Entwicklung und Charakterisierung von Farbstoffen als Sonden zur Bestimmung der Lösungsmitteleigenschaften von molekularen und ionischen Flüssigkeiten

DISSERTATION

zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer.nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Dipl. Chem. Stella Schmode
geb. am 03.12.1985 in Braunschweig

Rostock, Februar 2018

urn:nbn:de:gbv:28-diss2018-0090-0

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Ludwig, Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung für Physikalische und Theoretische Chemie
2. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Lochbrunner, Universität Rostock, Institut für Physik, Abteilung Dynamik Molekularer Systeme

Datum der Einreichung: 23. Februar 2018
Datum der Verteidigung: 17. April 2018

Danksagung

Die Hürden auf dem Weg zur fertigen Dissertationsschrift wären ohne die tatkräftige, finanzielle, und mentale Unterstützung einiger Menschen kaum zu meistern gewesen.

Zu allererst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Ralf Ludwig für die Möglichkeit danken, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Die Kombination aus Denkanstößen, wissenschaftlichem Freiraum, finanzieller Sicherheit und Vertrauen in meine Fähigkeiten haben mir den nötigen Raum gegeben, mich zu einer eigenständigen Wissenschaftlerin zu entwickeln. Mit seinem Bestreben, den wissenschaftlichen Austausch junger Forscher aktiv zu fördern, hat er mir die Teilnahme an einer Vielzahl nationaler und internationaler Tagungen ermöglicht und damit meinen Blick auf die wissenschaftliche Gesellschaft geschult. Aus seinen interdisziplinären Tätigkeiten am Standort Rostock hat sich auch für mich eine wichtige Zusammenarbeit mit dem Institut für Physik ergeben.

Bei Prof. Dr. Stefan Lochbrunner und seiner Arbeitsgruppe für Dynamik molekularer Systeme möchte ich mich in aller Form für den freien Zugang zu ihren UV-vis- und Fluoreszenzspektrometern und die Messung der transienten Spektren bedanken. Hier ist aber nicht nur die Nutzung technischer Ressourcen zu nennen. Als viel wichtigerer Aspekt sind die wissenschaftlichen Diskussionen mit Prof. Dr. Stefan Lochbrunner und seiner Arbeitsgruppe hervorzuheben. Dabei möchte ich Dr. Franziska Fennel ganz besonders erwähnen. Sie hat nicht nur die zeitaufgelösten Messungen durchgeführt und mich bei der Vermessung stationärer Spektren tatkräftig unterstützt. Bei der Auswertung und Interpretation der vermessenen Daten wäre ich ohne sie häufig an meine Grenzen gestoßen.

Auch meinem ehemaligen Betreuer der Diplomarbeit, Prof. Dr. Nikolaus P. Ernsting von der Humboldt-Universität zu Berlin, möchte ich ganz herzlich danken. Er hat mich an das Thema meiner Dissertation herangeführt und damit den Grundstein für meine wissenschaftlichen Arbeiten gelegt.

Andranik Petrosyan gilt mein ganz besonderer Dank. Er hat die Synthese der Ionischen Flüssigkeit mit implementiertem Farbstoff vervollkommnet. Ohne diesen wichtigen Schritt wären die innovativsten Ergebnisse meiner Arbeit nicht zustande gekommen.

Auch in den Bereichen der NMR-Spektroskopie und der Röntgenkristallstrukturanalyse wurde ich tatkräftig unterstützt. Namentlich sind hier Dr. Dirk Michalik und sein Team sowie Dr. Alexander Villinger zu nennen.

Einen wichtigen Teil zum Gelingen dieser Arbeit haben auch Dr. Matthias Lütgens und Dr. Alexander Wulf beigetragen. Bei ihnen möchte ich mich für die Diskussion der Ergebnisse und die Korrektur der schriftlichen Arbeit bedanken.

Ohne die Finanzierung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den SFB 652 „Strong correlations and collective effects in radiation fields: Coulomb systems, clusters and particles“ wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Natürlich darf auch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Ludwig nicht unerwähnt bleiben. Meine lieb gewonnenen Kollegen erst an dieser Stelle anzuführen, korreliert nicht mit der Wertschätzung, die ich ihnen entgegenbringe. Vor allem meine Bürokollegen haben mich mit mehr oder weniger sinnvollen Diskussionen unterstützt. Bei technischen, aber auch theoretischen Problemstellungen war Andreas Appelhagen stets ein guter Ansprechpartner. Bei Fragen zur Dichtefunktionaltheorie konnte ich mich auf die Expertise von Wigbert Polet verlassen. Aber auch alle weiteren Mitglieder des Arbeitskreises haben zu einem angenehmen Arbeitsklima und einem zwischenmenschlichen Miteinander beigetragen. Auch bei ihnen möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Aus meinem persönlichen Umfeld bleiben schlussendlich noch Freunde und Familie, die einen enorm hohen Stellenwert einnehmen, da sie bei dem ständigen Auf und Ab während der Promotion immer für mich da waren, mich nach Rückschlägen emotional wieder aufgebaut und immer an mich geglaubt haben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis IX

Abbildungsverzeichnis XII

Tabellenverzeichnis XV

1. Motivation 1

2. Farbstoffe als optische Sonden in molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten 3

2.1 Farbstoffe und ihre Einsatzbereiche in der optischen Spektroskopie 3
2.2 Der Farbstoff N-Methyl-6-oxychinolon 6
2.3 Anwendungsbereiche von N-Methyl-6-oxychinolon 8

3. Ziel der Arbeit 11

4. Grundlagen und Methoden 13

4.1 Mechanismen der Wechselwirkung von Licht mit Molekülen in der Spektroskopie 13
4.2 Instrumenteller Aufbau und Messprinzipien 17
4.2.1 UV-vis-Absorptionsspektroskopie 17
4.2.2 Fluoreszenzspektroskopie 19
4.2.3 Infrarot Spektroskopie 25
4.3 Berechnung von Schwingungsspektren mit Hilfe von Dichtefunktionalen 28

5. Experimentelle Befunde und deren Interpretation 31

5.1 Strukturelle und optische Eigenschaften von molekularem N-Methyl-6-oxychinolon – Analyse und Anwendung zur Lösungsmittelklassifizierung 31
5.1.1 Die zwei Farbstoffspezies 31
5.1.2 Strukturanalyse des molekularen Farbstoffs in Lösung 32
5.1.3 Der molekulare Dipol 34
5.1.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die spektroskopischen Eigenschaften des Farbstoffs 36
5.1.4.1 Das Zwitterion 6MQz 36

5.1.4.2 Der kationische Farbstoff $[6MQc]^+$ - Photoinduzierter Protonentransfer zum Lösungsmittel 42
5.1.4.3 Das Protonierungsgleichgewicht – 6MQz als molekulares pH-Meter[135] 44
5.2 Anwendung von 6MQz als Sonde zur Charakterisierung der Lösungsmitteleigenschaften Ionischer Flüssigkeiten 50
5.2.1 Optische Spektren des Farbstoffs in Ionischen Flüssigkeiten 50
5.2.2 Polaritätsmessungen Ionischer Flüssigkeiten anhand der solvatochromen Verschiebung der Absorptionsbande von 6MQz 52
5.2.3 Bestimmung der Aciditäten von Ionischen Flüssigkeiten anhand des Protonierungsgrads von 6MQz[135] 54
5.2.4 Anwendung des Prinzips des molekularen pH-Meters auf Ionischen Flüssigkeiten[135] 56
5.2.5 Bestimmung der Lösungsmitteldynamik anhand transienter Fluoreszenzspektren 59
5.2.6 Fluoreszenzspektren in Ionischen Flüssigkeiten und die Problematik des Roten-Kanten-Effekts 64
5.3 Der Farbstoff N-Methyl-6-hydroxychinolinium als kationischer Baustein einer Ionischen Flüssigkeit[153] 69
5.3.1 Die Motivation zur Synthese von N-Methyl-6-hydroxychinolinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid 69
5.3.2 Syntheseroute 70
5.3.3 Die Festkörperstruktur 71
5.3.4 Strukturanalytik mittels ATR-MIR-Spektren 73
5.3.5 Anwendung von $[6MQc][NTf_2]$ als spektroskopische Sonde zur Untersuchung von Lösungsmitteleigenschaften 77
5.3.5.1 Mittlere Infrarotspektren 77
5.3.5.2 Kern-Resonanz-Spektroskopie 78
5.3.5.3 Optische Spektroskopie 80
5.4 Vergleichbarkeit zwischen dem molekularen Farbstoff und $[6MQc][NTf_2]$ 89

6. Zusammenfassung 92

7. Ausblick 95

Anhang 98

Literaturverzeichnis 123

Abkürzungsverzeichnis

Notationen

$[\ ]_T$	–	Gesamtkonzentration
A	–	Elektronische Anregung/ UV-vis-Absorption
AT	–	Abschwächer (Attenuator)
ATR	–	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection)
BBO	–	β-Bariumborat
BS	–	Strahlenteiler (Beam Splitter)
D	–	Detektor
DFT	–	Dichtefunktionaltheorie
DLaTGS	–	Deuteriertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat
DSC	–	Differential Scanning Calorimetry
eq.	–	Äquivalent
F	–	Fluoreszenz
FIR	–	Fernes Infrarot
IC	–	Internal Conversion
G	–	Gitter
IL	–	Ionische Flüssigkeit (Ionic Liquid)
IP	–	Ionenpaar
IPH	–	Ionenpaar mit H-Brückenbindung
L_{D_2E}	–	Deuteriumlampe
L_{Hal}	–	Wolframhalogenlampe
L_{Xe}	–	Xenon-Gasentladungslampe
M_x	–	Spiegel (Mirror)
MC	–	Monochromator
MCT	–	Mercury-Cadmium-Telluride
MEP	–	Molekulares Elektrostatisches Potential
MIR	–	Mittleres Infrarot
N_x	–	Besetzungszahl des Zustandes x
n.b.	–	nicht bestimmt
NOPA	–	Noncollinear Optical Parametric Amplifier
NR	–	Strahlungsloser Übergang (Non-Radiative Relaxation)
P	–	Prisma
PCM	–	Polarizable Continuum Model
PG	–	Protonierungsgrad
RD	–	Referenz-Detektor
RT	–	Raumtemperatur

RTIL – Room Temperature Ionic Liquid
Q – Fluoreszenzauslöschung (Quenching)
S_A – Austrittsspalt
SAS – Speziesassoziierte Spektren
SC – Probenkammer (Sample Chamber)
SCAM – Streak Camera
SCRF – Self-Consistent Reaction Field
S_E – Eintrittsspalt
SVD – Singulärwert-Zerlegung (Singular Value Decomposition)
VB – Schwingungsanregung (Vibrational Excitation)
WCA – Schwach koordinierendes Anion (Weakly Coordinating Anion)
WG – Weißlicht-Generator

Konstanten und Einheiten

α – Protonen-Donor-Fähigkeit
a.u. – Atomare Einheiten (atomic units)
β – Protonen-Akzeptor-Fähigkeit
c – Konzentration
c_L – Lichtgeschwindigkeit
CPS – Counts per second
E – Energie
D – Debye
ε – Dielektrische Konstante
$E_T(30)$ – Reichardt-Polaritätsparameter
H_0 – Hammett-Aciditätsfaktor
I – Intensität
k – Kraftkonstante einer Molekülschwingung
K_a – Säuredissoziationskonstante
μ – Reduzierte Masse
λ – Wellenlänge
μ_D – Dipolmoment
$\tilde{\nu}$ – Wellenzahl
OD – Optische Dichte
π^* – Polarität/Polarisierbarkeit
Φ – Fluoreszenzquantenausbeute
t – Zeit
τ – Fluoreszenzlebensdauer
τ_{el^*} – Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands
τ_{reor} – Reorientierungszeit des Lösungsmittels

Lösungsmittel und Chemikalien

6HQ	–	6-Hydroxychinolon
$[6MQc]^+$	–	N-Methyl-6-hydoxychinolinium
6MQz	–	N-Methyl-6-oxychinolon
BuOH	–	Butanol
DMAA	–	N,N-Dimethylacetamid
DMSO	–	Dimethylsulfoxid
EG	–	Ethylenglykol
EtOH	–	Ethanol
MeOH	–	Methanol
NMP	–	N-Methyl-2-pyrrolidon
PrOH	–	Propanol
TfOH	–	Trifluormethansulfonsäure
THF	–	Tetrahydrofuran

Kationen und Anionen der Ionischen Flüssigkeiten

$[BPy]^+$	–	Butylpyridinium
$[DCA]^-$	–	Dicyanamid
$[C_n mim\ ]^+$	–	(n-Alkyl)-methylimidazolium
$[HEPy]^+$	–	Hydroxyethylpyridinium
$[HPPy]^+$	–	Hydroxypropylpyridinium
$[MS]^-$	–	Methylsulfonat
$[NTf_2]^-$	–	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
$[PPy]^+$	–	Propylpyridinium
$[SCN\ ]^-$	–	Thiocyanat
$[THA]^+$	–	Trihexylammonium
$[TfO]^-$	–	Trifluormethansulfonat (kurz: Triflat)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Strukturformeln von 6MQz und dem Reichardt-Farbstoff 6
Abbildung 2.2: Strukturformeln von Desoxyribonukleosiden 8
Abbildung 2.3: 6MQz-Trehalose Konglomerat 9

Abbildung 4.1: Elektronische und vibratorische Übergänge in einem Farbstoffmolekül 13
Abbildung 4.2: Quantenmechanische Beschreibung des Franck-Condon-Prinzips 14
Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau eines UV-vis-Absorptionsspektrometers 17
Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenz-Spektrometers 19
Abbildung 4.5: Strahlengang für transiente Fluoreszenzmessungen 22
Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers und einer ATR-Einheit 25

Abbildung 5.1: Protonierungsgleichgewicht zwischen 6MQz und $[6MQc]^+$ 31
Abbildung 5.2: MIR-Spektren und DFT-Rechnungen zu 6MQz und $[6MQc]^+$. 32
Abbildung 5.3: Molekulares elektrostatisches Potential von 6MQz und $[6MQc]^+$. 34
Abbildung 5.4: Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Lage der Energieniveaus eines negativ solvatochromen Farbstoffs 36
Abbildung 5.5: Solvatochrome Verschiebung der Absorptionsbande von 6MQz 37
Abbildung 5.6: Verschiebung des S_1-Absorptionsmaximums von 6MQz in Abhängigkeit von α ... 38
Abbildung 5.7: Normalmoden von 6MQz in Abhängigkeit vom Lösungsmittel 39
Abbildung 5.8: C–O-Schwingungsbande in Abhängigkeit vom Lösungsmittel 41
Abbildung 5.9: UV-vis und Fluoreszenzstudien zum Protonierungsgleichgewicht von 6MQz in Abhängigkeit vom Lösungsmittel 42
Abbildung 5.10: Absorptionsspektren von 6MQz in wässrigen Pufferlösungen mit unterschiedlichem pH-Wert 44
Abbildung 5.11: Spektrenreihen von 6MQz in Wasser und Acetonitril mit zunehmender Säurekonzentration, quantitative Auswertung und Singulärwerte 47
Abbildung 5.12: Speziesassoziierte Spektren der Farbstoffspezies in Acetonitril 48
Abbildung 5.13: Schwingungsmoden der Farbstoffspezies in Acetonitril 49
Abbildung 5.14: Anionen und Kationen der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten 50
Abbildung 5.15: Absorptionsbanden des Chinolonfarbstoffs in Ionischen Flüssigkeiten 51
Abbildung 5.16: Verschiebung des S_1-Absorptionsmaximums von 6MQz in Abhängigkeit vom Lösungsmittel 52
Abbildung 5.17: Fluoreszenzbanden von 6MQz und $[6MQc]^+$ in $[C_4mim][PF_6]$ und $[HPPy][NTf_2]$ 55
Abbildung 5.18: Strukturformel des Kations $[C_4mim]^+$ und der beiden Anionen $[DCA]^-$ und $[BF_4]^-$ 56
Abbildung 5.19: UV-vis-Absorptionsspektren der Säure-Base-Titration von 6MQz mit TfOH in $[C_4mim][BF_4]$ und $[C_4mim][DCA]$. 56

Abbildung 5.20: Konzentrationsverläufe von 6MQz und $[6MQc]^+$ in Abhängigkeit von der Säurekonzentration 57
Abbildung 5.21: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzbanden von 6MQz in $[C_2mim][DCA]$ 59
Abbildung 5.22: Fluoreszenzabklingkurve von 6MQz in $[C_2mim][DCA]$ 61
Abbildung 5.23: Fluoreszenzbanden von 6MQz in Ionischen Flüssigkeiten. 64
Abbildung 5.24: Fluoreszenzspektren von reinen Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. 65
Abbildung 5.25: Position des Emissionsmaximums von Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge und schematische Darstellung des Roten-Kanten-Effekts... 66
Abbildung 5.26: Vergleich der Fluoreszenzintensitäten der reinen ILs und darin gelöstem 6MQz für $[C_2mim][DCA]$ und $[C_4mim][PF_6]$ in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge 67
Abbildung 5.27: Syntheseroute zur Darstellung von $[6MQc][NTf_2]$. 70
Abbildung 5.28: Röntgenkristallstruktur von $[6MQc][NTf_2]$. 71
Abbildung 5.29: MIR-Spektren von kristallinem und flüssigem $[6MQc][NTf_2]$ bei Raumtemperatur 73
Abbildung 5.30: FIR-Spektren von $[6MQc][NTf_2]$ als kristalliner Feststoff und Flüssigkeit.. 75
Abbildung 5.31: Temperaturabhängige ATR-MIR-Spektren von $[6MQc][NTf_2]$ 76
Abbildung 5.32: OH-Valenzschwingung von $[6MQc][NTf_2]$ als Reinstoff, in Wasser und den Ionischen Flüssigkeiten $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_4mim][NTf_2]$. 77
Abbildung 5.33: ^{1}H-NMR-Spektren von $[6MQc][NTf_2]$ in CH_3CN und DMSO. 79
Abbildung 5.34: ^{1}H-NMR von $[6MQc][NTf_2]$ in Pyridin. 79
Abbildung 5.35: UV-vis-Absorption und Fluoreszenz und das molekulare elektrostatische Potential von $[6MQc][NTf_2]$. 80
Abbildung 5.36: Photoinduzierter Protonentransfer von $[6MQc][NTf_2]$ in Lösung 81
Abbildung 5.37: Konzentrationsabhängige UV-vis-Spektren von $[6MQc][NTf_2]$ in Wasser und Langzeitstabilitätsstudie. Analyse des Verhältnisses von 6MQz zu $[6MQc]^+$. 85
Abbildung 5.38: Verschiebung der Absorptionsmaxima von 6MQz und $[6MQc][NTf_2]$ in $[PPy][NTf_2]$ und $[HPPy][NTf_2]$ in Abhängigkeit von der Temperatur. 86
Abbildung 5.39: Vergleich der Emissionsmaxima von 6MQz und $[6MQc][NTf_2]$ nach erfolgter Protonentransferreaktion 90

Abbildung A1: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema "Ionic Liquids" in den Jahren 1980-2017 98
Abbildung A2: Konstruktionszeichnung der kombinierten UV-vis-Küvette mit Schlenkaufsatz. .. 99
Abbildung A3: Strukturformeln der Anionen und Kationen in den verwendeten ILs. 101
Abbildung A4: Fluoreszenzbanden von 6MQz in kommerziellen Lösungsmitteln nach optischer Anregung im S_1-Absorptionsmaximum 102
Abbildung A5: Fluoreszenzbande von 6MQz in $[HEPy][NTf_2]$ in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge 102
Abbildung A6: Dynamische Stokesverschiebung der angepassten Fluoreszenzbande von 6MQz in $[C_2mim][DCA]$. 104
Abbildung A7: Säure-Base-Gleichgewicht von 6MQz in Wasser, Acetonitril und DMSO 108
Abbildung A8: Fluoreszenzbanden von $[6MQc]^+$ und 6MQz in Acetonitril in Abhängigkeit von der Säurekonzentration 109

Abbildung A9: MIR Spektren der Säure-Base-Titrationsreihe von 6MQz mit TfOH in DMSO in einem Frequenzbereich zwischen 1100 – 1800 cm^{-1} 110
Abbildung A10: DSC-Aufnahmen von [6MQc][NTf_2] ausgehend vom kristallinen Feststoff und von der flüssigen Phase. 112
Abbildung A11: ^{1}H-NMR von [6MQc][NTf_2] in Pyridin-d_5. 115
Abbildung A12: Absorptionsspektren von [6MQc][NTf_2] in molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten 120
Abbildung A13: Fluoreszenzspektren von [6MQc][NTf_2] in molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten 121
Abbildung A14: Temperaturabhängige Verschiebung des Absorptionsmaximums von 6MQz und [6MQc][NTf_2] in den Ionischen Flüssigkeiten [PPy][NTf_2] und [HPPy][NTf_2] 122

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1: Verschiebung der C–O Valenzschwingung von 6MQz im Zusammenhang mit den lösungsmittelspezifischen Kamlet-Taft-Parametern α und β. 40
Tabelle 5.2: Zeitkonstanten des Fluoreszenzabfalls..... 62
Tabelle 5.3: Berechnung der Bindungsstärken von 6MQz und [6MQc][NTf_2] zur Quantifizierung der Stärke der Wasserstoffbrücke. 74

Tabelle A1: Optische Eigenschaften von 6MQz und [6MQc][NTf_2] in Lösung. 103
Tabelle A2: Zeitintervalle der Einzelmessungen zur Darstellung der Fluoreszenzabklingkurve.. 105
Tabelle A3: Emissionsmaxima von reinen ILs in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.. 106
Tabelle A4: Löslichkeit von 6MQz und [6MQc][NTf_2] in THF, CH_3CN und [C_2mim][NTf_2]..... 111
Tabelle A5: Elementaranalyse von [6MQc][NTf_2]. 111
Tabelle A6: NMR-Analyse der Farbstoff-IL [6MQc][NTf_2] und des Intermediates [6MQc][I] in CD_3CN.. 113
Tabelle A7: Emissionsmaxima von reinen ILs in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.. 114
Tabelle A8: Kristallographische Kenngrößen zur Röntgenstruktur von [6MQc][NTf_2]..... 116
Tabelle A9: Thermische Ellipsoide (50 %) zweier Kation-Anion-Paare aus der molekularen Struktur der Ionischen Flüssigkeit [6MQc][NTf_2] und zugehörige Bindungslängen [Å] und –winkel [°]..... 117
Tabelle A10: Berechnung der Quantenausbeute von [6MQc][NTf_2]. 119

1. Motivation

Lösungsmittel sind in der chemischen Industrie allgegenwärtig. In technischen Prozessen muss das Lösungsmittel spezifische Anforderungen erfüllen. In erster Linie werden dabei das Vermögen, bestimmte Substanzen zu lösen, Reaktionen voran zu treiben und die physikochemischen Eigenschaften wie Schmelz- und Siedeverhalten, Dampfdruck, Dichte oder Viskosität, aber natürlich auch finanzielle Aspekte berücksichtigt. Zur Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften existieren standardisierte Verfahren.[1-3] Die Frage, wie und warum Lösungsmittel eine darin ablaufende chemische Reaktion beeinflussen, ist aber weniger trivial. In erster Instanz ist zu klären, wie ein Lösungsmittel mit einer gelösten Substanz wechselwirkt. Die Interaktion zwischen Solvens und Solut kann von Coulomb-, van der Waals-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen dominiert werden. Die Gesamtheit all dieser Kräfte bestimmt das spezifische Verhalten des Lösungsmittels. Mit dem Wissen über die Wechselwirkungsstärken können Lösungsmittel gezielt auf die Anwendung in technischen Prozessen ausgewählt, Ausbeuten von chemischen Reaktionen verbessert oder Kinetiken beschleunigt werden, beispielsweise indem das chemische Gleichgewicht durch Solvatation verschoben wird. Zur ihrer Bestimmung gibt es verschiedene Ansätze. Es werden Größen wie die Lösungsmittelpolarität oder -acidität definiert und parametrisiert. Messverfahren, die für wässrige Systeme entwickelt wurden, wie die Messung der dielektrischen Konstante mithilfe von Kapazitätsmessungen im Plattenkondensator[4a] oder der Einsatz von Glaselektroden zur Aciditätsmessung[5,6] können meist nicht einfach für nichtwässrige Systeme adaptiert werden. Daher wurden neue Verfahren entwickelt, um auch nichtwässrige Lösungsmittel klassifizieren zu können. Die Vielzahl an derzeit verwendeten Lösungsmittelparametern[7-13] spiegelt die Komplexität dieses Problems wider. Häufig muss das Messverfahren dem chemischen Problem angepasst werden, da bestimmte Lösungsmittel mit einzelnen Methoden nicht kompatibel sind. Vor allem Ionische Flüssigkeiten (ILs) stellen die Forscher mit ihren vielschichtigen Eigenschaften vor Herausforderungen. Der ionische Grundcharakter, hohe Viskositäten und stark variierende Aciditäten erschweren den Einsatz gängiger Methoden. In den meisten Ionischen Flüssigkeiten haben sich spektrophotometrische Methoden bewährt, bei denen spezielle Farbstoffe als Sondenmoleküle verwendet werden.[13-26] Allerdings hängen die Messergebnisse häufig von der Wahl der Sonde ab. ILs bilden mit ihren vielseitigen Wechselwirkungszentren unterschiedlichste gerichtete und ungerichtete Wechselwirkungen zum Solut aus. Zudem können sich verschiedene Phänomene überlagern und somit zu uneindeutigen oder fehlinterpretierten Ergebnissen führen. Momentan werden die Lösungsmittelparameter am besten durch eine Kombination verschiedener Sonden mit unterschiedlichen Wechselwirkungszentren bestimmt. Um ein verlässliches Ergebnis zu erhalten werden häufig mehr als fünf verschiedene Farbstoffe vermessen. Dennoch erscheinen ständig neue Veröffentlichungen, welche die bisherigen Messwerte revidieren oder stark korrigieren.[27]

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Farbstoffkonzept zu etablieren, das sowohl in molekularen Lösungsmitteln als auch in Ionischen Flüssigkeiten einsetzbar ist. Dabei wird nur ein Farbstoffgrundgerüst verwendet. Die spezifischen Wechselwirkungsstärken zeigen sich in distinkten spektralen Signaturen. Sie können somit anhand eines Spektrums simultan ermittelt werden. Dies soll die Bestimmung der Lösungsmittelparameter deutlich vereinfachen. Der Arbeitsaufwand wird auf wenige Messungen reduziert.

Mit einer einfachen und schnellen Methode zur Bestimmung der Lösungsmittelparameter können größere Datenmengen erhoben werden. Vor allem für Ionische Flüssigkeiten ist dies relevant. Es gibt enorm viele Kombinationsmöglichkeiten von Anionen und Kationen.[28] Da sich die Eigenschaften durch eine geeignete Wahl der Ionen einstellen lassen, ist es für die industrielle Anwendung von besonderem Interesse, Lösungsmitteleigenschaften vorhersagen zu können. Mit Hilfe einer ausreichend großen, präzisen und verlässlichen Datenmenge ist es möglich, das grundlegende Verständnis über diese zu erweitern. Daraus könnten Vorhersagemodelle zu den Eigenschaften entwickelt werden. Trotz des hohen Kostenfaktors könnten damit die als „grüne Lösungsmittel“[29,30] betitelten ILs für Spezialanwendungen stärker in großtechnische Prozesse eingebracht werden.

2. Farbstoffe als optische Sonden in molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten

2.1 Farbstoffe und ihre Einsatzbereiche in der optischen Spektroskopie

Farbstoffchemie ist eine der ältesten und sehr eindringliche Disziplin in der Chemie. Historisch gesehen wurden Farbstoffe aus ästhetischen Gründen zum Einfärben von Textilien, Keramiken oder zur Wandbemalung entwickelt. Sie wurden ursprünglich aus natürlichen Materialien wie den Pflanzen Färberwaid (Indigo) und Färberröte (Alizarinrot), Purpurschnecken (6,6-Dibromindigo = Purpur), Schildläusen (Cochenille, Berliner Blau) oder Mineralien wie Malachit (Malachitgrün) und Zinnober isoliert.[31] Mit der Entwicklung der ersten Spektrometer[32a] gewannen Farbstoffe auch im Bereich der Physikochemie immer stärker an Bedeutung. In ersten Spektrometern diente das menschliche Auge als Detektor. Folglich konnten nur Phänomene im sichtbaren Spektralbereich (400 – 780 nm[32b]) untersucht werden. Der Name UV-vis-Spektroskopie leitet sich teilweise aus diesem Spektralbereich ab. Farbstoffe weisen häufig eine hohe Farbintensität und Farbtiefe auf. Zudem können chemische Reaktionen wie Bindungsbrüche und -knüpfungen zu einer starken Farbveränderung führen. Damit sind sie in der optischen Spektroskopie als empfindliche Sonden zur Erforschung von chemischen Prozessen prädestiniert.

Farbveränderungen müssen jedoch nicht zwangsläufig durch eine Änderung der molekularen Struktur des Farbstoffs hervorgerufen werden. Es gibt Farbstoffklassen, die sensibel auf unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen mit der chemischen Umgebung reagieren. Dabei kann es sich beispielsweise um Wasserstoffbrücken oder polare Coulomb-Wechselwirkungen handeln. Reagiert ein Farbstoff sensibel gegenüber dipolaren Wechselwirkungen, so kann er genutzt werden, um die Lösungsmittelpolarität zu ermitteln. Zur Definition dieser sehr wichtigen Stoffgröße werden neben Größen wie dem Dipolmoment μ_D,[4a] der Dielektrizitätskonstanten ε[4a] oder den Donor-[33] und Akzeptorzahlen[34] auch solvatochrome Parameter genutzt. Diese basieren auf der Verschiebung der Absorptionsbanden von ausgewählten Farbstoffmolekülen aufgrund von polaren Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. In der Literatur werden zahlreiche Farbstoffkonzepte in diesem Bereich vorgestellt.[7,14,15,35-48] Hauptsächlich werden jedoch die empirischen Lösungsmittelpolaritätsskalen von Reichardt beziehungsweise Kamlet und Taft verwendet:

1963 stellten Dimroth et al.[49] eine Reihe von Pyridinium-N-Phenol Betainen vor, welche wegen ihres vorwiegend polaren Grundzustands ein sehr stark negativ solvatochromes Verhalten[‡]

[‡] Unter dem Begriff „negative Solvatochromie“ versteht man die hypsochrome (blaue) Verschiebung der UV-vis/NIR-Absorptionsbande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität.[8]

zeigen. Je nach Substitutionsmuster und Lösungsmittel sind die Absorptionsmaxima zwischen 386 – 792 nm verschoben. Ihr bekanntester Vertreter ist das nach dem Autoren C. Reichardt benannte 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolat.[8,47,50] Strukturell handelt es sich bei diesem Farbstoff um ein Zwitterion mit konjugiertem π-System. Das Dipolmoment des Reichardt-Farbstoffs verschiebt sich von 15 D im Grundzustand zu 6 D im elektronisch angeregten Zustand.[50] Dies lässt auf eine sehr stark ausgeprägte Solvatochromie schließen. Das UV-vis-Absorptionsmaximum verschiebt sich beim Übergang von Diphenylether zu Wasser hypsochrom um 357 nm. Die Verschiebung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel wird mit dem $E_T(30)$-Wert parametrisiert. $E_T(30)$ beschreibt die molare Übergangsenergie und berechnet sich aus der Absorptionswellenlänge ($\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}$) des Farbstoffs:

$$E_\mathrm{T}(30) = h\, c\, \tilde{\nu}_\mathrm{max}\, N_\mathrm{a} \quad , \tag{Gl. 2.1}$$

wobei h dem Planck'schen Wirkungsquantum, N_a der Avogadrokonstante und $\tilde{\nu}_\mathrm{max}$ der Frequenz des UV-vis-Absorptionsmaximums mit der größten Absorptionswellenlänge entsprechen. Der Reichardt-Parameter basiert auf der Verschiebung eines einzelnen sensiblen Farbstoffs. Die Lösungsmittelpolarität setzt sich aber aus verschiedenartigen Wechselwirkungen zusammen. Der $E_T(30)$-Wert liefert eine gemittelte Polarität.

Um zwischen dipolaren Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken zu differenzieren, haben Kamlet und Taft[7] Ende der 1970er Jahre eine neue Polaritätsskala eingeführt. Sie basiert im Gegensatz zu Reichardts Konzept auf der Vermessung der solvatochromen Verschiebung mehrerer Farbstoffe mit unterschiedlichen Wechselwirkungszentren. Kamlet und Taft verwendeten einen Satz von acht hauptsächlich nitroanilinbasierten Farbstoffen,[51,52] um daraus die drei lösungsmittelspezifischen Parameter π^*, α, und β zu bestimmen. π^* bezeichnet die Dipolarität bzw. Polarisierbarkeit und ist somit ein Maß für die Fähigkeit des Lösungsmittels, Ladungen oder Dipole aufgrund des dielektrischen Effektes zu stabilisieren. α und β beschreiben jeweils die Wasserstoffbrücken-Donor- und Akzeptor-Fähigkeit des Lösungsmittels bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einem gelösten Stoff. Somit sind sie ein Maß für die Acidität und Basizität nach dem Konzept von Brønsted[53,54] und Lowry[55]. Die Kamlet-Taft-Parameter liefern eine gute Basis zur Beschreibung von organischen Solventien. Allerdings wird bei der Anwendung in Ionischen Flüssigkeiten deutlich, dass die gemessenen Polaritätsparameter aufgrund der Komplexität an Wechselwirkungen in einem IL/Farbstoff-System stark von der Wahl des Farbstoffs und der Reinheit der Probe abhängen können.[25,44]

Ionische Flüssigkeiten stellen bei der Polaritätsmessung mit solvatochromen Farbstoffen eine besondere Herausforderung dar. Viele Ionische Flüssigkeiten sind farbig. Sie absorbieren Licht im sichtbaren Spektralbereich und überlagern damit unter Umständen die Absorptionsbanden gängiger optischer Sonden.[56-67] Absorptionsmethoden, wie von Reichardt oder Kamlet und Taft vorgeschlagen, versagen in diesen Fällen. Es kann aber auf die Fluoreszenzspektroskopie ausgewichen werden, wobei andere Farbstoffe mit sensitiven Emissionsbanden verwendet werden. Die Fluoreszenzbanden sind aufgrund der Stokes'schen Verschiebung meist zu höheren Wellenlängen verschoben. Wegen der geringeren Energie der Fluoreszenzbande ist sie häufig aber auch weniger empfindlich gegenüber der Lösungsmittelpolarität.

Ein weiteres Problem ist die Acidität Ionischer Flüssigkeiten. ILs sind keine neutralen Lösungsmittel. Je nach Kombination der Ionen können ihre Eigenschaften von stark sauer bis basisch variieren.[13,68,69] Eingesetzte Farbstoffe müssen also über einen sehr großen Bereich pH-stabil sein, oder jeweils je nach Acidität des Lösungsmittels entsprechend gewählt werden. Dies grenzt die Auswahl möglicher Sonden zur Bestimmung der Polarität von Ionischen Flüssigkeiten stark ein. K.A. Fletcher et al.[14] haben 2001 eine Übersicht über die Anwendung der gängigsten Polaritätssonden (Reichardt-Farbstoff, Pyren, Dansylamid, Nilrot, 1-Pyrencarbaldehyd) in der Ionischen Flüssigkeit [C_4mim][PF_6] veröffentlicht. In den darauffolgenden Jahren gab es nur vereinzelt Veröffentlichungen in diesem Themenbereich.[25,39-41,44,70-77] 11 Jahre später erschien eine weitere Übersicht von Trivedi et al..[15] Darin beschrieben sie die polaren Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten [C_4mim][PF_6], [C_6mim][PF_6], [C_4mim][BF_4], [C_6mim][BF_4], [C_8mim][BF_4], [C_4mim][NTf_2] und [C_4C_1Pyrr][$B(CN)_4$]. Aus den Absorptionsbanden des Reichardt-Farbstoffs, der klassischen Kamlet-Taft-Sonden 4-Nitroanilin und N-N-diethyl-4-nitroanilin und den Fluoreszenzbanden von 2-(p-toluidino)-naphthalen-6-sulfonat, 6-Propionyl-2-(dimethylamino)-naphthalen und Pyren leiteten sie die Parameter $E_T(30)$, π^*, α, und β für die ILs ab. Diese Messungen sind sehr arbeitsintensiv. Für jede IL mussten sechs verschiedene Proben vermessen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll eine neue Sonde für Polaritäts- und Aciditätsmessungen vorgestellt werden. Mit Hilfe dieses Farbstoffs sollen die Eigenschaften molekularer Lösungsmittel, aber auch Ionischer Flüssigkeiten anhand einer einzelnen unabhängigen optischen Messung bestimmt werden. Der Farbstoff N-Methyl-6-oxychinolon kombiniert die Einfachheit des Ansatzes von Reichardt mit der Informationsvielfalt aus dem Konzept von Kamlet und Taft.

2.2 Der Farbstoff N-Methyl-6-oxychinolon

N-Methyl-6-oxychinolon (6MQz) (Abb. 2.1, links) ist ein kleines planares Zwitterion mit großem Dipolmoment. Im starren Chinolongrundgerüst existieren keine frei drehbaren Bindungen. Auch die Oxy- und die Methylgruppe ordnen sich in der Molekülebene an. Die Molekülebene bildet eine Spiegelebene. 6MQz hat die Punktgruppe C_s. Im Reinstoff liegt 6MQz als Dihydrat vor.[78] In der dreidimensionalen Struktur sind die konjugierten Ringe in einer Schichtstruktur angeordnet. 6MQz kristallisiert in einem triklinen Gitter mit der Raumgruppe P1.[78]

Der Farbstoff weist viele Parallelen zum Reichardt-Farbstoff 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat auf. Die Strukturformeln beider Substanzen sind in Abb. 2.1 dargestellt.

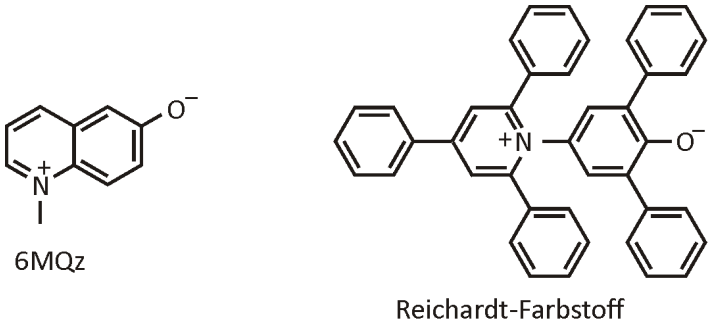


Abbildung 2.1: Strukturformeln von N-Methyl-6-oxychinolon (links) und dem Reichardt-Farbstoff 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolat (rechts).

Aus den molekularen Strukturen ist schnell ersichtlich, dass 6MQz einen wesentlich geringeren sterischen Anspruch als der etablierte Reichardt-Farbstoff hat. Dies ist vor allem von Bedeutung, wenn der Farbstoff als Sonde in Medien eingesetzt werden soll, die eine stark geordnete Überstruktur aufweisen. Das kleinere 6MQz kann sich in vorhandene Kavitäten einlagern, ohne das Untersuchungssystem strukturell zu beeinflussen. Zudem können mit der kleinen Sonde sterisch gehinderte Areale besser untersucht werden. Auch im Vergleich zu anderen Polaritäts-farbstoffen hat 6MQz einen deutlich geringeren Raumanspruch und weniger Flexibilität in der Struktur.[18,79-83] Dies erleichtert die Interpretation von Messergebnissen, vor allem aber auch theoretische Betrachtungen deutlich.

Die Empfindlichkeit der Sonde für Polaritätsmessungen ist geringer als beim Reichardt-Farbstoff. Das molekulare Dipolmoment von 6MQz in der Gasphase beträgt im elektronischen Grundzustand $\mu_D(S_0)$ = 10-11 D und wird durch die elektronische Anregung auf $\mu_D(S_1)$ = 7 D abgesenkt.[84-86] In wässriger Lösung verringert sich das Dipolmoment von $\mu_D(S_0)$ = 22 D auf $\mu_D(S_1)$ = 14 D.[84] Die Änderung des Dipolmoments durch die elektronische Anregung ist weniger stark ausgeprägt als für den Reichardt-Farbstoff ($\Delta\mu_D^{Gasphase}$ = 9 D)[50] und für 6MQz wird demzufolge eine schwächere solvatochrome Verschiebung erwartet.

In der Absorptionsspektroskopie ist der Reichardt-Farbstoff dem Chinolon als Polaritätssonde vorzuziehen. Teilweise kann aber der Spektralbereich, in dem die Absorptionsbande liegt, durch die Matrix gestört werden. In diesen Fällen wird häufig auf Fluoreszenzspektren verwiesen, die

aufgrund der Stokes'schen Verschiebung in anderen Spektralbereichen detektiert werden können. Die Messung der Fluoreszenzantwort des Reichardt-Farbstoffs ist allerdings wegen der Ladungsverteilung im Zwitterion, aber auch wegen der Molekülgröße problematisch. Die dreidimensionale Struktur des großen Moleküls ist vergleichsweise flexibel. Die Phenylreste sind frei drehbar, eine Drehung um die Einfachbindung im Zentrum des Moleküls ist sterisch gehindert, jedoch nicht ausgeschlossen. Für Fluoreszenzmessungen werden standardmäßig deutlich kleinere Sonden verwendet, deren Größe vergleichbar mit der von 6MQz ist.[14,87,88] Das Chinolon hat ebenfalls intensive Fluoreszenzübergänge.[89,90] Aus theoretischen Studien geht hervor, dass die Emissionsbande – abhängig von der Anzahl gebundener Wassermoleküle – gegenüber der Absorption mindestens um 140 nm rotverschoben ist.[91] Die Fluoreszenzbande ist damit weit aus dem Spektralbereich der Absorption hinaus verschoben.

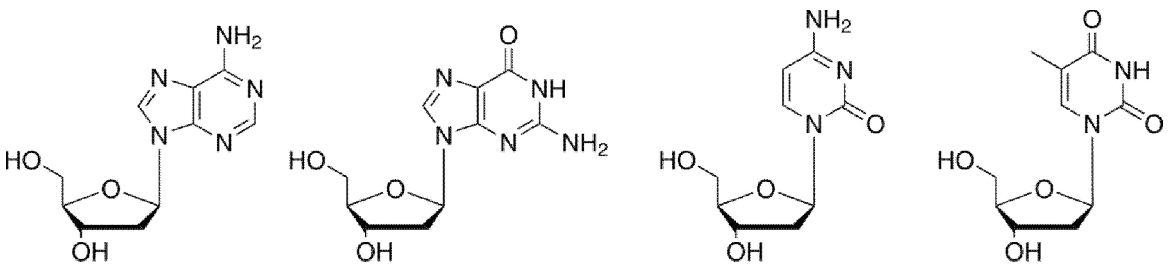
In der Fluoreszenzspektroskopie zeigt sich noch eine weitere Besonderheit. Unter aciden Bedingungen wird die Sauerstoff-Position des Zwitterions 6MQz protoniert und das kationische N-Methyl-6-hydroxychinolinium ($[6MQc]^+$) gebildet. Die Protonierungsreaktion ist reversibel. Der protonierte Farbstoff $[6MQc]^+$ fungiert als Photosäure. Das zusätzliche OH-Proton kann also photochemisch induziert wieder abgespalten werden.[89,90,92,93] Moleküle, bei denen sich wie im Fall von $[6MQc]^+$ die Acidität durch Anregung instantan ändert, werden als Photosäuren bezeichnet.

2.3 Anwendungsbereiche von N-Methyl-6-oxychinolon

Der chinolonbasierte Farbstoff wird vielseitig eingesetzt um dynamische Prozesse in der chemischen Umgebung des Betains aufzuklären. Petrone et al.[91,94] nutzten den Farbstoff in theoretischen Studien zur Detektion molekularer Bewegungen in wässriger Lösung. Auch bei Allolio et al.[84] wird die Lösungsmitteldynamik in wässrigen Systemen anhand der dynamischen Stokesverschiebung des Farbstoffs untersucht. In praktischen Arbeiten wird 6MQz ebenfalls als Sonde eingesetzt.[89,95-97] Anhand der Dynamik im angeregten Zustand können Rückschlüsse auf die Reorientierung der chemischen Umgebung und somit auf die Stärke gerichteter Wechselwirkungen zu einem Substrat geschlossen werden. 6MQz besitzt einen großen molekularen Dipol, nach dem sich die umliegenden (Lösungsmittel-)Moleküle ausrichten. Wird der Farbstoff durch einen äußeren Impuls angeregt, so ändert sich dessen Dipol. Die umliegenden Moleküle richten sich in der Zeit τ_{reor} neu aus. Das Reaktionsfeld ändert sich, was sich in einer dynamischen Stokesverschiebung der Fluoreszenzbande des Farbstoffs verdeutlicht. Nach der Zeit τ_{el*} kehrt der Farbstoff in seinen Grundzustand zurück. Wichtige Voraussetzung ist hierbei, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands τ_{el*} größer ist als die Reorientierungszeit der Umgebung τ_{reor}, damit die Prozesse differenziert werden können.

Vor allem in Biomolekülen ist 6MQz als Sonde von großem Interesse. Chinolone werden seit 1962 in der Medizin als Antibiotika eingesetzt.[98,99] In der Biochemie wird die Stoffklasse der Chinolone auch als Gyrasehemmer bezeichnet. Sie inhibieren die DNA-Gyrase Typ II und verhindern somit das „Supercoiling“ der DNA. Damit wird das dreidimensionale enge Packen der DNA bezeichnet. Wird das „Supercoiling“ unterdrückt, so wird beispielsweise die für Bakterien übliche Größe der DNA im Zellkern bei weitem überschritten. Die Zellteilung und damit die Ausbreitung einer Infektionskrankheit werden verhindert.

6MQz weist in Form und Größe starke Ähnlichkeiten zu biochemischen Grundbausteinen auf, beispielsweise zu Tryptophan, einem Baustein der Proteine. Durch die strukturellen Parallelen zu Nukleobasen können diese in synthetischen DNA-Fragmenten leicht durch den Farbstoff substituiert werden, ohne das System in seiner Struktur und Funktion zu stören. In Abb. 2.2 sind die Desoxyribonukleoside dargestellt.



Desoxyadenosin Desoxyguanosin Desoxycytidin Desoxythymidin

Abbildung 2.2: Desoxyribonukleoside: Die Nukleobasen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin sind an Desoxyribose gebunden, welche den Übergang zum DNA-Rückgrat darstellt

F. Bernd[96] ist es gelungen, den Farbstoff 6MQz an Trehalose zu knüpfen (Abb. 2.3). Da das DNA-Rückgrat unter anderem aus Zuckern besteht, kann das 6MQz-Trehalose-Konglomerat als Modellsystem zum Testen der Sondenaktivität genutzt werden. In dieser Anordnung fungiert der Farbstoff nach Anregung als THz-Quelle. Die spektralen Signaturen dieses internen Spektrometers wurden von Sajadi et al.[97] untersucht. Ziel dieser Forschung ist es unter anderem, gezielt die Dynamik und Wechselwirkungsstärke von Wasser, welches in die DNA-Furche eingelagert ist, zu bestimmen. Bei externen Spektrometern wäre das Signal dieser wenigen Wassermoleküle vom Bulkwasser überlagert. In weiterführenden Untersuchungen von Wang et al.[100] wurde eine Verknüpfung des Farbstoffs mit Galactosidase und Schweinepankreas-Lipase realisiert.

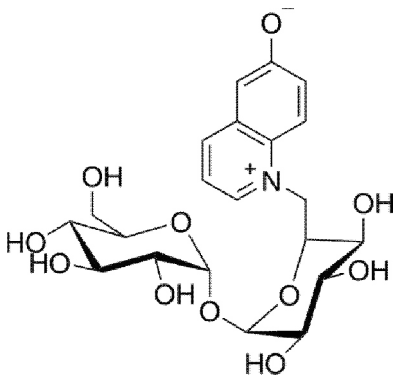


Abbildung 2.3: 6MQz-Trehalose Konglomerat

Neben der beschriebenen Solvatationsdynamik – also der Umorientierung des Lösungsmittels durch die Änderung des molekularen Dipols von 6MQz nach optischer Anregung – kann unter Einsatz der protonierten Farbstoff-Modifikation die Protonentransferdynamik untersucht werden. Perez-Lustres et al.[90] beobachteten in transienten Experimenten die Dynamik des Protonentransfers in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. In polaren Solventien wie Wasser oder Alkoholen findet im angeregten Zustand ein photoinduzierter Protonentransfer zum Lösungsmittel auf der ps-Zeitskala statt, welcher von Perez-Lustres et al. unter Verwendung zweidimensionaler transienter Absorptionsspektroskopie mit fs-Auflösung untersucht wurde. Die Rückreaktion vom Zwitterion zum Kation mit OH-Funktionalität konnte in keinem Fall beobachtet werden. Sie konnte selbst unter stark aciden Bedingungen wie in 10 M wässriger Perchlorsäure nicht erzwungen werden. Dies wird auf die Kopplung des Protontransfers mit einem intramolekularen Elektronentransfer vom negativ geladenen Sauerstoffatom auf den Pyridiniumring begründet.[101-104] Die Bestimmung der Geschwindigkeit des Protonentransfers ermöglicht es, Aussagen über die Stärke von Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel, also über die Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Stärke des Lösungsmittels, zu treffen. Je stärker die intermolekulare Wechselwirkung ist, desto schneller verläuft die Reaktion. Weiterhin wird die Kinetik des Protonentransfers durch die Fähigkeit des Lösungsmittels, die entstehenden Ionen ($[H]^+$ und 6MQz) zu stabilisieren, beeinflusst.

Die Solvatationsdynamik und der Protonentransfer laufen auf ähnlichen Zeitskalen von einigen ps ab. Der zwitterionische Farbstoff 6MQz ist die Sonde für die Solvatationsdynamik. Protonentransfer ist in diesem Fall mangels photoacider Protonen ausgeschlossen und die Dynamik des Lösungsmittels kann separat untersucht werden. Ist die Solvatationsdynamik des Zwitterions bereits bekannt, können die dynamischen Eigenschaften vom protonierten $[6MQc]^+$ gezielter ausgewertet werden. Die Dynamik des Protonentransfers kann so von der Solvatationsdynamik separiert werden. Dies ist ein großer Vorzug des Chinolonfarbstoffs.

Mit dem Farbstoff N-Methyl-6-oxychinolon und den entsprechenden chemischen Modifikationen kann eine Vielzahl an Lösungsmitteleigenschaften untersucht werden, wie beispielsweise die Polarität oder die Acidität. Im Gegensatz zu anderen Farbstoffen können hier unterschiedlichste Parameter mit ein und demselben Molekül anhand unterschiedlicher spektroskopischer Messungen bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit soll die Anwendungsvielfalt des Farbstoffs auch für komplexe Fragestellungen und anspruchsvolle Systeme aufgezeigt werden.

3. Ziel der Arbeit

Zur Bestimmung von Lösungsmitteleigenschaften wie der Polarität oder Acidität gibt es eine Vielzahl an Konzepten. Ein bewährter Ansatz ist die Vermessung der spektralen Signaturen sensitiver Farbstoffsonden. Problematisch ist stets, die passende Sonde für das vorliegende Problem zu finden. Sie muss nicht nur empfindlich gegenüber der Untersuchungsgröße, sondern auch stabil gegenüber dem Lösungsmittel sein. Zudem muss der spektrale Bereich der Sonde ungestört von der Matrix sein. Vor allem Ionische Flüssigkeiten weisen häufig Eigenschaften auf, die die Forschung mit spektroskopischen Sonden erschweren.

In der vorliegenden Arbeit soll ein Konzept zur Erforschung der Solvenseigenschaften molekularer Lösungsmittel und Ionischer Flüssigkeiten anhand von spektroskopischen Messungen entwickelt werden. Das Konzept konzentriert sich dabei auf die Nutzung von chinolonbasierten Farbstoffen.

Im ersten Teil der Arbeit soll der molekulare Farbstoff N-Methyl-6-oxychinolon (6MQz) hinsichtlich seines Einsatzes als Sonde in der UV-vis-, Fluoreszenz- und IR-Spektroskopie untersucht werden. Dabei wird die Empfindlichkeit der optischen Signale gegenüber Änderungen in der chemischen Umgebung genutzt, um die Lösungsmittelpolarität und -acidität molekularer Lösungsmittel qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen sollen genutzt werden, um im Folgenden die Lösungsmitteleigenschaften Ionischer Flüssigkeiten zu erforschen. Da diese Lösungsmittelklasse zwar seit 1914[105] bekannt ist, das wissenschaftliche Interesse aber erst seit den 2000ern wächst (vgl. Abb. A1), existieren weitaus weniger Literaturdaten zur Klassifizierung von ILs. Mit der Sonde sollen die Polarität und Acidität von neun ILs exemplarisch ermittelt und damit die Anwendbarkeit der entwickelten Methoden auf diese Lösungsmittelklasse aufgezeigt werden. Anhand von Imidazolium- und Pyridinium-$[NTf_2]^-$-ILs mit variierender Alkylkettenlänge und einer Reihe Imidazolium-ILs mit unterschiedlichen Anionen soll der Einfluss der jeweiligen Ionen auf die Lösungsmitteleigenschaften herausgearbeitet werden. Um die Bindungsverhältnisse und Wechselwirkungsstärken zwischen den Lösungsmitteln und der Sonde vollständig zu verstehen, sollen die molekularen Schwingungen mittels Infrarot-Spektroskopie untersucht und die vermessenen Signale mithilfe von dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen interpretiert werden.

Nachdem die Eigenschaften und Anwendungsbereiche der molekularen Sonde 6MQz verstanden sind, soll der Farbstoff als Kation in eine Ionische Flüssigkeit implementiert werden. Die Farbstoff-IL soll genutzt werden, um Wechselwirkungen in Ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen. Dazu zählen einerseits die interionischen Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion, welche in protischen ILs hauptsächlich auf Wasserstoffbrückenbindungen und Coulombwechselwirkungen basieren. Andererseits sollen intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel erforscht werden. Dabei ist die Frage zu klären, unter welchen Bedingungen die Kation-Anion-Bindung in der Farbstoff-IL aufgebrochen oder geschwächt

werden kann. Mithilfe dieser Untersuchungen soll die Farbstoff-IL zu einem Werkzeug ausgebaut werden, mit dem die Bindungsverhältnisse in Ionischen Flüssigkeiten, deren Mischungen mit molekularen Lösungsmitteln oder anderen ILs eindeutig bestimmt werden können.

4. Grundlagen und Methoden

4.1 Mechanismen der Wechselwirkung von Licht mit Molekülen in der Spektroskopie

Die spektroskopischen Untersuchungen basieren auf der Interpretation von elektronischen und vibratorischen molekularen Übergängen. In den spektroskopischen Messverfahren werden diese Übergänge mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen selektiv addressiert. Im folgenden Diagramm sind die wichtigsten Prozesse, die in dieser Arbeit diskutiert werden, schematisch dargestellt.

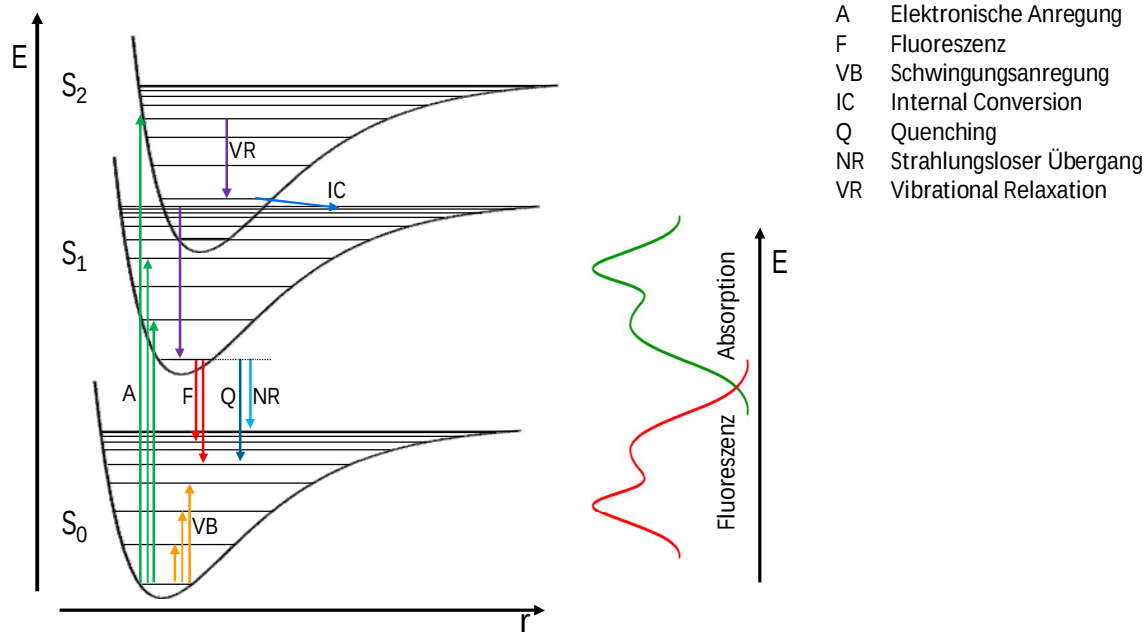


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der elektronischen und vibratorischen Übergänge in einem Farbstoffmolekül. Die dargestellten Morsepotentiale beschreiben die molekularen Schwingungen in den elektronischen Zuständen S_0 – S_2. Die diskreten Energieeigenwerte sind als horizontale Linien dargestellt.

Der erste betrachtete Prozess ist die elektronische Anregung (A, grün, Abb. 4.1), welche als UV-vis-Absorption bezeichnet wird. Im Allgemeinen wird dabei ein Molekül durch die Wechselwirkung mit Photonen vom elektronischen Grundzustand S_0 (oder einem energetisch tiefliegenden angeregten Zustand) in einen höheren energetisch angeregten Zustand transferiert.[4,32a] Die Energie des eingestrahlten Lichtes muss dabei der Energiedifferenz zwischen beiden elektronischen Zuständen entsprechen, um den entsprechenden molekularen Übergang zu induzieren. Im Fall der UV-vis-Absorptionsspektroskopie werden Farbstoffe vermessen, welche Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (400 –780 nm / 25 000 – 12 500 cm^{-1})[32b] absorbieren. In der Abb. 4.1 sind mit grünen Pfeilen beipielhaft einige mögliche Übergange dargestellt.

Bei der UV-vis-Absorption ist, ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands, der Übergang in angeregte Schwingungsniveaus wahrscheinlicher. Dies kann mit dem Franck-Condon-Prinzip begründet werden:[4,106a]

Kern- und Elektronenbewegung können aufgrund des großen Massenunterschieds separiert werden. Auf der Zeitskala des elektronischen Überganges ändert sich die Lage der Kerne nicht. Da das Kerngerüst konstant bleibt, erfolgen die Übergänge vertikal. Im Gleichgewicht liegt das Molekül im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands vor. Aus der Form der Wellenfunktion dieses Zustands geht hervor, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne in der Gleichgewichtslage am höchsten ist. Demnach findet auch der elektronische Übergang mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dieser Konfiguration heraus statt.[4c] Die Intensität des Überganges, oder auch Übergangswahrscheinlichkeit, wird durch das Überlappungsintegral bestimmt. Die elektronischen Zustände sind um den Abstand Δr gegeneinander verschoben. Aus dieser Verschiebung resultiert, dass nicht der Übergang in symmetriegleiche Schwingungsgrundzustände angeregter elektronischer Zustände bevorzugt ist, sondern Übergänge in höhere Schwingungsniveaus präferiert werden, wie in Abb. 4.2 dargestellt.

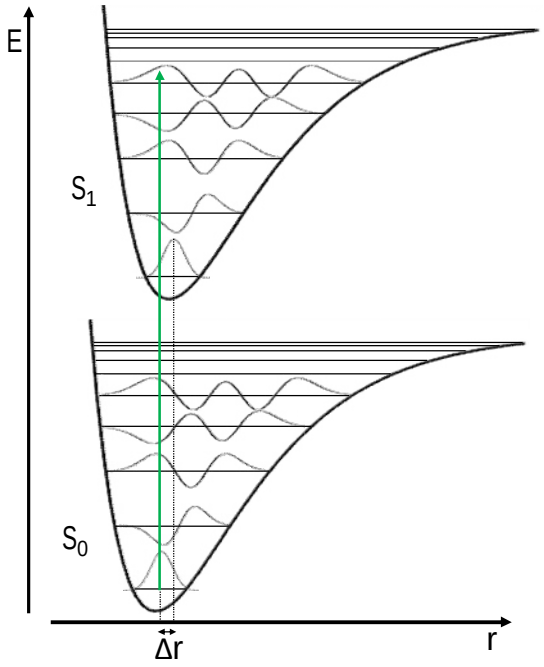


Abbildung 4.2: Quantenmechanische Beschreibung des Franck-Condon-Prinzips. Darstellung des Potentials im elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustand. Die Potentiale sind um den Abstand **Δ**r gegeneinander verschoben. Das Überlappungsintegral der Wellenfunktionen der Energieeigenwerte bestimmt die Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Überganges.

Aus den energetisch höherliegenden Schwingungsniveaus kann das Molekül strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands relaxieren (VR, violett, Abb. 4.1). Die zusätzliche Energie wird in molekulare Schwingungen übersetzt oder intermolekular durch Stöße an die chemische Umgebung abgegeben. Häufig wird die Energie in Form von Wärme aus dem System abgeführt.

Die anschließende Rückkehr in den elektronischen Grundzustand kann über strahlungslose Übergänge (cyan, Abb. 4.1) oder durch Abgabe eines Photons erfolgen. Bei der spontanen Emission von einem höherenergetischen Zustand in einen Zustand niedrigerer Energie mit gleicher Multiplizität spricht man von Fluoreszenz. Einige mögliche Übergänge sind in Abb. 4.1 schematisch mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Wird das abgegebene Photon von der chemischen Umgebung absorbiert, so kann das Emissionsphoton nicht detektiert werden. Dieser Prozess wird als Fluoreszenzlöschung bezeichnet (Quenching, Q, blau, Abb. 4.1).

Da das Molekül nach der Absorption bereits Energie durch VR abgibt und bei der Emission zudem meist in einen angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes zurückkehrt, ist die Energie des Emissionsüberganges geringer als diejenige der vorangegangenen Absorption. Die daraus resultierende Verschiebung der Fluoreszenzantwort gegenüber den Absorptionssignalen wird als Stokes'sche Verschiebung bezeichnet. In der praktischen Anwendung von Farbstoffen wird eine große Stokes'sche Verschiebung bevorzugt. Überlagert das Fluoreszenzsignal die Absorption ($\Delta\lambda < 80$ nm), so kann dies dazu führen, dass bereits emittierte Photonen erneut vom Farbstoff absorbiert werden.[107] Dies kann zu einer komplexen Energietransfer-Kaskade führen, welche vor allem die quantitative Auswertung der spektroskopischen Signale enorm erschwert.

Im Gegensatz zum sichtbaren Licht, welches die elektronischen Übergänge im Farbstoffmolekül induziert, werden durch die energieärme längerwellige Infrarotstrahlung ($3{\cdot}10^6$ – 690 nm / 3.3 – 14 500 cm^{-1})[106b] Schwingungsübergänge angeregt. Diese sind in Abb. 4.1 durch gelbe Pfeile (VB) angedeutet. Nun wird nicht die Bewegung der Elektronen, sondern die Kernbewegung betrachtet. Durch die Wechselwirkung mit der IR-Strahlung werden die Atome aus der präferierten Gleichgewichtslage ausgelenkt und somit zum Schwingen angeregt. Damit eine Molekülschwingung im IR-Spektrum detektiert werden kann, muss sich das molekulare Dipolmoment während der Schwingung ändern. Zudem darf die Wellenlänge des Anregungslichtes höchstens dem atomaren Bindungsabstand entsprechen. Die Energie der Schwingungsniveaus für ein harmonisches Potential ergibt sich als [4,106b]:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad , \; wobei\; v = 0, 1, 2, \ldots \tag{Gl. 4.1}$$

v entspricht dabei der Schwingungsquantenzahl, k der Kraftkonstanten der molekularen Schwingung und μ der reduzierten Masse. In der Regel erfolgen die Schwingungsübergänge nur von einem Schwingungsniveau in das nächsthöhere Niveau ($v_x \rightarrow v_{x+1}, x \in \mathbb{N}$). Dieser Übergang entspricht genau der Absorption eines IR-Photons. In einem harmonischen Potential wären alle weiteren Übergänge verboten. Eine solche parabolische Potentialkurve schließt allerdings die Dissoziation des Moleküls aus. Zudem würde das Potential für die Konfiguration, in der sich die zwei Schwingungsschwerpunkte (z.B. zwei Atome) am selben Ort befänden, eine endliche Energie liefern.[4d] Für molekulare Schwingungen wird daher ein anharmonisches Potential angenommen. Die Anharmonizität wird in der Quantenchemie mit Hilfe der Störungstheorie eingeführt.[106c] Die Energie der Schwingungsniveaus ergibt sich zu:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} - x^2\left(v + \frac{1}{2}\right)^2\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} + \cdots \tag{Gl. 4.2}$$

Aufgrund der Anharmonizität der Potentialkurve sind nun auch Übergänge vom Schwingungsgrundniveau in höhere Schwingungszustände erlaubt ($v_x \rightarrow v_{x+n}, x \in \mathbb{N}, n \in \mathbb{N}$). Diese werden im energiereichsten Infrarotbereich (nahes IR, 12 800 – 4 000 cm^{-1}) beobachtet, treten bei Raumtemperatur verhältnismäßig selten auf und werden als Obertöne bezeichnet.[4,106c] Im angrenzenden mittleren Infrarot (MIR, 4 000 – 400 cm^{-1}) werden die

Normalschwingungen der Moleküle, im energieärmsten fernen Infrarotbereich (FIR, 400 – 10 cm^{-1}) die Gerüstschwingungen, Normalschwingungen schwerer Atome und intermolekulare Schwingungen wie Wasserstoffbrückenbindungen detektiert.

Nachdem die molekularen Übergänge auf der theoretischen Ebene erläutert wurden, sollen im folgenden Abschnitt die methodisch technischen Aspekte zur praktischen Untersuchung der vorgestellten photochemischen Prozesse aufgezeigt werden.

4.2 Instrumenteller Aufbau und Messprinzipien

4.2.1 UV-vis-Absorptionsspektroskopie

Bei der UV-vis-Absorptionsspektroskopie werden elektronische Übergänge, meist vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand beobachtet. Die elektronische Anregung erfolgt bei der UV-vis-Absorption mit Licht in einem Frequenzbereich zwischen 50 000 – 12 500 cm^{-1} (200 – 800 nm). Dieses Licht wird im Spektrometer (Abb. 4.3) mit Weißlichtquellen in Form einer Deuteriumlampe (L_{D_2E}) und einer Wolframhalogenlampe (L_{Hal}) erzeugt. Der Lampenwechsel erfolgt bei 320 nm. Um konfuses Lichtbrechungs- und –beugungsverhalten sowie eine Übersättigung des Detektors zu vermeiden, wird die Menge an eingestrahltem Licht durch ein Blende (S_E) eingeschränkt. Der durchgehende Lichtstrahl trifft auf ein konkaves Gitter (G). Durch Dispersion wird dort das Weißlicht in seine spektralen Bestandteile aufgespalten. An einer Spaltblende (S_A) wird das Licht anhand seines Brechungswinkels selektiert und gelangt anschließend in den Probenraum (SC). Die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes wird durch Drehung des Gitters variiert. Das Licht durchdringt die Probe und wird von ihr abgeschwächt. Die Anzahl nicht absorbierter Photonen wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge am Detektor aufgezeichnet. Es wird folglich die Transmission detektiert und diese anschließend in die Absorption übersetzt.

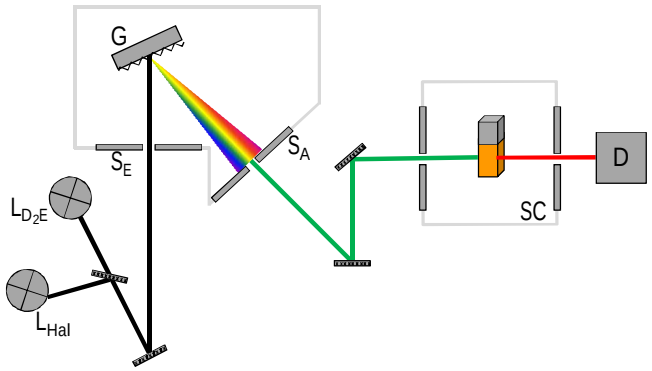


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau eines UV-vis-Absorptionsspektrometers.

Die Transmission ist eine quantitative Größe. Der mathematische Zusammenhang zur Konzentration (c) und Schichtdicke (d) der Probe, sowie dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ($\varepsilon(\lambda)$) des Farbstoffs wird mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz[4e] beschrieben:

$$-lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda)\, c\, d \qquad \text{(Gl. 4.3)}$$

Dabei entspricht I_0 der Intensität der einfallenden Strahlung und I der Intensität der Strahlung, nachdem sie die Weglänge d in der Probe zurückgelegt hat. Der Quotient beider Größen wird als Transmission oder Durchlässigkeit, der negative Logarithmus des Quotienten als Absorption, Absorbanz, Extinktion oder optische Dichte bezeichnet. Die Schichtdicke wird über die Wahl der Messküvette reguliert. Sie wird so gewählt, dass die optische Dichte der Probe den Wert 1.5 im betrachteten Wellenlängenbereich nicht überschreitet. Diese Richtlinie garantiert, dass eine

ausreichend große Lichtmenge am Detektor registriert werden kann. Damit das Lambert-Beer'sche Gesetz seine Gültigkeit behält, muss zudem die Konzentration im Bereich der unendlichen Verdünnung liegen ($c \leq 10^{-2}$ mol l^{-1}). Somit wird eine Aggregation der Teilchen aufgrund der geringen Teilchendichte ausgeschlossen und Streulichteffekte minimiert. $\varepsilon(\lambda)$ hängt von der Frequenz der einfallenden Strahlung ab und wird in der Regel im Absorptionsmaximum bestimmt. Die UV-vis-Absorptionsspektroskopie ist eine quantitative Methode, mit der die Konzentration eines Farbstoffs in Lösung mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden kann.

Jeder Farbstoff liefert ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Absorptionsbanden sind jedoch verhältnismäßig breit, da im elektronisch angeregten Zustand eine Vielzahl an Schwingungsniveaus adressiert werden. Dies führt vor allem in Mischungen verschiedener Farbstoffspezies häufig zu Schwierigkeiten in der Interpretation der Spektren, da es zu starken Überlagerungen der Banden kommt. Aufgrund der geringen Strukturierung der Banden können diese nur mit mathematisch aufwändigen Verfahren und zudem meist nur mit Hilfe von zusätzlichen Informationen wie Reinspektren oder Konzentrationsangaben aufgelöst werden. In diesen Fällen kommt häufig die Fluoreszenzspektroskopie zum Einsatz, da dort wellenlängenselektiv die einzelnen elektronischen Übergänge detektiert werden können.

4.2.2 Fluoreszenzspektroskopie

FLUORESZENZEMISSIONSSPEKTROSKOPIE

In der Fluoreszenzspektroskopie wird der Übergang vom angeregten elektronischen Zustand in den elektronischen Grundzustand beobachtet. Der Farbstoff wird dazu mit monochromatischem Licht angeregt und das Emissionsspektrum der Probe detektiert (Abb. 4.4).

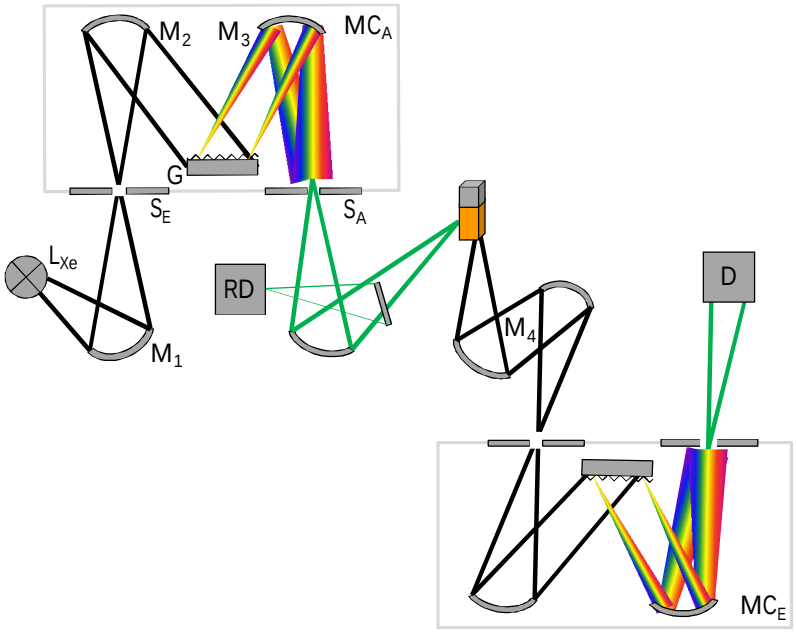


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.

Das Fluoreszenzanregungslicht wird mit einer Xenon-Gasentladungslampe (L_{Xe}) erzeugt. Prinzipiell wird dabei Xenongas zwischen zwei Wolframelektroden ionisiert. Es bildet sich ein Lichtbogen, dessen Spektrum demjenigen der Sonne sehr ähnlich ist. Mit Hilfe eines Gittermonochromators wird das Licht wellenlängenabhängig aufgespalten. Dazu wird das Licht mit einem elliptischen Spiegel (M_1) auf den variablen Eintrittsspalt (S_E) des Anregungsmonochromators (MC_A) fokussiert. Dort wird es über einen konkaven Spiegel (M_2) auf ein geritztes Plangitter (Dispersionsgitter, G) gelenkt. Am Gitter wird das Licht aufgespalten und anschließend über einen weiteren Spiegel (M_3) auf den ebenfalls variablen Austrittsspalt (S_A) des Anregungsmonochromators fokussiert. Durch Rotation des Gitters wird die gewünschte Anregungswellenlänge selektiert.[108]

Noch bevor das Anregungslicht mit der Probe wechselwirkt, wird ein Teil des Lichtes in einem Photodioden-Referenzdetektor (RD) analysiert. Dieser überwacht die Intensität des Anregungslichtes als Funktion der Wellenlänge und der Zeit. Der andere Teil des Lichtes gelangt in die Probenkammer und regt dort selektiv den mit der Anregungswellenlänge kompatiblen elektronischen Übergang im Farbstoff an. Aus diesem angeregten Zustand fällt der Farbstoff nach einer Zeit τ in den Grundzustand zurück und sendet dabei ein Fluoreszenzphoton aus. Die Zeit, in der der Farbstoff im angeregten Zustand verweilt, wird als Fluoreszenzlebensdauer

bezeichnet. Sie kann mit dynamischen Messverfahren ermittelt werden, auf welche im letzten Teil dieses Abschnitts näher eingegangen werden wird. Die emittierten Photonen werden von der Probe in alle Raumrichtungen abgestrahlt. Um zu vermeiden, dass neben dem Fluoreszenzlicht auch Anregungslicht detektiert wird, ist das Detektionsmodul nicht in einer 180°-Konfiguration, sondern in einem Winkel von 90° angeordnet. Die emittierte Strahlung wird über Konkavspiegel (M_4) in den Emissionsmonochromator (MC_E) geleitet, welcher auf derselben Funktionsweise wie der Anregungsmonochromator beruht. Hinter dem Monochromator trifft das Licht auf den Detektor (D). Dieser basiert auf dem Prinzip des Photonenzählens. Die Anzahl auftreffender Photonen wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge, also der Gitterposition im Emissionsmonochromator, registriert. Die Zahl der Photonen korreliert mit der Intensität des aufgezeichneten Spektrums.[108]

Nicht jedes absorbierte Photon wird dabei zwangsläufig als Fluoreszenzphoton abgestrahlt. Strahlungslose elektronische Übergänge (NR, Abb. 4.1) und Quenching (Q, Abb. 4.1) können das Fluoreszenzlicht abschwächen. Das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen ($N_{\mathrm{Ph,em}}$) zur Anzahl absorbierter Photonen ($N_{\mathrm{Ph,abs}}$) wird als Fluoreszenzquantenausbeute (Φ) bezeichnet.[109]

$$\Phi = \frac{N_{\mathrm{Ph,em}}}{N_{\mathrm{Ph,abs}}} \qquad \text{(Gl. 4.4)}$$

Sie ist eine stoffspezifische Größe und gibt die Güte von Fluoreszenzfarbstoffen an. Die Messung der Photonenzahlen kann jedoch nicht direkt erfolgen. Das Emissionslicht wird nur in einer Raumrichtung detektiert. Bei einem räumlich einheitlichen Strahlungsprofil könnte durch eine exakte Bestimmung des Detektorflächeninhalts und des Abstands zur Probe die Anzahl der gemessenen Photonen auf eine Kugelgeometrie extrapoliert werden. Zudem wird aber die Anzahl der tatsächlich von der Probe absorbierten Photonen auch durch Prozesse wie Lichtbrechung, -beugung und -reflexion verfälscht. Daher wird zur experimentellen Bestimmung der Quantenausbeute ein externer Standard verwendet. Die integrierte Intensität der Fluoreszenzbande der Probe wird mit derjenigen des Standards mit bekannter Quantenausbeute verglichen. Der Standard sollte so gewählt werden, dass die Absorptions- und Emissionsbanden von Standard und Probe im gleichen Spektralbereich liegen. Dazu sollten Standard- und Probenlösung so präpariert sein, dass sie dieselbe optische Dichte bei der gewünschten Fluoreszenzanregungswellenlänge aufweisen. Die Quantenausbeute der Probe errechnet sich nach dem folgenden Zusammenhang:[110]

$$\Phi_{\mathrm{Pr}} = \frac{F_{\mathrm{Pr}}\,(1-10^{-A_{\mathrm{Std}}})\,n_{\mathrm{Pr}}^2}{F_{\mathrm{Std}}\,(1-10^{-A_{\mathrm{Pr}}})\,n_{\mathrm{Std}}^2}\,\Phi_{\mathrm{Std}} \qquad \text{(Gl. 4.5)}$$

F beschreibt dabei die integrierte Intensität der jeweiligen Fluoreszenzbande, A die Absorbanz, also die optische Dichte bei der Anregungswellenlänge und n den Brechungsindex.

Die Quantenausbeute von Farbstoffen ist vorwiegend relevant, wenn das Fluoreszenzlicht als Strahlungsquelle dienen soll. Beispielsweise wird es als Leuchtmittel in Quecksilber-Dampflampen oder in Lasern genutzt. Beim wissenschaftlichen Einsatz von Fluoreszenzfarbstoffen als

Sonde stehen eher die Einsatzmöglichkeiten und die Empfindlichkeit gegenüber den gewünschten Messgrößen im Fokus.

Im Gegensatz zur UV-vis-Absorptionsspektroskopie werden in der Fluoreszenzspektroskopie nicht alle Übergänge simultan aufgezeichnet. Durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge wird gezielt ein einzelner Absorptionsübergang induziert und dann dessen Rückkehr in den Grundzustand beobachtet. Alle möglichen Fluoreszenzübergänge können damit selektiv detektiert werden. Aufgrund strahlungsloser Schwingungsrelaxationsmechanismen (VR, Abb. 4.1) in den elektronisch angeregten molekularen Zuständen können verschiedene Absorptionsübergänge zu ein und demselben Fluoreszenzsignal führen. Wird die Anregungswellenlänge in einem ungestörten Bereich der Absorptionsbande gewählt, so können auch komplexe Gemische unterschiedlicher Farbstoffspezies vollständig analysiert werden.

FLUORESZENZANREGUNGSSPEKTROSKOPIE

Neben den Emissionsbanden der reinen Spezies können in Mischungen auch die Absorptionsbanden der Reinstoffe durch eine spezielle Form der Fluoreszenzspektroskopie nachempfunden werden, der Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Dabei wird Licht mit variabler Wellenlänge in die Probe eingestrahlt und die Intensität der emittierten Strahlung bei einer fixierten Wellenlänge in der Fluoreszenzbande detektiert. Das spektrale Muster der zugrundeliegenden Absorption wird erhalten. Diese Methode wird häufig verwendet, um die Reinheit von Stoffen zu überprüfen. Sie erweist sich allerdings ebenfalls als praktikabel, wenn das Absoptionsspektrum durch beispielsweise die Lösungsmittelabsorption überlagert ist. Dies ist häufig in Ionischen Flüssigkeiten der Fall, welche teilweise bis in den sichtbaren Spektralbereich hinein Licht absorbieren. Um in diesen Fällen das vollständige Absorptionsmuster eines Farbstoffs zu vermessen, kann das Fluoreszenzanregungsspektrum herangezogen werden. Da die Fluoreszenz gegenüber der Absorption meist rotverschoben ist (vgl. Kap. 4.1, Stokes'sche Verschiebung), wird diese nur selten von der Absorption des Lösungsmittels überlagert. Zudem zeigen Lösungsmittel nur selten Fluoreszenzverhalten. Die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand erfolgt vornehmlich über strahlungslose Übergänge (NR). Die Absorptionsübergänge des Farbstoffs können somit selektiv in dessen Fluoreszenzbande aufgezeichnet werden.

Mit den bisher erläuterten Methoden können die UV-vis-Absorptions- und die Fluoreszenzbanden einzelner Farbstoffspezies als Reinstoff, in Lösungen und in Mischungen sauber und ungestört aufgezeichnet werden. Die Methoden liefern allerdings alle ausschließlich stationäre Spektren, in denen das Verhalten der Probe im Gleichgewicht abgebildet wird. Informationen über die zeitliche Entwicklung, die Dynamik eines Systems, können damit nicht erhalten werden.

ZEITAUFGELÖSTE FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE

Mit dieser Form der Fluoreszenzspektroskopie werden Dynamiken angeregter Zustände untersucht. Der schematische Aufbau des Spektrometers ist in Abb. 4.5 dargestellt. Hier wird die Probe im Gegensatz zu den bislang vorgestellten Verfahren nicht mit kontinuierlichem Licht, sondern einem gepulsten Lichtstrahl angeregt. Als Quelle wird ein Titan-Saphir-Lasersystem genutzt. Dieses erzeugt in zeitlich definierten Abständen Lichtpulse bei 775 nm. Um konkrete elektronische Übergänge im Molekül auch in anderen Spektralbereichen anzuregen, muss die Anregungswellenlänge variabel sein. Bei der stationären Fluoreszenz wurde aus einer Weißlichtquelle mithilfe eines Gittermonochromators die gewünschte Wellenlänge extrahiert. Der Laser liefert aber nur Lichtpulse in materialspezifischen definierten Wellenlängenbereichen. Diese Lichtbündel werden in einem nichtkollinear optisch parametrischen Verstärker (NOPA) entsprechend modifiziert.[111]

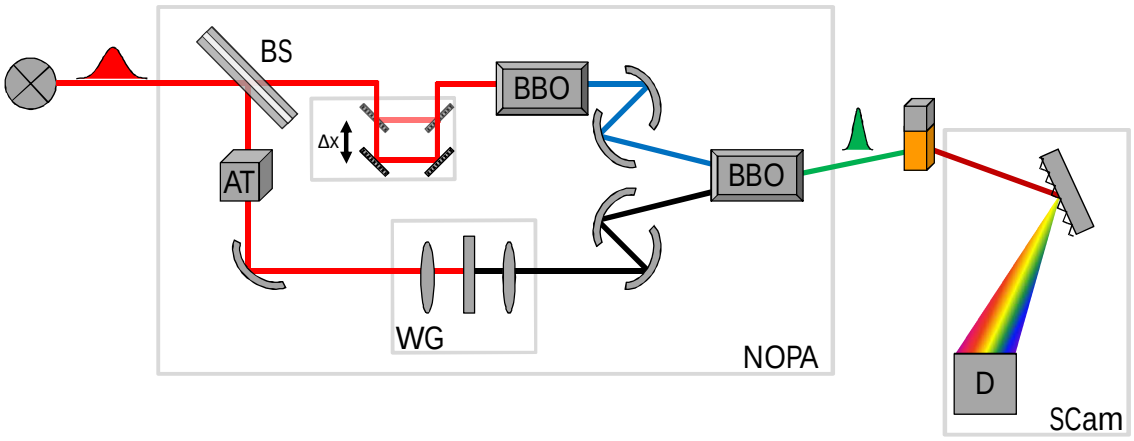


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau der Apparatur zur transienten Messung von Fluoreszenzbanden

Der NOPA dient als durchstimmbarer Frequenzwandler und -verstärker. Die Lichtbündel werden an einem Strahlenteiler (BS) aufgespalten. Ein Teil des Lichtes wird abgeschwächt (AT) und auf einen Saphir-Kristall (WG) gelenkt, der daraus ein Weißlicht generiert. Die restlichen Lichtbündel werden über eine um 2 Δx variable Weglänge auf einen nichtlinearen optischen Kristall aus β-Bariumborat (BBO) geleitet. Im BBO-Kristall wird die Frequenz des Lichtes verdoppelt.[111]

Beide Lichtbündel werden auf einen weiteren BBO-Kristall fokussiert. Durch Frequenzmischung des gepulsten blauen Lichtbündels mit dem Weißlicht werden, je nach zeitlichem Überlapp der Pulse, unterschiedliche Wellenlängen des Weißlichts um einige Größenordnungen verstärkt. Die Wahl der Wellenlänge erfolgt über den zeitlichen Versatz, welcher über die variable Weglänge reguliert werden kann.[111]

Der modifizierte gepulste Lichtstrahl wechselwirkt anschließend mit der Probe. Dort wird, ebenso wie bei der stationären Fluoreszenz, der der Lichtenergie entsprechende elektronische Übergang im Farbstoffmolekül angeregt. Da dies aber wegen der Bündelung des Lichtes nicht kontinuierlich erfolgt, kann mit einem entsprechend schnellen Detektor das Abklingen der Fluoreszenz beobachtet werden. Als Detektor wird eine Streak Camera (SCam) verwendet.

Die Streak Camera ist eine sogenannte Schmierbildkamera. Das Fluoreszenzlicht wird an einem Gitter wellenlängenabhängig aufgespalten und in Form eines Spaltes auf einem Photokathodenarray fokussiert. Damit wird bereits eindimensional eine Ortsauflösung der Wellenlängen erreicht. Durch das Auftreffen der Photonen auf der Kathode werden Elektronen aus ihr heraus geschlagen. Die Elektronen werden anschließend in einem Kondensator abgelenkt, an dem eine Sägezahnspannung anliegt. Je nachdem, zu welchem Zeitpunkt die Elektronen in den Kondensator gelangen, werden sie folglich unterschiedlich stark abgelenkt. Die Elektronen werden auf einem zweidimensionalen photosensitiven Phosphorschirm aufgezeichnet. Das zweidimensionale Bild liefert die Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes in der einen, die zeitliche Information in der anderen Dimension.[112]

Aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen können anhand der Abklingkurven Fluoreszenzlebensdauern bestimmt werden. Diese geben an, wie lange das Molekül im angeregten Zustand verbleibt, bevor es ein Photon abgibt und wieder in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt. Die Fluoreszenzlebensdauer (τ) wird mit der Änderung der Besetzungszahl des angeregten Zustands nach der Zeit $\left(\frac{\mathrm{dN_2(t)}}{\mathrm{dt}}\right)$ beschrieben:[106d]

$$\frac{\mathrm{dN_2(t)}}{\mathrm{dt}} = -\frac{1}{\tau} N_2(t). \qquad \text{(Gl. 4.6)}$$

Nach Integration von Gl. 4.6 erhält man den numerischen Ausdruck:

$$N_2(t) = N_2(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad \text{(Gl. 4.7)}$$

wobei t der Zeit und $N_2(0)$ der Anzahl aller angeregten Atome direkt nach dem Anregungspuls, also zum Zeitpunkt t = 0 s, entsprechen. Wird an eine gemessene Fluoreszenzabklingkurve eine entsprechende Exponentialfunktion angepasst, so kann mit Gl. 4.7 die Lebensdauer bestimmt werden. Dieser Zusammenhang gilt exakt nur für Systeme mit einer Kinetik erster Ordnung. Es darf also ausschließlich eine Farbstoffspezies angeregt werden und die Abregung muss über einen Ein-Stufen-Prozess verlaufen. Im realen System ist dies selten der Fall. Daher werden die Abklingkurven meist mit Multiexponentialfunktionen angepasst.[113] Die Anzahl der benötigten aufsummierten Exponentialfunktionen entspricht dabei der Anzahl der beobachteten Relaxationsprozesse.[114] Die Fluoreszenzlebensdauer verringert sich, wenn durch Wechselwirkung mit der Matrix weitere Relaxationswege bereitgestellt werden und ist somit neben der Fluoreszenzquantenausbeute ein wichtiger Parameter zur Erforschung von Energietransferprozessen.[115-117]

Die Änderung der Amplitude der Fluoreszenzkurve korreliert mit der Lebensdauer. Weiterhin wird für einige Systeme aber auch eine Frequenzverschiebung beobachtet. Die Energielücke zwischen den elektronischen Zuständen verändert sich also, während sich das Molekül im angeregten Zustand befindet. Die Verschiebung resultiert aus der in Kap. 2.3 beschriebenen Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle. Durch die elektronische Anregung ändert sich das Reaktionsfeld, welches durch den molekularen Dipol des Farbstoffs aufgebaut wird. Während der Neuausrichtung der Lösungsmittelmoleküle in diesem Feld wird eine Verschiebung der

Fluoreszenzbande beobachtet. Die Dauer und das Ausmaß der Verschiebung sind sowohl von der Änderung im Farbstoff, als auch von der Trägheit des Lösungsmittels abhängig. Wird die dynamische Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln vermessen, so können relative Aussagen zu den intermolekularen Wechselwirkungsstärken der Lösungsmittel getroffen werden. Der beobachtete Prozess wird als dynamische Stokesverschiebung bezeichnet.[56,118-121]

Die bislang vorgestellten Methoden befassen sich alle mit elektronischen Übergängen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf molekulare Eigenschaften, vor allem aber intermolekulare Wechselwirkungen ziehen. Strukturelle Informationen werden höchstens indirekt durch die Interpretation der Ergebnisse gewonnen. Einen direkten Zugang zu atomaren Bindungsverhältnissen im Molekül liefert die Infrarot-Spektroskopie, welche im Folgenden vorgestellt werden soll.

4.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Mit Infrarotstrahlung werden molekulare Schwingungen angeregt. Im Vergleich zur UV-vis-Absorptionsspektroskopie wird zur Anregung der Oszillationen energieärmere Strahlung benötigt. Als Strahlungsquelle wird im mittleren IR-Bereich (5 000 – 800 cm^{-1} / 2 000 –12 500 nm) ein Globar (U-förmiger Siliciumcarbid-Stift), im fernen Infrarot (600 – 30 cm^{-1} / 16 667 – 333 333 nm) eine wassergekühlte Quecksilber-Hochdrucklampe eingesetzt. Anders als bei veralteten dispersiven Methoden werden bei der verwendeten Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FTIR) die Wellenlängen nicht einzeln vermessen und anschließend zu einem Spektrum zusammengefügt. Bei der FTIR wird das komplette Spektrum als Interferogramm aufgezeichnet.[4e]

Zur Erzeugung des Interferogramms wird ein Michelson-Interferometer genutzt. Das Licht wird dabei an einem Strahlenteiler (BS) in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Einer dieser Strahlen wird auf einen fixierten Spiegel (M_1) gelenkt und dort reflektiert. Der zweite Teilstrahl trifft auf einen variablen Spiegel (M_2). Durch Verschiebung der Position dieses Spiegels um Δx ändert sich die Weglänge, die der zweite Strahl bis zu dem Ort zurücklegen muss, an dem beide Teilstrahlen wieder aufeinander treffen. An diesem Punkt interferieren beide Lichtwellen. In Abhängigkeit von der Weglänge ändert sich die Phase des zweiten Strahls an diesem Punkt. Es kommt abwechselnd zu konstruktiver und destruktiver Interferenz beider Lichtstrahlen. Die rekombinierte Lichtwelle wird anschließend auf die Probe gelenkt. Ist die Resonanzbedingung erfüllt, so werden die molekularen Oszillatoren durch die Wechselwirkung mit dem Licht zum Schwingen angeregt. Die Intensität des in Transmission aufgezeichneten Messsignals nimmt in diesem Energiebereich entsprechend ab. Als Messsignal wird ein Interferogramm erhalten, welches die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit von der Auslenkung des Spiegels M_2 wiedergibt.[122a] Dieses enthält alle spektralen Informationen, welche mithilfe einer Fourier-Transformation extrahiert werden können.

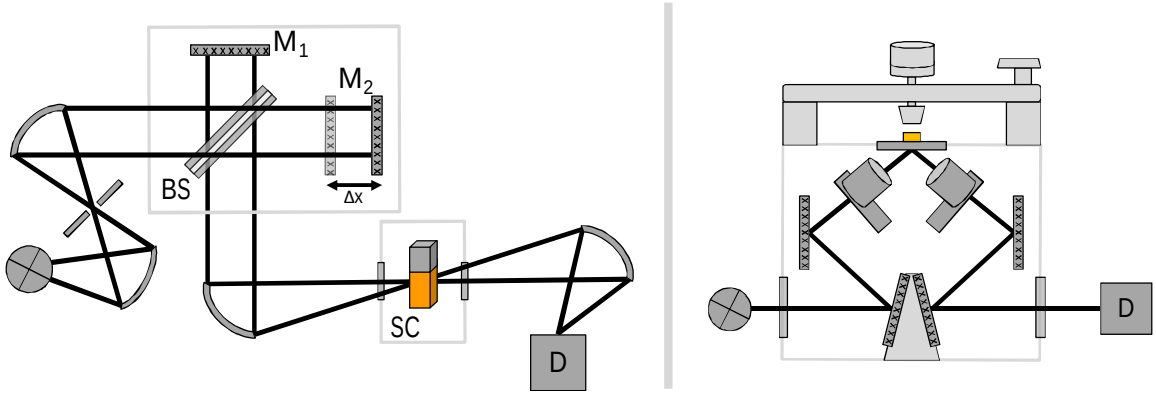


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers (links), Aufbau einer ATR-Einheit (rechts).

Die FTIR-Technik zeichnet sich durch ein wesentlich verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und deutlich kürzere Messzeiten im Vergleich zu dispersiven Methoden aus. Bei der FTIR treffen im Gegensatz zu dispersiven Methoden alle von der Lichtquelle ausgesandten Strahlen gleichzeitig auf den Detektor. Damit verteilt sich das Rauschen des Detektors auf den gesamten

Frequenzbereich. Dies wird als Fellgett-Vorteil bezeichnet.[122b] Neben der höheren Empfindlichkeit wird auch die Dauer einer Messung deutlich verkürzt. Die Messzeit wird durch die Geschwindigkeit limitiert, die der Spiegel M_2 benötigt, um eine entsprechende Weglänge Δx zurückzulegen. Im Gegensatz zum konventionellen Spektrometer, bei dem das Abtasten aller Wellenlängen Minuten beansprucht, wird mit der FTIR lediglich der Bruchteil einer Sekunde benötigt, um ein vollständiges Spektrum aufzuzeichnen.[122b] Die Signalintensität wird verbessert, indem kreisförmige Aperturen anstelle von linearen Spalten verwendet werden. Der dadurch mindestens um den Faktor sechs höhere Strahlungsdurchsatz wird als Jacquinot-Vorteil bezeichnet.[122b] Neben der optimierten Ordinate des IR-Spektrums wird auch die Abszisse mit einer verbesserten Genauigkeit bestimmt. Die Messwellenzahl hängt direkt mit der Position des Spiegels M_2 zusammen. Diese wird über einen He-Ne-Hilfslaser mit einer Genauigkeit von < 0.005 µm gemessen. Die Wellenzahl wird damit zu 0.01 cm^{-1} exakt bestimmt. Diese deutliche Verbesserung im Vergleich zu konventionellen Messverfahren wird Connes-Vorteil genannt.[122b]

Die FTIR-Technik bietet gegenüber konventionellen Techniken viele Vorteile. Ein Problem bleibt jedoch bestehen. Einige Matrizen, in die ein Analyt eingebunden sein kann, zeigen selber so starke Absorption in dem zu untersuchenden Wellenzahlbereich, dass eine Messung in Transmission aufgrund der Totalabsorption des Hintergrundes nicht möglich ist. Dies ist beispielsweise bei wässrigen Lösungen der Fall. Zudem müssen feste Proben erst in eine Trägermatrix eingepresst werden, was mit zusätzlichem praktischen Aufwand verbunden ist. In diesen Fällen wird die Messkonfiguration geändert. Das IR-Signal wird nicht direkt in Transmission gemessen, sondern stattdessen die abgeschwächte Totalreflexion (ATR). Dazu wird der in Abb. 4.6 auf der rechten Seite vereinfacht dargestellte instrumentelle Aufbau verwendet. Die Probe (gelb) wird auf dem ATR-Kristall fixiert und mit einem Stempel angepresst. Im Gegensatz zur Transmissionsmessung wird nun nicht die im Michelson-Interferometer modifizierte IR-Strahlung durch die Probe hindurch geleitet, sondern von ihr reflektiert. Um Totalreflexion zu gewährleisten wird sie dazu in einem Einfallswinkel, welcher größer als der kritische Winkel der Totalreflexion ist, auf die Probe geleitet:[122c]

$$\theta > sin^{-1}\frac{n_2}{n_1} \qquad \text{(Gl. 4.8)}$$

wobei n_1 der Brechungsindex des ATR-Kristalls und n_2 derjenige der Probe ist. Die effektive Eindringtiefe (d_p) der Strahlung in die Probe beträgt nur wenige Wellenlängen. Sie ergibt sich zu:

$$d_\mathrm{p} = \frac{\lambda}{2\pi n_1\left(sin^2\theta - \frac{n_2}{n_1}\right)} \qquad \text{(Gl. 4.9)}$$

Somit können auch Proben in stark absorbierenden Medien vermessen werden. Allerdings ist die Eindringtiefe der Strahlung von ihrer Wellenlänge (langwelliges Licht dringt tiefer in die Probe ein) abhängig. Dadurch werden IR-Banden bei größeren Wellenlängen verhältnismäßig intensiver wiedergegeben als bei geringeren. Dieser Fehler kann numerisch korrigiert werden, führt aber dazu, dass Transmissions- und ATR-Spektren einer Probe nicht kongruent sind. Die Wahl

der Messanordnung richtet sich nach den optischen und physikochemischen Eigenschaften der Probe.

Unabhängig von der Messkonfiguration werden am Detektor Schwingungsmuster erhalten. Durch Subtraktion des Matrix-Hintergrundspektrums können die charakteristischen Schwingungsspektren der Probe aufgezeichnet werden. Im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie können aus den Spektren auch direkt strukturelle Informationen gewonnen werden. Werden die Bindungen zum Schwingen angeregt, so ist die Frequenz proportional zur Wurzel aus Kraftkonstante (k) der jeweiligen Bindung und der reduzierten Masse (μ).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c_{\mathrm{L}}}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{(Gl. 4.10)}$$

Da diese Größen abhängig von dem atomaren Aufbau der Moleküle sind, können anhand des Schwingungsmusters Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse und -stärken im Molekül gezogen werden. Dazu müssen die Banden im IR-Spektrum allerdings eindeutig einer molekularen Schwingung zugeordnet werden können. Die Zuordnung ist meistens nicht trivial. Die Frequenzlage gibt wichtige Hinweise darauf, um welche Bindungspartner es sich handeln könnte. Weiterhin können teilweise auch anhand des Temperatur- oder Lösungsmittelverhaltens Rückschlüsse auf die Natur der beobachteten Normalschwingung getroffen werden. In komplexen Systemen reicht dies meist aber nicht aus, um eine verlässliche Zuordnung aller IR-Banden zu den zugrundeliegenden molekularen Schwingungen abzuleiten. Um diese eindeutig treffen zu können, werden die Schwingungsspektren von Molekülen oder molekularen Aggregaten mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden zusätzlich berechnet. Die Ergebnisse werden anschließend mit dem Experiment verglichen. Im Rahmen dieser Arbeit werden Dichtefunktionalmethoden genutzt.

4.3 Berechnung von Schwingungsspektren mit Hilfe von Dichtefunktionalen

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine quantenmechanische Methode zur Berechnung molekularer Eigenschaften. Im Gegensatz zu klassischen ab initio und semiempirischen Verfahren basiert die DFT auf der Beschreibung der Elektronendichte.

Die benötigte Elektronendichte wird aus einer Wellenfunktion berechnet. Diese resultiert aus der Kombination von Ein-Elektronen-Wellenfunktionen, welche die Molekülorbitale (MOs) repräsentieren. Die Molekülorbitale werden aus einer Linearkombination der Atomorbitale (AOs) erhalten, die durch Slater- oder Gaussfunktionen beschrieben werden. Die Gesamtheit aller Atomorbitale wird Basissatz genannt. Es gibt eine Vielzahl an Basissätzen, die sich in ihrer Komplexität, also der Anzahl der AOs, aber auch in ihrer Spezifität unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich der Basissatz 6-311G** genutzt. 6-311G** ist ein sogenannter Split-Valence-Basissatz.[123] Dabei werden die inneren Elektronen von den Valenzelektronen unterschieden. Die inneren Elektronen werden durch eine Linearkombination aus sechs Gaussfunktionen ausgedrückt („6“). Der Code „311“ steht für drei linear kombinierte und zwei separate Funktionen, die der Beschreibung der Valenzelektronen zugrunde liegen. Das „G“ legt fest, dass ausschließlich Gaussfunktionen verwendet werden. „**“ ist ein Ausdruck für die Polarisationsfunktion. D.h. in diesem Basissatz werden die Atomorbitale mit Atomorbitalen höherer Nebenquantenzahlen (p,d) gemischt. Damit wird die Symmetrie des ursprünglichen AOs aufgehoben und es kann beispielsweise die erhöhte Elektronendichte in den Bindungen besser nachempfunden werden. 6-311G** ist ein vergleichsweise großer Basissatz, welcher einen hohen Rechenaufwand erfordert. Der Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Schwingungsfrequenzen hat ergeben, dass in einzelnen Fällen auch kleinere Basissätze hätten verwendet werden können. Um mögliche Diskrepanzen aufgrund der verwendeten Methode zu vermeiden, wurde aber konsequent derselbe Basissatz genutzt.

Der Basissatz liefert also die Gesamtwellenfunktion des Systems. Um daraus die Energie, also eine dem Experiment kompatible Größe, zu erhalten, werden die Variablen der Wellenfunktion so variiert, dass die Energie minimal wird. Die Gesamtenergie wird durch ein Funktional der ortsabhängigen Elektronen-Wahrscheinlichkeitsdichte ausgedrückt.[124] Die Wahl des verwendeten Funktionals ist stets ein Kompromiss zwischen der Genauigkeit der Berechnung gewünschter physikochemischer Eigenschaften und dem dafür benötigten Rechenaufwand. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich das Austausch-Korrelations-Funktional B3LYP verwendet. „B3“ steht dabei für ein von A.D. Becke[125] entwickeltes gradienten-korrigiertes Austauschfunktional, welches mit dem ebenfalls gradienten-korrigierten Korrelationsfunktional „LYP“ von Lee, Yang und Parr[126] kombiniert wird. Dieses Hybrid-Funktional ist eine Mischung von exakten (Hartree-Fock) Austauschtermen mit lokalen und gradienten-korrigierten Austausch- und Korrelationstermen.[127] Für die Berechnung von Schwingungsfrequenzen von (großen) monomeren Molekülen in der Gasphase hat es sich bereits bewährt.[128]

Alle theoretischen Berechnungen werden mit dem Programm GAUSSIAN09 durchgeführt.[129] Dem Programm wird eine Molekülkonfiguration vorgegeben, welche im ersten Schritt der Rechnung

optimiert, also energieminimiert wird. Ob es sich dabei um ein globales oder lokales Minimum handelt, kann nicht eindeutig festgelegt werden. Die Startkonfigurationen werden nach chemischer Intuition vorgegeben. Sind mehrere Strukturen möglich, so wird ausgehend von allen eine Strukturoptimierung durchgeführt und die erhaltenen Energien verglichen, um die thermodynamisch stabilste Konfiguration herauszufinden. Von der optimierten Struktur werden anschließend alle Schwingungsfrequenzen mit den zugehörigen Amplituden berechnet und in einer Datei ausgegeben. Diese Frequenzen korrelieren mit den molekularen Schwingungen in der Gasphase. Gemessene Spektren werden allerdings in flüssiger Matrix aufgenommen. Um die Dämpfung der Schwingungen durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu kompensieren, wird ein Korrekturfaktor auf die berechneten Frequenzen multipliziert. Bei der verwendeten Methode B3LYP/6-311G** wird ein Korrekturfaktor von 0.97-0.98 verwendet. Der exakte Wert wird durch Anpassung der berechneten an die gemessenen Spektren jeweils individuell ermittelt.

Diese Methode reicht für die Berechnung monomolekularer Systeme meist aus. Vor allem bei ionischen Spezies können Abweichungen mit einfachen Korrekturfaktoren aber nicht immer beglichen werden. Zur Berechnung von Ionen wird daher das Modell des polarisierbaren Kontinuums (PCM) impliziert. Das Modell konstruiert eine Lösungsmittelkavität, in welche das zu berechnende Ion eingefügt wird. In dieser Kavität herrscht ein selbstkonsistentes Reaktionsfeld (SCRF), welches das Reaktionsfeld polarer Lösungsmittel nachempfindet.[130-132] In der Regel wird das Reaktionsfeld von Wasser verwendet. Eigene Tests haben gezeigt, dass Rechnungen für das wenig polare Acetonitril am untersuchten System gleiche Schwingungsmuster mit vergleichbaren Frequenzlagen liefern. Im Rahmen der benötigten Genauigkeit kann auf die Festlegung des Lösungsmittels daher verzichtet werden. Für Untersuchungen gerichteter Wechselwirkungen zwischen Analyt und Lösungsmittel werden Ausgangskonfigurationen mit ein und zwei Lösungsmittelmolekülen konstruiert. Nach der Strukturoptimierung und Frequenzrechnung können so distinkte Wechselwirkungen beschrieben werden.

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien in Ionischen Flüssigkeiten, welche aus Kation-Anion-Paaren aufgebaut sind, werden einzelne Ionen und Ionenpaare analysiert. Die Bindungsenergie wird anhand der Differenz der Energie eines Ionenpaars und derjenigen beider nackter Ionen bestimmt:

$$E_{\mathrm{Bind}} = E_{\mathrm{IP}} - (E_{\mathrm{Anion}} + E_{\mathrm{Kation}}) \qquad \text{(Gl. 4.11)}$$

Die Stärke der Wasserstoffbrücke ($E_{\mathrm{Hbrücke}}$) zwischen beiden Ionen wird berechnet, indem von der Bindungsenergie des Ionenpaars ($E_{\mathrm{Bind,IPH}}$) die Energie eines Ionenpaars subtrahiert wird, bei dem keine Wasserstoffbrücke ausgebildet werden kann ($E_{\mathrm{Bind,IP}}$). Dazu werden künstliche Strukturen erzeugt, bei denen die intermolekularen Wechselwirkungszentren durch inerte Gruppen substituiert werden:

$$E_{\mathrm{Hbrücke}} = E_{\mathrm{Bind,IPH}} - E_{\mathrm{Bind,IP}} \qquad \text{(Gl. 4.12)}$$

Bei Raumtemperatur sind einige ILs fest. Festkörperstrukturen unterscheiden sich deutlich von gelösten Substanzen. Intermolekulare und interionische Wechselwirkungen müssen wegen der

geringeren Molekülabstände stärker gewichtet werden. Um dies zu berücksichtigen werden zur Zuordnung der gemessenen IR-Signale von Festkörperstrukturen größere Cluster aus bis zu fünf Kation-Anion-Paaren untersucht. Die Ausgangskonfigurationen werden aus den gemessenen Röntgenkristallstrukturen entnommen. Zudem werden in diesen Fällen auch Dispersionswechselwirkungen nach dem Modell von Grimme et al.[133] einbezogen.

Die Dichtefunktionaltheorie stellt mit all ihren Facetten ein Werkzeug bereit, um vermessene IR-Banden eindeutig Normalschwingungen im Molekül zuordnen und damit exakt interpretieren zu können. Darüber hinaus können mit ihrer Hilfe aber auch Bindungsverhältnisse erklärt und Lösungsmittelwechselwirkungen verstanden werden. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wird an vielen Stellen auf dieses Werkzeug zurückgegriffen.

5. Experimentelle Befunde und deren Interpretation

5.1 Strukturelle und optische Eigenschaften von molekularem N-Methyl-6-oxychinolon – Analyse und Anwendung zur Lösungsmittelklassifizierung

5.1.1 Die zwei Farbstoffspezies

Der Farbstoff N-Methyl-6-oxychinolon (6MQz) wird nach einer zweistufigen literaturbekannten Synthese[78,102] hergestellt. Ausgehend von 6-Hydroxychinolon wird im ersten Schritt die N-Position methyliert. Das gebildete N-Methyl-6-hydroxychinolinium-Iodid wird im Anschluss mit Kaliumcarbonat umgesetzt. Durch Umkristallisation aus einer Ethylacetat-Ethanol-Lösung wird das Dihydrat 6MQz·2H_2O als orange-gelbe nadelförmige Kristalle isoliert. Das wasserfreie Zwitterion wird daraus durch Trocknung am Vakuum mit Phosphorpentoxid erhalten.

Abhängig von der chemischen Umgebung finden sich zwei Modifikationen des Farbstoffs. Das ursprüngliche Zwitterion 6MQz kann an der Sauerstoff-Position leicht protoniert werden, indem die Acidität der chemischen Umgebung erhöht wird. In saurem Milieu bildet sich der kationische Farbstoff N-Methyl-6-hydroxychinolinium ([6MQc]$^+$).

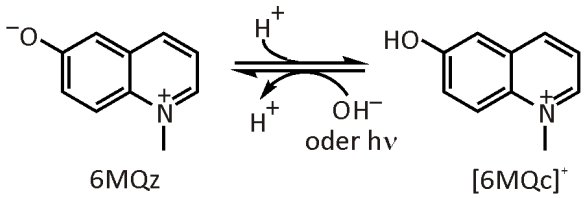


Abbildung 5.1: Protonierungsgleichgewicht zwischen 6MQz und [6MQc]$^+$. Die Deprotonierung kann durch Basenzugabe oder optische Anregung induziert werden.

Die Protonierungsreaktion verläuft quantitativ und ist reversibel. Die Rückreaktion kann entweder chemisch durch Zugabe von Base, oder photochemisch durch Anregung mit Licht erfolgen.

5.1.2 Strukturanalyse des molekularen Farbstoffs in Lösung

Die exakte Struktur des Farbstoffs in Lösung wird durch MIR-Spektroskopie ermittelt. In Abb. 5.2 sind in der oberen Grafik die gemessenen Schwingungsfrequenzen beider Farbstoffmodifikationen im Fingerprintbereich des IR-Spektrums gezeigt. Als Lösungsmittel wird das Acetonitril gewählt. Der polare Chinolonfarbstoff ist in diesem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich (vgl. Tab. A4), es bildet aber dabei keine Wasserstoffbrückenbindungen zum Solut aus. Die vermessene Farbstoffkonzentration liegt im millimolaren Bereich, um die Ergebnisse mit späteren UV-vis- und Fluoreszenzmessungen vergleichen zu können. Der protonierte Farbstoff $[6MQc]^+$ wird durch äquimolare Zugabe von Trifluormethansulfonsäure dargestellt. Um die zugrundeliegende molekulare Struktur abzuleiten, werden DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional herangezogen. Die Lösungsmittelpolarität wird dabei in Form einer SCRF-Korrektur berücksichtigt. Die Normalschwingungen der optimierten Strukturen sind im unteren Teil der Abbildung gezeigt.

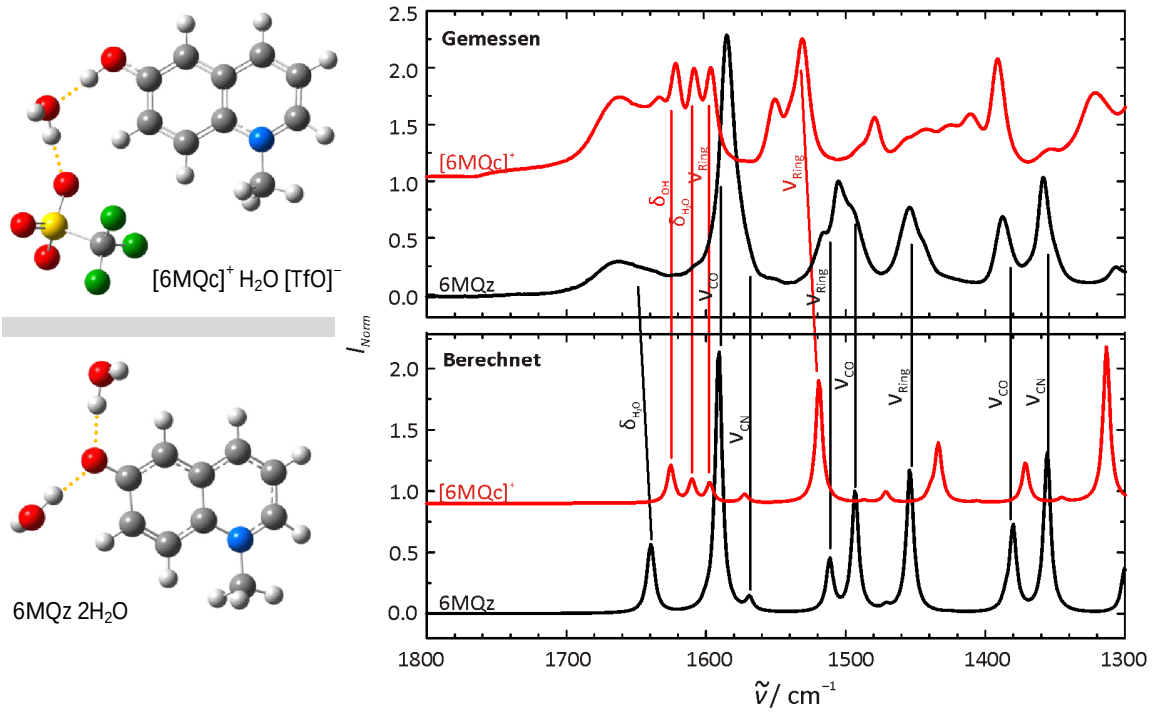


Abbildung 5.2: Strukturaufklärung mittels MIR und DFT. Optimierte Strukturen (links) für 6MQz $2H_2O$ (unten) und $[6MQc]^+ H_2O [TfO]^-$ (oben). MIR-Spektren (rechts) von 6MQz (schwarz) und $[6MQc]^+$ (rot) im Fingerprintbereich gemessen in Acetonitril (oben) und berechnet (unten). Die berechneten Frequenzen wurden um den für den Basissatz zutreffenden Korrekturfaktor von 0.972 verschoben.

Das berechnete Schwingungsmuster für freies 6MQz, wie es strukturell in Abb. 5.1 dargestellt ist, kann nicht mit den gemessenen Frequenzen in Übereinstimmung gebracht werden. Die Ausgangskonfiguration wird daher sukzessive um Wassermoleküle erweitert, welche über Wasserstoffbrücken mit der Sauerstoff-Position des 6MQz verbrückt sind. Unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors für die theoretischen Frequenzen von 0.972 wird für 6MQz das gezeigte Dihydrat (Abb. 5.2 links, unten) gefunden. Auch für das kationische $[6MQc]^+$ wird ein wasservermitteltes Kation-Anion-Paar mit dem Säurerestion der Trifluormethansulfonsäure

nachgewiesen (oben). Die Ausbildung von Hydratstrukturen trotz wasserfreier Bedingungen wird folgendermaßen erklärt: Bei einer durch die geringe Löslichkeit begrenzten Gesamtkonzentration von 1 mmol l^{-1} entspricht eine Wasserverunreinigung von 160 ppm bereits einer 1:1 Stöchiometrie. Das Acetonitril wurde vor der Messung auf 6 ppm getrocknet, jedoch kristallisiert der reine Farbstoff 6MQz bereits als Dihydrat.[78] Ein Wassereintrag von $2\,H_2O$ pro Molekül 6MQz ist folglich nicht zu vermeiden.

Mithilfe der berechneten Frequenzen können die Signale im Spektrum einzelnen Molekülschwingungen zugeordnet werden. Für 6MQz wird bei etwa 1680 cm^{-1} die Deformationsschwingung von Wasser (δ_{H_2O}) detektiert. Im $[6MQc]^+$ verbrückt das Wasser das Farbstoffkation und das Säurerestion und die Deformationsschwingung des eingebundenen Wassers ist zu 1610 cm^{-1} verschoben. Die Deformationsschwingung der OH-Gruppe (δ_{OH}) ist bei 1620 cm^{-1} zu finden. Zwischen 1600 und 1480 cm^{-1} schließen sich jeweils Valenzschwingungen des Ringsystems (ν_{Ring}) an. Für 6MQz können in diesem Spektralbereich auch C-O- (ν_{CO}) und C-N-Valenzschwingungen (ν_{CN}) beobachtet werden. Für das protonierte $[6MQc]^+$ können diese Normalschwingungen nicht von den Ring-Valenzschwingungen separiert werden. Unterhalb dieses Bereichs liegen intensive Deformationsschwingungen der CH_3-Gruppe und weniger ausgeprägt die Auslenkung der Ring-Wasserstoffe aus der starren Molekülebene. Die OH-Streckschwingung im $[6MQc]^+$ liegt theoretisch bei 3370 cm^{-1}, wird allerdings durch die Streckschwingung des Wassers überlagert und kann daher nicht eindeutig identifiziert werden.

Die spektralen Signaturen von 6MQz und $[6MQc]^+$ unterscheiden sich signifikant. Die Lage der Schwingungsmoden berechnet sich nach der Gleichung:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c_L}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad , \tag{Gl. 5.1}$$

wobei $\tilde{\nu}$ die Frequenz, k die Kraftkonstante, μ die reduzierte Masse und c_L die Lichtgeschwindigkeit beschreiben. Durch die Protonierung wird ausschließlich eine neue Bindung zum leichten Proton geknüpft. Im Grundgerüst des Farbstoffs werden keine strukturellen Veränderungen vorgenommen. Daher ist eine Änderung der reduzierten Massen vernachlässigbar. Die unterschiedlichen Schwingungsmuster müssen folglich durch eine Beeinflussung der Kraftkonstanten hervorgerufen werden. Die Kraftkonstanten für konzertierte Schwingungen werden stark durch die Verteilung der Elektronendichte über das Molekül beeinflusst. Die Beschreibung des elektrostatischen Potentials beider Farbstoffmodifikationen erfolgt im folgenden Kapitel.

5.1.3 Der molekulare Dipol

Intramolekulare Schwingungen und intermolekulare Wechselwirkungen von 6MQz werden von Coulombwechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken dominiert. Der Farbstoff hat einen zwitterionischen Charakter. Grundvoraussetzung dafür ist die Zentrierung der Ladungsdichte auf Teilen des Moleküls. Daher wird die Verteilung der Elektronendichte näher erläutert.

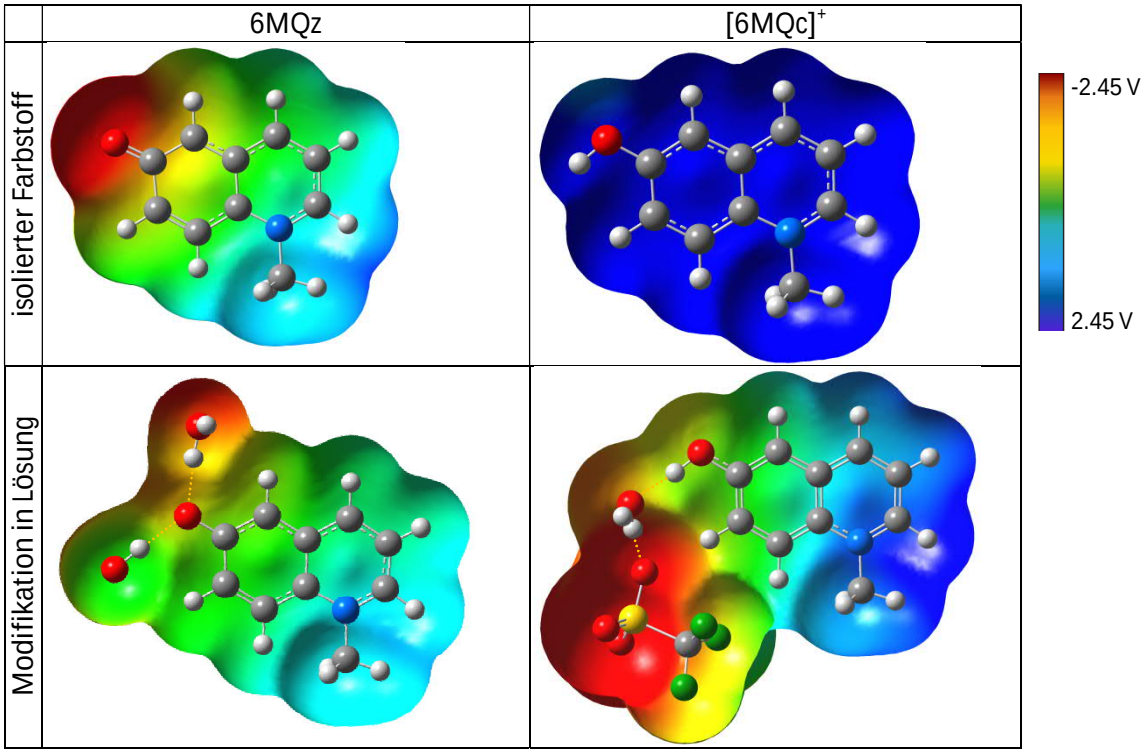


Abbildung 5.3: Molekulares elektrostatisches Potential (MEP) von 6MQz (links) und $[6MQc]^+$ (rechts) im elektronischen Grundzustand. Die Potentiale wurden mit DTF-Rechnungen (B3LYP/6-311G** (SCRF)) ermittelt. Oben ist jeweils der isolierte Farbstoff dargestellt. Unten sind die in Lösung gefundenen Konfigurationen gezeigt.

Die Ladungsdichte wird mithilfe von DFT-Methoden ermittelt. Die vorgegebene Ausgangskonfiguration wird strukturoptimiert und die zugrundeliegenden Energien positionsabhängig mittels GAUSSVIEW dargestellt. Wie aus Abb. 5.3 (links) ersichtlich, ist im Zwitterion 6MQz die Ladungsdichte im Grundzustand auf dem elektronegativen Sauerstoffatom zentriert. Durch das Kristallwasser wird ein Teil der Ladungsdichte über die Wasserstoffbrücken abgeführt (links, unten). Im angeregten Zustand verteilt sich die Ladungsdichte laut theoretischen Berechnungen[134] um und wird auf dem Pyridiniumring delokalisiert. Dies hat eine Verringerung des Dipolmoments durch die elektronische Anregung um 4-5 D in der Gasphase zur Folge. In Wasser berechneten Allolio et al.[84] eine noch stärkere Absenkung des Dipolmoments von 22 auf 14 D.

Im kationischen protonierten Farbstoff $[6MQc]^+$ (Abb. 5.3, rechts) ist die Ladungsdichte über das gesamte Molekül verteilt. Durch das zusätzliche Proton wird die negative Ladung auf dem Sauerstoffatom kompensiert. Es werden keine Ladungszentren ausgebildet. Im realen System wird das Zwitterion durch Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure zum $[6MQc]^+$ umgesetzt. Aus den Infrarotstudien (vgl. Kap. 5.1.2) ging bereits hervor, dass das Säurerestion über ein

Wassermolekül an das Farbstoffkation gebunden ist (unten, rechts). In dieser Konfiguration wird Ladungsdichte vom negativen Triflat über die Wasserstoffbrücken auf das Ringsystem übertragen. Die deutliche Änderung der Ladungsdichteverteilung durch die Matrix lässt auf eine starke intermolekulare Bindung schließen. Eine elektronische Anregung hat auch für den kationischen Farbstoff eine Ladungsumverteilung zur Folge. Diese resultiert, wie in Kap. 2.3 beschrieben, in einer Änderung der Acidität des Moleküls. Das Proton wird photolytisch abgespalten. Im angeregten Zustand wird das Zwitterion gebildet.[90]

Aus den dargestellten elektrostatischen Potentialen ist ersichtlich, wie groß der Einfluss molekularer Wechselwirkungspartner auf die Elektronendichteverteilung der beiden Farbstoffmodifikationen ist. Dieser Einfluss sollte sich in Änderungen der spektralen Eigenschaften des Farbstoffs in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bemerkbar machen.

5.1.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die spektroskopischen Eigenschaften des Farbstoffs

5.1.4.1 Das Zwitterion 6MQz

NEGATIVE SOLVATOCHROMIE – UV-VIS-UNTERSUCHUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM LÖSUNGSMITTEL

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel herausgearbeitet, handelt es sich bei dem zwitterionischen Farbstoff 6MQz um ein Molekül mit einem großen Dipolmoment. Die Ladungsdichte ist auf dem Sauerstoffatom zentriert (vgl. Abb. 5.3). Polare Lösungsmittel können mit diesem Ladungszentrum wechselwirken und stabilisieren somit die elektronischen Zustände. Da der Grundzustand mit dem größeren Dipolmoment stärker wechselwirkt, wird dieser energetisch stärker abgesenkt als der weniger polare angeregte Zustand. Somit vergrößert sich die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen (Abb. 5.4). Die Absorption wird dadurch hypsochrom, also zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dieser Effekt wird als negative Solvatochromie bezeichnet und tritt typischer Weise bei Farbstoffen mit polarem mesomerem Grundzustand auf.

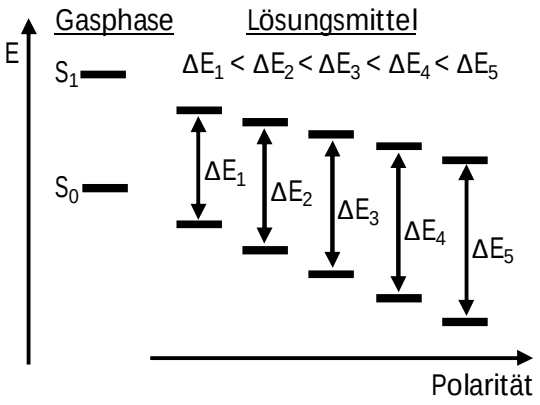


Abbildung 5.4: Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Energiedifferenz zwischen elektronischem Grund- und angeregtem Zustand für einen negativ solvatochromen Farbstoff. Mit zunehmender Polarität wird der Grundzustand stärker abgesenkt als der angeregte Zustand, die Energiedifferenz vergrößert sich und die Absorption wird zu höherer Energie, also kleineren Wellenlängen, blauverschoben.

In Abb. 5.5 sind die S_1-Absorptionsmaxima von 6MQz in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität abgebildet. Gegenüber Pyridin (λ_{max} = 529 nm / $\tilde{\nu}_{max}$ = 18 904 cm^{-1}) ist das Spektrum in Wasser am stärksten blauverschoben (λ_{max} = 409 nm / $\tilde{\nu}_{max}$ = 24 450 cm^{-1}). Mit einer Verschiebung von 5 550 cm^{-1} ist die Empfindlichkeit des Farbstoffs vergleichbar mit derjenigen etablierter Polaritätssonden.[8] Im Vergleich der UV-vis-Absorptionsmaxima gebräuchlicher Farbstoffe in polaren und unpolaren Lösungsmitteln weisen nichtionische Farbstoffe eine Verschiebung von bis zu 5 000 cm^{-1}, zwitterionische Moleküle sogar bis zu 10 000 cm^{-1} auf. Die solvatochrome Verschiebung von 6MQz wird als vergleichsweise moderat eingestuft. Im Gegensatz zu vielen anderen Farbstoffen kann beim Chinolon jedoch zusätzlich die Fluoreszenzbande ausgewertet werden. Dies ist vor allem in den Fällen von Vorteil, in denen die Absorptionsbande beispielsweise durch Lösungsmittelsignale überlagert wird.

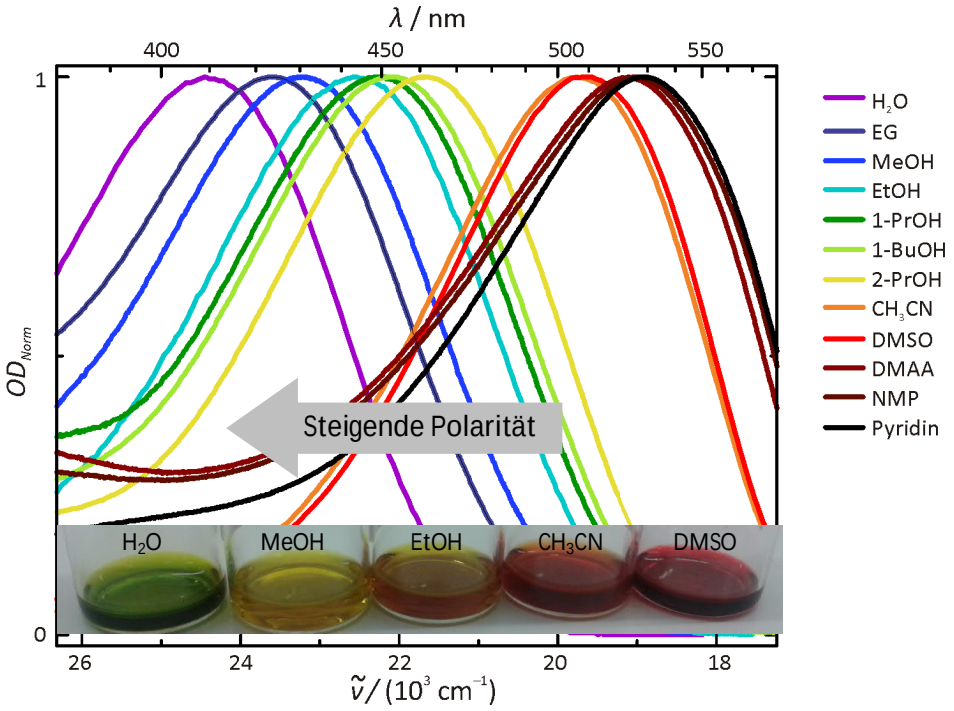


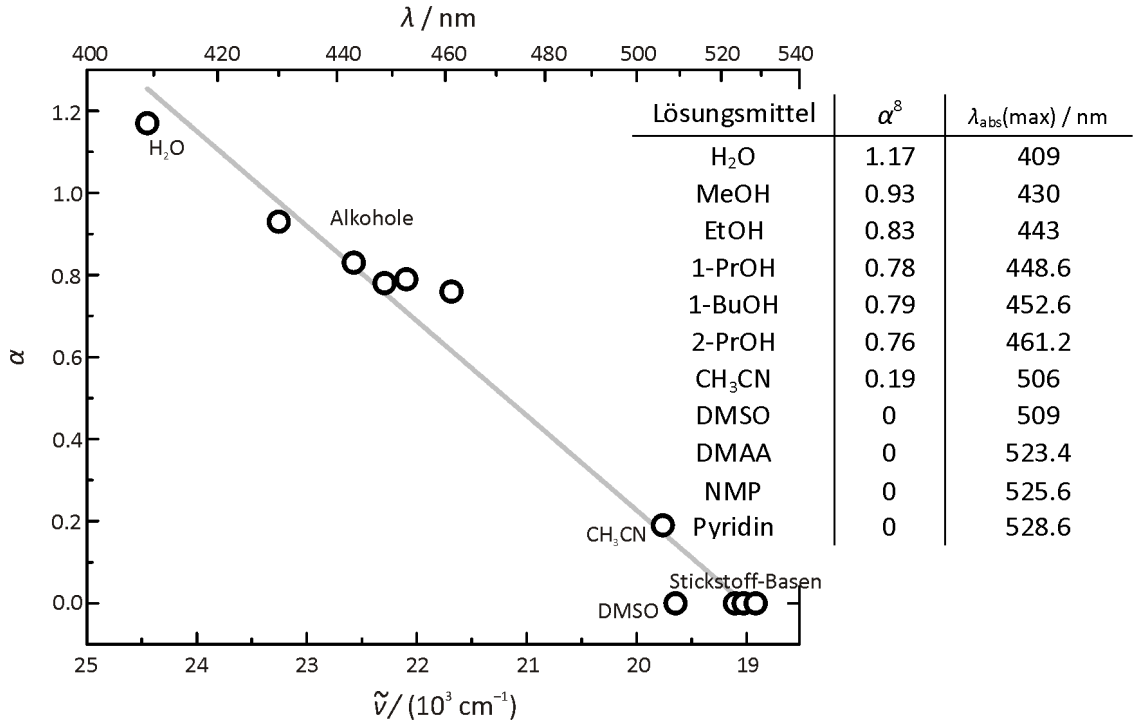
Abbildung 5.5: Solvatochrome Verschiebung der S_1-Absorptionsbande von 6MQz. Das Maximum wird durch die Wechselwirkung mit dem zunehmend polareren Lösungsmittel von 18904 cm^{-1} (529 nm) in Pyridin bis zu 24450 cm^{-1} (409 nm) in Wasser blauverschoben.

Parametrisiert wird der in Abb. 5.5 qualitativ betrachtete Zusammenhang zwischen Lösungsmitteleigenschaften und der Lage des Absorptionsmaximums mit Hilfe des Kamlet Taft Parameters „α“[7]. α gibt die Fähigkeit des Lösungsmittels wieder, Protonen in eine Wasserstoffbrücke zu donieren und ist somit ein Maß für eine gerichtete Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Solut. Die Protonen-Donor-Fähigkeit des Lösungsmittels wurde in Kap. 2.1 eingeführt, die Daten sind der jeweils vermerkten Literaturquelle entnommen. Da die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und 6MQz von der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Lösungsmittelprotonen und dem elektronegativen 6MQz-Sauerstoff dominiert werden, ist α anderen (Polaritäts-)Parametern[9] wie beispielsweise dem Dipolmoment μ_D, der Dielektrizitätskonstanten ε, dem $E_T(30)$ Wert von C. Reichardt[49], den Donor- und Akzeptorzahlen[135], oder auch der Polarität/Polarisierbarkeit π^* von Kamlet und Taft[52] vorzuziehen. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums ist in Abb. 5.6 dargestellt.

Es ergibt sich folgender linearer Zusammenhang:

$$\alpha = (2.31\ 10^{-4}\ \text{cm})\ \tilde{\nu} - 4.39 \qquad \text{(Gl. 5.2)}$$

In den Emissionsspektren wird ein ähnliches Verhalten beobachtet (vgl. Abb. A4). Da der Energieunterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand aufgrund der Stokesverschiebung geringer ist, ist auch die Verschiebung der Emissionsbande entsprechend schwächer ausgeprägt und wird deshalb hier nicht diskutiert. Sie wird in Fällen herangezogen, in denen die Absorption von 6MQz durch das Lösungsmittel überlagert ist.



Lösungsmittel	α[8]	λ_{abs}(max) / nm
H_2O	1.17	409
MeOH	0.93	430
EtOH	0.83	443
1-PrOH	0.78	448.6
1-BuOH	0.79	452.6
2-PrOH	0.76	461.2
CH_3CN	0.19	506
DMSO	0	509
DMAA	0	523.4
NMP	0	525.6
Pyridin	0	528.6

Abbildung 5.6: Verschiebung des S_1-Absorptionsmaximums von 6MQz in Abhängigkeit von der Protonen-Donor-Stärke[40] des Lösungsmittels. Die Bandenlagen folgen einem linearen Trend.

Die Korrelation zwischen α und der Lage des S_1-Absorptionsmaximums kann auch auf die Lösungsmittelklasse der Ionischen Flüssigkeiten ausgeweitet werden, auf die im Kap. 5.2 näher eingegangen werden wird. Erstaunlicherweise dominieren die Wasserstoffbrücken sogar bei diesen geladenen Lösungsmittelsystemen aus Kation-Anion-Paaren die Wechselwirkung zu dem stark polaren zwitterionischen Farbstoff. Erst mit zunehmender Acidität des Lösungsmittels werden Abweichungen vom linearen Verhalten beobachtet.

MIR-Studien zu Wechselwirkungen von 6MQz mit Lösungsmitteln

Die gerichtete Wechselwirkung des Lösungsmittels zum elektronegativen Sauerstoff wirkt sich auch auf die atomaren Bindungsstärken im 6MQz selbst aus. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Bindungsverhältnisse im Farbstoff wird mittels MIR-Spektroskopie untersucht (Abb. 5.7).

Aufgrund der teilweise geringen Löslichkeit des Farbstoffs in den unpolaren Lösungsmitteln und zur direkten Vergleichbarkeit mit den UV-vis-Studien werden sehr geringe Farbstoff-konzentrationen im millimolaren Bereich eingesetzt. Dies hat geringe Signalintensitäten und ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zur Folge. In den Alkoholen werden die 6MQz-Schwingungsbanden zwischen $1425 - 1475\,cm^{-1}$ stark vom dominanten Lösungsmittel überlagert und können teilweise nicht störungsfrei detektiert werden. Eine Vielzahl an verfügbaren Moden und die Kombination mit theoretischen Methoden (DFT/B3LYP/6-311G**) ermöglicht trotz allem eine eindeutige Interpretation der lösungsmittelabhängigen Verschiebung der dargestellten Schwingungsbanden.

Vor allem die C–O-Valenzschwingung von 6MQz zwischen 1580 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} zeigt deutliche Verschiebungen. Je stärker das Lösungsmittel mit der Sauerstoff-Position wechselwirkt, umso mehr Elektronendichte wird abgeführt. Die Änderung des elektrostatischen Potentials durch die Protonierung von 6MQz zu $[6MQc]^+$, welche dem Grenzfall des vollständigen Protonentransfers entspricht, wurde bereits in Kapitel 5.1.3 erläutert.

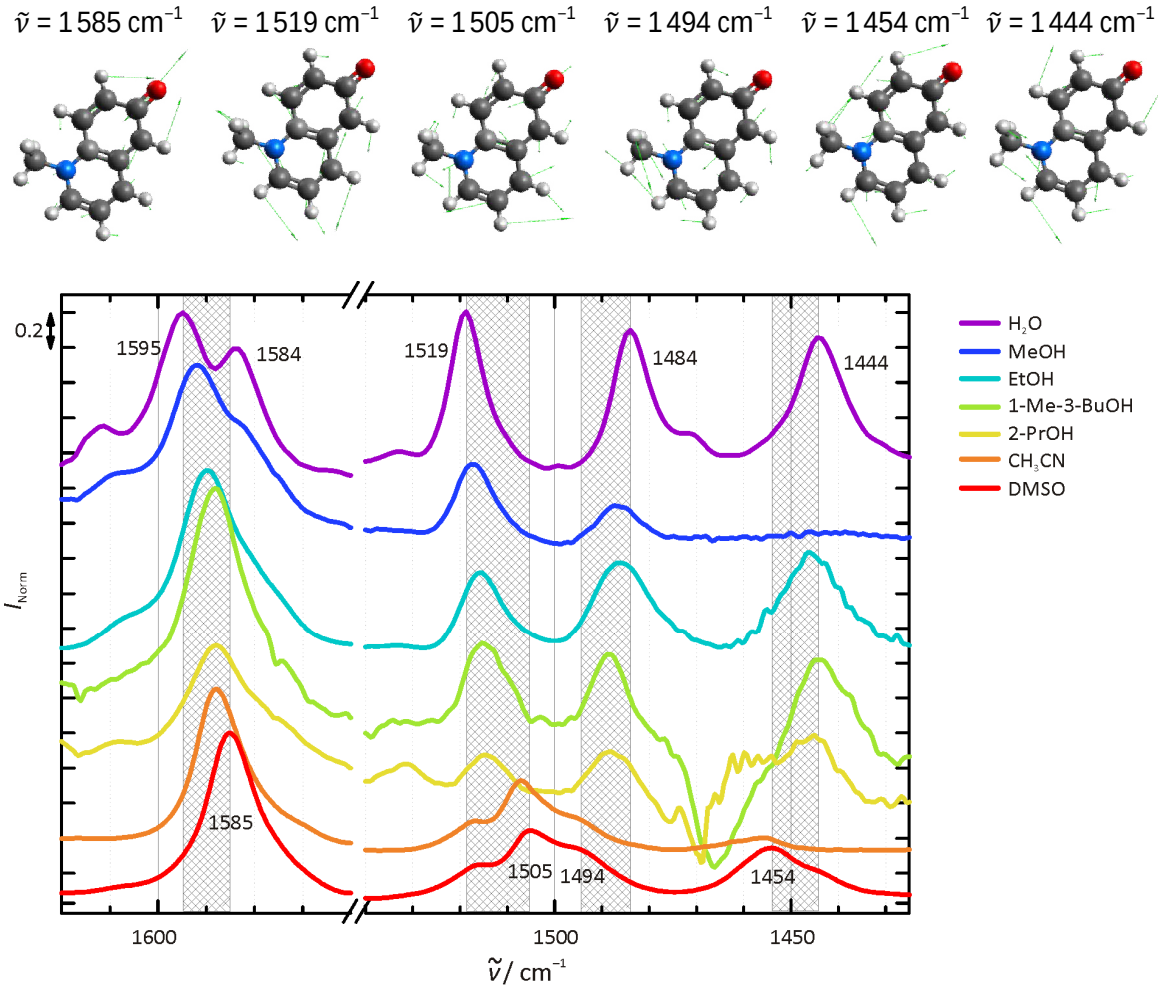


Abbildung 5.7: Molekulare Darstellung ausgewählter Schwingungsmoden von 6MQz (oben) und die vermessenen MIR-Spektren im oberen Fingerprintbereich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (unten).

Die gezeigte C–O-Schwingung weist einige strukturelle Merkmale auf. In rot und orange sind die Banden in CH_3CN ($\tilde{\nu}$ = 1588 cm^{-1}) und DMSO ($\tilde{\nu}$ = 1585 cm^{-1}) dargestellt. Es gibt keinen spektroskopischen Hinweis auf eine Überlagerung mehrerer Schwingungen bei den voigtförmigen Signalen. Beide Lösungsmittel wurden im vorangegangenen Kapitel anhand ihres α-Wertes als schwache Protonen-Donatoren klassifiziert. Gegenüber DMSO ($\alpha = 0$) ist die Schwingungsfrequenz im CH_3CN mit $\alpha = 0.19$[7] um 3 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben. Dieses Verhalten widerspricht der Erwartung. Mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke wird die C–O-Bindung geschwächt, da Elektronendichte abgeführt wird. Somit müsste die Kraftkonstante der Bindung abnehmen. Zusätzlich wird die reduzierte Masse leicht erhöht. Laut Schwingungsgrundgleichung (Gl. 4.10) ist die Frequenz proportional zur Wurzel der Kraftkonstanten (k) und umgekehrt proportional zur Wurzel der reduzierten Masse (μ):

$$\tilde{\nu} \sim \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{(Gl. 5.3)}$$

Die Frequenz müsste also mit stärker werdender Wasserstoffbrücke abnehmen. Eine Erklärung für die Abweichungen liegt in der Hydratstruktur des zwitterionischen Farbstoffs, welche in Kap. 5.1.2 für eine Lösung in CH_3CN herausgearbeitet wurde. Wasser wechselwirkt als Amphiphil wesentlich stärker mit dem Sulfoxid als mit dem Nitril. Die Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Stärke (Kamlet Taft Parameter β)[51] von DMSO ist mit $\beta = 0.76$[8] wesentlich höher als im CH_3CN ($\beta = 0.4$)[8]. Im DMSO wird folglich die Wasser-6MQz-Wasserstoffbrücke aufgeweitet, die Kraftkonstante der C–O-Bindung verringert sich und das IR-Signal wird zu geringerer Energie rotverschoben.

Dieser Trend setzt sich über die polareren Alkohole bis hin zum Wasser fort (vgl. Abb. 5.7, unten). Durch die Ausbildung von OH-Netzwerkstrukturen wird die Wasser-6MQz-Bindung zunehmend geschwächt. In Wasser ist die C–O-Bande gegenüber DMSO um 10 cm^{-1} zu 1595 cm^{-1} blauverschoben. Zusätzlich können die Signale allerdings nicht mehr mit einer definierten Voigtfunktion beschrieben werden. In den Alkoholen und Wasser ($\alpha > 0.7$) wird mit zunehmender Donorfähigkeit eine zweite niederenergetische Bande ausgebildet (1575 cm^{-1} – 1585 cm^{-1}). Diese ist auf die Bildung von gegabelten Strukturen zurückzuführen, in denen zwei Lösungsmittelmoleküle gleichzeitig über Wasserstoffbrücken an die O^--Position des 6MQz gebunden sind. Die zusätzliche Bindung sorgt für eine weitere Schwächung der C–O-Bindung, wodurch die Bande zu geringerer Energie verschoben ist.

Eine Vorhersage der Bindungssituation ist anhand der Summe aus Wasserstoffbrücken-Donor- (α) und Akzeptor-Stärke (β) möglich (rechts, Abb. 5.8). Eine Dihydratstruktur wurde mittels Kombination aus gemessenen IR Spektren und dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen bereits in Acetonitril nachgewiesen (Kap. 5.1.2).

Tabelle 5.1: Verschiebung der C–O-Valenzschwingung von 6MQz im Zusammenhang mit den lösungsmittelspezifischen Kamlet-Taft-Parametern α und β.

	Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{C-O}^{max}$/cm^{-1}	α[8]	β[8]	$\alpha+\beta$
●	H_2O	1595	1.17	0.50	1.62
●	MeOH	1592	1.05	0.61	1.66
●	EtOH	1590	0.83	0.77	1.60
●	2-PrOH	1588	0.76	0.78	1.60
●	CH_3CN	1588	0.19	0.40	0.59
●	DMSO	1585	0	0.76	0.76

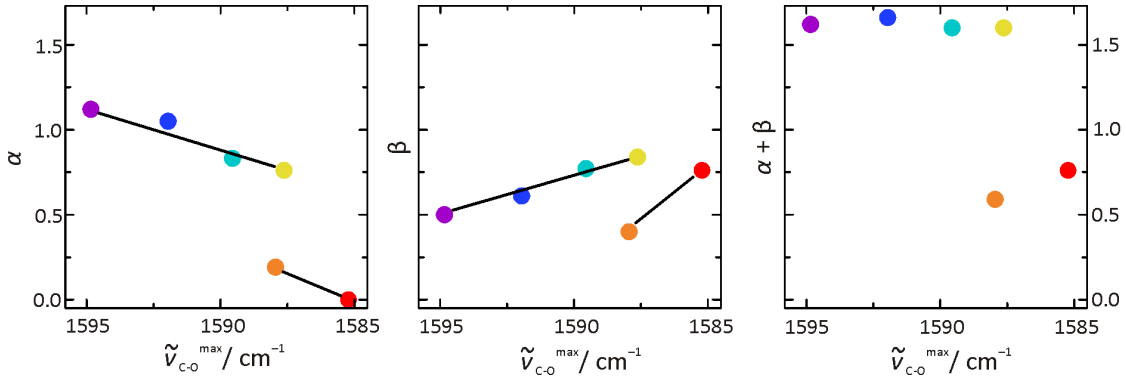


Abbildung 5.8: Beeinflussung der C–O-Schwingungsbande durch das Lösungsmittel. Mit zunehmendem Wert in α (links) und abnehmendem β (mittig) des Lösungsmittels wird die Bande zu höherer Energie verschoben. Ein hoher Wert in α+β (rechts) zeigt an, dass eine gegabelte Struktur vorliegt.

$$\tilde{\nu}_{C-O} \sim \alpha \sim \frac{1}{\beta} \qquad \text{(Gl. 5.4)}$$

Im Fingerprintbereich sind weitere Ring-Valenzschwingungen angesiedelt (vgl. Abb. 5.7, unten). Eine starke Lösungsmittelabhängigkeit wird auch bei der Bande um 1500 cm^{-1} beobachtet. In Acetonitril und DMSO überlagern in diesem Bereich mehrere Signale. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität werden die Banden entgegengesetzt verschoben. In Wasser wird die Schwingungsbande bei 1505 cm^{-1} zu 1519 cm^{-1} blauverschoben, wohingegen andere Banden beispielsweise von 1494 cm^{-1} zu 1484 cm^{-1} oder von 1454 cm^{-1} zu 1444 cm^{-1} zu geringeren Wellenzahlen rotverschoben werden. Dieses konträre Verhalten lässt sich erklären, wenn man die zugrundeliegende Molekülschwingung genauer betrachtet. An der Schwingungsmode bei 1505 cm^{-1} ist die C–O-Gruppe stark beteiligt (Abb. 5.7, oben). Die Verschiebung kann äquivalent zu der C–O-Schwingung bei 1585 cm^{-1} erklärt werden. An den Schwingungen mit geringerer Energie (u.a. bei 1494 cm^{-1} und 1454 cm^{-1} in DMSO) sind vorwiegend C=C- und C-H-Valenzschwingungen beteiligt. Durch zunehmende polare Wechselwirkungen zwischen den C-H-Gruppen des Analyten und dem Lösungsmittel werden diese Signale der Theorie entsprechend bei zunehmender Lösungsmittelpolarität zu geringeren Energien verschoben.

Die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem zwitterionischen 6MQz konnten anhand der spektroskopischen Befunde klar beschrieben werden. Nun bleibt die Frage zu klären, welchen Einfluss der vollständige Protonentransfer auf die spektralen Eigenschaften des Farbstoffs hat und welche zusätzlichen Informationen aus den Spektren von [6MQc]$^+$ gewonnen werden können.

5.1.4.2 Der kationische Farbstoff $[6MQc]^+$ - Photoinduzierter Protonentransfer zum Lösungsmittel

Nachdem der Einfluss von Wasserstoffbrücken zwischen 6MQz und verschiedenen Lösungsmitteln erläutert wurde, soll nun der Grenzfall des protonierten Farbstoffs $[6MQc]^+$ näher betrachtet werden. Durch acide Protonen im Lösungsmittel oder Zugabe von Säure wird 6MQz leicht protoniert (vgl. Kap. 5.1.1). Der gebildete kationische Farbstoff zeigt weitere optische Besonderheiten. Im elektronisch angeregten Zustand kann ein Protonentransfer vom $[6MQc]^+$ zum Lösungsmittel erfolgen. Um dieses Phänomen zu erklären, werden die stationären optischen Eigenschaften der Sonde näher erläutert.

Die UV-vis- und Fluoreszenzspektren von $[6MQc]^+$ in polarem Wasser (blau) und unpolarem Acetonitril (rot) sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Zum Vergleich werden auch die Banden des Zwitterions 6MQz gezeigt.

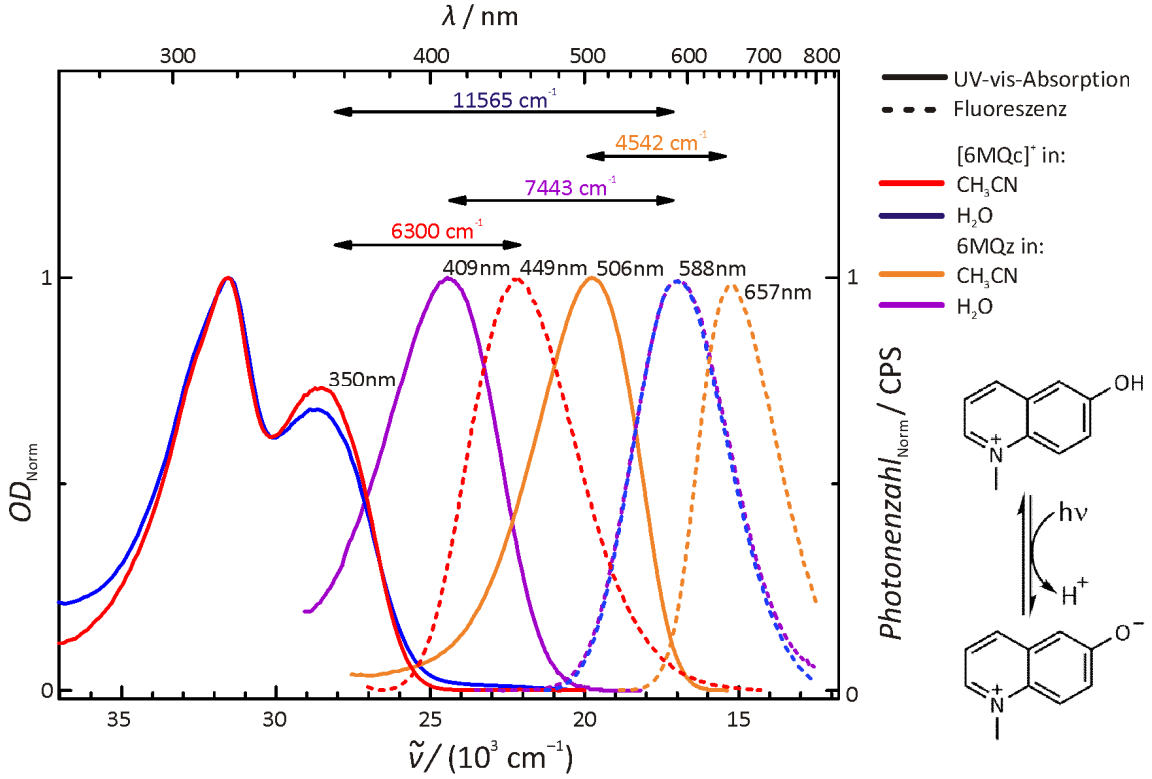


Abbildung 5.9: Absorptions- (durchgehend) und Fluoreszenzbanden (gestrichelt) von $[6MQc]^+$ in unpolarem Acetonitril (rot) und polarem Wasser (blau). Ergänzend sind die Spektren vom Zwitterion 6MQz in orange (CH_3CN) und violett (H_2O) dargestellt. Die Reaktionsgleichung des photoinduzierten Protonentransfers von $[6MQc]^+$ zu 6MQz ist rechts unten gezeigt.

Die Absorptionsspektren (durchgehende Linien) von $[6MQc]^+$ (rot, blau) zeigen im Gegensatz zu 6MQz (orange, violett) keine starke Lösungsmittelabhängigkeit. Damit wird die im Abschnitt 5.1.2 aufgestellte Behauptung, die solvatochrome Verschiebung von 6MQz sei hauptsächlich durch die gerichteten Wechselwirkungen zum negativierten Sauerstoffatom induziert, gestärkt. Im protonierten Molekül ist dieses Wechselwirkungszentrum abgesättigt und

die Ladungsdichte wird über das gesamte Molekül delokalisiert (vgl. Abb. 5.3). Gerichtete elektrostatische Wechselwirkungen werden somit unterbunden.

Jedoch können bereits aus den stationären Emissionsspektren (gestrichelt) des protonierten Farbstoffs eindeutige Rückschlüsse auf die Polaritätseigenschaften der chemischen Umgebung geschlossen werden. In unpolaren Lösungsmitteln wie Acetonitril wird die charakteristische Emissionsbande von $[6MQc]^+$ detektiert (22 272 cm^{-1} / 449 nm, rot), welche kaum Lösungsmittelabhängigkeiten aufweist. Im Gegensatz dazu wird in Wasser eine starke bathochrome Verschiebung der Emissionsbande beobachtet. Bandenform und -lage im angeregten Zustand stimmen mit derjenigen des zwitterionischen Farbstoffs 6MQz überein (17 007 cm^{-1} / 588 nm, violett). Diese Beobachtung beruht auf der Photoacidität des protonierten Farbstoffs. Durch die optische Anregung spaltet die Photosäure $[6MQc]^+$ das OH-Proton ab (Reaktionsgleichung Abb. 5.9, rechts). Die photochemischen Zerfallsprodukte 6MQz und H^+ werden durch das polare Lösungsmittel stabilisiert und das gemessene Fluoreszenzlicht folglich vom Zwitterion, nicht dem Kation, emittiert. Es wird ein photoinduzierter Protonentransfer zum Lösungsmittel beobachtet. Da die Fluoreszenzsignale von 6MQz solvatochrom verschoben werden (vgl. Tab. A1), können diese zur Bestimmung der Lösungsmittelpolarität in sauren Lösungsmitteln herangezogen werden, in denen die sensitivere Absorptionsbande des Zwitterions 6MQz nicht beobachtet werden kann.

Der protonierte Farbstoff ist aber nicht nur als Quelle von 6MQz zur Polaritätsmessung im angeregten Zustand relevant. Die optischen Banden beider Farbstoffspezies unterscheiden sich signifikant. Gegenüber 6MQz ist die UV-vis-Absorptionsbande von $[6MQc]^+$ in Acetonitril beispielsweise um mehr als 150 nm blauverschoben. Auch die Bandenformen unterscheiden sich deutlich. Somit sollte es möglich sein, die Banden beider Spezies simultan in einer Lösung zu vermessen und aus dem Spektrum zu extrahieren. Eine quantitative Analyse kann dann Aufschluss über die Acidität der chemischen Umgebung des Farbstoffs geben.

5.1.4.3 Das Protonierungsgleichgewicht – 6MQz als molekulares pH-Meter[136]

SEMIQUANTITATIVE ANALYSE

Die UV-vis-Absorptionsspektren von 6MQz und $[6MQc]^+$ unterscheiden sich deutlich. Um zu erforschen, ob diese Tatsache für eine quantitative Analyse der Lösungsmittelacidität genutzt werden kann, wird die Absorption des Farbstoffs in wässrigen Pufferlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten vermessen. Die erhaltenen Spektren sind in der folgenden Abbildung gezeigt:

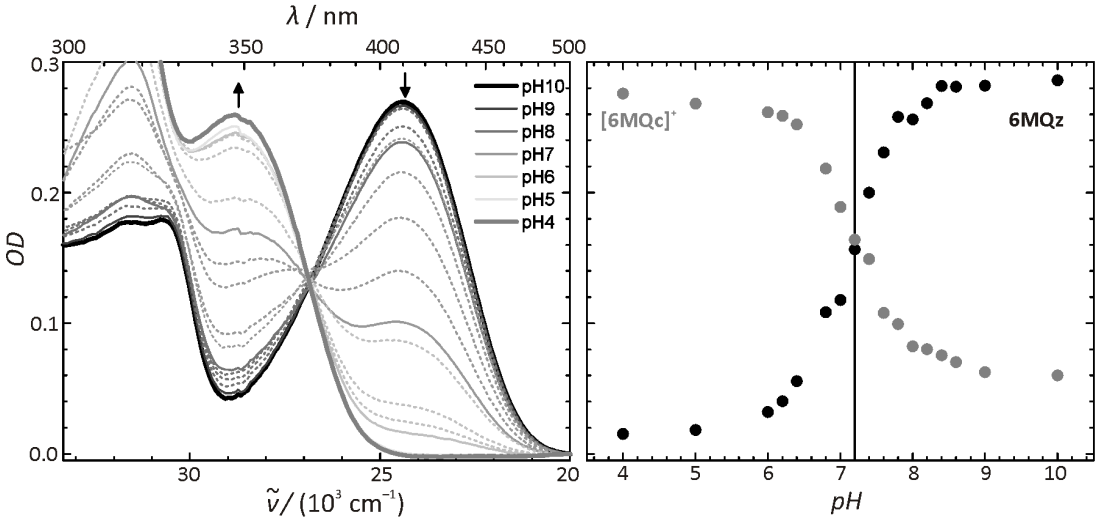


Abbildung 5.10: Absorptionsspektrenreihe von 6MQz in wässrigen Pufferlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten (links) und die Intensitätsverläufe der Absorptionsbanden von 6MQz (schwarz, 410 nm) und $[6MQc]^+$ (grau, 357 nm) in Abhängigkeit vom pH-Wert (rechts). Der Schnittpunkt bei pH 7.2 entspricht dem pK_a-Wert von $[6MQc]^+$.[89]

Die Intensität der Absorptionsbande von 6MQz bei 410 nm (schwarz) wird durch zunehmende Acidität sukzessive verringert, während die Bande der protonierten Form $[6MQc]^+$ (357 nm, grau) anwächst. Bei 372 nm wird ein isosbestischer Punkt beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass an dem betrachteten Protonierungsgleichgewicht ausschließlich die zwei genannten Farbstoffspezies beteiligt sind. Trotz Ausbildung eines isosbestischen Punktes könnte nur dann ein Intermediat vorliegen, wenn dieses entweder keine Absorption in dem betrachteten Spektralbereich, oder linear abhängige Absorptionssignaturen zu 6MQz oder $[6MQc]^+$ aufweist. Da sich die optischen Eigenschaften von 6MQz und $[6MQc]^+$ stark unterscheiden, wird angenommen, dass auch jede weitere chemische Modifikation des Farbstoffs einen großen Einfluss hätte. Es wird eine 1:1-Reaktion postuliert (vgl. Abb. 5.1). Ergänzende MIR-Experimente, welche strukturelle Informationen liefern, bestätigen die direkte Reaktion von 6MQz zu $[6MQc]^+$ (vgl. Kap. A4.3).

Anhand des Verhältnisses von 6MQz zu $[6MQc]^+$ kann folglich die Acidität beliebiger Lösungsmittel(-gemische) ermittelt werden. Ist die Gesamtkonzentration des Farbstoffs bekannt, so wird die Anzahl acider Protonen in der Lösung bereits direkt aus dem Verhältnis zwischen 6MQz und $[6MQc]^+$ abgeschätzt. Der Protonierungsgrad von 6MQz spiegelt die Acidität des Lösungsmittels wider.

Für eine quantitative Analyse wird im Fall der Pufferlösungen der Intensitätsverlauf beider Signale gegen den pH-Wert aufgetragen (Abb. 5.10, rechts). Dabei entspricht der Schnittpunkt bei pH = 7.2 dem pK_a-Wert von $[6MQc]^+$.[89] Diese Auswertung kann allerdings nur semiquantitativ gewertet werden, da die Absorptionsbande von $[6MQc]^+$ in Wasser teilweise durch das Signal von 6MQz überlagert ist und somit ein Untergrund generiert wird.

SVD und Chemische Modelle

Um eine exakte analytische Lösung zu erhalten, müssen weitere Parameter einbezogen werden. Zur Verallgemeinerung des Prinzips werden die Erläuterungen auf weitere kommerzielle Lösungsmittel ausgeweitet. Um verschiedene Protonierungsgrade des Farbstoffs einzustellen, wird quantitativ Säure zugegeben. Es werden Spektrenreihen von Absorptions- oder Fluoreszenzspektren des Farbstoffs bei unterschiedlicher Acidität benötigt, die möglichst jeweils das Spektrum des reinen Zwitterions und des vollständig protonierten Farbstoffs enthalten.

Bei quantitativen Titrationsexperimenten von 6MQz mit der Supersäure Trifluormethansulfonsäure ($H_0 = -13$)[137] in den molekularen Lösungsmitteln Wasser und DMSO wird stöchiometrisch ein direkter 1:1 Umsatz beobachtet (vgl. Kap. A4.3). Jedes zugegebene Säureäquivalent führt instantan zur Protonierung eines 6MQz-Äquivalents. Der vollständige Umsatz ist bei einer 1:1-Stöchiometrie gegeben. Um auszuschließen, dass der Reaktionsverlauf von der Wahl der Säure abhängt, wird in Wasser ebenfalls eine Titrationsreihe mit der schwächeren Salzsäure durchgeführt. Alle Ergebnisse decken sich mit den Spektrenreihen in den Pufferlösungen (Abb. 5.10).

Die Spektrenreihen werden nun mathematisch mit Hilfe einer Singulärwert-Zerlegung (SVD) analysiert.[136] Als Programmieroberfläche wird dazu das Softwarepaket Mathematica 8.0 von Wolfram Research verwendet. Alle gemessenen Spektren werden in einer Matrix M mit den Dimensionen (Wellenlängen) × (Spektrenanzahl) zusammengefasst. M stellt dabei ein Produkt aus drei Matrizen dar:

$$M = U\,S\,V^T \qquad \text{(Gl. 5.5)}$$

U besteht aus Spalten von Basisfunktionen, welche einen Basissatz wellenlängenabhängiger orthonormaler Funktionen bilden. U hängt in i-ter Dimension von der Wellenlänge ab. V^T besteht aus orthonormalen Zeilen, welche einen Basissatz zur Beschreibung der Konzentrationen bilden und hängt in j-ter Dimension von der Anzahl der gemessenen Spektren ab. S beschreibt eine Diagonalmatrize, welche eine Gewichtung der Spalten und Zeilen vornimmt und beinhaltet die Singulärwerte. Die Werte in S unterscheiden sich stark. Je nach System sind meistens nur ca. 2-4 Werte signifikant, die anderen sind deutlich kleiner und können vernachlässigt werden. Die Anzahl der signifikanten Singulärwerte gibt die Anzahl linear unabhängiger Spektren in der Messreihe an. Diese korreliert mit der minimalen Anzahl der an der betrachteten chemischen Reaktion beteiligten Spezies. Das Prädikat „minimal“ muss hier verwendet werden, da chemische Spezies auch linear abhängige optische Signaturen zeigen können, welche im Rahmen der SVD nicht unterschieden werden können.

Die Matrix S wird auf die relevanten Singulärwerte gekürzt. Es ergeben sich die gekürzten Matrizen U_{cut} und V_{cut}^{T}. Die Matrix V_{cut}^{T} spiegelt die Konzentrationsprofile in Abhängigkeit von der Säurekonzentration wider. Für jede Säurekonzentration werden die Gesamtmengen an 6MQz und $[6MQc]^+$ mit einem Faktor, vergleichbar mit dem Molenbruch, gewichtet:

$$OD(\lambda)_{\mathrm{gemessen}} = a\ OD(\lambda)_{6\mathrm{MQz}} + b\ OD(\lambda)_{[6\mathrm{MQc}]^+} \quad mit\ \ a + b = 1 \tag{Gl. 5.6}$$

wobei $OD(\lambda)$ der optischen Dichte bei einer definierten Wellenlänge entspricht.

Alle linearen Faktoren von V_{cut}^{T} werden in einer Matrix F, nichtlineare Faktoren in der Matrix P zusammengefasst. Das Produkt $U_{\mathrm{cut}}\ S\ F$ liefert die speziesassoziierten Spektren (SAS).

$$M = U_{\mathrm{cut}}\ S\ F\ P = SAS\ P \tag{Gl. 5.7}$$

Die linearen Faktoren können mit chemischen Modellen beschrieben werden. Für die betrachtete Protonierungsreaktion basiert dieses Modell auf den Gesetzen des Massenerhalts für Farbstoff und Säure und der Definition der Säurekonstante von $[6MQc]^+$ (Gl. 5.8-5.10). Durch Umformung von Gl. 5.8 und 5.10 werden Ausdrücke für die Konzentrationen beider Farbstoffspezies (Gl. 5.11/ 5.12) erhalten.

$$[6MQ]_{\mathrm{T}} = [6MQz] + [[6MQc]^+] \tag{Gl. 5.8}$$

$$[H]_{\mathrm{T}} = [[6MQc]^+] + [H^+] \tag{Gl. 5.9}$$

$$pK_{\mathrm{a}} = -\log_{10}(K_{\mathrm{a}}) = -\log_{10}\left(\frac{[6MQz]\ [H^+]}{[[6MQc]^+]}\right) \tag{Gl. 5.10}$$

$$[6MQz] = \frac{K_{\mathrm{a}}\ [6MQ]_{\mathrm{T}}}{[H^+] + K_{\mathrm{a}}} \tag{Gl. 5.11}$$

$$[[6MQc]^+] = \frac{[6MQ]_{\mathrm{T}}\ [H^+]}{[H^+] + K_{\mathrm{a}}} \tag{Gl. 5.12}$$

$[x]_{\mathrm{T}}$ steht für die Gesamtkonzentration der Komponente x.

Unter Einbeziehung des Massenerhalts der Säure (Gl. 5.9) kann die Konzentration „freier“ Protonen in Abhängigkeit von den Gesamtkonzentrationen an Farbstoff und Säure und des K_a-Wertes des Farbstoffs ausgedrückt werden:

$$[H^+] = \frac{1}{2}\left(-[6MQ]_{\mathrm{T}} + [H]_{\mathrm{T}} - K_{\mathrm{a}} + \sqrt{(-[6MQ]_{\mathrm{T}} + [H]_{\mathrm{T}} - K_{\mathrm{a}})^2 + 4\ [H]_{\mathrm{T}}\ K_{\mathrm{a}}}\right) \tag{Gl. 5.13}$$

Die Variablen aus Gl. 5.13 werden unter Verwendung der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate iterativ an den gemessenen Datensatz angepasst. Als Resultat werden sowohl die SAS aller beteiligten Spezies, als auch die Säuredissoziationskonstante von $[6MQc]^+$ und die $[H]^+$-Konzentration erhalten.

Mit der vorgestellten Methode kann somit die Acidität beliebiger Lösungsmittel anhand einfacher Titrationsexperimente mit optischer Detektion exakt bestimmt werden.

Die Ausnahme Acetonitril

Acetonitril ist das einzige Lösungsmittel, in dem bislang eine Abweichung von der 1:1-Stöchiometrie bei der Protonierungsreaktion beobachtet wurde. In CH_3CN konnte die Ausbildung eines Intermediats nachgewiesen werden. Im Vergleich zu allen anderen betrachteten Lösungsmitteln werden in den Absorptionsspektren der Titrationsreihe keine isosbestischen Punkte ausgebildet. Die Titrationsreihe ist in Abb. 5.11 links unten dargestellt. Zum Vergleich ist darüber die Spektrenreihe in Wasser gezeigt.

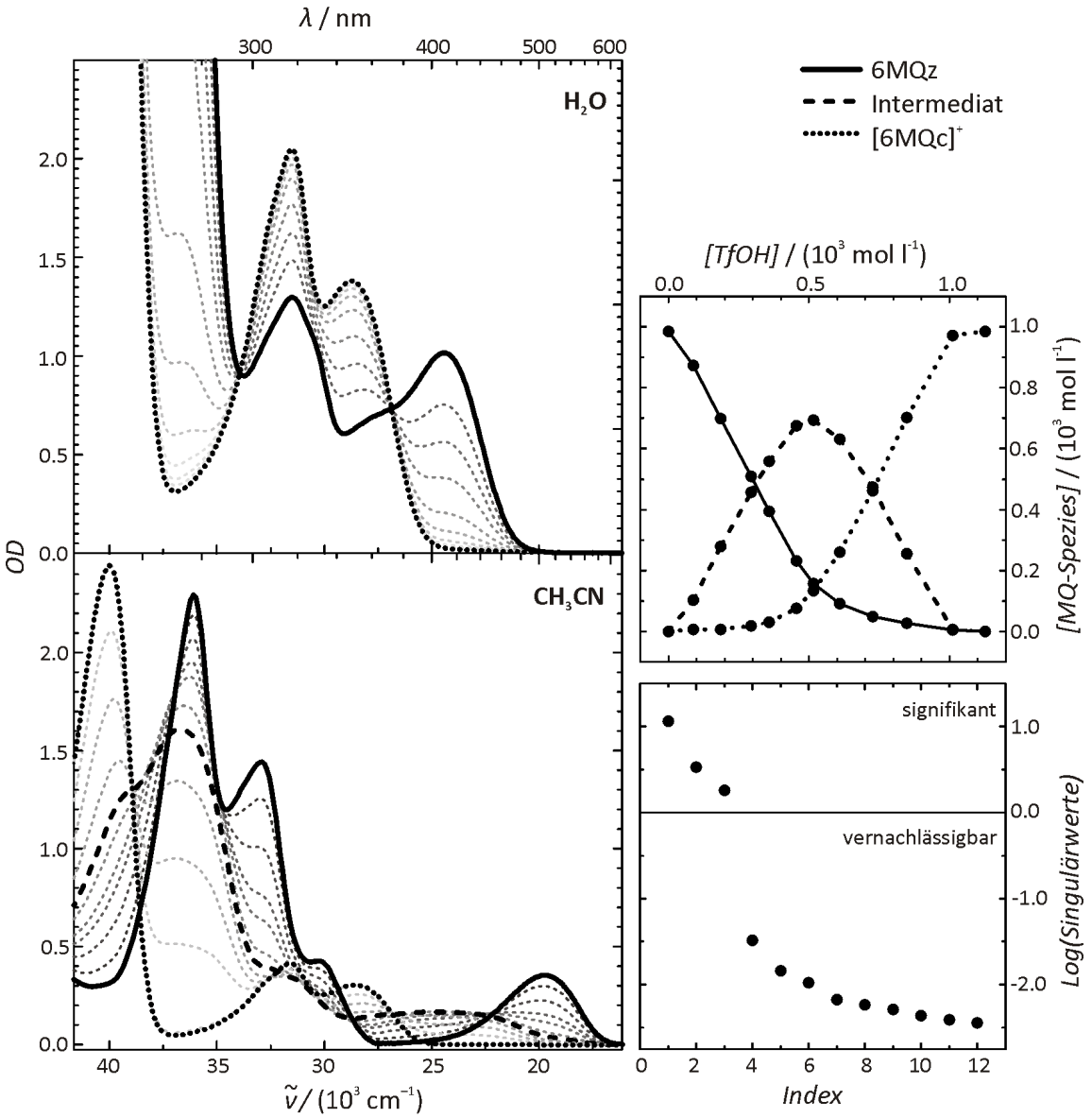


Abbildung 5.11: UV-vis-Spektrenreihe der Säuretitration von 6MQz mit TfOH (links) in Acetonitril (unten) und Wasser (oben). In Acetonitril werden im Vergleich zu Wasser keine isosbestischen Punkte ausgebildet. Rechts sind die aus den Fluoreszenzdaten berechneten Speziesanteile (oben) und die Singulärwerte für die Titrationsreihe in Acetonitril in der semilogarithmischen Darstellung (unten) gezeigt.

Die SVD liefert drei signifikante Singulärwerte (rechts unten). Um eine höhere Präzision der Auswertung gewährleisten zu können, wurde der Datensatz synergetisch um die Fluoreszenzspektren erweitert, welche zu jedem Punkt der Titration an die Absorptionsspektren angefügt wurden (vgl. Abb. A8). Aus einer Populationsanalyse der säurekonzentrations-abhängigen Spektrenreihe wird für das Intermediat ein Verhältnis von 1:2 für Säure:Farbstoff gefunden (rechts, oben) und daraus ein wasserstoffverbrücktes Chinolinium-Dimer postuliert.

Da die Reinspektren von 6MQz und $[6MQc]^+$ mit dem Start- und Endpunkt der Titration bereits vorgegeben sind, kann das Absorptionsspektrum des Intermediats als Differenzspektrum ermittelt werden. Dazu wird der Anteil an 6MQz und $[6MQc]^+$ zu jedem Punkt der Titration bestimmt, indem die gewichtete Summe der Reinspektren in der Form

$$a\ OD_{6MQz} + b\ OD_{[6MQc]^+} \qquad \text{(Gl. 5.14)}$$

unter zwei Bedingungen an die gemessenen Spektren angepasst wird. 1) Die Summe der Abweichungsquadrate zum gemessenen Spektrum ist minimal und 2) die maximale Absorption in jedem Punkt ist durch das gemessene Spektrum begrenzt. Das speziesassoziierte Spektrum (SAS) des Intermediats wird als Differenz zwischen gemessenem Spektrum und der gewichteten Summe der Reinspektren erhalten. Die SAS aller Spezies sind in Abb 5.12 dargestellt.

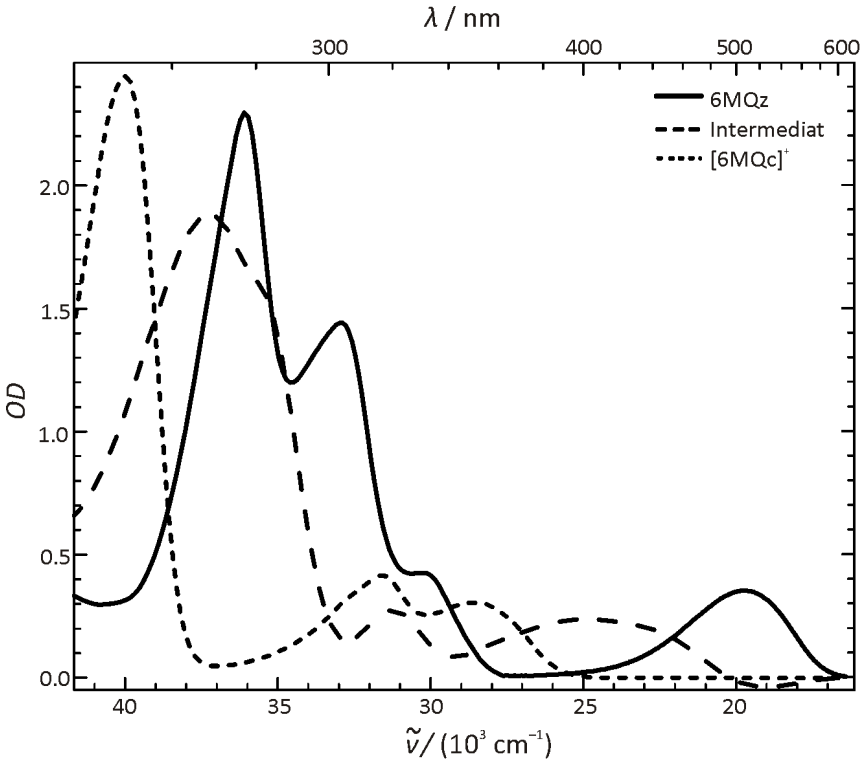


Abbildung 5.12 Speziesassoziierte Spektren von 6MQz (durchgehende Linie), dem in Acetonitril gebildeten Intermediat (gestrichelt) und $[6MQc]^+$ (gepunktet).

Das UV-vis-Spektrum des Intermediats weist ein breites S_1-Absorptionsmaximum auf, welches im Vergleich zu 6MQz blauverschoben ist. Derartige spektrale Veränderungen werden häufig bei der Bildung von Dimeren und größeren Überstrukturen beobachtet.[138] Die aus der Stöchiometrie

abgeleitete Hypothese, es würde sich bei dem Intermediat um ein wasserstoffverbrücktes Dimer handeln, wird somit weiter untermauert.

Zur endgültigen Bestätigung der strukturellen Annahme werden MIR-Spektren der Titrationsreihe aufgezeichnet und diese mit DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional und einem 6-311G** Basissatz abgeglichen. Die gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen aller Spezies sind zusammen mit der berechneten Struktur des Intermediats in Abb 5.13 dargestellt. Die Strukturen von 6MQz und $[6MQc]^+$ wurden bereits in Kap. 5.1.1 diskutiert. Die berechneten Schwingungsmoden für das postulierte Dimer stimmen mit den gemessenen Frequenzen überein. Die Struktur des Intermediats entspricht der gezeigten Anordnung.

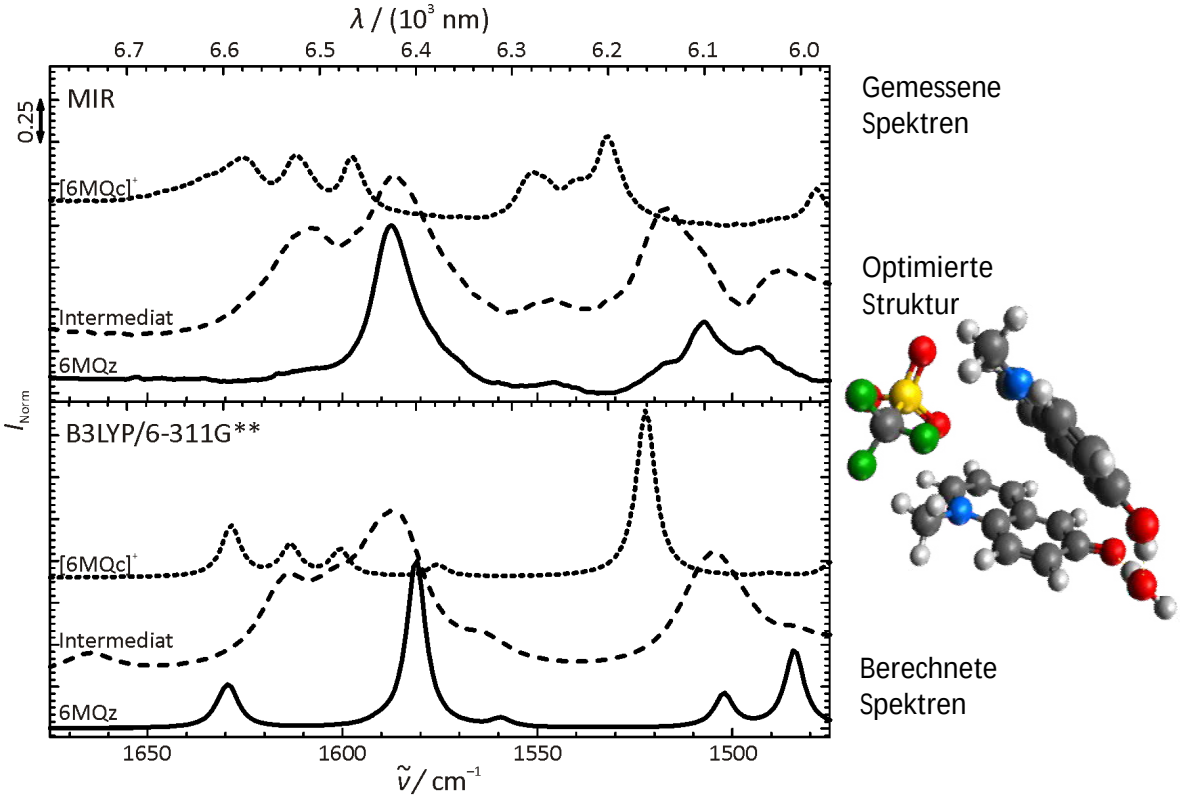


Abbildung 5.13: Gemessene (oben) und berechnete (B3LYP/6-311G**, unten) Schwingungsmoden der drei Farbstoffspezies in Acetonitril: 6MQz (durchgezogen), Intermediat (gestrichelt) und $[6MQc]^+$ (gepunktet). Für 6MQz und $[6MQc]^+$ wurde eine SCRF-Korrektur angewendet, das Intermediat wurde unter Berücksichtigung der Dispersionskräfte über eine GRIMME D3 Korrektur optimiert. Die zugrundeliegende Dimer-Struktur ist ebenfalls dargestellt.

Der Sonderfall im Acetonitril zeigt, dass die vorgestellte Kombination aus spektroskopischen und mathematischen Verfahren auch auf komplexe Systeme angewendet werden kann. Der Farbstoff stellt ein universelles Werkzeug zur Bestimmung von Lösungsmitteleigenschaften dar.

5.2 Anwendung von 6MQz als Sonde zur Charakterisierung der Lösungsmitteleigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

5.2.1 Optische Spektren des Farbstoffs in Ionischen Flüssigkeiten

Die Anwendungsvielfalt des Chinolin-Farbstoffs wurde in kommerziellen Lösungsmitteln ausführlich betrachtet. Die entwickelten Auswertungsverfahren sollen im folgenden Teil genutzt werden, um Polaritäten und Aciditäten Ionischer Flüssigkeiten zu bestimmen.

Die Basis für die folgenden Diskussionen bilden Absorptionsspektren von 6MQz in einer Vielzahl an Ionischen Flüssigkeiten (Abb. 5.14). Alle verwendeten ILs sind transparent und bei Raumtemperatur flüssig. Als Kationen werden in Anlehnung an die Struktur des Farbstoffs ausschließlich N-heterocyclen gewählt. In der Ammonium-IL [THA][MS] ist das Zwitterion 6MQz nicht löslich. Zur Untersuchung des Einflusses der Kationen auf die Lösungsmitteleigenschaften werden die Farbstoffspektren in Imidazolium- und Pyridinium-ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen verglichen. Zudem wird in den Hydroxyalkylpyridinium-ILs durch das Einbringen einer OH-Funktion der protische Charakter der ILs erhöht; das Grundgerüst der Pyridinium-ILs wird beibehalten. Als Gegenion wird $[NTf_2]^-$ gewählt, da dieses schwach koordinierende Anion häufig zu niedrigen Schmelzpunkten der ILs führt. Allerdings wird der zwitterionische Farbstoff 6MQz aufgrund der Lösungsmittelacidität in allen $[NTf_2]^-$-ILs protoniert (Abb. 5.15). Daher werden ergänzend die Spektren von 6MQz in zwei $[C_n mim][DCA]$-ILs vermessen. Der Einfluss des Anions wird ausführlich anhand von Imidazolium-ILs mit unterschiedlichen Anionen untersucht.

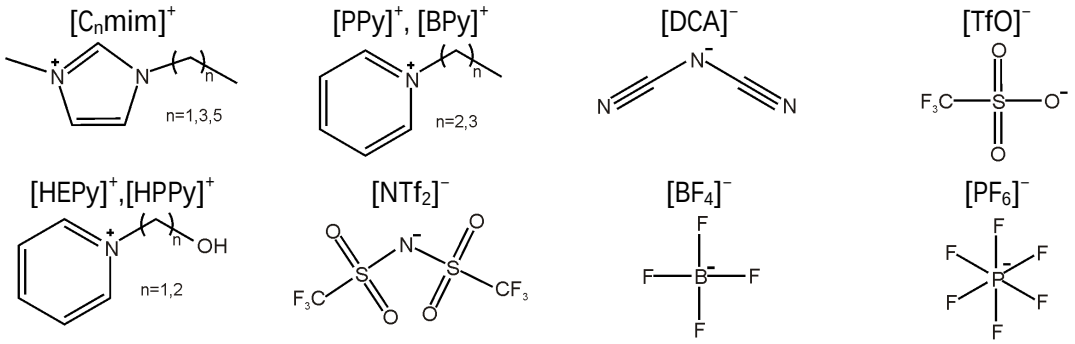


Abb. 5.14: Anionen und Kationen der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten

Aus Abb. 5.15 wird ersichtlich, dass sowohl die Verschiebung der Absorptionsbande infolge von polaren Lösungsmittelwechselwirkungen ($[C_4mim][DCA] \rightarrow [HPPy][NTf_2]$), als auch der Aspekt der Protonierung des Farbstoffs durch acide ILs ($[C_4mim][DCA] \rightarrow [C_6mim][NTf_2]$) beobachtet werden kann.

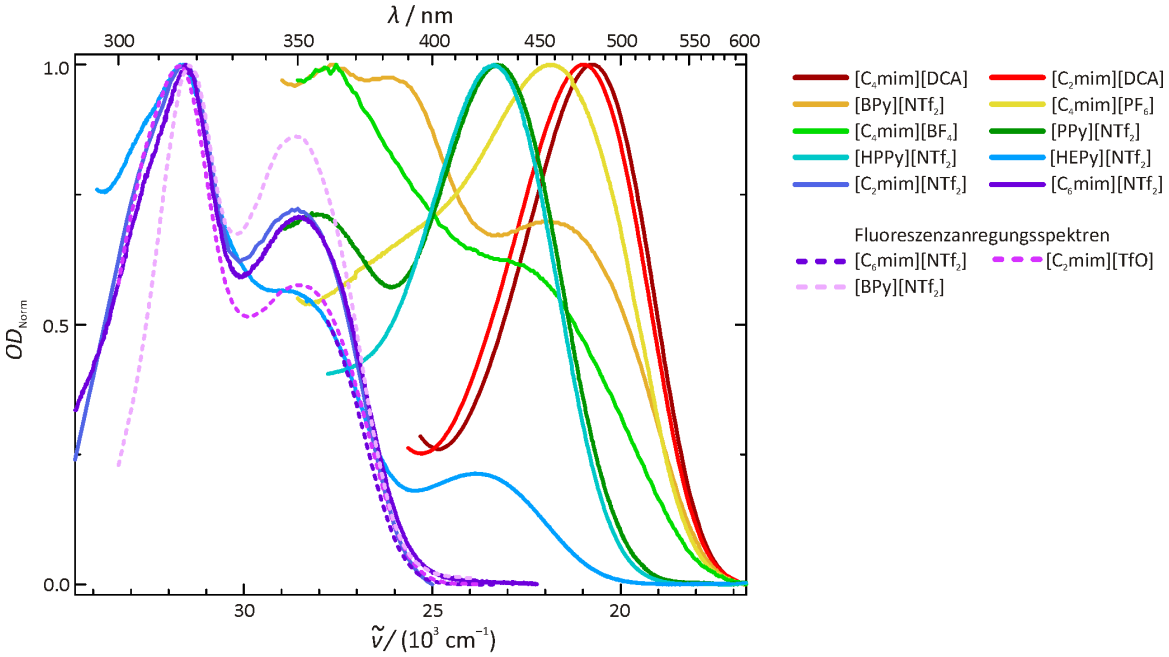


Abbildung 5.15: Absorptionsbanden des Chinolonfarbstoffs in Ionischen Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität und Acidität.

Teilweise werden für $[6MQc]^+$ nicht die Absorptions- sondern die Fluoreszenzanregungsspektren gemessen. In Ionischen Flüssigkeiten tritt häufig das Problem der Hintergrundabsorption auf. Verfärbungen können durch Verunreinigungen, beispielsweise durch Halogenide aus der Synthese, hervorgerufen werden. Diese werden vor den spektralen Messungen durch Rühren mit Aktivkohle und anschließender heißer Filtration entfernt. Teilweise absorbieren die reinen ILs aber auch Licht bis in den sichtbaren Bereich ($\tilde{\nu} < 33\,333\ cm^{-1}$ / $\lambda > 300$ nm). In diesen Untersuchungen wird das Phänomen für $[C_2mim][TfO]$ und $[BPy][NTf_2]$ beobachtet. Die Totalabsorption der ILs überlagert die Maxima von $[6MQc]^+$, welche bei etwa $31250\ cm^{-1}$ (320 nm) und $28\,570\ cm^{-1}$ (350 nm) liegen. Im Gegensatz zur Absorption ist die Fluoreszenzbande des Farbstoffs aufgrund der großen Stokes'schen Verschiebung von mehr als $5\,600\ cm^{-1}$ ($\Delta\lambda > 89$ nm, vlg. Tab. A1) nicht gestört. Wird unter Variation der Anregungswellenlänge die Intensität der emittierten Strahlung im ungestörten Teil der Fluoreszenzbande detektiert, so kann damit das speziesreine Absorptionsspektrum nachgebildet werden. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nachzuweisen, sind in Abb. 5.15 sowohl das UV-vis-Absorptions- als auch das Fluoreszenzanregungsspektrum von $[6MQc]^+$ in $[C_6mim][NTf_2]$ abgebildet. Beide Spektrenformen decken sich.

In Anlehnung an den ersten Teil der Arbeit soll nun in den folgenden Kapiteln die Form und Lage der optischen Banden genutzt werden, um lösungsmittelspezifische Parameter von Ionischen Flüssigkeiten zu bestimmen.

5.2.2 Polaritätsmessungen Ionischer Flüssigkeiten anhand der solvatochromen Verschiebung der Absorptionsbande von 6MQz

In Kap. 5.1.4.1 wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Lage des S_1-Absorptionsmaximums des zwitterionischen Farbstoffs 6MQz und der Wasserstoffbrücken-Donor-Fähigkeit „α“ von molekularen Lösungsmitteln gefunden. Durch zunehmende Wasserstoffbrückenbindung zwischen Lösungsmittel und Zwitterion wird das UV-vis-Absorptionsmaximum zu höherer Energie, also geringeren Wellenlängen, verschoben. Diesem Trend folgen auch die Bandenlagen in Ionischen Flüssigkeiten. In Abb. 5.16 ist die ursprüngliche Auftragung um die Messdaten in Ionischen Flüssigkeiten erweitert dargestellt.

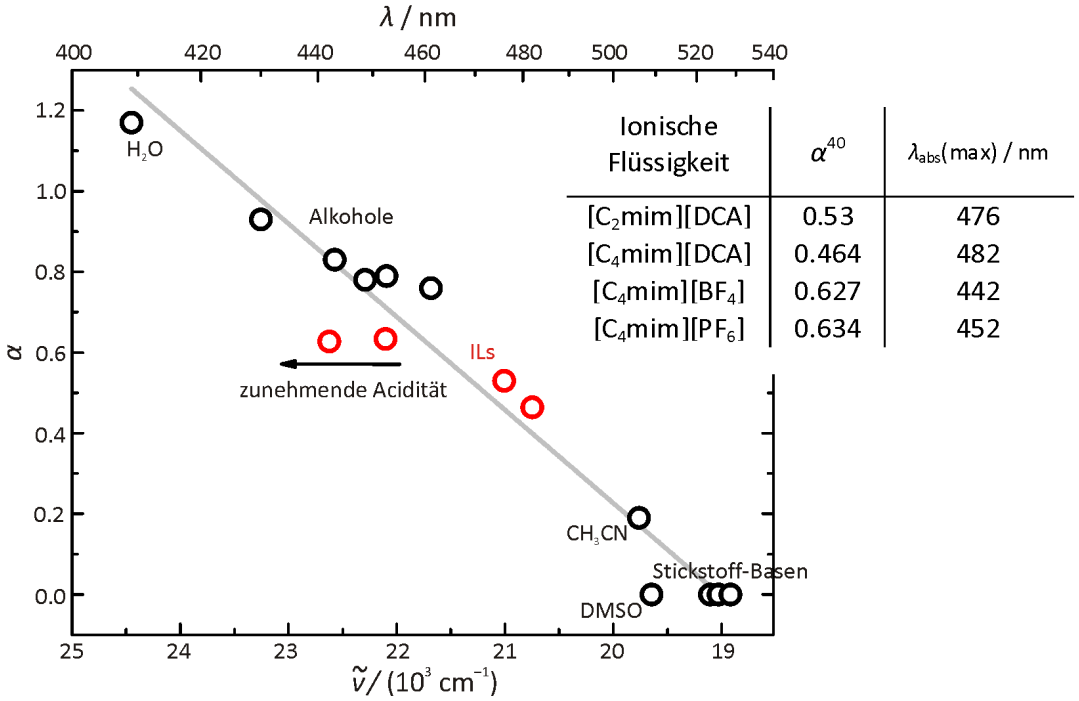


Abbildung 5.16: Verschiebung des S_1-Absorptionsmaximums von 6MQz in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die Bandenlagen in molekularen Lösungsmitteln (schwarz) folgen einem linearen Trend. Die Absorption in basischen Ionischen Flüssigkeiten (rot) folgt ebenfalls diesem Trend. Eine Erhöhung der Acidität führt zu einer Abweichung vom linearen Verhalten.

In Abb. 5.16 können nur die solvatochromen Verschiebungen in den Ionischen Flüssigkeiten aufgetragen werden, in denen der Chinolonfarbstoff als Zwitterion vorliegt und deren Kamlet-Taft-Parameter bekannt sind.[7,135,139] Dies trifft nur auf die vier dargestellten Imidazolium-ILs zu. Für das Dicyanamidanion werden zwei Imidazoliumkationen vermessen, die sich nur in der Länge einer Alkylkette um eine C_2-Einheit unterscheiden. Die geringfügige chemische Modifikation hat bereits einen messbaren Einfluss auf die Donor-Stärke. Dies spiegelt sich auch in der Verschiebung des Absorptionsmaximums von 6MQz wider, welche dem linearen Trend der molekularen Lösungsmittel folgt. Auch die $[BF_4]^-$-IL gliedert sich ein, wobei hier die blaue Flanke der S_1-Bande bereits stark von der Absorption des Lösungsmittels überlagert wird. Quantitative Auswertungen können in diesem Fall nur abgeschätzt werden.

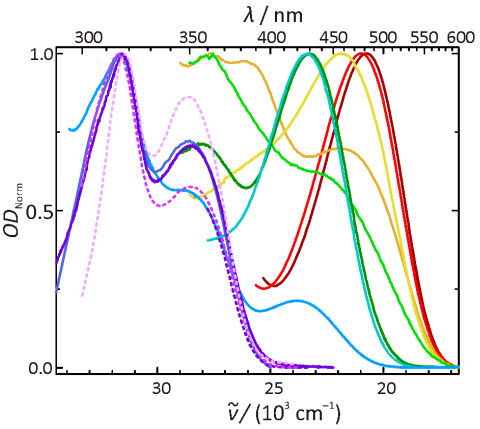
Für $[C_4mim][PF_6]$ ist eine Abweichung vom linearen Verhalten zu beobachten. Dies wird auf eine höhere Acidität der IL zurückgeführt. Die Position der UV-vis-Bande des Kations $[6MQc]^+$ ist zu deutlich geringerer Energie verschoben (vgl. Abb. 5.9). Wird nun ein Teil des Farbstoffs durch die IL protoniert, so führt die Überlagerung der Banden beider Spezies zu einer scheinbaren Verschiebung der S_1-Absorption des Zwitterions.

Für ILs mit unbekannter Wasserstoffbrücken-Donor-Stärke kann anhand der Kalibrationsgeraden (Gl. 5.2) der Wert für α ermittelt werden. Für $[PPy][NTf_2]$ und $[HPPy][NTf_2]$ ergebenen sich mit S_1-Maxima bei 23 310 cm^{-1} (429 nm) und 23 364 cm^{-1} (428 nm) Donor-Stärken von 0.955 und 0.967. N-heterocyclische ILs weisen typischerweise allerdings α-Werte von $0.5 - 0.8$ auf.[25,40] Die Diskrepanz ist, trotz des gaussförmigen Bandenprofils, auch in diesem Fall mit einer teilweisen Protonierung des Farbstoffs zu erklären. Der Bestimmung der Donor-Stärke in Ionischen Flüssigkeiten sollte stets eine Abklärung des Protonierungsgrads von 6MQz voraus gehen. Sofern Spuren von $[6MQc]^+$ nachgewiesen werden können, ist α nicht mehr verlässlich aus den einfachen UV-vis-Bandenlagen abzuleiten.

5.2.3 Bestimmung der Aciditäten von Ionischen Flüssigkeiten anhand des Protonierungsgrads von 6MQz[136]

In den vorangegangenen Beispielen ist bereits eine teilweise Protonierung des Farbstoffs aufgrund der Lösungsmittelacidität angesprochen worden. In diesem Kapitel wird der Protonierungsgrad von 6MQz anhand der Absorptions- und Emissionsspektren abgeschätzt, um damit die Aciditäten Ionischer Flüssigkeiten einzuordnen.

Anhand der Absorptionsbanden von 6MQz und $[6MQc]^+$ (vgl. Abb. 5.15) kann bereits eine erste Aussage über die relative Acidität der ILs getroffen werden. In sehr aciden ILs ist die Situation eindeutig. Es wird ausschließlich das charakteristische Absorptionsspektrum von $[6MQc]^+$ detektiert, welches kaum Lösungsmittelabhängigkeiten zeigt. Sollte die IL selbst bereits im sichtbaren Bereich absorbieren, so können die Fluoreszenzanregungs-sprektren (gestrichelt) herangezogen werden. Für die $[C_nmim][NTf_2]$-ILs und das $[C_2mim][TfO]$ (dunkelblau – violett) tritt dieser Fall ein.



Wiederholung der Abbildung 5.15

Basische ILs und ILs mit moderater Acidität können teilweise nicht direkt anhand der UV-vis-Spektren des Farbstoffs unterschieden werden. Wie bereits für die Propylpyridinium-ILs angesprochen, kann auch ein gaussförmiges Bandenprofil nicht als hinreichende Bedingung für ein reines 6MQz Spektrum angenommen werden. Eine klare Aussage kann erst nach der Auswertung von Fluoreszenzmessungen getroffen werden. Wird selbst unter Variation der Anregungswellenlänge von 300 – 380 nm keine Fluoreszenzantwort bei 450 nm (Fluoreszenzbandenlage von $[6MQc]^+$) erhalten, so wird eine speziesreine Lösung von 6MQz postuliert und die untere Acidităts-Messgrenze ist erreicht. Dies trifft für die Dicyanamid-ILs (rot) und $[C_4mim][BF_4]$ (hellgrün) zu.

Für alle weiteren Fälle wird anhand des Intensitätsverhältnisses der Banden von 6MQz und $[6MQc]^+$ die Acidität abgeschätzt. Der UV-Bereich des Absorptionsspektrums ist häufig aufgrund der Totalabsorption der ILs nicht zugänglich. Für $[BPy][NTf_2]$ (Abb. 5.15, orange) ist die Absorption stark durch das Lösungsmittel überlagert und nur die rote Flanke der Absorption ist messbar. In den Fluoreszenzanregungsspektren (λ_{em} = 450 nm, gestrichelt, rosa) wird das Absorptionsmuster von $[6MQc]^+$ erhalten. Vergleichbare Anregungsspektren werden auch in den Pyridinium-ILs erhalten, sind aber der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Intensität der erhaltenen Banden ist aufgrund von Streueffekten, Abführen von Energie durch beispielsweise Schwingungsrelaxation und der Abhängigkeit der Intensität des eingestrahlten Lichtes von der Anregungswellenlänge nicht direkt vergleichbar mit den Absorptionsspektren. Fluoreszenzanregungsspektren können folglich nur für eine qualitative Analyse verwendet werden. Da auch die Intensität der Emissionsbanden von einer Vielzahl an Faktoren abhängt, werden hier generell nur relative Aussagen getroffen.

Für [HEPy][NTf_2] kann in der Fluoreszenz auch bei Anregungswellenlängen von bis zu 460 nm kein Signal für 6MQz detektiert werden (vgl. Abb. A5), obwohl die Absorptionsbande eine Schulter im Wellenlängenbereich des Zwitterions λ_{max} = 420 nm) aufweist. Diese IL wird als acideste der moderaten Gruppe eingestuft. In [C_4mim][PF_6], [PPy]NTf_2] und [HPPy][NTf_2] werden jeweils die Fluoreszenzbanden beider Farbstoffspezies detektiert. Die Anregung erfolgt bei der Wellenlänge der maximalen Absorption. In Abb. 5.17 sind die Fluoreszenzbanden von 6MQz (durchgezogen) und $[6MQc]^+$ (gestrichelt) in [C_4mim][PF_6] (schwarz) und [HPPy][NTf_2] (rot) gezeigt.

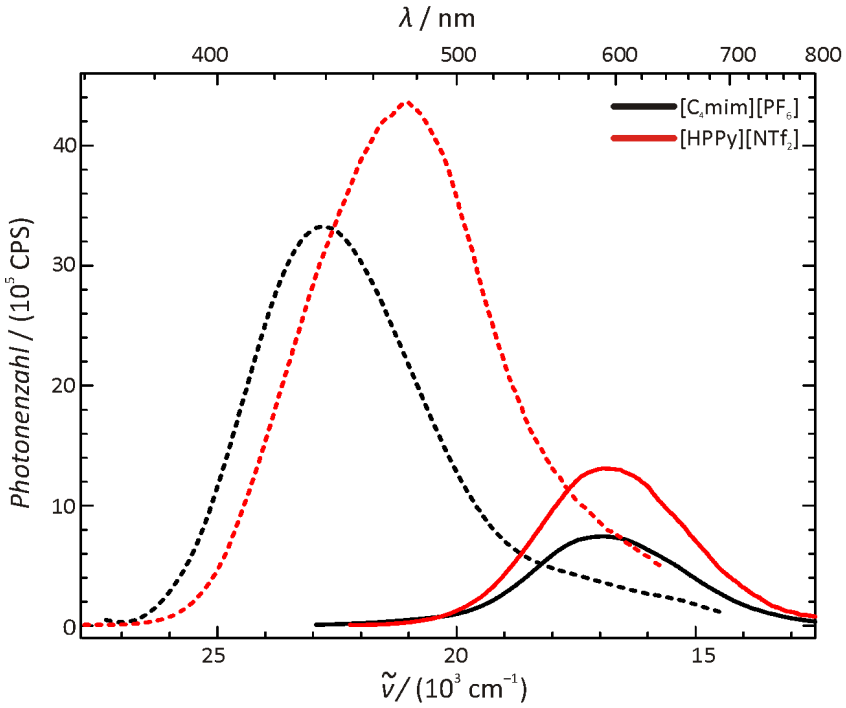


Abbildung 5.17: Fluoreszenzbanden von 6MQz (durchgezogen) und $[6MQc]^+$ (gestrichelt) in [C_4mim][PF_6] (schwarz) und [HPPy][NTf_2] (rot). In beiden ILs wird das Zwitterion bei 420 nm und das Kation bei 350 nm angeregt. Das Intensitätsverhältnis dient zur Bestimmung der relativen Acidität der ILs.

Das Verhältnis der Intensitäten der Fluoreszenzbanden wird als Maß für den Protonierungsgrad betrachtet.

$$PG^{\mathrm{Fl}} = \left(1 - \frac{I_{6\mathrm{MQz}}}{I_{[6\mathrm{MQc}]^+}}\right) 100\% \qquad \text{(Gl. 5.15)}$$

Die beiden Pyridinium-ILs unterscheiden sich mit 67.3 % für das Propylpyridinium und 69.6 % für das Hydroxypropyl-Analogon nur geringfügig. Im [C_4mim][PF_6] wird ein Wert von 77.6 % bestimmt. Der Faktor PG^{Fl} spiegelt nicht den tatsächlich vorliegenden Anteil beider Spezies wider, da sich die Fluoreszenzquantenausbeuten von 6MQz und $[6MQc]^+$ deutlich unterscheiden und die Energieabhängigkeit der Anregungswellenlänge nicht berücksichtigt wird. Die Methode eignet sich jedoch für einen unkomplizierten qualitativen Vergleich der ILs untereinander.

Aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren wird für die vermessenen ILs folgende Aciditäts-reihenfolge erhalten:

{[C_2mim][NTf_2], [C_4mim][NTf_2], [C_6mim][NTf_2], [C_2mim][TfO]} > [HEPy][NTf_2] > [C_4mim][PF_6] > [PPy]NTf_2] ≈ [HPPy][NTf_2] > {[C_2mim][DCA], [C_4mim][DCA], [C_4mim][BF_4]}

5.2.4 Anwendung des Prinzips des molekularen pH-Meters auf Ionische Flüssigkeiten[136]

Der Vergleich der optischen Spektren des Farbstoffs in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten ermöglicht die Eingruppierung der Acidität der ILs relativ zueinander. Für eine quantitative Bestimmung der Lösungsmittelacidität wird das in Kap. 5.1.4.3 vorgestellte Prinzip des molekularen pH-Meters angewendet. Am Beispiel von $[C_4mim][DCA]$ und $[C_4mim][BF_4]$ soll das Verfahren exemplarisch vorgestellt werden.

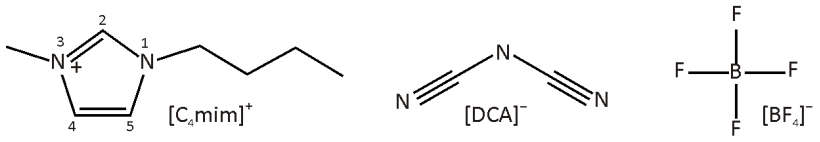


Abbildung 5.18: Strukturformeln des Kations $[C_4mim]^+$ und der beiden Anionen $[DCA]^-$ und $[BF_4]^-$.

Für die quantitative Analyse wird eine definierte Menge des Zwitterions in den ILs gelöst. Da beide Lösungsmittel einen basischen Grundcharakter aufweisen, liegt der Farbstoff laut optischen Spektren vollständig als 6MQz vor. Duch Zugabe von definierten Mengen Trifluormethansulfonsäure wird der Farbstoff schrittweise protoniert. Nach jedem Reaktionsschritt wird das UV-vis-Spektrum aufgezeichnet. Die resultierenden Titrationsreihen sind in Abb. 5.19 dargestellt.

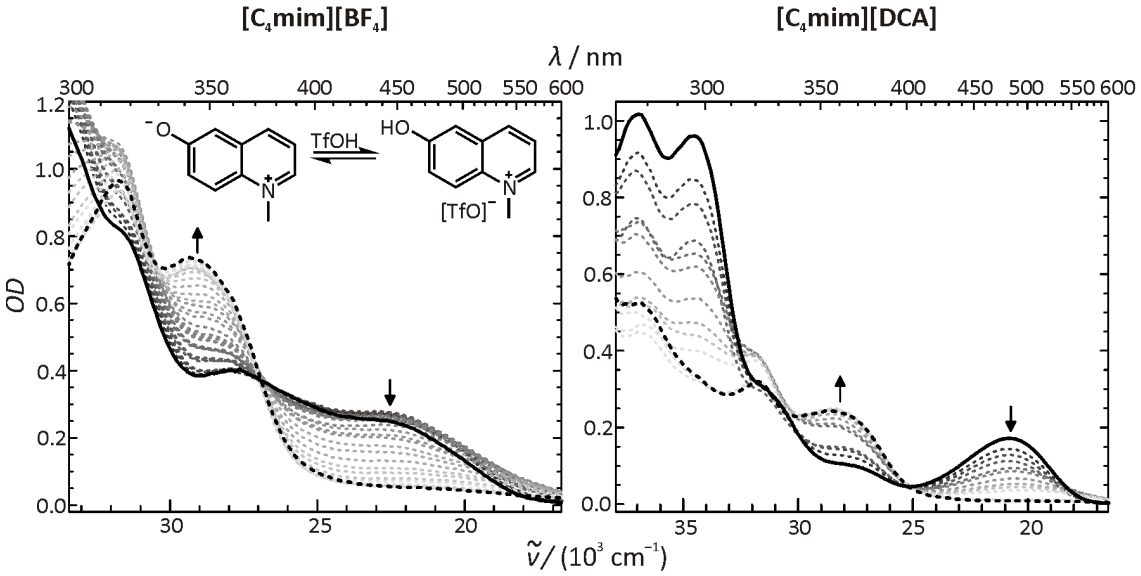


Abbildung 5.19: UV-vis-Absorptionsspektren von 6MQz in $[C_4mim][BF_4]$ (links) und $[C_4mim][DCA]$ (rechts) mit zunehmender Säurekonzentration. Das erste Spektrum wird jeweils durch die durchgehende, das letzte durch die gestrichelte schwarze Linie hervorgehoben. Ergänzend ist das vereinfachte Brutto-Reaktionsschema der Titration gezeigt.

Die Spektrenreihen werden jeweils einer SVD unterzogen. Beide Reihen liefern zwei signifikante Singulärwerte. Wie in den molekularen Lösungsmitteln wird das Zwitterion direkt durch die zugegebene Säure protoniert. Die verbreiterte S_1-Bande im $[C_4mim][BF_4]$ weist auf die Ausbildung unterschiedlicher Solut-Solvens-Addukte hin. Da die Stöchiometrie der Titration trotzdem einem 1:1-Umsatz entspricht, wird die quantitative Auswertung dadurch nicht gestört.

Nachdem die Anzahl an der Reaktion beteiligter Spezies ermittelt ist, wird ein chemisches Modell zur Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten von $[6MQc]^+$ aufgestellt. Dazu werden, wie in Kap. 5.1.4.3 beschrieben, Masse- und Ladungsbilanzen mit der Definition der Gleichgewichtskonstanten kombiniert. Durch iterative Anpassung der freien Parameter an die gemessenen Spektren werden die gesuchten Säurekonstanten ermittelt. In $[C_4mim][BF_4]$ ergibt sich ein pK_a-Wert von 5.5, in $[C_4mim][DCA]$ wird ein Wert von 4.1 bestimmt. Anhand der Gleichungen 5.11 und 5.12 werden die Konzentrationsverläufe der einzelnen Spezies in Abhängigkeit von der Säurekonzentration berechnet. Diese sind in Abb. 5.20 aufgetragen.

In der $[BF_4]^-$-IL liegt zu Beginn der Messreihe ($[H]_T$ = 0 mol l^{-1}) die Gesamtmenge an eingesetztem Farbstoff ($[6MQ]_T$ = 2.49 10^{-3} mol l^{-1}) als 6MQz vor. Durch die Zugabe der Säure wird das Zwitterion äquimolar zu $[6MQc]^+$ umgesetzt. Der halbe Reaktionsumsatz ist bei 0.5 eq. Säure erreicht, nach Zugabe von 1 eq. Säure liegt der Farbstoff vollständig als $[6MQc]^+$ vor. Die signifikanten Punkte sind in der Abbildung durch rote Linien ausgezeichnet.

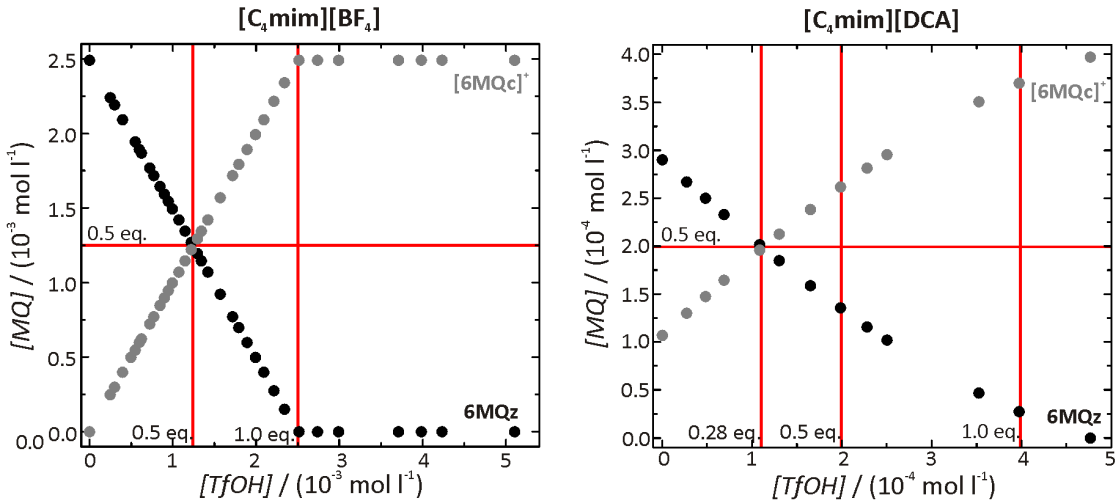


Abbildung 5.20: Konzentrationsverläufe von 6MQz (schwarz) und $[6MQc]^+$ (grau) an Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Die Konzentrationen der Spezies zu jedem Punkt der Titration wurden anhand der (iterativ aus den Messdaten bestimmten) K_a-Werte des Farbstoffs berechnet. Im Gegensatz zur $[BF_4]^-$-IL (links) wird im $[DCA]^-$ (rechts) der halbe Umsatz nicht bei 0.5 eq., sondern bereits bei 0.28 eq. Säure erreicht.

Die Situation wird im $[C_4mim][DCA]$ komplexer. Schon zu Beginn der Messung ist der Farbstoff teilweise protoniert. Ohne Zugabe externer Säure liegen bereits 1.07 10^{-4} mol l^{-1} der insgesamt 3.97 10^{-4} mol l^{-1} Farbstoff als Kation vor. Das entspricht einem Anteil von 27 %. Die Protonen werden von dem Imidazolium-Kation zur Verfügung gestellt. Im Gegensatz zum sphärischen $[BF_4]^-$-Anion wird die Acidität des C_2-Protons im $[C_4mim]^+$ (vgl. Abb. 5.18) durch das polare $[DCA]^-$ stärker erhöht und dieses kann auf den Farbstoff übertragen werden.

Neben der veränderten Anfangssituation sind weitere Auffälligkeiten in den Konzentrationsverläufen zu beobachten. Würde es sich bei der anschließenden Titration um eine direkte 1:1-Reaktion handeln, so müsste unter Einbeziehung der Startsituation der halbe Umsatz an Farbstoff bei 0.92 10^{-4} mol l^{-1} (0.23 eq.) Säurekonzentration liegen. Dieser ist allerdings zu 0.28 eq. verschoben. Ein Teil der zugegebenen Säure wird folglich anderweitig umgesetzt. Eine unvollständige Dissoziation im Lösungsmittel wird ausgeschlossen, da es sich bei der

verwendeten Trifluormethansulfonsäure (TfOH) um eine Supersäure[137,140-142] handelt. Das zu Beginn vorherrschende Protonierungsgleichgewicht zwischen Imidazolium-C_2-H und dem Farbstoff ($[C_4mim]^+ + 6MQz \rightleftarrows C_4mim + [6MQc]^+$) wird durch die zunehmende Protonierung während der Titration beeinflusst. Mit Beginn der TfOH-Zugabe wird in einer zweiten Gleichgewichtsreaktion ($6MQz + TfOH \rightleftarrows [TfO]^- + [6MQc]^+$) das 6MQz verbraucht und der Anteil an $[6MQc]^+$ in der Lösung steigt rapide an. Nach dem Prinzip von Le Châtelier und Braun[143,144] wird damit das Ausgangsgleichgewicht auf die Seite der Ausgangsstoffe verschoben und somit 6MQz nachgebildet. Das Ineinandergreifen beider Reaktionen erklärt die Verschiebung des halben Umsatzes von theoretischen 0.23 eq. Säure zu 0.28 eq.. Dass der vollständige Umsatz erst bei $4.77\ 10^{-4}$ mol l^{-1} (1.2 eq.) Säure erreicht ist, wird Messunsicherheiten durch Hintergrundabsorption im Bereich des Kations zugeschrieben.[145]

Anhand dieser zwei Beispiele wird ersichtlich, wie Titrationsreihen genutzt werden können, um exakte Aciditäten von ILs zu bestimmen. Aus den einfachen Absorptionsspektren wurde im vorherigen Kapitel postuliert, dass beide ILs basisch sind. Nach detaillierter Betrachtung muss diese Annahme revidiert werden. In $[C_4mim][DCA]$ sind acide Protonen vorhanden.

Da sich der pK_a-Wert von $[6MQc]^+$ in Abhängigkeit von der Lösungsmittelacidität ändert, kann entweder dieser oder der Protonierungsgrad des Farbstoffs (ohne Zugabe von zusätzlicher Säure) genutzt werden, um die Acidität der ILs zu quantifizieren.

Alle bisherigen Untersuchungen basieren hauptsächlich auf den UV-vis-Absorptionsspektren der zwei Farbstoffspezies. Die Fluoreszenzbanden wurden nur ergänzend verwendet. Dies ist darin begründet, dass die Fluoreszenzbanden in Ionischen Flüssigkeiten nicht ausschließlich durch die Lösungsmittelpolarität und -acidität im Grundzustand beeinflusst werden. Es können auch Phänomene beobachtet werden, welche durch die elektronische Anregung hervorgerufen werden. Diese sollen in den folgenden Kapiteln näher analysiert werden.

5.2.5 Bestimmung der Lösungsmitteldynamik anhand transienter Fluoreszenzspektren

Mit der transienten Fluoreszenzspektroskopie wird die Fluoreszenzbande des Farbstoffs innerhalb der ersten 100 ns nach der optischen Anregung aufgezeichnet. Aus der Änderung der Amplitude mit der Zeit kann die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden. Die dynamische Stokesverschiebung repräsentiert die Lösungsmitteldynamik, welche durch die elektronische Anregung und die damit verbundene Änderung des molekularen Dipols des Farbstoffs induziert wird.[84-86]

Das Prinzip wird exemplarisch an der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzbanden von 6MQz in [C_2mim][DCA] erläutert. In dieser IL findet kein permanenter Protonentransfer statt. Die stationäre Fluoreszenzbande liegt im Spektralbereich des zwitterionischen Farbstoffs. Die Fluoreszenz wird in der Absorptionsbande des Farbstoffs angeregt. Um eine höhere zeitliche Auflösung auf der kürzeren Zeitskala zu gewährleisten, wird die Messreihe in drei Teilmessungen mit 1, 10 und 100 ns Messdauer unterteilt und die Ergebnisse im Anschluss zusammengefügt (vgl. Tab. A2). Die geringe Signalintensität hat ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zur Folge. Die erhaltenen Banden werden daher mit einer Fitfunktion angepasst. Wegen der Asymmetrie der Fluoreszenzbande[146,147] wird dazu die Logarithmische Normalverteilung genutzt:

$$y = \frac{w}{\sqrt{2\pi}\,\sigma\,x} e^{\left\{\frac{-z\,(log(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\}} \qquad \text{(Gl. 5.16)}$$

Im Gegensatz zur symmetrischen Gauss- oder Lorenzfunktion ist hier neben Amplitude, Lage und Halbwertsbreite der Bande auch die Asymmetrie impliziert. Einige angepasste Funktionen für die erste Nanosekunde sind in Abb. 5.21 (links) dargestellt. Zur Verdeutlichung der Genauigkeit der Fitfunktion ist exemplarisch ebenfalls die gemessene Fluoreszenzantwort nach 0.163 ns in grau gezeigt. Die weiteren Spektrenreihen für einen Messbereich bis 10 bzw. 100 ns sind im Anhang in Abb. A6 zusammengefasst.

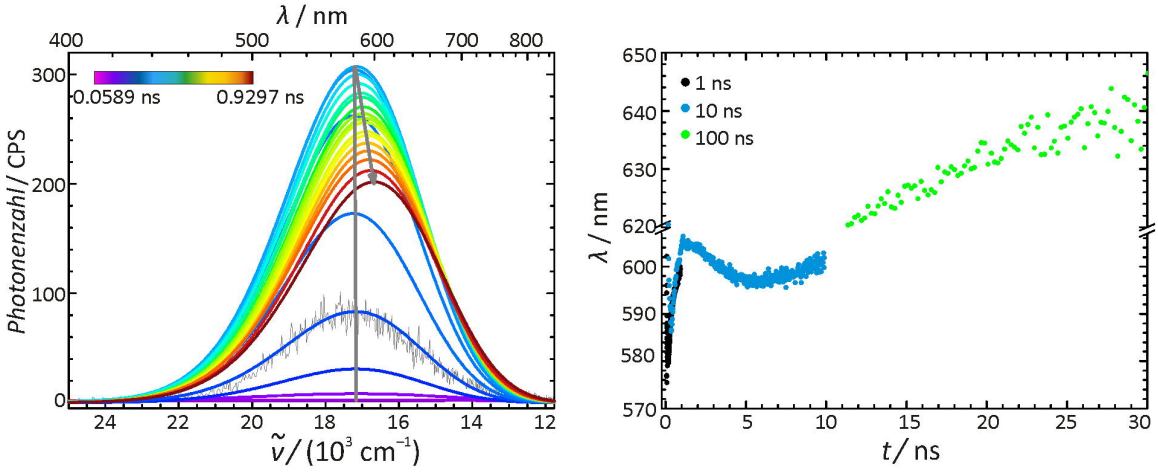


Abbildung 5.21: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzbanden von 6MQz in [C_2mim][DCA] innerhalb der ersten Nanosekunde (links) und die Änderung der Lage des Emissionsmaximums mit der Zeit (rechts).

Es wird eine deutliche Verschiebung der Emissionswellenlänge beobachtet. Zur genaueren Analyse werden die Maxima der angepassten Funktionen berechnet und deren Lage gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 5.21, rechts). Es ist ein deutlicher Trend zu sehen.

Innerhalb der ersten 240 fs wird das Signal aufgebaut. Anschließend wird es bis ca. 1.2 ns kontinuierlich zu höheren Wellenlängen verschoben. Eine Erklärung liefert die Lösungsmitteldynamik: Der polare Farbstoff baut ein Reaktionsfeld auf, in dem sich die Lösungsmittelmoleküle orientieren. Durch den äußeren Impuls der elektronischen Anregung hat sich der Dipol im Farbstoffmolekül nun drastisch verringert.[84-86] Das Reaktionsfeld ändert sich deutlich. Die Lösungsmittelmoleküle müssen sich in diesem Feld neu ausrichten, damit das System wieder in ein energetisches Minimum zurückkehrt. Da dieser Prozess mit molekularer Bewegung verknüpft und zudem eine Folgereaktion der elektronischen Anregung ist, läuft er auf einer deutlich längeren Zeitskala ab. Die fortschreitende Orientierung der Lösungsmittel-moleküle bewirkt eine zunehmende Stabilisierung, also energetische Absenkung des elektronisch angeregten Zustands des Farbstoffs. Dies führt zu einer Verringerung der Energielücke zwischen Grund- und angeregtem Zustand und die Fluoreszenzbande wird zu geringerer Energie, also höheren Wellenlängen verschoben. Der Prozess wird als dynamische Stokesverschiebung bezeichnet.

Der Grad der dynamischen Stokesverschiebung ist ein Indikator für die Dynamik des Lösungsmittels. Sind im Lösungsmittel stabile Netzwerkstrukturen und starke intermolekulare Wechselwirkungen vorhanden, so wird es sich langsamer reorientieren. Vor allem hochviskose Flüssigkeiten wie Ionische Flüssigkeiten zeigen daher häufig eine sehr langsame Dynamik auf der Nanosekunden-Zeitskala.[56] In fluiden molekularen Lösungsmitteln läuft die Reorientierung meist im ps-Bereich ab.[89,90,119] Ein Vergleich der dynamischen Stokesverschiebung von 6MQz in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten würde eine Einstufung der Lösungsmittelviskositäten erlauben. In dieser Arbeit soll aber nur die prinzipielle Vorgehensweise anhand der Beispielmessung dargelegt werden.

Die maximale Stabilisierung des angeregten Zustands von 6MQz in [C_2mim][DCA] ist nach ca. 1.2 ns erreicht. Danach wird die Fluoreszenzbande wieder zu höherer Energie, also geringeren Wellenlängen verschoben. Dieser Prozess läuft deutlich langsamer ab als die Stabilisierung. Eine derartige Verschiebung kann mit der Lösungsmitteldynamik nicht erklärt werden. Zur Interpretation dieser Beobachtung werden zusätzliche Informationen benötigt. Im Folgenden wird daher die Änderung der Bandenintensität mit der Zeit diskutiert.

Die Änderung der Fluoreszenzintensität mit der Zeit liefert Informationen zu den Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse. Zur graphischen Darstellung der Fluoreszenzabklingkurve (Abb. 5.22) wurden die angepassten Funktionen integiert und die erhaltenen Flächeninhalte semilogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Die Fläche unter der Kurve ist proportional zur Anzahl fluoreszierender Moleküle.

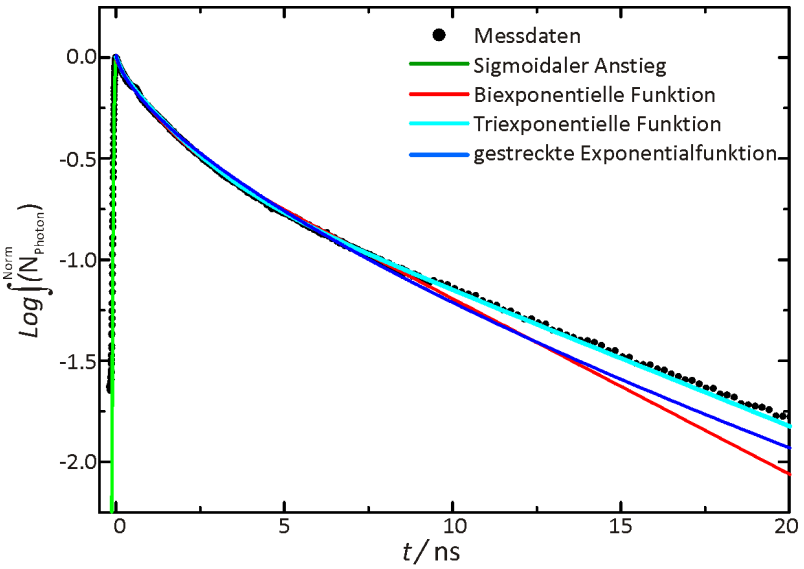


Abbildung 5.22: Semilogarithmische Fluoreszenzabklingkurve von 6MQz in [C_2mim][DCA] nach optischer Anregung bei 500 nm. Angepasste logarithmierte Funktionen für den Fluoreszenzaufbau (grün), einen biexponentiellen Zerfall (rot), triexponentiellen Zerfall (cyan) und eine angepasste gestreckte Exponentialfunktion (blau).

Der erste Teil der Kurve, der Fluoreszenzaufbau, wird mit einer sigmoidalen Error-Funktion (grün, Abb. 5.22) angepasst:

$$y = 25\,406.0 + 24\,138.3\,Erf[26.1094\,(-0.18165 + x)] \qquad \text{(Gl. 5.17)}$$

Wie in Kap. 4.2.2 unter der Überschrift „Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie“ beschrieben, kann aus dem zeitlichen Abfall der Fluoreszenz mithilfe einer multiexponentiellen Funktion (vgl. Gl. 4.7) die Fluoreszenzlebensdauer ermittelt werden.

Aus theoretischen Studien von Petrone et al.[94] geht hervor, dass für die Solvatationsdynamik prinzipiell vier verschiedene Zeitkonstanten angenommen werden müssten. Bereits aus den theoretischen Daten wird abgeleitet, dass einer der zugrundeliegenden Prozesse so schnell abläuft, dass er mit derzeit verfügbaren experimentellen Methoden nicht erfasst werden kann. In molekularen Lösungsmitteln wurde der Fluoreszenzabfall von 6MQz bereits untersucht. Perez-Lustres et al.[90,94] haben mit einem pump-probe Aufbau mit einer Totzeit von 100 fs einen triexponentiellen Zerfall beobachtet. Die ermittelten Zeitkonstanten in Wasser liegen bei 0.049, 0.24 und 1.0 ps. Die Arbeitsgruppe von Topp[103] hat hingegen mit einer Verzögerungszeit von 150 fs einen biexponentiellen Zerfall mit Zeitkonstanten von 0.22 und 1.04 ps angepasst. Allerdings haben sie zusätzlich einen schnellen Prozess postuliert, der außerhalb ihres Messbereichs liegt. Damit kommen beide Arbeitsgruppen zu übereinstimmenden Ergebnissen. Topp et al. nehmen an, dass es sich bei den beobachteten Prozessen um einen schnellen Elektronentransfer vom 6MQz-Sauerstoff auf das aromatische Ringsystem handelt. Die langsamere Komponente wird der Farbstoff-Lösungsmittel-Relaxation zugeordnet.

In Anlehnung an Literaturdaten von Topp[103] et al. wird die vermessene Abklingkurve vorerst mit einer biexponentiellen Funktion angepasst. Sie ist in Abb. 5.22 in rot dargestellt.

$$y = 0.3982\,e^{-\frac{t}{0.5549\text{ns}}} + 0.6018\,e^{-\frac{t}{4.1301\text{ns}}} \qquad \text{(Gl. 5.18)}$$

Der Kurvenverlauf kann mit der biexponentiellen Funktion nicht hinreichend genau wiedergegeben werden. Zudem sind die resultierenden Zeitkonstanten um den Faktor 10^3 größer als die Literaturdaten. Eine Erklärung für diesen Befund liefert das Lösungsmittel: Im Gegensatz zu den genannten Literaturquellen wurde in der vorliegenden Arbeit nicht in molekularen Lösungsmitteln, sondern in Ionischen Flüssigkeiten gemessen. In Ionischen Flüssigkeiten läuft die Solvatationsdynamik auf einer wesentlich längeren Zeitskala ab.[56] Die Messzeit, welche in molekularen Lösungsmitteln bei einigen hundert ps lag, wird auf bis zu 100 ns erhöht. Prozesse wie der Elektronentransfer vom Phenol-Sauerstoff auf den Pyridinium-ring werden durch das Lösungsmittel aber nicht signifikant verlangsamt. Da die ermittelten Zeitkonstanten außerhalb des Bereichs intramolekularer Prozesse liegen, können die Ergebnisse nicht direkt mit den Literaturdaten korreliert werden.

Es wird getestet, ob der gemessene Fluoreszenzabfall mit einer gestreckten Exponentialfunktion nachgebildet werden kann:

$$y = 1.028\, e^{-\left(\frac{t}{2.1006\text{ns}}\right)^{0.6654}} \qquad \text{(Gl. 5.19)}$$

In Abb. 5.22 ist die Funktion in blau dargestellt. Im Vergleich zur biexponentiellen Funktion kann der Kurvenverlauf mit der gestreckten Exponentialfunktion besser nachgebildet werden. Vor allem in der zweiten Hälfte der Messung werden aber weiterhin große Abweichungen zu den Messdaten beobachtet.
Die Summe aus drei Exponentialfunktionen liefert eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der Fluoreszenzabklingkurve. Sie ist in Abb. 5.22 in cyan dargestellt und wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$y = 0.1017\, e^{-\frac{t}{0.1213\text{ns}}} + 0.5725\, e^{-\frac{t}{1.4656\text{ns}}} + 0.3258\, e^{-\frac{t}{6.4955\text{ns}}} \qquad \text{(Gl. 5.20)}$$

Alle ermittelten Zeitkonstanten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 5.2: Zeitkonstanten des Fluoreszenzabfalls.

Fitfunktion	τ_1 / ns	τ_2 / ns	τ_3 / ns
Monoexponentiell (gestreckt)	2.10		
Biexponentiell	0.55	4.13	
Triexponentiell	0.12	1.47	6.50

Die phänomenologische Interpretation der gefundenen Zeitkonstanten ist nicht trivial. In Anlehnung an die Literatur müsste davon ausgegangen werden, dass nur eine Zeitkonstante im ns-Bereich relevant ist, nämlich diejenige, die der Solvatationsdynamik zugeordnet werden kann. Ausgehend von der dynamischen Stokesverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge wurde eine Verringerung der Fluoreszenzenergie in den ersten 1.2 ns gefunden. Diese basiert auf der Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle im Reaktionsfeld des angeregten Farbstoffmoleküls. Weiterhin wurde anschließend eine Verschiebung zu höherer und schlussendlich wieder zu geringerer Energie beobachtet. Es wird folgende Hypothese aufgestellt:

Der beobachtete Fluoreszenzabfall setzt sich aus drei Teilprozessen zusammen. Diese Prozesse sind aber nicht mit den Literaturquellen vergleichbar, in denen eine wesentlich kürzere Zeitskala

in molekularen Lösungsmitteln ausgewertet wurde. Die schnellste Zeitkonstante (0.12 ns) wird der Solvatationsdynamik zugeordnet. Die Größenordnung stimmt mit den Messdaten von Zhang et al.[56] für Coumarin 153 in Ionischen Flüssigkeiten überein. Für die Zeitkonstante von 1.47 ns wird eine Protonentransfer-Reaktion postuliert. Im vorangegangenen Kapitel 5.2.4 wurde für den Farbstoff 6MQz in [C_4mim][DCA] festgestellt, dass durch die IL bereits ein Anteil von 27 % des Farbstoffs protoniert vorliegt. Die Verkürzung der Alkylkette am Kation um eine C_2-Einheit wird keinen großen Einfluss auf die Acidität der IL haben. Demzufolge wird auch in der zeitaufgelöst vermessenen Probe ein geringer Anteil des Farbstoffs zum $[6MQc]^+$ umgesetzt worden sein. Als Photosäure ist es durchaus möglich, dass $[6MQc]^+$ in [C_2mim][DCA] das Proton durch die optische Anregung an die Lösungsmittel-IL abgibt. Die Protonentransferdynamik ist deutlich langsamer als die Solvatationsdynamik und hängt stark vom Lösungsmittel ab.[90] Dem Protonentransfer müsste ein Energietransfer von einem zwitterionischen Molekül auf den protonierten Farbstoff vorangehen, da die Laserwellenlänge von 500 nm nicht ausreicht, um $[6MQc]^+$ elektronisch anzuregen. Dieser Prozess könnte mit transienten Absorptionsstudien nachgewiesen werden. Wegen zu geringer Signalintensitäten konnten diese Messungen aber nicht verlässlich ausgewertet werden.

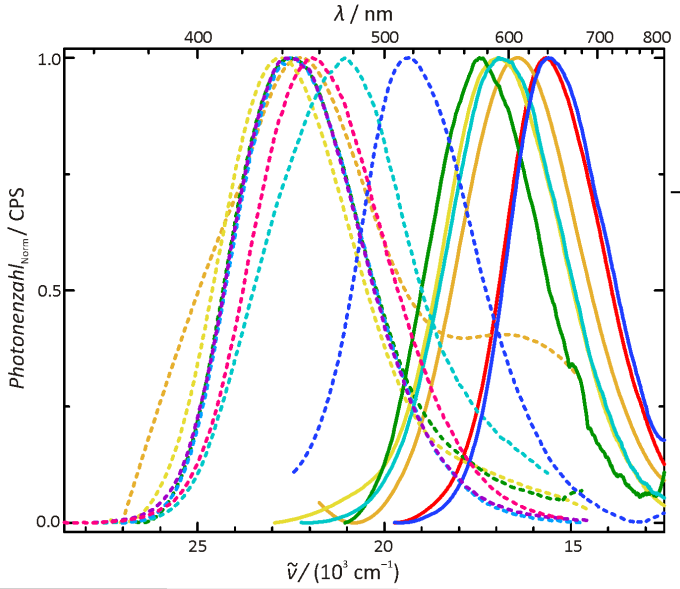
Der langsamste Prozess mit einer Zeitkonstante von 6.50 ns wird mit der dynamischen Stokesverschiebung zu geringerer Energie nach etwa 6 ns korreliert. Zu diesem Zeitpunkt ist die Fluoreszenzintensität bereits auf weniger als 15 % des Ausgangswertes abgeklungen. Eine eindeutige Erklärung für die Verschiebung kann mit dem bisherigen Kenntnisstand nicht gegeben werden. Sofern Streulichteffekte ausgeschlossen werden, kann es sich um das Fluoreszenzlicht von Farbstoffdimeren und -oligomeren handeln. Für übergeordnete Strukturen wäre eine verlangsamte Fluoreszenz denkbar, da die Elektronen über einen weiteren Bereich im Molekül delokalisiert werden können. Zudem könnten durch eine Dimerisierung oder Ausbildung von Lösungsmittelaggregaten energieärmere elektronisch angeregte Zustände ausgebildet werden. Die Emission aus derartigen Zuständen würde mit einer geringeren Fluoreszenzenergie, also größeren Fluoreszenzwellenlänge einhergehen. Ein weiterer Erklärungsansatz basiert auf dem Energietransfer zum Lösungsmittel. Wie im weiteren Verlauf beschrieben werden wird, zeigen auch reine Ionische Flüssigkeiten Fluoreszenzaktivität. Ein Energietransfer vom Farbstoff auf das Lösungsmittel findet nur statt, wenn die zu besetzenden Energieniveaus niedriger liegen als das Ausgangsniveau. Die Fluoreszenz von Ionischen Flüssigkeiten wird im Rahmen des nächsten Kapitels ausführlich diskutiert.

Zeitaufgelöste Messungen sind experimentell verhältnismäßig aufwändig. Daher wurde in dieser Arbeit nur eine Probe exemplarisch analysiert. Einige Chinolon-Lösungsmittel-Wechselwirkungen können aber auch bereits aus den weitaus weniger komplexen stationären Fluoreszenzspektren abgeleitet werden. Diese sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

5.2.6 Fluoreszenzspektren in Ionischen Flüssigkeiten und die Problematik des Roten-Kanten-Effekts

Die stationäre Fluoreszenzspektroskopie wurde bereits genutzt, um den Protonierungsgrad von ILs moderater Acidität einzustufen. Die Fluoreszenzlebensdauer und die dynamische Stokesverschiebung, gemessen mit transienten Techniken, lieferten Informationen über das Lösungsmittelverhalten und spezifische Solut-Solvent- und Solvent-Solvent-Wechselwirkungen. Bei der Messung der Spektren in Ionischen Flüssigkeiten können jedoch gravierende Probleme auftreten. Diese sollen im folgenden Abschnitt erläutert werden.

Zur Messung der Fluoreszenzbande wird der Farbstoff bei einer fixierten Wellenlänge angeregt. Durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge kann man gezielt das Spektrum einer Spezies adressieren und somit beispielsweise Störungen durch Hintergrundabsorption des Lösungsmittels eliminieren. In Abb. 5.23 sind die intensitätsnormierten Fluoreszenzbanden von 6MQz in den Ionischen Flüssigkeiten dargestellt.



Ionische Flüssigkeit	α	λ_{em}^{MQz} / nm	λ_{em}^{MQc} / nm
$[C_2mim][DCA]$	0.53	638	n.b.
$[BPy][NTf_2]$	0.643	608	450
$[C_4mim][PF_6]$	0.634	590	439
$[PPy][NTf_2]$	-	577	445
$[HPPy][NTf_2]$	-	590	475
$[HEPy][NTf_2]$	-	-	444
$[C_4mim][NTf_2]$	0.617	641	518
$[C_6mim][NTf_2]$	0.65	-	446
$[C_2mim][TfO]$	0.74	-	456

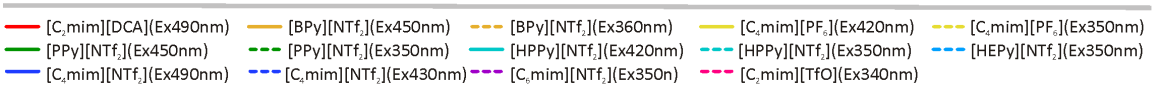


Abbildung 5.23: Fluoreszenzbanden des Chinolon-Farbstoffs in Ionischen Flüssigkeiten. Je nach Acidität der IL liegt der Farbstoff als Zwitterion oder (teilweise) protoniert vor. Die Anregungswellenlänge wird jeweils im Maximum der Absorptionsbande gewählt. Bei Wellenlängen zwischen 420 – 490 nm wird die Bande von 6MQz (durchgezogen) erhalten, wird Licht zwischen 340 – 360 nm eingestrahlt, so kann die Fluoreszenzbande von $[6MQc]^+$ (gestrichelt) detektiert werden.

Auffällig ist, dass die Verschiebung der Fluoreszenzbande von 6MQz nicht eindeutig mit den Wasserstoffbrücken-Donor-Stärken der ILs korreliert werden kann, wie im Kapitel 5.1.4.1 für molekulare Lösungsmittel beschrieben. Zudem wird auch bei der Bande des Kations (gestrichelt) eine teilweise ungewöhnlich starke Verschiebung beobachtet. Diese könnte auf die Photoacidität von $[6MQc]^+$ zurückzuführen sein. Durch die Anregung wird im $[6MQc]^+$ das OH-Proton acider, die OH-Bindung folglich aufgeweitet. Wenn dieser Zustand durch die IL stabilisiert werden kann, also die aufgeweitete Struktur energetisch gesehen einem lokalen Minimum

entspricht, so wird die Fluoreszenzbande zu geringerer Energie verschoben. Dieser Interpretationsansatz liefert eine erste Erklärung, muss aber anhand von zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren überprüft werden. Sollte die Fluoreszenzbande eine dynamische Rotverschiebung zeigen, so würde dies die Annahme eines Protonentransfers untermauern.

Eine weitere mögliche Erklärung der Verschiebung der Fluoreszenzbanden in Ionischen Flüssigkeiten basiert nicht auf den optischen Eigenschaften des Farbstoffs, sondern der Lösungsmittel. Teilweise weisen die reinen ILs selbst starke Fluoreszenzintensitäten auf, obwohl sie im sichtbaren Bereich kaum Licht absorbieren. Das Phänomen wird deutlicher, betrachtet man die Fluoreszenzspektren reiner ILs bei Variation der Anregungswellenlänge:

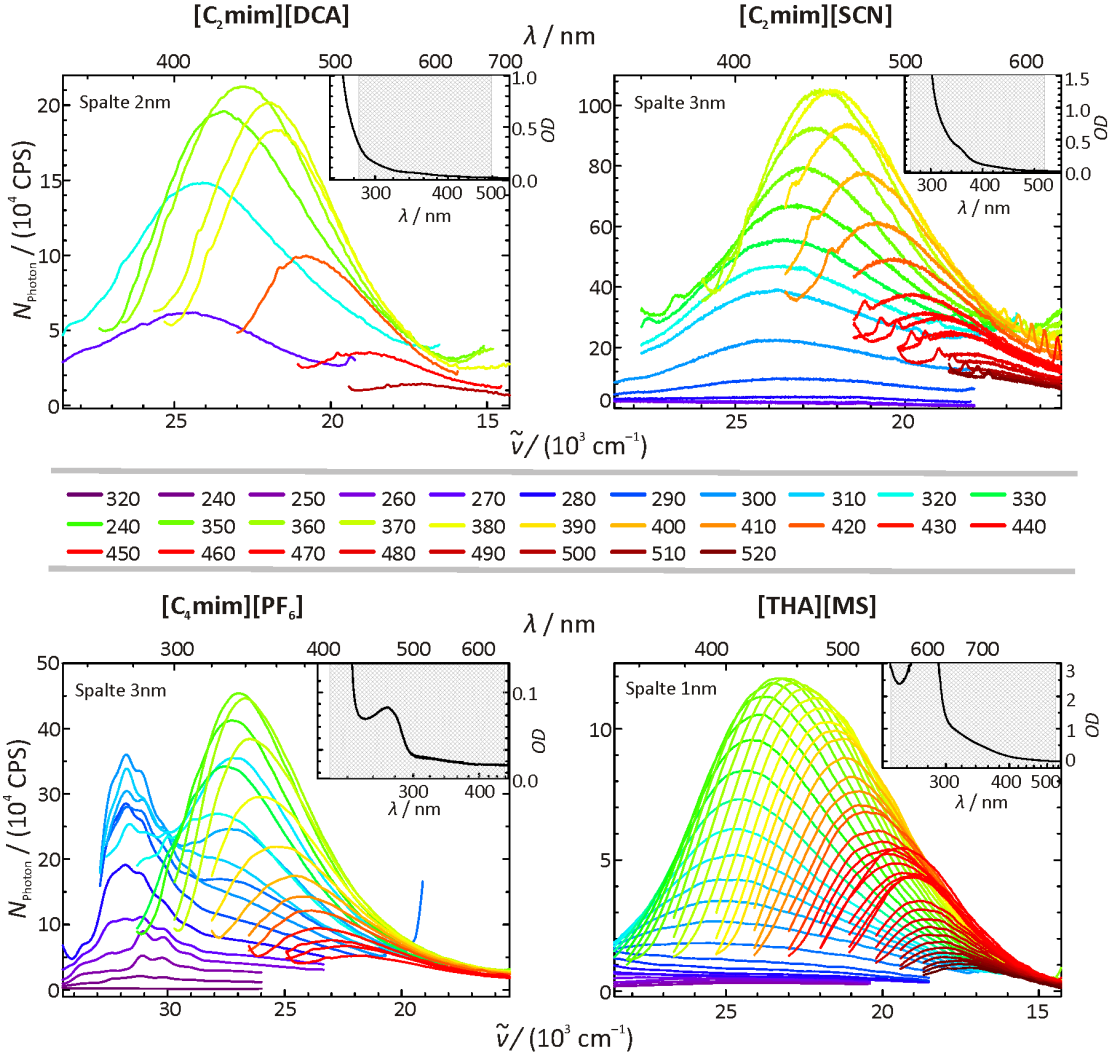


Abbildung 5.24: Fluoreszenzspektren von reinen ILs in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (320 nm < λ_{ex} < 520 nm). Trotz sehr geringer optischer Dichten (jeweils oben, rechts) werden teilweise sehr intensive Fluoreszenzbanden detektiert.

Mit der Anregungswellenlänge ändert sich nicht nur die Intensität der Fluoreszenzbande, sondern auch die Lage der Fluoreszenzbande (Abb. 5.25 links, Daten Tab. A3). Die Erklärung liefert der „Red Edge Effekt“.[75,148-152] Der Rote-Kanten-Effekt beschreibt die Verschiebung der Emissionsbande in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. In homogenen Lösungen

monomerer Substanzen ändert sich durch die Variation der Anregungswellenlänge ausschließlich die Intensität der betrachteten Emissionsbande. Dies ist durch unterschiedliche optische Dichten der Probe bedingt. Normiert man die Photonenzahl über die Transmission bei der jeweiligen Anregungswellenlänge, so sind die erhaltenen Spektren äquivalent. Vor allem in viskosen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Ionischen Flüssigkeiten, wird allerdings häufig zusätzlich eine Verschiebung der Bande beobachtet.[153] Diese scheinbare Verschiebung beruht auf dem Roten-Kanten-Effekt. Durch ambivalente Wechselwirkungen können in Lösungen unterschiedliche molekulare Unterstrukturen ausgebildet werden. Beispielsweise können in Ionischen Flüssigkeiten einfache Anion-Kation-Paare, gegabelte Strukturen aus drei Ionen oder höhere Cluster von Ionen gleicher Ladung vorliegen. Zusätzlich können in der Tertiärstruktur durch Selbstorganisation Domänen ausgebildet werden, die von Kationen, Anionen oder auch nur Molekülteilen wie Alkylgruppen dominiert sind. Durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen werden die elektronischen Zustände der Moleküle geringfügig verändert. Die Energielücke zwischen elektronischem Grund- und angeregtem Zustand variiert. Liegen viele Unterstrukturen nebeneinander vor, so wird in der Absorption aufgrund der Bandenüberlagerung und der statistischen Verteilung ein breites Signal mit sehr geringer Intensität detektiert. Fluoresziert die Substanz, so werden bei unterschiedlichen Wellenlängen jeweils andere Unterstrukturen angeregt und scheinbar verschiebt sich die Fluoreszenzbande. Schematisch wird der Effekt im rechten Teil der Abb. 5.25 dargestellt.

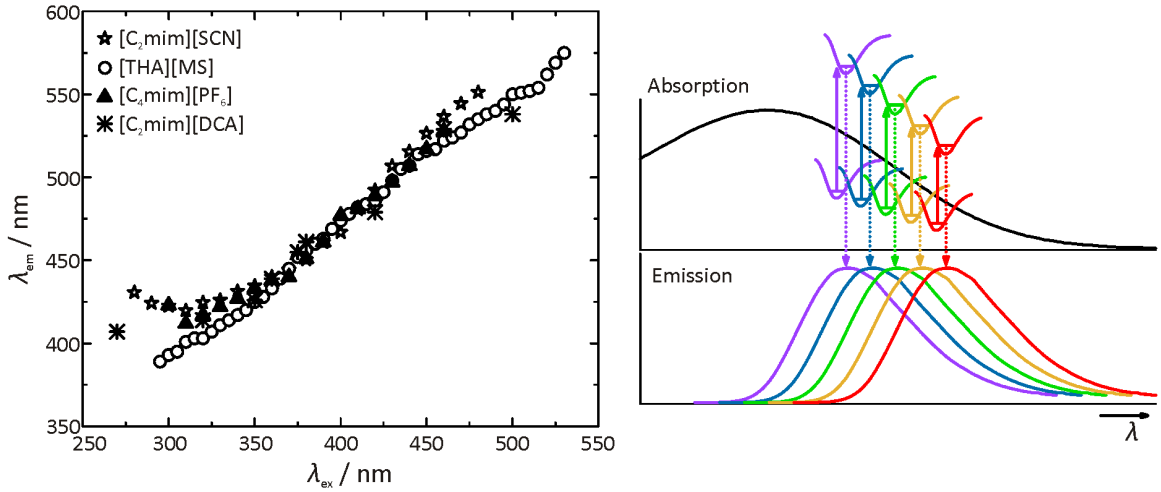


Abbildung 5.25: Position des Emissionsmaximums von Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (links) und die schematische Darstellung des Roten-Kanten-Effekts (rechts). Bei unterschiedlichen Wellenlängen werden verschiedene Unterstrukturen angeregt, welche geringfügig verschobene Emissionsmaxima aufweisen.

Die Quantenausbeute der ILs variiert stark. Eine Grundvoraussetzung zur Auswertung der Farbstoff-Emissionsspektren ist, dass die Fluoreszenzquantenausbeute deutlich höher als die der reinen IL ist. In den Pyridinium-ILs wird keine Fluoreszenz detektiert, demnach wird das Farbstoffspektrum nicht verfälscht. [C_4mim][PF_6] zeigt bereits eine sehr geringe Fluoreszenzintensität. Zur Detektion der Emission der reinen IL müssen im Vergleich zur farbstoffhaltigen Probe die Durchmesser der Spalte, welche die einfallende Lichtmenge limitieren, von 1 nm auf 3 nm erweitert werden. Damit werden für [C_4mim][PF_6] eine Fluoreszenzintensität von 460 000

CPS und für die Farbstoffprobe (OD = 0.5) mit verdreifachter Spaltbreite eine Intensität von 334 000 CPS in der Bande des protonierten Farbstoffs gemessen. In [C_2mim][DCA] ist die Anzahl emittierter Photonen der reinen IL bereits etwa doppelt so hoch wie diejenige einer 10^{-3} mol l^{-1} Farbstofflösung. Die zugehörigen Spektren sind in Abb. 5.26 gezeigt. [THA][MS] weist die bislang größte gemessene Fluoreszenzintensität auf. Bei Spaltbreiten von 1 nm werden, je nach Anregungswellenlänge, bis zu 120 000 CPS detektiert. Der Farbstoff ist in dieser IL nicht löslich.

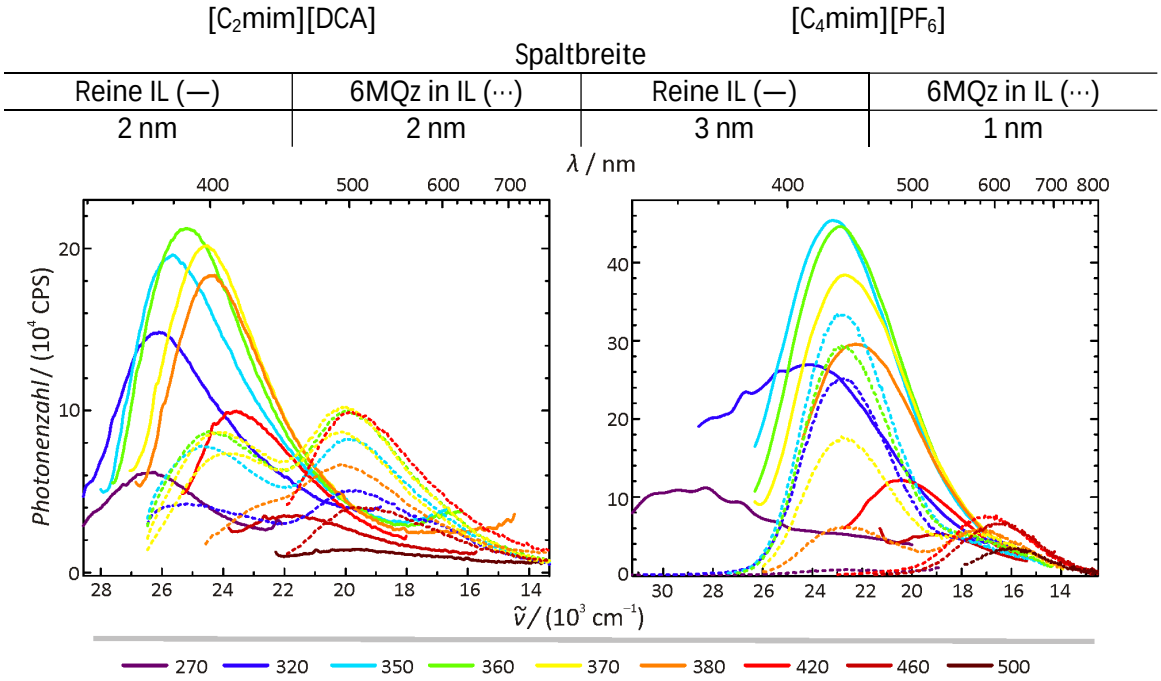


Abbildung 5.26: Vergleich der Fluoreszenzintensitäten der reinen ILs (durchgezogen) und darin gelöstem 6MQz (gestrichelt) für [C_2mim][DCA] (links) und [C_4mim][PF_6] (rechts) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. In der $[DCA]^-$-IL werden beide Messreihen mit denselben Spaltbreiten durchgeführt, die Farbstoffprobe enthält eine Konzentration von $[MQ]_T = 10^{-3}$ mol l^{-1} ($OD(S_1) = 0.05$). Für reines [C_4mim][PF_6] muss die einfallende Lichtmenge zur Anregung der IL durch Regulation der Spaltbreite deutlich erhöht werden, um die Detektionsgrenze zu erreichen. Für die 6MQz-Probe mit $OD(S_1) = 0.5$ wurden die Spalte auf 1 nm verringert.

Eine Verschiebung aufgrund von Temperatureffekten kann ausgeschlossen werden. Entsprechende Spektrenreihen von 6MQz in [PPy][NTf_2] und [HPPy][NTf_2] werden im letzten Abschnitt des Kap. 5.3.5.3 ausführlich diskutiert und in Abb. 5.38 dargestellt.

Die aufgezeigte Problematik begrenzt die Anwendung des molekularen Farbstoffs 6MQz als Sonde in Ionischen Flüssigkeiten. Die Komplexität der Bindungs- und Wechselwirkungsverhältnisse in den ILs erschwert eine eindeutige Interpretation der Fluoreszenzbanden. Die Wahl der Lösungsmittel-IL ist durch deren optische Eigenschaften stark eingegrenzt. Dem theoretischen Hintergrund des Roten-Kanten-Effekts zufolge müssten vor allem große Ionen mit mehreren Wechselwirkungszentren stark fluoreszieren, da diese neben den Kation-Anion-Paaren weitere Unterstrukturen ausbilden können. Hauptsächlich diese Ionischen Flüssigkeiten bilden die Gruppe der RTILs, deren Schmelzpunkte im Bereich der Raumtemperatur oder darunter liegen. Neben hohen Schmelzpunkten und intensiven Fluoreszenzbanden der ILs limitiert die teilweise geringe Löslichkeit des Farbstoffs weiterhin die Auswahl.

Um Einschränkung durch derartige Faktoren zu minimieren, wird im dritten Teil der Arbeit das Konzept verfolgt, den protonierten Farbstoff selbst als Kation in eine Ionische Flüssigkeit einzubinden.

5.3 Der Farbstoff N-Methyl-6-hydroxychinolinium als kationischer Baustein einer Ionischen Flüssigkeit[154]

5.3.1 Die Motivation zur Synthese von N-Methyl-6-hydroxychinolinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid

Konzeptionell betrachtet bewirkt jedes Einbringen einer Sonde zur Detektion bestimmter (Lösungsmittel-)Parameter eine Änderung des Systems an sich. Bereits beim Prozess des Lösens muss der Indikator mit der Umgebung wechselwirken. Dadurch verändert sich das lokale Umfeld, das Lösungsmittel richtet sich meist über mehrere Koordinationssphären neu aus. Das Messprinzip manipuliert folglich den Untersuchungsgegenstand. Um derartige Effekte zu eliminieren, werden in wissenschaftlich fundierten Arbeiten meist mehrere verschiedene Indikatoren eingesetzt.[52,135]

In Ionischen Flüssigkeiten, deren vielschichtige Wechselwirkungen meist noch nicht vollständig verstanden sind, kann nur schwer zwischen farbstoffspezifischen Effekten oder reinen Lösungsmitteleigenschaften unterschieden werden. Für eine eindeutige Charakterisierung der Lösungsmittel wäre der Einsatz einer Vielzahl unterschiedlicher Sonden notwendig. Häufig werden in ILs Kation-Anion-Paare oder größere Überstrukturen ausgebildet. Eine externe Sonde wäre nur in der Lage, äußere Eigenschaften dieser Addukte zu detektieren. Bestehende Bindungsverhältnisse zwischen den Ionen können damit nicht untersucht werden.

Die Implementierung eines Farbstoffs in eine Ionische Flüssigkeit vereinfacht die beschriebene Problematik. Wird der protonierte Farbstoff $[6MQc]^+$ als Kation in die IL eingebaut, so kann auf eine externe Farbstoffsonde verzichtet werden. Zudem können nun auch Kation-Anion-Wechselwirkungen direkt untersucht werden. Als Gegenion wird Bis(trifluormethylsulfonyl)imid gewählt. Der sterische Anspruch des Ions und die starke Ladungsdelokalisierung klassifizieren das $[NTf_2]^-$ als schwach koordinierendes Anion (WCA).[155,156]

5.3.2 Syntheseroute

Die Farbstoff-IL [6MQc][NTf_2] wird ausgehend von 6-Hydroxychinolon (6HQ) in einer Zwei-Stufen-Reaktion synthetisiert.[153] Im ersten Schritt erfolgt die Methylierung der N-Position am Chinolon durch Reaktion mit Methyliodid.[102,157] Dazu werden 3 g 6HQ (20.7 mmol) in 15 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit 2 ml Methyliodid (4.6 g, 32.4 mmol) versetzt. Die Lösung wird zum Sieden gebracht und 8 h unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Methanol gelöst, erhitzt und 15 min lang durch Rühren mit Aktivkohle aufgereinigt. Nachdem die Aktivkohle abgefiltert wurde, wird das Produkt zweimal aus Ethanol umkristallisiert. [6MQc][I] wird als helle gelbgrüne Kristalle isoliert (4.2 g, 16.02 mmol, 71 % Ausbeute).

Im zweiten Reaktionsschritt wird das Iodidsalz in einer Metathese-Reaktion zum gewünschten Produkt [6MQc][NTf_2] umgesetzt. Dazu werden äquimolare Mengen [6MQc][I] (287 mg, 1 mmol) und Silberbis(trifluormethylsulfonyl)imid (388 mg, 1 mmol) jeweils in 15 ml Wasser gelöst. Das Silbersalz wird unter Rühren zu der Farbstofflösung getropft. Nach 15 min wird das ausgefallene Silberiodid abgefiltert und verworfen. Das Lösungsmittel der Mutterlösung wird am Rotations-verdampfer entfernt und der Rückstand in 25 ml Ethanol aufgenommen. Verunreinigungen werden durch heiße Filtration mit Aktivkohle entfernt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit für 24 h im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

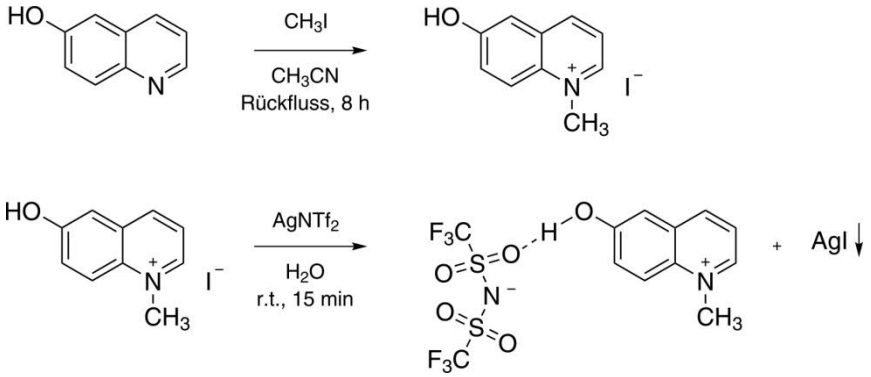


Abbildung 5.27: Syntheseroute zur Darstellung von [6MQc][NTf_2].

Das Produkt kann anhand von Elementaranalyse und NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden. Mittels DSC-Messungen wird ein Schmelzpunkt von 56 °C ermittelt. Die Rekristallisation aus der flüssigen Phase ist gehemmt. Der Brechungsindex der unterkühlten Flüssigkeit liegt bei 25 °C bei n_D^{25} = 1.5157. Detaillierte Analyseergebnisse sind im Anhang in Kap. A4.4 aufgeführt.

5.3.3 Die Festkörperstruktur

Nach der beschriebenen Syntheseroute wird eine kristalline Modifikation von [6MQc][NTf_2] erhalten. Bindungsverhältnisse und molekulare Anordnungen im Feststoff können mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden.

[6MQc][NTf_2] kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1.[153] Die zweidimensionale Struktur ist in Abb. 5.28 gezeigt. Es werden ausschließlich Kation-Anion-Paare gefunden, welche sich mit hoher Symmetrie im dreidimensionalen Festkörper anordnen. Die planaren Farbstoffringe sind übereinander gestapelt. Der intermolekulare Abstand zwischen ihren Molekülschwerpunkten beträgt 7 Å. Die $[6MQc]^+$-Ringe sind aufgrund des sterischen Anspruchs der wasserstoffgebundenen Anionen in einem Winkel von 5.64° gegeneinander verdrillt. Damit unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel der einzelnen Ionenpaare geringfügig. Ausführliche Angaben dazu sind im Anhang (Tab. A9) zu finden.

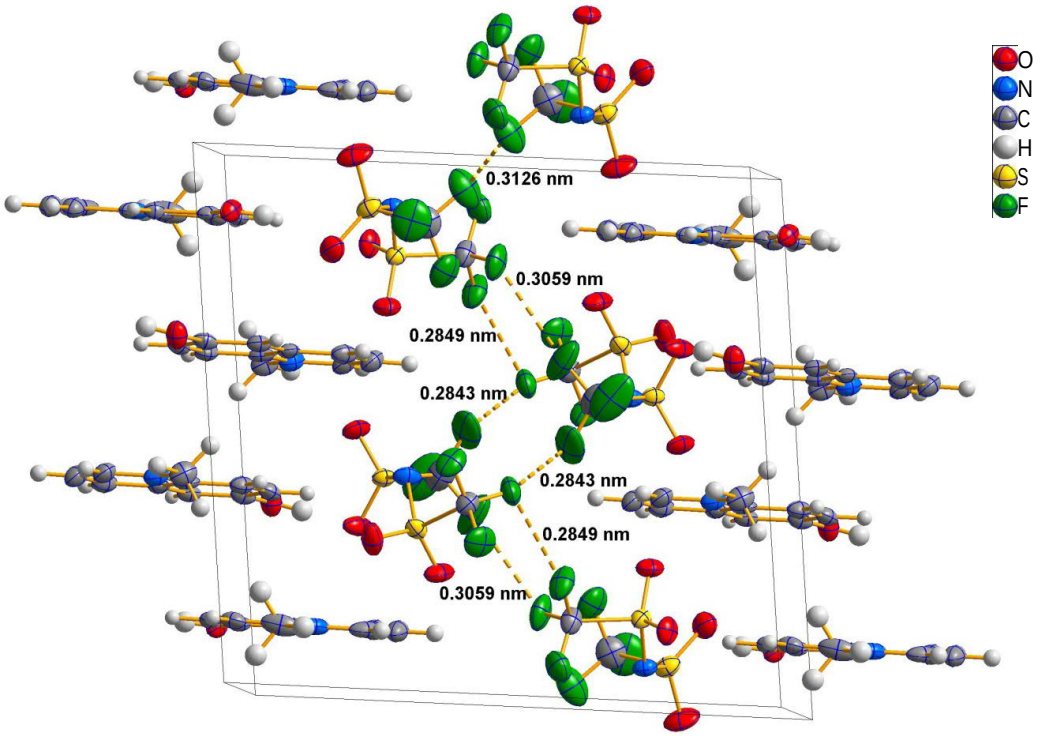


Abbildung 5.28: Thermische Ellipsoide (50 %) der molekularen Struktur von [6MQc][NTf_2]. Die planaren Farbstoffringe sind übereinander gestapelt. Die $[NTf_2]^-$-Anionen bilden eine furchenartige Kavität, in welcher sich die partiell negativ geladenen Fluoratome bis auf einen Abstand von 2.843 Å annähern.

Die Anionen bilden eine furchenartige Kavität, in welcher sich die Fluoratome mit einem minimalen Abstand von 2.843 Å außergewöhnlich nahe kommen. Fluor-Fluor-Segregation (hydrophobe F-F-Wechselwirkung) ist bereits aus der Literatur bekannt.[158] Derartig kurze Abstände wurden aber bislang nicht beobachtet. Der Energiegewinn durch die Stacking-Effekte der Kationen kompensiert den negativen Energiebeitrag durch die Fluor-Fluor-Coulomb-Abstoßung.

Dies wird auch in DFT-basierten Rechnungen bestätigt. Ausgehend von der Kristallstruktur werden Konfigurationen mit 2-5 Ionenpaaren erzeugt. Bei der Strukturoptimierung mit dem B3LYP-Funktional zerfällt die geschichtete Überstruktur und die Ionenpaare entfernen sich voneinander. Wird die Methode nun aber durch eine Dispersionskorrektur nach Grimme[159-162] erweitert, so bleibt die räumliche Nähe der Ionenpaare erhalten. Unter Berücksichtigung der Dispersion werden auch die Stacking-Effekte in die energetische Betrachtung einbezogen und die Coulomb-Abstoßung führt nicht mehr zu einem Zerfall der Schichtstruktur.

Bei dem Hauptmotiv, den Kation-Anion-Paaren, handelt es sich um wasserstoffverbrückte Dimere. Da in der Röntgenkristallstrukturanalyse Wasserstoffkerne wegen der fehlenden Elektronendichte nicht direkt detektiert werden können, wird zur Klassifizierung der Wasserstoffbrücke der O-O-Abstand herangezogen. Dieser liegt zwischen 2.74 – 2.80 Å. Da alle weiteren Atomkerne in der Röntgenstruktur sichtbar gemacht werden können, müssen die Sauerstoffatome mit dem geringem Abstand zwangsläufig über ein Wasserstoffatom verbrückt sein. Die genaue Position des Wasserstoffs wird empirisch bestimmt.

Wasserstoffbrücken werden in der Röntgenkristallographie als logische Schlussfolgerung der O-O-Abstände angenommen. Mit Methoden wie Infrarot-Spektroskopie können sie aber auch direkt sichtbar gemacht werden.

5.3.4 Strukturanalytik mittels ATR-MIR-Spektren

Als strukturgebende Analytik wird die IR-Spektroskopie eingesetzt, um die postulierten Wasserstoffbrücken zwischen $[NTf_2]^-$ und dem Farbstoff-Kation direkt nachzuweisen und die in der Röntgenkristallstrukturanalyse gefundenen Strukturen zu bestätigen. Die MIR-Spektren von [6MQc][NTf_2] werden in abgeschwächter Totalreflexion vermessen (Abb. 5.29). Da die Rekristallisation wegen der Bildung von Glaszuständen kinetisch gehemmt ist (vgl. Abb. A10), kann bei Raumtemperatur sowohl die kristalline (blau), als auch eine aufgeschmolzene flüssige Probe (cyan) vermessen werden. Zur Interpretation der Schwingungen werden die gemessenen Daten mit berechneten Frequenzen verglichen. Für die theoretischen Spektren werden zwei unterschiedliche Ausgangskonfigurationen gewählt. In schwarz ist ein Kation-Anion-Paar dargestellt, welches über eine Wasserstoffbrücke verknüpft ist, das graue Spektrum entspricht einem Ionenpaar ohne diese gerichtete Wechselwirkung. Die jeweiligen optimierten Strukturen sind im rechten Teil der Abbildung 5.29 dargestellt. Der Korrekturfaktor von 0.9787 wird anhand der Position der C–O-Schwingung (1 530.72 cm^{-1}) festgelegt.

Der Fingerprintbereich des Spektrums für den reinen Farbstoff $[6MQc]^+$ wurde bereits diskutiert (vgl. Kap. 5.1.2) und wird durch die Bindung zum Anion nur geringfügig verändert. Der Frequenzbereich zwischen 900 – 1 350 cm^{-1} wird durch die Valenzschwingungen im $[NTf_2]^-$-Anion dominiert. Im höherfrequenten Bereich des Spektrums sind zwischen 2 500 – 3 200 cm^{-1} die C-H-Valenzschwingungen der Ringprotonen und der CH_3-Gruppe angesiedelt.

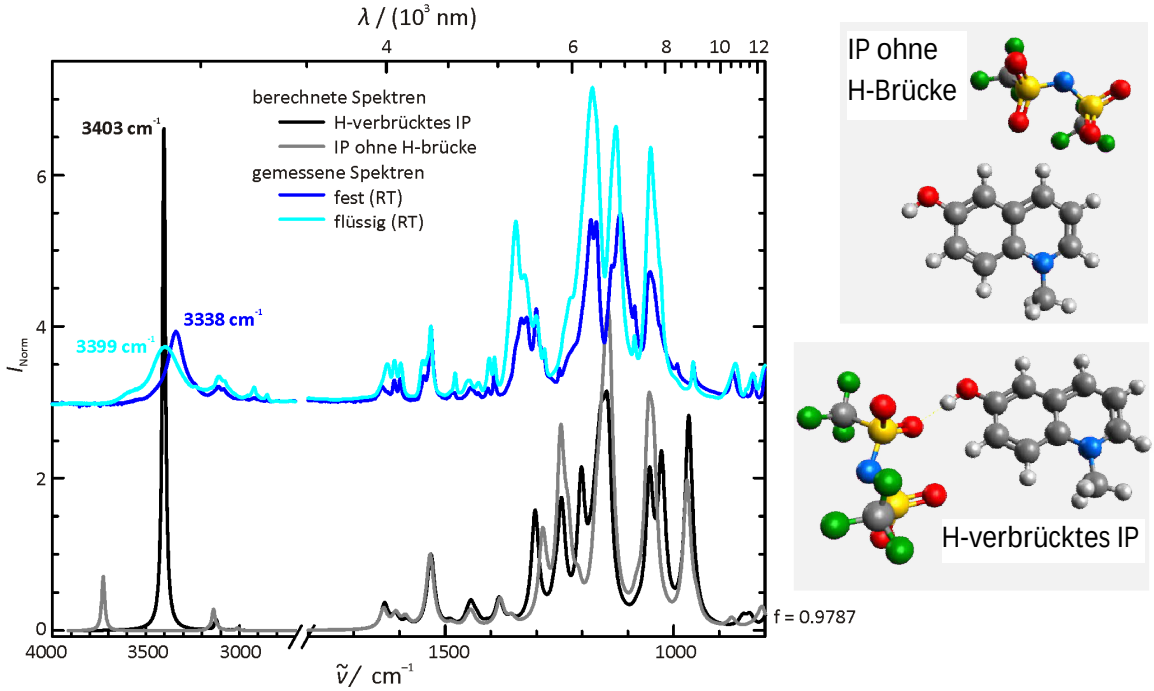


Abbildung 5.29: Schwingungsmuster von [6MQc][NTf_2] gemessen bei Raumtemperatur in abgeschwächter Totalreflexion in der kristallinen (blau) und flüssigen (cyan) Phase. Mit B3LYP/6-311G** berechnete Schwingungsfrequenzen aus den rechts dargestellten Ausgangskonfigurationen mit (schwarz) und ohne (grau) Wasserstoffbrücke zwischen den Ionen. Die Berechnungen erfolgen unter Einbeziehung der Lösungsmittelpolarität über eine SCRF-Korrektur und werden mit dem Faktor 0.9787 korrigiert.

Von besonderem Interesse ist der Bereich der OH-Schwingung zwischen 3200 – 3800 cm^{-1}. Die OH-Bande wird von 3338 cm^{-1} im kristallinen Feststoff zu 3393 cm^{-1} in der Flüssigkeit verschoben. Im Gegensatz zum geordneten Feststoff wird im metastabilen fluiden Glaszustand die intermolekulare Wasserstoffbrücke geschwächt. Damit wird die intramolekulare O-H-Bindung gestärkt und die entsprechende Schwingungsbande wird zu höherer Energie verschoben. Die Bandenverbreiterung ist mit der erhöhten Flexibilität des Systems zu erklären.

Der Vergleich mit den berechneten Schwingungsmustern zeigt, dass sowohl im kristallinen Feststoff als auch im Glaszustand die Wasserstoffbrücke erhalten bleibt. Die berechneten Frequenzen für ein Ionenpaar ohne Wasserstoffbrücke zwischen Anion und Kation (grau) können in diesem Frequenzbereich nicht mit den gemessenen Spektren in Übereinstimmung gebracht werden. Die OH-Bande des wasserstoffverbrückten IPs (schwarz) liegt mit 3403 cm^{-1} in der Größenordnung der gemessenen Schwingungen. Diese Tatsache ist ein starkes Indiz, dass die aus der Kristallstruktur postulierte Wasserstoffbrücke tatsächlich im Kristall vorliegt und auch im flüssigen Zustand erhalten bleibt.

Die Stärke der Wasserstoffbrücke wird mithilfe von DFT-Methoden mit dem B3LYP-Funktional und einem 6-311G** Basissatz ermittelt. Dazu wird im ersten Schritt die Bindungsenergie eines Ionenpaars berechnet. Die Summe aus den Energien von Kation und Anion wird von derjenigen des Ionenpaars subtrahiert. Im zweiten Schritt wird die Energie eines äquivalenten Ionenpaars berechnet, in welchem die Hydroxylgruppe gegen eine Methoxy-Funktion ausgetauscht und somit die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke verhindert wird. Die beiden berechneten Bindungsenergien werden final voneinander abgezogen und damit die isolierte Energie der Wasserstoffbrücke bestimmt.

$$E_{\mathrm{Hbrücke}} = \left\{E_{\mathrm{IP}} - (E_{\mathrm{MQc}} + E_{\mathrm{NTf_2}})\right\} - \left\{E_{\mathrm{IP_{CH_3}}} - (E_{\mathrm{MQc_{CH_3}}} + E_{\mathrm{NTf_2}})\right\} \qquad \text{(Gl. 5.20)}$$

Bei der Berechnung der Kristallstruktur ist bereits die Relevanz der Dispersionskorrektur in den theoretischen Betrachtungen deutlich geworden. Deshalb werden auch hier beide Fälle betrachtet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Berechnung der Bindungsstärken von N-Methyl-6-hydroxychinolinium- und N-Methyl-6-methoxychinolinium-[NTf_2]$^-$ aus den Energien der isolierten Ionen und Ionenpaare zur Quantifizierung der Stärke der Wasserstoffbrücke.

Methode	E_{IP} / a.u.	E_{MQc} / a.u	$E_{\mathrm{NTf_2}}$ / a.u	E_{Bind} / a.u	E_{Bind} / kJ mol^{-1}
	N-Methyl-6-hydroxychinolinium-[NTf_2]$^-$				
B3LYP	-2344.65933	-516.97282	-1827.57011	-0.11640	-305.61
B3LYP-D3	-2344.70762	-516.98937	-1827.58735	-0.13090	-343.66
	N-Methyl-6-methoxychinolinium-[NTf_2]$^-$				
B3LYP	-2383.96843	-556.28530	-1827.57011	-0.11301	-296.72
B3LYP-D3	-2384.01783	-556.30476	-1827.58735	-0.12572	-330.07

Die berechneten Bindungsenergien der Ionenpaare liegen im typischen Bereich für Kation-Anion-Wechselwirkungen in Ionischen Flüssigkeiten von 300 – 400 kJ mol^{-1}.[163-167] Für die Wasserstoffbrücke ergibt sich eine Energie von -8.89 kJ mol^{-1}, unter Einbeziehung der GRIMME-D3-Korrektur[159-162] ein Wert von -13.59 kJ mol^{-1}. Bindungsstärken in dieser Größenordnung werden als moderat eingestuft.[168]

Im fernen Infrarotbereich werden energieärmere Schwingungen wie Deformationsschwingungen der S=O-Gruppen oder Butterfly-Schwingungen des Anions beobachtet. Anhand der berechneten Frequenzen können die Banden den Molekülschwingungen zugeordnet werden. Neben energiearmen intramolekularen Schwingungen können in diesem Frequenzbereich auch intermolekulare Schwingungen detektiert werden. Mit einer Frequenz von 107 cm^{-1} schwingen Kation und Anion gegeneinander. Die Mode wird als intermolekulare OH-Valenzschwingung bezeichnet. Bei sehr geringen Wellenzahlen von unter 30 cm^{-1} ist die intermolekulare Deformationsschwingung zu finden. Die berechneten Normalmoden sind im rechten Teil der Abbildung graphisch dargestellt.

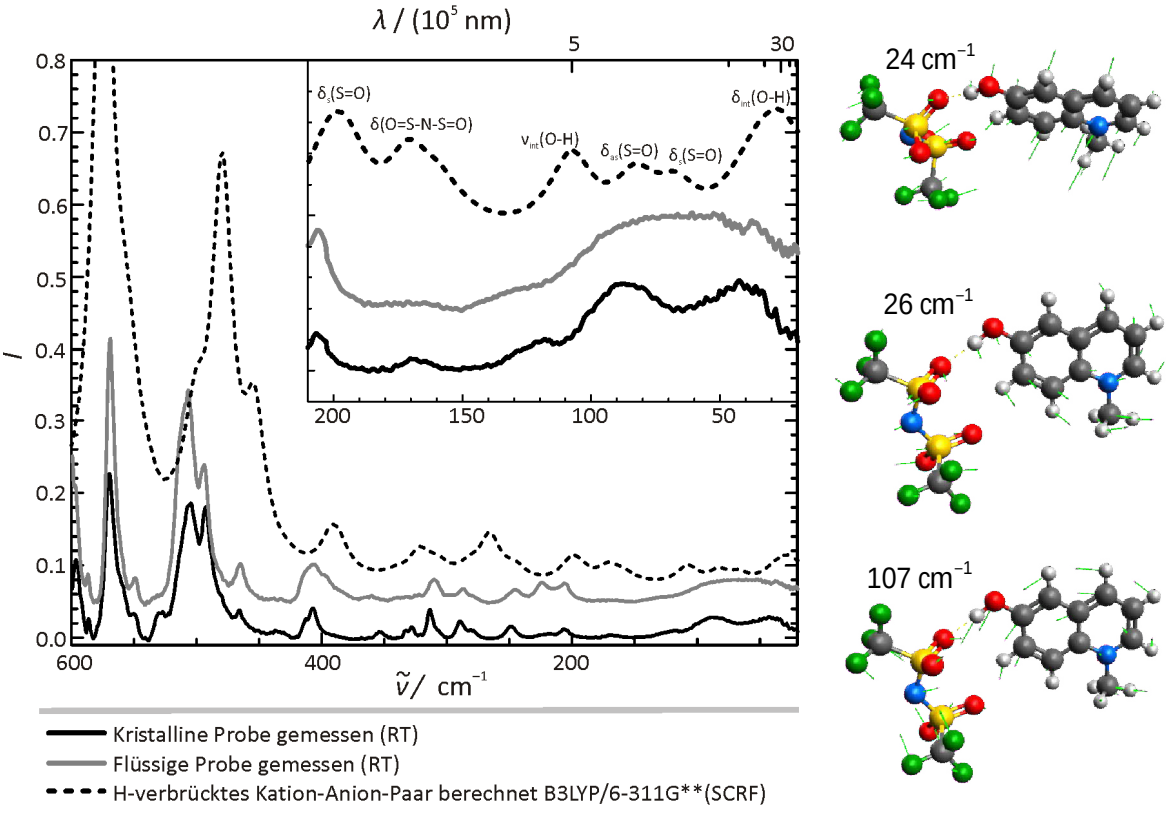


Abbildung 5.30: FIR-Spektren von [6MQc][NTf_2] als kristalliner Feststoff (schwarz) und Flüssigkeit (grau) im Vergleich mit dem berechneten Schwingungsmuster (B3LYP/6-311G**/SCRF).

Nachdem die charakteristischen Schwingungen im mittleren und fernen Infrarotbereich bei Raumtemperatur analysiert wurden, soll nun der Einfluss der Temperatur betrachtet werden. Da die OH-Bande bei 3300-3400 cm^{-1} die höchste Empfindlichkeit aufweist, wird diese exemplarisch diskutiert.

In den temperaturabhängigen Spektrenreihen kann der Prozess des Schmelzens verfolgt werden. Die Temperaturreihe ist in Abb. 5.31 gezeigt. Bei 62 °C dauert die Einstellung des Gleichgewichtszustands zwei Stunden. Bei dieser Temperatur findet der Phasenübergang statt. Die OH-Bande wird deutlich verbreitert, die Intensität verringert sich und das Maximum wird zu höherer Energie verschoben. Im Vergleich zu den DSC-Messungen (Abb. A10) liegt der ermittelte Schmelzpunkt bei dieser Methode 6 K höher. Dies hat zwei Ursachen: 1) Die Einstellung des Gleichgewichts wird bei den MIR-Messungen nicht vollständig abgewartet. Obwohl

Wiederholungsmessungen nach 5-15 min Wartezeit zu demselben spektroskopischen Ergebnis führen, kann aufgrund der Messungenauigkeit das Temperaturgleichgewicht möglicherweise nicht vollständig eingestellt sein. 2) Auf dem ATR-Kristall wird die Probe ausschließlich auf der Kontaktfläche temperiert und die Temperatur direkt an der Kontaktfläche gemessen. Der Stempel zum Anpressen der Probe hat allerdings Raumtemperatur. Dadurch stellt sich in der Probe ein Temperaturgefälle ein, welches bei den Messungen nicht berücksichtigt wird. Derartige Abweichungen ließen sich nur bei vollständiger Temperierung aller mit der Probe in Kontakt stehender Bauteile vermeiden.

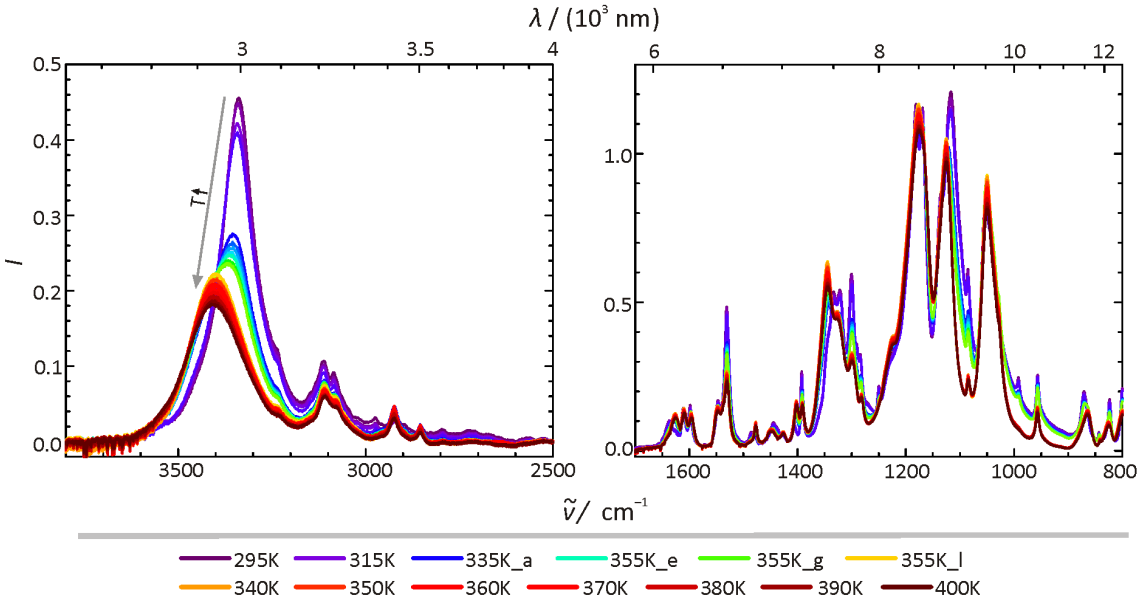


Abbildung 5.31: Temperaturabhängige ATR-MIR-Spektren von [6MQc][NTf_2] im OH-Streckschwingungs- (links) und Fingerprint-Bereich (rechts).

Die Empfindlichkeit der OH-Bindung gegenüber Änderungen in der chemischen Umgebung, vorzugsweise unterschiedlich starke Wasserstoffbrücken, soll im Folgenden zur Bestimmung von Lösungsmitteleigenschaften genutzt werden.

5.3.5 Anwendung von [6MQc][NTf_2] als spektroskopische Sonde zur Untersuchung von Lösungsmitteleigenschaften

5.3.5.1 Mittlere Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der reinen Farbstoff-IL wurden in Kap. 5.3.4 zur Charakterisierung der Wasserstoffbrücke zwischen Kation und Anion diskutiert. Die OH-Streckschwingung im Bereich von 3200 – 3800 cm^{-1} wird als Indikator für die Stärke der Wasserstoffbrücke genutzt. Je stärker die intermolekulare H-Brücke ausgeprägt ist, desto schwächer wird die OH-Bindung. Die entsprechende Schwingungsbande wird zu geringerer Energie, also kleineren Wellenzahlen verschoben. In Abb. 5.32 ist der obere Frequenzbereich der ATR-MIR-Spektren von [6MQc][NTf_2] als Reinstoff und in unterschiedlichen Lösungsmitteln dargestellt. Im kristallinen Reinstoff (schwarz) sind die H-Brücken aufgrund der geometrischen Anordnung der Ionen am stärksten ausgeprägt. Die OH-Valenzschwingung ist am stärksten rotverschoben. In der flüssigen Phase (grau) ist die Schwingungsbande um 61 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben. Die Wasserstoffbrücke ist entsprechend aufgeweitet. Beide Banden werden als Referenz zur Beschreibung der Wechselwirkungen der Farbstoff-IL mit verschiedenen Lösungsmitteln genutzt.

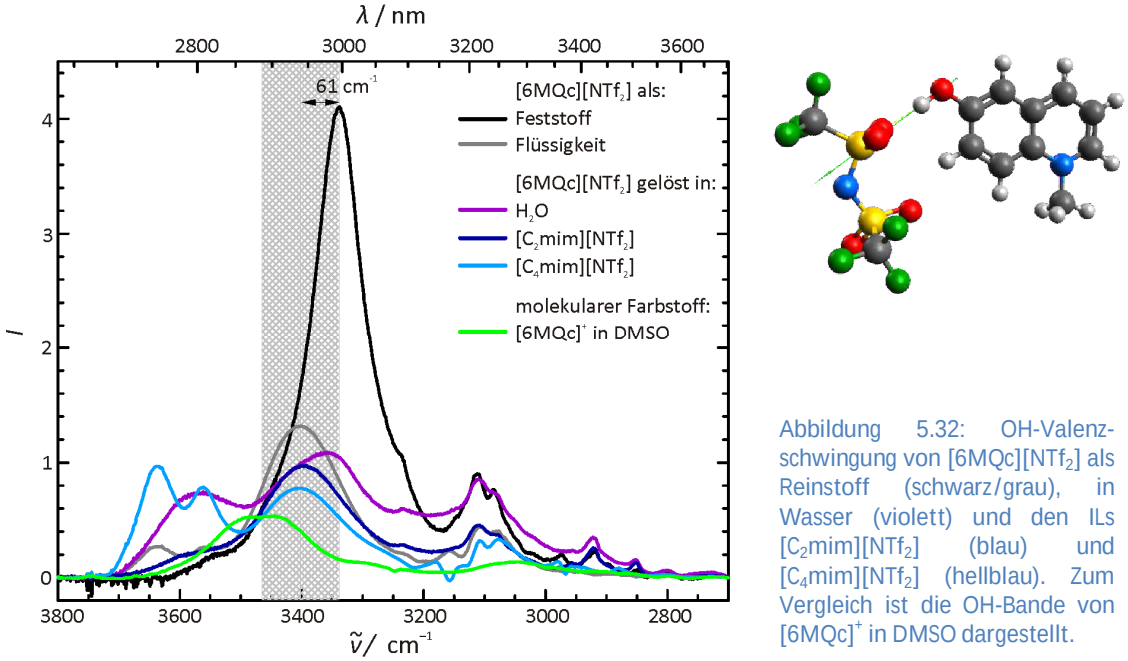


Abbildung 5.32: OH-Valenzschwingung von [6MQc][NTf_2] als Reinstoff (schwarz/grau), in Wasser (violett) und den ILs [C_2mim][NTf_2] (blau) und [C_4mim][NTf_2] (hellblau). Zum Vergleich ist die OH-Bande von $[6MQc]^+$ in DMSO dargestellt.

In blau sind die MIR-Spektren von [6MQc][NTf_2] in Imidazolium-$[NTf_2]^-$-ILs gezeigt. Die Frequenzlage der OH-Bande stimmt mit derjenigen der reinen Flüssigkeit (grau) überein. In der Farbstoff-IL wird die intermolekulare Wechselwirkung in Form der Wasserstoffbrücke durch das Lösungsmittel nicht verändert. Die Grundkonfiguration der Kation-Anion-Paare bleibt erhalten. Ein möglicher Austausch der $[NTf_2]^-$-Anionen zwischen Farbstoff- und Lösungsmittel-IL hat keinen Einfluss auf die Bindungsstärke. Die Banden oberhalb von 3500 cm^{-1} entsprechen OH-Valenzschwingungen von Wasser und werden durch Verunreinigungen hervorgerufen. Selbst der im [C_4mim][NTf_2] starke Eintrag von Wasser hat keinen Einfluss auf die IPs. Vermutlich

wechselwirkt das Wasser stärker mit der aciden Lösungsmittel-IL (vgl. Kap. 5.2) als mit dem Farbstoff.

Wird die Farbstoff-IL in reinem Wasser gelöst (violett), so wird eine deutliche Verschiebung der OH-Bande zu geringerer Energie beobachtet. Für die Wechselwirkung mit dem sehr kleinen polaren Wassermolekül sind zwei Konfigurationen wahrscheinlich. Entweder kann es sich verbrückend zwischen Kation und Anion anordnen, wie es für die Struktur des durch Säurezugabe protonierten molekularen Farbstoffs $[6MQc]^+$ nachgewiesen wurde (vgl. Kap. 5.1.2), oder es bildet eine zusätzliche Wasserstoffbrücke zum Kation aus. Dadurch würden gegabelte Strukturen entstehen, wie sie auch in Kap. 5.1.4.1 für das Zwitterion 6MQz in polaren Lösungsmitteln gefunden wurden. Da Wasser im Gegensatz zu dem schwach koordinierenden $[NTf_2]^-$ wesentlich stärkere Wasserstoffbrücken ausbildet, würden beide möglichen Konfigurationen dazu führen, dass die OH-Bindung aufgeweitet und die OH-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird.

Zum Vergleich ist die OH-Bande vom molekularen Kation $[6MQc]^+$ in DMSO (grün) gezeigt. Trotz der großen Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Stärke von DMSO ($\beta = 0.76$)[51] liegt die Schwingungsfrequenz des molekularen Farbstoffs bei deutlich höherer Energie als diejenige der Farbstoff-IL. Dies lässt darauf schließen, dass vermutlich in allen vermessenen Lösungsmitteln die Kation-Anion-Paare in der Farbstoff-IL erhalten bleiben.

Die Charakterisierung der Wechselwirkungen der Farbstoff-IL mit dem Lösungsmittel ist in der MIR-Spektroskopie durch sehr geringe Signalintensitäten und starke Hintergrundabsorptionen in einigen Frequenzbereichen stark eingeschränkt. Um die Stärke der OH-Bindung, über welche die gerichteten Wechselwirkungen des Farbstoffs klassifiziert werden, aufzuklären, kann ergänzend auf weitere analytische Methoden wie Kernresonanz-Spektroskopie zurückgegriffen werden.

5.3.5.2 Kern-Resonanz-Spektroskopie

Die chemische Verschiebung der OH-Protonen in ^{1}H-NMR-Spektren gibt ebenso wie die MIR-Spektroskopie Aufschluss über die Stärke von Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel. In Abb. 5.33 sind die ^{1}H-NMR-Spektren von [6MQc][NTf_2] in Dimethylsulfoxid (rot) und Acetonitril (orange) gezeigt. Bei DMSO können die zwei freien Elektronenpaare am Sauerstoff Elektronendichte in eine Wasserstoffbrückenbindung donieren. Mit einem β-Wert von 0.76[51] ist DMSO im Gegensatz zu CH_3CN ($\beta = 0.4$)[51] der wesentlich stärkere Protonenakzeptor. Die Stärke der Wasserstoffbrücke wirkt sich auf die ^{1}H-Proton chemische Verschiebung der OH-Gruppe der Farbstoff-IL aus. Im Gegensatz zum Acetonitril ($\delta_{OH} = 8.85$ ppm) wird in DMSO Elektronendichte über die Wasserstoffbrücke abgeführt. Dadurch wird das OH-Proton stärker entschirmt, die Resonanzfrequenz erhöht und damit das Signal tieffeldverschoben ($\delta_{OH} = 11.09$ ppm).

Die vollständige Bandenzuordnung ist den Tabellen A6/A7 im Anhang zu entnehmen.

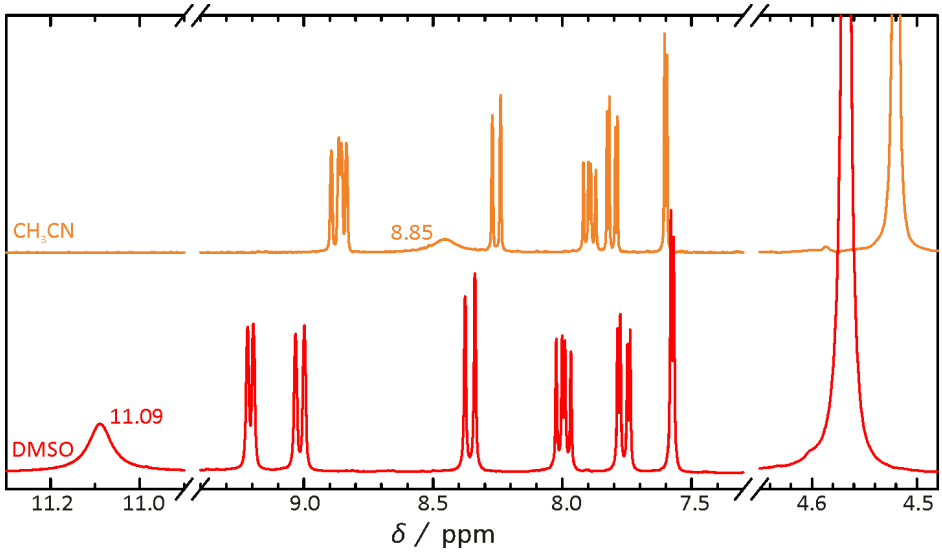


Abbildung 5.33: ^{1}H-NMR-Spektren von [6MQc][NTf_2] in CH_3CN (orange) und DMSO (rot). In DMSO ist das Signal der OH-Protonen zu 11.09 ppm stark tieffeldverschoben.

In Lösungsmitteln wie D_2O, Methanol-d_3, 2-Propanol-d_6, N,N-Formamid und Aceton-d_6 findet ein schneller Austausch mit den OH-Protonen des $[6MQc]^+$ statt und die Protonensignale der funktionellen Gruppe können nicht detektiert werden. Das basische Pyridin-d_5 zersetzt die Farbstoff-IL scheinbar. Die Probe ändert ihre Farbe langsam von gelb zu karminrot, was laut optischer Spektroskopie einer Deprotonierung entsprechen würde. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (vgl. Abb. 5.34, Bandenzuordnung Abb. A11) kann kein OH-Signal gefunden werden, obwohl die Deuterium-Atome im Pyridin-d_5 nicht mit der OH-Gruppe des Farbstoffs austauschen sollten. Da 6MQz und $[6MQc]^+$ anhand der weiteren ^{1}H-Protonen chemischen Verschiebungen ohne Referenzspektrum nicht unterschieden werden können und das Anion $[NTf_2]^-$ keine Protonen besitzt, kann die Deprotonierung in diesem Fall nur vermutet werden. Für eine fundierte Aussage anhand der NMR-Daten müssten zeitabhängige Studien durchgeführt werden.

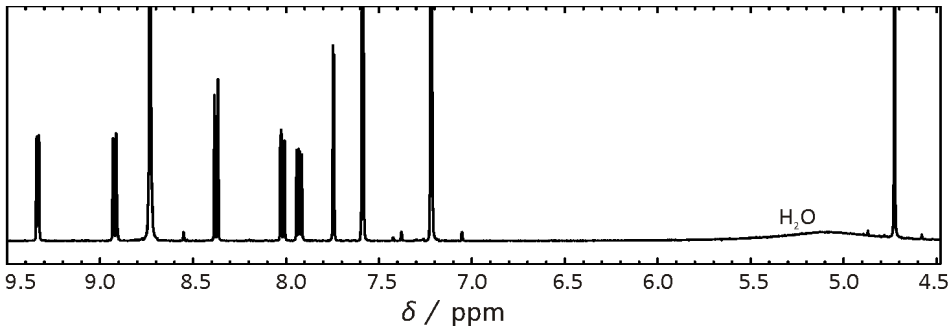


Abbildung 5.34: ^{1}H-NMR von [6MQc][NTf_2] in Pyridin-d_5.

Weiterführende NMR-Studien sind nicht verfügbar. Die Stabilität der Farbstoff-IL gegenüber dem Lösungsmittel kann aber auch präzise durch UV-vis-Absorptions- und Fluoreszenzmessungen beurteilt werden. Vorarbeiten am molekularen Farbstoff (vgl. Kap. 5.1.4/5.2) zeigen die hohe Sensibilität der Sonde in den optischen Spektren.

5.3.5.3 Optische Spektroskopie

REINSTOFF [6MQC][NTF_2]

In diesem Kapitel sollen die farbstoffspezifischen optischen Merkmale genutzt werden, um die polare Wechselwirkungsstärke und die Acidität von Lösungsmitteln zu untersuchen. Ausgangspunkt der Betrachtungen sind das UV-vis-Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum der reinen Ionischen Flüssigkeit [6MQc][NTf_2].

Die Farbstoff-IL zeigt die optischen Merkmale vom protonierten $[6MQc]^+$. Die Absorptionsbande (durchgehende Linie, Abb. 5.35) wird durch ein Doppelmaximum bei 318 und 351 nm beschrieben. Das Maximum der Fluoreszenzbande liegt bei 467 nm, was dem Wellenlängenbereich der Emissionsbande des Kations entspricht (vgl. Abb. 5.9). Mit einer Stokesverschiebung von $\Delta\tilde{\nu} = 7077\ cm^{-1}$ (116 nm) sind die Signale hoch aufgelöst.

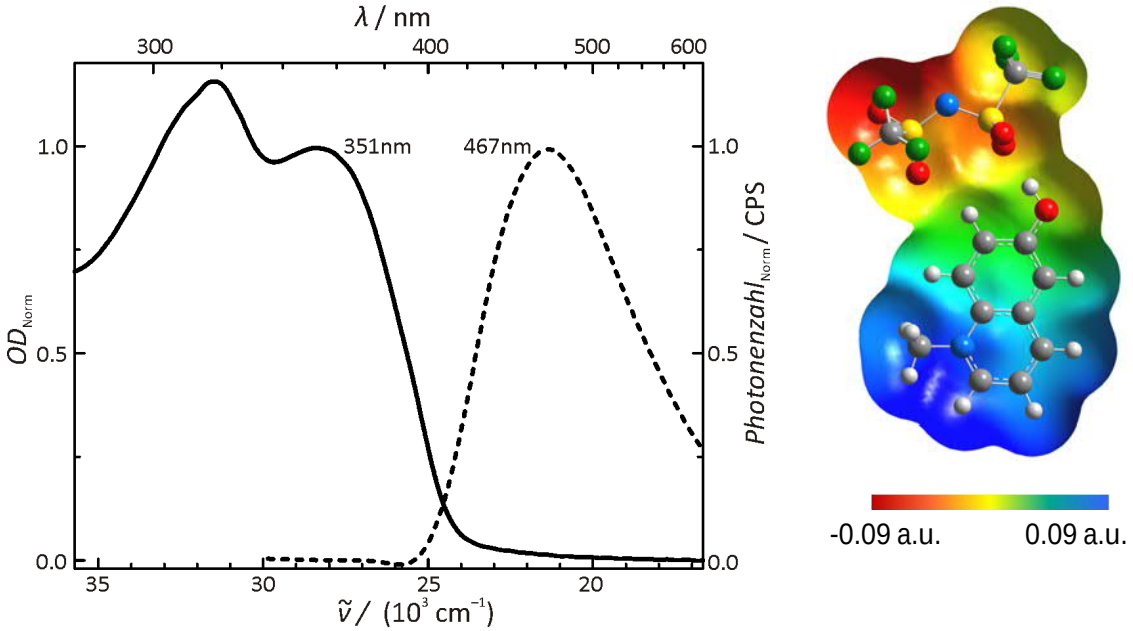


Abbildung 5.35: UV-vis-Absorption (durchgezogen) und Fluoreszenz (gestrichelt) von der reinen IL [6MQc][NTf_2] (links) und das molekulare elektrostatische Potential von [6MQc][NTf_2] berechnet mit B3LYP/6-311G** mit SCRF-Korrektur (rechts).

Die Quantenausbeute des Reinstoffs beträgt weniger als 1 % (vgl. Kap. A4.5). Ein derartig geringer Wert würde den Farbstoff als Fluoreszenzsonde unbrauchbar machen. Die Quantenausbeute widerspricht allerdings den gemessenen Emissionsintensitäten der gelösten Farbstoff-IL. Daher wird die Quantenausbeute ergänzend in Acetonitril gemessen. Dieses Lösungsmittel wird gewählt, da alle bisherigen Untersuchungen zeigten, dass CH_3CN als vergleichsweise inert bewertet werden kann und keine starken gerichteten Wechselwirkungen zum Farbstoff ausbildet. In Acetonitril wird eine Quantenausbeute von 58 % (± 5 %) gemessen. Im Vergleich zum molekularen Zwitterion (Φ_{6MQz/CH_3CN} = 30 %)[90] verdoppelt sich die Fluoreszenzquantenausbeute durch die Protonierung und die Implementierung in die IL. Der geringe Wert für das reine [6MQc][NTf_2] wird auf Quenching-Effekte zurückgeführt. Zur Messung der Quantenausbeute werden jeweils Proben mit einer optischen Dichte von 0.4-0.5 bei der Anregungswellen-

länge von 350 nm präpariert. Im Lösungsmittel wird die optische Dichte bei einer Schichtdicke von 1 mm über die Konzentration reguliert. Für die reine IL ist die Konzentration vorgegeben, die Schichtdicke muss entsprechend reduziert werden. Wird das emittierte Licht aufgrund der hohen Teilchendichte im Reinstoff von umliegenden Molekülen absorbiert, so kommt zur Fluoreszenzlöschung. Am Detektor wird deutlich weniger Fluoreszenzlicht registriert.

UV-VIS UND FLUORESZENZ IN ABHÄNGIGKEIT VOM LÖSUNGSMITTEL

Nachdem der starke Einfluss des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzquantenausbeute festgestellt wurde, soll nun untersucht werden, wie es sich auf die Form und Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbande auswirkt. Aus diesen Untersuchungen können, wie auch für den molekularen Farbstoff, Informationen über die Lösungsmitteleigenschaften und Wechselwirkungsstärken erhalten werden. Im Gegensatz zum molekularen Farbstoff wird bei der Farbstoff-IL allerdings von der protonierten Chinolonmodifikation ausgegangen. In Abb. 5.36 sind die optischen Banden in einigen ausgewählten molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten gezeigt.

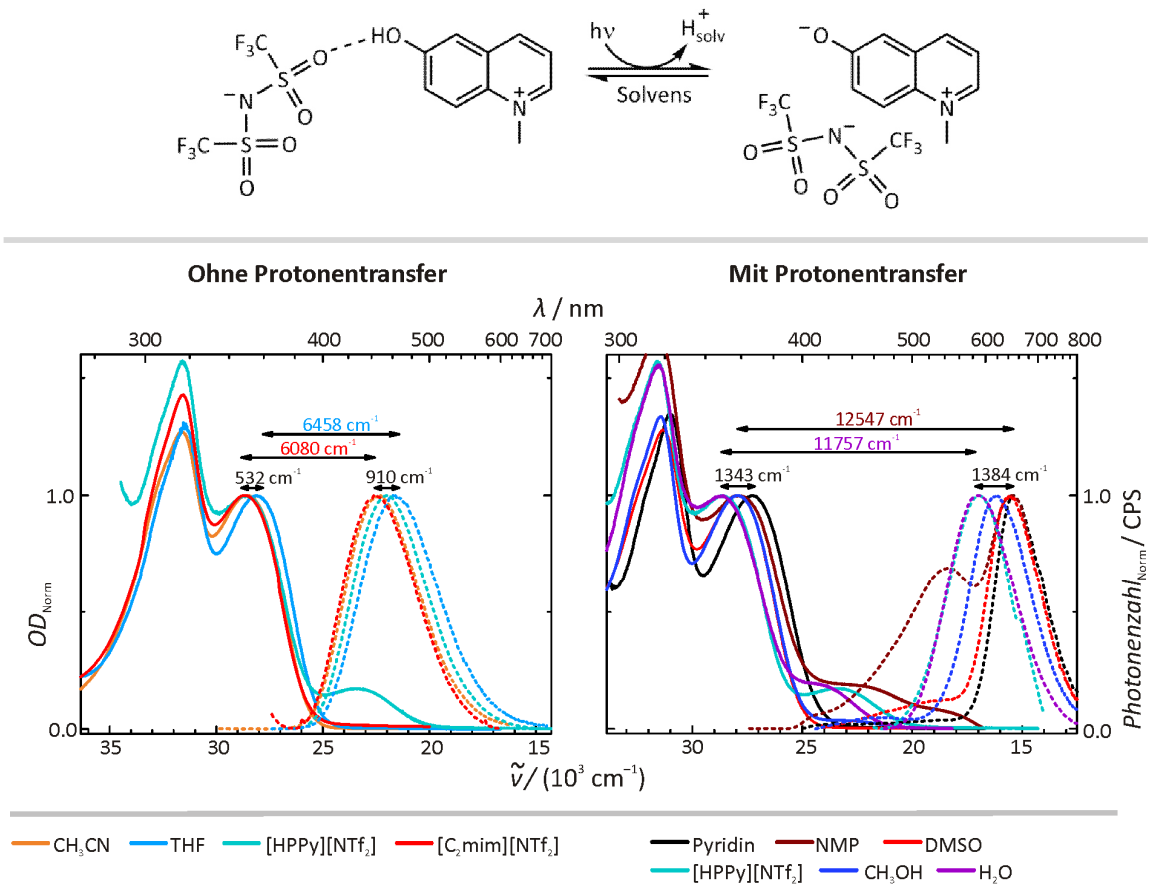


Abbildung 5.36: oben: Gleichgewichtsreaktion des photoinduzierten Protonentransfers von [6MQc][NTf_2] in Lösung Unten: Absorptions- (durchgehend) und Fluoreszenzbanden (gestrichelt) von [6MQc][NTf_2] in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Je nach Lösungsmitteleigenschaften bleibt die OH-Gruppe erhalten (links), oder es wird ein photoinduzierter Protonentransfer zum Lösungsmittel beobachtet (rechts).

Umfassende UV-vis- und Fluoreszenzspektren sind im Anhang in Abb. A12 und A13 aufgeführt. Alle vermessenen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie lösungsmittelspezifische Parameter sind in der Tabelle A1 zusammengefasst.

Die optischen Besonderheiten des molekularen kationischen Farbstoffs $[6MQc]^+$, welche in Kap. 5.1.4.2 herausgearbeitet wurden, werden durch den Einbau in die Ionische Flüssigkeit nicht unterdrückt. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel kristallisieren sich eindeutig zwei Gruppen heraus: entweder die OH-Funktion bleibt im angeregten Zustand erhalten (Abb. 5.36, links), oder es findet ein photoinduzierter Protonentransfer zum Lösungsmittel statt (rechts). Die Situation ist äquivalent dem molekularen Farbstoff (vgl. Kap. 5.1.4.2). Der Protonentransfer wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel und die Stabilisierung der Produkte 6MQz und $[H]^+$ begünstigt. Lösungsmittel wie Acetonitril (Abb. 5.36, links, orange) oder Tetrahydrofuran (blau) sind mit Protonen-Akzeptor-Stärken von $\beta_{CH_3CN} = 0.4$[51] und $\beta_{THF} = 0.55$[51] keine bevorzugten Bindungspartner für die $[6MQc]^+$-Hydroxylgruppe. Mit $\alpha_{CH_3CN} = 0.19$[7] und $\alpha_{THF} = 0$[7] werden auch $[H]^+$ und 6MQz nicht ausreichend stabilisiert, um das Gleichgewicht der photolytischen Reaktion (Abb. 5.36, oben) auf Seite der Produkte zu verschieben. Die OH-Funktion bleibt auch im angeregten Zustand intakt und die Fluoreszenzbanden liegen im Bereich des Kations. Die Fluoreszenzsignale zeigen eine Verschiebung von 910 cm^{-1}, welche durch polare und dispersive Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel initialisiert wird. Die Absorptionsbanden dieser Lösungsmittelgruppe werden um maximal 532 cm^{-1} verschoben.

Im rechten Teil der Abb. 5.36 sind die Spektren in den Lösungsmitteln abgebildet, in denen im angeregten Zustand ein Protonentransfer beobachtet wird. Das Absorptionsmaximum wird von 27 278 bis zu 28 620 cm^{-1} um maximal 1 343 cm^{-1} verschoben ($\tilde{\nu}_{[6MQc][NTf_2]}$ = 28 490 cm^{-1}). Die Fluoreszenzspektren sind mit einer Stokesverschiebung von bis zu 12 547 cm^{-1} deutlich rotverschoben. Form und Lage der Emissionsbanden sind mit derjenigen des zwitterionischen Farbstoffs vergleichbar. In der Fluoreszenz wird eine maximale Verschiebung von 1 384 cm^{-1} aufgrund von Lösungsmitteleffekten beobachtet.

Auch hier kann die Tendenz des Lösungsmittels, den Protonentransfer zu favorisieren, anhand der Kamlet-Taft-Parameter diskutiert werden. Obwohl beispielsweise Wasser mit $\beta_{H_2O} = 0.5$[51] eine geringere Affinität zur Aufnahme von Protonen aufweist als THF, wird dies durch die Stabilisierung der Reaktionsprodukte durch das Lösungsmittel mit $\alpha_{H_2O} = 1.17$[7] kompensiert. Im Kap. 5.1.4.1 wurde bereits herausgearbeitet, dass die Ausbildung von gegabelten Wasserstoffbrücken anhand der Summe von $\alpha+\beta$ vorhergesagt werden kann. In [6MQc][NTf_2] müssten genau diese Strukturen ausgebildet werden, wenn das Lösungsmittel zusätzlich zum Anion mit der OH-Funktion wechselwirken soll. In allen Lösungsmitteln, in denen die Abspaltung des Protons beobachtet wird, beträgt die Summe aus $\alpha+\beta$ mindestens 0.64 (Pyridin)[7].

In N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) wird in den Emissionsspektren ein zusätzliches Signal bei 546 nm beobachtet. Bei Anregungswellenlängen von 350 nm tritt das Signal als Schulter in der blauen Fluoreszenzflanke auf, mit λ_{ex} = 450 nm wird die Emissionsbande separat angeregt (vgl. Abb. A13). Gleiches wird auch mit geringerer Signalintensität in DMSO und Dimethylacetamid beobachtet. Es wird postuliert, dass der Protonentransfer in diesen Lösungsmitteln stark

verlangsamt wird. Die Lage der Bande ist um 3089 cm^{-1} (79 nm) gegenüber derjenigen des reinen [6MQc][NTf_2] verschoben. Daher wird angenommen, dass die zusätzliche Bande einer Konfiguration entspricht, in der das Proton noch nicht vollständig vom Farbstoff separiert ist. Um diese Behauptung zu verifizieren, müssten zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen durchgeführt werden.

Der photoinduzierte Protonentransfer hängt stark vom Lösungsmittel ab. Neben der optischen Anregung kann aber auch bereits im Grundzustand ein Protonentransfer stattfinden. Dieser wird durch die Acidität des Lösungsmittels bedingt.

ACIDITÄT DES LÖSUNGSMITTELS

Die Acidität des Lösungsmittels hatte für den molekularen zwitterionischen Farbstoff 6MQz einen starken Einfluss auf die Lage des Protonierungsgleichgewichts. Die Protonierungsreaktion durch Säurezugabe wurde in diversen Lösungsmitteln als 1:1-Reaktion klassifiziert. Eine Ausnahme bildeten die Ionischen Flüssigkeiten. In einigen ILs lag bereits eine definierte Anzahl acider Protonen vor, wodurch sich ein vorgelagertes Säure-Base-Gleichgewicht mit dem zwitterionischen Farbstoff einstellte (vgl. Kap. 5.1.4.3). In der Farbstoff-IL wird nun aber vom kationischen $[6MQc]^+$ ausgegangen. Somit würden Lösungsmittel mit sehr aciden Protonen das Protonierungsgleichgewicht auf die Seite der Ausgangsstoffe verschieben und somit einen möglichen Protonentransfer inhibieren. Effekte der Lösungsmittelacidität können nur dann beobachtet werden, wenn das Hydroxyl-Proton des Farbstoffs aufgrund der Lösungsmittelbasizität abstrahiert wird. Ein stark basisches Milieu könnte zu einer Deprotonierung des Farbstoffs bereits im elektronischen Grundzustand führen. Die Ausbildung des Ionenpaars mit dem $[NTf_2]^-$-Anion stabilisiert jedoch zusätzlich die OH-Funktion. Ein vollständiger Umsatz zu 6MQz wird in keinem Lösungsmittel beobachtet. Selbst die Basizität von N-Methyl-2-pyrrolidon mit einem pH-Wert von 8.5 – 10 (100 g l^{-1}/ 20 °C)[169] ist nicht ausreichend, um im elektronischen Grundzustand die Wasserstoffbrücke aufzubrechen und den Farbstoff zu deprotonieren.

In den UV-vis-Spektren bleibt die für $[6MQc]^+$ spezifische Doppelmaximum-Struktur erhalten. Auffällig ist aber, dass sich in NMP zwischen 20000 – 25000 cm^{-1} (400 – 500 nm) eine Schulter in der roten Absorptionskante ausbildet. Diese wird nicht nur im stark basischen Lösungsmittel NMP (vgl. Abb. 5.36, rechts, braun), sondern ebenso in Wasser (violett) und in der Ionischen Flüssigkeit [HPPy][NTf_2] (cyan) beobachtet. Im NMP weist die Bandenstruktur der Schulter zudem eine Strukturierung auf, die auf eine Überlagerung zweier Absorptionsbanden schließen lässt. Aufgrund der Position der Bande wird angenommen, dass es sich um die Absorption des Zwitterions (bei NMP zusätzlich auch um mögliche Konjugate) handelt und die Farbstoff-IL partiell deprotoniert vorliegt. Das Signal korreliert jedoch nicht zwangsläufig mit der Basizität. In Pyridin (pH = 8.5 / 16 g l^{-1} (20 °C))[170], wo sich in den NMR-Spektren bereits nach einigen Tagen die Zersetzung der Farbstoff-IL zum Zwitterion angedeutet hat (vgl. Kap. 5.3.5), wird beispielsweise keine Schulter detektiert. Um das Signal genauer zu untersuchen werden die Fluoreszenzbanden analysiert. Durch geeignete Wahl der Fluoreszenzanregungswellenlänge kann die Emission der zugrundeliegenden Strukturen gezielt adressiert werden. Exemplarisch

sind dazu in Abb. 5.36 die zwei Emissionsbanden von [6MQc][NTf_2] in [HPPy][NTf_2] gezeigt (cyan). Im linken Bild wird mit einer Anregungswellenlänge von λ_{ex} = 355 nm die Fluoreszenzantwort des Kations erhalten. Verschiebt man die Anregungswellenlänge in das Absorptionsmaximum der Schulter zu λ_{ex} = 440 nm, so erhält man die Emissionsbande des Zwitterions (vgl. Abb. 5.36, rechts). In Wasser und NMP kann die Fluoreszenzbande des Kations aufgrund des photoinduzierten Protonentransfers nicht detektiert werden. Die intramolekulare OH-Bindung im IL-Kation wird durch die Wechselwirkung mit den Lösungsmitteln so stark aufgeweitet, dass die elektronische Konfiguration vergleichbar mit derjenigen des Zwitterions wird. Es wird vermutet, dass eine erhöhte Basizität der Lösungsmittel verantwortlich ist. Bislang ist aber kein Alleinstellungsmerkmal dieser drei Lösungsmittel bekannt, welches als Ursache für die partielle Deprotonierung im Grundzustand benannt werden könnte. Da für [HPPy][NTf_2] kaum qualifizierte Lösungsmittelparameter publiziert sind, können nur Korrelationen zu Wasser und NMP untersucht werden. Mit zwei Datenpunkten ist eine allgemeingültige Schlussfolgerung nicht möglich. Die aufgestellte Hypothese könnte durch eine Erweiterung der Datensammlung und die Ermittlung der pK_a-Werte des molekularen Farbstoffs in den jeweiligen Lösungsmitteln überprüft werden.

Konzentrationseffekte werden mit einer Messreihe in Wasser mit Farbstoffkonzentrationen zwischen $10^{-5} – 10^{-2}$ mol l^{-1} ausgeschlossen (Abb. 5.37, links). Langzeitstudien über einen Zeitraum von 2 Wochen zeigen, dass sich in Wasser ein dynamisches Gleichgewicht zwischen $[6MQc]^+$ und 6MQz ausbildet, welches über die Zeit zum Zwitterion verschoben wird (Abb. 5.37, rechts). Die Absorptionsspektren können mithilfe einer linearen Kombination der in Wasser gemessenen Spektren von molekularem 6MQz (dunkelgrau) und $[6MQc]^+$ (hellgrau) nachvollzogen werden. Für die Ausgangsprobe wird über das Verfahren der kleinsten Abweichungsquadrate eine Zusammensetzung von 14 % 6MQz zu 86 % $[6MQc]^+$ ermittelt. Die Absorptionsbande einer zwei Wochen alten Probe (durchgezogen) wird durch eine Kombination von 41 % 6MQz mit 59 % $[6MQc]^+$ rekonstruiert.

[6MQc][NTf_2] ist nicht uneingeschränkt stabil gegenüber dem Lösungsmittel. Neben der vorgestellten Zersetzung in Wasser wurde im Kontext mit den NMR-Daten bereits auch die Bildung von 6MQz in Pyridin diskutiert. Dennoch können mithilfe von MIR-, NMR-, UV-vis- und Fluoreszenzmessungen umfangreiche Informationen über die Wechselwirkung zwischen Solvent und der Farbstoff-IL gewonnen werden. Das Ineinandergreifen der Ergebnisse komplettiert die Erkenntnisse, welche mit den einzelnen vorgestellten Methoden gewonnen werden können. Zudem können auch Zersetzungsgeschwindigkeiten zur Klassifizierung von Lösungsmitteln genutzt werden.

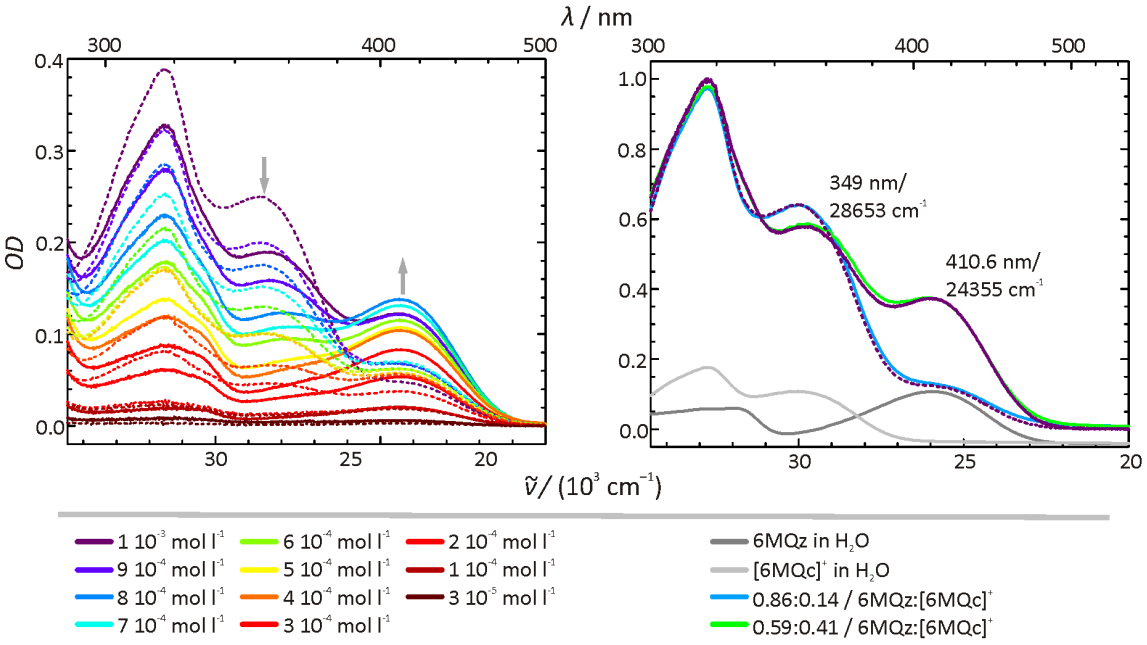


Abbildung 5.37: links: UV-vis-Spektren der Konzentrationsreihe ($1{\cdot}10^{-3}$ – $3{\cdot}10^{-5}$ mol l^{-1}) von [6MQc][NTf_2] in Wasser (gestrichelt). Dieselben Lösungen wurden nach zwei Wochen erneut vermessen (durchgezogene Linien). Die charakteristischen Absorptionsbanden von $[6MQc]^+$ verringern sich, während die Banden von 6MQz an Intensität zunehmen.
rechts: Anpassung der Absorptionsbanden der 10^{-3} mol l^{-1} [6MQc][NTf_2]-Lösung mit einer Linearkombination der Reinspektren von molekularem 6MQz (dunkelgrau) und $[6MQc]^+$ (hellgrau) in Wasser. Mit dem Prinzip der kleinsten Abweichungsquadrate wurde für das Startspektrum ein Molenbruch von 0.86:0.14 und nach zwei Wochen ein Verhältnis von 0.59:0.41 $[6MQc]^+$ zu 6MQz bestimmt.

TEMPERATURVERHALTEN

Die Langzeitstabilität gegenüber dem Lösungsmittel zeigt, dass die Absorptionsschulter durch ein Reaktionsgleichgewicht zwischen Farbstoff-IL und molekularem Zwitterion hervorgerufen wird. Da die Lage des chemischen Gleichgewichts grundsätzlich von der Temperatur abhängt, wird deren Einfluss auf die Absorptionssignale untersucht. Dazu werden die UV-vis-Spektren von [6MQc][NTf_2] in [PPy][NTf_2] und [HPPy][NTf_2] in einem Intervall von 25 – 80 °C aufgenommen. Um allgemeine Temperatureffekte von der Gleichgewichtsverschiebung differenzieren zu können, wird zusätzlich die Absorption des Zwitterions unter denselben Bedingungen betrachtet.

In beiden ILs wird für 6MQz ausschließlich das Absorptionsmuster des Zwitterions erhalten. Eine Protonierung findet nicht statt. Für [6MQc][NTf_2] wird in [PPy][NTf_2] das typische Doppelmaximum des Kations im UV-vis-Bereich gefunden. In [HPPy][NTf_2] wird neben dieser Struktur die Absorptionsbande von 6MQz detektiert. Die Farbstoff-IL wird durch das Lösungsmittel teilweise deprotoniert. Alle Banden werden in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. In der folgenden Abbildung sind die dabei gefundenen systematischen Änderungen der optischen Dichten oder der Lage des Absorptionsmaximums zusammengefasst, die zugrundeliegenden Spektrenreihen sind in der Abbildung A13 dargestellt.

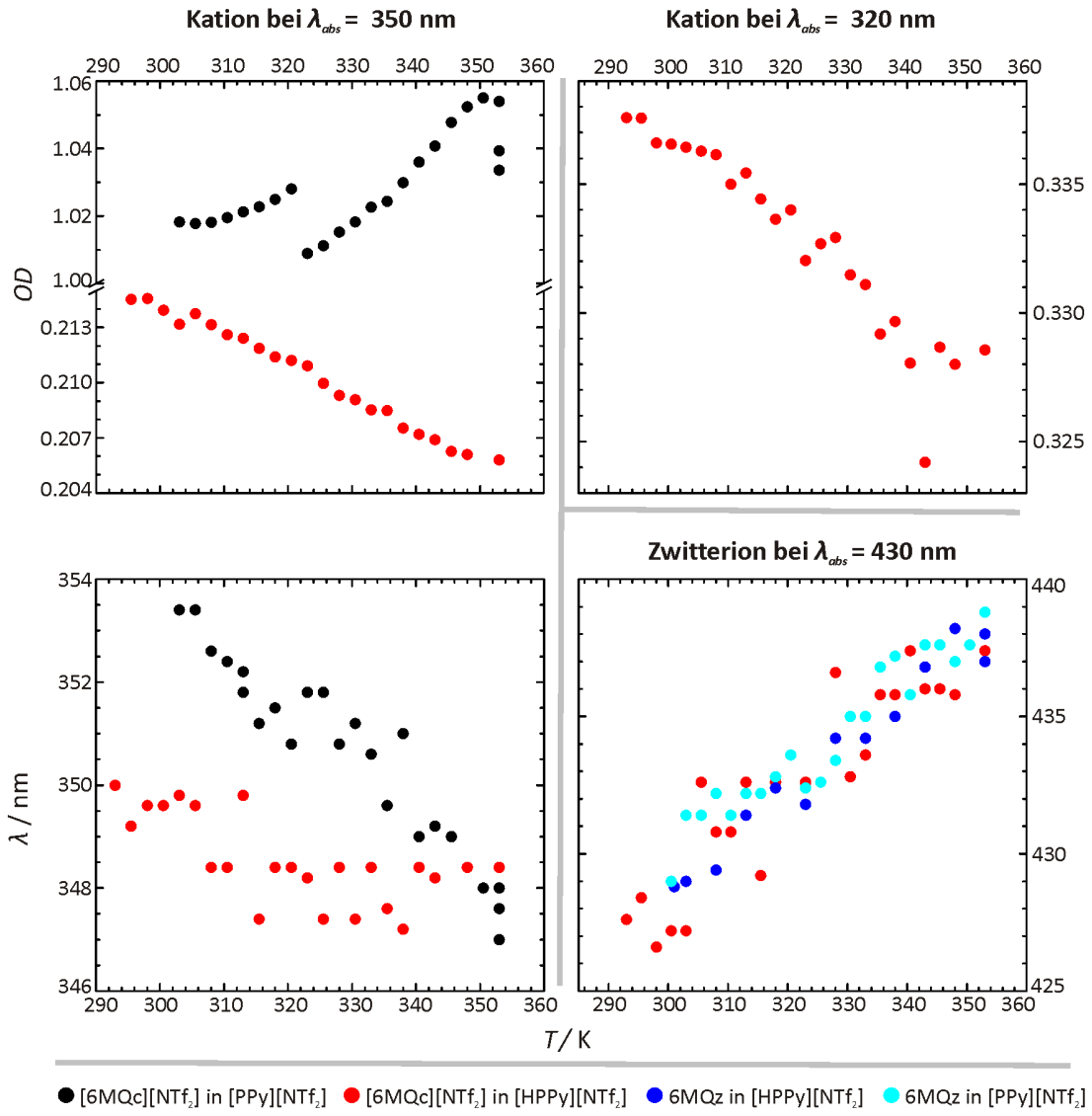


Abbildung 5.38: Verschiebung der Absorptionsmaxima von 6MQz und [6MQc][NTf$_2$] in [PPy][NTf$_2$] und [HPPy][NTf$_2$] in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im oberen Teil der Abb. 5.38 sind die Verschiebungen der optischen Dichten mit der Temperatur aufgetragen. Laut Lambert-Beer'schem Gesetz hängt die optische Dichte von dem molaren Extinktionskoeffizienten (ε), der Schichtdicke (d) und der Konzentration (c) ab. Die Schichtdicke ist konstant. Der Extinktionskoeffizient variiert sowohl mit der Temperatur, als auch mit dem Lösungsmittel. Da keine absoluten Werte verglichen werden, ist die Lösungsmittelabhängigkeit nicht relevant. Die Temperaturabhängigkeit von ε sollte in den verschiedenen Lösungsmitteln ähnlich stark ausgeprägt sein. In dem betrachteten Temperaturintervall von 55 K sind die Änderungen von ε marginal und werden daher vernachlässigt. Die Konzentration ist die Größe, deren Variabilität die Intensität der Absorptionsbanden in dem untersuchten Temperaturbereich in nachweisbarem Maß beeinflussen kann. Mit zunehmender Temperatur steigt das Volumen der Probe, die Teilchendichte nimmt somit ab. Da Konzentration und optische Dichte direkt proportional zueinander sind, müsste mit zunehmender Temperatur die Intensität des Signals abnehmen. Für die kationischen Absorptionsbanden von [6MQc][NTf$_2$] in [HPPy][NTf$_2$]

(Abb. 5.38, oben, rot) wird diese Vorhersage erfüllt. Die optische Dichte beider Signale des Doppelmaximums (320 und 350 nm) nimmt mit steigender Temperatur ab.

In [PPy][NTf_2] wird ein konträres Verhalten beobachtet. Mit zunehmender Temperatur steigt die Intensität der Absorptionsbande bei 350 nm. Das zweite Maximum bei 320 nm kann nicht detektiert werden, da dieses von der Totalabsorption des Hintergrundes vollständig überlagert wird. Auch die blaue Flanke des zweiten Maximums bei 350 nm wird stark von der Lösungsmittel-IL überlagert. Dies kann für die zunehmende Intensität der Farbstoff-Bande verantwortlich sein. Sollte sich die Absorptionsbande der Lösungsmittel-IL mit zunehmender Temperatur zu höheren Wellenlängen verschieben, so würde die vermehrte Überlagerung zu einem scheinbaren Ansteigen der optischen Dichte im Farbstoff-Signal führen. Ein weiterer Interpretationsansatz basiert auf der Konzentration. Im Vergleich zum [HPPy][NTf_2] ist in [PPy][NTf_2] etwa die fünffache Menge an [6MQc][NTf_2] gelöst. Sollte die Farbstoffkonzentration damit im Bereich der Löslichkeitsgrenze liegen, so würde eine höhere Temperatur dazu führen, dass mehr Teilchen gelöst werden, die Konzentration ansteigt und die optische Dichte entsprechend zunimmt. Für eine exakte Analyse des Problems müssten konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt werden.

Unter der Voraussetzung dass keine molekularen Aggregate ausgebildet werden, wird die Position der Absorptionsbanden nicht durch die Konzentration beeinflusst. Die Bandenlage, welche im unteren Teil von Abb. 5.38 temperaturabhängig dargestellt ist, wird von der Energielücke zwischen elektronischem Grund- und angeregtem Zustand bestimmt.

Die Bande des Zwitterions (unten, rechts) wird in allen Lösungsmitteln im selben Maß verschoben. Eine lineare Anpassung der Daten ergibt:

$$\lambda_{\mathrm{abs}}^{430\mathrm{nm}} = 0.17\ (\pm 0.01)\,\frac{\mathrm{nm}}{K}\,T + 376.9\ (\pm 2.8)\ \mathrm{nm} \qquad \text{(Gl. 5.21)}$$

Diese bathochrome Verschiebung der 6MQz-Absorptionsbanden basiert auf den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittel und Sonde. Mit zunehmender Temperatur werden die H-Brücken geschwächt. Dadurch werden die elektronischen Zustände energetisch unterschiedlich stark angehoben. Bei 6MQz wird der polarere Grundzustand (vgl. Kap. 5.1.3) durch Wasserstoffbrücken stärker stabilisiert, bei zunehmender Temperatur also auch stärker destabilisiert als der angeregte Zustand. Die Energielücke zwischen elektronischem Grund- und angeregtem Zustand sinkt und das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu höheren Wellenlängen. Die Argumentation wurde bereits für die Thematik der solvatochromen Verschiebung ausführlich beschrieben.

Da der kationische Farbstoff keine starken polaren Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eingeht, wird dieser Effekt für das Doppelmaximum von [6MQc][NTf_2] nicht beobachtet. In [HPPy][NTf_2] zeigt das Signal bei 350 nm scheinbar keine ausgeprägten Temperatureffekte. In [PPy][NTf_2] wird sogar ein gegenläufiges Verhalten beobachtet. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Absorptionswellenlänge ab. Die beiden Lösungsmittel unterscheiden sich in ihrem Bindungsverhalten zu der Farbstoff-IL. In [PPy][NTf_2] werden keine gerichteten Wechselwirkungen zur Sonde beobachtet. [HPPy][NTf_2] bildet aber Wasserstoffbrücken zur OH-Gruppe

des $[6MQc]^+$-Kations aus, wie aus den Erläuterungen zum Protonentransfer am Anfang dieses Kapitels hervorgegangen ist. Je stärker die H-Brücke, desto mehr wird die Absorption des Farbstoffs blauverschoben. Die Position des Absorptionsmaximums von [6MQc][NTf_2] bei etwa 350 nm ist in der polareren IL bei 30 °C um etwa 4 nm blauverschoben (Abb. 5.38, unten, links). Das temperaturabhängige Verhalten wird in diesem Fall nicht mit den intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen Lösungsmittel und Sonde, sondern der intramolekularen Kation-Anion-Bindung erklärt. Bei hohen Temperaturen werden die $[6MQc]^+$-$[NTf_2]^-$-Bindungen ungestört ausgebildet. Mit sinkender Temperatur nimmt die Viskosität der Lösungsmittel-ILs zu. Durch die fehlende Flexibilität des Systems wird die Konformation in der Farbstoff-IL gestört. Der Winkel zwischen den Ionen ist nicht mehr optimal zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken und die Bindungsstärke sinkt entsprechend. Dieses Verhalten wird in [PPy][NTf_2] beobachtet. In [HPPy][NTf_2] wird derselbe Effekt erwartet. Dieser wird allerdings durch die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel kompensiert. Daher wird scheinbar keine Verschiebung beobachtet.
Im Gegensatz zu den lösungsmittelabhängigen Studien können also mit dem Temperaturverhalten auch die Stärken der intra- und intermolekularen Wasserstoffbindungen in der Farbstoff-IL sichtbar gemacht werden.

Mit dem molekularen Farbstoff 6MQz und der Ionischen Flüssigkeit [6MQc][NTf_2] wurde eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten zur Qualifizierung und Quantifizierung gerichteter Wechselwirkungen aufgezeigt. Abschließend bleibt zu klären, welche Vorzüge der Einbau des Kations in die Ionische Flüssigkeit gegenüber dem molekularen Farbstoff liefert. Dies soll im letzten Kapitel der Auswertung diskutiert werden.

5.4 Vergleichbarkeit zwischen dem molekularen Farbstoff und [6MQc][NTf_2]

Der Einfluss des Lösungsmittels auf alle nachgewiesenen Farbstoffmodifikationen wurde ausgiebig diskutiert und analysiert. In einigen Lösungsmitteln hat sich herausgestellt, dass [6MQc][NTf_2] unter gewissen Bedingungen nicht langzeitstabil ist. In Wasser und Pyridin wurde mit unterschiedlichen Analysemethoden das Zersetzungsprodukt 6MQz gefunden. Dies muss aber nicht zwangsläufig negativ gewertet werden. Die Zersetzungsgeschwindigkeit kann als weitere Messgröße aufgefasst werden. Sie liefert einen Einblick in die Stabilität der Wasserstoffbrücke zwischen Anion und Kation und kann als Kenngröße für die Bindungsstärke der Hydroxylgruppe im $[6MQc]^+$-Kation dienen. Beide Größen können durch die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Lösungsmittel beeinflusst werden. Für den molekularen Farbstoff 6MQz wurden in keiner Untersuchung Hinweise auf eine molekulare Zersetzung gefunden. Auch in seiner protonierten Form wurden über einen längeren Zeitraum keine Änderungen der NMR- oder optischen Spektren beobachtet.

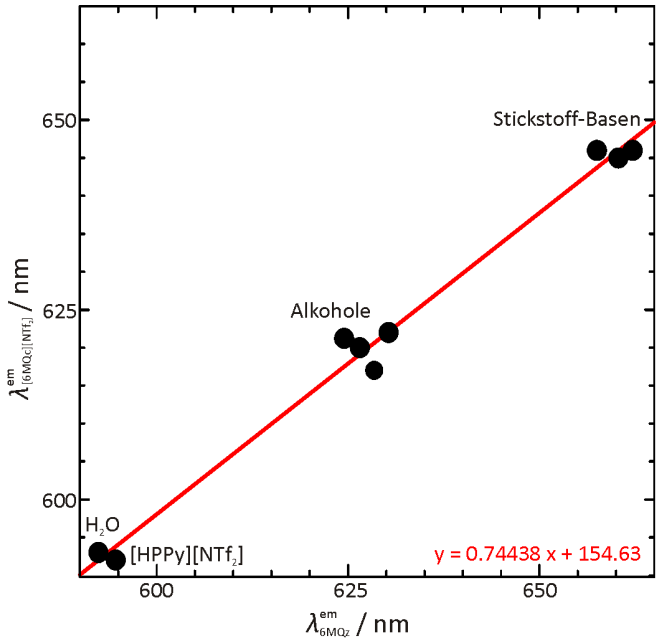
IR-Untersuchungen haben sich für beide Modifikationen als problematisch herausgestellt. Der molekulare Farbstoff weist in einigen Lösungsmitteln nur eine sehr geringe Löslichkeit von wenigen mmol l^{-1} auf. Um Signale mit einer ausreichenden Intensität zu erhalten, müssen für Transmissionsmessungen große Schichtdicken gewählt werden. Da das Lösungsmittel meist aber Normalschwingungen im selben Spektralbereich wie der Analyt besitzt, wird das Spektrum des Farbstoffs durch die Totalabsorption des Lösungsmittels überlagert und ist nicht mehr auswertbar. Durch die Implementierung in die IL wird die Löslichkeit der Sonde deutlich erhöht (vgl. Kap. A4.4). Allerdings wird der Farbstoff in seiner protonierten Form verwendet. Die Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln ist im protonierten Farbstoff deutlich geringer als im Zwitterion. Lösungsmitteleffekte haben folglich einen geringeren Einfluss auf die spektralen Eigenschaften. Zudem steigt die Resistenz der OH-Gruppe gegenüber einem basischen Angriff durch die Ausbildung der stabilen Kation-Anion-Wasserstoffbrücke deutlich an. Im Gegensatz zu 6MQz kann nun aber auch die OH-Valenzschwingung als Indikator genutzt werden. Diese zeigt eine Verschiebung von bis zu 61 cm^{-1}.

Die Verwendung des kationischen Farbstoffs mit der OH-Funktion ermöglicht auch empfindliche Studien der Lösungsmittelwechselwirkungen mit NMR-Techniken. Die OH-Gruppe verschiebt sich deutlich von 8.85 ppm in Acetonitril zu 11.09 ppm in DMSO.

UV-vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren liefern für alle Farbstoffmodifikationen zuverlässige Informationen über die intra- und intermolekulare Bindungssituation. Die optischen Methoden zeigen eine sehr hohe Empfindlichkeit. In Acetonitril ist die Quantenausbeute von [6MQc][NTf_2] mit 58 % etwa doppelt so hoch wie die von 6MQz.[90] Anhand der Absorptionsspektren wird in den Ionischen Flüssigkeiten [HPPy][NTf_2] und [PPy][NTf_2] sowohl für den molekularen Farbstoff, als auch für die Farbstoff-IL Temperaturstabilität nachgewiesen. Die Untersuchungen des molekularen Farbstoffs haben die Anwendung von $[6MQc]^+$ als Photosäure aufgezeigt. Durch den Einbau des Kations in die IL kann der Protonentransfer zum Lösungsmittel

nun auch in neutralen oder basischen Lösungsmitteln ohne den zusätzlichen Schritt der Protonierung durch eine externe Säure erforscht werden. Die Verschiebung der Emissionsbande kann äquivalent dem molekularen Zwitterion als Indikator für die Lösungsmittelpolarität genutzt werden.

Häufig wurden in den bisherigen Erläuterungen Parallelen zwischen den Emissionsspektren des molekularen Farbstoffs 6MQz und der Farbstoff-IL nach erfolgtem Protonentransfer gezogen. Um zu klären, ob die Farbstoff-IL den molekularen Farbstoff in Polaritätsstudien ersetzen kann, wird die Empfindlichkeit beider Sonden verglichen. Dazu werden die Emissionsmaxima von [6MQc][NTf_2] nach dem Protonentransfer gegen die Lage der Bande von 6MQz im jeweiligen Lösungsmittel aufgetragen.



Lösungsmittel	λ_{MQz} / nm	$\lambda_{MQ\text{-}IL}$ / nm
H_2O	587.6	593
[HPPy][NTf_2]	590	592
EtOH	621.8	621.2
1-BuOH	624	620
1-PrOH	626	617
2-PrOH	628	622
Pyridin	657	646
DMAA	660	645
NMP	662	646

Abbildung 5.39: Vergleich der Lage der Emissionsmaxima von 6MQz und [6MQc][NTf_2] nach erfolgter Protonentransferreaktion in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Da für beide Farbstoffmodifikationen derselbe chemische Prozess betrachtet wird, ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Emissionsmaxima zu erwarten. Mit einem Anstieg von 0.74 (± 0.03) ist die Empfindlichkeit von 6MQz etwa 25 % höher als diejenige der Farbstoff-IL. Die Emission der Farbstoff-IL ist gegenüber dem molekularen Farbstoff zu geringeren Wellenlängen, also höherer Energie verschoben. Das Lösungsmittel stabilisiert den angeregten Zustand weniger stark. Grund hierfür ist das $[NTf_2]^-$-Anion, welches sich auch nach dem Protonentransfer noch in räumlicher Nähe zum nun zwitterionischen Farbstoff befindet. Im Gegensatz zum Lösungsmittel treten zwischen dem Anion mit seinen vier schwefelgebundenen Sauerstoffatomen und den zwei CF_3-Gruppen und dem 6MQz-Sauerstoff hauptsächlich repulsive Wechselwirkungen auf.

Im Vergleich zu den Absorptionsstudien ist die solvatochrome Verschiebung in den Emissionsbanden des Zwitterions von Grund auf weniger empfindlich. Der maximale Effekt wird zwischen den Lösungsmitteln Wasser und Pyridin beobachtet. Die S_1-Absorptionsmaxima von 6MQz sind zwischen diesen Lösungsmitteln um 5532 cm^{-1} (119.6 nm), die Emissionsbanden

dagegen nur um 1 798 cm^{-1} (69.4 nm) verschoben. Ausgehend von der Farbstoff-IL wird im angeregten Zustand für das Zwitterion eine noch geringere Verschiebung von 1 384 cm^{-1} (53 nm) gemessen. Für Polaritätsstudien in neutralen oder basischen Lösungsmitteln ist das Zwitterion folglich der Farbstoff-IL vorzuziehen, sofern die Anwendung nicht durch eine geringe Löslichkeit eingeschränkt ist, wie es für THF der Fall ist. In diesem Lösungsmittel ist der molekulare Farbstoff nicht löslich.

6. Zusammenfassung

Die Charakterisierung von Lösungsmitteln erfordert eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden. In dieser Arbeit wurde ein Konzept aus einem molekularen Farbstoff in Kombination mit einer innovativen Ionischen Flüssigkeit vorgestellt, in welcher dieser Farbstoff implementiert wurde. Anhand von spektroskopischen Messungen konnten mit diesen Sonden Methoden zur Bestimmung von Wechselwirkungsstärken von molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten entwickelt und validiert werden. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurden drei Effekte beobachtet: a) die solvatochrome Verschiebung aufgrund der Lösungsmittelpolarität, b) die Protonierung des Zwitterions durch acide Protonen aus der chemischen Umgebung und c) der Protonentransfer im angeregten Zustand. Durch die Wahl der geeigneten Messanordnung und Methodenkombination von stationärer UV-vis-, Fluoreszenz- und MIR-Spektroskopie und zeitaufgelösten Emissionsmessungen mit der STREAK CAMERA konnten alle diese Effekte voneinander separiert und quantifiziert werden. Die Stärke des vorgestellten Modells basiert auf der Ergänzung der unterschiedlichen Farbstoffmodifikationen in ihren chemischen und spektroskopischen Anwendungsbereichen.

Ausgangspunkt der Betrachtungen war der molekulare Farbstoff N-Methyl-6-oxychinolon (6MQz). Bei dieser Sonde handelt es sich um ein Betain, welches aufgrund seiner zwitterionischen Struktur ein großes molekulares Dipolmoment aufweist.[84,134] Die Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln führt zu einer starken hypsochromen Verschiebung des S_1-Absorptionsmaximums des Farbstoffs. Diese kann mit der Protonen-Donor-Stärke des Lösungsmittels, welche nach Kamlet und Taft[7] als „α“ quantifiziert wird, linear korreliert werden. Die Verschiebung folgt dem Zusammenhang $\alpha = (2.28\,10^{-4}\ \mathrm{cm})\,\tilde{\nu} - 4.36$. Die Position der Absorptionsbande wird folglich als Maß für die Proton-Donor-Stärke des Lösungsmittels definiert. In den Emissionsspektren ist die Lösungsmittelabhängigkeit weniger stark exponiert, da hier wegen der starken Stokes'schen Verschiebung deutlich geringere Energieunterschiede vermessen werden. Die molekulare Konfiguration und Stärke der Wasserstoffbindung zwischen Sonde und Solvens wurde auch mittels strukturgebender MIR-Spektroskopie bestimmt. Die C–O-Valenzschwingung bei einer Frequenzlage zwischen 1580 und 1600 $\mathrm{cm^{-1}}$ wird durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel deutlich beeinflusst. In aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO und Acetonitril wird lediglich eine Verschiebung der Bande in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität beobachtet. Betrachtet man nun aber denselben Frequenzbereich in protischen Solventien, so werden mehrere Normalschwingungen ausgeprägt. Aus quantenchemischen Rechnungen geht hervor, dass die zusätzliche Schwingung gegabelten Konfigurationen mit zwei Lösungsmittelmolekülen zuzuordnen ist. Die Ausprägung derartiger Strukturen kann anhand der tabellierten Proton-Donor- und Akzeptor-Fähigkeiten der Lösungsmittel vorhergesagt werden. Beträgt die Summe beider Parameter mehr als „1“, so werden die trimeren Cluster ausgebildet.

Mit dem molekularen zwitterionischen Farbstoff können mittels UV-vis-Absorptions-, Fluoreszenz- und MIR-Spektroskopie quantitativ die Proton-Donor-Fähigkeiten von Lösungsmitteln bestimmt werden. Ein weiterer Untersuchungsaspekt ist neben der dipolaren Wechselwirkung der Grenzfall des Protonentransfers. Werden durch die chemische Umgebung Protonen ausreichend hoher Acidität zur Verfügung gestellt, so wird das Zwitterion protoniert und das kationische N-Methyl-6-hydroxychinolinium ($[6MQc]^+$) gebildet. Anhand von MIR-Spektren und ergänzenden Informationen aus dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen konnten die chemischen Strukturen von 6MQz und $[6MQc]^+$ in Acetonitril ermittelt werden. Für beide Modifikationen wird eine wasservermittelte Struktur gefunden. 6MQz liegt als Dihydrat vor, während für $[6MQc]^+$ein wasserverbrücktes Kation-Anion-Paar gebildet wird. Die optischen Spektren beider Farbstoffformen unterscheiden sich signifikant. Dies wurde genutzt, um ein Verfahren zur Bestimmung des Protonierungsgrads und somit der Acidität des Lösungsmittels zu entwickeln. Dazu wurden UV-vis-Spektren von Säure-Base-Titrationsreihen des Farbstoffs aufgenommen und diese über eine Singulärwertzerlegung analysiert. Nachdem die Anzahl linear unabhängiger Spektren in der Reihe bestimmt wurde, welche mit der minimalen Anzahl der an der Gleichgewichtsreaktion beteiligten Farbstoffspezies übereinstimmt, wurde ein chemisches Reaktionsmodell entwickelt. Dieses Modell wurde an die Daten angepasst und somit die Gleichgewichtskonstante der Protonierungsreaktion erhalten. Mit dieser Konstante konnten im Anschluss die Konzentrationsverläufe aller bei der Titration auftretenden chemischen Modifikationen des Farbstoffs nachgebildet werden. Sie dient als Maß für die Acidität des Lösungsmittels. Mithilfe dieser Methodik wurde auch die Acidität von Ionischen Flüssigkeiten bestimmt. Aus den berechneten Konzentrationsverläufen ergab sich, dass $[C_4mim][DCA]$ im Gegensatz zu $[C_4mim][BF_4]$ bereits Protonen zur Verfügung stellt. 27 % des verwendeten Farbstoffs wurden bereits durch die reine IL protoniert. Anhand der entwickelten chemometrischen Methode kann die Acidität von molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten bestimmt werden.

Die Hinreaktion der Protonierung des Farbstoffs wird als Indikator für die Lösungsmittelacidität genutzt. Die Rückreaktion kann chemisch durch Zugabe von Base, aber auch photochemisch durch Anregung mit Licht erfolgen. Die photochemischen Zerfallsprodukte werden nur in protischen Lösungsmitteln stabilisiert. Die Photoacidität des Farbstoffs wird daher in den stationären Fluoreszenzspektren nur in Lösungsmitteln nachgewiesen, welche das gebildete 6MQz solvatisieren und das freie Proton stabilisieren. Das Emissionsspektrum ist in diesen Fällen mit demjenigen des Zwitterions im jeweiligen Lösungsmittel identisch. Diese Beobachtung dient der schnellen und unkomplizierten Einstufung von Solventien in protisch und aprotisch anhand eines einzelnen Spektrums.

Das Konzept des molekularen Farbstoffs wurde im zweiten Teil der Arbeit um eine Ionische Flüssigkeit mit implementiertem Chinolon-Farbstoff erweitert. Die Löslichkeit von 6MQz galt häufig als limitierender Faktor für viele Messungen. Zudem sollten mit der Farbstoff-IL auch interionische Wechselwirkungen in ILs untersucht werden. Die Kombination aus kationischem $[6MQc]^+$ und dem schwach koordinierenden Anion Bis(trifluormethylsulfonyl)imid lieferte eine Ionische Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 56 °C. Die Strukturaufklärung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und ATR-MIR-Spektroskopie ergab, dass das Hauptstrukturmerkmal der

Farbstoff-IL wasserstoffverbrückte Anion-Kation-Paare sind. Die spektroskopischen Eigenschaften des Farbstoffs werden durch den Einbau in die IL nicht eingeschränkt. Da der protonierte Farbstoff verwendet wird, kann mit der Farbstoff-IL auch die OH-Funktion als Indikator für die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel angeführt werden. In NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine chemische Verschiebung des OH-Protons von 8.85 ppm in CH_3CN und 11.09 ppm in DMSO nachgewiesen. Die Proton-Akzeptor-Stärke β dominiert im Grundzustand die Wechselwirkungen des kationischen Farbstoffs. In protischen Lösungsmitteln erfolgt der H-D-Austausch so schnell, dass die Farbstoff-OH-Gruppe nicht detektiert werden kann. In den optischen Spektren werden Effekte wie die solvatochrome Verschiebung und der Protonentransfer im angeregten Zustand in Abhängigkeit vom Lösungsmittel detektiert. Die Photoacidität von [6MQc][NTf_2] wird zweifach genutzt. Der Grad des Protonentransfers gibt Auskunft über spezifische Wechselwirkungsstärken der Lösungsmittel. Die Verschiebung der Emissionsbande des gebildeten Zwitterions dient der Ermittlung der Lösungsmittelpolarität – äquivalent den Absorptionsspektren von 6MQz. Damit kann auch die Polarität acider Lösungsmittel bestimmt werden, welche den molekularen Farbstoff im Grundzustand protonieren. Vor allem in Ionischen Flüssigkeiten, welche häufig saure Eigenschaften und eine geringe Löslichkeit für den molekularen Farbstoff aufweisen, wird dies relevant.

Temperaturabhängige UV-vis-Messungen zeigen strukturelle Besonderheiten der Kation-Anion-Wechselwirkungen in Mischungen Ionischer Flüssigkeiten auf.

Abschließend wird festgehalten, dass sich das Anwendungsspektrum durch die Entwicklung der Farbstoff-IL deutlich erweitert hat. Eine Kombination aus den spektralen Eigenschaften des molekularen zwitterionischen Farbstoffs und der IL mit dem implementierten protonierten Farbstoff stellt ein optimales Werkzeug zur Erforschung von Wechselwirkungsstärken und Aciditäten in molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten bereit.

7. Ausblick

Im Rahmen der Dissertation wurde die Kombination aus dem Farbstoff N-Methyl-6-oxychinolon und der Farbstoff-IL N-Methyl-6-hydroxychinolinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid zur Bestimmung von Lösungsmitteleigenschaften und Bindungsstärken molekularer Lösungsmittel und Ionischer Flüssigkeiten vorgestellt. Die Anwendungsbereiche wurden konzeptionell erarbeitet und an ausgewählten Beispielen demonstriert. In weiterführenden Arbeiten können diese Verfahren und die entwickelten Auswerteroutinen auf weitere Lösungsmittel (-systeme) angewendet werden, um somit die Eigenschaften unbekannter Lösungsmittel (-gemische) zu bestimmen.

Die Kenntnis über die physikochemischen Eigenschaften verwendeter Lösungsmittel ist häufig hilfreich bei der Entwicklung neuer chemischer Verfahren. Beispielsweise kann das entwickelte Prinzip des molekularen pH-Meters zur gezielten Einstellung der Acidität von nichtwässrigen Reaktionsmedien in Säure-Base-katalysierten Reaktionen eingesetzt werden.

Vor allem für Ionische Flüssigkeiten und deren Mischungen untereinander oder mit molekularen Lösungsmitteln sind die entwickelten Verfahren von großer Bedeutung, da für ILs bislang kein einheitliches Routineverfahren bekannt ist. Mit einer ausreichend großen Datenmenge über Polaritäten, Aciditäten und spezifische Bindungsstärken sollte es möglich sein, Vorhersagemodelle über die physikochemischen Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung zu entwickeln. Damit könnten die ILs auch verstärkt als Reaktionsmedien für die chemische Industrie interessant werden und umweltschädliche, flüchtige, brennbare oder explosive Lösungsmittel in einigen großtechnischen Prozessen ersetzen.

Das Anwendungspotential des Farbstoffs ist mit den bereits erarbeiteten Routinen noch nicht erschöpft. Die größte Innovation der entwickelten Methoden wird in der Charakterisierung der Wechselwirkungen in Ionischen Flüssigkeiten und der Implementierung des Farbstoffs in eine IL gesehen. Daher sollte der wissenschaftliche Fokus auf diese Lösungsmittelklasse gerichtet werden und molekulare Lösungsmittel ergänzend vermessen werden. Mit Infrarot- und NMR-Messungen der Farbstoff-IL gelöst in Ionischen Flüssigkeiten kann der Einfluss der Lösungsmittel-IL auf die Stärke der Wasserstoffbrücke zwischen dem Farbstoffkation und dem Gegenion bestimmt werden. Eine zentrale Frage ist, ob und unter welchen Voraussetzungen eine Lösungsmittel-IL in der Lage ist, bestehende Ionenpaare der Farbstoff-IL zu separieren. Als Indikator kann hierfür die Stärke der OH-Bindung herangezogen werden, die aus den Spektren bestimmt werden kann. Neben der Farbstoff-IL kann auch schon der reine Farbstoff, das Zwitterion, verwendet werden, um anhand der Verschiebung der UV-vis- und Fluoreszenzbande Aussagen über die Stärke der Wasserstoffbindung zwischen protischer Lösungsmittel-IL und negativem Ladungszentrum am Farbstoff zu treffen. Dabei sollten grundsätzlich auch Konzentrations- und Temperatureffekte untersucht werden.

Ein weiteres Forschungsfeld ist die chemische Modifikation der Farbstoff-IL. Mit einer Variation des Anions kann dessen Einfluss auf die Stärke der Kation-Anion-Bindung untersucht werden. Eine Verlängerung der Alkylkette am Farbstoff-Kation, die Substitution von Ringprotonen gegen weitere Alkylreste oder eine Vergrößerung des Ringsystems könnte den Schmelzpunkt der IL deutlich absenken. Damit würde sich aber auch die Ladungsdichte im Molekül umverteilen. Der Einfluss derartiger Modifikationen auf die Elektronendichteverteilung sollte sich in den optischen Spektren widerspiegeln. Weiterhin könnte untersucht werden, welchen Einfluss die Position der OH-Funktion auf die Bindungsstärken hat und wie sich die elektronische Struktur der Farbstoff-IL durch eine Verschiebung der funktionellen Gruppe ändert.

Neben den stationären Spektren sollten vermehrt auch zeitaufgelöste Studien durchgeführt werden. In dieser Forschungsarbeit wurde nur eine Messreihe zur zeitlichen Änderung der Fluoreszenzbande des molekularen Farbstoffs in einer Ionischen Flüssigkeit angeführt. Derartige Messungen sollten in weiteren ILs durchgeführt werden, um anhand der Solvatations- und Protonentransferdynamik intermolekulare Wechselwirkungen in Ionischen Flüssigkeiten aufzuklären. Werden die Farbstoff-ILs vermessen, so kann anhand der Protonentransfer-geschwindigkeit die Photoacidität in Abhängigkeit von der Konfiguration der IL oder dem Lösungsmittel quantifiziert werden. Zusätzlich kann aus polarisationsabhängigen Messungen die Anisotropie des Systems ermittelt werden. Aus dem zeitlichen Abfall der Anisotropie kann über die Zerfallsrate die Rotationsdiffusionskonstante bestimmt werden. Über die Stokes-Einstein-Gleichung kann daraus der hydrodynamische Radius im elektronisch angeregten Zustand berechnet werden.

Bislang wurde nur die zeitliche Änderung der Fluoreszenzbande betrachtet. Mit transienter Absorptionsspektroskopie können zusätzlich auch das Ausbleichen des Grundzustandes und die stimulierte Emission vermessen werden. Damit sollten die optischen Prozesse vollständig aufgeklärt werden können.

Die Thematik beschränkt sich nicht auf Chinolinium-ILs. Auch die Implementierung anderer sensitiver Farbstoffe kann zu zusätzlichen Erkenntnissen über die Lösungsmittelklasse der Ionischen Flüssigkeiten führen und helfen, diese besser verstehen und gezielter nutzen zu können. Mit dieser Dissertationsarbeit wurde der Grundstein für umfangreiche Untersuchungen im neuen Forschungsschwerpunkt der Farbstoff-ILs gelegt.

Anhang

A1: Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen zum Thema „Ionic Liquids“

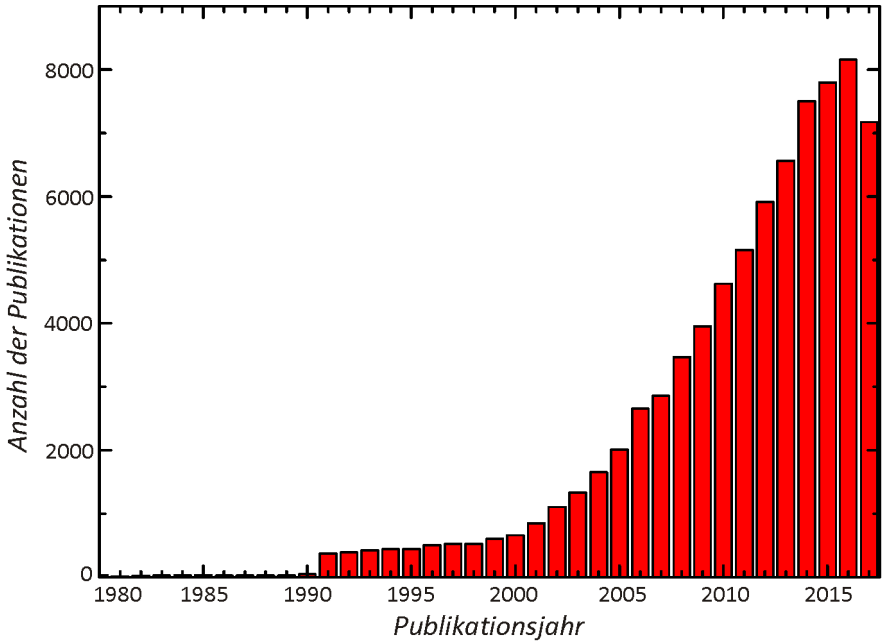


Abbildung A1: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema "Ionic Liquids" in den Jahren 1980-2017.

Die Anzahl der Publikationen wurde mit einer Suchanfrage bei „Web of Science“ mit dem Schlagwort „Ionic Liquids“ ermittelt.[171] Bereits im Jahr 1901 wurde ein Artikel zu dem Thema veröffentlicht. Bis zum Jahr 1978 hielt sich die Anzahl an Veröffentlichungen im kleinen zweistelligen Bereich. Erst ab 1979 stieg die Anzahl merklich an.

A2: Gerätekonfigurationen

A2.1: UV-vis-Spektrometer

Firma: ANALYTIK JENA
Modell: SPECORD 50
Messkonfiguration: 1 mm Schichtdicke, Temperaturabhängige Messungen mit Heizblock mit elektronischer Heizung und digitaler Temperatursteuerung
Messbereich: 190 – 1 100 nm

Firma: SHIMADZU
Modell: SHIMADZU PHOTOSPECTROMETER UV-3101PC
Schichtdicke: Kombinierte Küvette mit Schlenkaufsatz (Geschlossenes System mit 1 mm- und 1 cm-Küvette)
Messbereich: 200 – 750 nm

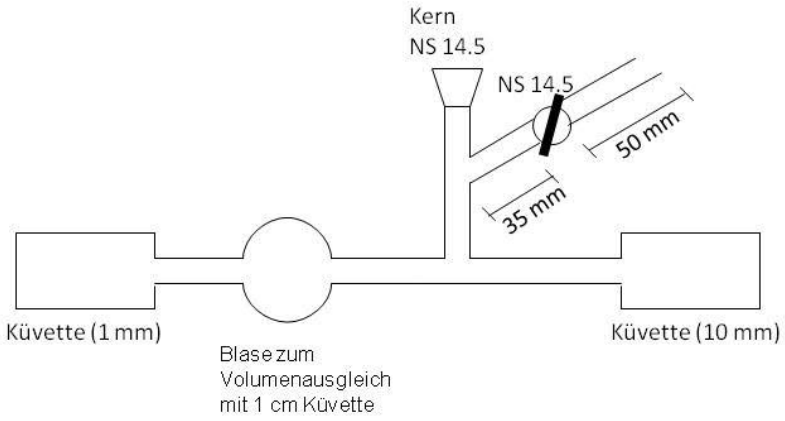


Abbildung A2: Konstruktionszeichnung der kombinierten UV-vis-Küvette mit Schlenkaufsatz.

A2.2: Fluoreszenzspektrometer

Firma: HORIBA SCIENTIFIC
Modell: FLUOROMAX-4 SPECTROFLUOROMETER
Konfiguration: 1 mm Küvette, $\angle_{\text{Quelle-Detektor}} = 90°$, $\angle_{\text{Quelle-Probe}} = 45\text{-}60°$
Messbereich: $(\lambda_{Ex} + 10\ \text{nm}) – (2\ \lambda_{Ex} – 10\ \text{nm})$

A2.3: Infrarotspektroskopie

Firma: BRUKER
Modelle: VECTOR 22, VERTEX70, VERTEX80

Spektrometerkonfigurationen:

Mittleres Infrarot
- Quelle: Globar
- CaF_2-Probenraumfenster
- Strahlenteiler: KBr (Spektralbereich 10 000 – 400 cm^{-1})
- Detektor: MCT Detektor (Mercury-Cadmium-Tellurid) mit flüssigem Stickstoff gekühlt (ZnSe-Fenster: 12 000 – 600 cm^{-1})

Fernes Infrarot
- Quelle: Quecksilberdampflampe (wassergekühlt)
- PE-Probenraumfenster
- Detektor: DLaTGS mit PE Fenstern (Spektralbereich 700 – 10 cm^{-1})
- Strahlenteiler: Si-Strahlenteiler (Spektralbereich 1 000 – 25 cm^{-1})

Messkonfigurationen:

Transmissionsmessungen: zerlegbare Zelle mit CaF_2-Fenstern, Schichtdicke 50 µm, Messbereich 800 – 4 000 cm^{-1}

Wassermessungen: FT-IR – Mikro Durchflusszelle AQUASPEC AS 1100 von MICRO-BIOLYTICS GMBH (Durchflusszelle mit 7 µm Schichtdicke), Messbereich 1 000 – 4 500 cm^{-1}

ATR-Messungen: SPECAC GOLDEN GATE ATR (Temperierbare ATR-Einheit mit elektronischer Temperatursteuerung), Temperaturbereich: 20 – 80 °C, Messbereich 600 – 5 000 cm^{-1}

FIR-ATR-Messungen: PLATINUM-ATR von BRUKER, Messbereich 30 – 600 cm^{-1}

A3: Strukturformeln der Kationen und Anionen der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten

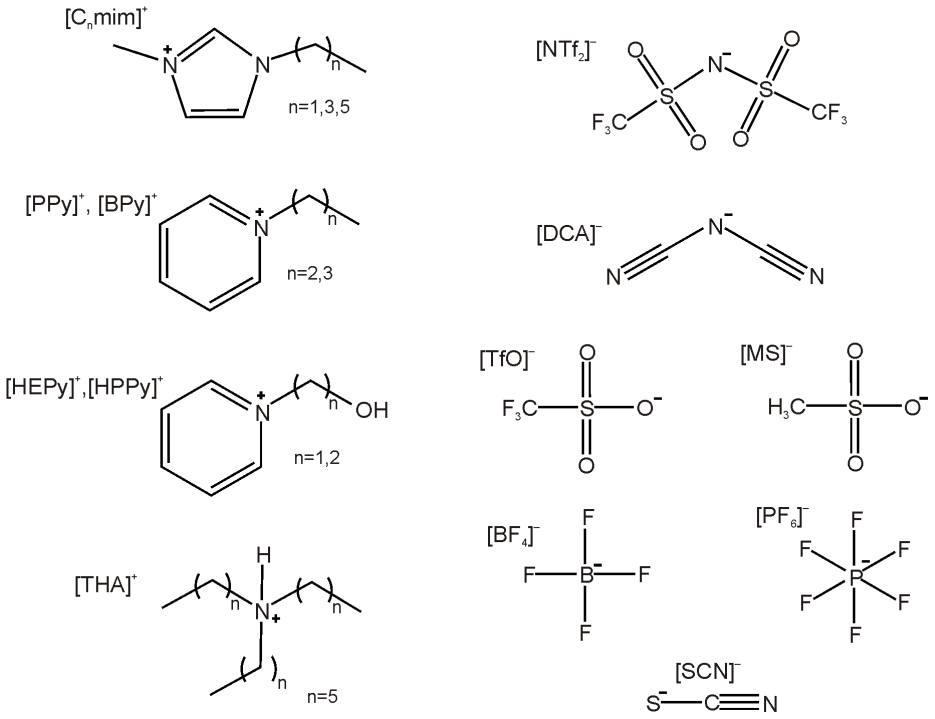


Abbildung A3: Strukturformeln der Anionen und Kationen in den verwendeten ILs.

A4: Messdaten

A4.1: Absorptions- und Emissionsspektren von 6MQz und [6MQc][NTf_2] in molekularen Lösungsmitteln und Ionischen Flüssigkeiten

Fluoreszenzspektren von 6MQz in molekularen Lösungsmitteln

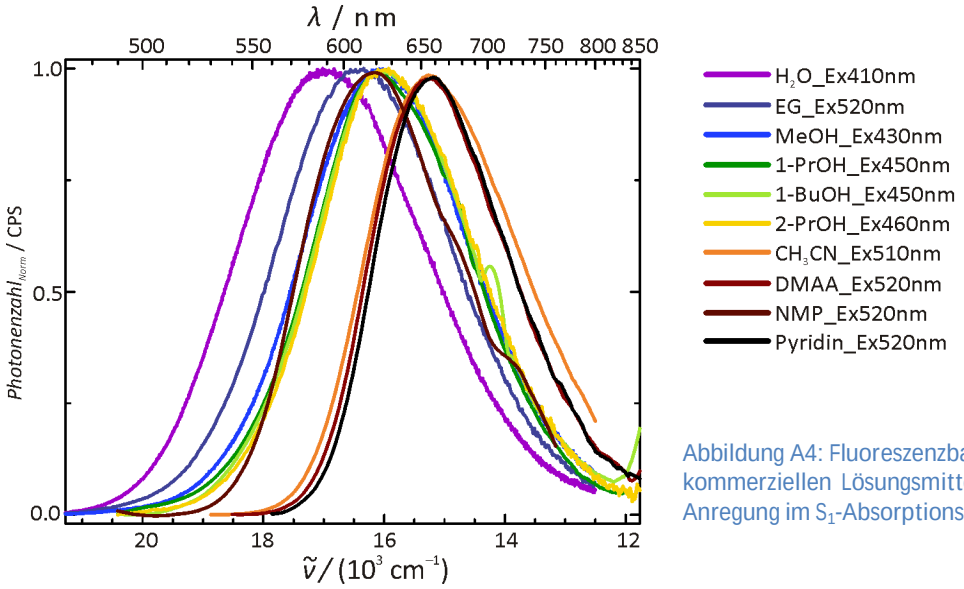


Abbildung A4: Fluoreszenzbanden von 6MQz in kommerziellen Lösungsmitteln nach optischer Anregung im S_1-Absorptionsmaximum.

Fluoreszenzspektren von 6MQz in [HEPy][NTf_2]

Die Fluoreszenzbande von 6MQz in [HEPy][NTf_2] liegt bei 450 nm und wird somit dem kationischen Farbstoff [6MQc]$^+$ zugeordnet. Da bei Anregungswellenlängen zwischen 280 und 460 nm in keinem Fall die Fluoreszenzantwort des Zwitterions detektiert werden kann, wird postuliert, dass der Farbstoff durch acide Protonen der IL vollständig protoniert wird. Die Protonen werden durch die Hydroxyl-Gruppe am Alkylrest bereitgestellt.

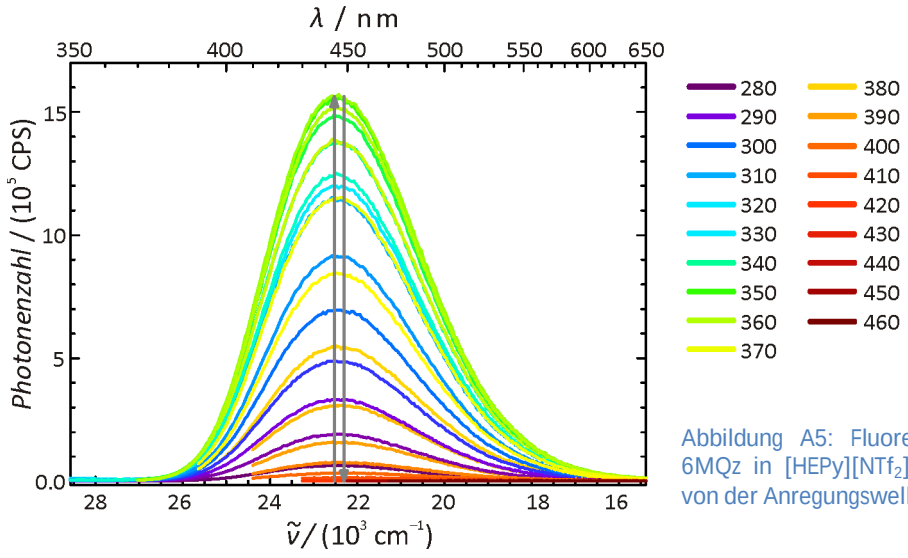


Abbildung A5: Fluoreszenzbande von 6MQz in [HEPy][NTf_2] in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

Absorptions- und Emissionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Kamlet-Taft-Parameter[7,8,25,40,135,172]

Tabelle A1: Optische Eigenschaften von 6MQz und [6MQc][NTf_2] in Lösung.

					Ausgangsfarbstoff 6MQz			Farbstoff-IL [6MQc][NTf_2]		
	[H_2O] / ppm	Kamlet-Taft-Parameter α	β	π*	λ_{abs}(max) / nm	λ_{em}(max) / nm	Stokes / cm^{-1}	λ_{abs}(max) / nm	λ_{em}(max) / nm	Stokes / cm^{-1}
Reinstoff [6MQc][NTf_2]	n.b.	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	351	467	7077
Kommerzielle Lösungsmittel										
Wasser	-	1.17	0.5	1	409	587.6	7431	349.4	593 (PT)	11 790
Ethylenglykol	> 21 000	0.9	0.52	0.92	423.2	612	7290	355	605 (PT)	11 640
Methanol	57.76	0.93	0.61	0.6	430	621.8	7173	358	621.2 (PT)	11 835
Ethanol	n.b.	0.83	0.77	0.54	443	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1-Propanol	27.66	0.78	0.9	0.52	448.6	626	6317	362	617 (PT)	11 417
1-Butanol	49.53	0.79	0.84	0.47	452.6	624	6069	362.2	620 (PT)	11 480
2-Propanol	26.78	0.76	0.84	0.48	461.2	628	5759	361.8	622 (PT)	11 562
Acetonitril	5.62	0.19	0.4	0.75	506	654	4472	350.2	447.2	6 112
DMSO	12.09	0	0.76	1	509	n.b.	n.b.	358.2	643.4 (PT)	12 391
DMAA	141.35	0	0.76	0.88	523.4	660	3954	359	645(PT)	12 351
					-	-	-	-	553	9 772
NMP	98.75	0	0.77	0.92	525.6	662	3920	356.8	646(PT)	12 547
					-	-	-	-	546	9 712
Pyridin	33.74	0	0.64	0.87	528.6	657	3697	366.6	646 (PT)	11 798
THF	15.88	0	0.55	0.58	6MQz nicht löslich			355.6	461.6	6 458
basische Ionische Flüssigkeiten => Farbstoff liegt als Zwitterion vor										
[C_2mim][DCA]	< 100	0.53	0.35	1.08	476	Roter-Kanten-Effekt		n.b.	n.b.	n.b.
[C_4mim][DCA]	< 100	0.464	0.708	1.13	482			n.b.	n.b.	n.b.
[C_4mim][BF_4]	< 100	0.627	0.376	1.047	442	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ionische Flüssigkeiten moderater Acidität => Farbstoff liegt teilweise protoniert vor										
[C_4mim][PF_6]	200	0.634	0.207	1.032	452.4	590 (MQz)	5155	n.b.	n.b.	n.b.
					n.b.	439 (MQc)	n.b.			
[BPy][NTf_2]	n.b.	0.643	0.123	0.816	455	608 (MQz)	5531	n.b.	n.b.	n.b.
					348	450 (MQc)	6513			
[PPy][NTf_2]	< 50	-	-	-	429	577 (MQz)	5979	-	-	-
					356	445(MQc)	5618	353.4	441	5 621
[HPPy][NTf_2]	< 50	-	-	-	428	590 (MQz)	6415	427.6	592	6 494
					356	475 (MQc)	7037	349.8	454	6 561
[HEPy][NTf_2]	< 50	-	-	-	419	-	-	-	-	-
					355	444 (MQc)	5646	347	444.6	6 326
saure Ionische Flüssigkeiten => 6MQz wird zu $[6MQc]^+$ protoniert										
[C_2mim][NTf_2]	56.81	0.76	0.28	0.9	348	n.b.	n.b.	349	443	6 080
[C_4mim][NTf_2]	72.43	0.617	0.243	0.984	n.b.	641(MQz)	n.b.	348	445	6 264
						518 (MQc)		-	-	-
[C_6mim][NTf_2]	144.49	0.65	0.259	0.971	350.2	446	6134	350.2	443	5 982
[C_2mim][TfO]	< 100	0.74	0.47	0.95	350	456	6642	n.b.	n.b.	n.b.

Fluoreszenzbande von 6MQz in [C_2mim][DCA] in Abhängigkeit von der Zeit

Für eine höhere zeitliche Auflösung auf den kürzeren Zeitskalen wird die Messung in drei Teilmessungen unterteilt.

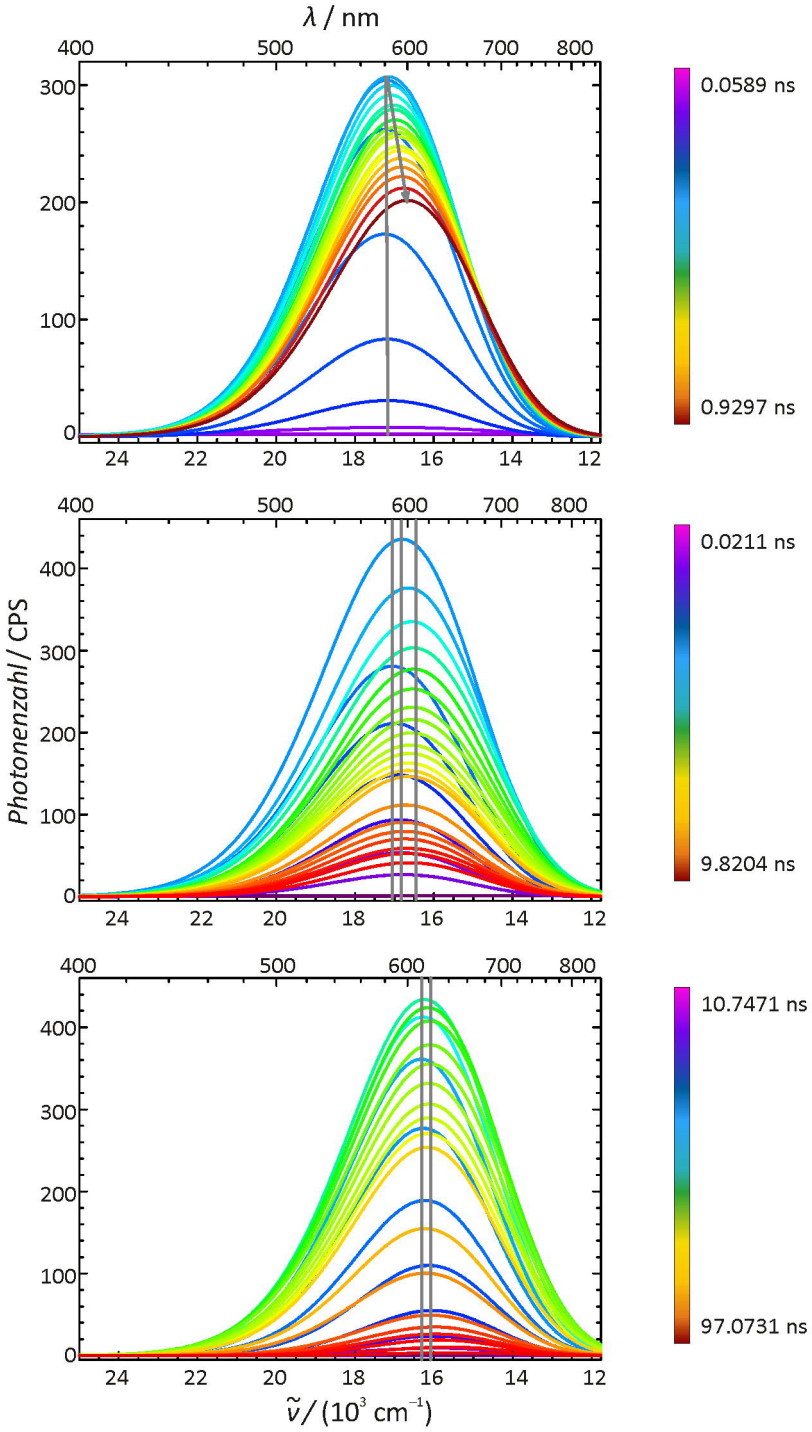


Abbildung A6: Dynamische Stokesverschiebung der angepassten Fluoreszenzbande von 6MQz in [C_2mim][DCA].

Zur Auswertung der Daten werden die Messdaten zu einer Kurve zusammen gesetzt. Zur Berechnung der Fluoreszenzlebensdauern werden jeweils die Flächen unter den angepassten Fluoreszenzkurven berechnet. Dann werden alle Messreihen auf eine maximale Amplitude von „1“ normiert. Alle Kurven werden so verschoben, dass die Maxima bei x = 0 s liegen. Die gesamte Messkurve wird aus folgenden Zeitintervallen der Einzelmessungen zusammengesetzt:

Tabelle A2: Zeitintervalle der Einzelmessungen zur Darstellung der Fluoreszenzabklingkurve.

Einzelexperiment	Zeitintervall / ns
1 ns	(-0.2) – 0.30
10 ns	0.30 – 9.42
100 ns	9.42 – 40

A4.2 Der Rote-Kanten-Effekt

Position des Emissionsmaximums von reinen Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge

Das Emissionsmaximum reiner Ionischer Flüssigkeiten verschiebt sich in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

Tabelle A3: Emissionsmaxima von reinen ILs in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

λ_{Ex} / nm	λ_{Em} / nm			
	$[C_2mim][SCN]$	[THA][MS]	$[C_4mim][PF_6]$	$[C_2mim][DCA]$
270				407
280	430.6			
290	424.2			
295		389		
300	422.4	393	423	
305		395		
310	419.8	401	412	
315		403		
320	424.6	403	417	414
325		407		
330	426	411	422	
335		414		
340	431.4	417	427	
345		420		
350	434.6	425	433	426
355		428		
360	440	433	438	439
365		439		
370	444.2	445	440	
375		452		455
380	450.4	456	451	461
385		460		
390	460.8	463	461	
395		469		
400	466.8	474	477	
405		478		
410	480.6	482	481	
415		484		
420	492.2	486	489	479
425		491		
430	506.8	498	497	
435		505		
440	515.6	507	507	
445		514		
450	526.4	516	517	
455		517		
460	536.6	522	528	529
465		524		
470	544.4	527		
475		532		
480	551.2	535		
485		538		
490		540		

λ_{Ex} / nm	λ_{Em} / nm			
	$[C_2mim][SCN]$	[THA][MS]	$[C_4mim][PF_6]$	$[C_2mim][DCA]$
500		550		538
505		551		
510		552		
515		554		
520		562		
525		569		
530		575		

A4.3: Titrationsreihen von 6MQz in molekularen Lösungsmitteln

UV-vis- und Fluoreszenz-Spektrenreihen

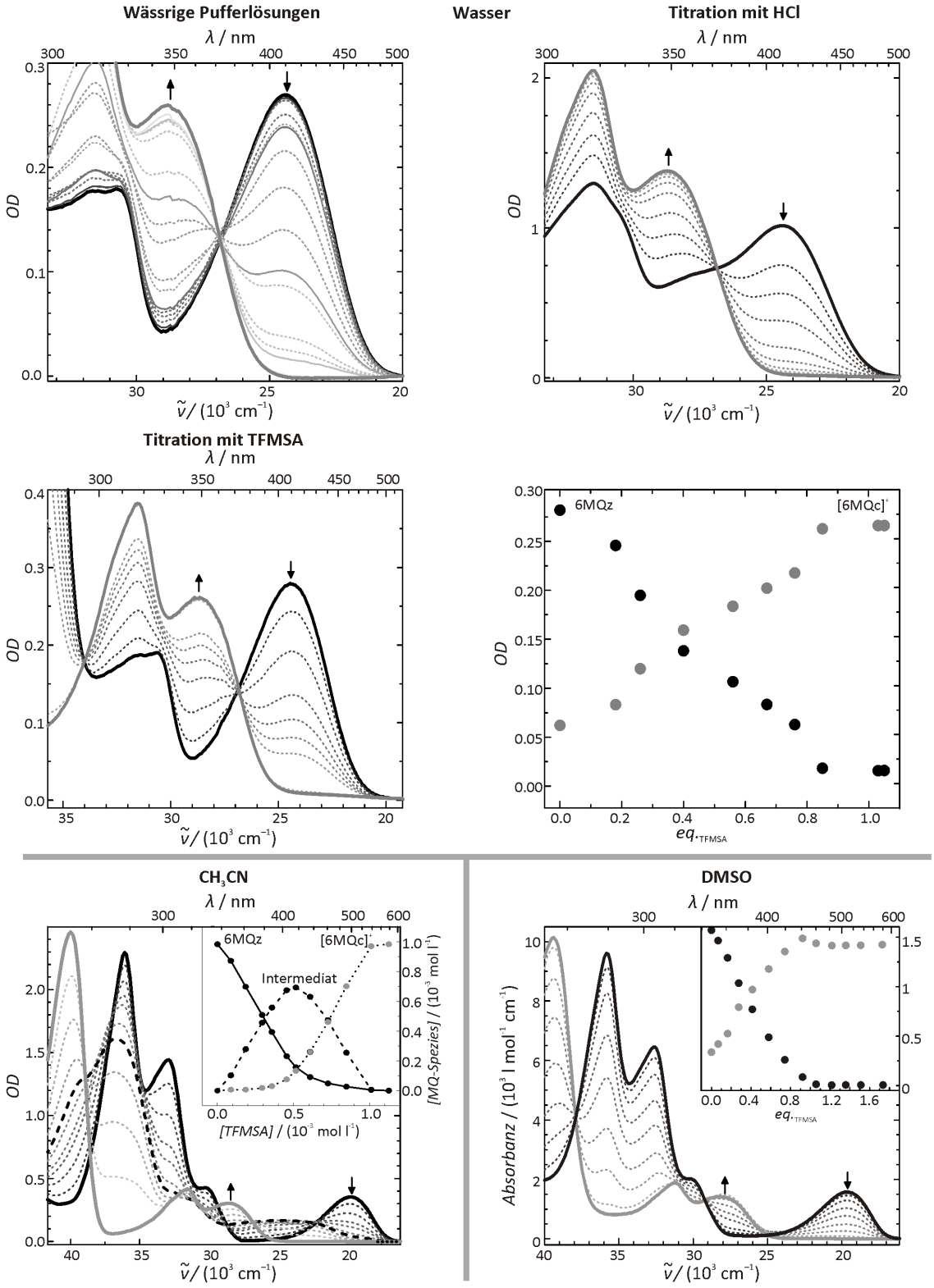


Abbildung A7: Säure-Base-Gleichgewicht von 6MQz in Wasser, Acetonitril und DMSO.

Fluoreszenzspektren in Acetonitril

Für die Titrationsreihe in Acetonitril werden zusätzlich zu den UV-vis-Absorptionsspektren auch die Fluoreszenzspektren in den Rechnungen berücksichtigt. Dazu werden die Fluoreszenzbanden zu jedem Punkt der Titration nach Anregung im 6MQz-Absorptionsmaximum (510 nm) und im $[6MQc]^+$-Maximum (360 nm) aufgezeichnet.

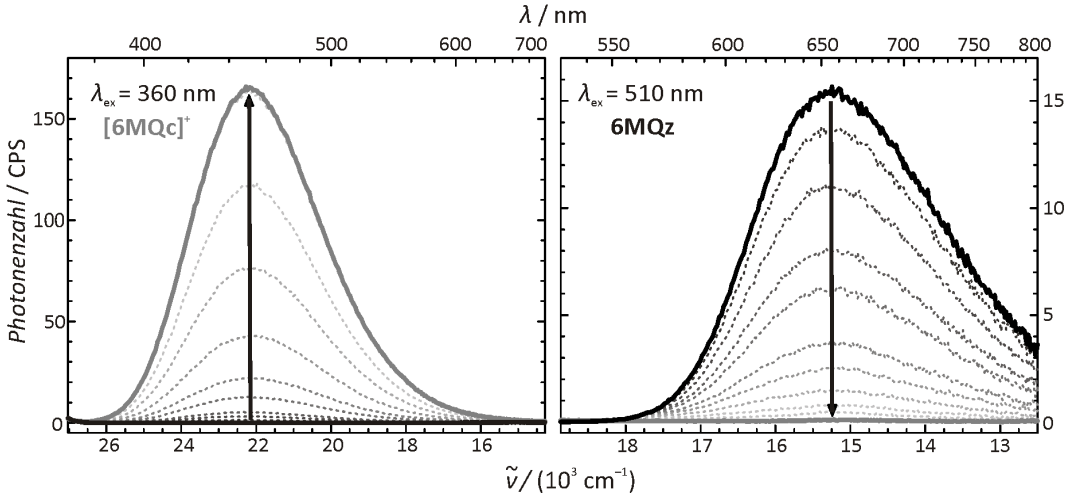


Abbildung A8: Fluoreszenzbanden von $[6MQc]^+$ (links) und 6MQz (rechts) in Acetonitril in Abhängigkeit von der Säurekonzentration.

Aus den Fluoreszenzintensitäten werden unter der Annahme, dass das erste Spektrum dem reinen 6MQz entspricht und das letzte vermessene Spektrum dem reinen $[6MQc]^+$, die Speziesanteile zu jedem Punkt der Titrationsreihe ermittelt. Die Fluoreszenzintensität der ersten Probe bei einer Anregungswellenlänge von 510 nm entspricht somit einem Speziesanteil von 6MQz von „1“. Für alle weiteren Punkte der Titrationsreihe wird die Abnahme der Fluoreszenzintensität ins Verhältnis mit dem Speziesanteil an 6MQz gesetzt. Die Speziesanteile von $[6MQc]^+$ werden analog nach optischer Anregung bei 360 nm bestimmt. Die Anteile des Intermediats ergeben sich schlussendlich aus der Differenz der Summe von 6MQz und $[6MQc]^+$ zum Gesamtmolenbruch von „1“.

MIR-Spektren der Titrationsreihe von 6MQz mit TfOH in DMSO

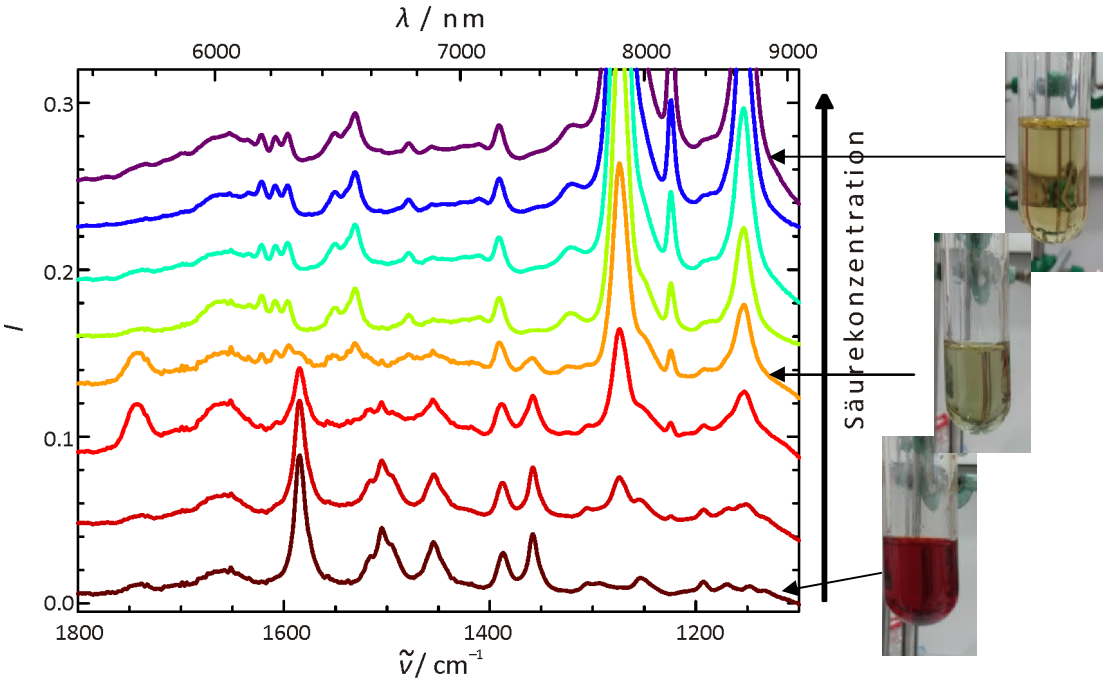


Abbildung A9: MIR Spektren der Säure-Base-Titrationsreihe von 6MQz mit TFOH in DMSO in einem Frequenzbereich zwischen 1100 – 1800 cm^{-1}.

Das Protonierungsgleichgewicht von 6MQz in DMSO wird mittels MIR-Spektroskopie vermessen. Dazu werden 8 x 1 ml einer gesättigten Farbstofflösung ($c_{MQz} \approx 20$ mmol l^{-1}) in DMSO (SIGMA ALDRICH, CAS 67-68-5, anhydrous > 99.9 %) hergestellt. Mit Hilfe einer Säurestammlösung werden Protonierungsgrade zwischen 0 und > 1 eq. Säure eingestellt. Die unterschiedlich starke Verdünnung wird durch Zugabe von reinem DMSO kompensiert.

Die MIR-Spektren werden an einem FTIR-Spektrometer des Typs VERTEX 80 der Firma BRUKER aufgenommen. Gemessen wird in Transmission mit einer Schichtdicke von 0.05 mm. Zur Detektion wird der empfindliche MCT-Detektor gewählt.

A4.4: Analytische Daten zu [6MQc][NTf_2]

Löslichkeit von [6MQc][NTf_2]

Tabelle A4: Löslichkeit von 6MQz und [6MQc][NTf_2] in THF, CH_3CN und [C_2mim][NTf_2].

Lösungsmittel	L_{6MQz} / g l^{-1}	$L_{[6MQc][NTf_2]}$ / g l^{-1}
Tetrahydrofuran	< 1.4	> 82
Acetonitril	2.2	> 126
[C_2mim][NTf_2]	< 1.6	19

Elementaranalyse von [6MQc][NTf_2]

Tabelle A5: Berechnete und gemessene atomare Zusammensetzung von [6MQc][NTf_2].

	C	H	N	S
Berechnet	32.73	2.29	6.36	14.56
Gemessen	32.828	2.663	6.416	14.067
	33.070	2.594	6.427	14.451

Brechungsindex

Der Brechungsindex wird mit einem temperierbaren Refraktometer (Totalreflexion) der Firma A. KRÜSS OPTRONIC GMBH gemessen. Bei 25 °C wird ein Brechungsindex von n_D^{25} = 1.5157 (±0.0004) und bei 30 °C ein Wert von n_D^{30} = 1.5149 (±0.0002) bestimmt.

DSC-Aufnahmen von [6MQc][NTf_2]

Das DSC-Spektrum des Reinstoffs wird ausgehend vom kristallinen Produkt in einem Temperaturbereich von -20 – 100 °C mit einer Heizrate von 2 K/min aufgezeichnet (schwarz). Der Prozess des Abkühlens (grau) wird mit einer Heizrate von -5 K/min vermessen. Die Rekristallisation aus der flüssigen Phase ist gehemmt, es bildet sich ein Glaszustand. Der Übergang von der flüssigen in die feste Phase ist daher zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei -44 °C wird ein Glasübergang detektiert.

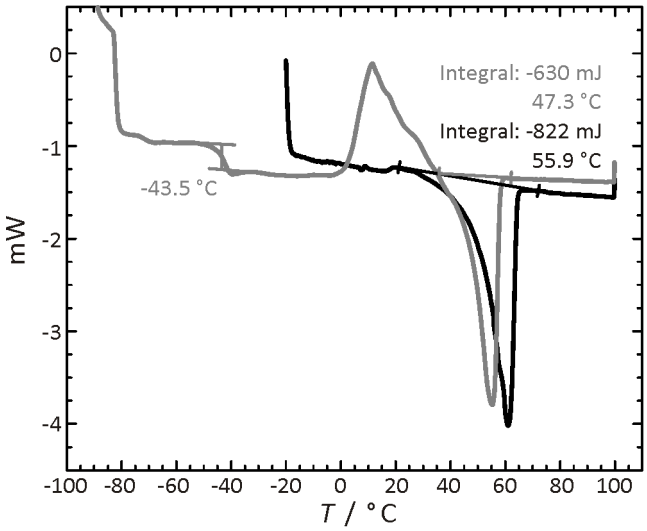
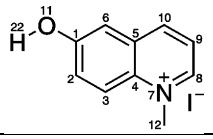
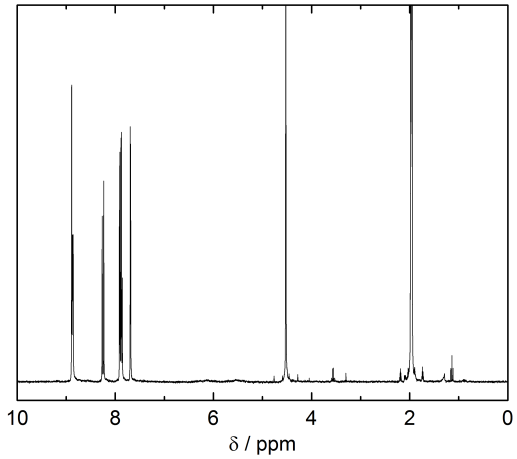
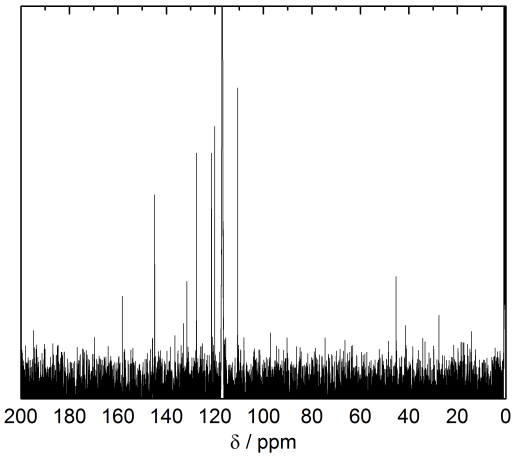
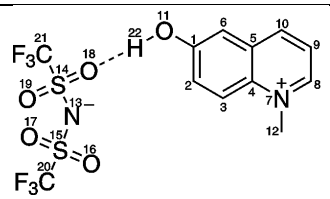
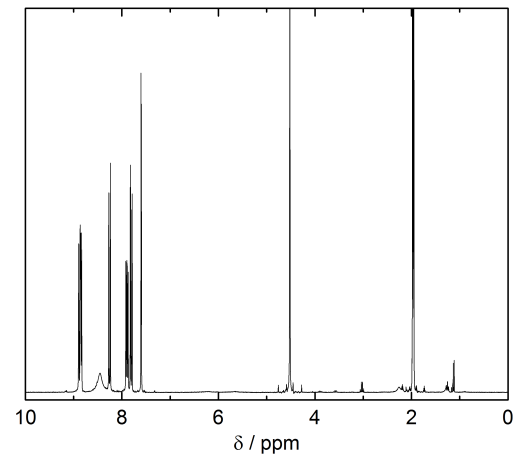
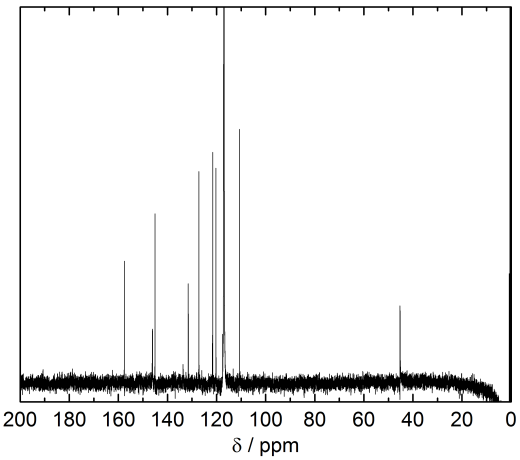


Abbildung A10: DSC-Aufnahmen von [6MQc][NTf_2] ausgehend vom kristallinen Feststoff (schwarz) und von der flüssigen Phase (grau).

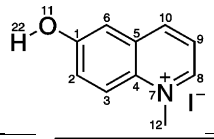
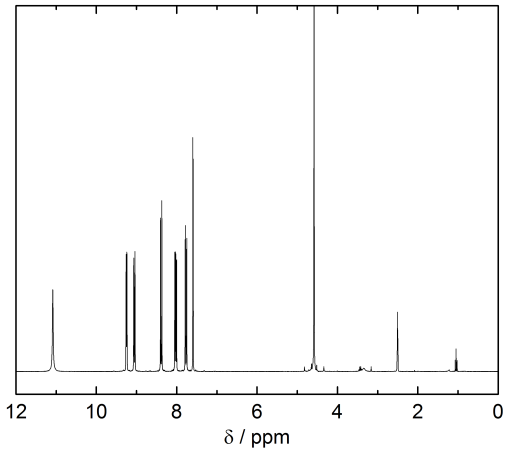
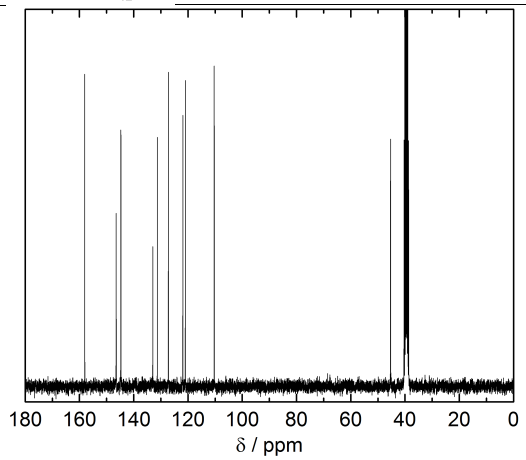
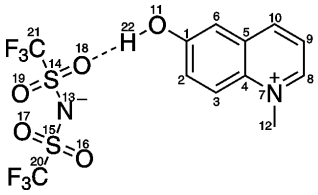
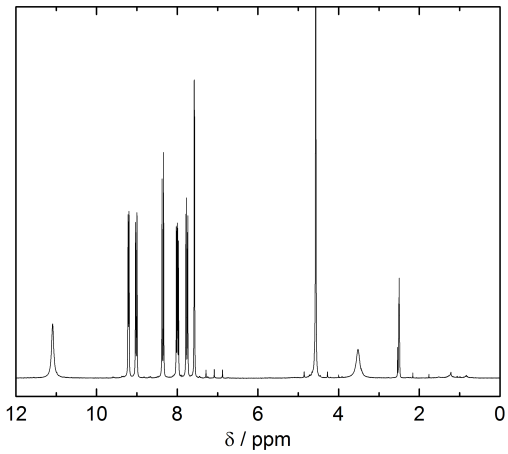
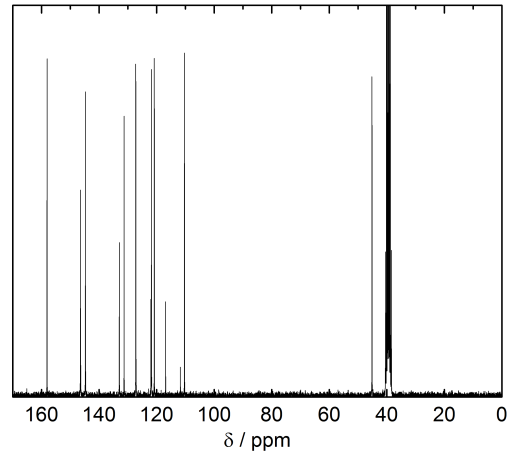
NMR-Spektren von [6MQc][I] und [6MQc][NTf_2] in Acetonitril

Tabelle A6: NMR-Analyse der Farbstoff-IL [6MQc][NTf_2] und des Intermediates [6MQc][I] in CD_3CN.

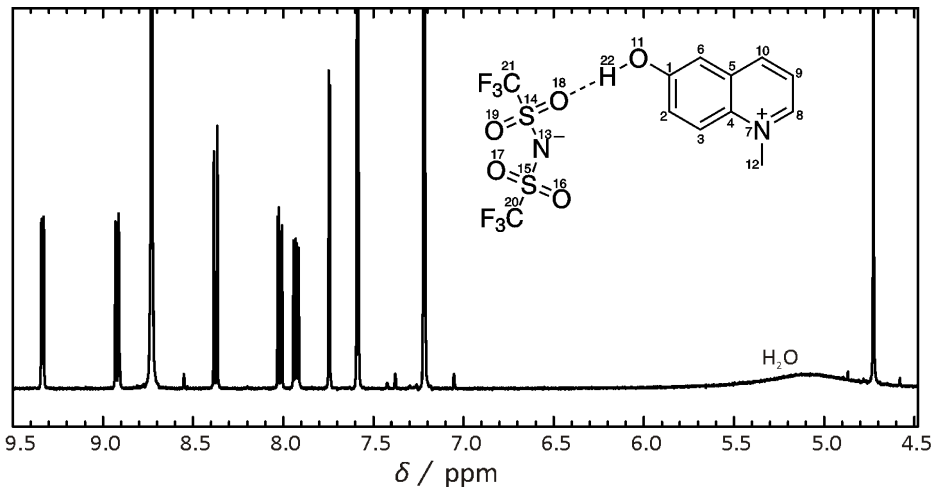
^{1}H-NMR CD_3CN, 300.13 MHz, CD_3CN = 1.94 ppm	^{13}C-NMR CD_3CN, 75.47 MHz, CD_3CN = 1.24 ppm
[6MQc][I] 	
	
δ [ppm] = 8.85 (m, 2H, Ar-H, 3-H, 8-H), 8.23 (d, 1H, J = 9.6 Hz, Ar-H, 10-H), 7.86 (m, 2H, Ar-H, 2-H, 9-H), 7.67 (d, 1H, J = 2.7 Hz, Ar-H, 6-H), 4.50 (s, 3H, CH_3, 12-H).	δ [ppm] = 159.5 (C1), 146.1 (C8), 134.3 (C10), 132.8 (C4), 128.8 (C9), 122.6 (C5), 121.3 (C3), 118.2 (C2), 111.9 (C6), 46.5 (C12).
[6MQc][NTf_2] 	
	
δ [ppm] = 8.85 (d, 1H, J = 8.7 Hz, Ar-H, 3-H), 8.82 (d, 1H, J = 5.7 Hz, Ar-H, 8-H), 8.43 (s, 1H, OH, 22-H), 8.23 (d, 1H, J = 9.6 Hz, Ar-H, 10-H), 7.87 (dd, 1H, J_1 = 8.6 Hz, J_2 = 5.7 Hz, Ar-H, 2-H), 7.78 (dd, 1H, J_1 = 9.6 Hz, J_2 = 2.7 Hz, Ar-H, 9-H), 7.57 (d, 1H, J = 2.7 Hz, Ar-H, 6-H), 4.49 (s, 3H, CH_3, 12-H).	δ [ppm] = 158.8 (C1), 147.4 (C8), 146.3 (C10), 132.8 (C4), 128.4 (C9), 122.8 (C5), 121.5 (C3), 118.3 (C2), 111.9 (C6), 46.5 (C12).

NMR-Spektren von [6MQc][I] und [6MQc][NTf_2] in DMSO

Tabelle A7: NMR-Analyse der Farbstoff-IL [6MQc][NTf_2] und des Intermediates [6MQc][I] in DMSO-d_6.

1H-NMR DMSO-d_6, 300.13 MHz, DMSO = 2.50 ppm	13C-NMR DMSO-d_6, 75.48 MHz, DMSO = 39.53 ppm
[6MQc][I] 	
	
δ [ppm] = 11.08 (s, 1H, OH, 22-H), 9.25 (d, 1H, J = 5.4 Hz, Ar-H, 8-H), 9.05 (d, 1H, J = 8.7 Hz, Ar-H, 3-H), 8.39 (d, 1H, J = 9.6 Hz, Ar-H, 10-H), 8.00 (dd, 1H, J_1 = 8.5 Hz, J_2 = 5.6 Hz, Ar-H, 2-H), 7.77 (dd, 1H, J_1 = 9.5 Hz, J_2 = 2.9 Hz, Ar-H, 9-H), 7.59 (d, 1H, J = 2.6 Hz, Ar-H, 6-H), 4.58 (s, 3H, CH_3, 12-H).	δ [ppm] = 158.0 (C1), 146.5 (C8), 144.7 (C10), 133.0 (C4), 131.3 (C9), 127.2 (C5), 121.9 (C3), 121.0 (C2), 110.3 (C6), 45.3 (C12).
DMSO-d_6, 250.13 MHz, DMSO = 2.50 ppm	DMSO-d_6, 62.90 MHz, DMSO = 39.43 ppm
[6MQc][NTf_2] 	
	
δ [ppm] = 11.09 (s, 1H, OH, 22-H), 9.21 (d, 1H, J = 5.5 Hz, Ar-H, 8-H), 9.02 (d, 1H, J = 8.5 Hz, Ar-H, 3-H), 8.36 (d, 1H, J = 9.5 Hz, Ar-H, 10-H), 8.00 (dd, 1H, J_1 = 8.5 Hz, J_2 = 5.7 Hz, Ar-H, 2-H), 7.76 (dd, 1H, J_1 = 9.5 Hz, J_2 = 2.7 Hz, Ar-H, 9-H), 7.58 (d, 1H, J = 2.7 Hz, Ar-H, 6-H), 4.57 (s, 3H, CH_3, 12-H).	δ [ppm] = 158.0 (C1), 146.4 (C8), 144.7 (C10), 132.9 (C4), 131.3 (C9), 127.2 (C5), 121.8 (C3), 120.8 (C2), 110.3 (C6), 45.1 (C12).

^{1}H-NMR von [6MQc][NTf$_2$] in Pyridin



^{1}H-NMR (Pyridin-d$_5$, 500.13 MHz, Pyridin = 8.731, 7.587, 7.218 ppm): δ [ppm] = 9.33 (d, 1H, J = 5.7 Hz, Ar-H, 8-H), 8.92 (d, 1H, J = 8.4 Hz, Ar-H, 3-H), 8.37 (d, 1H, J = 9.5 Hz, Ar-H, 10-H), 8.02 (dd, 1H, J_1 = 9.5 Hz, J_2 = 2.7 Hz, Ar-H, 9-H), 7.93 (dd, 1H, J_1 = 8.5 Hz, J_2 = 5.7 Hz, Ar-H, 2-H), 7.74 (d, 1H, J = 2.7 Hz, Ar-H, 6-H), 4.73 (s, 3H, CH_3, 12-H).

Abbildung A11: ^{1}H-NMR von [6MQc][NTf$_2$] in Pyridin-d$_5$.

Kristallographische Details zu [6MQc][NTf_2].

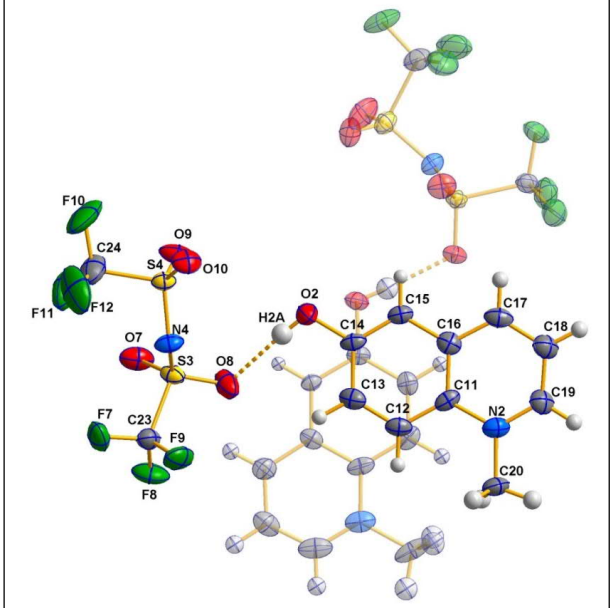
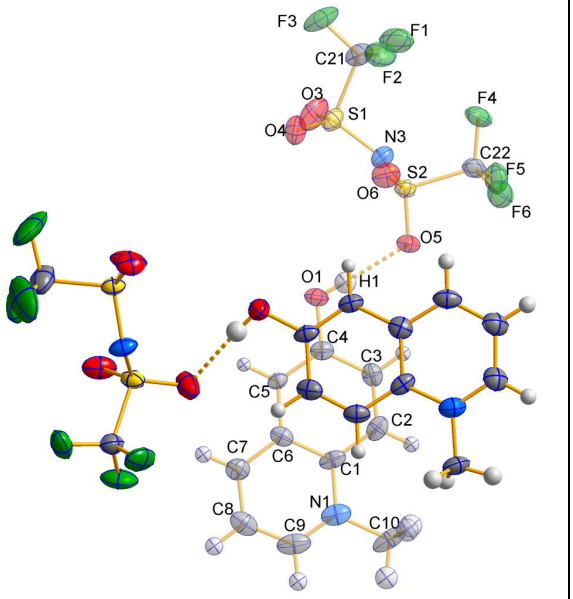
Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wird bei Raumtemperatur ein [6MQc][NTf_2]-Kristall in FOMBLIN YR-1800 Perfluorether (Alfa Aesar) präpariert. Die Probe wird während der Messung auf 123(2) K abgekühlt. Die Messdaten werden mit einem BRUKER KAPPA APEX II Diffraktometer aufgezeichnet, welches Mo K_α Strahlung (λ = 0.71073) verwendet. Die zugrundeliegenden Strukturen werden mit direkten Methoden(SHELXS-2013)[173,174] ermittelt und mittels full-matrix least squares Methoden (SHELXL-2013)[173,174] optimiert. Weiterhin finden semiempirische Absorptionskorrekturen (SADABS)[175] Anwendung. Alle Atome, ausgenommen Wasserstoff, werden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome (außer H1 und H2a) werden an berechneten Positionen platziert.

Tabelle A8: Kristallographische Kenngrößen zur Röntgenstruktur von [6MQc][NTf_2].

Molmasse [g mol^{-1}]	440.34		
Raumgruppe	P -1	Kristallsystem	Triklin
a [Å]	8.8615(5)	α [°]	95.521(3)
b [Å]	13.6698(8)	β [°]	100.956(4)
c [Å]	14.126(1)	γ [°]	90.555(3)
V [$Å^3$]	1671.5(2)	F(000)	888
Z	2	R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0463
$\rho_{calc.}$ [g cm^{-3}]	1.750	wR_2 (F^2)	0.1133
μ [mm^{-1}]	0.411	GooF	1.020
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	Parameter	497
T [K]	123(2)	CCDC #	1540096
Gemessene Reflexe	31870	Unabhängige Reflexe	6456
Reflexe mit I > 2σ(I)	4324	$R_{int.}$	0.0512

Hauptstrukturmerkmal der Kristallstruktur sind Ionenpaare. Die Ionenpaare ordnen sich so an, dass die Farbstoffringe übereinander gestapelt sind. Die Energie des Systems kann somit durch Dispersionswechselwirkungen minimiert werden. Die Chinolon-Ringe sind aufgrund des sterischen Anspruchs der Anionen nicht vollständig plan angeordnet, sondern um einen Winkel von 5.64° gegeneinander verdrillt. Dies bedingt weiterhin minimale Änderungen in den molekularen Bindungslängen, was aus den folgenden 2 Abbildungen deutlich wird. Gezeigt sind zwei Kation-Anion-Paare (IP-1 und IP-2), welche in der Kristallstruktur übereinander angeordnet sind. Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle A9: Thermische Ellipsoide (50 %) zweier Kation-Anion-Paare aus der molekularen Struktur der Ionischen Flüssigkeit [6MQc][NTf_2] und zugehörige Bindungslängen [Å] und -+winkel [°].

IP-1	IP-2
	

IP-1	d [Å]	IP-1	∠[°]	IP-2	d [Å]	IP-2	∠[°]
O_2 O_8	2.800	O_5 O_1 C_4	113.4	O_1 O_5	2.743	C_2 C_1 N_1	121.4
O_2 C_{14}	1.357	O_1 C_4 C_3	121.7	O_1 C_4	1.357	C_1 N_1 C_{10}	118.2
C_{14} C_{15}	1.361	O_1 C_4 C_5	118.2	C_4 C_3	1.412	C_1 N_1 C_9	121.1
C_{15} C_{16}	1.410	C_4 C_3 C_2	121.0	C_3 C_2	1.360	N_1 C_9 C_8	122.9
C_{16} C_{11}	1.430	C_3 C_2 C_1	119.6	C_2 C_1	1.388	C_9 C_8 C_7	118.7
C_{11} C_{12}	1.386	C_2 C_1 C_6	120.3	C_1 C_6	1.414	C_8 C_7 C_6	120.3
C_{12} C_{13}	1.352	C_1 C_6 C_5	118.9	C_6 C_5	1.407	C_7 C_6 C_1	118.6
C_{13} C_{14}	1.418	C_6 C_5 C_4	120.1	C_5 C_4	1.361	C_7 C_6 C_5	122.5
C_{11} N_2	1.395	O_1 O_5 S_2	118.4	C_1 N_1	1.392	N_3 S_1 O_3	107.8
C_{20} N_2	1.470	O_5 S_2 O_6	117.4	C_{10} N_1	1.488	N_3 S_1 O_4	115.5
C_{19} N_2	1.310	O_5 S_2 C_{22}	102.6	C_9 N_1	1.304	N_3 S_1 C_{21}	105.0
C_{19} C_{18}	1.381	O_5 S_2 N_3	109.5	C_9 C_8	1.366	O_4 S_1 O_3	118.4
C_{18} C_{17}	1.382	O_6 S_2 N_3	117.5	C_8 C_7	1.381	O_3 S_1 C_{21}	103.8
C_{17} C_{16}	1.392	S_2 C_{22} F_4	110.8	C_7 C_6	1.394	O_4 S_1 C_{21}	104.8
O_8 S_3	1.422	S_2 C_{22} F_5	111.7	O_5 S_2	1.435	S_1 C_{21} F_1	111.9
S_3 O_7	1.431	S_2 C_{22} F_6	108.9	S_2 O_6	1.419	S_1 C_{21} F_2	110.5
S_3 C_{23}	1.817	S_2 N_3 S_1	125.5	S_2 C_{22}	1.819	S_1 C_{21} F_3	110.0
S_3 N_4	1.579	O_8 O_2 C_{14}	107.6	S_2 N_3	2.567	C_{12} C_{11} N_2	122.3
C_{23} F_7	1.311	O_2 C_{14} C_{13}	120.2	C_{22} F_4	1.325	C_{11} N_2 C_{20}	118.8
C_{23} F_8	1.330	O_2 C_{14} C_{15}	119.0	C_{22} F_5	1.319	C_{11} N_2 C_{19}	121.5
C_{23} F_9	1.319	C_{14} C_{13} C_{12}	120.6	C_{22} F_6	1.324	N_2 C_{19} C_{18}	123.2
N_4 S_4	1.558	C_{13} C_{12} C_{11}	120.1	N_3 S_1	1.572	C_{19} C_{18} C_{17}	117.9
S_4 O_9	1.422	C_{12} C_{11} C_{16}	120.2	S_1 O_3	1.423	C_{18} C_{17} C_{16}	121.0
S_4 O_{10}	1.424	C_{11} C_{16} C_{15}	118.6	S_1 O_4	1.426	C_{17} C_{16} C_{11}	118.9
S_4 C_{24}	1.800	C_{16} C_{15} C_{14}	119.6	S_1 C_{21}	1.813	C_{17} C_{16} C_{15}	122.5

IP-1	d [Å]	IP-1	∠ [°]	IP-2	d [Å]	IP-2	∠ [°]
$C_{24}F_{10}$	1.332	$O_2O_8S_3$	119.7	$C_{21}F_1$	1.313	$N_4S_4O_9$	114.4
$C_{24}F_{11}$	1.325	$O_8S_3O_7$	117.5	$C_{21}F_2$	1.344	$N_4S_4O_{10}$	109.8
$C_{24}F_{12}$	1.308	$O_8S_3C_{23}$	104.5	$C_{21}F_3$	1.318	$N_4S_4C_{24}$	104.6
		$O_8S_3N_4$	110.8			$O_{10}S_4O_9$	117.6
		$O_7S_3N_4$	117.2			$O_9S_4C_{24}$	105.3
		$S_3C_{23}F_7$	111.7			$O_{10}S_4C_{24}$	103.6
		$S_3C_{23}F_8$	108.2			$S_4C_{24}F_{10}$	108.7
		$S_3C_{23}F_9$	111.6			$S_4C_{24}F_{11}$	111.8
		$S_3N_4S_4$	122.0			$S_4C_{24}F_{12}$	111.3

A4.5: Spektroskopische Analyse von [6MQc][NTf_2]

Verfahren zur Bestimmung der Quantenausbeute von [6MQc][NTf_2][110,176]

Zur Klassifizierung von [6MQc][NTf_2] als Fluoreszenzsonde wird die Quantenausbeute des Farbstoffs als Reinstoff und in Acetonitril gemessen. Dazu wird der externe Standard Chininsulfat-Monohydrat (QS) in 0.5 mol l^{-1} H_2SO_4 verwendet. Es werden Proben des Standards und der Farbstoff-IL mit einer optischen Dichte zwischen 0.4 – 0.5 OD hergestellt. Für die Lösungen wird eine Küvette mit 1 mm Schichtdicke verwendet. Die optische Dichte wird über die entsprechende Konzentration eingestellt. Für den Reinstoff ist die Konzentration vorgegeben und die optische Dichte muss über die Regulation der Schichtdicke erreicht werden. Dazu wird der Feststoff zwischen zwei Substrate gepresst. Durch Erwärmen der Probe kann die Schichtdicke so weit reduziert werden, dass ein dünner Film gebildet wird, welcher bei λ = 350 nm eine optische Dichte von 0.43 OD aufweist.

Von allen Proben werden die UV-vis-Absorptionsspektren in einem Wellenlängenbereich von 190 –1 100 nm und die Emissionsbanden bei fünf ausgewählten Anregungswellenlängen zwischen 340 –360 nm aufgezeichnet. Die Quantenausbeute wird nach folgender Formel ermittelt:

$$\Phi_{MQ} = \frac{F_{MQ} f_{QS}\, n_{MQ}^2}{F_{QS} f_{MQ}\, n_{QS}^2} \Phi_{QS} \qquad \text{(Gl. 5.21)}$$

Φ beschreibt die Quantenausbeute (Φ_{QS} = 0.546), F ist die integrierte Fluoreszenzintensität (die Fläche unter der Emissionsbande), f entspricht dem Anteil des Lichtes, welcher absorbiert wird ($f_x = 1\text{-}10^{-Ax}$, A = Absorbanz bei der Anregungswellenlänge) und wird als Absorptionsfaktor bezeichnet und n ist der Brechungsindex gemessen bei der Wellenlänge der Natrium-D-Linie bei 25 °C (n_D^{25}(MQ) = 1.5157 / n_D^{25}(CH_3CN) = 1.344 / n_D^{25}(QS) = 1.33).

Tabelle A10: Berechnung der Quantenausbeute.

λ_{Ex}[nm]	f_{QS}	f_{MQ}	F_{QS}	F_{MQ}	Φ_{MQ} [169]
340	0.10018	0.09026	2.589 10^7	3.065 10^7	59.47
345	0.10631	0.09460	2.807 10^7	3.374 10^7	59.64
350	0.11171	0.09464	2.888 10^7	3.574 10^7	58.46
355	0.11135	0.08857	2.809 10^7	3.610 10^7	56.99
360	0.10531	0.07585	2.541 10^7	3.473 10^7	54.90

In Acetonitril wird eine Quantenausbeute von 58 % (± 5 %) gemessen. In der reinen Farbstoff-IL kommt es aufgrund der hohen Teilchendichte zu Fluoreszenzauslöschung. Die gemessene Quantenausbeute beträgt weniger als 1 %.

Absorptionsspektren von [6MQc][NTf_2] in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

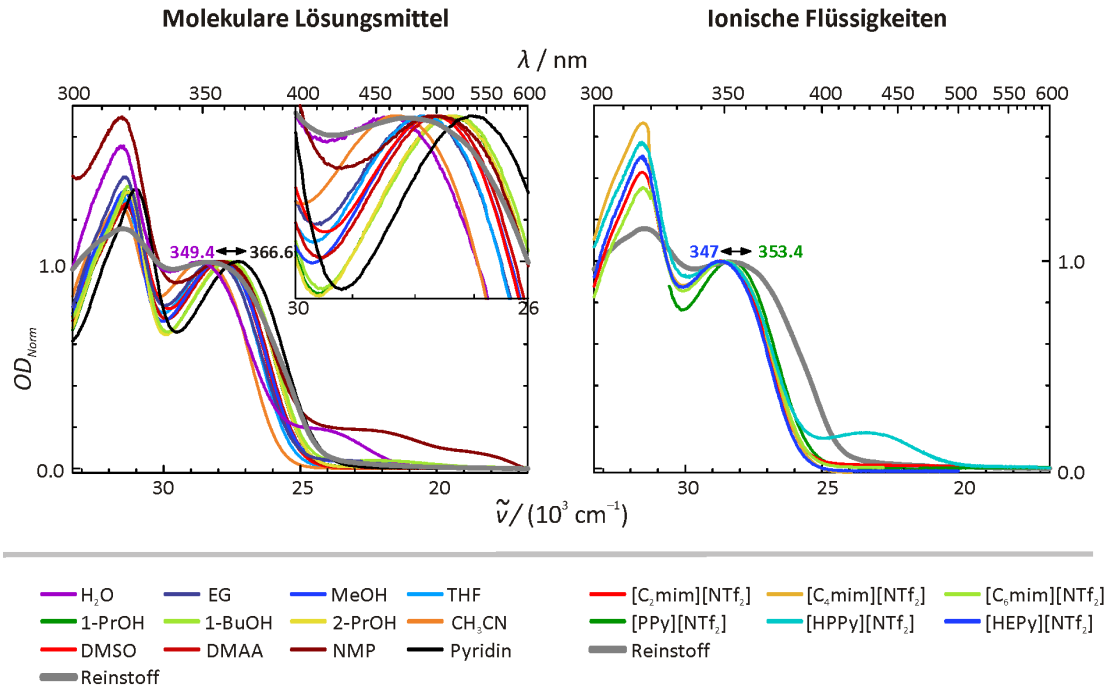


Abbildung A12: Absorptionsspektren der Farbstoff-IL in molekularen Lösungsmitteln (links) und Ionischen Flüssigkeiten (rechts).

Emissionsspektren von [6MQc][NTf_2] in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

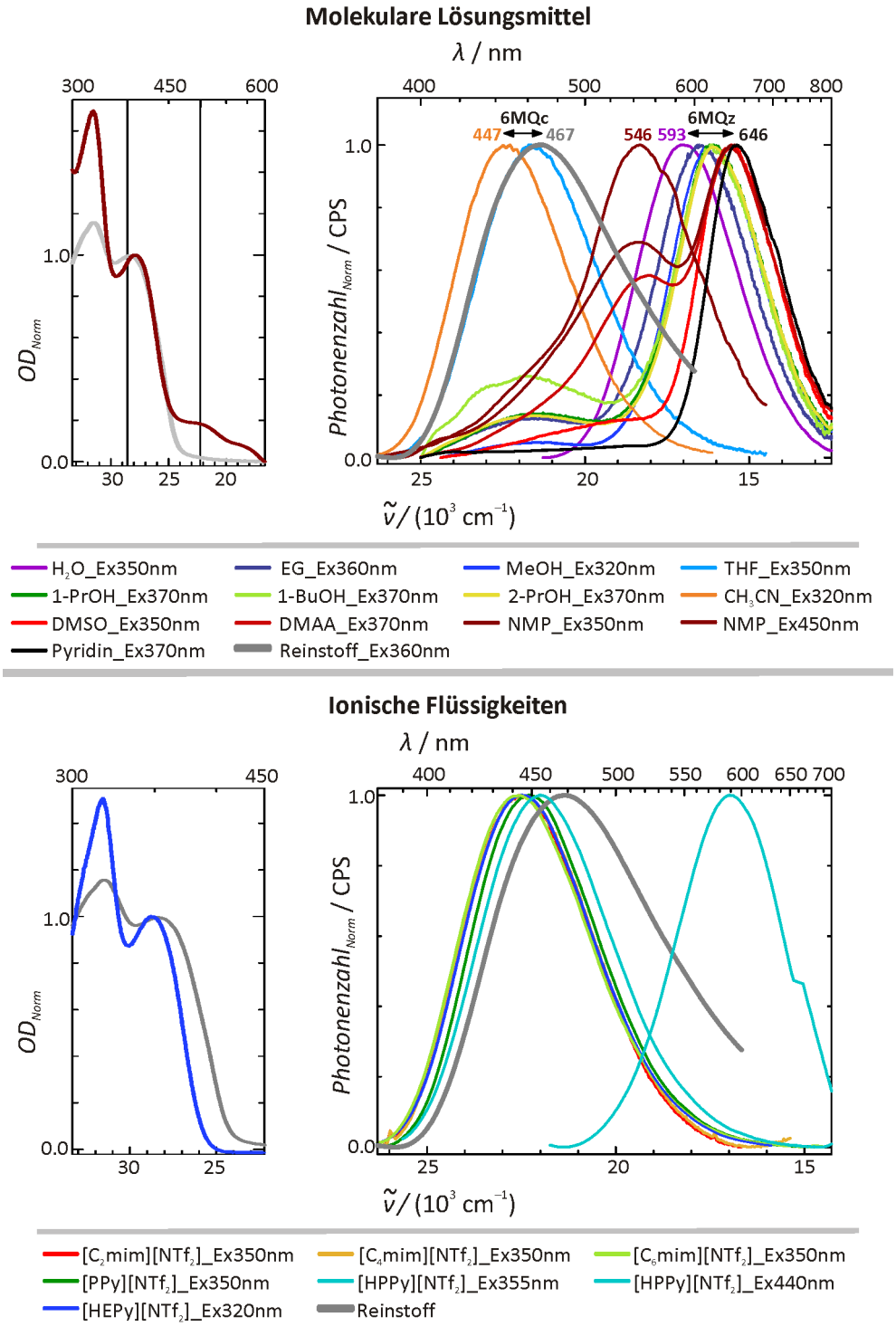


Abbildung A13: Fluoreszenzspektren von [6MQc][NTf_2] in molekularen Lösungsmitteln (oben) und Ionischen Flüssigkeiten (unten).

Temperaturreihe der Absorption von 6MQz und [6MQc][NTf_2] in [PPy][NTf_2] und [HPPy][NTf_2]

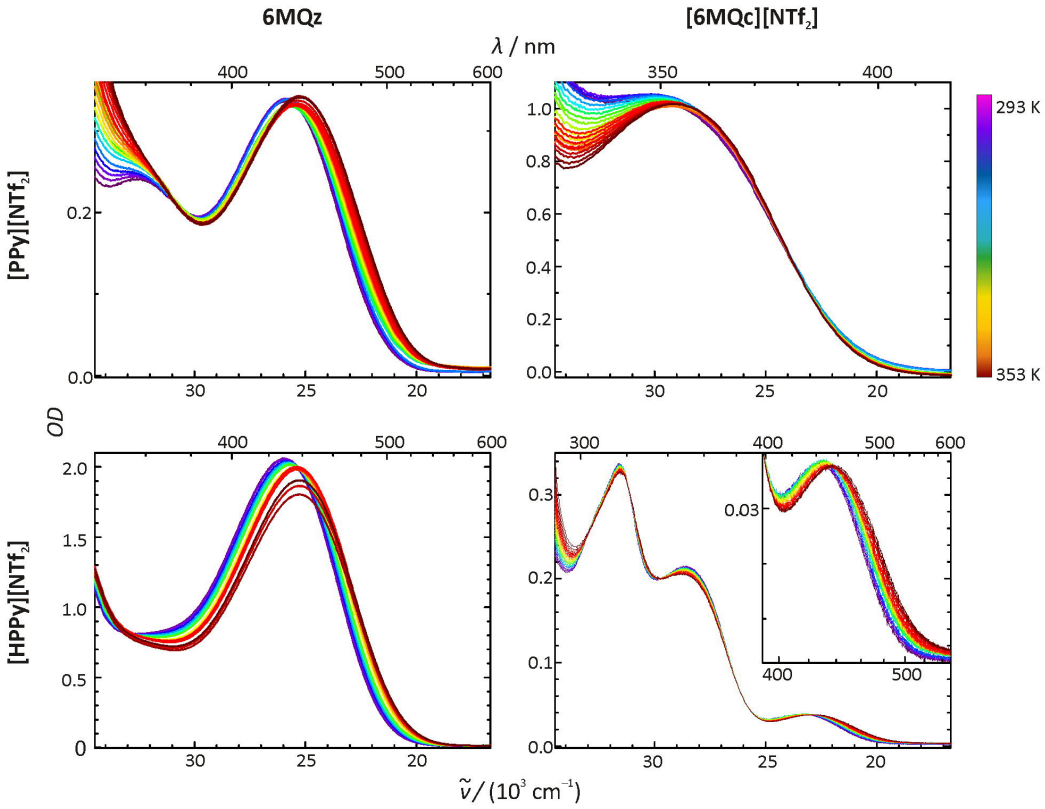


Abbildung A14: Temperaturabhängige Verschiebung des Absorptionsmaximums von 6MQz und [6MQc][NTf_2] in den Ionischen Flüssigkeiten [PPy][NTf_2] und [HPPy][NTf_2].

Literaturverzeichnis

[1] J. Yang, A. Gong , Y. Li, Z. Liu, T. Fang, R. Jiang, H. Sun, L. Qiu Fluid Phase Eq. 2016, 429, 113.

[2] J.L. Edwards, D.P. Johnson J. Res. of the National Bureau of Standards -C. Engineering and Instrumentation 1968, 72C, 27.

[3] I. B. Durowoju, K. S. Bhandal , J. Hu , B. Carpick , M. Kirkitadze JOVE 2017, 121 e55262, 1.

[4] P.W. Atkins: Physikalische Chemie; 3. korrigierte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH: D-69496 Weinheim, 2001. a) 714-716, b) S. 557-567, c) S. 558, d) S. 535-538, e) S. 513.

[5] G. A. Perley Anal. Chem. 1949, 21, 559.

[6] L.W. Elder Jr. J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 3266.

[7] M.J. Kamlet, J.-L.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft J. Org. Chem. 1983, 48, 2877.

[8] C. Reichardt Chem. Rev. 1994, 94, 2319.

[9] J. Catalán J. Org. Chem. 1997, 62, 8231.

[10] K. Haav, J. Saame, A. Kütt, I. Leito Eur. J. Org. Chem. 2012, 2012, 2167.

[11] D. Himmel, S.K. Goll, I. Leito, I. Krossing Angew. Chem. 2010, 122, 7037.

[12] K. Kaupmees, N. Tolstoluzhsky, S. Raja, M. Rueping, I. Leito Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 11569

[13] L. M. Mihichuk, G.W. Driver, K.E. Johnson Chem. Phys. Chem. 2011, 12, 1622.

[14] K.A. Fletcher, I.A. Storey, A.E. Hendricks, Sh. Pandey, Si. Pandey Green Chem. 2001, 3, 210.

[15] S. Trivedi, S. Pandey, S.N. Baker, G.A. Baker, S. Pandey J. Phys. Chem. B 2012, 116, 1360.

[16] S. Spange, D. Keutel Liebigs Ann. Chem. 1992, 423.

[17] I. Bolz, C. May, S. Spange New. J. Chem. 2007, 31, 1568.

[18] I. Kahle, S. Spange J. Phys. Chem. C 2010, 114, 15448.

[19] N. Senda, A. Momotake, T. Arai Heterocycles 2010, 81, 2343.

[20] K. Hofmann, S. Brumm, C. Mende, K. Nagel, A. Seifert, I. Roth, D. Schaarschmidt, H. Lang, S. Spange New. J. Chem. 2012, 36, 1655.

[21] I.M. Kolthoff, S. Bruckenstein, M.K. Chantooni Jr. J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 3927.

[22] I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, S. Bhowmik J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 5430.

[23] S. Rondinini, P. Longhi, P.R. Mussini, T. Mussini Pure and Appl. Chem. 1987, 12, 1693.

[24] D.T. Taskiran, G.O. Urut, S. Ayata, S. Alp J. Fluoresc. 2017, 27, 521.

[25] M. A. Ab Rani, A. Brant, L. Crowhurst, A. Dolan, M. Lui, N. H. Hassan, J. P. Hallett, P. A. Hunt, H. Niedermeyer, J. M. Perez-Arlandis,; M. Schrems, T. W., R. Wilding Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 16831.

[26] E. Eckert, I. Leito, I. Kaljurand, A. Kütt, A. Klamt, M. Diedenhofen J. Comput. Chem. 2009, 5, 799.

[27] A. Trummal, L. Lipping, I. Kaljurand, I.A. Koppel, I. Leito J. Phys. Chem. A 2016, 120, 3663.

[28] R.D. Rogers, K.R. Seddon Science 2003, 302, 792.

[29] J.P. Hallett, T. Welton Chem. Rev. 2011, 111, 3508.

[30] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan Appl. Catal. A 2010, 373, 1.

[31] http://www.seilnacht.com/Lexikon/Indigo.htm vom 22.11.2017.

[32] P.A. Tipler, G. Mosca: Physik - Für Wissenschaftler und Ingenieure; 2. dt. Auflage, Elsevier GmbH, Spektrum Akademischer Verlag: München, 2004. a) S. 971, b) S. 993-995.

[33] V. Gutmann, E. Wychera Inorg. Nuc. Chem. Lett. 1966, 2, 257.

[34] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger Monatsh. Chem. 1975, 106, 1235.

[35] D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth Chem. Comm. 2006, 1905.

[36] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, D. Lemordant J. Phys. Chem. B 2008, 112, 13335.

[37] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, C. Le Floch, D. Lemordant J. Phys. Chem. B 2008, 112, 9406.

[38] C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts, B. Gilbert J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 5264.

[39] M. Ali, P. Dutta, S. Pandey J. Phys. Chem. B 2010, 114, 15042.

[40] C. Chiappe, C.S. Pomelli, S. Rajamani J. Phys. Chem. B 2011, 115, 9653.

[41] L. Crowhurst, P.R. Mawdsley, J.M. Perez-Arlandis, P.A. Salter, T. Welton Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 2790.

[42] K. Fumino, T. Peppel, M. Geppert-Rybczyńska, D.H. Zaitsau, J.K. Lehmann, S.P. Verevkin, M. Köckerling, R. Ludwig Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 14064.

[43] R. Kore, R. Srivastava Tetrahedron Letters 2012, 53, 3245.

[44] R. Lungwitz, M. Friedrich, W. Linert, S. Spange New. J. Chem. 2008, 32, 1493.

[45] Y. Marcus Series in Solution Chemistry; Wiley, 1998; Vol. 4.

[46] T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek, M. Köckerling, R. Ludwig Angew. Chem. 2011, 123, 6791

[47] C. Reichardt Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979, 18, 98.

[48] S. Trivedi, N.I. Malek, K. Behera, S. Pandey J. Phys. Chem. B 2010, 114, 8118.

[49] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann Liebigs Ann. d. Chem. 1963, 661, 1.

[50] C. Reichardt, S. Asharin-Fard, A. Blum, M. Eschner, A.-M. Mehranpour, P. Milart, T. Niem, G. Schäfer, M. Wilk Pure & Appl. Chem. 1993, 65, 2593.

[51] M.J. Kamlet, R.W. Taft J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 377.

[52] M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6027.

[53] J.N. Brønsted Chem. Rev. 1928, 5, 232.

[54] J.N. Brønsted Recl. Trav. Chim. Pay-Bas 1923, 42, 718.

[55] T.M. Lowry Chem. Rev. 1927, 4, 231.

[56] X.-X. Zhang, M. Liang, N.P. Ernsting, M. Maroncelli J. Phys. Chem. B 2013, 117, 4291.

[57] V.W.-W. Yam, J.K.-W. Lee, C.C. Ko, N. Zhu J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 912.

[58] R.E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J.S. Wilkes J. Organomet. Chem. 2005, 690, 2536.

[59] A.J. Boydston, C.S. Pecinovsky, S.T. Chao, C.W. Bielawski J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 14550.

[60] S. Tang, A. Babai, A.V. Mudring Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 7631.

[61] A. Branco, L.C. Branco, F. Pina Chem. Commun. 2011, 47, 2300.

[62] L.C. Branco, F. Pina Chem. Commun. 2009, 6204.

[63] H. Mehdi, K. Binnemans, K.V. Hecke, L.V. Meervelt, P. Nockemann Chem. Commun. 2009, 46, 234.

[64] Z. Chen, S. Zhang, X. Qi, S. Liu, Q. Zhang, Y. Deng J. Mater. Chem. 2011, 21, 8979.

[65] A. Kavanagh, R. Byrne, D. Diamond, A. Radu Analyst 2011, 136, 348.

[66] K.Y. Yung, A.J. Schadock-Hewitt, N.P. Hunter, F.V. Bright, G.A. Baker Chem. Commun. 2011, 47, 4775.

[67] Q. Zhang, S. Zhang, S. Liu, X. Ma, L. Lu, Y. Deng Analyst 2011, 136, 1302.

[68] Y. Matsubara, D. C. Grills, Y. Koide ACS Omega 2016, 1393.

[69] D. Himmel, S. K. Goll, F. Scholz, V. Radtke, I. Leito, I. Krossing Chem. Phys. Chem. 2015, 16, 1428.

[70] C. Reichardt Green Chem. 2005, 7, 339.

[71] D. Kumar, K.R. Justin Thomas J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 2011, 218, 162.

[72] H. Salari, M. Khodadadi-Moghaddam, A. Reza Harifi-Mood, M.R. Reza Gholami J. Phys. Chem. B 2010, 114, 9586.

[73] K. Schreiter, S. Spange J. Phys. Org. Chem. 2008, 21, 242.

[74] K.A. Fletcher, S.N. Baker, G.A. Baker, S. Pandey New. J. Chem. 2003, 27, 1706.

[75] P.K. Mandal, A. Samanta J. Phys. Chem. B 2005, 109, 15172.

[76] R. Lungwitz, S. Spange New. J. Chem. 2008, 32, 392.

[77] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch Tetrahedron Letters 2002, 43, 4657.

[78] P. Barczyński, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak, M. Szafran J. Mol. Struc. 2010, 976, 87.

[79] A.H. Sidarai, V.R. Desai, S.M. Hunagund, M. Basanagouda, J.S.. Kadadevarmath J. Fluoresc. 2017, 27, 2223.

[80] H. Singh, A. Singh, J.M. Khurana J. Mol. Struct. 2017, 1147, 725.

[81] M.R. Shreykar, N. Sekar J. Lumin. 2017, 192, 343.

[82] P.D. Zoon, A.M. Brouwer Photochem. Photobiol. Sci. 2009, 8, 345.

[83] L. Giordano, V.V. Shvadchak, J.A. Fauerbach, E.A. Jares-Erijman, T.M. Jovin J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 1011.

[84] C. Allolio, M. Sajadi, N.P. Ernsting, D. Sebastiani Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 1813.

[85] E. Heid, S. Harringer, C. Schröder J. Chem. Phys. 2016, 145, 164506.

[86] M. Sajadi, F. Berndt, C. Richter, M. Gerecke, R. Mahrwald, N.P. Ernsting J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 1845.

[87] A.K. Dutta, K. Kamada, K. Ohta J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 1996, 93, 57.

[88] N.Ghoneim Spectrochim. Acta A 2000, 56, 1003.

[89] J.L. Pérez Lustres, N.P. Ernsting Angew. Chem. 2005, 44, 5635.

[90] J.L. Pérez Lustres, F. Rodriguez-Prieto, M. Mosquera, T.A. Senyushkina, N.P. Ernsting, S.A. Kovalenko J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 5408.

[91] A. Petrone, J. Cerezo, F.J. Avila Ferrer, G. Donati, R. Improta, N. Rega, F. Santoro J. Phys. Chem. A 2015, 119, 5426.

[92] M.G. Kuzmin, I.V. Soboleva, V.L. Ivanov, E.-A. Gould, D. Huppert, K.M. Solntsev J. Phys. Chem. B 2015, 119, 2444.

[93] E.-A. Gould, A.V. Popov, L.M. Tolbert, I. Presiado, Y. Erez, D. Huppert, K.M. Solntsev Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14, 8964.

[94] A. Petrone, G. Donati, P. Caruso, N. Rega J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 14866.

[95] A. Dallmann, M. Pfaffe, C. Mügge, R. Mahrwald, S.A. Kovalenko, N.P. Ernsting J. Phys. Chem. B 2009, 113, 15619.

[96] F. Berndt, M. Sajadi, N.P.Ernsting, R. Mahrwald Carbohydrate Research 2011, 346, 2960.

[97] M. Sajadi, Y. Ajaj, I. Ioffe, H. Weingärtner, N.P. Ernsting Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 454.

[98] G.Y. Lesher, E.J. Froelich, M.D. Gruett, J.H. Bailey, R.P. Brundage Communication to the Editor 1962, 1063.

[99] K.J. Aldred, R.J. Kerns, N. Osheroff Biochemistry 2014, 1565.

[100] P. Wang, J. Du, H. Liu, G. Bi, G. Zhang Analyst 2016, 141, 1483.

[101] E. Bardez, A. Fedorov, M.N. Berberan-Santos, J.M.G. Martinho J. Phys. Chem. A 1999, 103, 4131.

[102] E. Bardez, A. Chatelain, B. Larrey, B. Valeur J. Phys. Chem. 1994, 98, 2357.

[103] T.G. Kim, M.R. Topp J. Phys. Chem. A 2004, 108, 10060.

[104] O. Poizat, E. Bardez, G. Buntinx, V. Alain J. Phys. Chem. A 2004, 108, 1873.

[105] P. Walden Bull. Acad. Sci. St. Petersburg 1914, 405.

[106] D.A. McQuarrie, J.D. Simon: Physical Chemistry - a molecular approach; University Science Books Sausalito: California, 1997. a) S. 511-514, b) S. 496/497, c) S. 505, d) S. 602.

[107] J.F. Araneda, W.E. Piers, B. Heyne, M. Parvez, R. McDonald Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 12214.

[108] Horiba Scientific; FluoroMax - kompaktes Spektralfluorimeter: http://www.horiba.com/de/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/steady-state/fluoromax/fluoromax-series-524/, 2017.

[109] S.E. Braslavsky Pure and Appl. Chem. 2007, 79, 293.

[110] A.M. Brouwer Pure Appl. Chem. 2011, 83, 2213.

[111] M. Roth, Diplomarbeit, Physikalisch-Astronomische-Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena 2000.

[112] Hamamatsu Guide to Streak Cameras, https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/SHSS0006E_STREAK.pdf, 2017.

[113] H. Marciniak, S. Lochbrunner Chem. Phys. Lett. 2014, 609, 184.

[114] F.J. Knorr, J.M. Harris Anal. Chem. 1981, 53, 272.

[115] Y. Qiu, S. Myong Methods in Enzymology, Chapter 2, Single-Molecule Imaging With One Color Fluorescence; Vol 581, Elsevier Inc., 2016, S.33-51.

[116] C. Perez-Gonzalez, D. A. Lafontaine, J. C. Penedo Front. Chem. 2016, 33.

[117] E.M. Obeng, E.C. Dullah, M.K. Danquah, C. Budimana, C.M. Ongkudon Anal. Meth. 2016, 8, 5323.

[118] N. Agmon J. Phys. Chem. 1990, 94, 2959.

[119] D. Kim, S.-W. Park, Y. Shim, H. J. Kim, YJ. Jung J. Chem. Phys. 2016, 145, 044502

[120] P. Abbyad, W. Childs, X. Shi, S.G. Boxer PNAS 2007, 104 20189.

[121] P. Kumar Sahu, A. Ghosh, M. Sarkar J. Phys. Chem. B 2015, 119, 14221–14235.

[122] H. Günzler, H.-U. Gremlich: IR-Spektroskopie – eine Einführung; vierte vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003, a) S.56, b) S.58, c) S.124.

[123] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople J. Chem. Phys. 1980, 72, 650.

[124] P. Atkins, R. Friedman: Molecular Quantum Mechanics; Fourth edition, Oxford University Press Inc.: New York, 2005, S.316-320.

[125] A.D. Becke J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648.

[126] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr Phys. Rev. 1988, 37.

[127] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski , M. J. Frisch J. Phys. Chem. 1994, 98, 11623.

[128] J. Tirado-Rives, W.L. Jorgensen Chem. Theory Comput. 2008, 4, 297.

[129] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

[130] J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tuñon J. Comput. Chem. 1994, 15, 1127.

[131] S. Miertuš, J. Tomasi Chem. Phys. 1982, 65, 239.

[132] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi Chem. Phys. 1981, 55, 117.

[133] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104

[134] C. Allolio, D. Sebastiani Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 16395.

[135] Y. Marcus Chem. Soc. Rev. 1993, 409.

[136] S. Schmode, R. Ludwig Chem. Commun. 2017, 53, 10761.

[137] R.D. Howells, J.D. Mc Cown Chem. Rev. 1977, 77, 69.

[138] M. Kasha, H.R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi Pure and Appl. Chem. 1965, 371.

[139] C. Chiappe, D. Pieraccini J. Phys. Org. Chem. 2005, 18, 275.

[140] H.J. Bakoss, R.J. Ranson, R.M.G. Robert, A.R. Sadri Tetrahedron 1982, 38, 623.

[141] I.A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M.Mishima J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5114.

[142] R.J. Gillespie J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 5083.

[143] J.A. Campbell Allgemeine Chemie - Energetik, Dynamik und Struktur chemischer Systeme; Zweite, durchgesehene Auflage; VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1990.

[144] E. Riedel, 6. ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 2004, p 274 ff.

[145] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig Phys. Chem. Phys. 2006, 1944.

[146] G. Heimel, M. Daghofer, J. Gierschner, E. J. W. List, A.C. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J.-L.Brédas, E. Zojer J. Chem. Phys. 2005, 122, 054501.

[147] M. Rätsep, Z.-L. Cai, J.R. Reimers, A. Freiberg J. Chem. Phys. 2011, 134, 024506

[148] A. Samanta J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13704.

[149] A.P. Demchenko, A.S. Ladokhin Eur. Biophys. J. 1988, 369.

[150] A.P. Demchenko Luminescence 2002, 19.

[151] P.K. Mandal, M. Sarkar, A. Samanta J. Phys. Chem. 2004, 9048.

[152] S. Kumar Das, P. Kumar Sahu, M. Sarkar RCS Adv. 2014, 39184.

[153] D.M. AL-Aqmar, H.I. Abdelkader , M. T.H. Abou Kana J. Mol. Liq. 2017, 231, 370.

[154] S. Schmode, A. Petrosyan, F. Fennel, A. Villiniger, S. Lochbrunner, R. Ludwig Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 8564-8567. / Angew. Chem. 2017, 129, 8686.

[155] A. Rupp, N. Roznyatovskaya, H. Scherer, W. Beichel, P. Klose, C. Sturm, A. Hoffmann, J. Tübke, T. Koslowski, I. Krossing Chem. Eur. J. 2014, 20, 9794.

[156] I. Krossing, I. Raabe Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2066.

[157] P. Barczyński, A. Komasa, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak, Z. Dega-Szafran, M. Szafran J. Mol. Struct. 2010, 984, 326.

[158] P. Nockemann, K. Binnemans, B. Thijs, T. N. Parac-Vogt, K. Merz, A.-V. Mudring, P. C. Menon, R. N. Rajesh, G. Cordoyiannis, J. Thoen, J. Leys, C. Glorieux J. Phys. Chem. B 2009, 113, 1429.

[159] S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow, S. Grimme ChemPhysChem. 2011, 12, 3414.

[160] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.

[161] S. Grimme, A. Jansen Chem. Rev. 2016, 116, 5105.

[162] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople In Gaussian; Inc., Wallingford CT: 2004.

[163] C. R. Ashwoth, R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 18145.

[164] P. A. Hunt, C. R. Ashworth, R. P. Matthews Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 1257.

[165] E. Izgorodina, Z. L. Seeger, D. L. A. Scarborough, S. Y. S. Tan Chem. Rev.

[166] K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 40, 21903.

[167] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3830. / Angew. Chem. 2008, 120, 3890.

[168] T. Steiner Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 48. / Angew. Chem. 2002, 114, 50.

[169] Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU, N-Methyl-2-pyrrolidon ≥99,8 % für die Peptidsynthese; Roth: 07.12.2015 Überarbeitet am: 29.04.2016.

[170] Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU, Pyridin ROTIPURAN® ≥99,5 %, p.a., ACS; Roth: 18.11.2015.

[171] https://apps.webofknowledge.com 22.11.2017.

[172] L. Kyllönen, A. Parviainen, S. Deb, M. Lawoko, M. Gorlov, I Kilpeläinen, A. W. T. King Green Chem. 2013, 2374.

[173] G.M. Sheldrick Acta. Cryst. 2008, A64, 112.

[174] G.M. Sheldrick Acta. Cryst. 2015, C71, 3.

[175] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke J. Appl. Crystallogr. 2015, 48, 3.

[176] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger Nature Prot. 2013, 8, 1535.