg Glaskapillaren mit einem äußeren Durchmesser von 0.7 nm vermessen. Die Kalibrierung erfolgte bei 298 K mit Silberbehenat (Silber(I)docosanoat) als Standardreferenz vor jeder Messung. Die Datenanalyse erfolgte mit Hilfe der folgenden Programme; SAXS von Bruker, Datasqueeze (v. 2.2.8) von Heiney, QTIPlot (v. 0.9.8) von Ion Vasilief und LCDiXray (v. 1.0) von Golbert.

Die Analyse der mesoporösen Strukturen mittels HR-TEM erfolgte am Ernst-Ruska Zentrum für Elektronenmikroskopie und Elektronenspektroskopie am Forschungszentrum in Jülich. Die Aufnahmen erfolgten an einem TECNAI G² der Firma FEI mit einer Arbeitsspannung von 200 kV. Zur Probenpräparation wurden die stark verdünnten Proben des Hybridmaterials in Dichlormethan mittels Pipette auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfergrid gegeben und an der Luft getrocknet.

7.2. Synthese der organischen Verbindungen

7.2.1. Synthese der Nitrot-Derivate

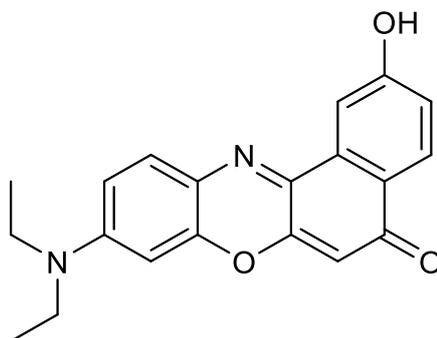
7.2.1.1. 5-(Diethylamino)-2-nitrosophenol (1)²⁴⁰



6.00 g (36.3 mmol, 1 Äq.) 3-Diethylaminophenol wurden in 8.0 mL deionisiertem Wasser und 14 mL (37 %iger) Salzsäure gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und 2.49 g (36.2 mmol, 1 Äq.) Natriumnitrit, gelöst in 20 mL deionisiertem Wasser, innerhalb von 30 min zu der Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 h lang bei 0 °C gerührt, anschließend wurde der entstandene Feststoff filtriert und der Filtrerrückstand mit wenig deionisiertem Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde über Nacht bei 50 °C im Ölpumpenvakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Zur Reinigung wurde aus 100 mL Ethanol und 80 mL Diethylether umkristallisiert und das Produkt nach Filtration im Ölpumpenvakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 5.72 g (29.4 mmol, 81 %) ockerbrauner Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.27 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H), 3.82 (m, 4H), 6.75 (d, 4J = 2.2 Hz, 1H), 7.21 (dd, 3J = 10.4 Hz, J = 2.2 Hz, 1H), 7.55 (d, 3J = 10.4 Hz, 1H).

7.2.1.2. 9-(Diethylamino)-2-hydroxy-5H-benz[a]phenoxazin-5-on (2)^{64,240}C₂₀H₁₈N₂O₃

334.37 g/mol

9.05 g (46.6 mmol, 1.2 Äq.) 5-(Diethylamino)-2-nitrosophenol (1) wurden mit 6.27 g (39.1 mmol, 1.0 Äq.) Naphthalen-1,6-diol in 20 mL DMF gelöst und bei 155 °C für 4 h gerührt. Dabei änderte sich nach 10 min die Farbe des Reaktionsgemisches von braun nach rot. Das Lösemittel wurde im Ölpumpenvakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der erhaltene Feststoff auf Celite® aufgebracht und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1).

Ausbeute: 8.66 g (25.9 mmol, 66 %) violetter Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.14 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 6H), 3.45 (q, ³*J* = 7.1 Hz, 4H), 6.11 (s, 1H), 6.57 (d, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H), 6.74 (dd, ³*J* = 9.1 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H), 7.07 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1H), 7.52 (d, ³*J* = 9.1 Hz, 1H), 7.85 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H), 7.95 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H), 10.41 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.4 (CH₃), 44.4 (CH₂), 96.0 (CH), 104.0 (CH), 108.1 (CH), 109.8 (CH), 118.3 (CH), 123.8 (C_{quart}), 127.4 (CH), 130.7 (CH), 133.7 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 150.6 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}), 181.5 (C_{quart}).

MALDI-TOF: *m/z* = 335.1 [C₂₀H₁₈N₂O₃+H]⁺

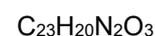
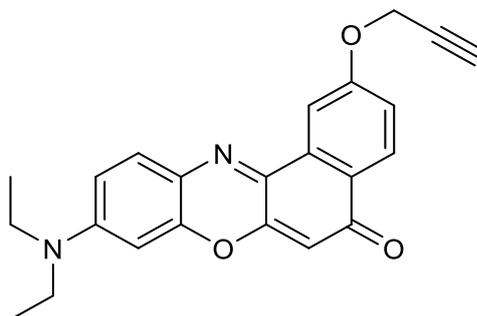
HR-MS (ESI): ber.: für [C₂₀H₁₈N₂O₃+H]⁺ *m/z* = 335.13902 (100 %), 336.14237 (21.6 %);
gef.: 335.13893 (100 %), 336.14204 (15 %).

EA für [C₂₀H₁₈N₂O₃] ber.: C 71.84, H 5.43 N 8.38; gef.: C 71.66, H 5.52, N 8.09.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 638 m, 671 m, 687 m, 702 m, 745 m, 783 m, 797 m, 818 m, 847 m, 887 m, 910 m, 953 m, 1013 m, 1028 m, 1045 m, 1074 m, 1112 vs, 1150 m, 1159 m, 1180 m, 1221 m, 1258 vs, 1288 m, 1317 vs, 1377 m, 1406 m, 1439 m, 1474 m, 1485 m, 1505 m, 1520 m, 1537 m, 1562 m, 2625 br, 2870 w, 2924 w, 2963 w, 3046 br.

Smp.: 298 °C.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1) = 0.30.

7.2.1.3. 9-(Diethylamino)-2-(prop-2-yn-1-yloxy)-5H-benzo[a]phenoxazin-5-on (3)²⁴¹

334 mg (1.00 mmol, 1.0 Äq.) 9-(Diethylamino)-2-hydroxy-5H-benz[a]phenoxazin-5-on (**2**) wurden zusammen mit 280 mg (2.00 mmol, 2.0 Äq.) K_2CO_3 in 5 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 145 mg (1.22 mmol, 1.2 Äq) Propargylbromid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 16 h lang bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde mit 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung und 25 mL Diethylether versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit jeweils 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1, 5 % Triethylamin).
Ausbeute: 89.0 mg (0.239 mmol, 24 %) roter Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.25 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H), 2.58 (t, 4J = 2.4 Hz, 2H), 3.45 (q, 3J = 7.1 Hz, 4H), 4.88 (t, 4J = 2.4 Hz, 1H), 6.28 (s, 1H), 6.42 (d, 4J = 2.6 Hz, 1H), 6.62 (dd, 3J = 9.1 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1H), 7.22 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1H), 7.57 (d, 3J = 9.1 Hz, 1H), 8.10 (d, 4J = 2.6 Hz, 1H), 8.23 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 12.6 (CH_3), 45.1 (CH_2), 56.1 (CH_2), 76.0 (C_{quart}), 78.0 (C_{quart}), 96.3 (CH), 105.3 (CH), 107.2 (CH), 109.6 (CH), 118.4 (CH), 124.8 (C_{quart}), 126.4 (C_{quart}), 127.9 (CH), 131.2 (CH), 134.0 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}).

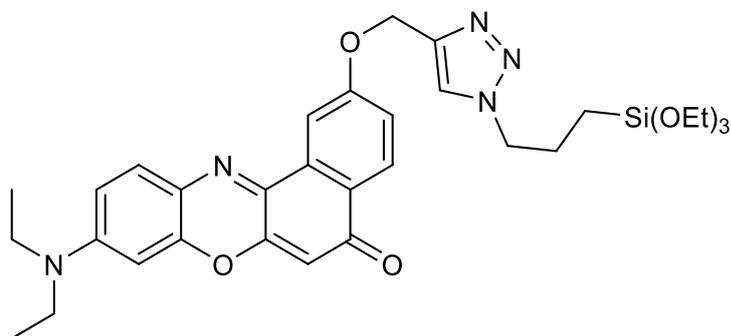
MALDI-TOF: m/z = 373.4 [$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}$]⁺.

EA für [$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$] ber.: C 74.18, H 5.41, N 7.52; gef.: C 73.34, H 5.44, N 7.30.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 591 m, 679 m, 704 m, 743 m, 756 m, 789 m, 807 m, 820 s, 845 m, 864 m, 880 m, 893 m, 924 m, 1005 s, 1034 m, 1080 s, 1115 s, 1150 m, 1179 m, 1194 m, 1207 m, 1250 s, 1267 s, 1292 m, 1315 m, 1335 m, 1373 m, 1404 s, 1454 m, 1468 m, 1491 m, 1518 w, 1530 w, 1555 m, 1572 m, 1589 s, 1638 w, 1687 w, 1726 m, 2106 w, 2332 w, 2359 w, 2872 w, 2928 m, 2959 m, 3194 m.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1, 5 % Triethylamin) = 0.50.

7.2.1.4. 9-(Diethylamino)-2-((1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)-5H-benzo[a]phenoxazin-5-on (5)



$C_{32}H_{41}N_5O_6Si$

619.78 g/mol

80 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) 9-(Diethylamino)-2-(prop-2-yn-1-yloxy)-5H-benzo[a]phenoxazin-5-on (**3**) wurden zusammen mit 20 mg (0.10 mmol, 0.5 Äq.) Natriumascorbat und 12 mg (0.05 mmol, 0.2 Äq.) $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ im Schlenkrohr vorgelegt, sekuriert und in 1 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 270 mg (1.09 mmol, 5.2 Äq.) (3-Azidopropyl)triethoxysilan (**4**) gelöst in 2 mL DMF zu der Reaktionslösung gegeben und 13 h lang bei 40 °C gerührt. Die Lösung wurde mit 20 mL gesättigter Natriumchloridlösung und 50 mL Diethylether versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch viermal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei das Rohprodukt gelöst in wenig Ethylacetat aufgetragen wurde (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1).

Ausbeute: 60 mg (0.21 mmol, 45 %) roter Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.61 (m, 2H), 1.24 (m, 15H), 2.05 (m, 2H), 3.47 (q, 3J = 7.1 Hz, 4H), 3.80 (q, 6H), 4.39 (t, 3J = 7.2 Hz, 2H), 5.42 (s, 2H), 6.30 (s, 1H), 6.45 (d, 4J = 2.6 Hz, 1H), 6.66 (dd, 3J = 9.1 Hz, 4J = 2.7 Hz, 1H), 7.23 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1H), 7.60 (d, 3J = 9.1 Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 8.18 (d, 4J = 2.5 Hz, 1H), 8.23 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.5 (CH_2), 12.6 (CH_3), 18.3 (CH_3), 24.2 (CH_2), 45.1 (CH_2), 52.6 (CH_2), 58.5 (CH_2), 62.5 (CH_2), 96.3 (CH), 105.3 (CH), 106.9 (CH), 109.6 (CH), 118.4 (CH), 122.8 (CH), 124.8 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 127.9 (CH), 131.2 (CH), 134.1 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}), 183.2 (C_{quart}).

MALDI-TOF: m/z = 620.3 [$C_{23}H_{41}N_5O_6Si+H$] $^+$.

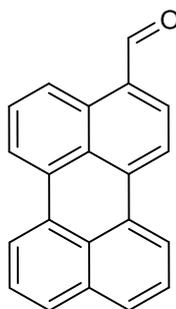
HR-MS (ESI): ber.: für [$C_{32}H_{41}N_5O_6Si+H$] $^+$ m/z = 620.28989, gef.: 620.28975; für ($C_{26}H_{29}N_5O_6Si+H$) $^+$ m/z = 536.19599, gef.: 536.19595.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 638 m, 669 m, 683 m, 716 m, 789 s, 818 s, 881 m, 910 m, 953 m, 1011 m, 1030 m, 1072 vs, 1111 vs, 1161 m, 1182 m, 1194 m, 1223 m, 1256 s, 1271 s, 1314 s, 1346 m, 1406 s, 1439 m, 1458 m, 1470 m, 1479 m, 1497 m, 1520 m, 1558 m, 1582 vs, 1620 m, 1641 m, 1670 w, 1680 w, 2891 w, 2928 w, 2972 w, 3084 w, 3134 w.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1) = 0.22.

7.2.2. Synthese der Perylen-Derivate

7.2.2.1. 3-Formylperylene (6)²⁴⁵



$C_{21}H_{12}O$

280.33 g/mol

In einem Schlenkrohr wurden 981 mg (3.89 mmol, 1.0 Äq.) Perylen sekuriert und mit 4 mL 1,2-Dichlorbenzol versetzt. Anschließend wurden 1.95 mL (1.85 g, 25.3 mmol, 6.5 Äq.) DMF hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf 100 °C erhitzt. Innerhalb von 10 min wurden 0.72 mL (1.19 g, 7.78 mmol, 2.0 Äq.) Phosphortrichlorid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 3.5 h lang bei 100 °C gerührt. Die Lösung wurde auf 150 mL einer Natriumacetatlösung gegeben und 3 h auf Eis gestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt ($CHCl_3$).

Ausbeute: 480 mg (1.71 mmol, 44 %) oranges Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.38 - 7.45 (m, 2H), 7.59 (dd, 3J = 7.7 Hz, 3J = 8.4 Hz, 1H), 7.69 (m, 1H), 7.75 (m, 1H), 7.79 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H), 8.09 – 8.20 (m, 4 H), 9.07 (dd, 3J = 8.5, 4J = 1.0, 1H), 10.23 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 119.0 (CH), 121.0 (CH), 121.5 (CH), 122.7 (CH), 124.6 (CH), 126.6 (CH), 126.9 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.9 (C_{quart}), 129.2 (CH), 129.8 (C_{quart}), 129.9 (C_{quart}), 130.0 (CH), 130.6 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 137.1 (CH), 137.6 (C_{quart}), 192.7 (CH).

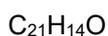
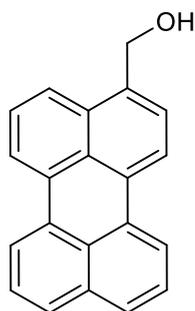
ESI: m/z = 281.1 [$C_{21}H_{13}O+H$]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 644 m, 664 w, 704 w, 741 vs, 760 vs, 808 vs, 824 s, 895 m, 962 w, 978 w, 1030 m, 1051 m, 1084 s, 1132 m, 1157 s, 1190 m, 1211 s, 1225 m, 1283 m, 1308 w, 1337 w, 1360 w, 1385 m, 1408 m, 1433 m, 1454 m, 1503 s, 1518 s, 1564 s, 1587 m, 1636 w, 1651 w, 1680 s, 1732 m, 1790 w, 1867 w, 1938 w, 2093 w, 2351 w, 2710 w, 2724 w, 2874 w, 2901 m, 2922 m, 2959 m, 3048 w, 3098 w, 3345 w, 3647 w, 3686 w.

EA für [$C_{21}H_{12}O$] ber.: C 89.98, H 4.31; gef.: C 89.70, H 4.41.

Smp.: 218 - 224 °C.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 50:1) = 0.16.

7.2.2.2. 3-Hydroxymethylperylene (7)²⁴⁵

282.34 g/mol

In einem Schlenkrohr wurden 93.0 mg (0.332 mmol, 1.0 Äq.) 3-Formylperylene (**6**) sekuriert und mit 25 mL trockenem THF versetzt. Der Lösung wurden 25.2 mg (0.664 mmol, 2.0 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid, gelöst in 5 mL THF, hinzugefügt und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit 30 mL deionisiertem Wasser versetzt, viermal mit je 50 mL Chloroform extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet, auf Celite® aufgebracht und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Chloroform).

Ausbeute: 61.0 mg (0.216 mmol, 65 %) gelbes Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.10 (s, 2H), 7.46 – 7.59 (m, 4H), 7.70 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 2H), 7.96 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H), 8.15 - 8.26 (m, 4H).

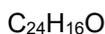
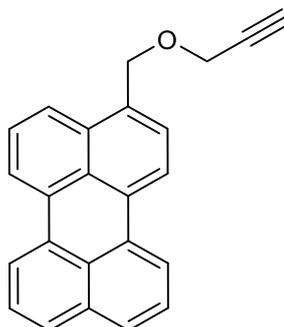
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 64.0 (CH₂), 119.9 (CH), 120.5 (CH), 120.6 (CH), 123.6 (CH), 126.2 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (C_{quart}), 129.2 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}).

ESI: m / z = 282.1 [C₂₁H₁₄O]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 748 m, 762 vs, 785 w, 804 m, 822 m, 872 w, 901 w, 937 w, 962 w, 991 m, 1043 w, 1059 m, 1082 m, 1132 w, 1155 w, 1186 w, 1236 w, 1287 w, 1387 m, 1503 m, 1591 m, 2920 m, 2961 m, 3045 w, 3264 br.

Smp.: 204 - 209 °C.

R_f (Chloroform) = 0.32.

7.2.2.3. (Perylen-3-ylmethyl)propargylether (**8**)²⁴⁷

320.39 g/mol

In einem Kolben wurden 150 mg (0.532 mmol, 1.0 Äq.) 3-Hydroxymethylperylene (**7**) und 140 mg (0.532 mmol, 1.0 Äq.) 18-Krone-6 in 10 mL THF gelöst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 6.66 g (119 mmol, 223 Äq.) Kaliumhydroxid gelöst in 6.66 g deionisiertem Wasser versetzt und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 325 mg (2.73 mmol, 5.1 Äq.) Propargylbromid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverampfer entfernt, der Rückstand viermal mit je 50 mL Chloroform extrahiert, mit 50 mL deionisiertem Wasser gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Roationsverdampfer entfernt und das Produkt an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan:Ethylacetat / 5:1).

Ausbeute: 57.6 mg (0.189 mmol, 33 %) gelbes Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.54 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 1H), 4.26 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H), 5.00 (s, 2H), 7.45 – 7.58 (m, 4H), 7.66 – 7.71 (m, 2H), 7.98 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.0, 1H), 8.11 – 8.25 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 57.2 (CH₂), 70.1 (CH₂), 75.0 (CH), 79.8 (C), 119.7 (CH), 120.5 (CH), 124.0 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (C_{quart}), 129.2 (C_{quart}), 131.1 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}).

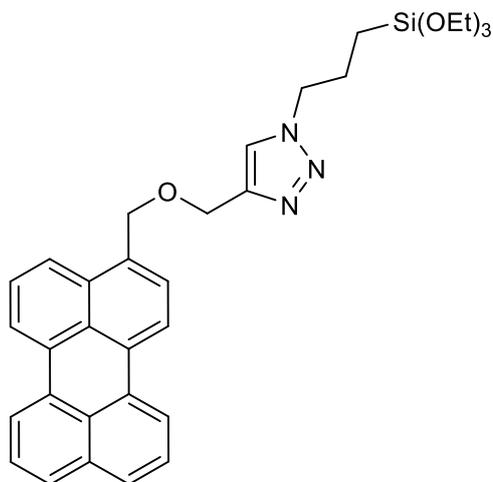
MALDI: $m/z = 320.1$ [C₂₄H₁₆O+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 664 \text{ s}, 696 \text{ m}, 737 \text{ m}, 758 \text{ s}, 767 \text{ vs}, 810 \text{ vs}, 824 \text{ vs}, 876 \text{ m}, 891 \text{ m}, 930 \text{ w}, 968 \text{ w}, 1018 \text{ m}, 1057 \text{ vs}, 1159 \text{ w}, 1188 \text{ w}, 1211 \text{ w}, 1234 \text{ w}, 1288 \text{ w}, 1321 \text{ w}, 1348 \text{ w}, 1389 \text{ w}, 1456 \text{ w}, 1501 \text{ w}, 1589 \text{ w}, 1734 \text{ w}, 1879 \text{ w}, 1931 \text{ w}, 2118 \text{ w}, 2361 \text{ w}, 2849 \text{ w}, 2870 \text{ w}, 2895 \text{ w}, 2924 \text{ w}, 2951 \text{ w}, 3046 \text{ w}, 3071 \text{ w}, 3281 \text{ s}.$

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 5:1) = 0.55.

Smp.: 152 - 161 °C.

7.2.2.4. 4-((Perylen-3-ylmethoxy)methyl)-1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,3-triazol (9)

C₃₃H₃₇N₃O₄Si

567.76 g/mol

In einem Schlenkrohr wurden 250 mg (0.781 mmol, 1.0 Äq.) (Perylen-3-ylmethyl)propargylether (**8**) zusammen mit 222 mg (1.17 mmol, 1.5 Äq.) Kupferiodid sekuriert und anschließend in 23 mL trockenem THF gelöst. Daraufhin wurden 756 mg (5.86 mmol, 7.5 Äq.) Diisopropylethylamin sowie 290 mg (1.17 mmol, 1.5 Äq.) 3-Azidopropyltriethoxysilan (**4**) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 21 h lang bei 60 °C gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 80 mL deionisiertem Wasser versetzt, viermal mit insgesamt 150 mL Dichlormethan extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt, wobei das Rohprodukt gelöst in wenig Ethylacetat aufgetragen wurde (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1).

Ausbeute: 193 mg (0.349 mmol, 44 %) gelbes Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.55 - 0.62 (m, 2H), 1.18 (t, ³J = 7.0 Hz, 9H), 1.99 (m, 2H), 3.78 (q, ³J = 7.0, 6H), 4.33 (t, ³J = 7.2, 2H), 4.75 (m, 2H), 4.97 (m, 2H), 7.54 (m, 5H), 7.71 (m, 2H), 7.93 (dd, ³J = 8.4, ⁴J = 1.0, 1H), 8.23 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.8 (CH₂), 18.5 (CH₃), 24.6 (CH₂), 30.1 (CH₂), 58.8 (CH₂), 64.1 (CH₂), 71.1 (CH₂), 120.0 (CH), 120.7 (CH), 120.8 (CH), 123.1 (CH), 124.4 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 131.8 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}).

MALDI: m / z = 568.2 [C₃₃H₃₈N₃O₄Si+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 736 m, 756 vs, 773 vs, 785 m, 814 vs, 829 s, 934 m, 949 s, 1053 s, 1074 vs, 1099 s, 1159 m, 1188 w, 1213 w, 1288 w, 1348 w, 1366 w, 1389 m, 1441 w, 1456 w, 1467 w, 1501 w, 1589 w, 2884 m, 2926 m, 2972 m, 3047 w.

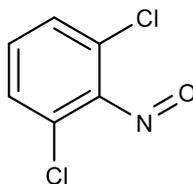
EA für [C₃₃H₃₇N₃O₄Si] ber.: C 69.81, H 6.57, N 7.40; gef.: C 69.74, H 6.36, N 7.02.

Smp.: 73 - 77 °C.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1) = 0.30.

7.2.3. Synthese der Benzofurazan-Derivate

7.2.3.1. 1,3-Dichlor-2-nitrosobenzol (10)²⁴⁹



In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter wurden 8.10 g (50.0 mmol, 1.0 Äq.) 2,6-Dichloranilin in 200 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 24.6 g (100 mmol, 2 Äq.) *meta*-Chlorperbenzoesäure, gelöst in 250 mL Dichlormethan, innerhalb von 1.5 h zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Kühlung entfernt und die Lösung 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss mit 250 mL Dichlormethan verdünnt und zunächst zweimal mit je 200 mL einer 2 %igen Natriumthiosulfatlösung, dann viermal mit je 200 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und abschließend mit 200 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde 5 min lang in 40 mL *n*-Hexan, im Ultraschallbad suspendiert, anschließend abfiltriert und zweimal mit je 20 mL *n*-Hexan gewaschen.

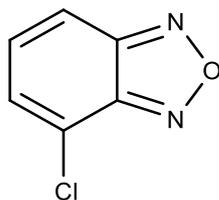
Ausbeute: 6.63 g (37.7 mmol, 75 %) beiger Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 - 7.54 (m).

EI: m/z = 175.0 (M⁺{³⁵Cl}, 100 %), 176.9 (M⁺{³⁵Cl, ³⁷Cl}, 66.5 %), 178.9 (M⁺{³⁷Cl}, 12.0 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 640 s, 667 s, 719 vs, 748 vs, 781 vs, 853 s, 880 s, 899 s, 914 m, 1076 m, 1103 m, 1140 m, 1188 w, 1207 s, 1263 s, 1287 s, 1418 s, 1568 s, 1682 s, 2552 w, 2598 w, 2664 w, 2710 w, 2813 w, 2884 w, 2965 w, 3076 w.

Smp.: 165 - 177 °C.

7.2.3.2. 4-Chlorbenz[c][1,2,5]oxadiazol (**11**)²⁴⁹C₆H₃ClN₂O

154.55 g/mol

Zu einer Lösung aus 6.59 g (37.4 mmol, 1.0 Äq.) 1,3-Dichlor-2-nitrosobenzol (**10**) in 150 mL DMSO wurden innerhalb von 30 min 2.43 g (37.4 mmol, 1.0 Äq.) Natriumazid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 2.5 h lang bei Raumtemperatur gerührt bis die Gasentwicklung nachließ. Anschließend wurde die Lösung 35 min lang bei 120 °C gerührt. Nach Zugabe von 300 mL deionisiertem Wasser wurde das Reaktionsgemisch in vier Portionen mit insgesamt 900 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde in 80 mL Ethanol zum Sieden erhitzt, mit 80 ml Wasser versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 250 mL deionisiertem Wasser versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Die so erhaltenen Feststoffe wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer getrocknet.

Ausbeute: 4.69 g (30.3 mmol, 81 %) orangebrauner Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 - 7.47 (m, 2H), 7.77 (dd, ³J = 8.8, ⁴J = 0.7 Hz, 1H).

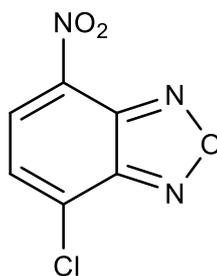
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 115 (CH), 123 (C_{quart}), 130 (CH), 132 (CH), 149 (C_{quart}), 150 (C_{quart}).

EI: m / z = 154 (M⁺, 100 %), 156 (M⁺{³⁷Cl}, 31 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 627 s, 745 s, 812 m, 835 m, 866 s, 883 s, 914 m, 961 s, 980 m, 1018 m, 1030 s, 1227 m, 1339 m, 1368 m, 1395 m, 1445 m, 1526 s, 1616 m, 3379 br.

Smp.: 100 - 102 °C.

R_f (n-Hexan:Ethylacetat / 1:1) = 0.62.

7.2.3.3. 4-Chlor-7-nitrobenz[c][1,2,5]oxadiazol (**12**)²⁴⁹C₆H₂ClN₃O₃

199.55 g/mol

Eine Lösung von 14.6 g (172 mmol, 5.8 Äq.) NaNO₃ und 250 g (136 mL, 2.55 mol, 0.08 Äq.) H₂SO₄ wurde auf 0 °C gekühlt und zu 4.59 g (29.6 mmol, 1.0 Äq.) 4-Chlorbenz[c][1,2,5]oxadiazol (**11**) gegeben. Nach 5 min Rühren bei 0 °C wurde das Reaktionsgemisch 30 min lang auf 85 °C erhitzt, bevor es mit 250 mL Eiswasser versetzt und auf Eis gestellt wurde. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und in 400 mL einer Ethanol-Wasser-Mischung (1.6:1) umkristallisiert. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h lang auf 0 °C gekühlt und anschließend abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 3.22 g (16.1 mmol, 54 %) gelbe Nadeln.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.64 - 7.69 (m, 1H), 8.45 - 8.50 (m, 1H).

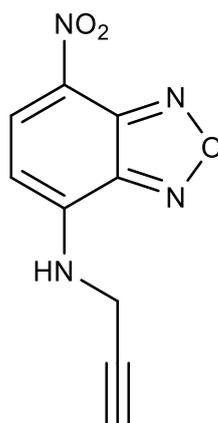
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 129 (CH), 130 (CH), 131 (C_{quart}), 136 (C_{quart}), 143 (C_{quart}), 149 (C_{quart}).

EI: m / z = 198.9 (M⁺, 100 %), 200.9 (M⁺{³⁷Cl}, 32 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 677 s, 731 s, 773 s, 808 s, 864 s, 895 s, 964 s, 1005 s, 1051 s, 1091 w, 1121 w, 1217 m, 1254 m, 1296 m, 1310 s, 1325 s, 1366 s, 1451 s, 1518 s, 1632 m, 1921 w, 3098 m.

Smp.: 100 - 102 °C.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1) = 0.30.

7.2.3.4. 7-Nitro-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benz[c][1,2,5]oxadiazol-4-amin (**13**)²⁵⁰

C₉H₆N₄O₃
218.17 g/mol

Zu einer Suspension von 1.51 g (7.55 mmol, 1.0 Äq.) 4-Chlor-7-nitrobenz[c][1,2,5]oxadiazol (**12**) in 5 mL eines Ethanol-THF-Gemisches (1:1) wurden 3.36 g (40.0 mmol, 4.0 Äq.) Natriumhydrogencarbonat und 0.64 mL (551 mg, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) Propargylamin gegeben. Nach Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde die Reaktion nach 80 min Rühren bei Raumtemperatur beendet. Das Produkt wurde in mehreren Portionen mit insgesamt 1 L Dichlormethan und 500 mL deionisiertem Wasser extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan:Ethylacetat / 2:1).

Ausbeute: 986 mg (4.52 mmol, 45 %) oranger Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 2.77 - 2.81 (m, 1H), 4.32 - 4.39 (m, 2H), 6.59 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H), 8.45 (s (br), 1H), 8.62 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ = 33.5 (CH₂), 74.3 (C_{quart}), 78.8 (C_{quart}), 101.1 (CH), 125.0 (C_{quart}), 137.5 (CH), 144.5 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}).

EI: m / z = 217.9 (100 %), 219.0 (14 %) [C₉H₆N₄O₃]⁺.

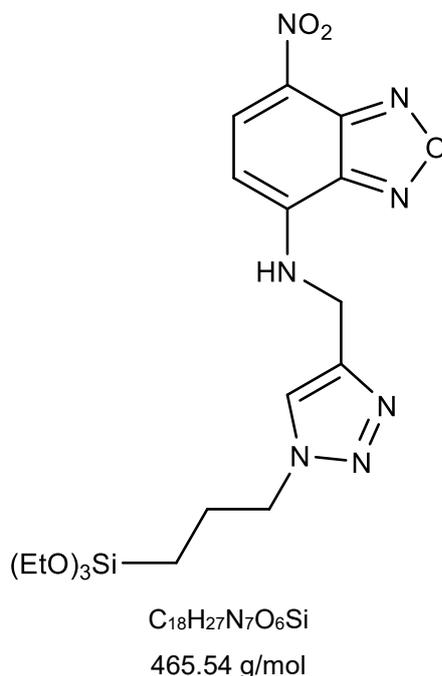
IR(ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 642 s, 656 m, 691 s, 702 s, 723 m, 741 s, 779 m, 810 s, 814 s, 817 s, 851 m, 967 s, 914 m, 974 m, 999 m, 1020 s, 1047 m, 1088 m, 1125 s, 1192 m, 1244 vs, 1273 vs, 1290 vs, 1360 s, 1396 s, 1429 m, 1449 m, 1485 s, 1530 m, 1570 s, 1582 s, 1618 m, 3038 w, 3076 w, 3291 m, 3308 m, 3362 m, 3389 m.

EA für [C₉H₆N₄O₃] ber.: C 49.55, H 2.77, N 25.68; gef.: C 49.74, H 2.84, N 25.76.

Smp.: 150 – 152 °C.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 2:1) = 0.58.

7.2.3.5. 7-Nitro-*N*-((1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-amine (**14**)



In einem Schlenkrohr wurden 250 mg (1.15 mmol, 1.0 Äq.) 7-Nitro-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzo[*c*][1,2,5]oxadiazol-4-amin (**13**) und 274 mg (1.44 mmol, 1.3 Äq.) CuI sekuriert und anschließend mit 10 mL THF versetzt. Anschließend wurden 742 mg (5.75 mmol, 5.0 Äq.) Diisopropylethylamin und 356 mg (1.44 mmol, 1.3 Äq.) (3-Azidopropyl)triethoxysilan (**4**) hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1.5 h Rühren bei 60 °C wurde die Reaktion abgebrochen und aufgearbeitet. Dazu wurde die Lösung mit 80 mL deionisiertem Wasser gewaschen und mehrfach mit insgesamt 500 mL Dichlormethan extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt, wobei das Rohprodukt gelöst in wenig Ethylacetat aufgetragen wurde (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:1).

Ausbeute: 233 mg (0.500 mmol, 44 %) oranger Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.54 - 0.64 (m, 2H), 1.20 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 9H), 1.97 - 2.10 (m, 2H), 3.80 (q, ³*J* = 7.0 Hz, 6H), 4.39 (t, ³*J* = 7.2, 2H), 4.79 - 4.87 (m, 2H), 6.37 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H), 7.02 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 8.47 (d, ³*J* = 8.5, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 7.5 (CH₂), 18.3 (CH₃), 24.2 (CH₂), 39.5 (CH₂), 52.7 (CH₂), 58.6 (CH₂), 77.2 (C_{quart}), 99.6 (CH), 122.2 (CH), 124.7 (C_{quart}), 136.2 (CH), 143.2 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}).

EI: *m/z* = 465.1 [C₁₈H₂₇N₇O₆Si]⁺, 419.1 (100 %), 420.1 (37 %), 421.1 (10 %) [C₁₈H₂₇N₆O₄Si]⁺.

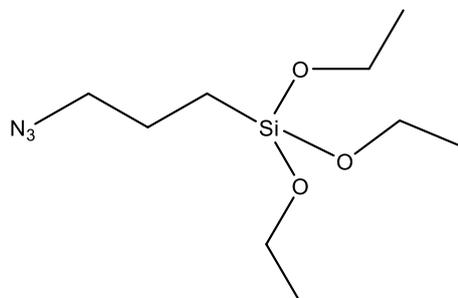
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 608 w, 654 m, 681 m, 723 m, 741 s, 779 s, 833 w, 858 m, 905 s, 955 s, 995 s, 1011 s, 1032 m, 1051 s, 1074 vs, 1099 vs, 1165 s, 1188 m, 1217 s, 1240 m, 1273 s, 1290 m, 1317 s, 1364 m, 1402 w, 1443 m, 1460 w, 1503 s, 1531 m, 1558 w, 1578 s, 1622 s, 2886 m, 2926 m, 2974 m, 3080 m, 3127 m, 3364 s.

EA für [C₁₈H₂₇N₇O₆Si] ber.: C 46.44, H 5.85, N 21.06; gef.: C 46.70, H 5.85, N 20.77.

Smp.: 95 – 98 °C.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat / 1:5) = 0.47.

7.2.4. Synthese von (3-Azidopropyl)triethoxysilan (**4**)²⁸⁵



C₉H₂₁N₃O₃Si

247.37 g/mol

In einem Schlenkrohr wurden 0.708 g (10.9 mmol, 2.0 Äq.) Natriumazid, 0.154 g (1.03 mmol, 0.2 Äq.) Natriumiodid vorgelegt und sekuriert. Anschließend wurden 10 mL DMSO sowie 1.35 g (5.61 mmol, 1.0 Äq.) (3-Chlorpropyl)triethoxysilan hinzugegeben und die Reaktionsmischung 18 h lang bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet und 3 h lang gerührt, bevor die organische Phase dreimal mit je 5 mL deionisiertem Wasser und einmal mit 5 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen wurde. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt anschließend 4 Tage im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.03 g (4.15 mmol, 74 %) farbloses Öl.

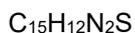
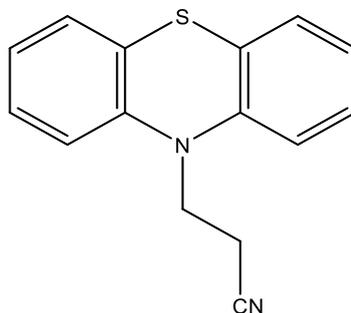
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.64 - 0.71 (m, 2H), 1.23 (t, ³J = 7.0 Hz, 9H), 1.65 - 1.77 (m, 2H), 3.26 (t, ³J = 7.0 Hz, 2H), 3.82 (q, ³J = 7.0 Hz, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 7.6 (CH₂), 18.3 (CH₃), 22.7 (CH₂), 53.8 (CH₂), 58.5 (CH₂).

GC-MS: *m/z* = 163 [C₃H₉N₃O₃Si]⁺.

7.2.5. Synthese des kationisches Phenothiazinderivats

7.2.5.1. 3-(10H-Phenothiazin-10-yl)propannitril (16)²⁸⁰



10.0 g (50.0 mmol, 1.0 Äq.) Phenothiazin wurden in 15 mL Acrylnitril gelöst und auf 0 °C gekühlt bevor 1 mL (5.69 mmol, 8.8 Äq.) Triton B zu der Lösung getropft wurden. Daraufhin wurde die Kühlung entfernt, das Reaktionsgemisch mit 19 mL 1,4-Dioxan versetzt und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Zugabe von 500 mL deionisiertem Wasser fiel ein oranger Feststoff aus, der abzentrifugiert und gesammelt wurde. Der gesammelte Niederschlag wurde in eine Soxhlet-Extraktionshülse überführt und 19 h lang mit Ethylacetat extrahiert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan:Ethylacetat / 3:1).

Ausbeute: 2.08 g (8.25 mmol, 17 %) gelborangener Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.70 - 2.94 (m, 2H), 4.24 (t, ³J = 7.4 Hz, 2H), 6.81 - 6.87 (m, 2 H), 6.99 (td, ³J = 7.5, ⁴J = 1.2 Hz, 2H), 7.14 - 7.30 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 16.7 (CH₂), 43.6 (CH₂), 115.4 (CH), 117.6 (C_{quart}), 123.6 (CH), 126.4 (C_{quart}), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 144.0 (C_{quart}).

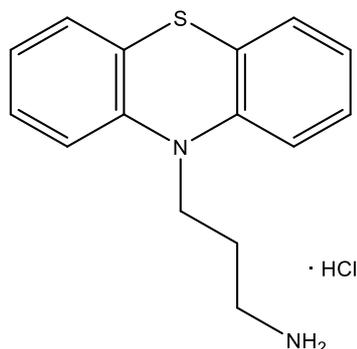
ESI-MS: ber.: für [C₁₅H₁₂N₂S+H]⁺ m / z = 253.08 (100 %) gef.: 253.1 (100 %).

EA für [C₁₅H₁₂N₂S] ber.: C 71.40, H 4.79, N 11.10, S 12.71; gef.: C 71.59, H 4.79, N 10.96, S 12.75.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 671 m, 698 m, 725 m, 748 vs, 764 vs, 862 m, 874 w, 935 m, 1034 m, 1053 w, 1070 w, 1107 m, 1126 m, 1140 w, 1157 w, 1202 s, 1231 s, 1250 s, 1285 m, 1319 s, 1379 m, 1420 s, 1441 s, 1456 s, 1485 m, 1570 m, 1591 m, 2251 w, 2855 w, 2889 w, 2934 w, 2963 w, 2990 w.

Smp.: 157 °C.

R_f(*n*-Hexan:Ethylacetat / 4:1): 0.29.

7.2.5.2. 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propan-1-amin Hydrochlorid (**17**)C₁₅H₁₇ClN₂S

292.82 g/mol

1.16 g (4.54 mmol, 1.0 Äq.) 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propannitril (**16**) wurden in 50 mL eines 2:1 Gemisches aus THF und deionisiertem Wasser gelöst und auf 0 °C gekühlt. Diese Lösung wurde unter Kühlung in vier Portionen mit insgesamt 7.80 g (18.4 mmol, 4.0 Äq.) CoCl₂ · 6 H₂O und 1.74 g (46.0 mmol, 10 Äq.) NaBH₄ versetzt, wobei die Zugabe in einem 30-minütigen Abstand erfolgte. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 10 mL einer 25%igen Ammoniaklösung versetzt und filtriert wurde, um unlösliche Nebenprodukte zu entfernen. Die so erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer vom THF befreit und anschließend mehrfach mit Dichlormethan extrahiert (25 x 25 mL). Die organischen Phasen wurden anschließend vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Daraufhin wurde der dunkelbraune Feststoff mit 20 mL Methanol versetzt, unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die so erhaltene Lösung wurde mit 1 mL konzentrierter Salzsäure versetzt, mit 25 mL Diethylether überschichtet und 16 h lang im Kühlschrank gelagert. Dabei fiel ein rosa-bräunlicher Feststoff aus der anschließend abdekantiert wurde. Der Überstand wurde am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit und der erhaltene Feststoff abermals in Methanol gelöst, filtriert, angesäuert, mit Diethylether überschichtet und im Kühlschrank gelagert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, bis kein Feststoff mehr ausfiel.

Ausbeute: 681 mg (2.66 mmol, 51 %) rosagraue Kristalle.

¹H-NMR (300 MHz, Methanol-*d*₄): δ = 2.06 - 2.22 (m, 2H), 2.94 - 3.11 (m, 2H), 3.36 (s, 2H), 4.06 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H), 6.88 - 7.08 (m, 4H), 7.09 - 7.26 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, Methanol-*d*₄): δ = 25.7 (CH₂), 38.4 (CH₂), 44.8 (CH₂), 116.8 (CH), 123.7 (CH), 126.9 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 146.1 (C_{quart}).

ESI-MS: ber.: für [C₁₅H₁₆N₂S+H]⁺ m / z = 257.11 (100 %) gef.: 257.2 (100 %).

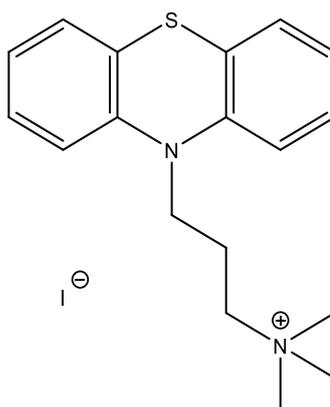
EA für [C₁₅H₁₇ClN₂S] ber.: C 61.53, H 5.85, N 9.57, S 10.95; gef.: C 61.23, H 5.86, N 9.25, S 10.93.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 667 w, 694 m, 725 m, 760 vs, 827 w, 853 w, 868 w, 899 m, 961 m, 986 w, 1022 m, 1036 s, 1047 s, 1059 s, 1074 s, 1103 m, 1123 s, 1136 w, 1148 w, 1169 m, 1231 vs, 1254 vs, 1281 m, 1312 w, 1327 m, 1364 w, 1387 m, 1441 s, 1452 vs, 1483 w, 1501 m, 1570 w, 1589 w,

1636 w, 1684 w, 2340 w, 2359 w, 2407 w, 2525 w, 2581 w, 2625 w, 2666 w, 2758 w, 2884 s, 2901 s, 2945 s, 2961 s, 2988 s.

Smp.: 227 °C.

7.2.5.3. *N,N,N*-Trimethyl-3-(10*H*-phenothiazin-10-yl)propan-1-ammoniumiodid (**18**)



$C_{18}H_{23}IN_2S$

426.36

92.0 mg (0.314 mmol, 1.0 Äq.) 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propan-1-amin Hydrochlorid (**17**) wurden mit 49.0 mg (0.355 mmol, 1.1 Äq.) K_2CO_3 in 20 mL Methanol gelöst, mit 0.23 mL (3.6 mmol, 11 Äq.) Methyljodid versetzt und 3 h lang bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden nochmals 0.23 mL (3.6 mmol, 11 Äq.)

Methyljodid zu der Reaktionslösung gegeben und weitere 21 h lang bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 15 mL deionisiertem Wasser versetzt und zehnmal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, am Rotationsverdampfer eingengt und mit 1.5 mL einer 1 M Natriumhydroxidlösung basisch gestellt. Daraufhin wurde die Lösung mehrfach mit insgesamt 400 mL deionisiertem Wasser extrahiert, die wässrigen Phasen vereinigt und diese mehrfach mit insgesamt 400 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 75.0 mg (0.176, 49 %) weißgelblicher Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 2.05 - 2.20 (m, 2 H), 3.02 (s, 9H), 3.37 - 3.50 (m, 2H), 3.95 (t, 3J = 7.0 Hz, 2H), 6.95 - 7.02 (m, 2H), 7.07 - 7.12 (m, 2H), 7.18 - 7.28 (m, 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 20.2 (CH_2), 43.5 (CH_2), 52.4 (CH_3), 63.2 (CH_2), 115.9 (CH), 122.9 (CH), 123.9 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 144.4 (C_{quart}).

ESI-MS: ber.: für $[C_{18}H_{23}N_2S+H]^+$ m / z = 299.16 (100 %) gef.: 299.3 (100 %).

EA für $[C_{18}H_{23}IN_2S]$ ber.: C 50.71, H 5.44, N 6.57, S 7.52; gef.: C 50.49, H 5.35, N 6.60, S 7.41.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 619 w, 673 w, 694 w, 729 m, 752 s, 804 w, 858 w, 918 m, 941 w, 962 w, 1032 m, 1067 w, 1105 w, 1125 w, 1138 w, 1198 m, 1234 m, 1254 m, 1285 m, 1312 w, 1341 m, 1354 w, 1383 w, 1400 w, 1414 w, 1441 m, 1456 s, 1487 m, 1566 w, 1591 w, 2870 w, 2957 w, 3001 w.

Zersetzungstemp.: 245 – 247 °C.

7.3. Synthese der organisch-anorganischen Hybridmaterialien

7.3.1. Synthese der Nilrothybride mittels Pflropfung (NR-G-1 bis -9)

Es wurden sechs Hybridmaterialien mittels Pflropfung dargestellt. Um die geringen Präkursormengen **5** genau zugeben zu können, wurden drei verschiedene Stammlösungen von **5** in Ethanol mit den Konzentrationen $c_1 = 0.05$ mM, $c_2 = 0.61$ mM und $c_3 = 5.00$ mM hergestellt.

Die in Tabelle 7-1 angegebenen Mengen der jeweiligen Stammlösung des Präkursors wurden zusammen mit dem MCM-41 und Ethanol gemischt und 20 h lang bei Raumtemperatur und anschließend für 24 h bei 80 °C gerührt. Die so erhaltenen Suspensionen wurden abzentrifugiert (10 min, 4000 rpm), dekantiert und in 20 mL Ethanol und 1 mL einer 2 M HCl-Lösung resuspendiert, woraufhin sich die roten Pulver blau verfärbten. Nachdem diese Suspensionen 24 h lang bei 80 °C gerührt wurden, wurden die Hybride abzentrifugiert, die Feststoffe in eine Soxhlet-Extraktionshülse überführt und mit Ethanol 48 h lang extrahiert. Anschließend wurden die Pulver einmal mit 2 mL Triethylamin und 20 mL Ethanol gewaschen, wobei sich die rote Farbe der Pulver wieder einstellte. Daraufhin wurden die Feststoffe noch drei Mal mit 20 mL Ethanol gewaschen und wie zuvor beschrieben abzentrifugiert bis der Überstand einen pH von 7 erreichte. Die violetten Pulver wurden bei 60 °C und 10^{-3} mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 7-1: Ansatzgrößen der gepflropften Nilrothybride.

Probe	eingesetzte Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Volumen der Stammlösung / mL	eingesetzte Masse MCM-41 / g	Volumen Ethanol / mL	Ausbeute / g
NR-G-1	1.0	0.6	8.91 (c_1)	0.437	6.10	0.408
NR-G-2	2.5	1.5	0.50 (c_3)	1.00	14.5	0.560
NR-G-3	5.0	2.9	14.3 (c_2)	1.75	0.70	1.64
NR-G-4	10	5.9	2.00 (c_3)	1.00	13.0	0.624
NR-G-5	15	8.8	3.00 (c_3)	1.00	12.0	0.752
NR-G-6	20	12	3.50 (c_4)	1.00	11.5	0.802
NR-G-7	20	12	14.3 (c_2)	0.437	0.70	0.396
NR-G-8	30	18	5.24 (c_4)	1.00	9.76	0.804
NR-G-9	40	23	6.99 (c_4)	1.00	8.01	0.892

7.3.2. Synthese der Nilrothybride mittels Cokondensation (NR-C-1 bis -8)

Zur Synthese der cokondensierten Nilrothybride wurde eine Lösung aus TEOS, variierenden Mengen des Nitropräkursors **5**, C₁₆TMABr, Ethylamin, Methanol und deionisiertem Wasser mit dem molaren Verhältnis von: 1.00:x:0.140:2.40:2.00:100 (molares Verhältnis des Präkursors x ist in Tabelle 7-2 enthalten) angesetzt. Dabei wurde zunächst das Templat C₁₆TMABr in deionisiertem Wasser und Ethylamin (als 70 Gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt) gelöst, bevor die Silicaquelle TEOS und die jeweilige Menge x des Nitropräkursors in Methanol hinzugegeben wurde. Bei der Synthese der Hybride **NR-C-6** bis **-8** wurde anstatt 10 g TEOS nur die halbe Ansatzgröße von 5 g TEOS verwendet. Zudem wurden aufgrund von Löslichkeitsproblemen des Präkursors 10 molare Äquivalente Methanol bei der Synthese der Hybride **NR-C-6** bis **-8** verwendet. Die Mischungen wurden 24 h lang bei Raumtemperatur und einer Geschwindigkeit von 750 Upm gerührt, bevor sie 24 h lang auf 100 °C erhitzt wurden. Die so erhaltenen Suspensionen wurden zentrifugiert (10 min, 4000 Upm), abdekantiert und mit Ethanol gewaschen, bevor sie abermals zentrifugiert wurden. Die Feststoffe wurden in einem Gemisch aus 80 mL Ethanol und 2 mL konzentrierter Salzsäure suspendiert und 24 h lang bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischungen wurden anschließend zentrifugiert, die Feststoffe in eine Soxhlet-Extraktionshülse überführt und 48 h lang mit Ethanol extrahiert. Die so erhaltenen Pulver wurden mit 2 mL Triethylamin und 80 mL Ethanol gewaschen, wobei die blau gefärbten Pulver wieder eine rote Farbe annahmen. Die Feststoffe wurden abermals in drei Portionen mit jeweils 80 mL Ethanol gewaschen und wie zuvor beschrieben zentrifugiert und abdekantiert bis der Überstand einen pH-Wert von 7 erreichte. Die erhaltenen violetten Pulver wurden 3 d lang bei 60 °C und einem Druck von 10⁻³ mbar bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Tabelle 7-2: Ansatzgrößen der cokondensierten Nilrothybride.

Probe	eingesetzte Bel. von 5 / μmol·g ⁻¹	berechnete Bel. von 5 / μmol·g ⁻¹	molares Verhältnis x des Präkursors 5	Ausbeute / g
NR-C-1	0.1	0.04	2.08 · 10 ⁻⁵	2.23
NR-C-2	0.5	0.2	1.04 · 10 ⁻⁴	2.01
NR-C-3	1.0	0.4	2.08 · 10 ⁻⁴	2.86
NR-C-4	2.5	0.9	5.20 · 10 ⁻⁴	2.83
NR-C-5	5.0	1.9	1.04 · 10 ⁻³	2.87
NR-C-6	20	7.4	4.16 · 10 ⁻³	1.23
NR-C-7	30	11	6.24 · 10 ⁻³	1.47
NR-C-8	40	15	8.32 · 10 ⁻³	1.41

7.3.3. Synthese der Perylenhybride mittels Pfropfung (Per-G-1 bis -6)

Es wurden sechs Hybridmaterialien mittels Pfropfung dargestellt. Um die geringen Präkursormengen **9** für die Synthese von **Per-G-1** genau zugeben zu können wurde eine Stammlösung von **9** in THF mit der Konzentration $c_1 = 0.639 \text{ mM}$ hergestellt und 0.67 mL dieser Stammlösung zu einer Suspension von 750 mg MCM-41 in 9.23 mL THF gegeben. Für alle anderen Ansätze wurde der Präkursor entsprechend der in Tabelle 7-3 aufgeführten Mengen in 5 mL THF gelöst zu einer Suspension von 750 mg MCM-41 in 5 mL THF gegeben. Diese Reaktionslösungen wurden 20 h lang bei Raumtemperatur und anschließend für 24 h bei 80 °C gerührt. Die so erhaltenen Suspensionen wurden abzentrifugiert (10 min, 4000 rpm), dekantiert und in 20 mL Ethanol resuspendiert. Nachdem diese Suspensionen 24 h lang bei 80 °C gerührt wurden, wurden die Hybride abzentrifugiert, die Feststoffe in eine Soxhlet-Extraktionshülse überführt und mit Ethanol 48 h lang extrahiert. Anschließend wurden die Pulver bei 60 °C und 10^{-3} mbar 3 d lang, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 7-3: Ansatzgrößen der gepfropften Perylenhybride.

Probe	eingesetzte Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	berechnete Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	n(9) / μmol	m(9) / mg	Ausbeute / mg
Per-G-1	1.0	0.8	0.75	0.426	626
Per-G-2	2.5	2.0	1.88	1.07	612
Per-G-3	5.0	4.0	3.75	2.13	643
Per-G-4	7.5	6.0	5.63	3.20	634
Per-G-5	10	8.0	7.50	4.26	426
Per-G-6	25	20	18.8	10.7	630

7.3.4. Synthese der Perylenhybride mittels Cokondensation (Per-C-1 bis -8)

Zur Synthese der cokondensierten Perylen-funktionalisierten Silicahybride wurde eine Lösung von Tetraethylorthosilicat (TEOS), verschiedene Mengen des Präkursors **9**, Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C₁₆TMABr), Ethylamin, Methanol und deionisiertes Wasser in einem molaren Verhältnis von 1.00:x:0.140:2.40:2.00:100 miteinander gemischt (molare Verhältnisse x des Präkursors **9** sind in Tabelle 7-4 gegeben). Dabei wurden standardmäßig 10 g TEOS eingesetzt, mit Ausnahme der Ansätze **Per-C-6** bis **-8**, bei denen 5 g TEOS verwendet wurden.

Dazu wurde zunächst das Templat C₁₆TMABr in deionisiertem Wasser gelöst und mit Ethylamin (als 70 Gew.-%ige wässrige Lösung) versetzt, bevor TEOS und das molare Verhältnis x des Präkursors **9** gelöst in Methanol hinzugegeben wurden. Dabei wurden bei den Ansätzen **Per-C-6** bis **-8** vier Äquivalente Methanol aufgrund von Löslichkeitsproblemen eingesetzt. Die so erhaltenen Reaktionsmischungen wurden 24 h lang bei Raumtemperatur und anschließend für 24 h bei 100 °C gerührt. Die Suspensionen wurden abzentrifugiert (10 min, 4000 rpm), abdekantiert, mit Ethanol gewaschen und dieser Vorgang ein weiteres mal wiederholt. Die so erhaltenen Feststoffe wurden in 80 mL Ethanol suspendiert und 24 h lang bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischungen wurden anschließend in eine Soxhlet-Extraktionshülse überführt und mit Ethanol 48 h lang extrahiert. Die so erhaltenen Pulver wurden mit 40 mL Ethanol gewaschen, abzentrifugiert und dekantiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, bevor die Feststoffe bei 10⁻³ mbar und 60 °C 3 d lang bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

Tabelle 7-4: Ansatzgrößen der cokondensierten Perylenhybride.

Probe	eingesetzte Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	bestimmte Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	molares Verhältnis x des Präkursors 9	Ausbeute / g
Per-C-1	0.25	0.4	$5.02 \cdot 10^{-5}$	3.02
Per-C-2	0.50	0.7	$1.04 \cdot 10^{-4}$	2.98
Per-C-3	0.50	1.6	$1.04 \cdot 10^{-4}$	4.20
Per-C-4	1.0	1.1	$2.08 \cdot 10^{-4}$	3.05
Per-C-5	2.0	3.7	$4.16 \cdot 10^{-3}$	4.18
Per-C-6	5.0	0.5	$1.04 \cdot 10^{-3}$	1.53
Per-C-7	10	0.9	$2.08 \cdot 10^{-3}$	1.50
Per-C-8	20	8.1	$4.16 \cdot 10^{-3}$	1.54

7.3.5. Synthese der Benzofurazanhybride mittels Pfröpfung (BF-G-1 bis -7)

Die Synthese der sechs gepfröpften Benzofurazanhybride erfolgte analog zu der Synthese der gepfröpften Perylenhybride, wobei der Benzofurazanpräkursör **14** eingesetzt wurde.

Um die geringen Präkursormengen **14** für die Synthese von **BF-G-1** genau zugeben zu können, wurde eine Stammlösung von **14** in THF mit der Konzentration $c_1 = 1.40 \text{ mM}$ hergestellt und 0.63 mL dieser Stammlösung zu einer Suspension von 750 mg MCM-41 in 9.37 mL THF gegeben. Für alle anderen Ansätze wurde der Präkursör in 5 mL THF gelöst zu einer Suspension von 750 mg MCM-41 in 5 mL THF gegeben.

Tabelle 7-5: Ansatzgrößen der gepfröpften Benzofurazanhybride.

Probe	eingesetzte Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	berechnete Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	n(14) / μmol	m(14) / mg	Ausbeute / mg
BF-G-1	2.5	1.2	1.88	0.874	649
BF-G-2	5.0	2.3	3.75	1.75	665
BF-G-3	10	4.6	7.50	3.50	618
BF-G-4	15	6.9	11.3	5.24	555
BF-G-5	20	9.3	15.0	6.99	609
BF-G-6	25	12	18.8	8.74	666
BF-G-7	35	16	26.3	12.2	622

7.3.6. Synthese der Benzofurazanhybride mittels Cokondensation (BF-C-1 bis -10)

Die Synthese der zehn cokondensierten Benzofurazanhybride erfolgte analog zur Synthese der cokondensierten Perylenhybride, wobei der Benzofurazanpräkursor **14** eingesetzt wurde (molares Verhältnis von: TEOS:Präkursors **14**:C₁₆TMABr:Ethylamin:Methanol:H₂O / 1.00:x:0.140:2.40:2.00:100). Standardmäßig wurden bei diesen Synthesen 10 g TEOS eingesetzt, außer für die Ansätze **BF-C-5**, **-9** und **-10** bei denen 5 g TEOS verwendet wurden. Zudem wurde bei den Ansätzen **BF-C-1**, **-2** und **-6** THF anstelle von Methanol verwendet.

Tabelle 7-6: Ansatzgrößen der cokondensierten Benzofurazanhybride.

Probe	eingesetzte Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	berechnete Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	molares Verhältnis x des Präkursors 14	Ausbeute / g
BF-C-1	0.05	---	$1.04 \cdot 10^{-5}$	2.93
BF-C-2	0.5	---	$1.04 \cdot 10^{-4}$	3.00
BF-C-3	0.5	---	$1.04 \cdot 10^{-4}$	4.27
BF-C-4	2.0	---	$4.16 \cdot 10^{-4}$	4.29
BF-C-5	5.0	---	$1.04 \cdot 10^{-3}$	0.82*
BF-C-6	5.0	---	$1.03 \cdot 10^{-3}$	2.63
BF-C-7	5.0	---	$1.04 \cdot 10^{-3}$	3.79
BF-C-8	10	---	$2.08 \cdot 10^{-3}$	4.07
BF-C-9	20	---	$4.16 \cdot 10^{-3}$	1.49
BF-C-10	50	---	$1.04 \cdot 10^{-2}$	1.48

* Ausbeuteverlust beim Umfüllen

7.3.7. Synthese der Monolithe (W-LED-1 und -2, W-SMD-1 und -2)

Die Synthese von Monolithen erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften.²⁸⁶ Dazu wurde zunächst eine ethanolische Lösung des Perylen-, Benzofurazan-, und Nilrotpräkursors hergestellt (**W-L-1**), für die CIE-Koordinaten von $x = 0.33$ und $y = 0.33$ ermittelt werden konnten. Diese Mischung bestand aus 0.35 mL einer Perylenlösung ($c(\mathbf{9}) = 4.08 \cdot 10^{-6} \text{ M}$), 6.1 mL einer Benzofurazanlösung ($c(\mathbf{14}) = 4.02 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) und 2.1 mL einer Nilrotlösung ($c(\mathbf{5}) = 4.08 \cdot 10^{-6} \text{ M}$), was einem molaren Verhältnis von 1.0:18:6.0 (Perylenpräkursor (**9**):Benzofurazanpräkursor (**14**):Nilrotpräkursor (**5**)) entsprach. In dieser Lösung wurden 1.00 g P123 (MQ = 5800, Aldrich), 0.200 g einer 1 M HCl-Lösung und 2.08 g TEOS gelöst. Dieses Gemisch wurde 10 min lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in verschiedene Glasgefäße gefüllt. In diese Glasgefäße wurden anschließend LEDs mit einer konventionellen Diodenbauart sowie LEDs mit einer kompakten Bauart (SMD) in die Reaktionsmischungen getaucht. Die Ansätze wurden 36 h lang an der Luft gealtert bevor sie mit etwas (ca. 0.5 cm) *n*-Octan überschichtet und in Abhängigkeit vom Volumen der Gefäße 1 bis 4 Tage im Trockenschrank bei 60 °C gelagert wurden um das Lösemittel zu entfernen. Während dieser Zeit verdampfte ebenfalls das *n*-Octan. Die so beschichteten LEDs wurden den Gefäßen entnommen und anschließend für mehrere Tage im Ofen bei 60 °C gelagert bis diese nicht weiter schrumpften.

Auf diese Weise konnten zwei beschichtete LEDs der konventionellen Bauart **W-LED-1** und **-2** sowie zwei LEDs der kompakten Bauart **W-SMD-1** und **-2** hergestellt werden.

7.3.8. Synthese der Thiol-funktionalisierten Silicate (SH-C-1, SH-C-2)

In einen Kolben wurden 200 mg C₁₆TABr eingewogen und in 96 mL H₂O sowie 0.7 mL einer wässrigen 2 M NaOH-Lösung gelöst. Die Lösung wurde unter starkem Rühren auf 100 °C erhitzt und 1.2 mL TEOS sowie die in Tabelle 7-7 angegebenen Mengen MPTS zügig nacheinander hinzugetropft. Die Reaktionslösungen wurden weitere 2 h lang bei 100 °C gerührt, im Anschluss zentrifugiert (10 min, 3000 Upm) und abdekantiert. Der farblose Feststoff wurde in 40 mL deionisiertem Wasser resuspendiert, zentrifugiert (10 min, 3000 Upm) und abdekantiert. Daraufhin wurde der Feststoff in 120 mL Ethanol suspendiert, mit 15 ml konzentrierter HCl versetzt und 24 h lang bei 60 °C gerührt. Die Suspension wurde wiederholt zentrifugiert, das Lösemittel abdekantiert und der so erhaltene Feststoff im Hochvakuum bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 414 mg **SH-C-1**, 440 mg **SH-C-2**, farblose Pulver.

Tabelle 7-7: Verhältnisse der Cokondensationsansätze der Thiol-funktionalisierten Silicate.

	TEOS	MPTS		C ₁₆ TABr	NaOH	H ₂ O
		SH-C-1	SH-C-2			
Verhältnis	1.00	0.100	0.150	0.102	0.241	994
Masse / g	1.13	0.110	0.160	0.200	0.0520	96.6
Stoffmenge / mmol	5.42	0.560	0.815	0.549	1.30	53.7 · 10 ⁻³

EA: für **SH-C-1** gef.: C 10.18, H 2.69, S 7.27; **SH-C-2** gef.: C 11.77, H 2.92, S 9.16.

Errechnete Thiol-Beladung **SH-C-1**: 2.27 mmol/g; **SH-C-2**: 2.86 mmol/g.

7.3.9. Synthese der Sulfonsäure-funktionalisierten Silicate (**SO₃-C-1**, **SO₃-C-2**)

Die Thiol-funktionalisierten Hybridmaterialien **SH-C-1** und **SH-C-2** wurden jeweils in 10 mL deionisiertem Wasser suspendiert, auf 0 °C gekühlt und mit 50 mL einer 30%igen wässrigen H₂O₂-Lösung versetzt. Daraufhin wurde je 1 mL konz. H₂SO₄ hinzugegeben, das Eisbad entfernt und die Suspensionen 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden die Mischungen abfiltriert, mit 10 mL deionisiertem Wasser gewaschen und in 40 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und deionisiertem Wasser versetzt. Diese Reaktionsmischungen wurden zentrifugiert (10 min, 3000 Upm), abdekantiert und mit 50 mL einer wässrigen 0.1 m H₂SO₄ - Lösung versetzt. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die Feststoffe abfiltriert, mit 15 mL deionisiertem Wasser sowie 10 mL Methanol gewaschen und in 50 mL Methanol 3 d lang gerührt. Das Lösemittel wurde nach Zentrifugation abdekantiert und die Feststoffe wurden im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 366 mg **SO₃-C-1**, 400 mg **SO₃-C-2**, farblose Pulver.

Titration:

Jeweils 50.0 mg **SO₃-C-1** und **SO₃-C-2** wurden in 10 mL einer 2 m NaCl-Lösung 16 h lang suspendiert und anschließend gegen eine 0.1 m NaOH-Lösung titriert. Als Indikator wurde Bromthymolblau verwendet.

SO₃-C-1: 1.38 mmol/g, 61 % Konversion; **SO₃-C-2**: 1.66 mmol/g, 58 % Konversion.

8. Anhang

8.1. UV/Vis- und Emissionsspektren der Solvatochromiestudie des Nitropräkursors **5**

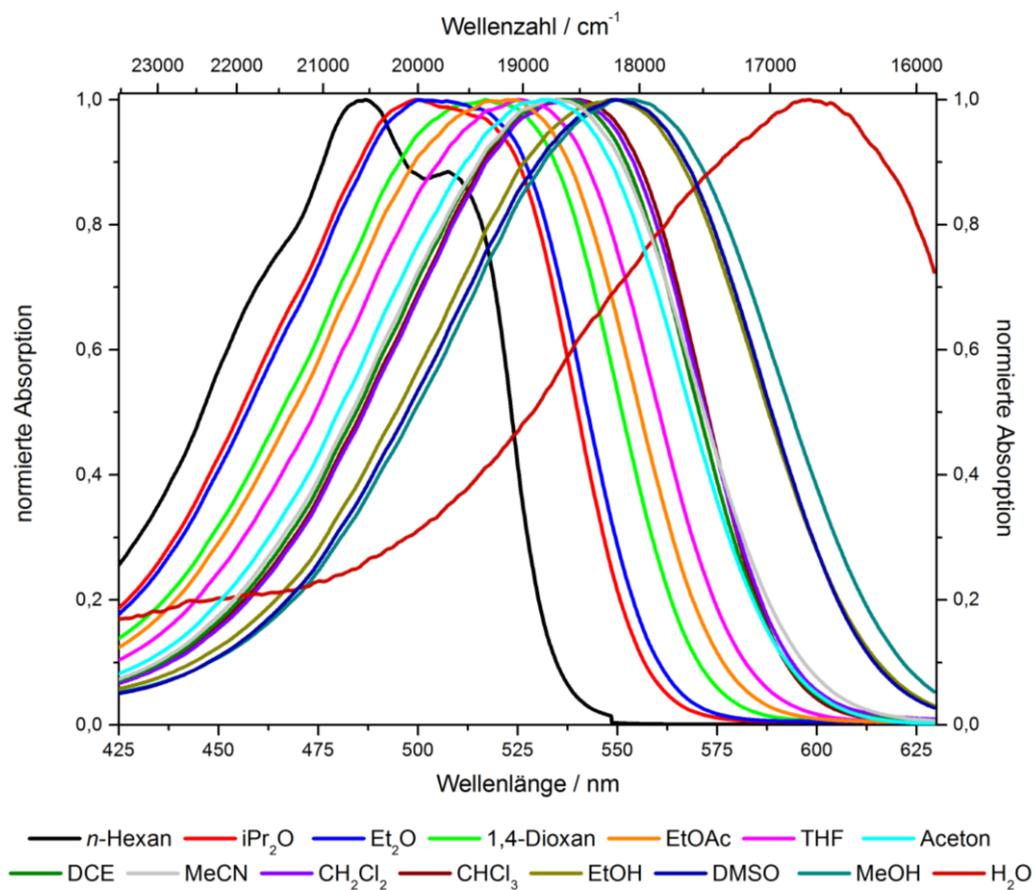


Abbildung 8-1: UV/Vis-Spektren des Präkursors **5** in verschiedenen Lösemitteln (OD < 1).

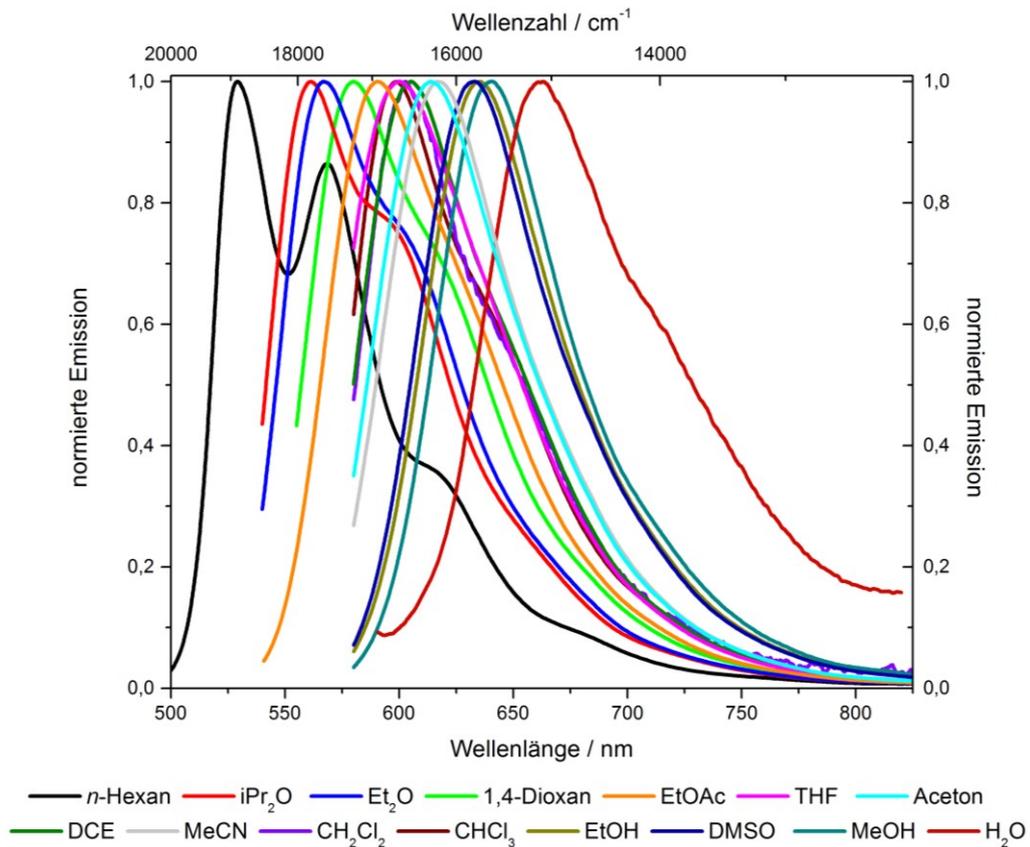


Abbildung 8-2: Fluoreszenz-Spektren des Präkursors **5** in verschiedenen Lösemitteln ($\text{OD} < 1$, $\lambda_{\text{Anregung}} = \text{Absorptionsmaximum}$, siehe Tabelle 5-1).

8.2. UV/Vis-Spektren der Beladungsbestimmung

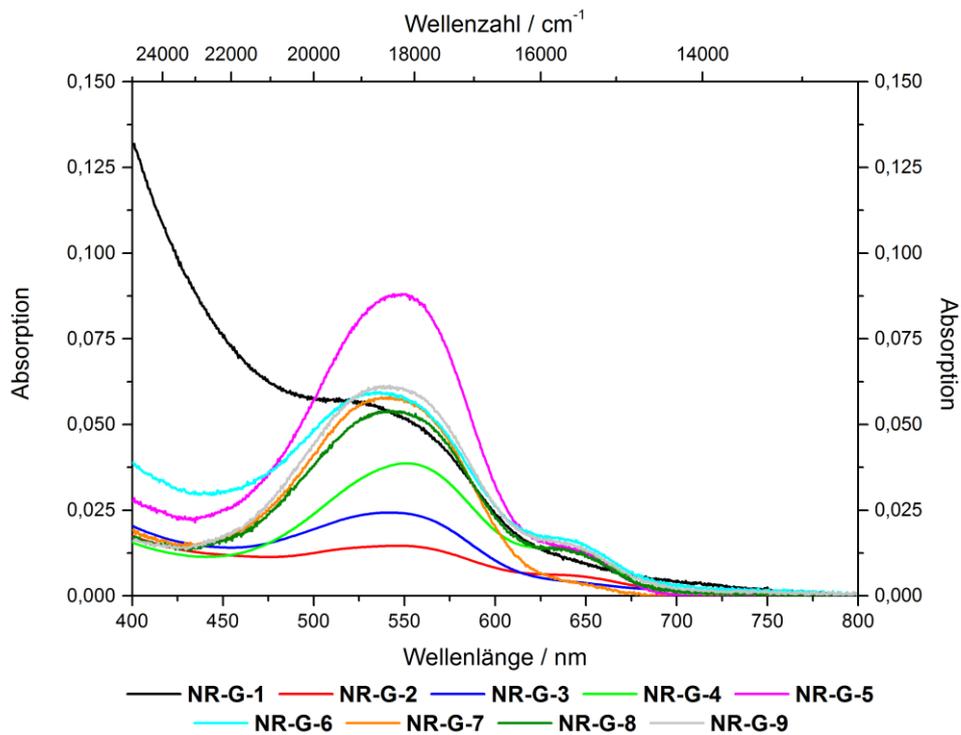


Abbildung 8-3: UV/Vis-Spektren der gepfropften Nilrot-funktionalisierten Hybride in DMSO mit Konzentrationen von $c(\text{NR-G-1}) = 3.0 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-2 bis 7}) = 0.3 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-8}) = 0.15 \text{ g/L}$ und $c(\text{NR-G-9}) = 0.12 \text{ g/L}$.

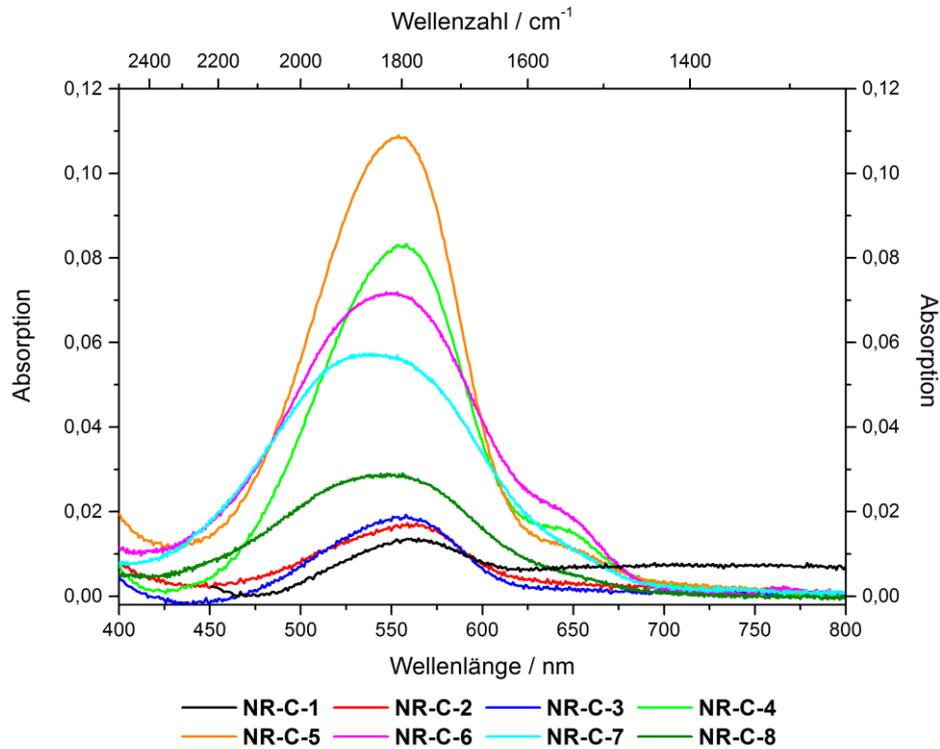


Abbildung 8-4: UV/Vis-Spektren der kokondensierten Nilrot-funktionalisierten Hybride in DMSO mit Konzentrationen von $c(\text{NR-C-1}) = 10 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-C-2 bis 5}) = 3.0 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-6}) = 0.30 \text{ g/L}$, $c(\text{NR-G-7}) = 0.075 \text{ g/L}$ und $c(\text{NR-G-8}) = 0.060 \text{ g/L}$.

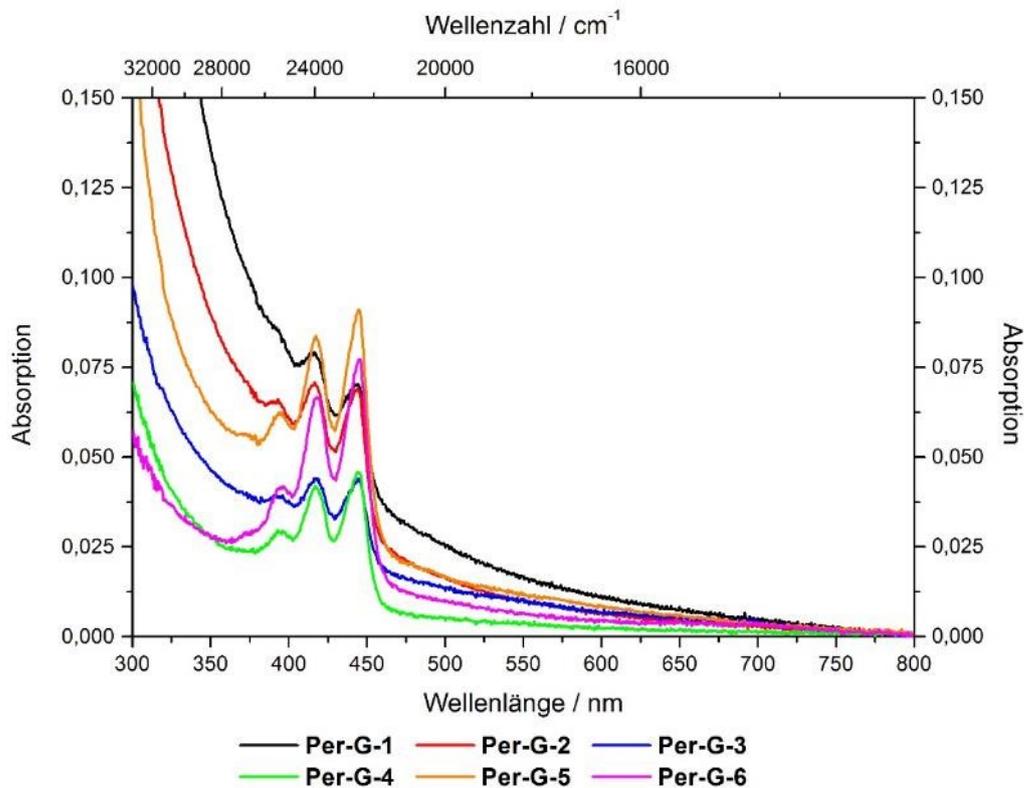


Abbildung 8-5: UV/Vis-Spektren der gepfropften Perylen-funktionalisierten Hybride in DMSO mit Konzentrationen von $c(\text{Per-G-1}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(\text{Per-G-2}) = 0.5 \text{ g/L}$, $c(\text{Per-G-3 bis -5}) = 0.3 \text{ g/L}$ und $c(\text{Per-G-6}) = 0.15 \text{ g/L}$.

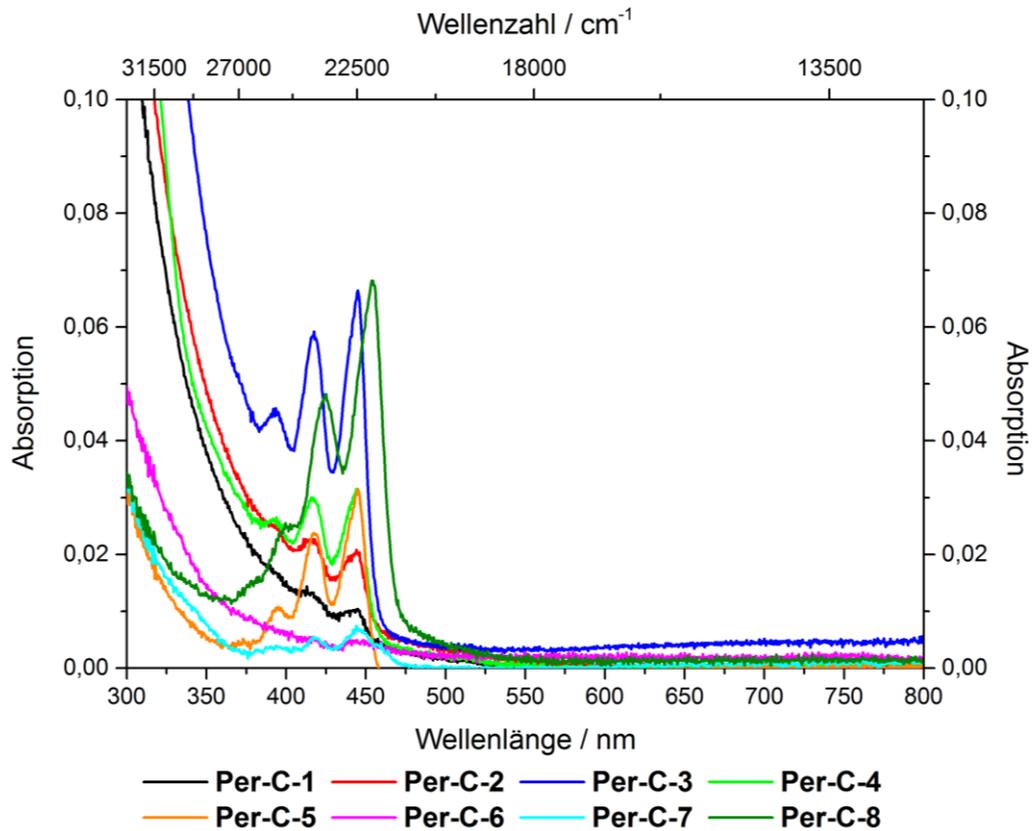


Abbildung 8-6: UV/Vis-Spektren der kokondensierten Perylen-funktionalisierten Hybride in DMSO mit Konzentrationen von $c(\text{Per-C-1, Per-C-2, Per-C-4}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(\text{Per-C-3}) = 3.0 \text{ g/L}$ und $c(\text{Per-C-5 bis -8}) = 0.3 \text{ g/L}$.

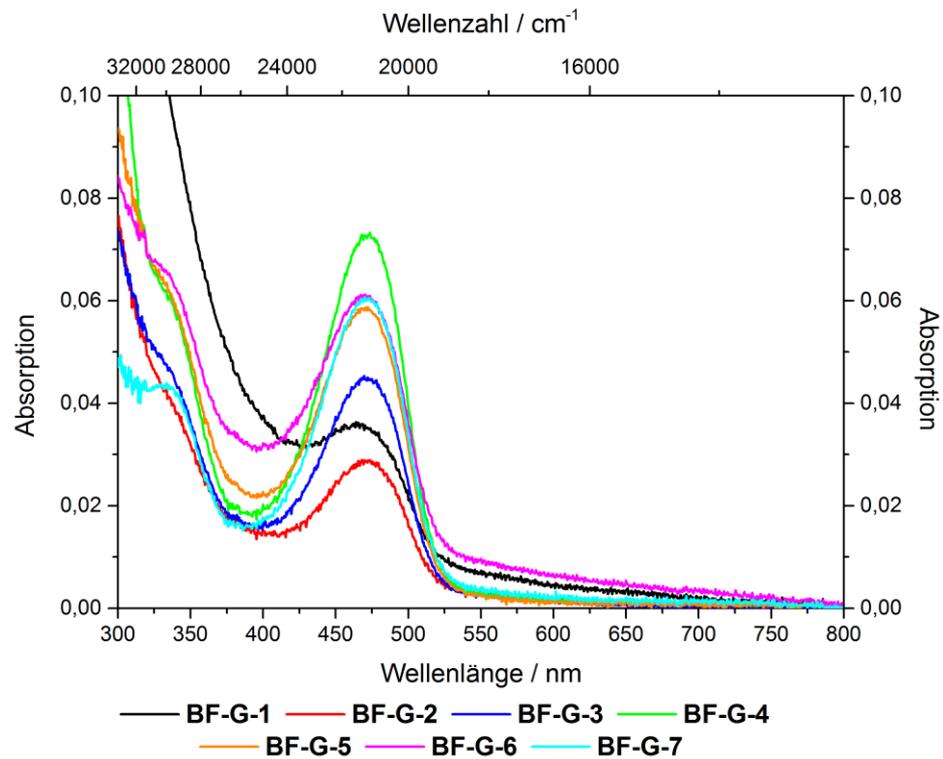


Abbildung 8-7: UV/Vis-Spektren der gepfropften Benzofurazan-funktionalisierten Hybride in DMSO mit Konzentrationen von $c(\text{BF-G-1}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(\text{BF-G-2 bis -5}) = 0.3 \text{ g/L}$, $c(\text{BF-G-6}) = 0.15 \text{ g/L}$ und $c(\text{BF-G-7}) = 0.12 \text{ g/L}$.

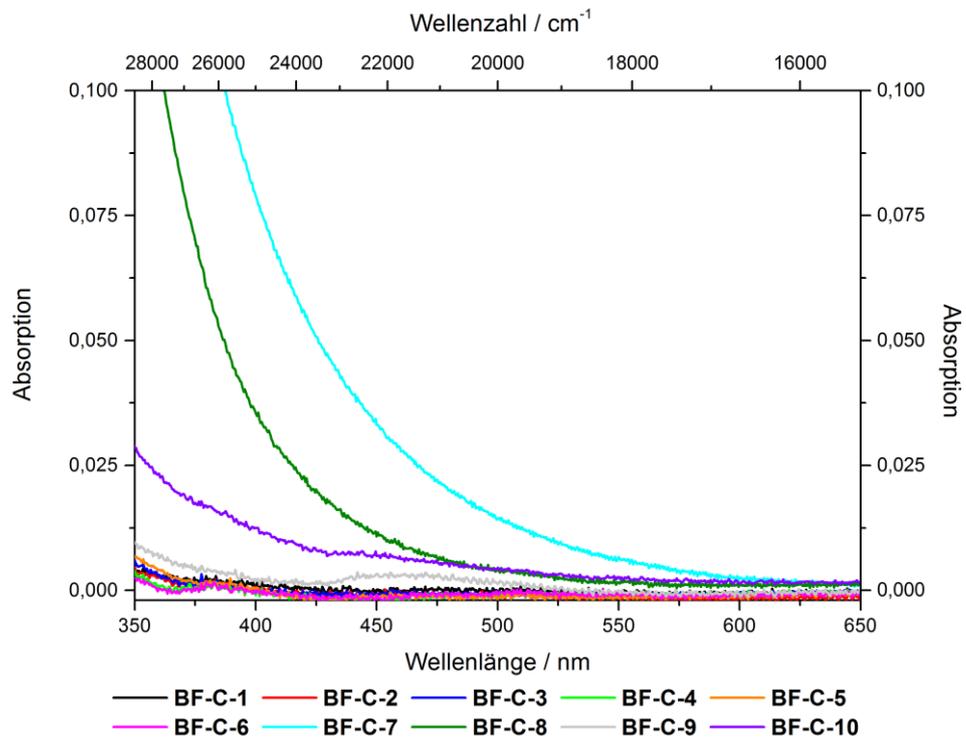


Abbildung 8-8: UV/Vis-Spektren der kokondensierten Benzofurazan-funktionalisierten Hybride in DMSO mit Konzentrationen von $c(\text{BF-C-1 bis 6, BF-C-9, BF-C-10}) = 0.3 \text{ g/L}$, $c(\text{BF-C-8, BF-C-9}) = 3 \text{ g/L}$ (298 K).

8.3. Anregungs und Emissionsspektren der Nilrothybride im Festkörper

8.3.1. Gepfropfte Nilrothybride

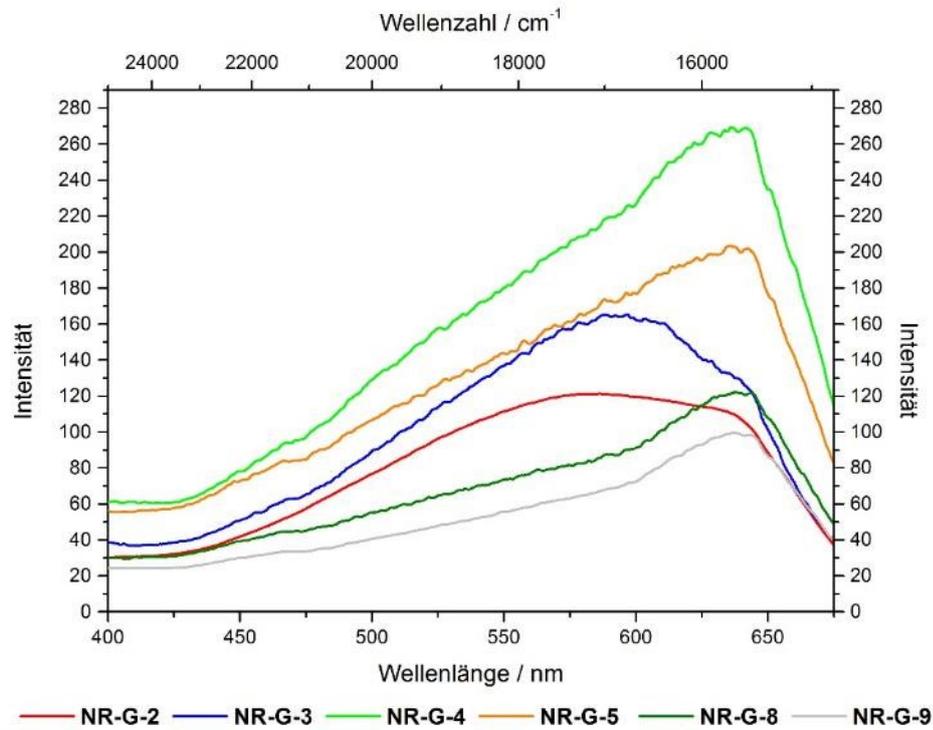


Abbildung 8-9: Anregungsspektren der gepfropften Nilrothybride im Festkörper (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 700 \text{ nm}$).

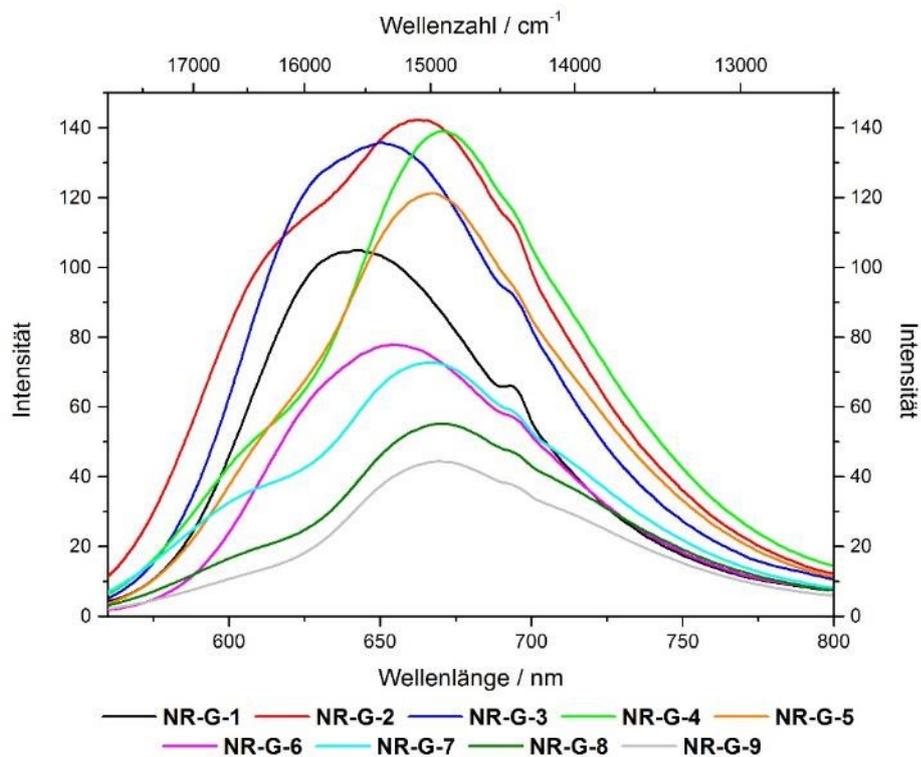
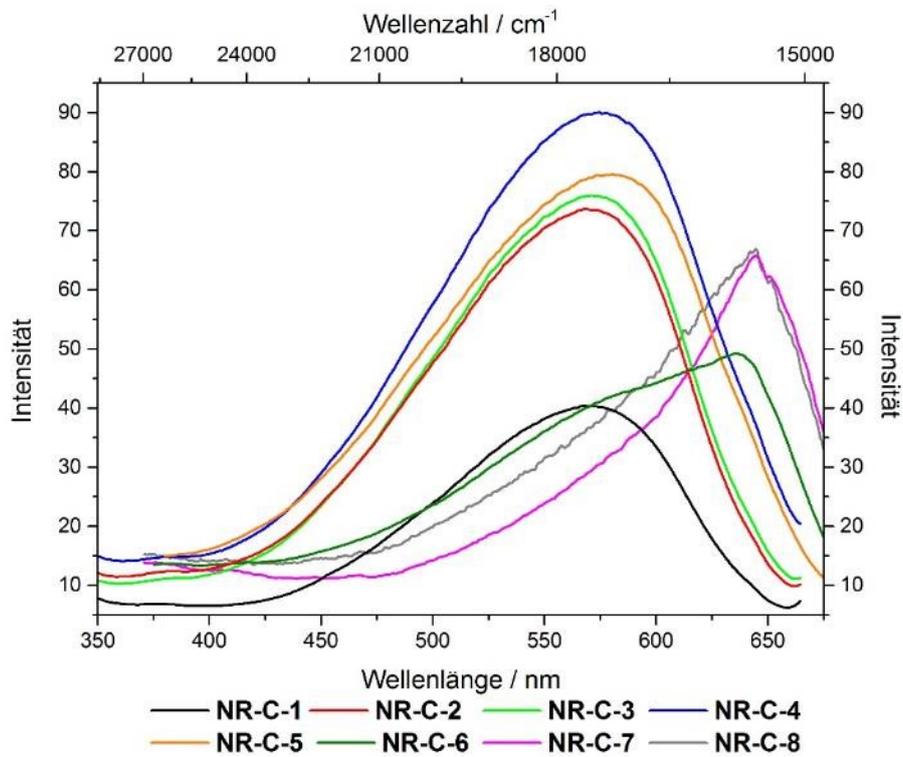
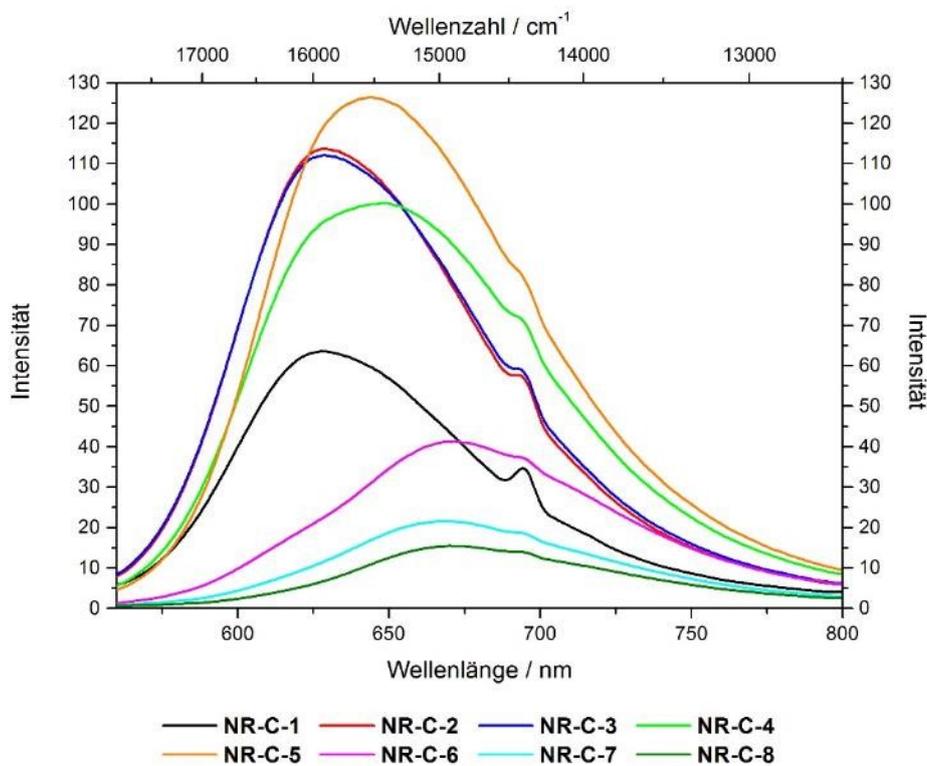


Abbildung 8-10: Emissionsspektren der gepfropften Nilrothybride (Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540 \text{ nm}$).

8.3.2. Cokondensierte Nilrothybride

Abbildung 8-11: Anregungsspektren der cokondensierten Nilrothybride (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 700 \text{ nm}$).Abbildung 8-12: Emissionsspektren der cokondensierten Nilrothybride (Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 540 \text{ nm}$).

8.3.3. Solvatochromie der gepfropften und kokondensierten Hybride

Tabelle 8-1: Anregungswellenlängen der Emissionsspektren der Hybridmaterialien in verschiedenen Lösemitteln (zu Kapitel 5.3.1.3.4).

Probe	THF	Dioxan	Et ₂ O	<i>i</i> -Pr ₂ O	EtOAc	Bu ₂ O	<i>n</i> -Hexan	MeOH	H ₂ O	THF
NR-G-1	545	535	551	556	550	565	588	564	604	545
NR-G-2	543	540	548	556	549	568	590	576	612	543
NR-G-5	540	535	537	542	542	550	565	568	609	540
NR-G-6	540	532	535	541	542	545	560	570	607	540
NR-C-3	547	535	540	551	549	555	579	567	609	547
NR-C-5	539	540	533	543	541	549	575	567	612	539
NR-C-6	543	539	548	550	551	565	593	579	613	543
NR-C-8	549	543	555	543	555	549	595	577	612	549

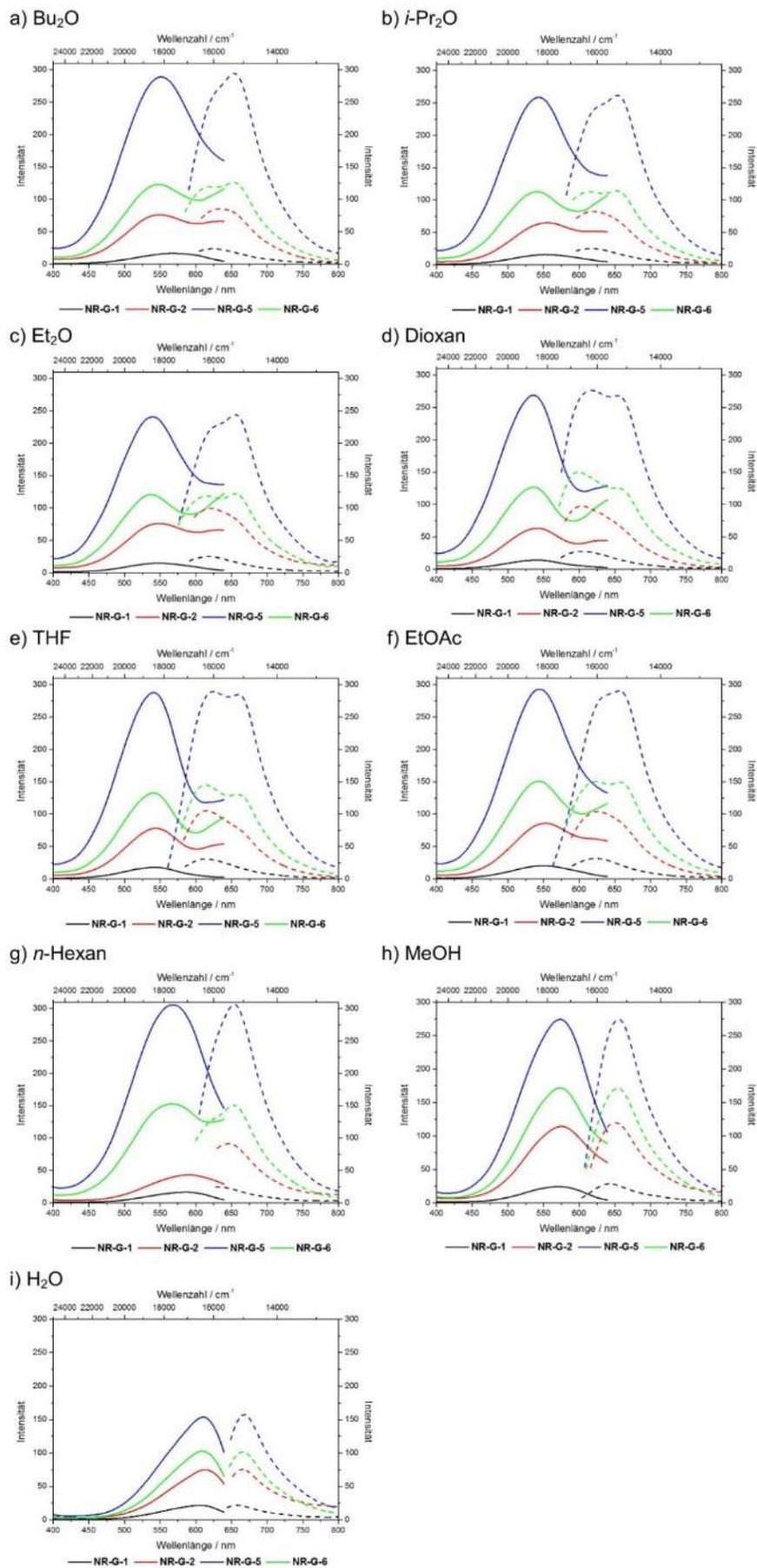


Abbildung 8-13: Unnormierte Anregungs- und Emissionsspektren der gepfropften Nilrothybride (Anregungs-/ Emissionswellenlängen siehe Tabelle 8-1).

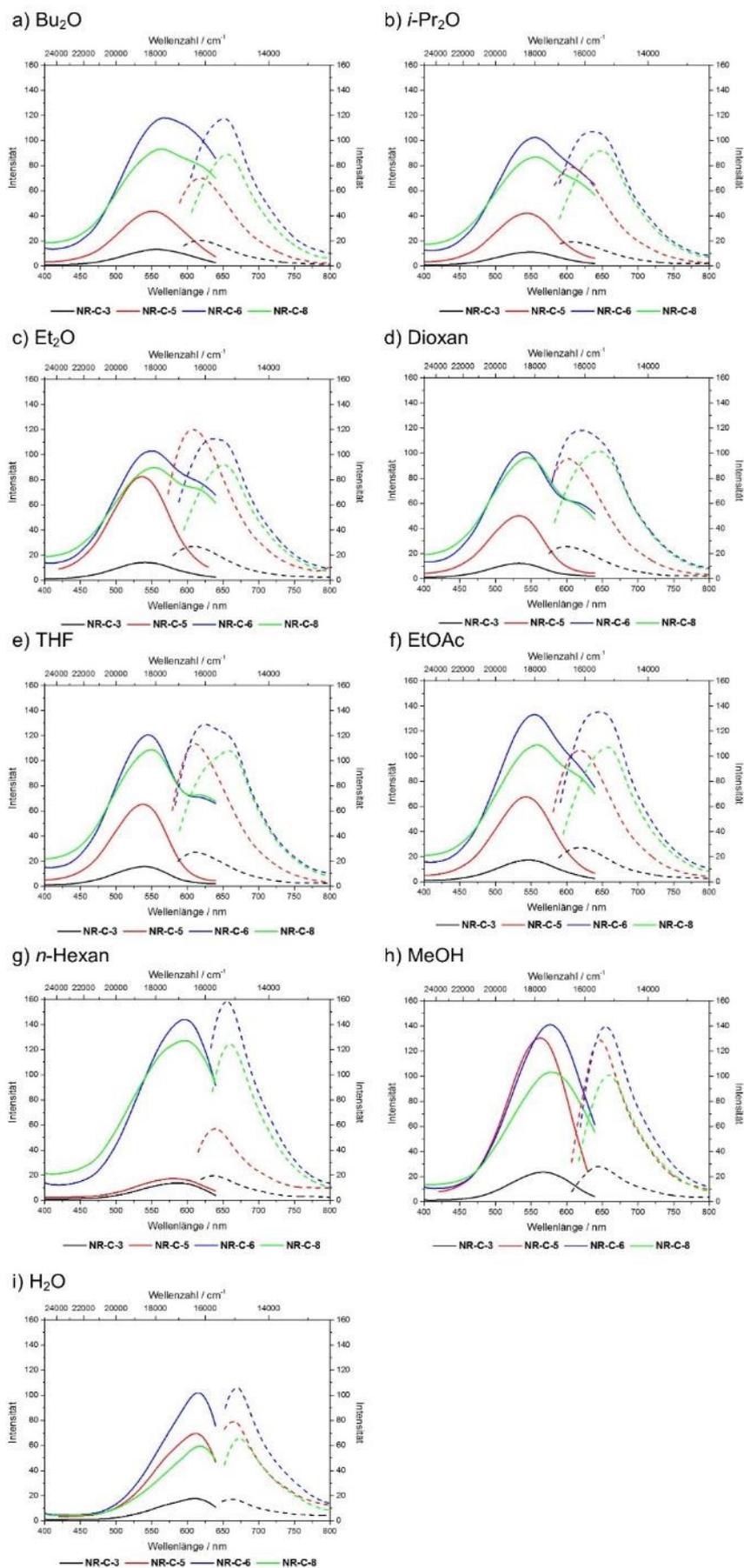


Abbildung 8-14: Unnormierte Anregungs- und Emissionsspektren der kokondensierten Nilrothyride (Anregungs-/ Emissionswellenlängen siehe Tabelle 8-1).

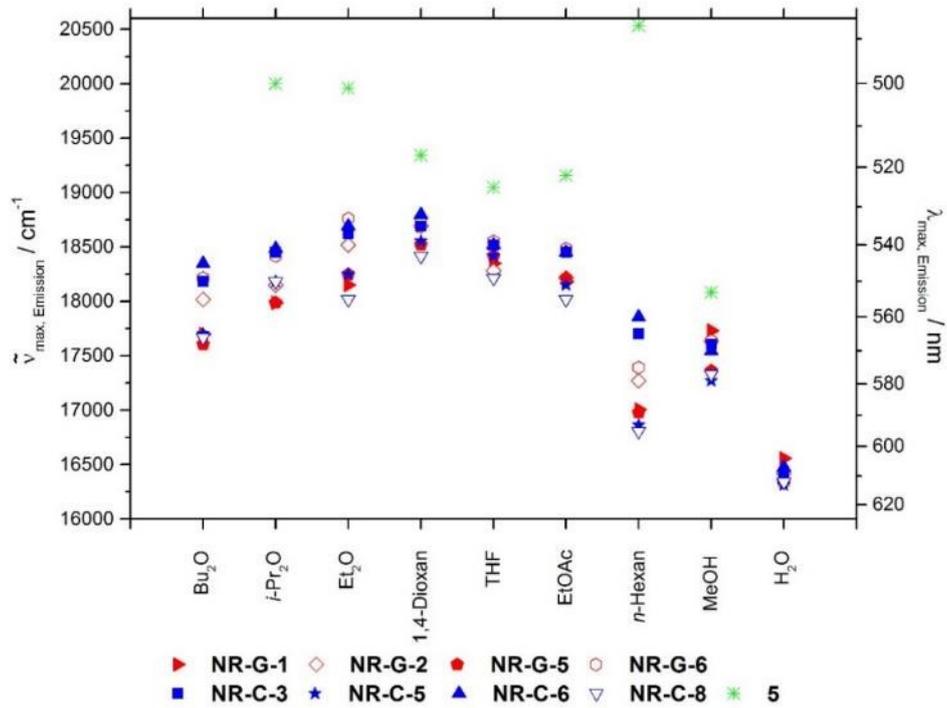


Abbildung 8-15: Lösemittelabhängige Emission ausgewählter gepfropfter und kokondensierter Nilrothybride und des Präkursormoleküls **5** (Emissionsspektren von **5** in Bu₂O und H₂O wurden nicht bestimmt).

8.4. Spektren der Perylenhybride

8.4.1. Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren im Festkörper und in Suspension (DMSO)

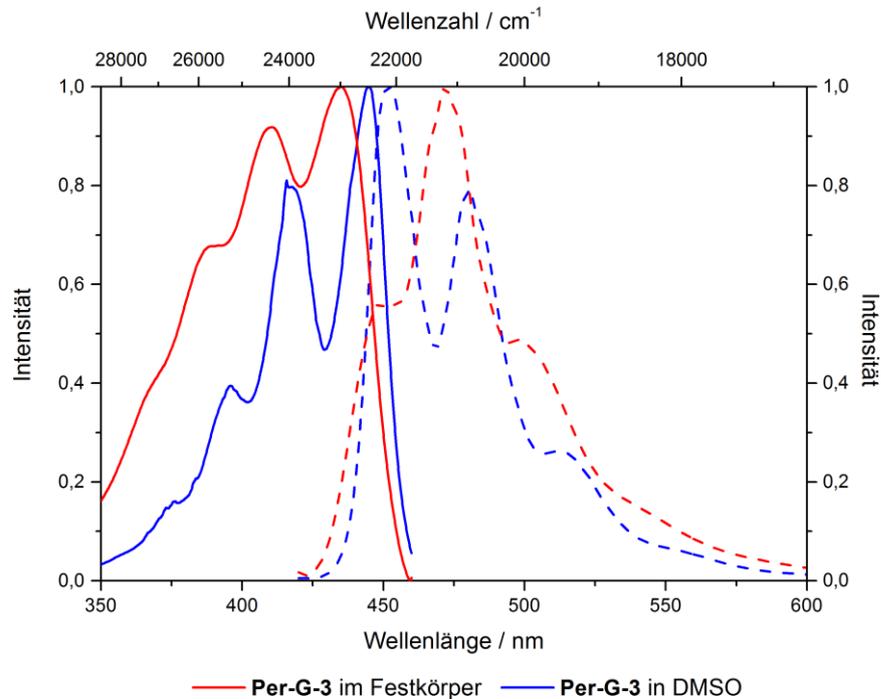


Abbildung 8-16: Vergleich der Anregungs- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) des Hybridmaterials **Per-G-3** im Festkörper und suspendiert in DMSO (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 470 \text{ nm}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 409 \text{ nm}$).

8.5. Anregungs- und Emissionsspektren der Benzofurazanhybride

8.5.1. Beladungsabhängige Rotverschiebung der Emission

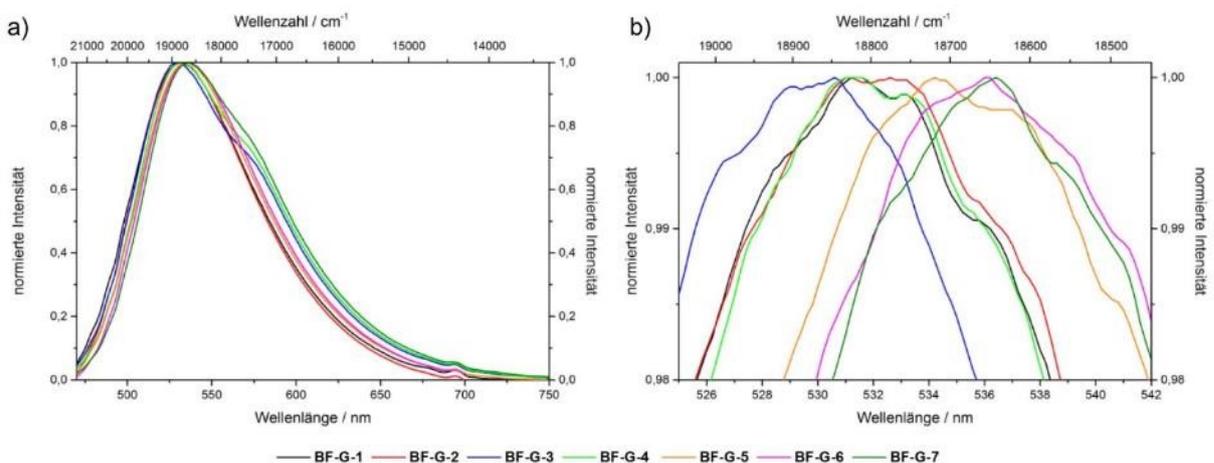


Abbildung 8-17: a) Beladungsabhängige Rotverschiebung der Emission der Benzofurazanhybride im Festkörper und b) vergrößerte Darstellung der Emissionsmaxima (Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 450 \text{ nm}$).

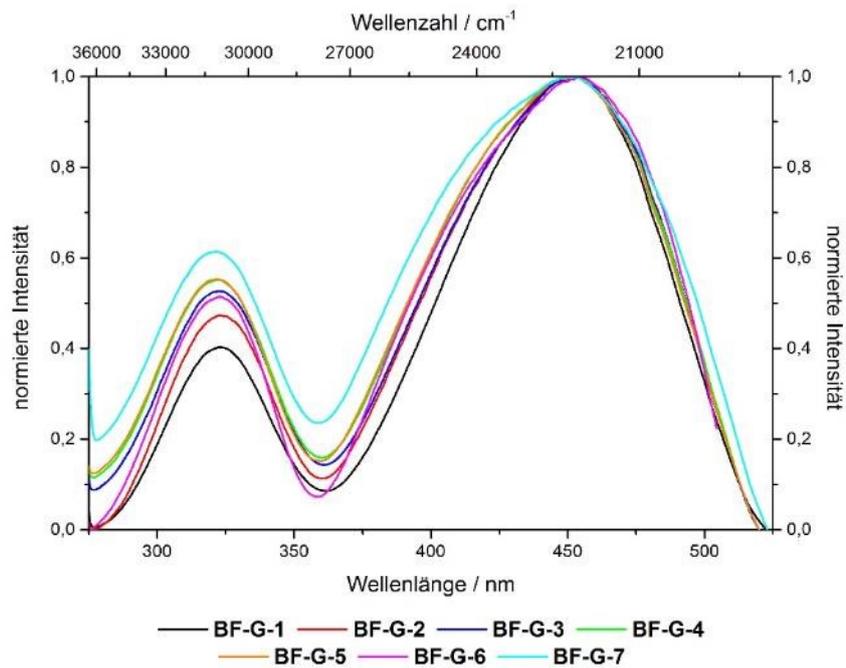


Abbildung 8-18: Normierte Anregungsspektren der Benzofurazanhybride im Festkörper (Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 535 \text{ nm}$).

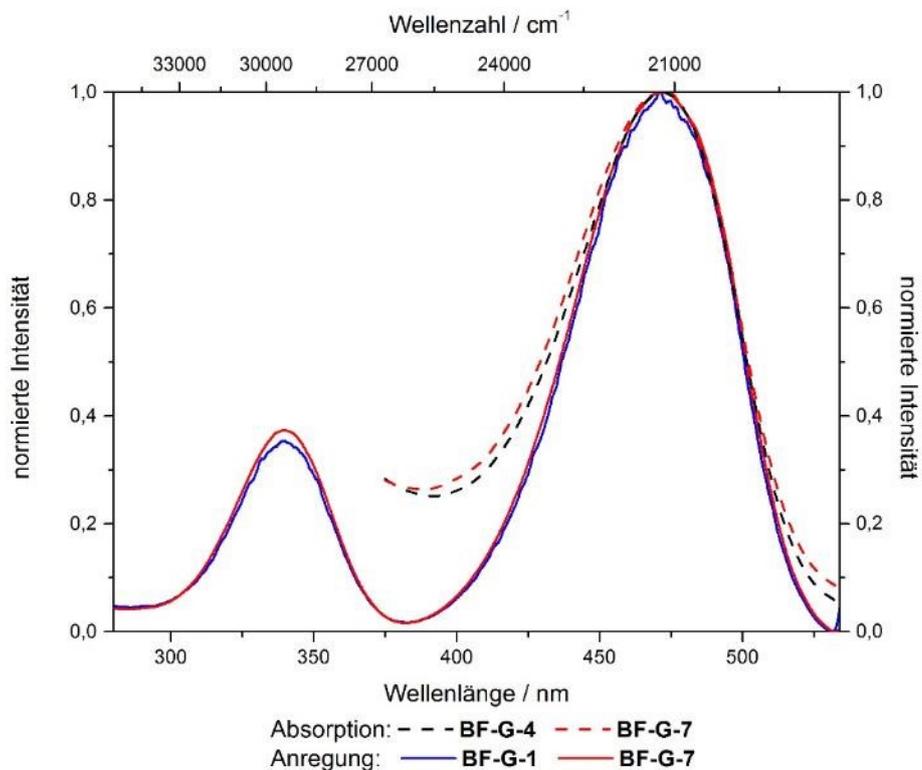


Abbildung 8-19: Vergleich der Absorptions- und Anregungsspektren verschiedener Benzofurazanhybride in DMSO ($c(\text{BF-G-1}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c(\text{BF-G-4}) = 0.3 \text{ g/L}$, $c(\text{BF-G-7}) = 0.12 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 540 \text{ nm}$).

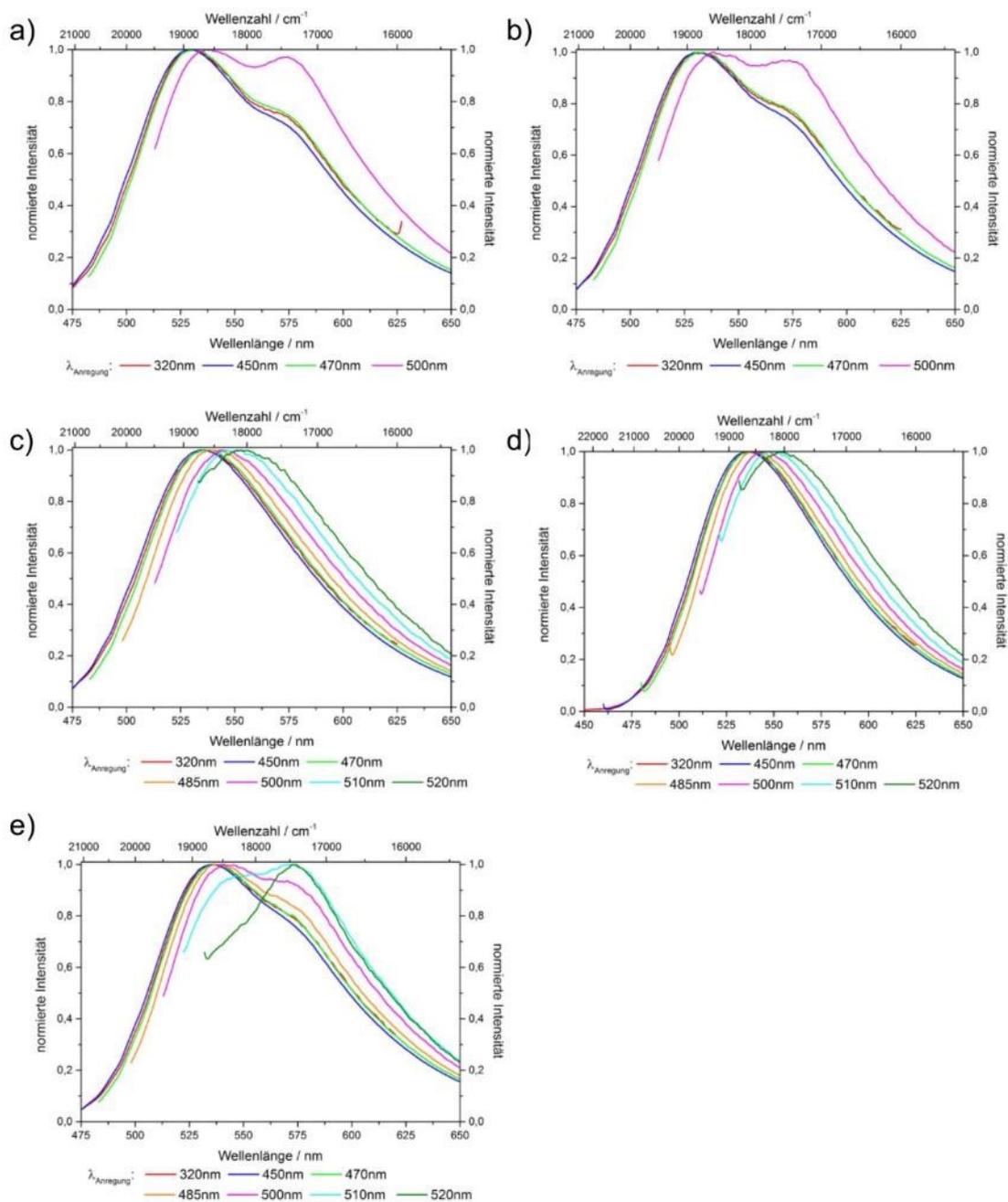


Abbildung 8-20: REES von a) BF-G-3 b) BF-G-4 c) BF-G-5 d) BF-G-6 e) BF-G-7.

8.6. Stickstoffsorptionsmessungen der Nilrothybride

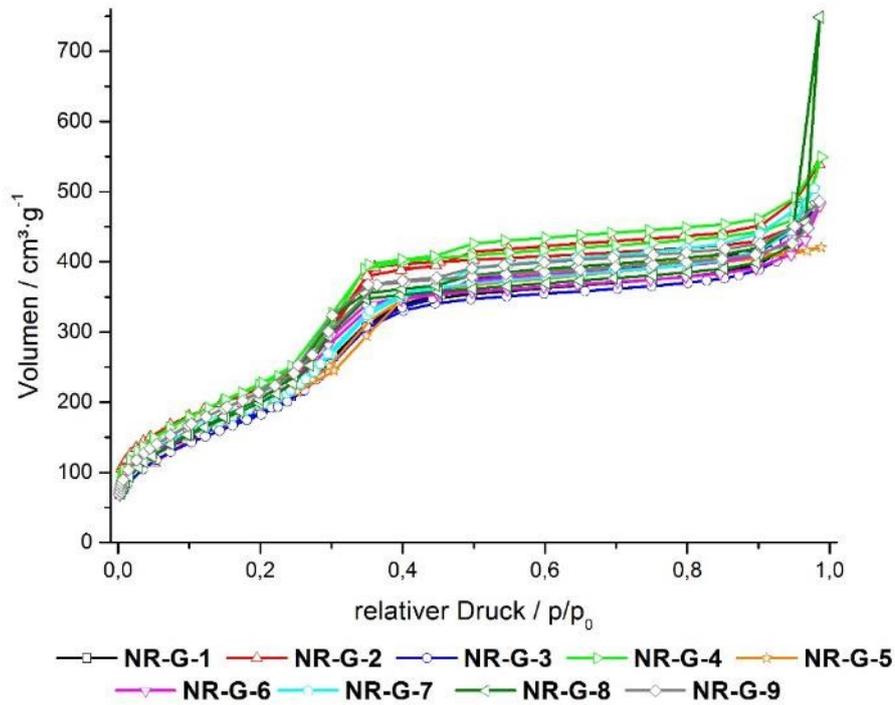


Abbildung 8-21: N_2 -Sorptionsisothermen der gefropften Nilrothybride.

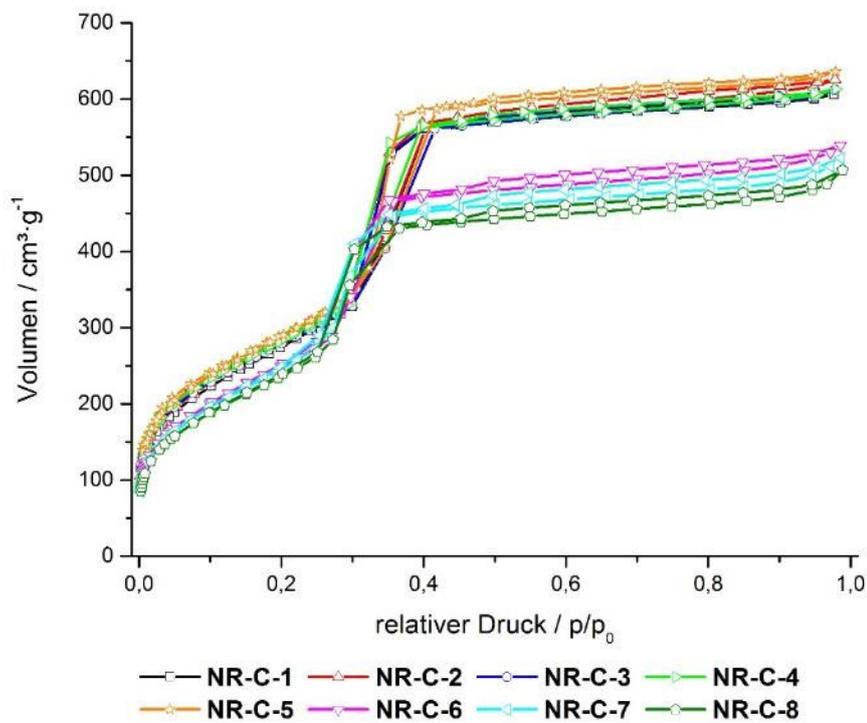


Abbildung 8-22: N_2 -Sorptionsisothermen der kokondensierten Nilrothybride.

8.7. Porenradienverteilungen der Nilrothybride

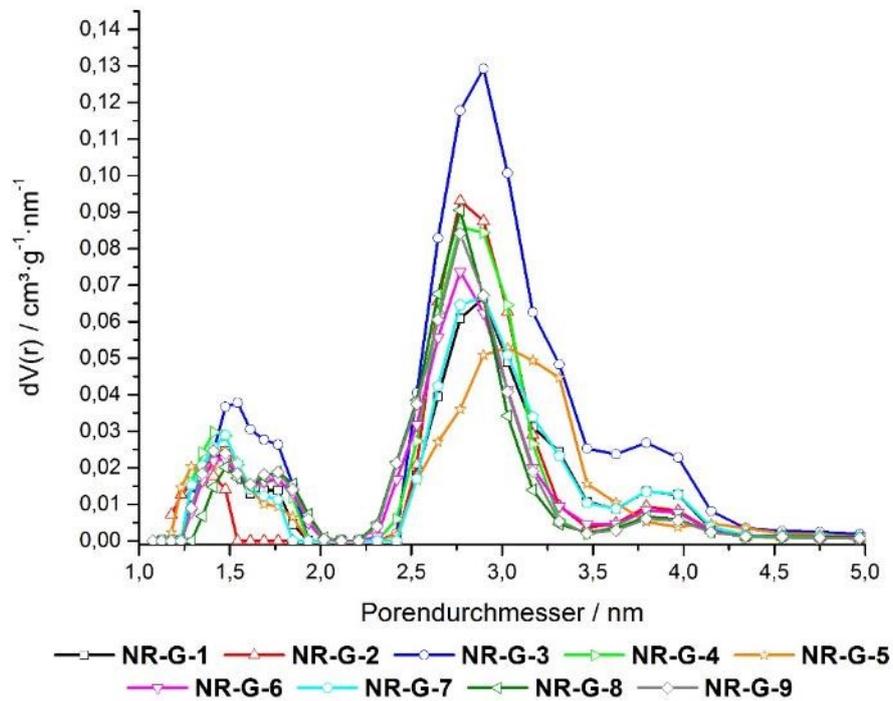


Abbildung 8-23: Porengrößenverteilung der gepropften Nilrothybride.

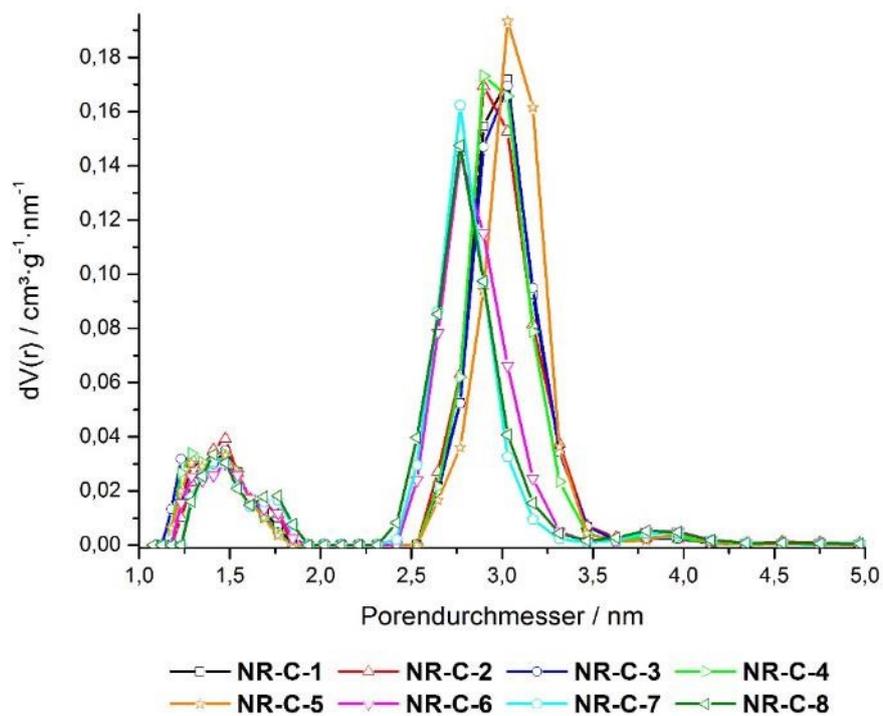


Abbildung 8-24: Porengrößenverteilung der gepropften Nilrothybride.

8.8. TEM-Bilder

8.8.1. TEM-Bild des reinen MCM-41

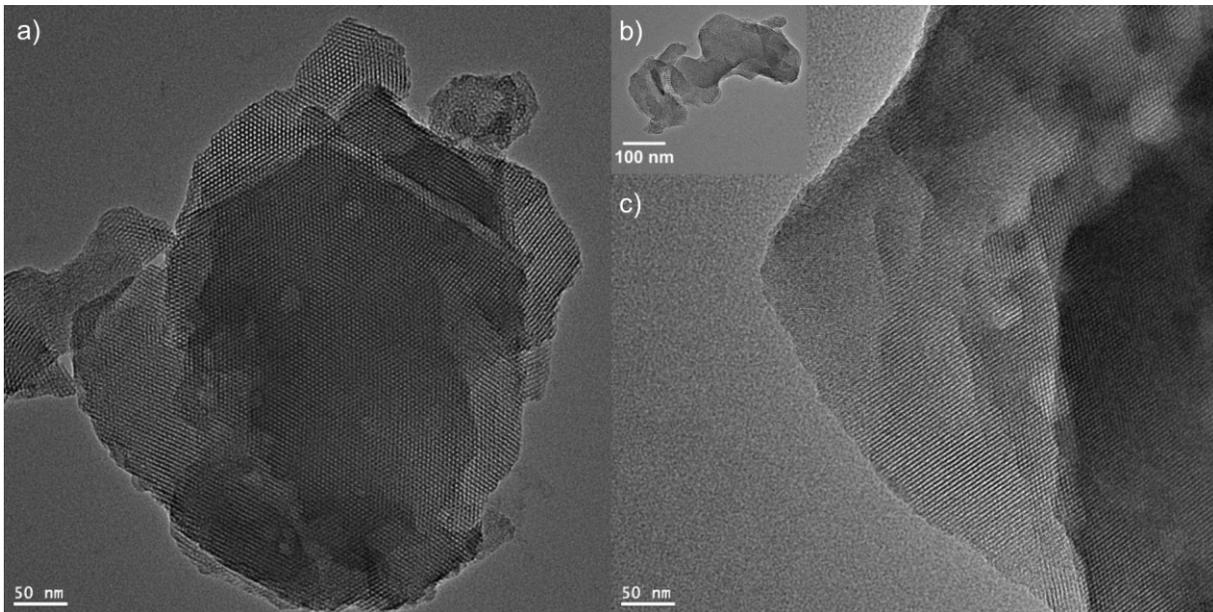


Abbildung 8-25: TEM-Bilder von MCM-41 a) in Richtung der Porenkanäle b) Großaufnahme eines Partikels und c) orthogonal zur Kanalrichtung.

8.8.2. TEM-Bilder der gefropften Nilrothybride

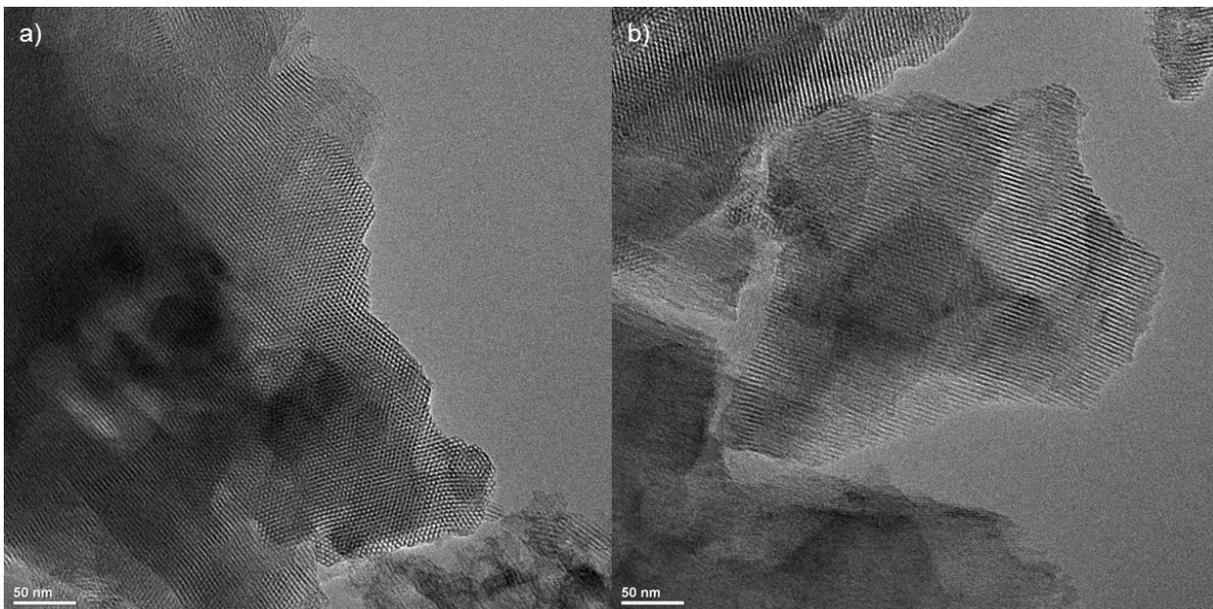


Abbildung 8-26: TEM-Bilder von **NR-G-1** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

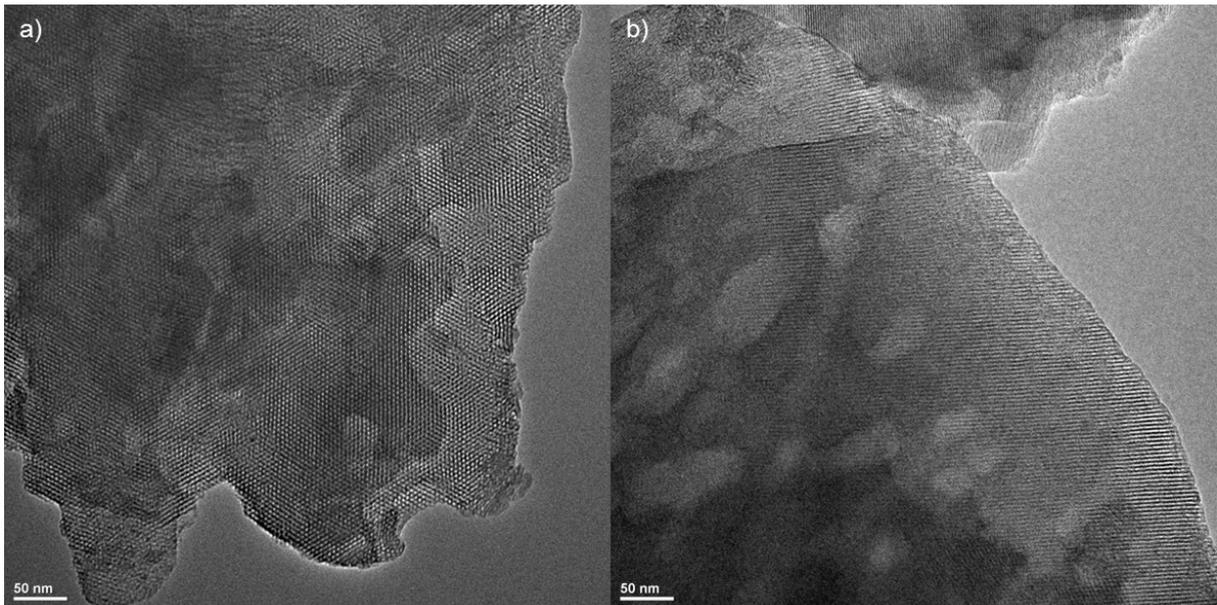


Abbildung 8-27: TEM-Bilder von **NR-G-2** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

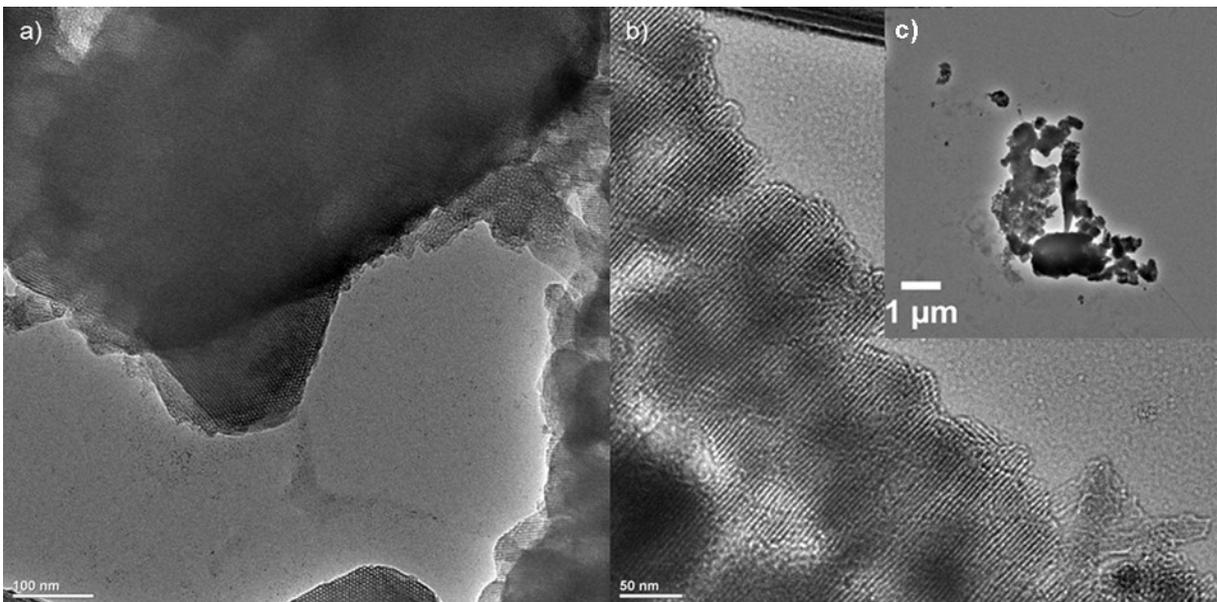


Abbildung 8-28: TEM-Bilder von **NR-G-3** a) in Richtung der Porenkanäle, b) orthogonal zur Kanalrichtung und c) Großaufnahme eines Partikels.

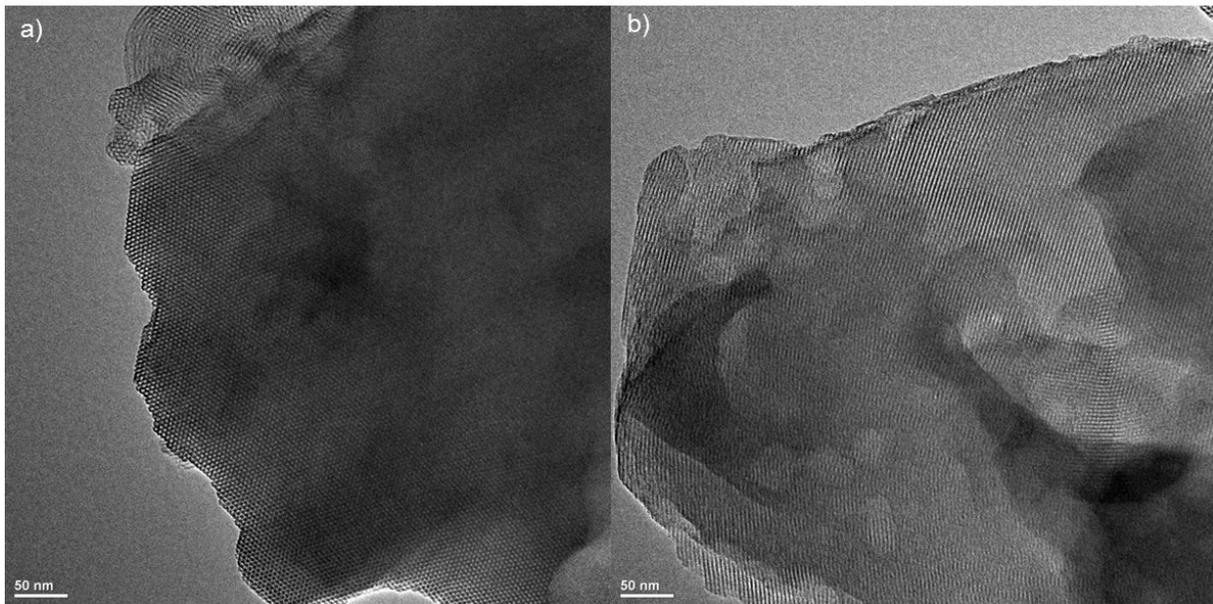


Abbildung 8-29: TEM-Bilder von **NR-G-4** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

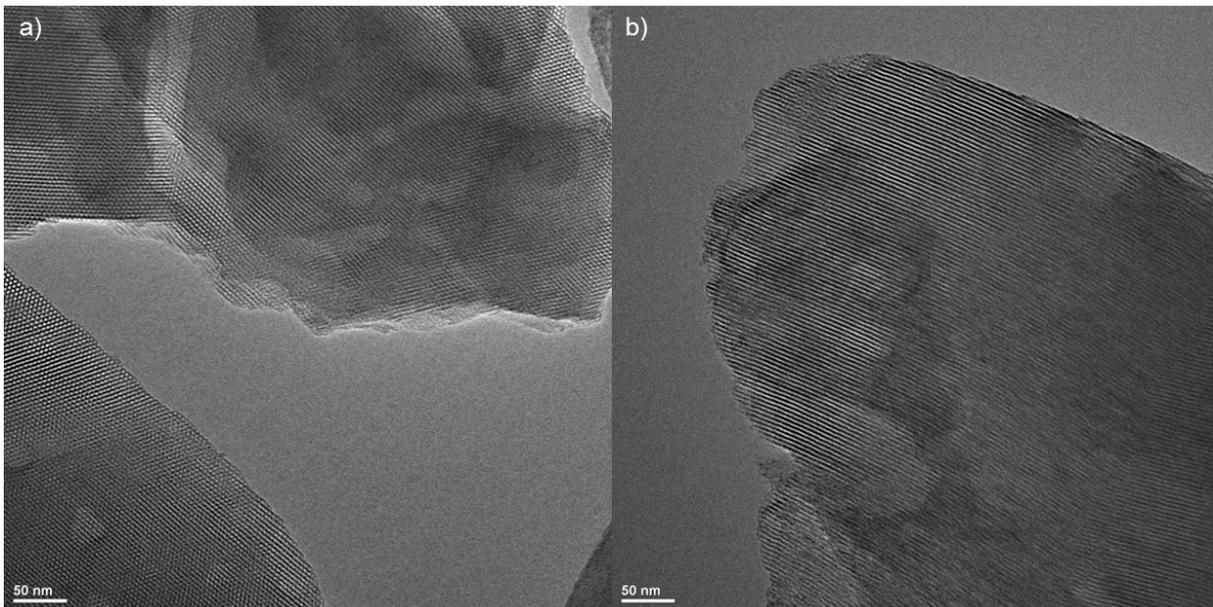


Abbildung 8-30: TEM-Bilder von **NR-G-5** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

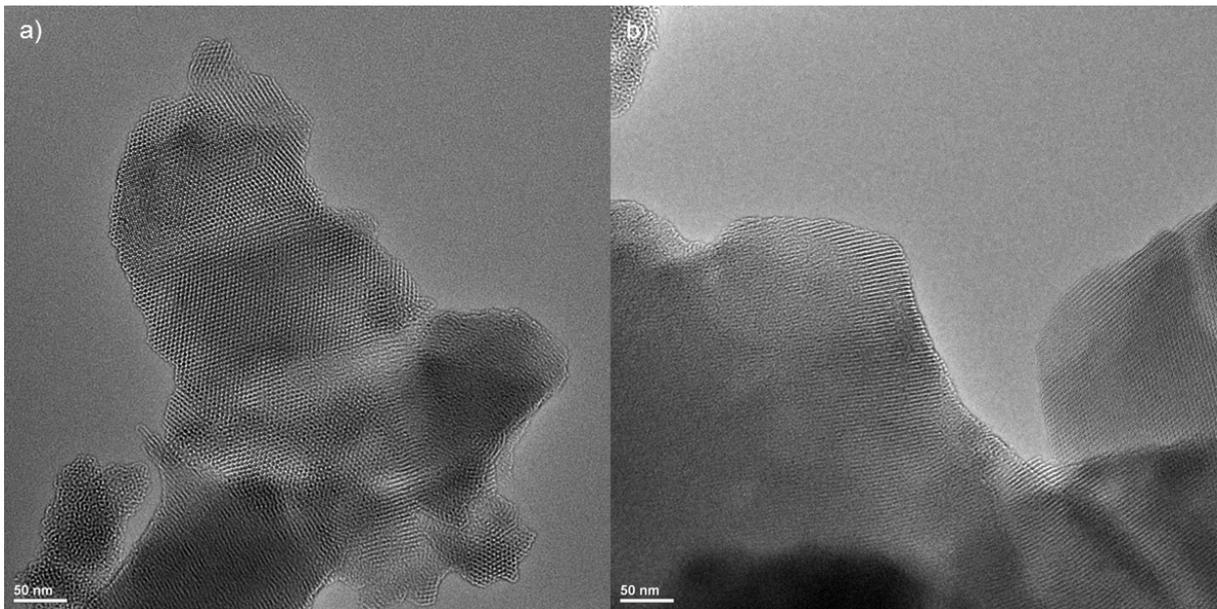


Abbildung 8-31: TEM-Bilder von **NR-G-6** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

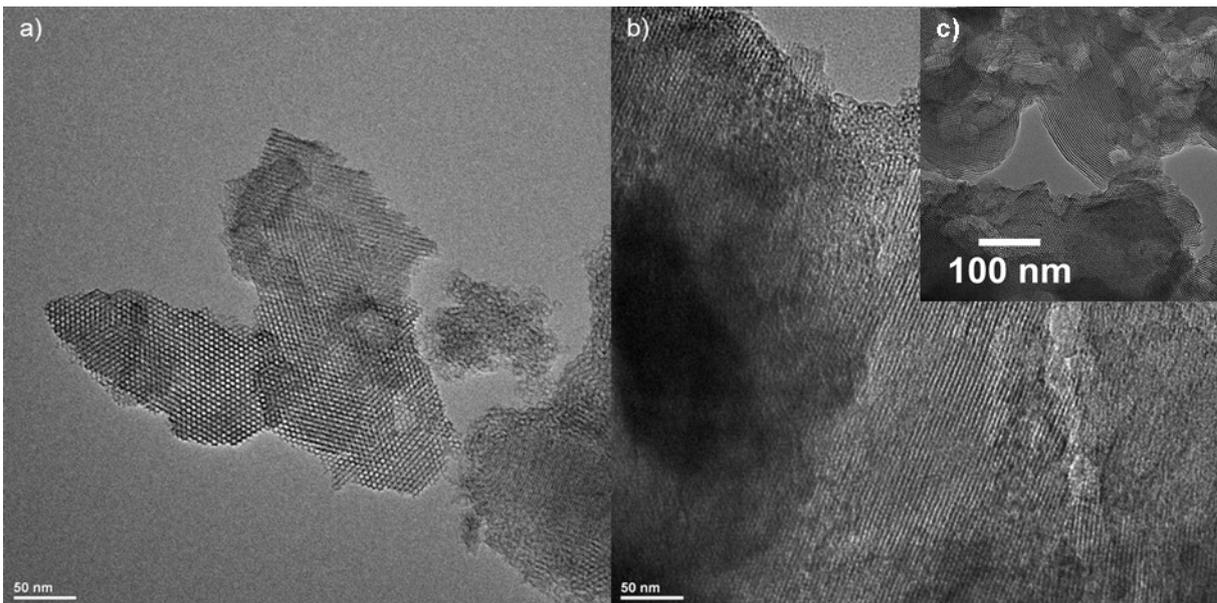


Abbildung 8-32: TEM-Bilder von **NR-G-7** a) in Richtung der Porenkanäle, b) orthogonal zur Kanalrichtung und c) als gemischte Phase.

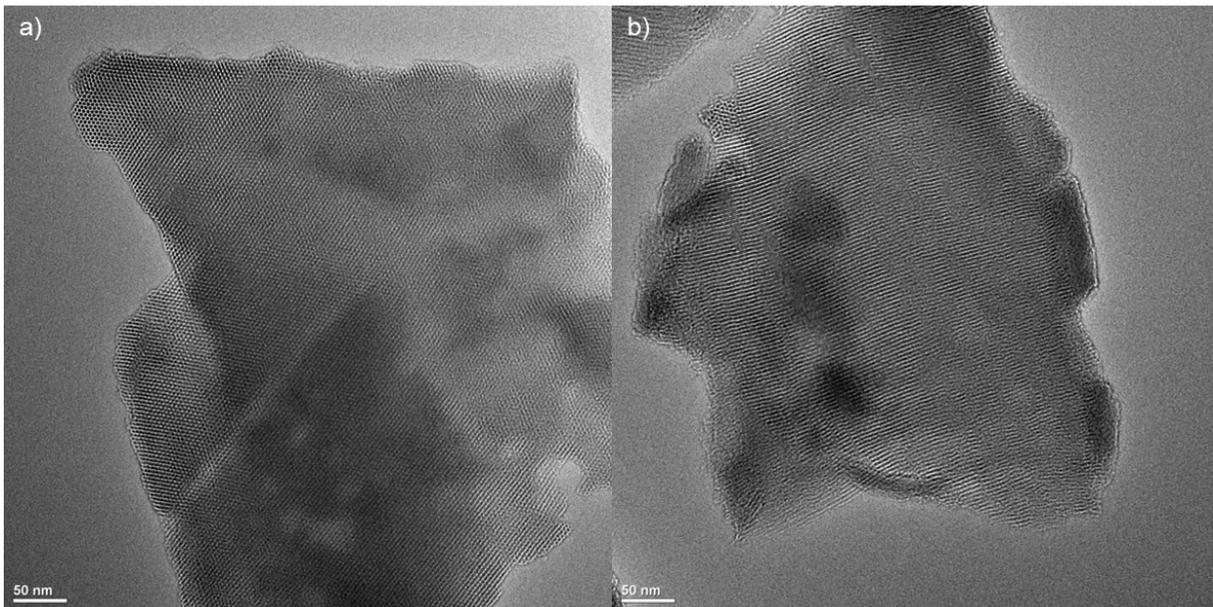


Abbildung 8-33: TEM-Bilder von **NR-G-8** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

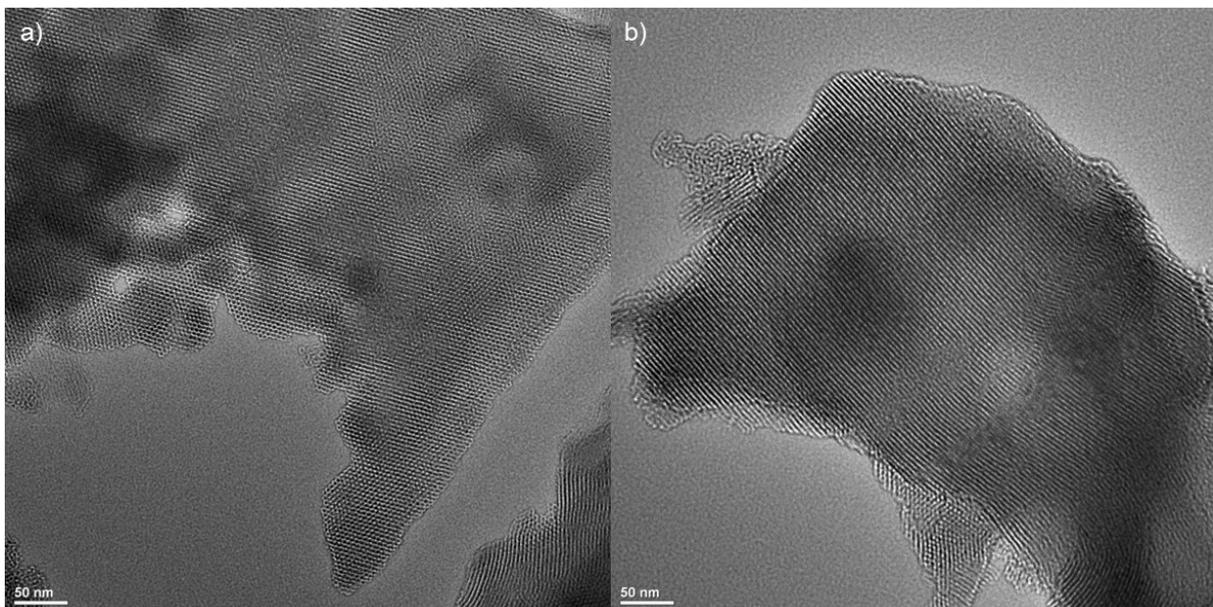


Abbildung 8-34: TEM-Bilder von **NR-G-9** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

8.8.3. TEM-Bilder der cokondensierten Nilrothybride

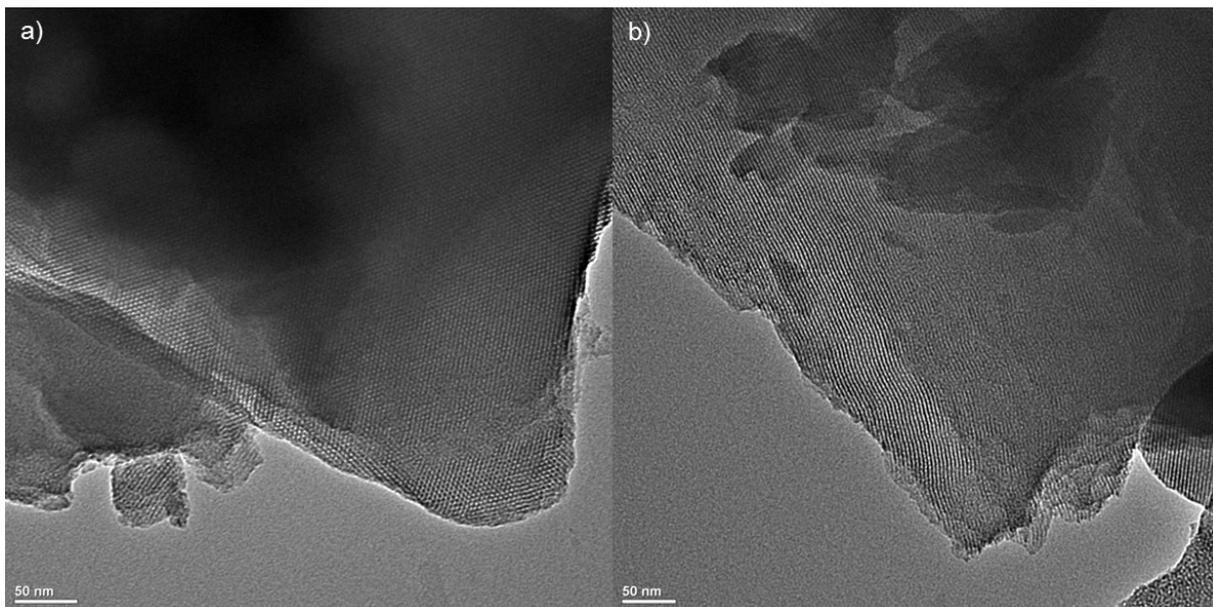


Abbildung 8-35: TEM-Bilder von **NR-C-1** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

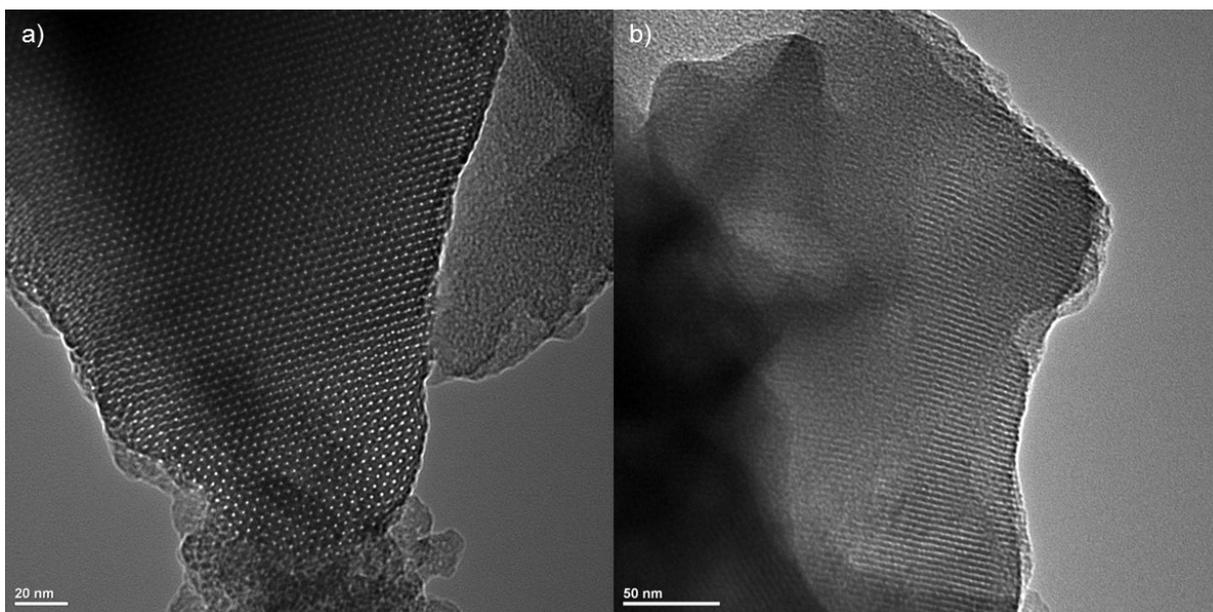


Abbildung 8-36: TEM-Bilder von **NR-C-2** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

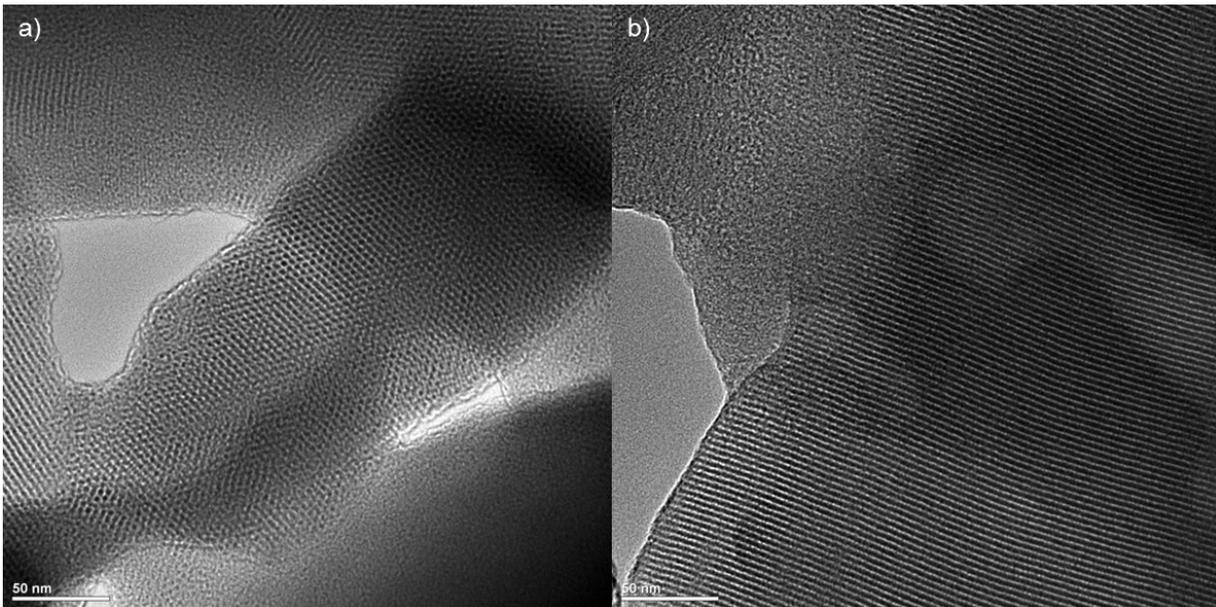


Abbildung 8-37: TEM-Bilder von **NR-C-3** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

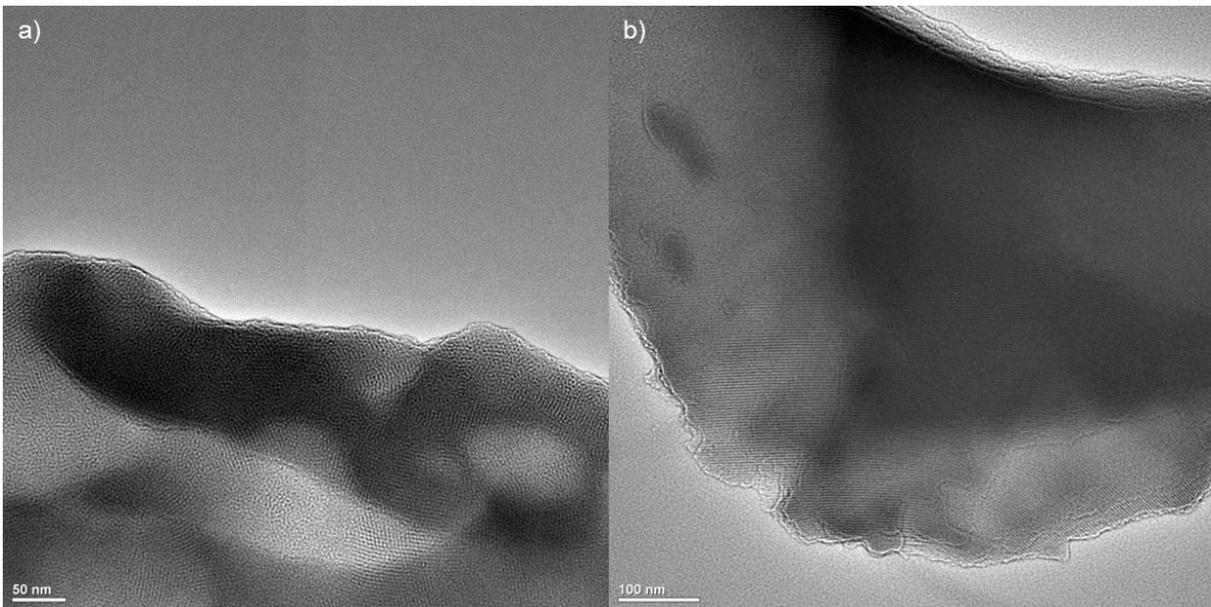


Abbildung 8-38: TEM-Bilder von **NR-C-4** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

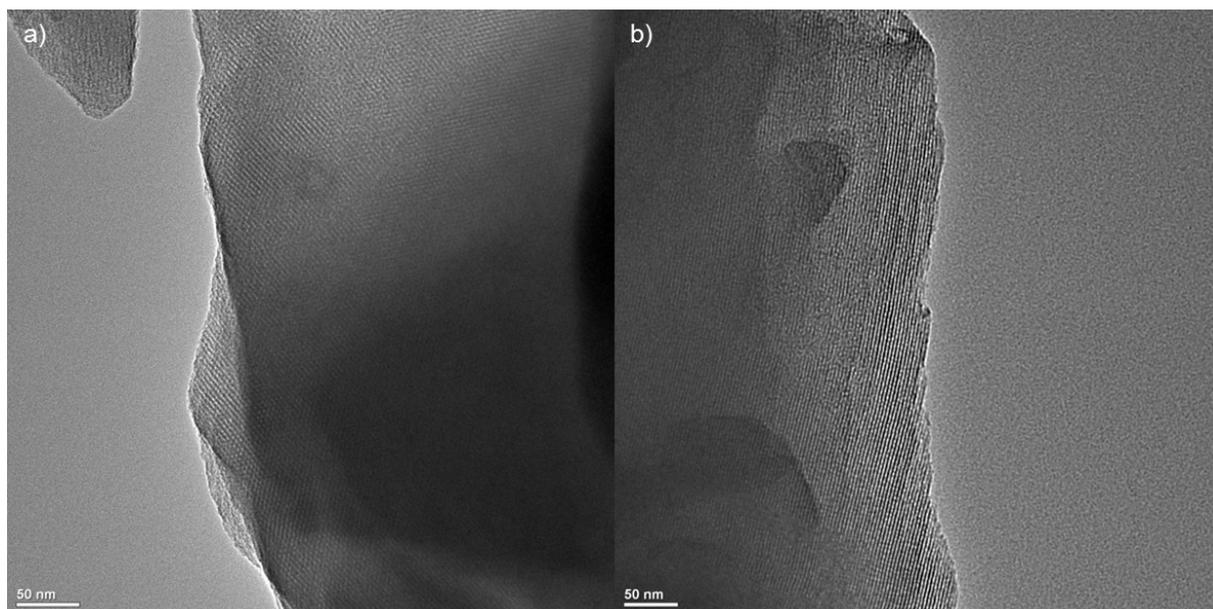


Abbildung 8-39: TEM-Bilder von **NR-C-5** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

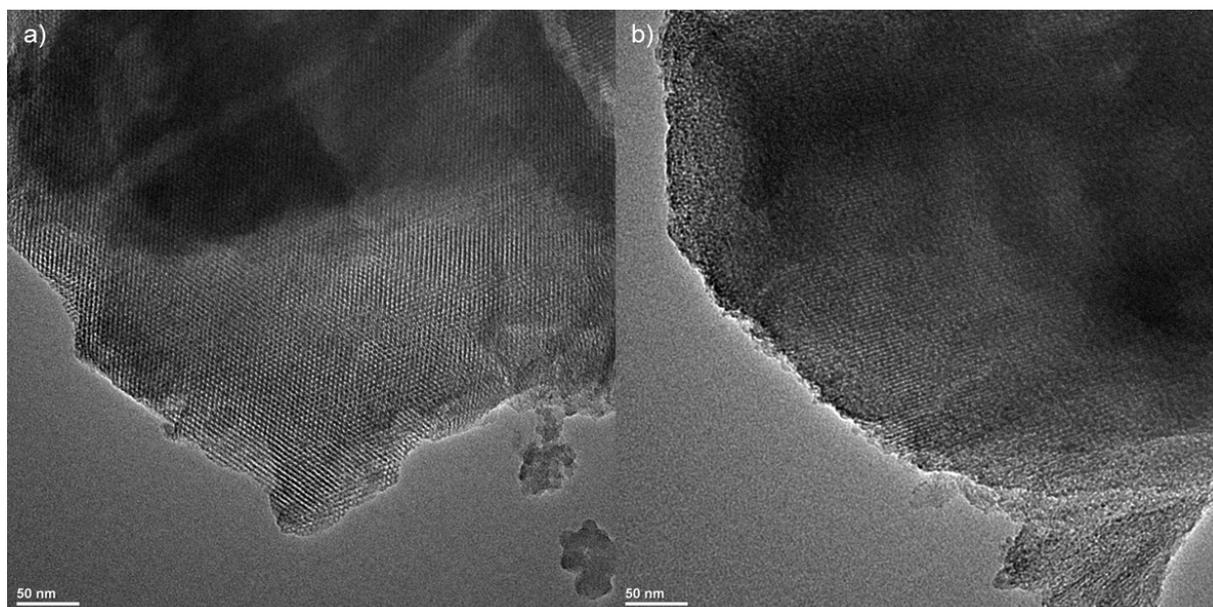


Abbildung 8-40: TEM-Bilder von **NR-C-6** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

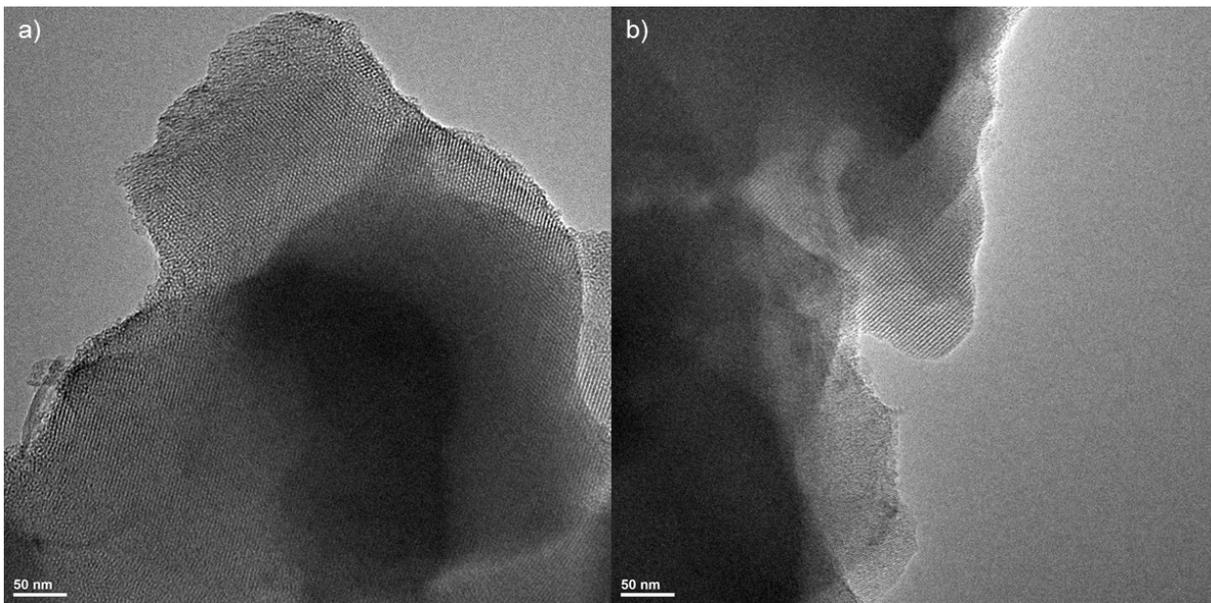


Abbildung 8-41: TEM-Bilder von **NR-C-7** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

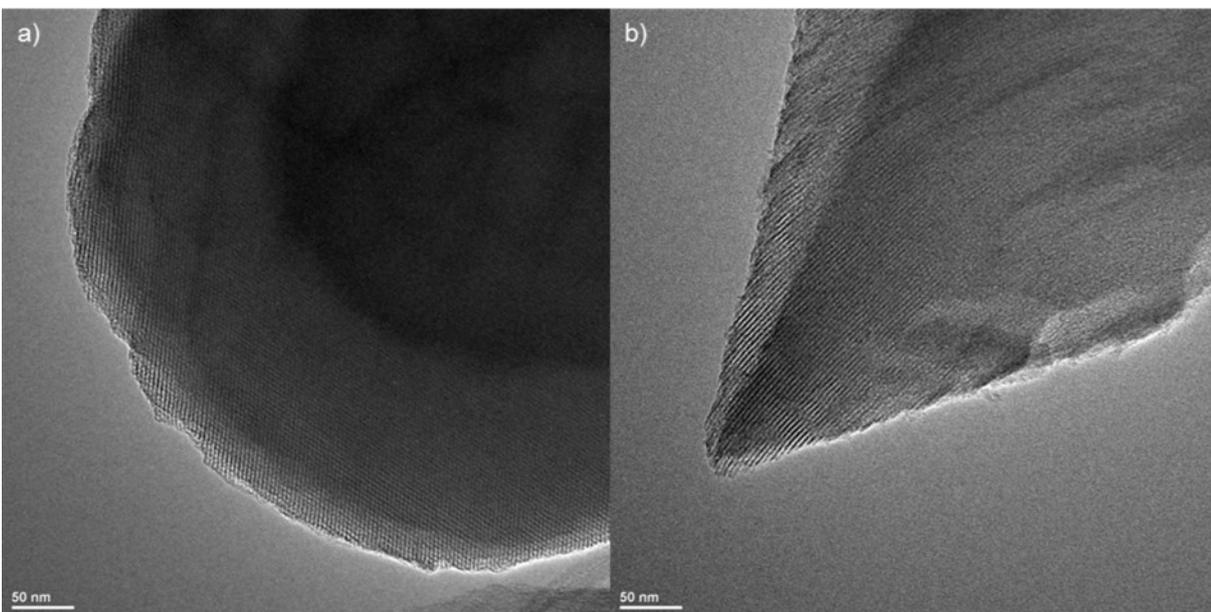


Abbildung 8-42: TEM-Bilder von **NR-C-8** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

8.8.4. TEM-Bilder der gepfropften Perylenhybride

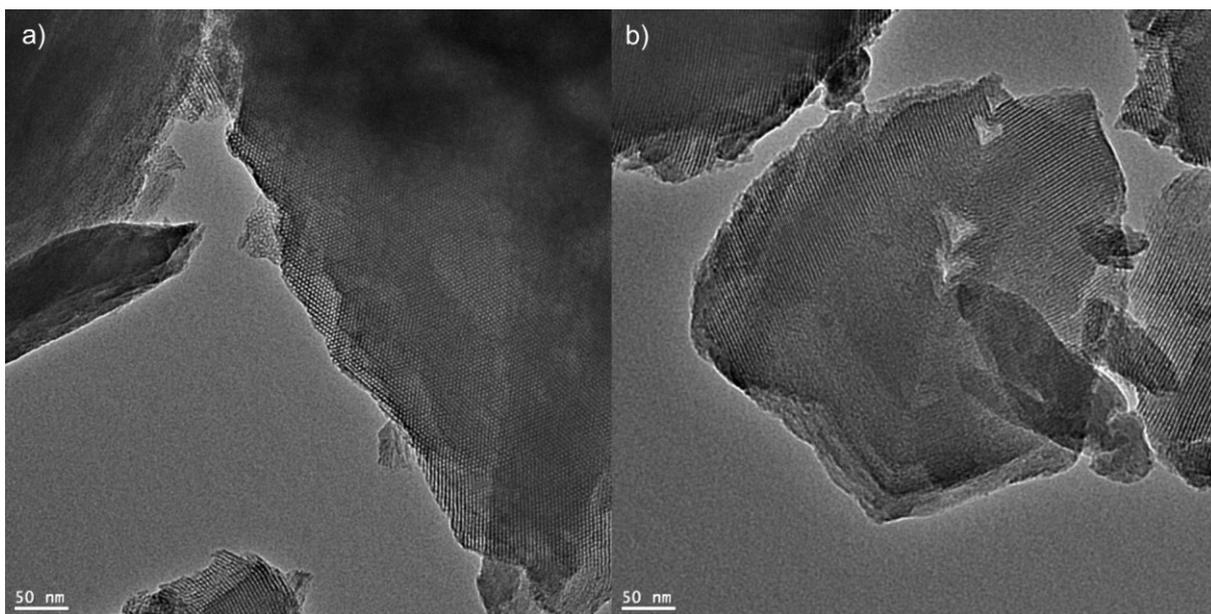


Abbildung 8-43: TEM-Bilder von **Per-G-1** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

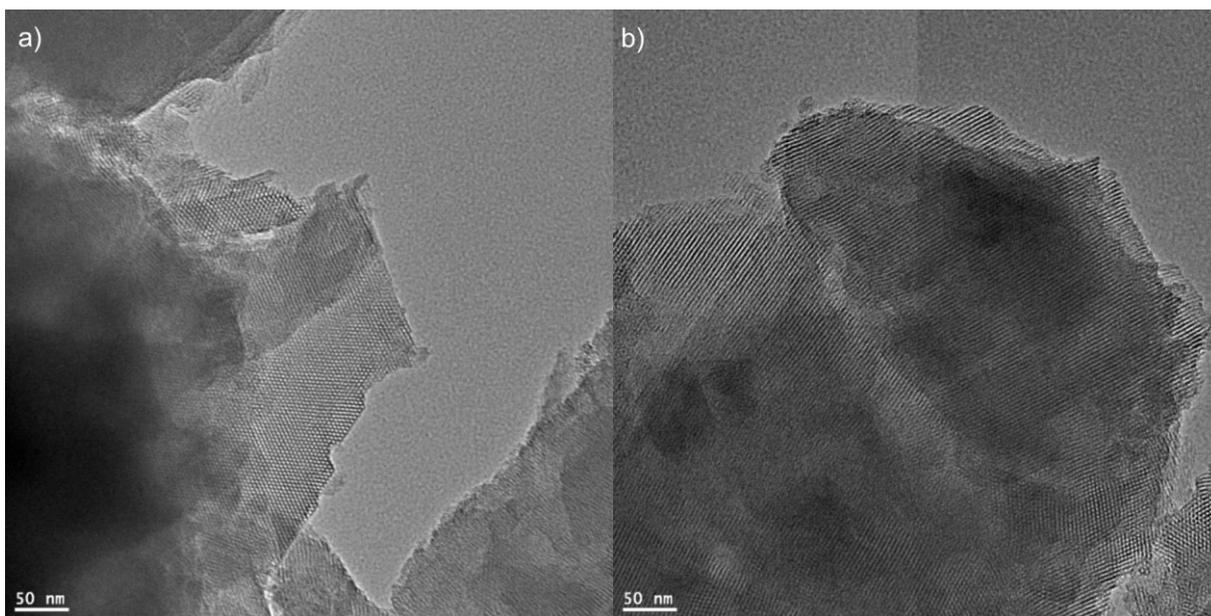


Abbildung 8-44: TEM-Bilder von **Per-G-2** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

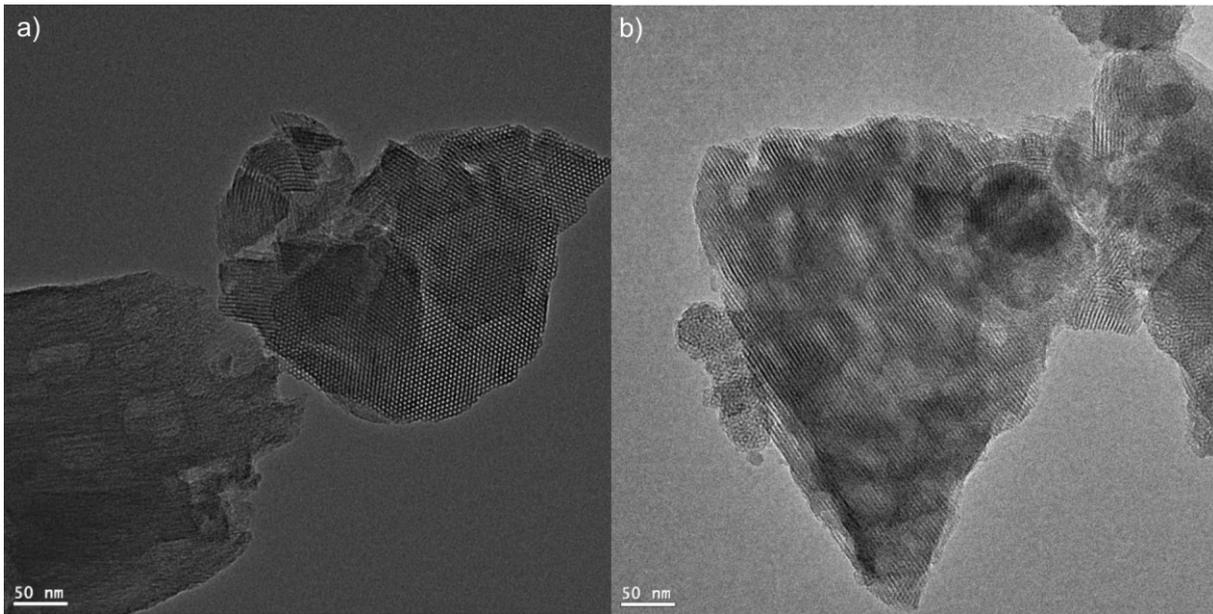


Abbildung 8-45: TEM-Bilder von **Per-G-3** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

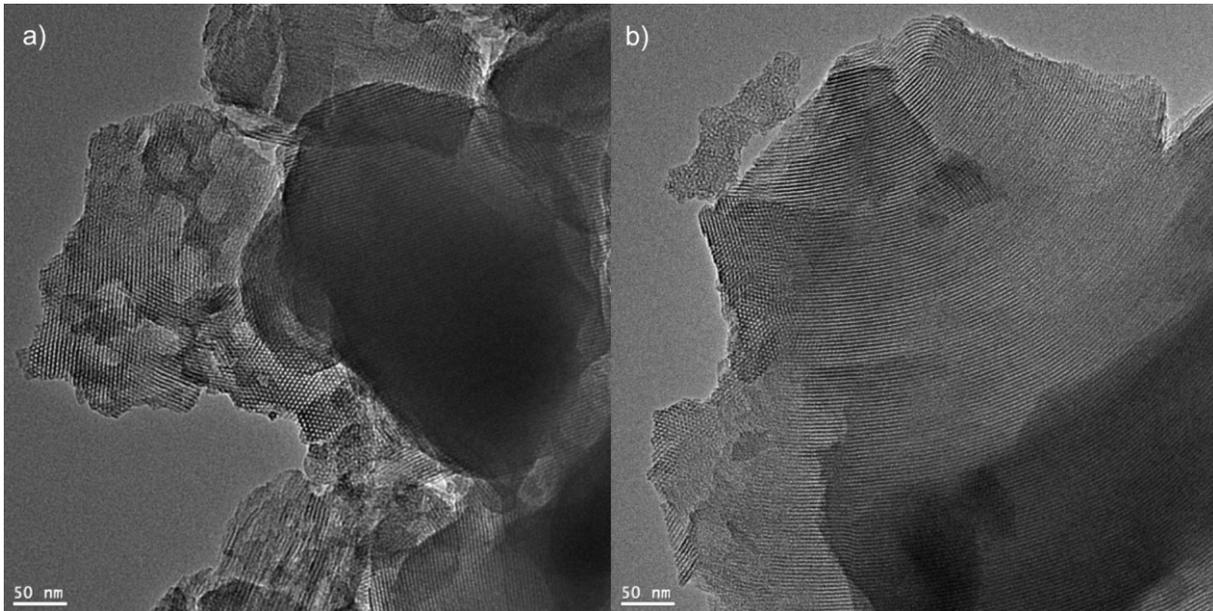


Abbildung 8-46: TEM-Bilder von **Per-G-4** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

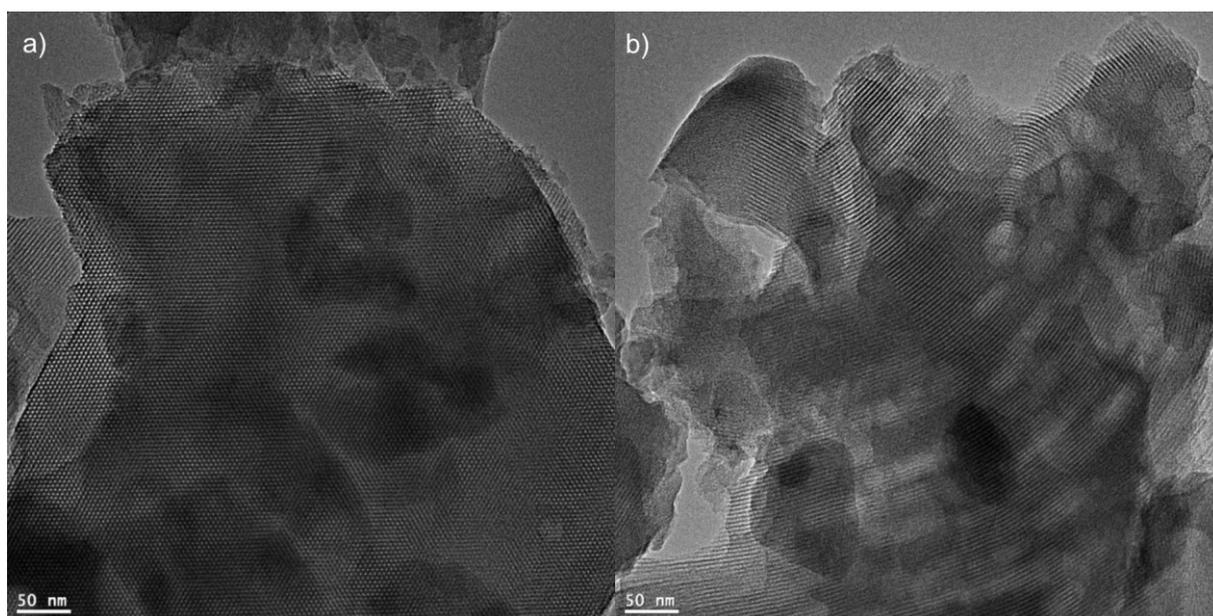


Abbildung 8-47: TEM-Bilder von **Per-G-5** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

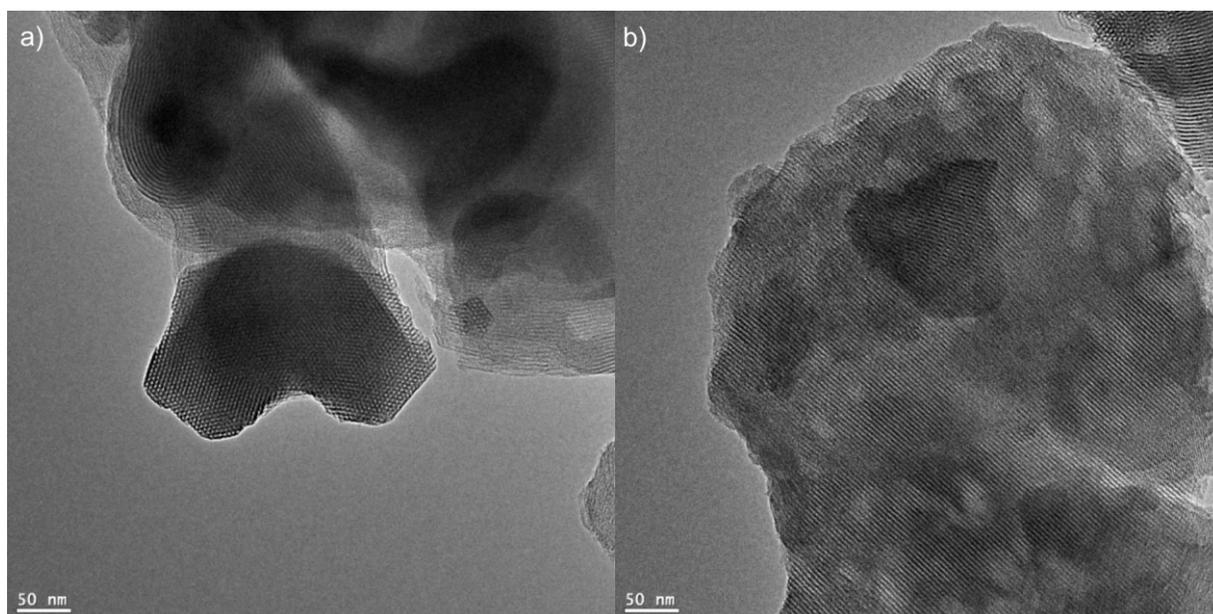


Abbildung 8-48: TEM-Bilder von **Per-G-6** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

8.8.5. TEM-Bilder der gefrorenen Benzofurazanhybride

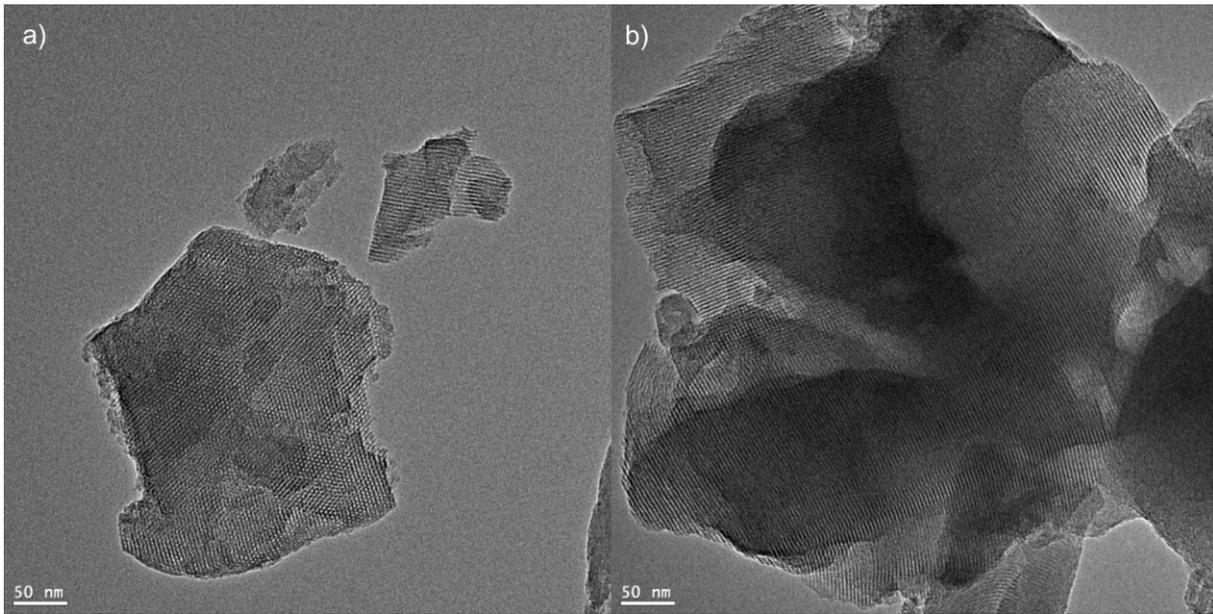


Abbildung 8-49: TEM-Bilder von **BF-G-1** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

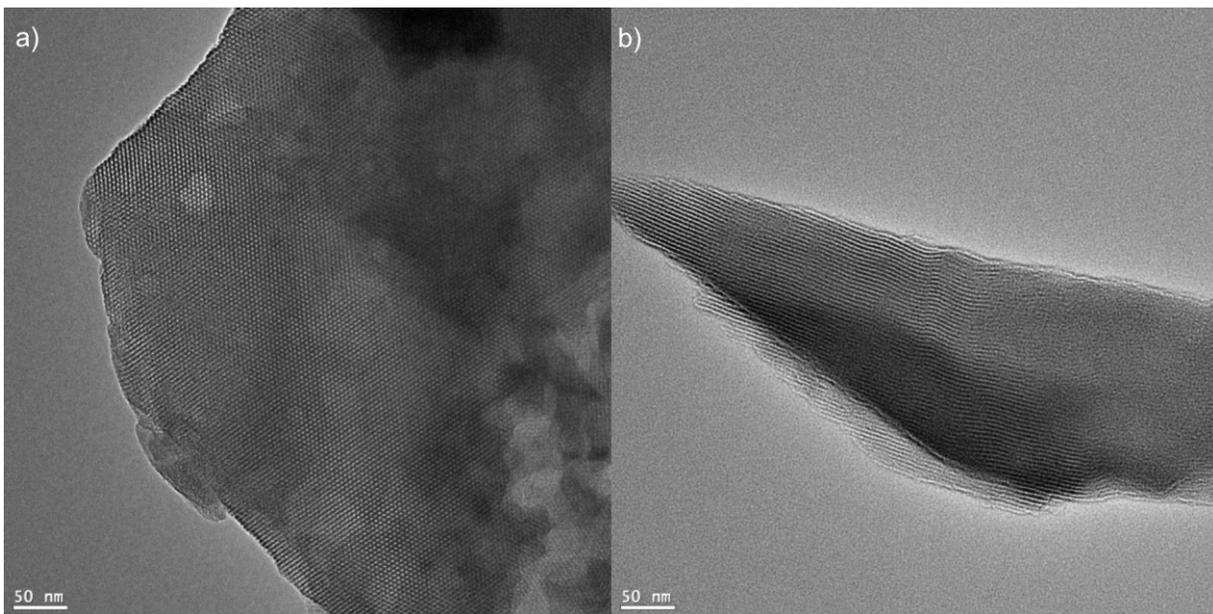


Abbildung 8-50: TEM-Bilder von **BF-G-2** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

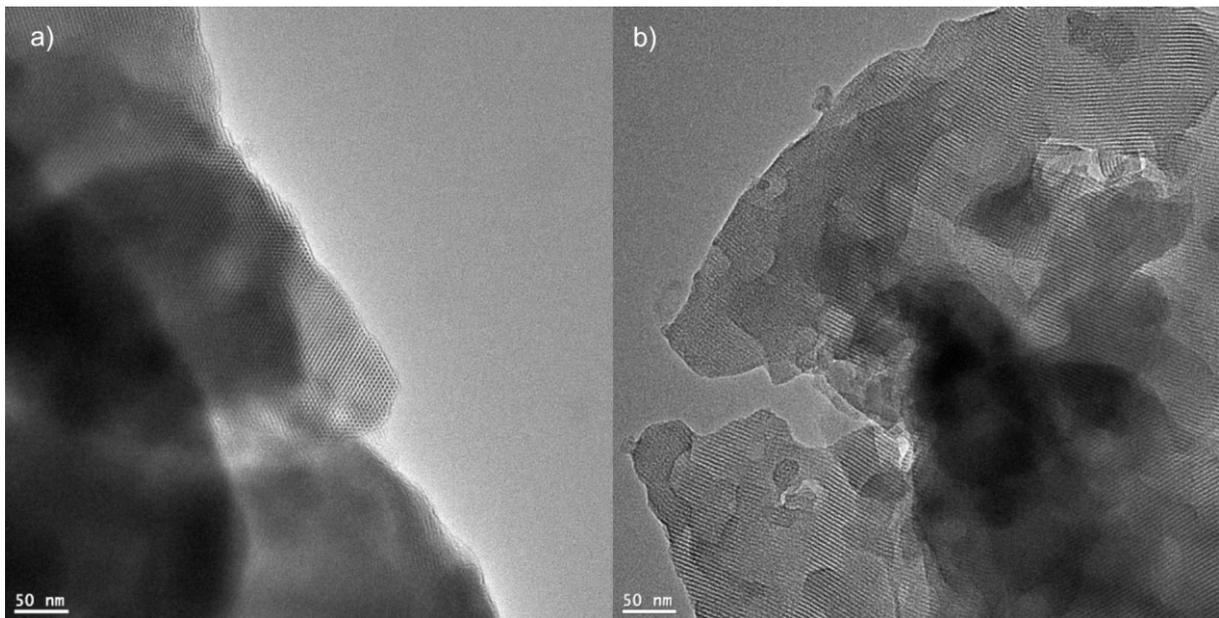


Abbildung 8-51: TEM-Bilder von **BF-G-3** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

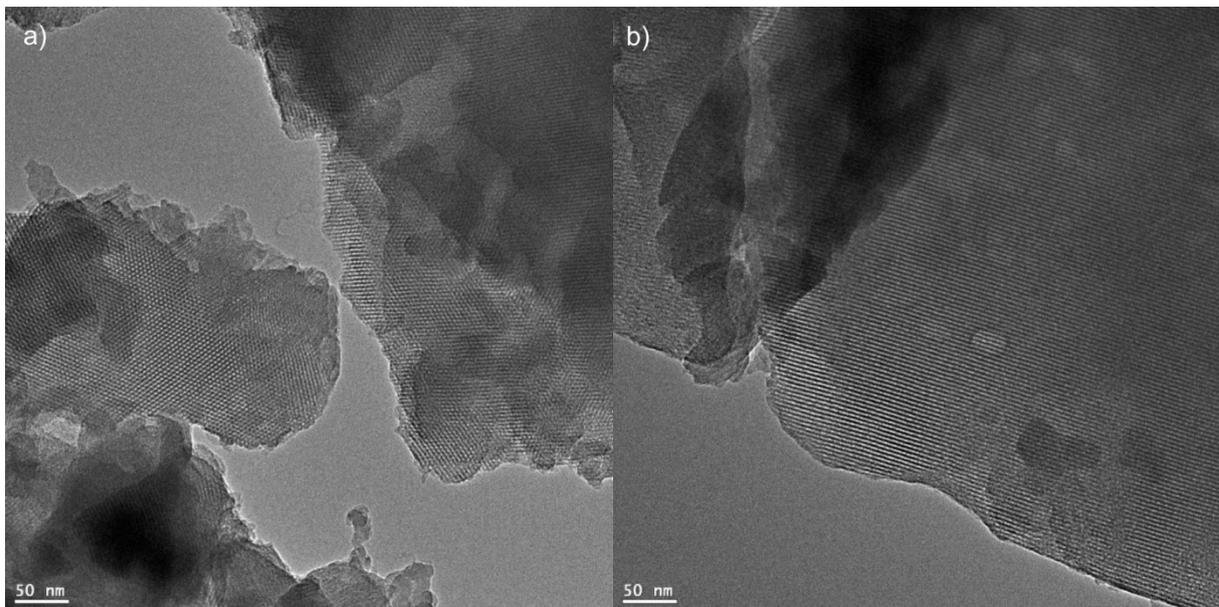


Abbildung 8-52: TEM-Bilder von **BF-G-4** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

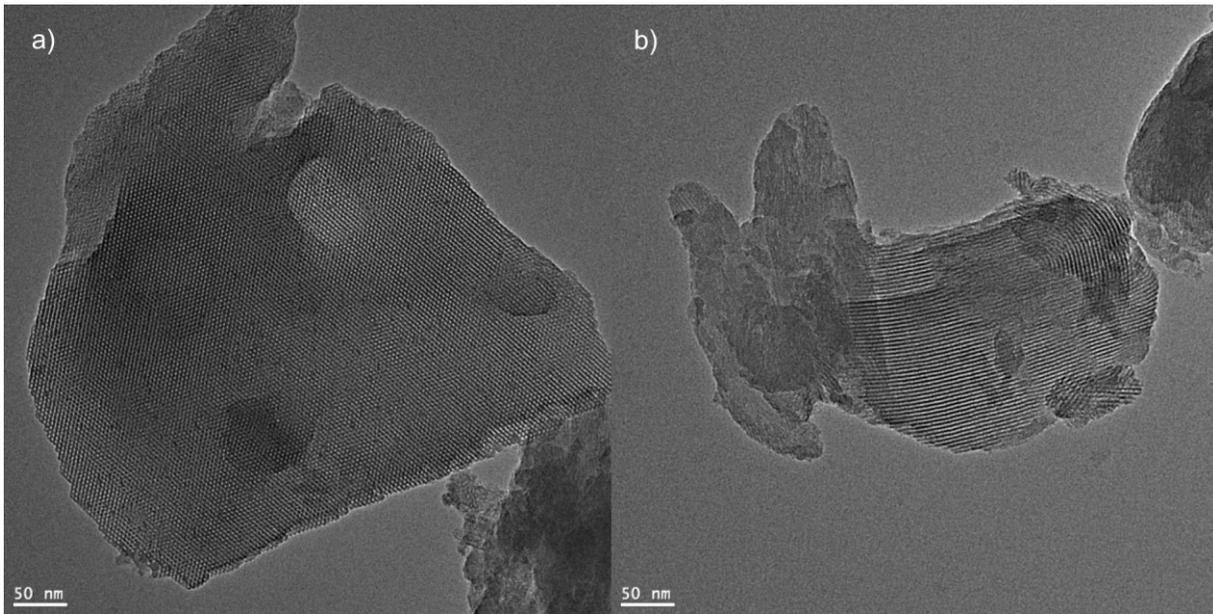


Abbildung 8-53: TEM-Bilder von **BF-G-5** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

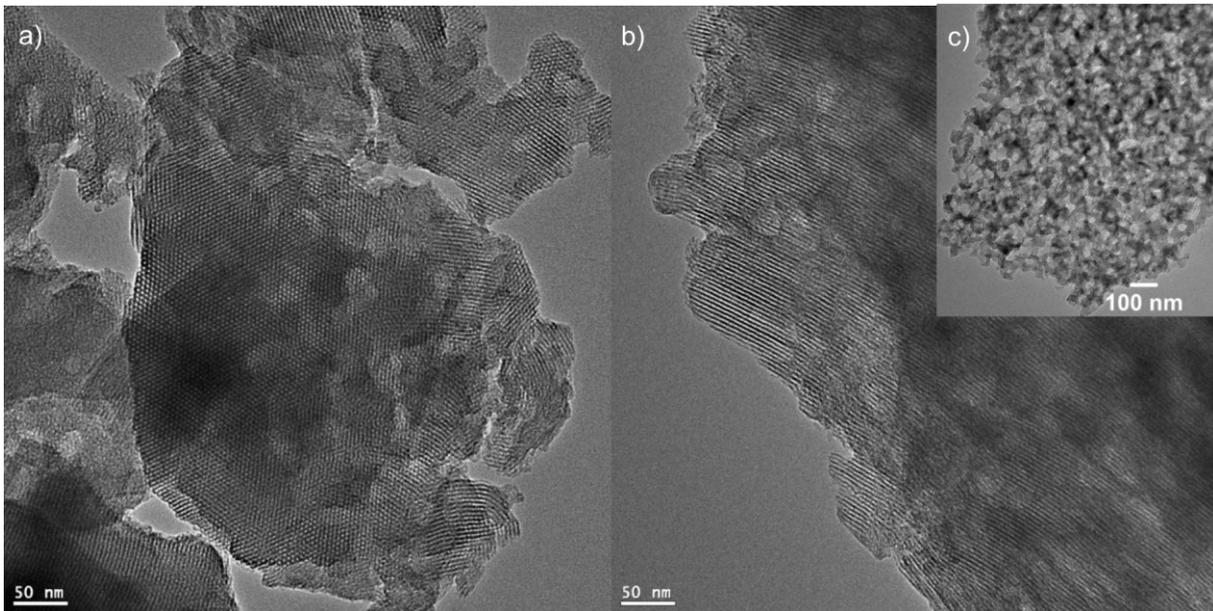


Abbildung 8-54: TEM-Bilder von **BF-G-6** a) in Richtung der Porenkanäle b) orthogonal zur Kanalrichtung und c) als gemischte Phase.

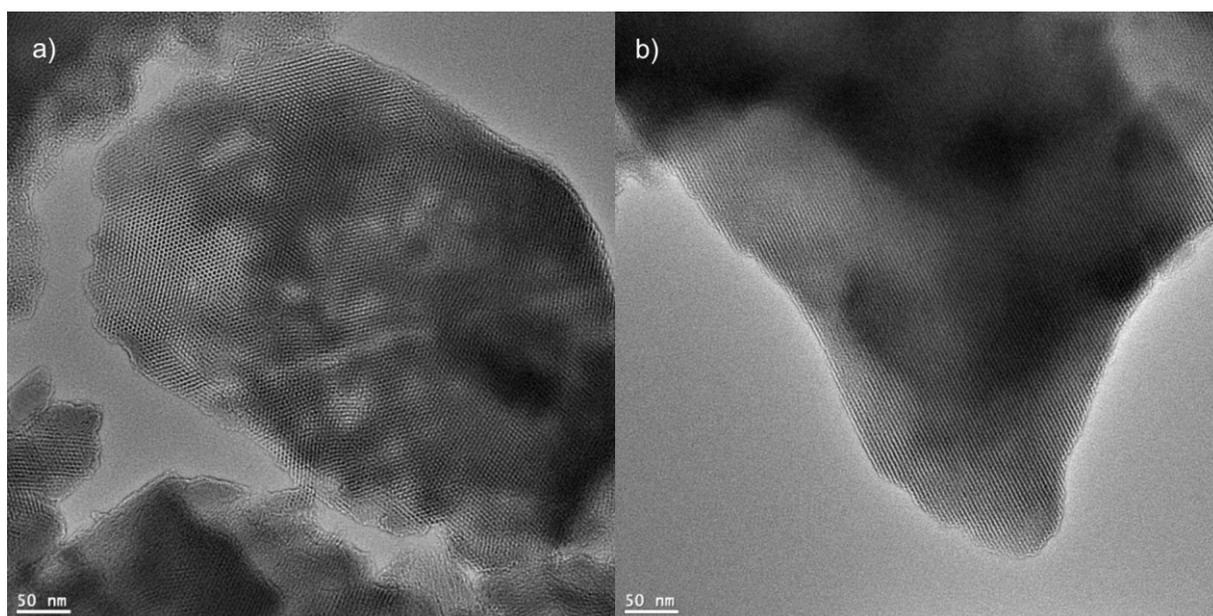


Abbildung 8-55: TEM-Bilder von **BF-G-7** a) in Richtung der Porenkanäle und b) orthogonal zur Kanalrichtung.

8.9. Analyse der Farbstoffverteilung

8.9.1. Fluoreszenzlöschung

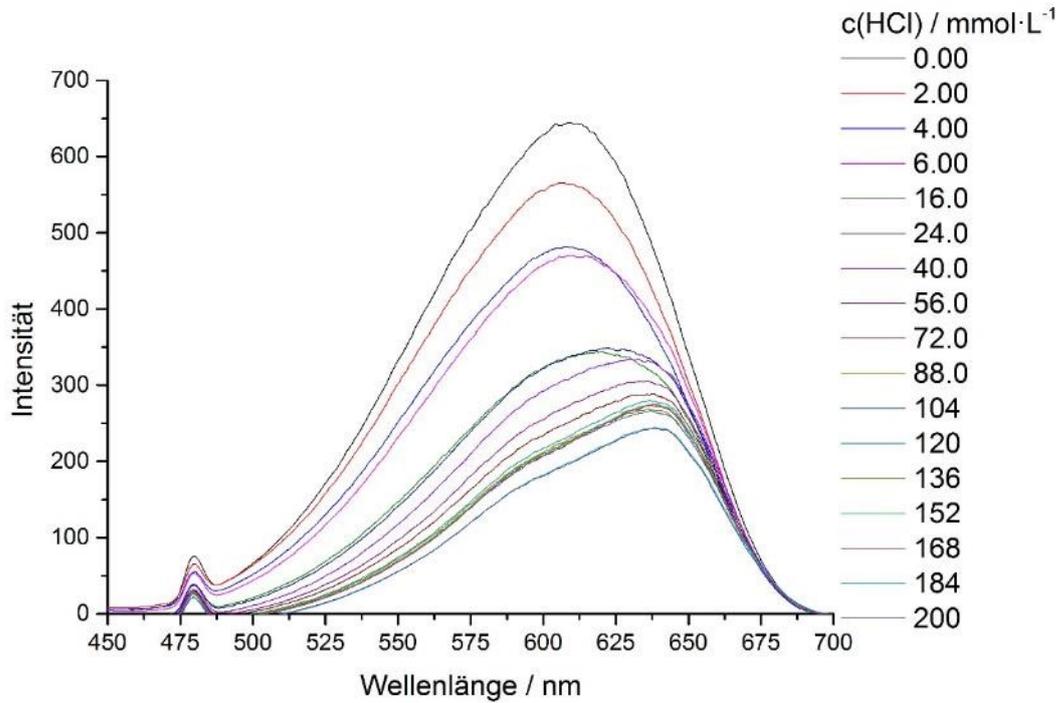


Abbildung 8-56: Fluoreszenzlöschung der Anregung von **NR-G-2** mit HCl als Suspension in Wasser ($c(\text{NR-G-2}) = 1.0 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 720 \text{ nm}$).

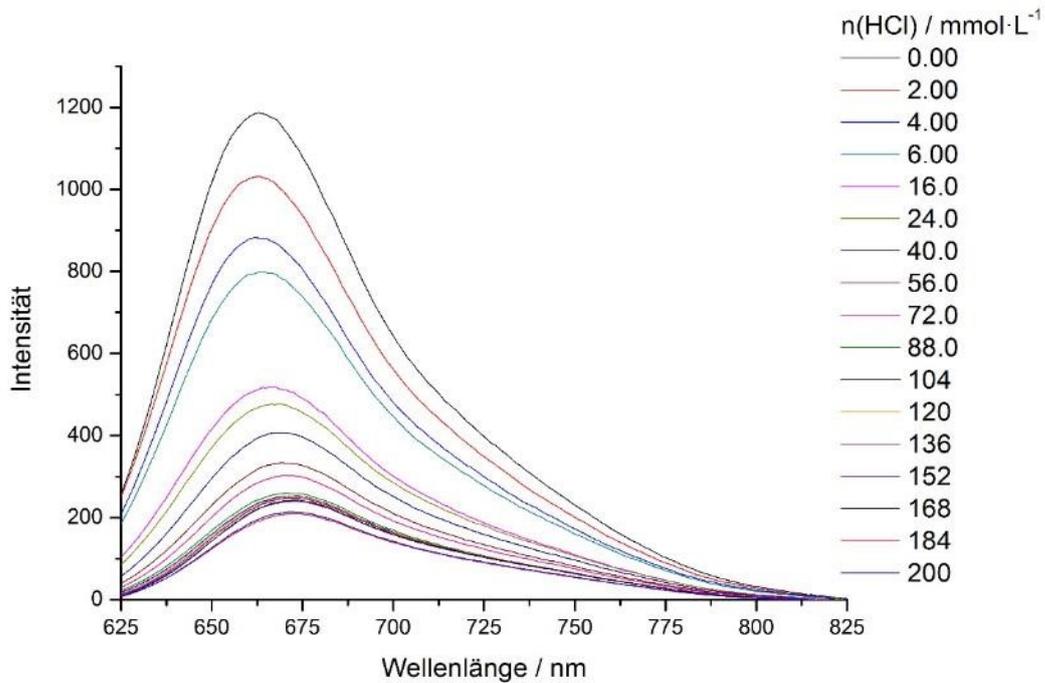


Abbildung 8-57: Fluoreszenzlöschung der Emission von **NR-G-2** mit HCl als Suspension in Wasser ($c(\text{NR-G-2}) = 1.0 \text{ g/L}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 570 \text{ nm}$).

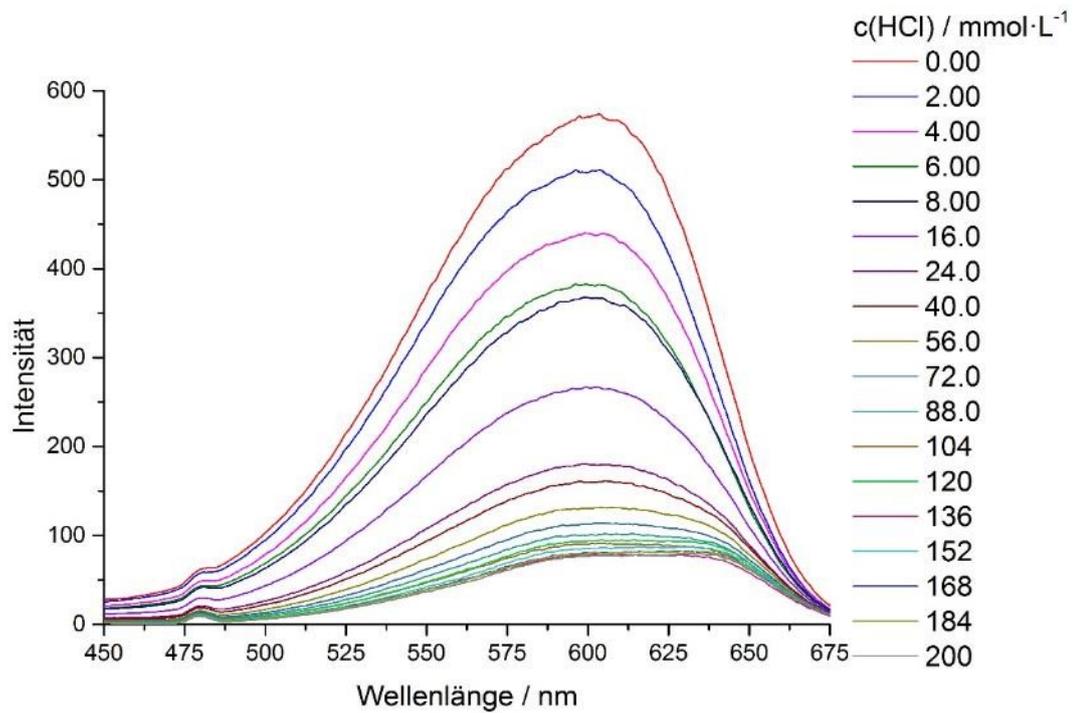


Abbildung 8-58: Fluoreszenzlöschung der Anregung von **NR-C-5** mit HCl als Suspension in Wasser ($c(\text{NR-C-5}) = 1.0 \text{ g/L}$, Anregung: $\lambda_{\text{Emission}} = 720 \text{ nm}$).

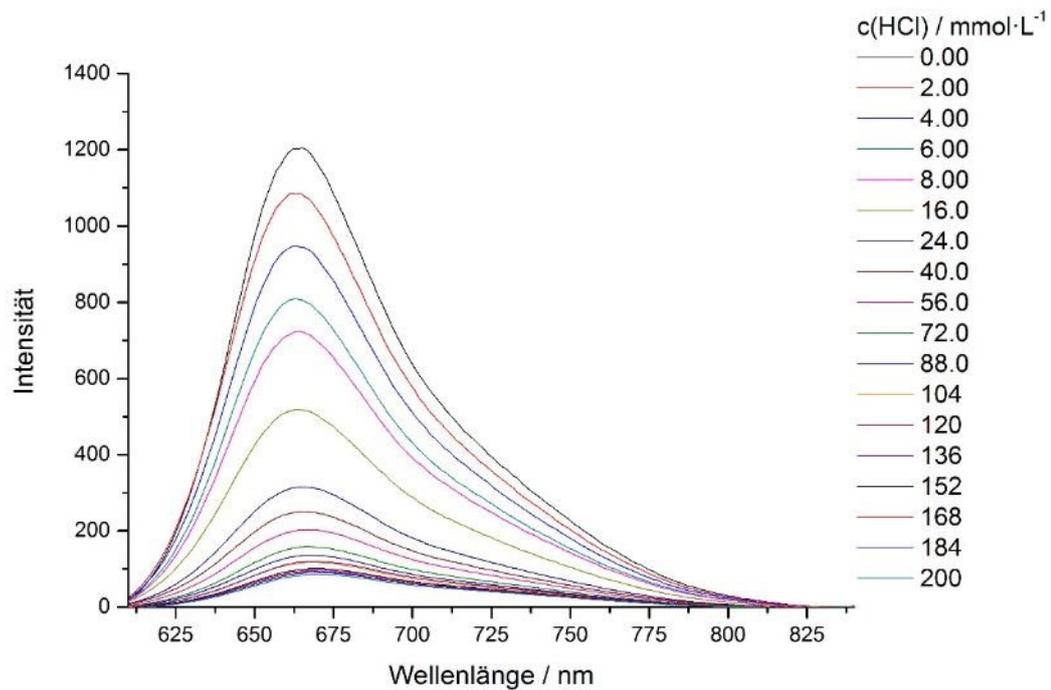


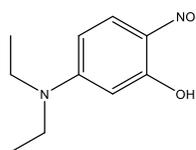
Abbildung 8-59: Fluoreszenzlöschung der Emission von **NR-C-5** mit HCl als Suspension in Wasser ($c(\text{NR-C-5}) = 1.0 \text{ g/L}$, Emission: $\lambda_{\text{Anregung}} = 570 \text{ nm}$).

8.10. Herstellung Weißlicht-emittierender Silicahybride

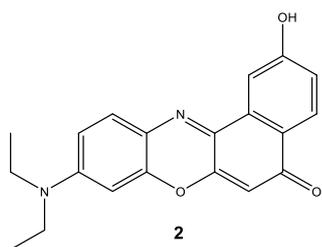
Tabelle 8-2: Übersicht der CIE-Koordinaten der verschiedenen Mischungen von **W-F-1** bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen.

Probe	$\lambda_{\text{Anregung}} = 365 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{Anregung}} = 387 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{Anregung}} = 410 \text{ nm}$	
	x	y	x	y	x	y
W-F-1#1	--	--	--	--	0.17	0.19
W-F-1#2	0.3	0.28	0.36	0.35	0.23	0.28
W-F-1#3	--	--	0.25	0.30	0.24	0.30
W-F-1#4	0.34	0.36	0.28	0.37	0.27	0.38
W-F-1#5	0.38	0.34	0.30	0.34	0.27	0.35
W-F-1#6	0.38	0.31	0.29	0.32	0.27	0.34

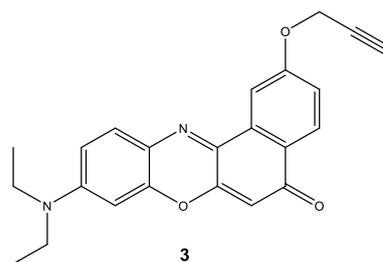
9. Molekülverzeichnis



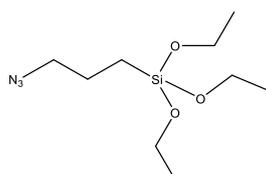
1



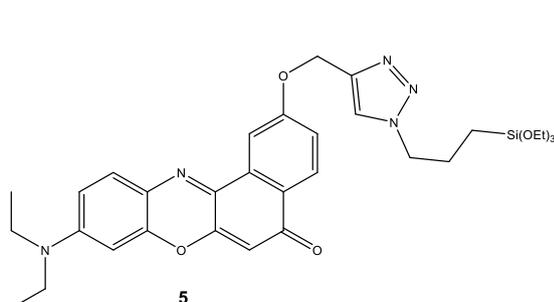
2



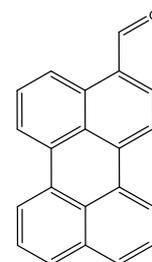
3



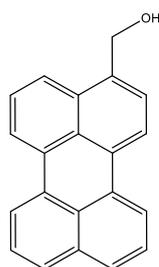
4



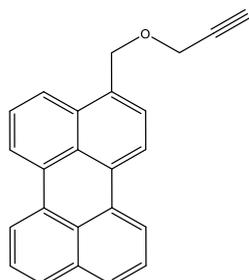
5



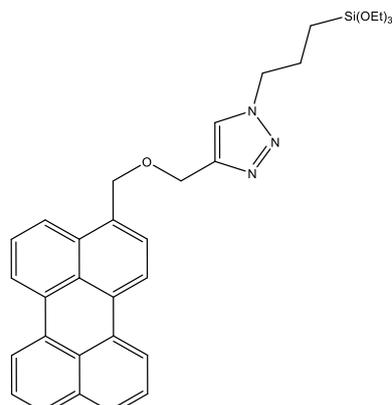
6



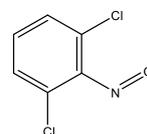
7



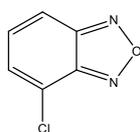
8



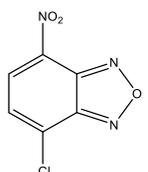
9



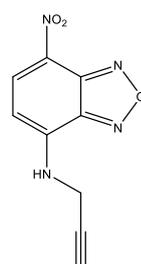
10



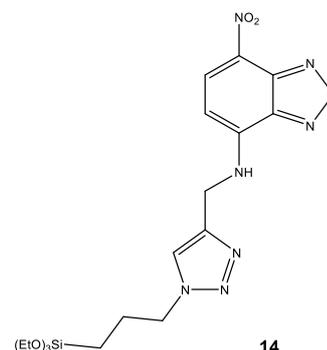
11



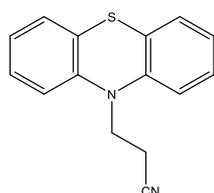
12



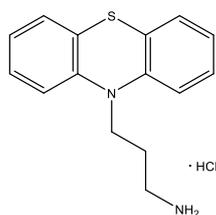
13



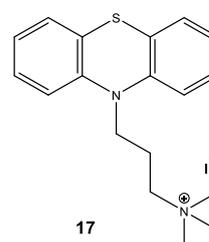
14



15



16



17

Tabelle 9-1: Übersicht der synthetisierten gefropfte Hybride.

Probe	berechnete Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Probe	berechnete Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Probe	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
Per-G-1	0.8	BF-G-1	1.2	NR-G-1	0.6
Per-G-2	2.0	BF-G-2	2.3	NR-G-2	1.5
Per-G-3	4.0	BF-G-3	4.6	NR-G-3	2.9
Per-G-4	6.0	BF-G-4	6.9	NR-G-4	5.9
Per-G-5	8.0	BF-G-5	9.3	NR-G-5	8.8
Per-G-6	20	BF-G-6	12	NR-G-6	12
		BF-G-7	16	NR-G-7	12
				NR-G-8	18
				NR-G-9	23

Tabelle 9-2: Übersicht der synthetisierten kokondensierte Hybride.

Probe	bestimmte Bel. von 9 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Probe	eingesetzte Bel. von 14 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Probe	berechnete Bel. von 5 / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
Per-C-1	0.4	BF-C-1	0.05	NR-C-1	0.04
Per-C-2	0.7	BF-C-2	0.5	NR-C-2	0.2
Per-C-3	1.6	BF-C-3	0.5	NR-C-3	0.4
Per-C-4	1.1	BF-C-4	2.0	NR-C-4	0.9
Per-C-5	3.7	BF-C-5	5.0	NR-C-5	1.9
Per-C-6	0.5	BF-C-6	5.0	NR-C-6	7.4
Per-C-7	0.9	BF-C-7	5.0	NR-C-7	11
Per-C-8	8.1	BF-C-8	10	NR-C-8	15
		BF-C-9	20		
		BF-C-10	50		

10. Literaturverzeichnis

- 1 B. Ki-moon, UN Secretary-General, Framework Convention on Climate Change, 21st Conference of the Parties, Remarks at High-Level Opening of COP21, Paris, 07.12.2015.
- 2 W. Roedel, T. Wagner, *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, 4. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- 3 Q. Ma, *Greenhouse Gases: Refining the Role of Carbon Dioxide*, National Aeronautics and Space Administration (NASA), Goddard Institute for Space Studies (GISS), **1998**, Webadresse: http://www.giss.nasa.gov/research/briefs/ma_01/, abgerufen am: 08.05.2016.
- 4 H. Le Treut, R. Somerville, U. Cubasch, Y. Ding, C. Mauritzen, A. Mokssit, T. Peterson M. Prather, **2007**: Historical Overview of Climate Change. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 5 Sachverständigenrat für Umweltfragen der Bundesrepublik Deutschland, *Weichenstellungen für eine nachhaltige Stromversorgung*, **Mai 2009**.
- 6 United Nations, *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*, **1998**, Webadresse: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php, abgerufen am 08.05.2016.
- 7 United Nations, *Paris Agreement*, **2015**, Webadresse: https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-7-d&chapter=27&lang=en, abgerufen am 08.05.2016.
- 8 Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen (IPCC), *Klimaänderung 2014 Synthesebericht, Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger*, S. 8 bzw. S. 12, Abbildung SPM.7, Originalversion: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Summary for Policymakers*, in: *IPCC 2014, Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, [Core Writing Team, R. K. Pachauri, L. A. Meyer (eds.)] IPCC, Geneva, Switzerland, **2014**, Webseite: <http://ar5-syr.ipcc.ch/>
- 9 B. Metz, O. R. Davison, P. R. Bosch, R. Dave, L. A. Meyer, *Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **2007**.
- 10 W. Jaegermann, *Perspectives on Photovoltaic Energy Conversion: Dependency on Material Choices*, in: *Competition and Conflicts on Resource Use*, S. Hartard, W. Liebert (Hrsg.), Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, **2015**.
- 11 A. Goetzberger, C. Hebling, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2000**, 62, 1-19.
- 12 G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 114-117.
- 13 G. E. Moore, *IEDM Tech. Digest*. **1975**, 11-13.
- 14 T. Cross, *After Moore's Law – Double, double, toil and trouble*, The Economist, Ausgabe vom 12.03.2016.
- 15 M. M. Waldrop, *Nature* **2016**, 530, 144-147.
- 16 B. Nikolić, *Simpler, more efficient design*, European Solid-State Circuits Conference, **2015**.
- 17 M. Grathwohl, *Energieversorgung – Ressourcen, Technologien, Perspektiven*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2. Auflage, **1983**.
- 18 A. J. Schwab, *Elektroenergiesysteme – Erzeugung, Transport, Übertragung und Verteilung elektrischer Energie*, 2. Auflage, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, **2009**.
- 19 G. L. Soloveichik, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11533-11558.
- 20 A. S. Subburaj, B. N. Pushpakaran, S. B. Bayne, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 45, 219-234.
- 21 H. Thomas, A. Marian, A. Chervyakov, S. Stückrad, D. Salmieri, C. Rubbia, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, 55, 59-72.
- 22 T. D. Corsatea, S. Giaccaria, C.-F. Covrig, N. Zaccarelli, M. Ardelean, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2016**, 55, 1069-1082.
- 23 W. R. Ryckaert, C. Lootens, J. Geldorf, P. Hanselaer, *Energ. Buildings*, **2010**, 42, 341-347.
- 24 P. Hanselaer, C. Lootens, W. R. Ryckaert, G. Deconick, P. Rombauts, *Lighting Res. Technol.* **2007**, 39, 171-184.
- 25 M.-C. Dubois, Å. Blomsterberg, *Energ. Buildings* **2011**, 43, 2572-2582.
- 26 Europäische Union, *MEMO/09/368, Phasing out conventional incandescent bulbs*, **September 2009**, Webadresse: http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-09-368_en.htm, abgerufen am 08.05.2016.
- 27 S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Nature Photonics* **2009**, 3, 180-182.

- 28 J. Silver, R. Withnall, *Color Conversion Phosphors for LEDs in: Luminescent Materials and Applications*, A. Kitai, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex **2008**.
- 29 Hersteller kommerziell erhältlicher Redox-Flussbatterien: RedFlow Technologies Ltd, Homepage: <https://web.archive.org/web/20091013122402/http://www.redflow.com.au/index.htm> (abgerufen am 09.05.2016); Gildemeister energy solutions, Homepage: <http://energy.gildemeister.com/de> (abgerufen am 09.05.2016).
- 30 Hersteller organischer Solarzellen: Heliatek, Homepage: <http://www.heliatek.com/de/> (abgerufen am 09.05.2016).
- 31 Hersteller von OLEDs: novalled, Homepage: <http://www.novalled.com/homepage/> (abgerufen am 09.05.2016).
- 32 J.-M. Nunzi, *C. R. Physique* **2002**, 3, 523-542.
- 33 M. Stolar, T. Baumgartner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 9007-9024.
- 34 N. Yeh, P. Yeh, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 21, 421-431.
- 35 Z. Li, S. Li, S. Liu, K. Huang, D. Fang, F. Wang, S. Peng, *Electrochem. Solid State Lett.* **2011**, 14, A171-A173.
- 36 B. Häupler, A. Wild, U. S. Schubert, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 1402034.
- 37 H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8476.
- 38 N. J. Findlay, J. Bruckbauer, A. R. Inigo, B. Breig, S. Arumugam, D. J. Wallis, R. W. Martin, P. J. Skabara, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 7290-7294.
- 39 H. A. Höpfe, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3626-3636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3572-3582.
- 40 C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 511-516.
- 41 C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559-3592.
- 42 A. Walcarius, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4098-4140.
- 43 T. Meyer, *Dissertation*, HHU Düsseldorf, **2014**.
- 44 F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3290-3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216-3251.
- 45 U. Schmidt, E. K. W. Schulte, *Stains, Microscopic in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2000**.
- 46 E. Thiel, *Laser Dyes in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2000**.
- 47 H. Berneth, *Azine Dyes in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2000**.
- 48 A. Hawe, M. Sutter, W. Jiskoot, *Pharm. Res.* **2008**, 25, 1487-1499.
- 49 J. Jose, K. Burgess, *Tetrahedron* **2006**, 62, 11021-11037.
- 50 C. A. Guido, B. Mennucci, D. Jacquemin, C. Adamo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 8016-8023.
- 51 L. C. Dias (Jr.), R. Custodio, F. B. T. Pessine, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, 106, 2624-2632.
- 52 P. O. Tuck, R. C. Mawhinney, M. Rappon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4471-4480.
- 53 A. Y. Freidzon, A. A. Safonov, A. A. Bagaturyants, M. V. Alfimov, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 3059-3067.
- 54 K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 315-318.
- 55 M. Börgardt, *Masterarbeit* **2013**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- 56 P. Greenspan, E. P. Mayer, S. D. Fowler, *J. Cell Biol.* **1985**, 100, 965-973.
- 57 M. M. Davis, H. B. Hetzer, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 451-461.
- 58 A. Cser, K. Nagy, L. Biczók, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 473-478.
- 59 K. Sebök-Ngay, Z. Miskolczy, L. Biczók, *Photochem. Photobiol.* **2005**, 81, 1212-1218.
- 60 H. Du, R.-C. A. Fuh, J. Li, L. A. Corkan, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68, 141-142.
- 61 J. M. Dixon, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **2005**, 81, 212-213.
- 62 R. Möhlau, K. Uhlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, 289, 90-130.
- 63 J. Jose, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7835-7839.
- 64 M. S. J. Briggs, I. Bruce, J. N. Miller, C. J. Moody, A. C. Simmonds, E. Swann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, 1, 1051-1058.
- 65 K. Nagy, S. Götürk, L. Biczók, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8784-8790.
- 66 R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2202-2209.
- 67 I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Atomic Molecules*, Academic Press, Michigan, **1965**.
- 68 T. M. Halasinski, J. L. Weisman, R. Rüterkamp, T. J. Lee, F. Salama, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3660-3669.
- 69 M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Fritz, H. Hasche, V. M. Agranovich, K. Leo, *Chem. Phys.* **2000**, 258, 73-96.
- 70 Y. Yang, M. Wang, G. Qian, Z. Wang, X. Fan, *Opt. Mater.* **2004**, 24, 621-628.

- 71 W. Tuntiwechapikul, M. Salazar, *Biochemistry* **2001**, *40*, 13652-13658.
- 72 W. Tuntiwechapikul, T. Taka, M. Béthencourt, L. Makonkawkeyoon, T. R. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 4120-4126.
- 73 P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann.* **1997**, 395-407.
- 74 C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2385-2407.
- 75 T.-L. Chiu, K.-H. Chuang, C.-F. Lin, Y.-H. Ho, J.-H. Lee, C.C. Chao, M.-K. Leung, D.-H. Wan, C.-Y. Li, H.L. Chen, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3712-3716.
- 76 S. Schols, S. Verlaak, C. Rolin, D. Cheyens, J. Genoe, P. Heremans, *Adv. Funct. Mat.* **2008**, *18*, 136-144.
- 77 B. Ding, W. Zhu, X. Jiang, Z. Zhang, *Solid State Commun.* **2008**, *148*, 226-229.
- 78 J. H. Oh, S. Liu, Z. Bao, R. Schmidt, F. Würthner, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 212107.
- 79 P. Sharma, D. Damien, K. Nagarajan, M. M. Shaijumon, M. Hariharan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3192-3197.
- 80 H. Wu, K. Wang, Y. Meng, K. Lu, Z. Wie, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6366-6372.
- 81 W. Friedrichsen, Furazane (1,2,3-Oxadiazole), Furazan-2-oxide (Furoxane, 1,2,5-Oxadiazol-2-oxide), Benzofurazane (2,1,3-Benzoxadiazole) und Benzofurazan-1-oxide (Benzofuroxane, 2.1.3-Benzoxadiazol-1-oxide) in *Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry*, Schaumann (Hrsg.), Vol. E 8 c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- 82 B. Zhang, X. Hu, M. Wang, H. Xiao, X. Gong, W. Yang, Y. Cao, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2042-2047.
- 83 C. V. Hoven, X.-D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E63-E66.
- 84 J. Balintová, M. Plucnara, P. Vidláková, R. Pohl, L. Havaran, M. Fojta, M. Hocek, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12720-12731.
- 85 R. A. Kenner, A. A. Aboderin, *Biochemistry* **1971**, *10*, 4433-4440.
- 86 P. Cool, E. F. Vasant, O. Collart, *Inorganic Chemistry in Focus II*, G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Hrsg.), Wiley, Weinheim **2005**, 319-346.
- 87 IUPAC Definitions, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 578-638.
- 88 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- 89 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- 90 T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988-992.
- 91 J. L. Boettinger, D. W. Ming, *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, J. B. Dixon, D. G. Schulze (Hrsg.), **2002**, Kapitel 19: Zeolithes, Soil Science Society of America, Madison.
- 92 P. Selvam, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3237-3261.
- 93 C. T. Kresge, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *148*, 53-72.
- 94 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299-1303.
- 95 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- 96 D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2013**.
- 97 C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27-34.
- 98 Q. Huo, *Synthetic Chemistry of the Inorganic Ordered Porous Materials in: Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, R. Xu, W. Pang, Q. Huo (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, **2011**.
- 99 G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.
- 100 D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, *Porous Materials*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex **2011**.
- 101 S. Iganaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611-9614.
- 102 T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867-871.
- 103 B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Sein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302-3308.
- 104 M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7692-7703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548-7558.
- 105 B. G. Trewyn, S. Giri, I. I. Slowing, V. S.-Y. Lin, *Chem. Commun.* **2007**, 3236-3245.
- 106 B. J. Melde, B. J. Johnson, P. T. Charles, *Sensors* **2008**, *8*, 5202-5228.
- 107 N. Vadia, S. Rajput, *Asian J. Pharm. Clin. Res.* **2011**, *4*, 44-53.
- 108 N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3385-3394.
- 109 N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350-353.
- 110 S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmaker, V. S.-Y. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5166-5172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5038-5044.

- 111 Q. Yang, S. Wang, P. Fan, L. Wang, Y. Di, K. Lin, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5999-6003.
- 112 H. H. P. Yiu, P. A. Wright, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3690-3700.
- 113 M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577-4593.
- 114 D. R. Radu, C.-Y. Lai, K. Jeftinija, E. W. Rowe, S. Jeftinija, V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13216-13217.
- 115 Y.-S. Lin, Y. Hung, J.-K. Su, R. Lee, C. Chang, M.-L. Lin, C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15608-15611.
- 116 V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 689-702.
- 117 A. B. Descalzo, M. D. Marcos, C. Monte, R. Martínez-Mañez, K. Rurack, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4716-4723.
- 118 N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 789-800.
- 119 J. Tu, N. Li, Y. Chi, S. Qu, C. Wang, Q. Yuan, X. Li, S. Qiu, *Mat. Chem. Phys.* **2009**, *118*, 273-276.
- 120 D. Das, J.-F. Lee, S. Cheng, *Chem. Commun.* **2001**, 2178-2179.
- 121 D. Das, J.-F. Lee, S. Cheng, *J. Catal.* **2004**, *223*, 152-160.
- 122 V. Dufaud, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9403-9413.
- 123 R. Luque, A. M. Balu, J. M. Campelo, M. D. Gracia, E. Losada, A. Pineda, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, *Catalysis* **2012**, *24*, 253-280.
- 124 S. S. Park, M. S. Moorthy, C.-S. Ha, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e96.
- 125 A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2419.
- 126 A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *77*, 1-45.
- 127 I. Motorina, C. M. Crudden, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2325-2328.
- 128 T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grodey, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8520-8530.
- 129 S. Huh, J. W. Wiench, B.G. Trewyn, S. Song, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Chem. Commun.* **2003**, 2364-2365.
- 130 S. Shylesh, A. Wagner, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 188-191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 184-187.
- 131 L. Wang, D. Dehe, T. Philippi, A. Seifert, S. Ernst, Z. Zhou, M. Hartmann, R. N. Klupp Taylor, A. P. Singh, M. Jia, W. R. Thiel, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1188-1195.
- 132 R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *99*, 190-196.
- 133 R. Marschall, J. Rathouský, M. Wark, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6401-6407.
- 134 C. C. S. Pedroso, V. Junqueira, C. P. L. Rubinger, T. S. Martins, R. Faez, *Synth. Met.* **2013**, *170*, 11-18.
- 135 M. S. Cho, H. J. Choi, K. Y. Kim, W. S. Ahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 713-716.
- 136 Q. Cheng, V. Pavlinek, A. Lengalova, C. Li, Y. He, P. Saha, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2006**, *93*, 263-269.
- 137 A. C. De Abreu Rosa, C. M. Correa, R. Faez, M. A. Bizeto, F. F. Camilo, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 26142-26148.
- 138 Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4986-4992.
- 139 A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3895-3905.
- 140 Z. Zhou, A. W. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2001-2015.
- 141 U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *27*, 131-149.
- 142 F. Schüth, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3184-3195.
- 143 T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *J. Catal.* **1995**, *156*, 65-74.
- 144 K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 259-271.
- 145 M. Charity, Koordinaten des Schwarzen Strahlers, Webadresse: <http://www.vendian.org/mncharity/dir3/blackbody/>, abgerufen am 19.04.2016.
- 146 Lizenzfreies Chromatizitätsdiagramm des *OriginLab Technical Support*, Webadresse: <http://www.originlab.com/fileExchange/details.aspx?fid=168>, abgerufen am 24.04.2016.
- 147 J. Guild, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A.* **1931**, *230*, 149-187.
- 148 T. Smith, J. Guild, *Trans. Opt. Soc.* **1931**, *33*, 73-134.
- 149 W. D. Wright, *Trans. Opt. Soc. Lond.* **1928-1929**, *30*, 141-164.
- 150 W. D. Wright, *Trans. Opt. Soc. Lond.* **1929-1930**, *31*, 201-218.
- 151 P. K. Kaiser, R. M. Boynton, *Human color vision*, 2. Ausgabe, Optical Society of America, Washington, **1996**.
- 152 G. Wyszecki, W. S. Stiles, *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore **1982**.
- 153 G.J. Chamberlin, D.G. Chamberlin, *Colour Its Measurement, Computation and Application*, Heyden & Son Ltd., London, Philadelphia, Rheine **1980**.

- 154 Colour & Vision Research laboratory and database (CVRL), Colour Matching Functions, Webseite: <http://www.cvrl.org/cmfs.htm>, abgerufen am 23.04.2016
- 155 J. Schanda, in *Colorimetry - Understanding the CIE System*, J. Schanda (Editor), John Wiley & Sons Inc., New Jersey, **2007**.
- 156 W. S. Stilles, J. M. Burch, *Optica Acta* **1959**, *6*, 1-26.
- 157 A. Stockman, L. T. Sharpe, *Vision Res.* **2000**, *40*, 1711-1737.
- 158 Central Bureau of the Commission Internationale de l'Éclairage, *Fundamental chromaticity diagram with physiological axes. Parts 1 and 2. Technical Report*, Wien **2006**.
- 159 C. S. McCamy, *Colour Res. Appl.* **1992**, *17*, 142-144.
- 160 R. W. G. Hunt, M. R. Pointer, *Measuring Colour*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2011**.
- 161 M. Fairchild, *Color appearance models*, Wiley, 3. Auflage, Chichester **2013**.
- 162 CIE, *Compte Rendu 15th Session* **1963**, Vol. A, Wien, 115-159.
- 163 CIE Technical Report, *Method of measuring and specifying colour rendering properties of light sources* **1965**, 1st ed., Publication CIE 13 (E-1.3.2)
- 164 CIE, Publication 13.2 (TC-3.2) **1974**.
- 165 CIE, *Method of measuring and specifying colour rendering properties of light sources* **1995**, Wien, Publication CIE 13.3 (TC-3.2).
- 166 CIE, *International Lighting Vocabulary* **1987**, Publication CIE 17.4.
- 167 M. S. Rea, J. P. Freyssinier, *Color Res. Appl.* **2010**, *35*, 401-409.
- 168 X. Guo, K. W. Houser, *Lighting Res. Technol.* **2004**, *36*, 183-199.
- 169 The National Institute of Standards and Technology (NIST), Webseite: http://www.nist.gov/pml/div685/grp03/vision_color.cfm, abgerufen am 23.04.2016.
- 170 T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250-3271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084-3103.
- 171 W. J. van den Hoek, A. G. Jack, G. M. J. F. Luijks, *Lamps in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2001**.
- 172 K. Gillissen, W. Schairer, *Light Emitting Diodes an Introduction*, Prentice Hall International (UK) Ltd., Englewood Cliffs, N.J., London, Mexico, New Delhi, Rio de Janeiro, Singapore, Sydney, Tokyo, Toronto, **1987**.
- 173 V. Balzani, G. Bergamini, P. Ceroni, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11474-11492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11320-11337.
- 174 S. Lium X. Luo, *LED Packaging for Lighting Applications*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore **2011**.
- 175 *Solid State Lighting for general illumination, Light emitting diodes (LEDs) and organic light emitting diodes (OLEDs)*, Conclusions and Recommendations from Optoelectronics Industry Development Association, **2001**
- 176 U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Köhler, H. Obloh, W. Pleschen, P. Schlotter, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, M. Kobusch, *Phys. Stat. Sol. A* **2002**, *192*, 246-253.
- 177 C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 511-516.
- 178 S. Das, A. A. Reddy, S. S. Babu, G. V. Prakash, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 7770-7775.
- 179 Q. Liu, Y. Liu, Z. Yang, X. Li, Y. Han, *Spectrochim. Acta A* **2012**, *87*, 190-193.
- 180 C. C. Lin, R.-S. Liu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1268-1277.
- 181 C. J. Humphreys, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 459-470.
- 182 T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 58-62.
- 183 D. di Martino, L. Beverina, M. Sassi, S. Brovelli, R. Tubino, F. Meinardi, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4400.
- 184 N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4798-4801.
- 185 N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2548-2554.
- 186 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-5075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- 187 A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1893**, *48*, 94-95.
- 188 R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961**, 357-396.
- 189 R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565-598.
- 190 R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *742-754*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633-645.
- 191 R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494-2507.
- 192 C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- 193 V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Folkin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- 194 L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998-15999.
- 195 L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5337-5339.
- 196 B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923-8930.

- 197 Y. L. Angell, K. Burgess, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1674-1689.
- 198 D. S. Pedersen, A. Abell, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2399-2411.
- 199 A. C. Tomé, *Product class 13: 1,2,3-triazoles*, *Sci. Synth.*, R. C. Storr, T. I. Gilchrist (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**, *13*, 415-601.
- 200 V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2250-2255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210-2215.
- 201 M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015.
- 202 D. D. Díaz, S. P. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4392-4403.
- 203 P. Appukkuttan, W. Dehaen, V. V. Fokin, E. van der Eycken, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4223-4225.
- 204 H. A. Orgueira, D. Fokas, Y. Isome, P. C.-M. Chan, C. M. Baldino, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2911-2914.
- 205 L. D. Pachón, J. H. van Maarseveen, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 811-815.
- 206 W.-H. Zhan, H. N. Barnhill, K. Sivakumar, H. Tian, Q. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1691-1695.
- 207 J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
- 208 R. Berg, B. F. Straub, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2715-2750.
- 209 W. G. Lewis, F. G. Magallon, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9152-9153.
- 210 L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2933-2945.
- 211 F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 210-216.
- 212 L. Jin, D. R. Tolentino, M. Melaimi, G. Bertrand, *Sci. Adv.* **2015**, e1500304.
- 213 A. Makarem, R. Berg, F. Rominger, B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7539-7543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7431-7435.
- 214 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart **2011**.
- 215 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Auflage, Springer, New York **2006**.
- 216 JACO International Co., *Application note FP-0008, Absolute quantum yield measurement of solution using PF-8000 series*, Webadresse: http://jasco.hu/?download_file_id=854&file=FP-0008_E.pdf, abgerufen am 25.04.2016.
- 217 Hitachi High-Technologies Corporation, *Instruction Manual, Fluorescence Quantum Yield Measurement Unit for Hitachi F-7000 Fluorescence Spectrophotometer*, 3. Edition, **2011**.
- 218 K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603-619.
- 219 S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- 220 K. Nagy, S. Göktürk, L. Biczók, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8784-8790
- 221 W. Thomson, *Phil. Mag.* **1871**, *42*, 448-452.
- 222 J. G. Powles, *J. Phys. A: Math. Gen.* **1985**, *18*, 1551-1560.
- 223 W.J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1990**.
- 224 B. Bhushan, *Principles and Applications of Tribology*, John Wiley & Sons Ltd., 2. Auflage, Chichester, **2013**.
- 225 P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1257-1258.
- 226 Q. Huo, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, R. Xu, W. Pang, Q. Huo (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam **2011**, 339-373.
- 227 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- 228 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380.
- 229 Y. Zhang, F. L.-Y. Lam, Z.-F. Yan, X. Hu, *Chin. J. Chem. Phys.* **2006**, *19*, 102-108.
- 230 C.M. Lastoskie, K.E. Gubbins, in: K.K. Unger, G. Kreysa, J.P. Baselt (Hrsg.), *Characterization of Porous Solids V*, Elsevier, Amsterdam **2000**, 41-50.
- 231 A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, in: K.K. Unger, G. Kreysa, J.P. Baselt (Hrsg.), *Characterization of Porous Solids V*, Elsevier, Amsterdam **2000**, 51-60.
- 232 Y. Zhang, F. L.-Y. Lam, Z.-F. Yan, X. Hu, *Chin. J. Chem. Phys.*, **2006**, *19*, 102-108.
- 233 J. Wagenhöfer, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- 234 W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. überarbeitete Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden **2007**.
- 235 L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1997**.
- 236 D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Material Science*, Springer, New York, 2. Auflage, **2009**.
- 237 S. L. Fiegler, J. W. Heckman, Jr., K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie – Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.

- 238 J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie - Eine Einführung für den Praktiker*, Springer, Wien, **2013**.
- 239 W. Glaser, *Grundlagen der Elektronenoptik*, Springer-Verlag, Wien, **1952**.
- 240 S. A. Martin-Brown, Y. Fu, G. Saroja, M. M. Collinson, D. A. Higgins, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 486-494.
- 241 M. Berchel, J.-P. Haelters, D. Afonso, A. Maroto, L. Deschaps, P. Giamarchi, P.-A. Jaffrés, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1076-1083.
- 242 A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 953-979.
- 243 E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 962-975.
- 244 N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465-470.
- 245 H. Qiu, C. Wang, J. Xu, G. Lai, Y. Shen, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 1357-1362.
- 246 X. Ning, S. Lee, Z. Wang, D. Kim, B. Stubbelfield, E. Gilbert, N. Murthy, *Nature Materials*, **2011**, *10*, 602-607.
- 247 M. V. Skorobogatyi, A. A. Pchelintseva, A. L. Petrunina, I. A. Stepanova, V. L. Andronova, G. A. Gaegov, A. D. Malakhov, V. A. Korshun, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 1279-1287.
- 248 F. Ito, Y. Kogasaka, K. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 3675-3681.
- 249 M. E. Jung, T. A. Dong, X. Cai, *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 2533-2535.
- 250 Y. Zhao, M. C. Pirrung, J. Liao, *Mol. BioSyst.* **2012**, *8*, 879-887.
- 251 N. A. Nemkovich, A. N. Rubinov, V. I. Tomin, in *Topics in Fluorescence Spektroskopie*, J. R. Lacowicz (Hrsg.), *Volume 2*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, **2002**, 367-428.
- 252 M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, P. P. Newcomer, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1490-1500.
- 253 K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann.* **1963**, *661*, 1-37.
- 254 M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 91-94.
- 255 S. A. Tucker, V. L. Amszi, W. E. Acree (Jr.), *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, A8-A12.
- 256 M. Kubista, R. Sjoback, S. Eriksson, B. Albinsson, *Analyst* **1994**, *119*, 417-419.
- 257 E. Fleige, B. Ziem, M. Grabolle, R. Haag, U. Resch-Genger, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9452-9459.
- 258 T. Felbeck, T. Behnke, K. Hoffmann, M. Grabolle, M. M. Lezhina, U. H. Kynast, U. Resch-Genger, *Langmuir* **2013**, *29*, 11489-11497.
- 259 E. Fleige, B. Ziem, M. Grabolle, R. Haag, U. Resch-Genger, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9452-9459.
- 260 T. Behnke, C. Würth, E.-M. Laux, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 247-257.
- 261 R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9040-9046.
- 262 C. Martín, P. Piatowski, B. Cohen, M. Cil, M. T. Navarro, A. Corma, A. Douhal, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13283-13296.
- 263 F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436-3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- 264 J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429-5479.
- 265 E. M. Moreno, D. Levy, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2334-2340.
- 266 N. L. Selivanov, L. G. Samsonova, V. Y. Artyukhov, T. N. Kopylova, *Russ. Phys. J.* **2011**, *54*, 601-606.
- 267 A. P. Demchenko, *Luminescence* **2002**, *17*, 19-42.
- 268 R. Saxena, S. Shrivastava, S. Haldar, A. S. Klymchenko, A. Chattopadhyay, *Chem. Phys. Lipids* **2014**, *183*, 1-8.
- 269 Mukherjee, H. Raghuraman, A. Chattopadhyay, *Biochim. Biophys. Acta* **2007**, *1768*, 59-66.
- 270 M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169-3183.
- 271 H.-P. Lin, S.-T. Wong, C.-Y. Mou, C.-Y. Tang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8967-8975.
- 272 G. A. Tompsett, L. Krogh, D. W. Griffin, W. C. Conner, *Langmuir* **2005**, *21*, 8214-8225.
- 273 Paul Scherrer Institut, *Neutron Imaging – At the spallation source SINQ, Information for potential users and customers*, Webseite: <https://www.psi.ch/niag/what-is-neutron-imaging>, abgerufen am 29.04.2016.
- 274 D. Wagner, M. Börgardt, C. Grünzweig, E. Lehmann, T.J.J. Müller, S. U. Egelhaaf, H.E. Hermes, *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, *86*, 093706.
- 275 G. Hungerford, J. A. Ferrerira, *J. Lumin.* **2001**, *93*, 155-165.
- 276 Philips Intellectual Property & Standards GMBH, Koninklijke Philips Electronics N.V., **2009**, WO2009040724 A2.
- 277 Koninklijke Philips Electronics N.V., **2008**, WO2008035256 A2
- 278 S. Geenen, *Bachelorarbeit*, HHU Düsseldorf, **2015**.
- 279 A. W. Franz, *Dissertation*, HHU Düsseldorf, **2008**.
- 280 E. F. Godefroi, E. L. Wittle, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1163-1168.
- 281 J. O. Osby, S. W. Heinzmann, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 67-72.
- 282 X. Du, J. He, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9063-9072.

- 283 B. Mohammadi, S. M. Hosseini Jamkarani, T. A. Kamali, M. Nasrollahzadeh, A. Mohajeri, *Turk. J. Chem.*, **2010**, *34*, 613-619.
- 284 a) H. Dreeskamp, A. Läufer, M. Zander, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38a*, 698-700; b) D. J. S. Birch, K. Suhling, A. S. Holmes, T. Salthammer, R. E. Imhof, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1687-1692; c) A. S. Holmes, K. Suhling, D. J. S. Birch, *Biophys. Chem.* **1993**, *48*, 193-204; d) R. Hutterer, K. Krämer, F. W. Schneider, M. Hof, *Chem. Phys. Lipids* **1997**, *90*, 11-23; e) M. S. Fernández, E. Galderón, *J. Photochem. Photobiol. B* **1990**, *7*, 75-86.
- 285 G. Dördelmann, H. Pfeiffer, A. Birkner, U. Schatzschneider, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4362-4367.
- 286 H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, F. Zhang, Y. Yan, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 536-541.