

Einblicke in die Spinchemie durch Untersuchung des Magnetfeldeffektes in rigide gebundenen Radikationenpaaren



Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
David Mims

aus Mellrichstadt

Würzburg, 2022



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

08.06.2022

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Lambert

2. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Steiner

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Christoph Lambert

2. Prüfer: Prof. Dr. Ulrich Steiner

3. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

12.09.2022

Doktorurkunde ausgehändigt am

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2017 bis Mai 2022 am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Christoph Lambert

für die Vergabe des interessanten Themas, die stets offene Tür, die damit verbundenen Diskussionsrunden und für die resultierende intensive Betreuung dieser Dissertationsarbeit, die dennoch viele Freiheiten in der Bearbeitung zuließ.

Urheberrechts-Anmerkungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in den folgenden Journalen publiziert und werden mit Genehmigung (teilweise angepasst) wiedergegeben:

1. *Magnetic field effect in rigidly linked D-A dyads: Extreme on-resonance quantum coherence effect on charge recombination*, David Mims, Alexander Schmiedel, Marco Holzapfel, Nikita N. Lukzen, Christoph Lambert und Ulrich E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **2019**, 151, 244308, DOI: 10.1063/1.5131056
2. *Readout of spin quantum beats in a charge-separated radical pair by pump-push spectroscopy*, David Mims, Jonathan Herpich, Nikita N. Lukzen, Ulrich E. Steiner und Christoph Lambert, *Science* **2021**, 374, 1470 – 1474, DOI: 10.1126/science.abl4254.

Die folgenden Bachelorarbeiten (durchgeführt unter der Anleitung von *D. Mims* und *Prof. Dr. C. Lambert*) tragen ebenfalls zu dieser Arbeit bei:

1. *Synthese und Charakterisierung einer Donor-Photosensibilisator-Akzeptor-Verbindung mit substituiertem Perylendiimid zur Untersuchung von magnetfeldabhängigen Effekten*, Paul Mentzel, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
2. *Synthese und Charakterisierung einer Donor-Akzeptor-Dyade zur Untersuchung des Einflusses intramolekularer Rotation auf den Magnetfeldeffekt*, Jonathan Herpich, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	1
1.1	Spinchemie und Magnetfeldeffekt	4
1.1.1	Radikalpaarmechanismus.....	4
1.1.2	Kohärente und inkohärente Spinflip-Mechanismen	6
1.1.3	Niveau-Kreuzungs-Mechanismus.....	12
1.2	Aufbau der Donor-Akzeptor Dyaden und Triaden	15
1.2.1	Akzeptoren: Rylendiimide	17
1.2.2	Organische Brücken: <i>p</i> -Dimethoxybenzol und Tetramethyldihydroanthracen	20
1.2.3	Photosensibilisatoren: cyclometallierte Übergangsmetall-Komplexe	22
1.3	Kenntnisstand	24
2	Motivation und Zielsetzung.....	29
3	Ergebnisse und Diskussion A: TAA-OMe-PDI und TAA-Ir-PDI	31
3.1	Synthese	31
3.1.1	Synthese der Dyade TAA-OMe-PDI und der Referenzen OMe-PDI und PDI	32
3.1.2	Synthese der Triade TAA-Ir-PDI und der Referenz Ir-PDI	41
3.2	Stationäre (photo)physikalische Eigenschaften	47
3.2.1	Stationäre Absorptionsspektroskopie.....	47
3.2.2	Stationäre Emissionsspektroskopie.....	51
3.2.3	Elektrochemie	53
3.2.4	Spektroelektrochemie	56
3.2.5	Diskussion und Zusammenfassung.....	59
3.3	Ladungstrennung und Rekombination	61
3.3.1	Zustandsenergien	61
3.3.2	Ladungstrennung und Rekombination in TAA-OMe-PDI.....	65
3.3.3	Ladungstrennung und Rekombination in TAA-Ir-PDI	80
3.3.4	Diskussion und Zusammenfassung.....	86
3.4	Spinchemie.....	88
3.4.1	Magnetfeldeffekt	88
3.4.2	Klassische Kinetik	97
3.4.3	Quantendynamische Kinetik	107
3.4.4	Diskussion und Zusammenfassung.....	110
4	Ergebnisse und Diskussion B: TAA-OMe-PDI'X₂ und TAA-Ir-PDI'Br₂.....	112
4.1	Synthese	112
4.1.1	Synthese der Dyade TAA-OMe-PDI'Br ₂ und der Referenzen OMe-PDI'Br ₂ und PDI'Br ₂	113
4.1.2	Synthese der Dyaden TAA-OMe-PDI'CN ₂ , TAA-OMe-PDI'F ₂ und der zugehörigen Referenzen	117

4.1.3	Synthese der Triade TAA-Ir-PDI'Br ₂ und der Referenz Ir-PDI'Br ₂	119
4.2	Stationäre (photo)physikalische Eigenschaften	122
4.2.1	Stationäre Absorptionsspektroskopie	122
4.2.2	Stationäre Emissionsspektroskopie	127
4.2.3	Elektrochemie	131
4.2.4	Spektroelektrochemie	133
4.2.5	Diskussion und Zusammenfassung	136
4.3	Ladungstrennung und Rekombination	138
4.3.1	Zustandsenergien	138
4.3.2	Ladungstrennung und Rekombination in TAA-OMe-PDI'X ₂	141
4.3.3	Ladungstrennung und Rekombination in TAA-Ir-PDI'Br ₂	154
4.3.4	Diskussion und Zusammenfassung	156
4.4	Spinchemie	159
4.4.1	Magnetfeldeffekt in TAA-OMe-PDI'Br ₂ und TAA-Ir-PDI'Br ₂	159
4.4.2	Diskussion der MFE Inversion	171
4.4.3	Magnetfeldeffekt in TAA-OMe-PDI'F ₂ und TAA-OMe-PDI'CN ₂	175
4.4.4	Diskussion der Substituenteneinflüsse in TAA-OMe-PDI'X ₂	186
5	Ergebnisse und Diskussion C: TAA-An-PDI und TAA'Me₂-An-Me₂'PDI	189
5.1	Synthese	189
5.2	Stationäre (photo)physikalische Eigenschaften	197
5.2.1	Stationäre Absorptionsspektroskopie	197
5.2.2	Stationäre Emissionsspektroskopie	200
5.2.3	Elektrochemie	203
5.2.4	Spektroelektrochemie	205
5.2.5	Diskussion und Zusammenfassung	207
5.3	Ladungstrennung und Rekombination	209
5.3.1	Zustandsenergien	209
5.3.2	Ladungstrennung und Rekombination	213
5.3.3	Diskussion und Zusammenfassung	226
5.4	Spinchemie	231
5.4.1	Magnetfeldeffekt in Toluol	231
5.4.2	Magnetfeldeffekt in Benzonitril	241
5.4.3	Magnetfeldeffekt in Anisol	249
5.4.4	Pump-Push Spektroskopie	256
5.4.5	Diskussion und Zusammenfassung	271
6	Zusammenfassung	275
6.1	Zusammenfassung und Ausblick	275
6.2	Summary and Outlook	278

7	Experimental Section	281
7.1	Classical Simulations.....	281
7.2	Materials and Methods.....	286
7.2.1	General.....	286
7.2.2	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR).....	287
7.2.3	Mass Spectrometry	287
7.2.4	Microanalysis (CHN).....	288
7.2.5	Steady-State Absorption and Emission Spectroscopy.....	288
7.2.6	Electrochemistry and Spectroelectrochemistry (SEC).....	288
7.2.7	fs-Transient Absorption.....	288
7.2.8	ns-Transient Absorption.....	289
7.2.9	Pump-Push ns-Transient Spectroscopy.....	291
7.2.10	Electron Paramagnetic Spectroscopy (EPR).....	292
7.2.11	DFT and <i>Weller</i> -Type Calculations	293
7.3	Synthesis.....	294
7.3.1	General Procedures.....	294
7.3.2	Synthesis of the bridging units.....	296
7.3.3	Synthesis of the acceptor units	298
7.3.4	Synthesis of the donor units.....	306
7.3.5	Synthesis of the iridium dimers.....	306
7.3.6	Synthesis of the reference compounds.....	307
7.3.7	Synthesis of the donor acceptor compounds.....	324
8	Table of Formulas	342
9	Literatur.....	348
10	Anhang.....	356
10.1	Abbildungen.....	356
10.2	Konferenzbeiträge und Beiträge zu weiteren Publikationen	366
10.3	Danksagung.....	367

Abkürzungen

ahf	anisotrope Hyperfeinkopplung
B ₂ pin ₂	Bis-(pinakolato)-diboran
CIDEP	<i>chemically induced dynamic electron polarisation</i> / chemisch induzierte dynamische Elektronenpolarisation
CIDNP	<i>chemically induced dynamic nuclear polarisation</i> / chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation
CR	<i>charge recombination</i> / Ladungsrekombination
CS	<i>charge seperation</i> / Ladungstrennung
CSS	<i>charge seperated state</i> / ladungsgetrennter Zustand
CT	<i>charge transfer (sate)</i> / Ladungsübertragungszustand
DADS	<i>decay-associated difference spectrum</i>
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzoquinon
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EADS	<i>evolution-associated difference spectrum</i>
esdi	<i>electron spin dipolar interaction</i> / Elektronenspin dipolare Wechselwirkung
ET	Elektronentransfer
GP	<i>general procedure</i> / allgemeines Verfahren
GPC	Gelpermetationschromatographie
GSB	<i>ground state bleaching</i> / Grundzustandsbleichung
gta	<i>g-tensor</i> Anisotropie
hfc	<i>hyperfine coupling</i> / Hyperfeinkopplung
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IRF	<i>instrument response function</i> / Instrumentenantwortfunktion
LFE	<i>low field effect</i>
MARY	<i>magnetic field affected reaction yield</i> / magnetfeldabhängige Reaktionsausbeute
MFE	Magnetfeldeffekt
MTHF	2-Methyltetrahydrofuran
NMP	<i>N-Methyl-2-pyrrolidon</i>
NMP	<i>N-Methyl-2-pyrrolidon</i>
PDI	Perylendiimid
PE	Petrolether

PTCDA	Perylentetracarbonsäuredianhydrid
pTLC	präparative Dünnschichtchromatographie
R(I)P	Radikal(Ionen)paar
RYDMR	<i>reaction-yield-detected magnetic resonance</i>
SADS	<i>species-associated difference spectrum</i>
SCRIP	<i>spin correlated radical pair</i> / Spin-korreliertes Radikalpaar
SE	stimmulierte Emission
SEC	Spektroelektrochemie
SOC	<i>spin orbit coupling</i> / Spin-Bahn-Kopplung
SQT	<i>single quantum transition</i>
sri	<i>spin rotational interaction</i> / Spin-Rotations-Wechselwirkung
TAA	Triarylamin
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
ZQT	<i>zero quantum transition</i>

1 Einleitung

Zu Beginn des Jahres 2021 hat die deutsche Bundesregierung ihre „Roadmap Quantencomputing“ vorgestellt. Diese sieht vor, innerhalb von fünf Jahren einen eignen konkurrenzfähigen Quantencomputer zu konstruieren. Die Bundesregierung wird dafür die Entwicklung der Quantentechnologien mit weiteren zwei Milliarden Euro aus dem Konjunktur- und Zukunftspaket fördern.^[1-3] Auch der Freistaat Bayern unterstützt die Erforschung von Quantentechnologien; so hat die Julius-Maximilians-Universität Würzburg, zusammen mit ihrem Kooperationspartner, dem Forschungszentrum Jülich, eine Förderung in Höhe von 13 Millionen Euro im Zusammenhang mit dem Projekt „Bausteine für das Quantencomputing auf Basis topologischer Materialien mit experimentellen und theoretischen Ansätzen“ erhalten.^[4]

Ein Quantencomputer kann die Effizienz eines normalen Supercomputers in einigen ausgewählten Anwendungen um ein Vielfaches übersteigen, sodass einige Probleme überhaupt nur mit Hilfe von Quantencomputern gelöst werden können (Quantenüberlegenheit). Zu den möglichen Anwendungsgebieten der Quanteninformatik zählen u.a. die Quantenkryptographie, die Problemoptimierung, das maschinelle Lernen, die Verarbeitung großer Datensätze und die theoretische Chemie.^[5-10] Die Grundlage eines jeden Quantencomputers bildet das Quantumbit (Qubit), welches das entsprechende Analogon zum klassischen Bit darstellt. Wo ein klassisches Bit jedoch nur zwei Werte (0 oder 1) einnehmen kann, liegt das Qubit als quantenmechanische Superposition vor.¹ Ein einfaches Beispiel eines Qubits ist der Elektronenspin, der ein intrinsisches zwei-Level Quantensystem (*spin up* und *spin down* relativ zu einem externen Magnetfeld) darstellt. Durch Wechselwirken zweier dieser Elektronenspins miteinander können diese verschränkt werden, d.h. eine Messung an einem Elektron würde zu einem entsprechenden Ergebnis für die Messung des zweiten Elektrons führen, unabhängig davon wie weit diese beiden Elektronen voneinander entfernt sind. Eine solche Verschränkung ist Grundlage für komplexere quantenlogische Operationen, wie das kontrollierte-Nicht-Gatter, bei dem das erste Elektron als Kontroll-Qubit und das zweite als Ziel-Qubit fungiert.^[5-7, 9, 11]

Im Jahre 2000 hat *DiVincenzo* einige grundlegende Eigenschaften formuliert, die Qubits in der Quanteninformationstechnologie aufweisen müssen: i) eine hinreichend lange Kohärenzzeit, in der die Superposition nicht verloren geht, ii) ein definierter, bekannter initialer Zustand, iii) die Skalierbarkeit des Systems, iv) individuelle Qubit-spezifische Messbarkeit und v) die Möglichkeit einen universellen Satz an Quanten-Gattern darzustellen.^[6-7, 9, 12-13]

¹ Durch eine Messung können aber wiederum nur die Werte 0 und 1 (Eigenzustände) mit entsprechenden Wahrscheinlichkeiten bestimmt werden.

Die chemische Synthese molekularer Verbindungen bietet die Möglichkeit neue Systeme für die Quanteninformationstechnologie von Grund auf neu zu designen, um die von *DiVincenzo* aufgestellten Kriterien zu erfüllen. Eine in dieser Hinsicht bisher nur wenig erforschte Möglichkeit stellen hier die Radikationenpaare (RIP) dar. Ein entsprechender molekularer Aufbau besteht aus einem Elektronendonator (D), der kovalent mit einem Elektronenakzeptor (A) verbunden ist. Durch optische Anregung wird ein Elektron vom Donor auf den Akzeptor übertragen, wodurch ein Spin-korreliertes Radikalpaar (SCRPs) entsteht. Dieses entspricht im Prinzip zwei verschränkten Qubits mit einem definierten Anfangszustand, da die Spinmultiplizität des Vorläuferzustands aufgrund des Pauli Prinzips während der Ladungstrennung (CS) erhalten bleibt.^[7, 14-17] Das (Qubit-spezifische) Auslesen der Informationen kann mittels optisch detektierter Magnetresonanz (ODMR), zeitaufgelöster gepulster Elektronenspinresonanz (EPR) oder Einzelmolekül-Magnetresonanz durch Einsatz eines Rastertunnelmikroskops gelingen.^[7,9,12] Dementsprechend konnten bereits die ersten Quanten-Gatter aus SCRPs von *Takui et al.*^[18] und *Wasielewski et al.*^[11] erfolgreich dargestellt und untersucht werden (**Abbildung 1**).

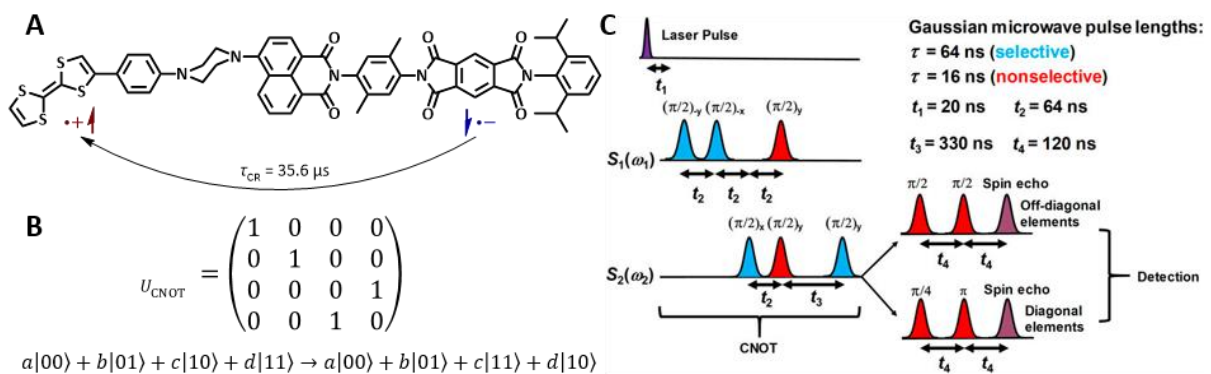


Abbildung 1: Kontrolliertes-Nicht-Gatter (CNOT gate) basierend auf einem photoinduziertem SCRPs nach *Wasielewski et al.*^[11]: **A** D-A-System bestehend aus einem Tetrathiafulvalen-Elektronendonator und einem Pyromellitsäurediimid-Akzeptor. Durch optische Anregung des verbrückenden Chromophors 8-Aminonaphthalin-1,8-dicarboximid wird ein SCRPs mit einer Lebenszeit von $\tau_{CR} = 35.6 \text{ ns}$ bei einer Temperatur von 85 K erhalten. **B** Die Operation des Kontrollierten-Nicht-Gatters kann als eine transformierende Matrix gegeben werden. Sie dreht das Ziel-Qubit nur, falls das Kontroll-Qubit in dem Zustand $|1\rangle$ ist. **C** Das Auslesen der Matrixelemente erfolgt mittels einem elaboriertem, gepulstem Elektronenspinresonanz-Experiment.²

Diese erfordern allerdings den Einsatz tiefer Temperaturen, da ansonsten die Spinkohärenz des RP verloren geht bevor ein entsprechendes EPR-Pulsprogramm vollständig ausgeführt werden konnte. Die Verlängerung der Spinkohärenz durch ein gezieltes molekulares Design ist daher ein vielversprechender Ansatz um die Konstruktion eines möglichen Quantencomputers zu vereinfachen und dessen Einsatz praktikabler zu machen. Da die Quantenverschränkung bei Zimmertemperatur

² Übernommen mit Genehmigung:

[11] J. N. Nelson, J. Zhang, J. Zhou, B. K. Rugg, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 014503. DOI: 10.1063/1.5128132, Copyright © 2020 Autoren.

aber äußert empfindlich auf äußere Störungen des Systems reagiert, erweist sich dieser Ansatz bisher als ausgesprochen schwierig, sodass die Aufmerksamkeit einiger Forscher zuletzt zurück auf natürliche Vorbilder fiel. Das entstehende Feld der Quantenbiologie behandelt u.a. die Frage, wie sich Zugvögel am Magnetfeld der Erde orientieren können. Eine geläufige Theorie³ basiert tatsächlich auf einem SCRP, das im Auge der Vögel positioniert ist und möglicherweise Spinkohärenzzeiten von mehreren Mikrosekunden bei Zimmertemperatur aufweist. Die kohärente Evolution des Spinsystems führt magnetfeldabhängig zu verschiedenen Konzentrationen an Reaktionsprodukten, die der Vogel anschließend in eine Richtungsinformation umwandeln kann.^[9, 18-22]

Ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Spinchemie, die auch diesen magnetfeldabhängigen Effekt (MFE) erklären kann, mag so für das Design neuer molekularer Donor(D)-Akzeptor(A)-Verbindungen für den Einsatz in der Quanteninformationstechnologie hilfreich sein.^[9] Das Ziel dieser Arbeit ist daher neue D-A-Verbindungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften und neue Methoden zur Untersuchung der photoinduzierten SCRP zu entwickeln. Die folgenden Kapitel sollen zunächst die Grundlagen der Spinchemie erläutern, woraufhin der bisherige Kenntnisstand in Form einiger bekannter *state of the art* Beispiele vorgestellt wird. Im zweiten Teil werden dann die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt, die einen kleinen Anteil zum besseren Verständnis der Spinchemie beitragen.

³ Wie dieser magnetische Kompass der Vögel in der Theorie funktionieren könnte, wird innerhalb des nächsten **Kapitels 1.1** klarer.

1.1 Spinchemie und Magnetfeldeffekt

Das Feld der Spinchemie befasst sich mit dem Einfluss von Kern- und Elektronenspins und deren Wechselwirkungen mit einem äußeren Magnetfeld auf chemische Reaktionen. Dass ein solcher, merkbarer Einfluss überhaupt existiert, ist nicht trivial und wurde zunächst in der Wissenschaftsgemeinschaft angezweifelt. Die thermische Energie $k_B T$ bei Zimmertemperatur (2.5 kJ mol^{-1}), die Drehungen, Vibrationen und Translation von Molekülen beinhaltet, ist um mehrere Größenordnungen größer als der Einfluss eines starken Magnetfelds auf ein Elektron (z.B. $1 \text{ T} \approx 11 \text{ J mol}^{-1}$). Die Stärke typischer kovalenter Bindungen von mehreren hundert kJ mol^{-1} ist nochmals deutlich höher. Wie kann also ein schwaches Magnetfeld wie das Erdmagnetfeld mit $B \approx 50 \text{ } \mu\text{T}$ einen entscheidenden Einfluss auf eine chemische Reaktion haben, um den Magnetkompass der Zugvögel zu erklären? Die Antwort liefert der Radikalpaarmechanismus (RPM).^[21, 23-28]

1.1.1 Radikalpaarmechanismus

Der Radikalpaarmechanismus wurde zuerst 1969 unabhängig von *Closs*^[29] sowie von *Kaptein* und *Oosterhoff*^[30] vorgeschlagen um Kern- und Elektronenspinpolarisations-Phänomene in chemischen Reaktionen (CIDNP und CIDEP) zu erklären. Eine Erweiterung um den Spinrelaxationsanteil erfolgte später durch Hayashi und Nagakura (**Abbildung 2**), nachdem schon Brocklehurst 1969 diesen Mechanismus grundsätzlich diskutiert hatte.^[31]

Ein RP kann in vier verschiedenen Spinzuständen, nämlich einem Singulettzustand (S, Gesamtspin = 0) und drei entarteten Triplettzuständen (T_+ , T_0 , T_- , Gesamtspin = 1), existieren. Bei der Bildung des SCRP, z.B. durch photoinduzierten Elektronentransfer, übernimmt dieses aufgrund der Spinerhaltungsregeln die Spinmultiplizität des Vorläuferzustands. Bei rein organischen Molekülen bildet sich somit zumeist ein Singulett-ladungstrennter Zustand (^1CSS) aus. Allerdings handelt es sich bei diesem ^1CSS nicht um einen stationären Spin-Eigenzustand des RP, sodass ein (kohärentes) „Spinmischen“ zwischen den Singulett- und den Triplettzuständen stattfindet.^[21, 25-27, 32-34]

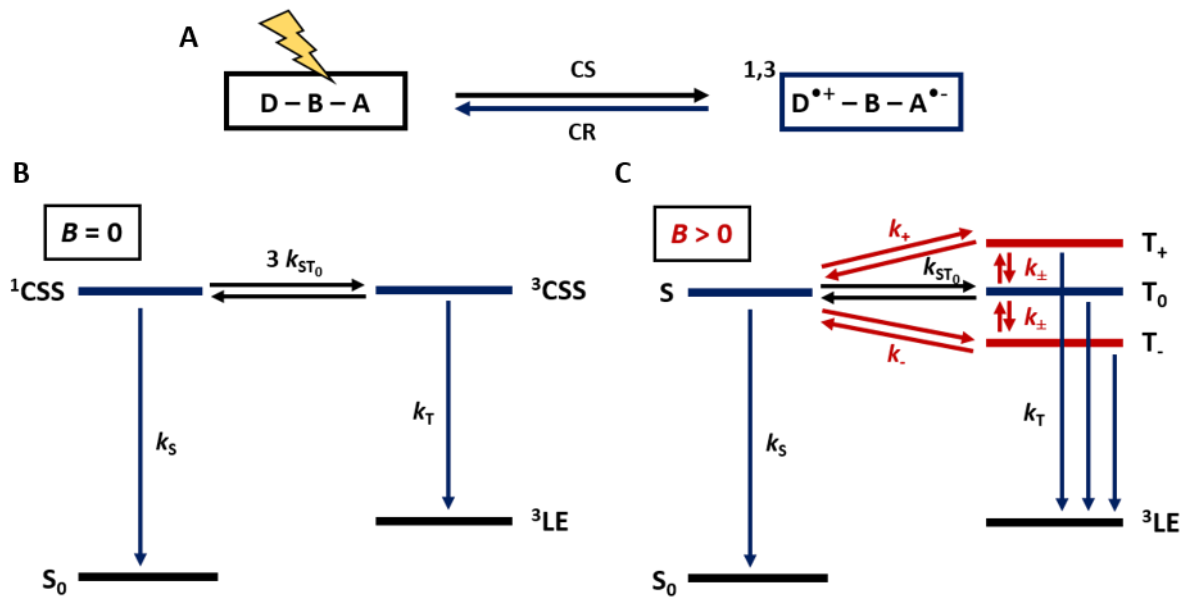


Abbildung 2: Schematische Darstellung des RPM in photoinduzierten SCRP mit entarteten S- und T_0 -Zuständen: **A** Nach Lichtabsorption bildet sich durch Ladungstrennung (CS) ein Radikationenpaar in einer Donor-Brücke-Akzeptor (D-B-A) Verbindung aus, das innerhalb einer endlichen Lebenszeit wieder rekombiniert (CR). **B** Im Nullfeld stellt sich eine schnelle Spininterkonversion zwischen dem Singulett-ladungstrennten Zustand (1CSS) und dessen Triplett (3CSS) ein. Aufgrund der Spinerhaltungsregeln kann der 3CSS nicht direkt in den Grundzustand, sondern ausschließlich in einen lokalen, angeregten Triplettzustand (3LE), rekombinieren. **C** Im äußeren Magnetfeld spalten die Triplettzustände auf und die Spinevolution läuft gehindert ab. Magnetfeldunabhängige Ratenkonstanten sind in Schwarz, solche die von einem äußeren Magnetfeld abhängen in Rot dargestellt.

Die physikalischen Hintergründe dieser sog. Spinevolution werden im Anschluss in **Kapitel 1.1.2** erläutert. Zunächst soll jedoch der Einfluss der Spinevolution auf das Schicksal des RP geklärt werden (**Abbildung 2 B**). Aufgrund der Spinerhaltungsregeln kann eine Ladungsrekombination (CR) nur zu Produkten derselben Multiplizität führen. Während der 1CSS also aufgrund des Singulett-Grundzustandes (S_0) in jedem Fall rekombinieren kann, ist dies für den 3CSS nicht zwangsläufig der Fall. Dieser kann nur rekombinieren, falls ein lokaler, energetisch niedrig liegender Triplettproduktzustand (3LE) erreichbar ist. Ist dies der Fall, so hängt das gebildete Produktverhältnis direkt von den Spinverhältnissen im CSS und damit der Spinevolution ab. Da die unterschiedlichen Multiplizitäten mit den verschiedenen Ratenkonstanten k_S und k_T rekombinieren, kann auch auf die Lebensdauer des CSS ein Einfluss der Spinevolution beobachtet werden. Der Abklingprozess kann entsprechend durch eine Ratengleichung erster Ordnung beschrieben werden (**Gleichung 1**). ^[21, 27-28, 31, 33]

$$\frac{d[CSS]}{dt} = -k_S[{}^1CSS] - k_T[{}^3CSS] \quad (1)$$

In einem äußeren Magnetfeld spalten sich die entarteten Triplettzustände aufgrund des Zeeman-Effektes auf (**Abbildung 2 C**). Die Energien der äußeren Triplettzustände T_+ und T_- entfernen sich mit steigendem Magnetfeld immer weiter; die Spininterkonversion $S \leftrightarrow T_{\pm}$ (single quantum transition, SQT) wird zunehmend gehindert und die äußeren Triplettzustände werden im hohen Magnetfeld

isoliert. Die Energien der beiden anderen Zustände (S und T_0) werden von einem äußeren Magnetfeld nicht beeinflusst, sodass die Spininterkonversion $S \leftrightarrow T_0$ (*zero quantum transition*, ZQT) auch in hohen äußeren Feldern effizient ablaufen kann. Im Fall einer vernachlässigbaren Rekombinationsrate stellt sich daher bei Nullfeld ein $^1\text{CSS}/^3\text{CSS}$ -Verhältnis von 1 : 3 ein, wohingegen der Singulettanteil im Hochfeld auf 1 : 1 ansteigt. Entsprechend der unterschiedlichen Spinverhältnisse stellt sich so ein magnetfeldabhängiges CR-Produktgemisch ein.^[16, 21, 25, 27-28, 32, 35]

In erster Näherung⁴ kann nicht nur die Rekombination des CSS durch Ratengleichungen erster Ordnung beschrieben werden, sondern auch die magnetfeldabhängige Spinevolution mit den Ratenkonstanten k_{ST_0} , k_+ , k_- und k_{\pm} . Eine vergleichsweise einfache theoretische Beschreibung des Schicksals des RP kann so gewonnen werden, die einen ersten Einblick hinter die Kulissen des RPM erlaubt.^[31, 36-37] Die Implementierung dieser klassischen Ratengleichungen ist im Detail in **Kapitel 7.1** beschrieben und findet in der folgenden Arbeit vielfach Anwendung.

1.1.2 Kohärente und inkohärente Spinflip-Mechanismen

Die Reaktion des RP hängt nicht linear von einem äußeren Magnetfeld ab, sondern die Feldabhängigkeit kann in mehrere Bereiche aufgeteilt werden, die durch verschiedene Spininterkonversions-Mechanismen bestimmt werden. Die Spinflip-Mechanismen können ihrerseits in kohärent und inkohärent eingeteilt werden, die im Folgenden unter Vernachlässigung der Elektronenaustauschwechselwirkung⁵ betrachtet werden sollen.^[35]

Kohärente Mechanismen

Eine einfache physikalische Erklärung der kohärenten Spinevolution, die von quantenmechanischer Natur ist, kann nicht über den gesamten Magnetfeldbereich gegeben werden. Bei höheren Feldern beschreibt das Vektormodell (**Abbildung 3**) die kohärente Spininterkonversion jedoch recht anschaulich, das als stark vereinfachtes Bild jedoch nicht überinterpretiert werden sollte.^[25, 28, 32]

⁴ Unter Vernachlässigung der quantenmechanischen Natur der Spinevolution. Eine korrekte Beschreibung kann durch die stochastische *Liouville*-Gleichung erfolgen, die jedoch nur für einfache Systeme analytisch lösbar ist.

⁵ Es wird daher von entarteten S - und T_0 -Zuständen ausgegangen. Eine genauere Betrachtung des Einflusses der Elektronenaustauschwechselwirkung auf den MFE erfolgt in **Kapitel 1.1.3**.

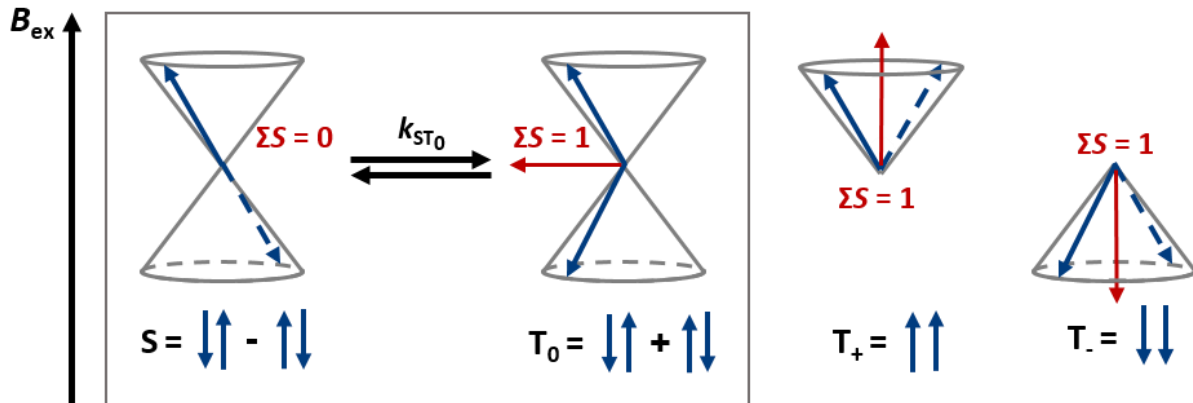


Abbildung 3: Das Vektormodell als vereinfachtes Bild zur Beschreibung der kohärenten Spinevolution bei $B \neq 0$: Einzelne Spinvektoren sind als blaue Pfeile dargestellt. S und T_0 werden durch eine entsprechende Linarkombination der beiden Spins beschrieben und weisen keine Gesamtmagnetisierung entlang der äußeren Magnetfeldrichtung auf. Die T_+ - und T_- -Zustände weisen eine Magnetisierung entlang bzw. entgegen der Magnetfeldrichtung auf.

Die vier Spinzustände (S , T_+ , T_0 , T_-) werden jeweils durch ein Vektorpaar (je ein Vektor pro Radikalelektron) dargestellt, wobei die einzelnen Vektoren um die Achse des äußeren Magnetfeldes präzedieren. Im Fall des Singulett zeigen beide Vektoren so in unterschiedliche Richtungen, dass sich ihre Gesamtmagnetisierung aufhebt, weshalb die energetische Lage des Singulettzustands nicht von einem äußeren Magnetfeld abhängt. Der T_0 Zustand besitzt zwar eine Magnetisierung, diese liegt jedoch orthogonal zum äußeren Magnetfeld, wodurch die energetische Lage des T_0 ebenfalls nicht von einem äußeren Magnetfeld beeinflusst wird.⁶ Im Gegensatz dazu besitzen die zwei äußeren Tripletzustände (T_+ und T_-) eine Gesamtmagnetisierung entlang der Magnetfeldrichtung und sind daher im Magnetfeld energetisch aufgespalten.^[25, 27, 32, 35]

Die Präzessionsgeschwindigkeit der einzelnen Elektronen um die Feldachse wird durch die Larmorfrequenz (**Gleichung 2**) beschrieben:

$$\omega_0 = \frac{g \mu_B B_{sum}}{\hbar} \quad (2)$$

Sie hängt von dem konstanten Bohrschen Magneton μ_B sowie von dem g -Wert des jeweiligen Elektrons und dem gesamten Magnetfeld B_{sum} , das mit dem einzelnen Radikalelektron wechselwirkt, ab. Neben dem extern angelegten Magnetfeld B_{ex} erfährt ein Elektronenspin ebenfalls eine Hyperfeinkopplung zu den Kernspins der umgebenden Atome und somit ein lokales, internes Magnetfeld B_{hfc} (**Gleichung 3**).

$$B_{sum} = B_{ex} + B_{hfc} \quad (3)$$

Eine Spinevolution zwischen den S und T_0 Zuständen ergibt sich somit aufgrund unterschiedlicher Präzessionsfrequenzen, falls sich beide Radikalelektronen in ihrem lokalen Feld unterscheiden.

Basierend auf der *Zeeman*-Aufspaltung in großen Magnetfeldern, ist die Interkonversion zwischen dem S_0 und den äußeren Triplettzuständen unterdrückt; entsprechend ist keine Umwandlung der genannten Zustände im Vektormodell möglich. Dieser häufig für einen beobachteten MFE ausschlaggebende Mechanismus der Spininterkonversion nennt sich aufgrund der Abhängigkeit von dem Hyperfeinfeld B_{hfc} daher *hfc*-Mechanismus.^[25-28, 32, 35, 38]

Ein Blick auf **Gleichung 2** verrät einen zweiten Mechanismus der kohärenten Spinumwandlung von S in T_0 , nämlich durch unterschiedliche g -Werte der einzelnen Radikalelektronen. Entsprechend wird jener Mechanismus auch Δg -Mechanismus genannt. Da die meisten organische Radikale jedoch kaum von $g = 2.0023$ abweichende Werte aufweisen, ist dieser Mechanismus zumeist nur in Verbindung mit Schweratomen effektiv.^[28, 32, 38]

Das Vektormodell erklärt so anschaulich die durchgehend kohärente, zyklische Umwandlung (Quantenoszillation) zwischen S und T_0 , wobei die Oszillationsfrequenz von den *hfc*-Konstanten abhängt und somit häufig in der Größenordnung einiger zehn Nanosekunden liegt.^[25, 32, 36]

Inkohärente Mechanismen

Die inkohärente Spinevolution basiert auf Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation, die durch ihre jeweiligen Relaxationszeiten T_1 und T_2 beschrieben werden. Beide Relaxationsprozesse unterscheiden sich in ihrer Wirkung, die sie auf das RP ausüben: Während die Spin-Gitter-Relaxation zu einer Reorientierung des Elektronenspins führt und somit zu einer Interkonversion zwischen S oder T_0 und T_+ oder T_- (SQT), ändert die Spin-Spin-Relaxation die Phasenbeziehung zwischen den Spins und führt somit zu einer Interkonversion zwischen S und T_0 (ZQT). Bei Nullfeld ist aufgrund der Entartung der Spinzustände noch keine Unterscheidung zwischen T_1 und T_2 möglich, wobei die Spinrelaxation im Vergleich zu der deutlich schnelleren, kohärenten Spinevolution in der Regel vernachlässigt werden kann. Auch bei hohen äußeren Magnetfeldern bleibt die kohärente Spininterkonversion $S \leftrightarrow T_0$ so effektiv (siehe **Kapitel 1.1.1**), dass die Spin-Spin-Relaxation T_2 häufig nicht von entscheidender Bedeutung ist.⁷

Mit steigender Aufspaltung der äußeren Triplettzustände gewinnt jedoch die Spin-Gitter-Relaxation an Bedeutung, die auf stochastischen Modulationen des Elektronenspin-Hamiltonoperators, ausgelöst durch stochastische *Brownsche* Bewegungen der Radikale, basiert und in vier Mechanismen aufgeteilt werden kann:^[21, 26, 28, 35-36, 38-41]

i) Molekulare Rotationen und Vibrationen führen zu einer Modulation der anisotropen Hyperfeinwechselwirkungen (*ahf*) nach **Gleichung 4**.^[40]

⁷ Es ist zu beachten, dass bisher von vernachlässigbar kleinen Elektronenaustauschwechselwirkungen ausgegangen wird.

$$k_{r,ahf} \sim (\Delta A)^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (4)$$

Diese wird durch die Anisotropie der Hyperfeintensoren, bzw. deren Abweichung ΔA von den isotropen Hyperfeintensoren, sowie durch die Rotations-Korrelationszeit τ_c und die Larmorfrequenz, die bereits aus **Gleichung 2** bekannt ist, beschrieben. ^[36, 39-41]

ii) In ungebundenen Radikalpaaren in einer Mizelle oder für flexibel gebundene Radikale, die translatorische Freiheiten aufweisen, deren maximaler Radikal-Radikal-Abstand jedoch begrenzt ist (z.B. durch aliphatische Ketten), basiert die Modulation der Elektronenspin-dipolaren Wechselwirkung (*esdi*) auf der stochastischen Modulation der translatorischen Diffusion der Radikalzentren. Bei den Biradikalen, die in dieser Arbeit betrachtet werden, handelt es sich jedoch ausschließlich um rigide Verbindungen mit großem D-A-Abstand, sodass ausschließlich die Gesamtrotation des Moleküls bei festem Abstand der Radikale eine maßgebliche Modulation der Elektronenspin-dipolaren Wechselwirkung bewirken kann. Die Dipol-Dipol-Relaxationsratenkonstante kann in dem hier vorliegenden Fall durch **Gleichung 5** beschrieben werden und führt nicht zu einer Änderung des Gesamtspins, sondern koppelt lediglich $T_0 \leftrightarrow T_+$, T_- :

$$k_{r,esdi} = 0.3 \frac{g^4 \mu_B^4}{r^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (5)$$

Hierbei ist g der Mittelwert der beiden g -Werte der betrachteten Radikale, μ_B ist das Bohr'sche Magneton und r gibt den mittleren Abstand der beiden Radikalzentren. ^[31, 39-41]

iii) Der Spin-Rotations-Mechanismus (*sri*) führt sowohl zu T_1 - als auch zu T_2 -Relaxation nach **Gleichung 6**. ^[40]

$$k_{r,sri} \sim \frac{1}{T_{1,sri}} \sim \frac{1}{T_{2,sri}} \sim (\delta g)^2 \frac{1}{\tau_c} \quad (6)$$

Der *sri*-Mechanismus hängt von der Anisotropie der g -Tensoren, bzw. deren Abweichung δg vom g -Wert des freien Elektrons ab. Diese Abweichung $\delta g = g - g_e$ ist proportional zur Stärke der Spin-Bahn-Kopplung (SOC), die das Radikalelektron erfährt. Somit ist Relaxation durch *sri* besonders im Zusammenhang mit Schweratomen von Bedeutung. ^[15, 36, 38, 40-41]

iv) Die kombinierte Relaxationsrate aus *ahf* und der g -Tensor-Anisotropie (*gta*) nach **Gleichung 7** verhält sich nicht einfach additiv sondern weist einen Interferenzterm auf, der im Folgenden nicht genauer behandelt wird. Der in **Gleichung 7** gegebene Ausdruck berücksichtigt hierbei nur einen einzelnen Stickstoffkern mit seinen zugehörigen Parametern: ^[40]

$$k_{r,ahf+gta} = \frac{4}{27} (\Delta A)^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} - \frac{1}{90} \Delta g' \Delta A \frac{\omega_0 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{1}{60} (\Delta g')^2 \frac{\omega_0^2 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (7)$$

Der Effekt der *gta* wird, wie der Name bereits verrät, durch die Anisotropie des g -Tensors g' (bzw. dessen Abweichung $\Delta g'$ vom isotropen g -Tensor) beschrieben und ist somit, wie auch die *sri*, von der SOC abhängig. In anorganischen Systemen ist die *gta* somit häufig ein Hauptbeitragender der Relaxation, wohingegen *gta* in rein organischen Systemen eine untergeordnete Rolle spielt. Im

Vergleich zu der *sri*-Relaxation, die unabhängig von einem externen Magnetfeld ist, steigt die *gta*-Relaxationsrate mit steigendem äußeren Feld, bis sie eine Sättigung im Hochfeld erfährt.^[32, 36, 38, 40-41]

Durch die Abhängigkeit der *ahf*-, *gta*- und *esdi*-Relaxationsmechanismen von der Larmorfrequenz sind diese ebenfalls abhängig von einem externen Magnetfeld. Ein ausgeprägter MFE kann daher nicht nur von der kohärenten Spinevolution, sondern auch durch inkohärente Mechanismen ausgelöst werden. Allen vier Mechanismen ist die Abhängigkeit von der Rotationskorrelationszeit τ_c gemein, die die durchschnittliche Rotationszeit eines Moleküls in Lösung beschreibt und durch die *Debye*-Gleichung (**Gleichung 8**) ausgedrückt werden kann:

$$\tau_c = \frac{4\pi R^3}{3k_B T} \eta \quad (8)$$

Da sie somit eine Grundlage aller T_1 -Relaxationsmechanismen bildet, hängt die Effektivität der Spin-Gitter-Relaxation von Molekülparametern, beschrieben durch den hydrodynamischen Radius R , und Lösemittelparameter, beschrieben durch die Viskosität η , ab.

Da die meisten Systeme, die in dieser Arbeit behandelt werden, entweder rein organisch sind oder da deren enthaltene Schweratome elektronisch von den Radikalzentren entkoppelt sind, ist die Relaxation in diesen Fällen durch den *ahf*-Mechanismus dominiert. In den verbleibenden Fällen, in denen ein ausgeprägter SOC auf die Radikalelektronen wirkt, ist eine einfache Zuweisung des Relaxations-Mechanismus ohne Betrachtung der einzelnen Kinetiken nicht möglich.^[21, 28, 36, 38-41]

Feldbereiche

Aufgrund der unterschiedlichen Abhängigkeit der einzelnen Mechanismen von einem äußeren Magnetfeld ergeben sich drei abgegrenzte Feldbereiche, die in **Abbildung 4** dargestellt sind.

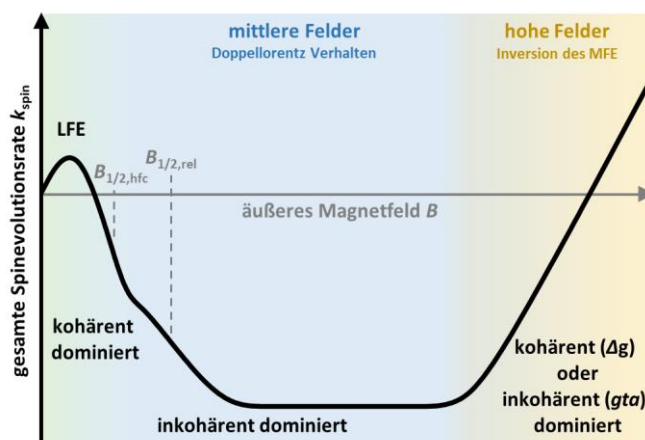


Abbildung 4: Der MFE kann in drei Feldbereiche eingeteilt werden, die durch unterschiedliche Spinflip-Mechanismen geprägt sind.

Nullfeld und sehr kleine Felder: Im Nullfeld sind die Triplettzustände energetisch entartet und eine Spininterkonversion zwischen dem S und allen Triplettzuständen ist möglich. In Radikalpaaren mit vernachlässigbarem oder kleinem SOC-Effekt dominiert hier der kohärente *hfc*-Mechanismus die Spinevolution.

In dem Bereich sehr kleiner Magnetfelder, in denen die *Zeeman*-Aufspaltung noch geringer ist als die effektive Hyperfeinkopplung, die die Radikalelektronen erfahren, kann in einigen Fällen eine Steigerung der Spininterkonversionsratenkonstante k_{spin} festgestellt werden. Es handelt sich hierbei um den sog. *low-field-effect* (LFE). Im Nullfeld sind einige der Hyperfein-Niveaus der S- und T-Zustände entartet, die daher nicht an der Spininterkonversion teilnehmen. Durch ein sehr schwaches Magnetfeld kann diese Entartung aufgespalten werden, sodass die gesamte Interkonversion an Effektivität gewinnt. LFEs weisen im Allgemeinen jedoch nur einen wenig ausgeprägten Einfluss auf die Spinevolution auf, sodass lange Lebenszeiten des RP nötig sind um einen messbaren MFE in sehr schwachen Magnetfeldern beobachten zu können.^[24-26, 32, 35, 37-38, 42-44]

Mittlerer Feldbereich: Im Feldbereich einiger Millitesla spalten die äußeren Triplettzustände soweit durch den *Zeeman*-Effekt auf, dass die kohärente Spininterkonversion zu/von den äußeren Triplettzuständen (SQT) auf Basis des kohärenten *hfc*-Mechanismus immer ineffizienter wird. Die ZQC ($S \leftrightarrow T_0$) bleibt weiterhin unbeeinflusst (siehe **Kapitel 1.1.1**), jedoch ergibt sich in Summe eine Verlangsamung der Spinevolution und somit ein Abfallen der Interkonversionsratenkonstante k_{spin} nachdem diese ein Maximum aufgrund des LFE durchlaufen hat. In höheren Magnetfeldern stellt sich ein Plateau der kohärenten Spinevolution ein, wenn die *Zeeman*-Aufspaltung die Hyperfeinkopplung übersteigt und die äußeren Triplettzustände durch den *hfc*-Mechanismus unerreichbar werden. Das Magnetfeld $B_{1/2, \text{hfc}}$, bei dem der MFE aufgrund des *hfc*-Mechanismus auf die Hälfte seiner ursprünglichen Stärke gefallen ist, liegt bei organischen Radikalen meist im Bereich unter 10 mT, sodass die Sättigung des *hfc*-Mechanismus im Bereich unter 100 mT eintritt. In höheren äußeren Feldern wird daher die SQT-Spinevolution durch die Spin-Gitter-Relaxation getrieben, wobei im Falle der organischen Verbindungen der *ahf*- oder *esdi*-Mechanismus dominierend ist. Da beide eine identische Feldabhängigkeit aufweisen, kann ebenso ein halb-Sättigungs-Magnetfeld $B_{1/2, \text{rel}}$ definiert werden. *Klein et. al.*^[36] konnten experimentell dieses Doppel-Lorentz-Verhalten⁸ des MFE im mittleren Feldbereich, beschrieben durch zwei Halbwertsfelder⁹ B_1 und B_2 , bestätigen.^[23-25, 35, 38-39, 46]

⁸ Eine genauere Beschreibung des Doppel-Lorentz-Verhaltens ist in **Kapitel 7.1** gegeben.

⁹ Die Halbwertsfelder B_1 und B_2 entsprechen nicht direkt den Feldern $B_{1/2, \text{hfc}}$ und $B_{1/2, \text{rel}}$, da sie sich in ihrer Auswertungsmethodik unterscheiden: B_1 (B_2) beschreibt das Feld, zu dem die kohärente (inkohärente) Spininterkonversionsratenkonstante auf die Hälfte ihres Nullfeldwertes gefallen ist. $B_{1/2, \text{hfc}}$ ($B_{1/2, \text{rel}}$) wird dahingegen durch die Beobachtung des MFE, z.B. der Bildung eines Rekombinationsproduktes, direkt bestimmt. [39] S. Riese, L. Mungenast, A. Schmiedel, M. Holzapfel, N. N. Lukzen, U. E. Steiner, C. Lambert, *Mol. Phys.* **2018**, 1-13. [45] N. N. Lukzen, J. H. Klein, C. Lambert, U. E. Steiner, *Z. Phys. Chem.* **2017**, *231*, 197.

Hohe Felder: Im Bereich der hohen Magnetfelder, typischerweise oberhalb 1 T, kann wiederum eine Beschleunigung der Spinevolution eintreten. Da diese entweder auf dem kohärenten Δg -Mechanismus oder der Relaxation aufgrund der g -Tensor Anisotropie beruht ist die Inversion des MFE im hohen Feldbereich von der SOC abhängig und wird zumeist in Anwesenheit schwerer Atome oder in sehr hohen Magnetfeldern beobachtet. Während beide „Hochfeld-Mechanismen“ zu einem Ansteigen der Spininterkonversion k_{spin} führen, gilt zu beachten, dass die zugrundeliegende Spinevolution nicht identisch ist. Im Falle des Δg -Mechanismus wird die ZQC beeinflusst, wohingegen sich die g -Relaxation auf die SQT auswirkt.^[22-26, 35, 47]

1.1.3 Niveau-Kreuzungs-Mechanismus

Die in **Kapitel 1.1.2** beschriebene Einteilung der einzelnen Spinflip-Mechanismen in Magnetfeldbereiche ist nur im Falle kleiner Elektronenaustauschwechselwirkungen ($2J < a_{\text{eff}}$), d.h. bei sehr kleinen Energieunterschieden zwischen S und T_0 , haltbar. Der zugehörige Hamiltonoperator, der die Elektronenaustauschwechselwirkung berücksichtigt, ist in **Gleichung 9** mit den Elektronenspin-Operatoren \vec{S}_1 und \vec{S}_2 gegeben:^[21, 25, 35, 38, 48-50, 54]

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \quad (9)$$

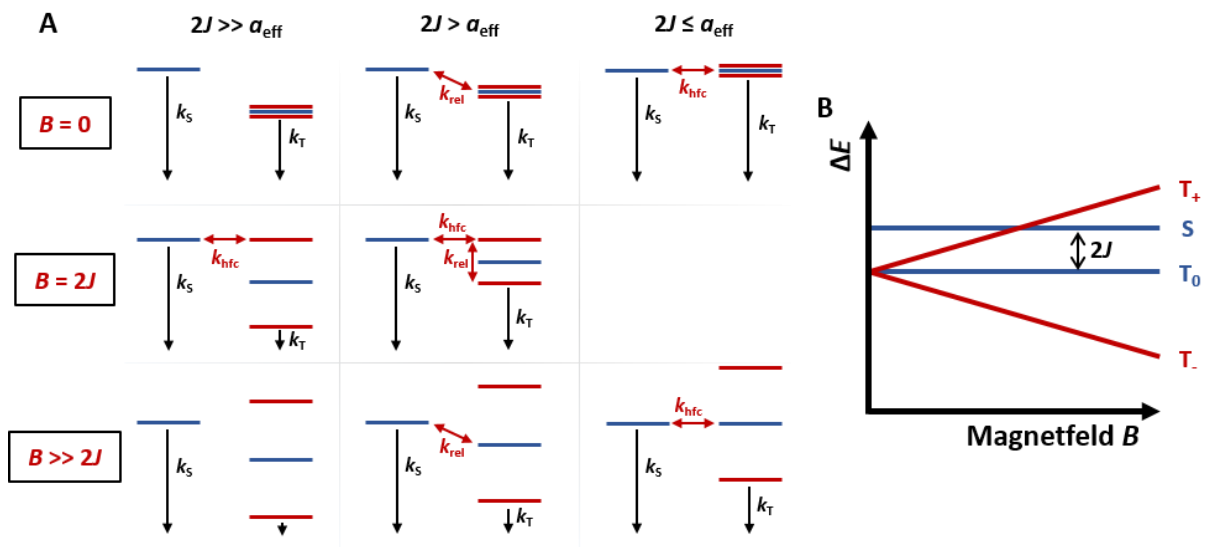


Abbildung 5: Einfluss der Elektronenaustauschwechselwirkung $2J$ auf den MFE: **A** Abhängig vom Verhältnis der Austauschwechselwirkung im Vergleich mit der effektiven Hyperfeinkopplung a_{eff} dominieren unterschiedliche Spinflip-Mechanismen in den verschiedenen Magnetfeldbereichen. Zur Vereinfachung wird von organischen D-A-Systemen ausgegangen, bei denen kein Spinflip aufgrund der Δg - oder g -Mechanismen auftritt. **B** Mit steigendem Magnetfeld spalten die äußeren Triplettzustände auf und eine Entartung des T_+ - (positives J) oder T_- - (negatives J , nicht dargestellt) mit dem S-Zustand tritt für $B = 2J$ ein.

Steigt die energetische Aufspaltung zwischen S und T über den Wert der effektiven Hyperfeinkopplung an ($2J > a_{\text{eff}}$), so ist auch schon im Nullfeld ($B = 0$) keine effektive kohärente Spinevolution aufgrund des

hfc -Mechanismus möglich. Nun dominiert die Spininterkonversion durch ahf -Relaxation. Die weitere Aufspaltung der Tripletzustände im Magnetfeld führt zu einer neuen Entartung zwischen dem S und einem der äußeren Tripletzustände, sobald das Magnetfeld $B = 2J$ erreicht ist. Im Fall eines positiven Wertes für J ($E_S > E_T$) ergibt sich somit eine schnelle, kohärente Spininterkonversion zwischen $S \leftrightarrow T_+$, wohingegen der inkohärente Spinflip $S \leftrightarrow T_-$ an Effektivität verliert (**Abbildung 5**). Jedoch überwiegt der kohärente Effekt den inkohärenten bei weitem, sodass die gesamte Spinflipratenkonstante k_{spin} stark ansteigt. Mit weiter steigendem Magnetfeld ($B > 2J$) wird auch die Entartung zwischen S und T_+ wieder aufgehoben und k_{spin} sinkt. Der MFE weist daher einen klaren Resonanzpeak um das Feld $B = 2J$ auf, der auf die Niveau-Kreuzung S/T_+ zurückzuführen ist. Der zugrundeliegende Mechanismus wird daher häufig als Niveau-Kreuzungs-Mechanismus (*levelcrossing mechanism*, LCM) bezeichnet.^[23, 25, 28, 32, 38, 48, 50-51]

Für sehr große $2J$ -Werte ($2J \gg a_{eff}$) ist die S/T -Aufspaltung bereits im Nullfeld so groß, dass auch durch den ahf -Mechanismus keine Spininterkonversion mehr möglich ist. In organischen Verbindungen ohne ausgeprägten SOC Effekt findet daher keinerlei Spinevolution statt. Einzig im Bereich um $B \approx 2J$ erfolgt eine effiziente Spininterkonversion.^[24, 28, 32, 50-51]

Extrem ausgeprägte MFE mit klaren Resonanzmerkmalen sind so durch den LCM realisierbar, wenn das RP in einer Multiplizität geboren wird, die nicht sofort oder nur sehr langsam rekombiniert und somit erst durch Spinevolution die Multiplizität wechseln muss. Der Betrag der Elektronenaustauschwechselwirkung kann in diesem Fall ($2J > a_{eff}$) direkt aus der Position des Resonanzpeaks ermittelt werden, wohingegen dessen Vorzeichen aus CIDNP- oder EPR-Messungen erhalten werden kann. Da der LFE jedoch ebenfalls zu einem Resonanzpeak (falls $2J < a_{eff}$) führt, kann der Betrag der Austauschwechselwirkung für sehr kleine Werte von $2J$ nicht problemlos aus dem Resonanzpeak bestimmt werden.^[28, 42, 48, 52-53]

Zuletzt kann auch die Modulation der $2J$ -Kopplung im RP, die in rigiden Verbindungen meistens durch Rotation der einzelnen Bindungen verursacht wird (siehe unten), zu einer S-T-Dephasierung führen.^[15-16, 37, 51]

Die Elektronenaustauschwechselwirkung besitzt also einen maßgeblichen Einfluss auf die Spinevolution, sodass deren genaue Kontrolle nötig ist, um ein tiefgreifendes Verständnis für den jeweilig beobachteten MFE zu erlangen. Die Austauschwechselwirkung zeigt jedoch eine komplexe Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften des RP sowie deren Radikal-Radikal-Abstand und den Eigenschaften des verwendeten Lösemittels. Die Abstandsabhängigkeit kann in erster Näherung exponentiell fallend nach **Gleichung 10** beschrieben werden:

$$J(r) = J_0 e^{-ar} \quad (10)$$

Der präexponentielle Faktor J_0 enthält die Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung von der Geometrie des RP und kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Der positive Faktor

α , eine reziproke Länge, beschreibt wie schnell die Austauschwechselwirkung mit dem Radikal-Radikal-Abstand abnimmt. Bei $r \approx 1$ nm erreicht sie in der Regel die Größenordnung der effektiven Hyperfeinkopplung.^[28, 35, 38, 42, 47-48, 50-51, 54-55]

Ein direkter abstandsabhängiger Vergleich zweier RP nach **Gleichung 10** ist jedoch nur möglich, wenn beide dieselbe freie Enthalpie der Ladungstrennung und Rekombination aufweisen, da die Elektronenaustauschwechselwirkung J vom Quadrat der elektronischen Kopplungen V_{RP-n} und den energetischen Abständen ΔE_{RP-n} zwischen dem RP-Zustand und den Vorgänger- und Rekombinationsprodukt-Zuständen n abhängt (**Gleichung 11**).^[50]

$$2J = \left[\sum_n \frac{\langle \psi_{RP} | V_{RP-n} | \psi_n \rangle^2}{\Delta E_{RP-n}} \right]_S - \left[\sum_n \frac{\langle \psi_{RP} | V_{RP-n} | \psi_n \rangle^2}{\Delta E_{RP-n}} \right]_T \quad (11)$$

Die Austauschwechselwirkung ist somit vor allem in kovalent gebundenen RP von der elektronischen Kopplung der einzelnen Bausteine abhängig, wobei je nach Fall die *through bond* oder *through space* Kopplung dominiert. Eine Modifikation der Kopplung zwischen Donor und Akzeptor, z.B. durch Rotation um C-C Bindungen, führt somit zu einer Modulation der Stärke von $2J$. Es ist weiterhin anzumerken, dass auch die Ratenkonstanten der Ladungstrennung und Rekombination von den entsprechenden elektronischen Kopplungsmatrixelementen V_n abhängen¹⁰, sodass eine komplexe Abhängigkeit des MFE von der elektronischen Kopplung zwischen Donor und Akzeptor vorliegt.^[48, 50, 54-55, 60-61]

¹⁰ Die genaue Abhängigkeit wird durch die *Marcus-Jortner* Theorie beschrieben, auf die hier nicht genauer eingegangen wird. Sie kann der gängigen Literatur entnommen werden.

[56] T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner, E. Vauthey, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10826-10939. [57] N. R. Kestner, J. Logan, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2148-2166. [58] M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 715-726. [59] M. Bixon, J. Jortner, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 467-481.

1.2 Aufbau der Donor-Akzeptor Dyaden und Triaden

Wie in **Unterkapitel 1.1.3** dargestellt ist, weist also auch die Art der Verbrückung der beiden Donor- und Akzeptor-Bausteine einen deutlichen Einfluss auf einen möglichen ET-Prozess auf. Neben kleinen organischen Brücken (B), die entweder aktiv oder passiv an der CS teilnehmen, können auch (metall)organische Chromophore als verbrückende Photosensibilisatoren (P) eingesetzt werden, um eine effiziente Lichtabsorption sicherzustellen. In der vorliegenden Arbeit erfolgt eine Einteilung in D-B-A-Dyaden und D-P-A-Triaden.

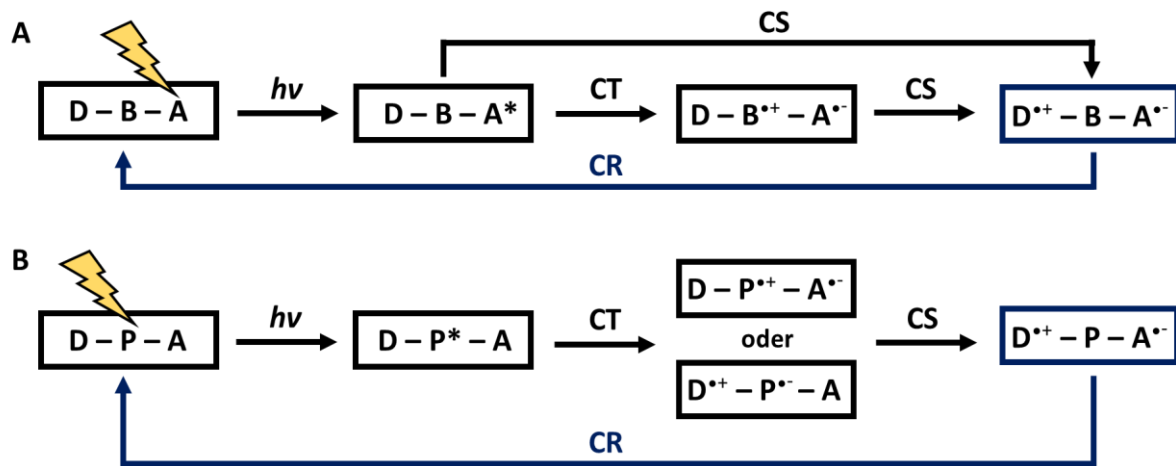


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit untersuchten Dyaden und Triaden mit denkbaren ET-Prozessen: **A** Die Dyaden mit einstufiger oder zweistufiger CS. **B** Die Triaden mit zweistufiger CS.

Bereits kleine strukturelle Unterschiede im Aufbau der D-A-Dyaden und -Triaden können signifikante Einflüsse auf die Raten der Ladungstrennung (CS), Ladungsrekombination (CR) und Spinevolution haben und bestimmen somit den beobachteten MFE.^[54-55, 61] An das Design der Dyaden und Triaden, die in dieser Arbeit untersucht werden sollen, können somit eine Reihe von Anforderungen gestellt werden, um möglichst ausgeprägte MFE zu erhalten:

Die CS sollte mit hohen Quanteneffizienzen, d.h. schnell im Verhältnis zu möglichen strahlenden oder nicht-strahlenden Konkurrenzprozessen, ablaufen. Im Gegensatz dazu sollte die CR so langsam ablaufen, dass das RP eine ausreichende Lebenszeit besitzt, um eine ausgeprägte Spinevolution zu erfahren. Da die beiden Ratenkonstanten der Ladungstrennung k_{CS} und Ladungsrekombination k_{CR} eine jeweilige Abhängigkeit von den entsprechenden elektronischen Kopplungsmatrixelementen V_n aufweisen, ist es nicht trivial, schnelle CS mit langsamer CR zu verbinden. Ein Ansatz besteht darin, die CR möglichst weit in den sog. *Marcus*-invertierten Bereich zu verschieben, um ihn zu verlangsamen, während die photoinduzierte CS im *Marcus*-normalen oder -optimalen Bereich möglichst ungehindert ablaufen kann.¹¹ Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die elektronische Kopplung V_{CS} des lokalen

¹¹ Dies kann bereits durch die Wahl eines unpolaren Lösungsmittels gelingen, da die photoinduzierte CS meist unabhängig der Lösungsmittelpolarität nahe des *Marcus*-optimalen Bereiches liegt.

angeregten Zustands (Vorläuferzustand des CSS) mit dem CSS deutlich größer als die Kopplung V_{CR} des CSS mit dem Rekombinations-Produktzustand zu gestalten.¹² Ein dritter Ansatz ergibt sich durch RPs, die in ihrer Triplett-Multiplizität geboren werden, denen aber kein Triplett-Rekombinationspfad offen steht (vgl. **Kapitel 1.1.1**). Da die CS in D-B-A- oder D-P-A-Verbindungen, die einen dritten, aktiv an der CR teilnehmenden Baustein aufweisen, auch stufenweise erfolgen kann ergibt sich ein vierter Ansatz: So kann die CS in zwei Schritten (über $D^{*+}-B^{*-}-A$ oder $D-B^{*+}-A^{*-}$) über einen *hopping* Mechanismus erfolgen, die einzeln je eine deutlich erhöhte elektronische Kopplung aufweisen. Die CR muss jedoch weiterhin in einem Schritt über einen *superexchange* Mechanismus ablaufen und wird daher durch eine stark abgeschwächte Kopplung beschrieben.^[48, 55-56, 60-65]

Aus diesen Überlegungen lässt sich auf die Bedeutung der Verbrückung zwischen Donor und Akzeptor schließen, wobei nicht nur der D-A-Abstand und die D-A-Kopplung zu beachten sind, sondern auch die energetische Lage der resultierenden CSS. Eine stufenweise CS ist nur möglich, wenn die energetische Lage des ladungstrennten Brückenzustands $D^{*+}-B^{*-}-A$ oder $D-B^{*+}-A^{*-}$ zwischen dem angeregten Zustand und dem CSS $D^{*+}-B^{*-}-A^{*-}$ liegt.^[63, 66] Eine Abschätzung der freien Enthalpie ladungstrennter Zustände $\Delta G^0_{(CS \rightarrow S_0)}$ in Bezug auf den Grundzustand S_0 erfolgt nach dem *Weller-Ansatz*:^[67]

$$\Delta G^0_{(CS \rightarrow S_0)} = \frac{N_A z e}{1000} * [E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A/A^*)] - \frac{N_A z e}{1000 4\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) + \frac{1}{\epsilon_s d_{DA}} \right] \quad (12)$$

Eine Abhängigkeit der freien Enthalpie $\Delta G^0_{(CS \rightarrow S_0)}$ von dem D-A-Abstand d_{DA} , den einzelnen Radien r_D und r_A , sowie von dem eingesetzten Lösungsmittel (ϵ_s : Dielektrizitätskonstante des betrachteten Lösungsmittels; ϵ_r : dielektrische Konstante des Lösungsmittels, in dem die Redoxpotentiale gemessen wurden) ist zu erkennen. Einen maßgeblichen Einfluss auf die Ausbildung und energetische Lage eines möglichen CSS haben jedoch die entsprechenden Halbstufenpotentiale des Elektronendonors $E_{ox}(D/D^+)$ und -Akzeptors $E_{red}(A/A^*)$. Daher ist ein genaues Abstimmen der Redoxpotentiale von Donor, verbrückender Einheit und Akzeptor ebenso notwendig.

Einige weitere Anforderungen an den molekularen Aufbau sowie die (photo)physikalischen Eigenschaften der D-A-Verbindungen ergeben sich aus den experimentellen Methoden, die dieser Arbeit zu Grunde liegen: Zunächst muss mindestens ein Baustein (Donor, Akzeptor oder auch die verbrückende Einheit) eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich aufweisen, um eine photoinduzierte Ladungstrennung zu ermöglichen. Zudem sollten Donorradikal (D^{*+}) und Akzeptorradikal (A^{*-}) entsprechend eine transiente Absorptionsbande im sichtbaren Bereich besitzen, um den gebildeten CSS optisch verfolgen zu können. Zuletzt sollten alle Verbindungen auch unter Lichtbestrahlung stabil bleiben und ein reversibles Redoxverhalten aufzeigen. Die grundlegenden Eigenschaften einiger, in dieser Arbeit verwendeter Bausteine werden im Folgenden kurz vorgestellt.

¹² Dies kann durch molekulare Symmetrien gelingen, sodass $V_{CR} = 0$ aber $V_{CS} \neq 0$.

1.2.1 Akzeptoren: Rylendiimide

In allen D-A-Verbindungen, die in dieser Arbeit untersucht werden, wurden Akzeptoren der Rylendiimid-Klasse eingesetzt (**Abbildung 7**). Hierbei handelt es sich um Perylendiimid-(PDI)-Derivate. Das kleinere Naphthalindiimid (NDI) wurde in den Arbeiten von *J. H. Klein*^[68], *S. Riese*^[69] und *J. Schäfer*^[70] verwendet, die die Ausgangslage für diese Arbeit darstellen. Das NDI wird daher im Vergleich zum PDI ebenfalls besprochen.

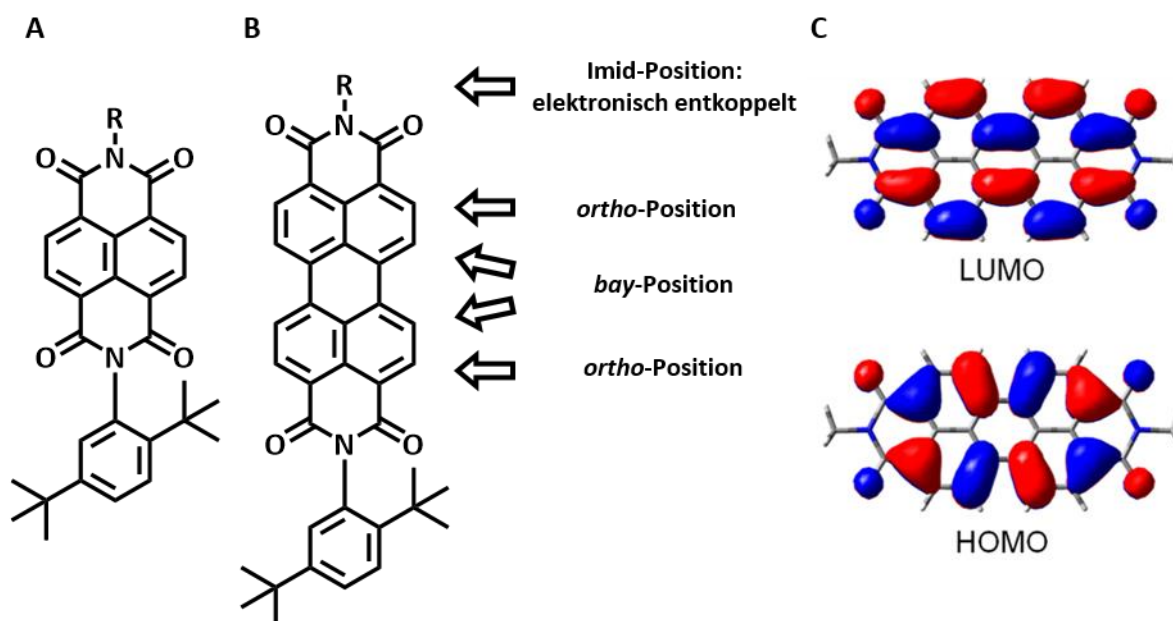


Abbildung 7: Elektron-Akzeptoren: **A** Naphthalindiimid. **B** Perylendiimid mit Bezeichnung der Substituenten-Positionen. **C** HOMO und LUMO des PDI.¹³

Alle in dieser Arbeit verwendeten Akzeptorbausteine tragen einen 2,5-Di-*tert*-butylphenyl-Rest an der endständigen Imid-Funktion. Die sterischen Hinderung der *ortho*-stehenden Butylgruppe erzwingt eine Verdrillung des Aryl-Substituenten aus der NDI/PDI-Ebene und verhindert somit eine effektive π -Stapelung der Akzeptoren. Eine ausreichende Löslichkeit der Dyaden und Triaden kann so sichergestellt werden. Zudem wird auch die Wahrscheinlichkeit unerwünschter, intermolekularer ET-Prozesse verringert. Aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit um die *N*-Phenyl-Achse können sich jedoch Atropisomere ausbilden, die auch bei erhöhten Temperaturen noch stabil sind, wie in **Abbildung 8 A** dargestellt ist. Die Verdrillung zwischen dem aromatischen Kern und den Imid-Substituenten sowie die Knotenebene in HOMO und LUMO durch die Imid-Stickstoffatome führt zudem zu einer starken elektronischen Entkopplung zwischen dem spintragenden PDI-Kern und den restlichen Bausteinen in den untersuchten Dyaden und Triaden.^[71-80]

¹³ Übernommen mit Genehmigung:

[71] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962-1052. Copyright 2016 American Chemical Society

NDI und PDI ähneln sich in ihren elektrochemischen Eigenschaften, wobei die für die Ausbildung eines RP wichtige erste Reduktion mit $E_{1/2} \approx -1.1$ V für das NDI und $E_{1/2} \approx -1.0$ V für das PDI (in DCM gegen Fc/Fc^+) bei vergleichbaren Redoxpotentialen liegt. Ein wichtiger Unterschied im Blick auf die Spinchemie der resultierenden Dyaden und Triaden ergibt sich aus der Lage des lokalen Triplettzustands. Dieser liegt im NDI bei erheblich höherer Energie ($\Delta E_{3\text{NDI}} = 2.0$ eV, vs. $\Delta E_{3\text{PDI}} = 1.2$ eV), sodass eine Rekombination des ^3CSS in den entsprechenden lokalen Triplett im Falle des PDI deutlich einfacher zu realisieren ist (siehe **Abbildung 2**).^[71-72, 76-77, 81-86]

Durch Substitution der *bay*-Protonen im PDI können das Reduktionspotential sowie die photochemischen Eigenschaften des Akzeptors angepasst werden (**Tabelle 1**), wobei die Energie des lokalen Triplets annähernd unbeeinflusst bleibt.^[71, 76-77, 80, 85-87]

Tabelle 1: Halbstufenpotentiale einiger ausgewählter NDI- und PDI-Akzeptoren gegen Fc/Fc^+ . Da die Imid-Substituenten nur einen kleinen Einfluss auf den aromatischen Kern und somit die Redoxpotentiale haben, wurde auf eine genaue Spezifikation der einzelnen Diimide verzichtet. Die angegebenen Werte sind daher gerundet.

Verbindung	Lösungsmittel	$E_{1/2, \text{Red}2}$	$E_{1/2, \text{Red}1}$	$E_{1/2, \text{Ox}1}$
NDI ^[85]	DCM	-1.5 V	-1.1 V	+1.1 V
PDI ^[88]	CH ₃ CN	-1.2 V	-1.0 V	+1.2 V
1,7-PDI-Py ₂ ^{a[89]}	PrCN	-1.5 V	-1.3 V	+0.2 V
1,7-PDI-(OPh) ₂ ^[90]	DCM	-1.3 V	-1.1 V	+1.1 V
1,7-PDI-F ₂ ^[87]	DCM	-1.1 V	-0.9 V	
1,7-PDI-Br ₂ ^[91]	CH ₃ CN	-0.9 V	-0.7 V	+1.5 V
1,7-PDI-CN ₂ ^[92]	PrCN	-0.9 V	-0.6 V	

^aEs handelt sich um Pyrrolidin, das über den Stickstoff an das PDI gebunden ist.

Im Falle dieser Arbeit wurden verschiedene 1,7-disubstituierte PDI-Akzeptoren eingesetzt. Brom als Substituent mit der relativ hohen SOC-Kopplungskonstante $\xi_{\text{Br}} = 2460$ cm⁻¹ erlaubt die Untersuchung eines möglichen Δg - oder *gta*-Mechanismus. Zudem werden die ansonsten spinverbotenen Übergänge durch Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) deutlich effizienter.^[49] Substitution mit Fluor führt zu einem Akzeptorradikal mit vergleichsweise sehr großen Hyperfeinkopplungskonstanten, was für die Untersuchung des *hfc*-Mechanismus interessant ist. Ebenso könnte ein LFE beobachtbar sein, der bei externen Magnetfeldern auftritt, die kleiner als die effektive *hfc* sind (siehe **Kapitel 1.1.2**).^[37, 93-96] Cyano-Substituenten wirken besonders elektronenziehend und erniedrigen so das Reduktionspotential des Akzeptors deutlich, wodurch der CSS energetisch stabilisiert wird.^[71, 76-77, 86-87]

Im Falle der größeren Substituenten (hier vor allem im Falle des Broms) kann es aufgrund der großen sterischen Abstoßung zu einer Verdrillung des aromatischen PDI-Kerns kommen, wie in **Abbildung 8 B** dargestellt ist. Eine weitere Art der Atropisomerie kann daher vorliegen, wobei jedoch erst das 1,6,7,10-Tetrabrom-PDI bei Zimmertemperatur stabile Enantiomere aufweist. Ein im Sinne dieser Arbeit positiver Effekt durch eine solche Verdrillung ist die verminderte Tendenz, π - π -Aggregate auszubilden und somit die erhöhte Löslichkeit des Akzeptors.^[71, 76, 86, 97-98]

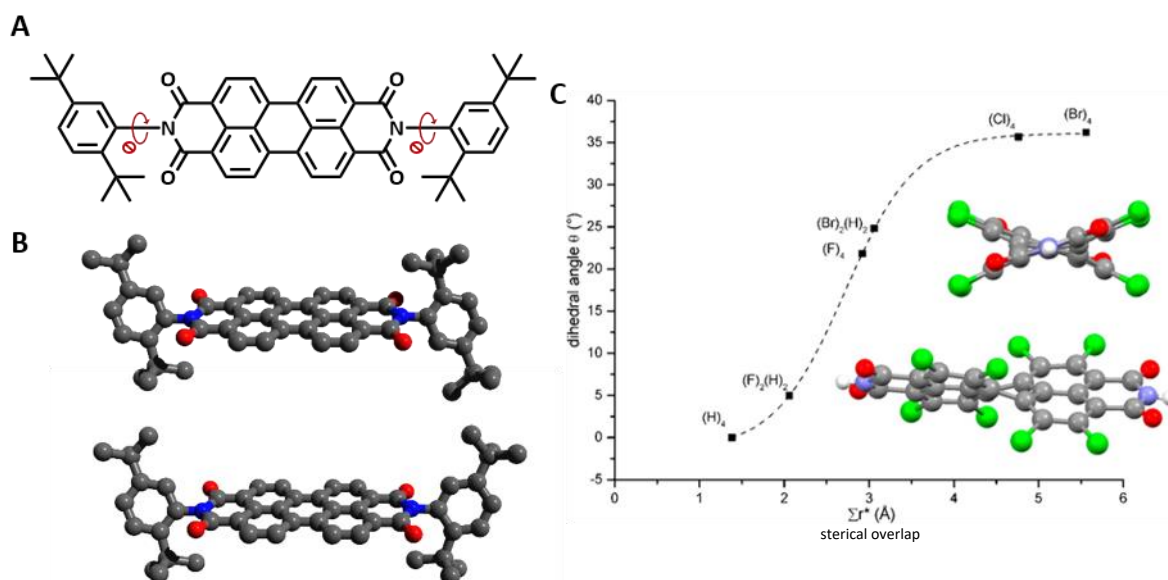


Abbildung 8: Isomerie des (*bay*-substituierten) PDI: **A** Die Drehung um die C-N-Bindung in Rylendiimiden, die sterisch anspruchsvolle Reste in *ortho*-Stellung des Imid-Substituenten tragen, ist deutlich eingeschränkt. **B** Die Phenylreste in der Imid-Position sind daher aus der Perylenebene herausgedreht und bilden Atropisomere.¹⁴ **C** Durch Substitution der *bay*-Protonen mit sterisch anspruchsvollen Resten verzerrt sich das PDI-Gerüst und eine zweite Form der Atropisomerie tritt auf.¹⁵

Die Synthese der reinen 1,7-disubstituierten PDI-Akzeptoren ist durch die simultane Bildung des 1,6-Isomeres deutlich erschwert. Eine Trennung der Isomere erscheint jedoch erforderlich, da sie sich in ihren photophysikalischen Eigenschaften zum Teil deutlich unterscheiden. So wurden in der Literatur größere Unterschiede in den Absorptionsspektren der Isomere mehrerer unterschiedlich substituierter PDIs gefunden. Weiterhin konnten zumeist kleinere Unterschiede bei den Emissionsspektren und Redoxpotentialen festgestellt werden.^[76-77, 98, 100-104]

¹⁴ Abbildung erstellt mit *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool*. Version 1.2.0

[99] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 1-17.

¹⁵ Übernommen mit Genehmigung:

[71] F. Würthner, C. R. Saha-Möllner, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962-1052. Copyright 2016 American Chemical Society

Alle Rylendiimid-Akzeptoren, inklusive der substituierten, können im sichtbaren Bereich angeregt werden. Weiterhin weisen ihre transienten Spezies (d.h. Radikalmono- und Dianion, lokaler Triplett) Absorptionsbanden im sichtbaren- bis NIR-Bereich auf und können so einfach mittels transientser Absorptionsspektroskopie verfolgt werden. Im Gegensatz zum NDI besitzen unsubstituierte PDIs nahezu quantitative Fluoreszenzquantenausbeuten (ϕ_f). Da die Fluoreszenz einen Konkurrenzprozess zu einer effektiven CS darstellt, erscheinen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und somit die schnelle Desaktivierung des S_1 in den Grundzustand zunächst nachteilhaft. Jedoch kann auch aus der verbleibenden Fluoreszenz in Konkurrenz zu der CS Information über die Spinchemie der hier untersuchten Dyaden gewonnen werden, was in **Kapitel 5.4.4** vorgestellt wird.^[71-72, 76-77, 85-86, 88]

1.2.2 Organische Brücken: *p*-Dimethoxybenzol und Tetramethyldihydroanthracen

Die hier verwendeten organischen Brückenbausteine sind entweder ein substituiertes Dimethoxybenzol- oder ein Tetramethyldihydroanthracen-Derivat (**Abbildung 9 A und B**).

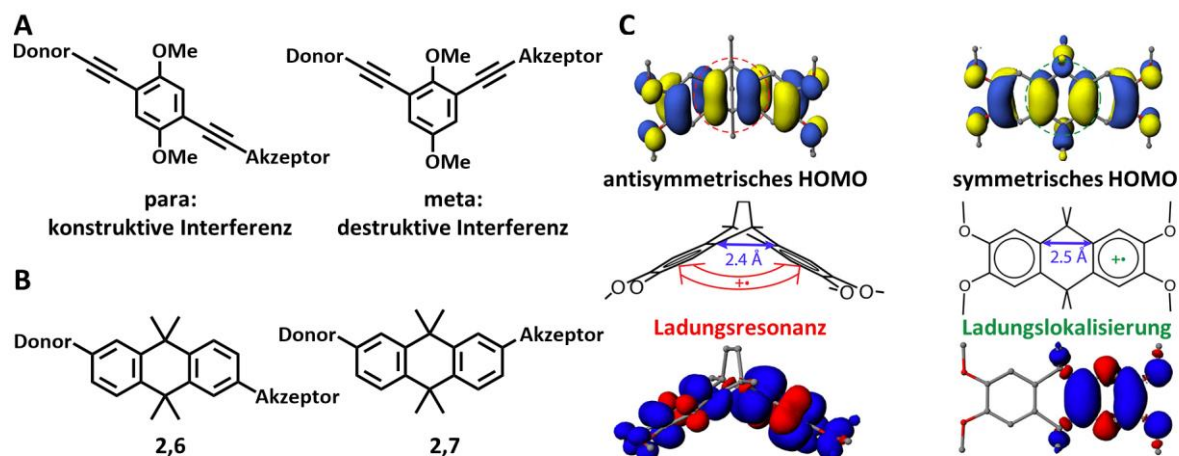


Abbildung 9: Übersicht der organischen Brücken, die in dieser Arbeit Verwendung finden: **A** Dimethoxybenzol-Brücke mit Donor und Akzeptor in *para*- und *meta*-Stellung zueinander. **B** Tetramethyldihydroanthracen-Brücke mit Donor und Akzeptor in 2,6- und 2,7-Stellung zueinander. **C** Die elektronische Entkopplung der Donor- und Akzeptor-Bausteine durch die Tetramethyldihydroanthracen-Brücke kann durch ein symmetrisches HOMO erklärt werden.¹⁶

Beide Bausteine weisen keine Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich auf, sodass eine direkte Anregung derartiger Brückenbausteine in dieser Arbeit nicht möglich war. Die entsprechenden D-A-Verbindungen werden daher im Folgenden als Dyaden bezeichnet¹⁷. Eine einheitliche Definition der Begrifflichkeiten Dyade und Triade ist in der Literatur jedoch nicht getroffen. So unterscheidet

¹⁶ Übernommen und abgeändert mit Genehmigung:

[105] M. V. Ivanov, S. H. Wadumethrige, D. Wang, R. Rathore, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15639-15643. Copyright 2017 American Chemical Society.

¹⁷ Im Vergleich zu den Triaden in **Kapitel 1.2.3**.

Verhoeven beispielsweise ebenfalls danach, ob der verbrückende Baustein aktiv an dem Elektronentransferprozess beteiligt ist oder diesen nur vermittelt.^[48, 106-108]

Andererseits untersuchten *Schäfer* et al. die CS in D-A-Verbindungen mit denselben Dimethoxybenzol-Brücken, die auch in dieser Arbeit eingesetzt werden, wobei ein stufenweiser ET über die Brücke (*hopping*-Mechanismus) festgestellt wurde. Dennoch wurde auch hier der Begriff Dyade verwendet.^[106] Weiterhin wurde ein ET über eine Tetramethyldihydroanthracen-Brücke in der Literatur bisher nicht untersucht, sodass hier eine Zuweisung der Begriffe Dyade oder Triade nicht im Voraus auf die Beteiligung an einem ET-Prozess zurückgeführt werden kann.

Beide Brückenbausteine bilden stabile, rigide D-A-Verbindungen mit vergleichbaren, definierten D-A-Abständen, unterscheiden sich jedoch in einigen wichtigen Aspekten: Im Fall der Dimethoxybenzol-Brücke werden Donor und Akzeptor über eine Acetyleneinheit gebunden, wodurch die freie Drehbarkeit um die C-C Dreifachbindung möglich wird. In den Tetramethyldihydroanthracen-Dyaden sind solche intramolekularen Drehungen stärker eingeschränkt. Weiterhin sind im Falle der Tetramethyldihydroanthracen-Brücke Donor und Akzeptor aufgrund der Unterbrechung der π -Konjugation elektronisch stärker entkoppelt. *Rathore* et al.^[105] konnten zeigen, dass eine mögliche Ladung in dem planaren Dihydroanthracen lokalisiert auf einem der Benzolringe vorliegt, wohingegen bei relativen Benzol-Benzol-Winkeln unter 160° eine nicht vernachlässigbare elektronische Kopplung auftritt (**Abbildung 9 C**).^[105-107, 109] Die relative Position der Donor-Akzeptorbausteine zueinander (*ortho*, *meta* oder *para*) hat zudem einen starken Einfluss auf die CR, die häufig über den kohärenten *superexchange*-Mechanismus abläuft. Kommen sich Donor und Akzeptor räumlich nahe, wie es bei der *ortho*-Substitution möglich wäre, kann ein ET *through space* erfolgen. Wenn der räumliche Donor-Akzeptor-Abstand anwächst (*meta* und *para*), kann ein *through bond* Mechanismus als wahrscheinlicher angesehen werden. Einige Studien legen weiterhin nahe, dass sich eine *para*-Stellung zwischen D und A vorteilhaft auf einen möglichen *superexchange*-ET auswirkt. Im Gegensatz zu der *meta*-Stellung die eine destruktive Quanteninterferenz aufweist, ist diese im Falle der *para*-Verbrückung konstruktiv.^[60, 105-106, 108, 110-113]

Eine detaillierte Untersuchung der verschiedenen Substitutionsmuster der Dimethoxybenzol-Brücke erfolgte bereits durch *Schäfer* et al., sodass in dieser Arbeit nur das *meta*-substituierte Dimethoxybenzol eingesetzt wird, das zu einer vergleichsweise verlängerten Lebenszeit des CSS führt.^[70, 106, 108] Im Falle der Tetramethyldihydroanthracen-Brücke werden zwei Strukturisomere (2,7 und 2,6) untersucht.

1.2.3 Photosensibilisatoren: cyclometallierte Übergangsmetall-Komplexe

Im Vergleich zu den Dyaden, bei denen die verbrückende Einheit keine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich besitzt, enthalten die in dieser Arbeit untersuchten Triaden einen verbrückenden Iridium(III)-Metallkomplex, der als Photosensibilisator dient (**Abbildung 10 A**).

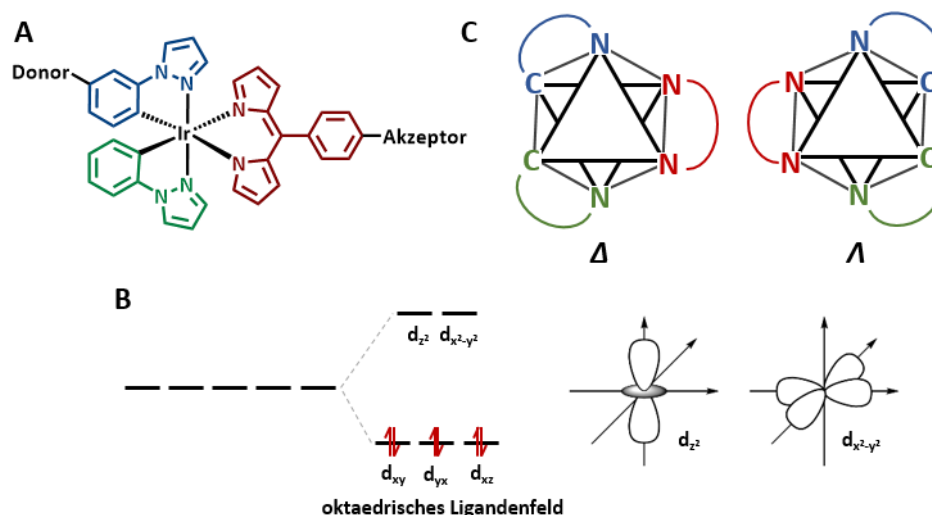


Abbildung 10: Iridiumkomplex als Photosensibilisator: **A** d^6 -Iridium(III)ion koordiniert von zwei zweizähligen cyclometallierenden und einem zweizähligen Hilfsliganden. **B** Die oktaedrische Anordnung der Liganden kann durch die Ligandenfeldtheorie erklärt werden. Aufgrund der Geometrie der d-Orbitale des Metalls werden die entsprechenden Orbitale, die in Richtung der Liganden zeigen, energetisch angehoben. **C** In oktaedrischen Komplexen bestehend aus drei zweizähligen Liganden tritt die Δ , Λ -Isomerie auf. Die Liganden können als Turbinenblätter angesehen werden, wobei die Rotationsrichtung (im Uhrzeigersinn: Δ) die beiden Enantiomere definiert.

Einige Eigenschaften und Vorteile für die spinchemische Untersuchung, die ein solcher Photosensibilisator mit sich bringt, werden im Folgenden kurz besprochen: i) Durch die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich ist eine direkte Anregung der Brücke möglich, aus der die CS folgen kann. Der in dieser Arbeit verwendete, cyclometallierte d^6 -Iridium(III)komplex weist eine ausgeprägte Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei $\tilde{\nu}_{\max} = 20800 \text{ cm}^{-1}$ (480 nm) auf, die auf einen LC^{18} -Übergang im Dipyrrin zurückzuführen ist.^[36, 114-116] ii) Metallkomplexe weisen eine klar definierte, oft rigide Struktur der Liganden auf, wodurch definierte D-A-Abstände realisiert werden können. Der hier eingesetzte d^6 -Iridium(III)-Komplex besitzt ein oktaedrisches Ligandenfeld mit großer Aufspaltung, d.h. es handelt sich laut Ligandenfeldtheorie um eine *low spin* Konfiguration mit oktaedrischer Geometrie der Liganden (**Abbildung 10 B**). Die relative Anordnung der Liganden kann zu verschiedenen Isomeren führen, wobei zunächst die *cis/trans* Isomerie zu nennen ist: Die beiden Ir-C-Bindungen der beiden cyclometallierenden Liganden können entweder *cis* oder *trans* zueinanderstehen. Da die *cis*-Konfiguration jedoch aufgrund des sogenannten *trans*-Effektes (starke σ -Donoren vermeiden eine

¹⁸ *Ligand centered*, d.h. eine π - π^* -Anregung der Ligandenorbitale.

trans-Stellung zueinander) thermodynamisch stabiler ist und sich die einzelnen Isomere bei hohen Temperaturen ineinander umwandeln können, kann durch eine gezielte Synthese das reine *cis*-Isomer erhalten werden. Des Weiteren existieren die Delta- (Δ) und Lambda- (Λ) Isomere in Komplexen, die aus drei zweizähligen Liganden bestehen (**Abbildung 10 C**). Delta beschreibt hierbei eine Rotation der Helix im Uhrzeigersinn und Lambda entsprechend eine Rotation gegen den Uhrzeigersinn. Beide Enantiomere unterscheiden sich nicht in ihren photophysikalischen Eigenschaften bezüglich linear polarisierten Lichts, sodass von einem klar definierten D-P-A-System ausgegangen werden kann.^[114-124]

iii) Eine zusätzliche elektronische Entkopplung ergibt sich aus der Verdrillung des Phenylrings in der *meso*-Position des Dipyrrin-Liganden, an den der Akzeptor gebunden wird.^[36, 114, 125] iv) Die in dieser Arbeit eingesetzten Iridium-Photosensibilisatoren weisen eine Oxidation bei ca. $E_{ox} = 0.57$ V (in MeCN vs. Fc/Fc⁺) auf, sodass die Ausbildung eines ersten CT (D-P^{•+}-A^{•-})¹⁹, der aus einem oxidierten Iridium-Photosensibilisator und einem reduzierten Akzeptor besteht, möglich ist. Eine stufenweise Ausbildung des finalen CSS D^{•+}-P-A^{•-} über diesen ersten CT konnte entsprechend von *Klein* et al. mittels fs-transienter Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden.^[36, 114, 124] v) Durch die sehr hohe SOC-Konstante des schweren Iridiumatoms von $\xi^{[49]} = 3909$ cm⁻¹ und die d⁵-Elektronenkonfiguration des oxidierten Iridiumkomplexes erfährt der vorgeschaltete CT D-P^{•+}-A^{•-} eine sehr schnelle Spinevolution, sodass sich innerhalb einiger ps ein Spin-Gleichgewicht von 1 : 3 zwischen Singulett und Triplett einstellt. Der finale CSS übernimmt so die statistische Spinverteilung seines Vorgänger-CT. Da jedoch nur im vorgelagerten CT D-P^{•+}-A^{•-} ein Elektronenspin auf dem Metallkomplex lokalisiert ist, wirkt sich der SOC des Iridiums nicht direkt auf die Spinevolution des finalen CSS aus.^[36, 60, 114, 126-128]

¹⁹ Bei diesem CT handelt es sich genau genommen um einen ersten CSS, wobei eine Unterscheidung zwischen CT und CSS in der Literatur nicht einheitlich erfolgt. In dieser Arbeit wird daher nur der endgültige CSS auch so betitelt. Alle Vorgängerzustände, die bereits eine erste Ladungstrennung aufweisen, werden als CT benannt um eine direkte Unterscheidung zu ermöglichen.

1.3 Kenntnisstand

Während sich die Spinchemie in ihren Anfängen vorwiegend mit bimolekularen Systemen beschäftigte, konnten in den letzten drei Jahrzehnten wichtige Erkenntnisse in kovalent gebundenen D-A-Systemen gewonnen werden. Einige dieser Systeme dienen als Ausgangspunkt, auf denen diese Arbeit beruht. Im Folgenden werden daher drei D-A-Systeme mit Fokus auf den MFE des entsprechenden Radikationenpaars kurz vorgestellt. Es sei anzumerken, dass es sich hier nur um eine kurze und bei weitem nicht vollständige Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Spinchemie handelt. Weitere Beispiele finden sich in der Literatur.^[39, 51, 60, 63, 69, 129-132]

Triade TAA-Ir-NDI von Klein et al.^[36, 114]

Eine gründliche Untersuchung des MFE in einem photoinduzierten RP einer **TAA-Ir-NDI**-Triade, die aus zwei *para*-Methoxy-substituierten TAA-Donoren, einem cyclometallierten Iridium-Komplex-Photosensibilisator und einem NDI-Akzeptor besteht, wurde durch Klein et al. im Arbeitskreis C. Lambert durchgeführt (**Abbildung 11 A**).

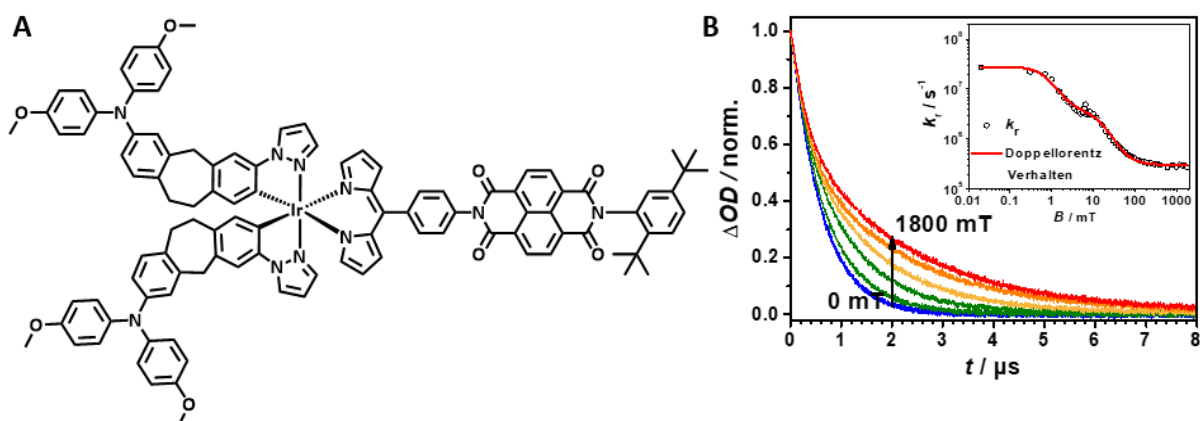


Abbildung 11: Doppellorentz-Verhalten des MFE nach Klein et al.^[36] **A** Triade **TAA-Ir-NDI**. **B** Die Lebenszeit des CSS steigt mit zunehmendem äußeren Magnetfeld. Die Spininterkonversionsratenkonstante k_r weist eine Doppellorentz-artige Abhängigkeit von B auf.²⁰

Auf die optische Anregung des Photosensibilisators (^1LC) in einer entgasteten MeCN Lösung folgt ein schnelles ISC mit $\tau_{\text{ISC}} \approx 100$ fs in den ^3LC -Zustand. Ein erster ET ergibt zunächst den CT TAA-Ir $^{*+}$ -NDI $^{\bullet-}$ innerhalb von ca. 1 ns. Aufgrund des Triplettcharakters des Vorläuferzustands wird auch der CT in seiner Triplett-Multiplizität geboren. Wie in **Kapitel 1.2.3** beschrieben, folgt jedoch ein schnelles

²⁰Übernommen mit Genehmigung und Abänderungen:

[68] J. H. Klein, *Electron Transfer and Spin Chemistry in Iridium-Dipyrrin Dyads and Triads*, Dissertation, Julius-Maximilians Universität (Würzburg), **2015**.

[36] J. H. Klein, D. Schmidt, U. E. Steiner, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11011-11021. Copyright 2015 American Chemical Society.

Spinmischen, sodass sich das statistische Spinverhältnis mit $p_S = 0.25$ einstellt. Der folgende ET bildet daher den finalen CSS TAA^{•+}-Ir-NDI^{•-} im entsprechenden Spinverhältnis mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{CSS}} \approx 5$ ps aus. Die Effizienz der CS konnte mittels aktinometrischer Messungen auf beinahe 100 % Quantenausbeute bestimmt werden.^[36, 114]

Die Rekombination des CSS ist nur über den Singulett-Kanal möglich, wodurch die lange Lebenszeit des CSS von $\tau_{\text{CR}} \approx 580$ ns, trotz seiner Lage in der *Marcus*-normalen Region, erklärt werden kann. Da 75 % des CSS als Triplet besetzt werden, ist zunächst eine Spininterkonversion in den Singulett notwendig bevor eine CR erfolgen kann. Aufgrund der Entartung des ¹CSS mit dem ³CSS ($2J \approx 0$) ist die kohärente Spinevolution bei $B = 0$ mT noch vergleichsweise schnell. Mit steigendem äußeren Magnetfeld sinkt die Effizienz der Spininterkonversion (siehe **Kapitel 1.1.1**) und die CSS-Lebenszeit steigt stetig an (**Abbildung 11 B**). Ab einem Feld von $B \approx 10$ mT entwickeln sich die Abklingkurven des CSS von einem monoexponentiellen zu einem biexponentiellen Verlauf, dessen längere Lebenszeit ein Maximum von $2.2 \mu\text{s}$ im Hochfeld (1 T) erreicht.^[36, 45, 114]

Der MFE wurde in *Klein et al.*^[36] durch klassische Ratensimulationen und quantendynamische Simulationen untersucht, wodurch der Spinflip im Feldbereich bis 10 mT auf den kohärenten *hfc*-Mechanismus zurückgeführt werden konnte. Im höheren Feldbereich dominiert die inkohärente Relaxation aufgrund der Hyperfeinkopplungs-Anisotropie. Die Beschreibung der Spininterkonversionsratenkonstante k_r zwischen S oder T₀ und T₊ oder T₋ (SQT) durch eine empirische Doppellorentzfunktion, wie in **Kapitel 1.1.2** beschrieben, konnte so das erste Mal aufgezeigt werden.^[36, 45]

Dyade TAA-OMe-NDI von *Schäfer et al.*^[106]

Die Dyade **TAA-OMe-NDI**, bestehend aus einem *para*-Methoxy-substituiertem TAA-Donor und einem NDI-Akzeptor, wurde durch *Schäfer et al.* im Arbeitskreis *C. Lambert* mit Blick auf ihre Ladungstrennung und Rekombination eingehend untersucht. Die beiden D-A-Bausteine sind über eine *meta*-konjugierte Dimethoxyphenyl-Brücke gebunden (**Abbildung 12 A**), wobei jedoch eine der beiden Methoxygruppen aufgrund von sterischer Abstoßung aus der Benzolebene herausgedrückt wird, sodass der elektronenschiebende +M-Effekt dieser Gruppe nicht zum Tragen kommt.

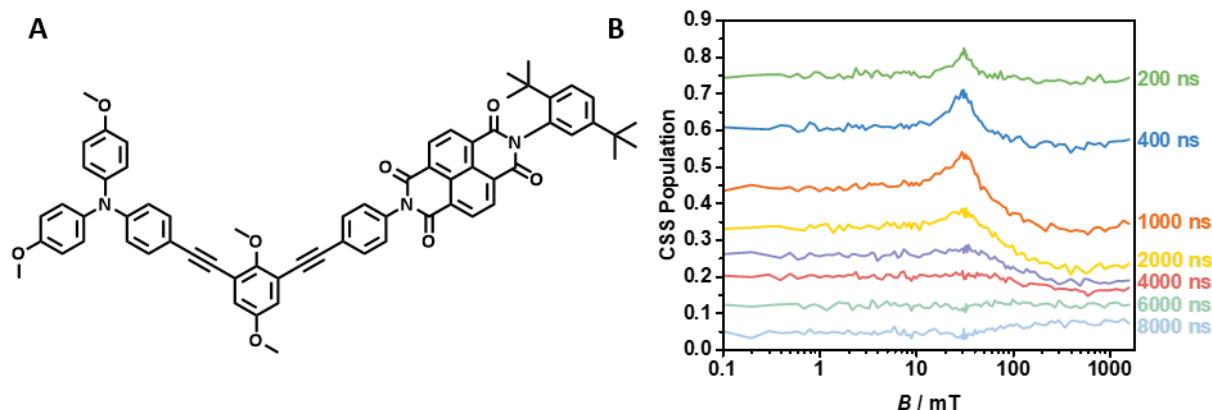


Abbildung 12: LCM nach Schäfer et al.^[106] **A** Dyade TAA-OMe-NDI. **B** CSS-Populations-Spektrum mit Niveau-Kreuzungsfeld von $B = 2J = 30$ mT.²¹

Durch Lichtanregung einer sauerstofffreien Probenlösung in Toluol wird zunächst ein CT-Zustand zwischen Donor und Brücke besetzt, der mit einer Lebenszeit von $\tau_{CS} = 23$ ps den ladungsgetrennten Zustand $TAA^{+•}\text{-OMe-NDI}^{-•}$ in einer gesamten Quantenausbeute von ca. 50 % ausbildet. Die schnelle CS konnte auf deren Lage in dem Marcus-invertiertem Bereich, nahe des Optimums, zurückgeführt werden. Die CR ist mit einer biexponentiellen Lebenszeit von $\tau_1 = 294$ ns ($A_1 = 0.46$) und $\tau_2 = 4$ μ s um mehrere Größenordnungen länger als die CS, wobei eine effektive Rekombination nur über den Singulett-Pfad (k_S) möglich ist. Die Rekombination der Triplets (k_T) ist zu vernachlässigen. Die langen Lebenszeiten des CSS wurden auf seine Lage tief in der Marcus-invertierten Region zurückgeführt. Schäfer et al. konnten einen ausgeprägten MFE auf die Lebenszeit des CSS in einem äußeren Magnetfeld feststellen, der durch einige Eckdaten beschrieben werden kann: Der MFE ist geprägt von einer deutlichen Niveau-Kreuzung bei einem Feld $B = 2J = 30$ mT. Zu frühen Zeiten ($t < 6$ μ s) steigt die CSS-Lebenszeit bis zu dem Niveau-Kreuzungsfeld und fällt anschließend wieder ab. Eine zweite Charakteristik des hier vorgestellten MFE ist die Kreuzung der einzelnen Abklingkurven bei einer Zeit von ca. 6 μ s, wonach sich der relative Verlauf der einzelnen magnetfeldabhängigen Abklingkurven umgekehrt zu den frühen Zeiten darstellt. D.h. die CSS-Abklingkurven sinken bis $B = 2J$ und steigen danach wieder an. Eine weithin geläufige Darstellungsform eines solchen MFE bietet das CSS-Abkling- oder MARY²²-Spektrum, in dem alle Charakteristika des MFE einfach erkannt werden können (**Abbildung 12 B**). Das Niveau-Kreuzungsfeld ist direkt als positiver Peak bei frühen Zeiten und negativer Peak zu späteren Zeiten zu erkennen, wodurch jedoch nur der Betrag der Elektronenaustauschwechselwirkung $2J$ und nicht deren Vorzeichen bestimmt werden kann.^[37, 106]

²¹ Übernommen mit Genehmigung und Abänderungen:

[70] J. Schäfer, *Synthesis and Photophysical Investigation of Donor-Acceptor-Substituted meta- and para-Benzene Derivatives*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität (Würzburg), 2017.

[106] J. Schäfer, M. Holzapfel, A. Schmiedel, U. E. Steiner, C. Lambert, *PCCP* 2018, 20, 27093-27104.

²¹ **Magnetic Field Affected Reaction Yield:** Eine Darstellung des MFE mit dem Magnetfeld auf der x-Achse und der zeitabhängigen Ausbeute eines CS-Produktes auf der y-Achse.

Dieses konnte andererseits durch Photo-CIDNP Messungen als positiv bestimmt werden, d.h. der ^3CSS ist energetisch unterhalb des ^1CSS positioniert.^[52]

Eine genaue Analyse der dem MFE zugrundeliegenden Spininterkonversions-Prozesse erfolgte durch *Steiner et al.*^[37] mittels eines klassischen Ratengleichungsansatzes und eines quantenmechanischen Ansatzes basierend auf der stochastischen *Liouville*-Gleichung. Der klassische Ansatz wurde entsprechend in dieser Arbeit übernommen und ist daher in **Kapitel 7.1** genauer beschrieben. Die kombinierten Ergebnisse beider Ansätze können folgendermaßen zusammengefasst werden: Der CSS wird in seiner Singulett-Multiplizität besetzt und rekombiniert fast ausschließlich über den Singulettpfad mit einer Ratenkonstante von $k_S = 1.65 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Der Spinflip $S \leftrightarrow T_0$ (k_{ST_0}) wird aufgrund der großen Austauschwechselwirkung von inkohärenten Relaxationsmechanismen dominiert. Die Evolution $S \leftrightarrow T_+$ gewinnt zunächst an Effizienz und trägt bei $B = 2J$ durch den kohärenten *hfc*-Mechanismus zum MFE bei. Dennoch bildet auch bei $B = 2J$ die inkohärente Relaxation die Basis der Spinevolution. Bei höheren äußeren Feldern fällt die entsprechende Ratenkonstante k_+ wieder ab. Dahingegen fällt k_- mit steigendem Feld ab und bleibt durchgehend inkohärent.^[37, 106]

Dyade PTZ-Ph_n-PDI von *Weiss et al.*^[34, 65, 133]

Eine Reihe an Dyaden **PTZ-Ph_n-PDI** wurde von *Weiss et al.*^[34, 65, 133] auf den Einfluss der Brückenlänge auf die CR in kovalent gebundenen RP untersucht. Die D-A-Dyaden sind aus einem Phenothiazin-Donor (PTZ) und einem substituierten PDI-Akzeptor, die durch $n = 1 - 5$ Phenylringe miteinander verknüpft sind, aufgebaut (**Abbildung 13 A**).

Durch optische Anregung des PDI-Akzeptors bildet sich ein ^1CSS **PTZ⁺-Ph_n-PDI^{*}**, dessen CR durchgehend monoexponentiell über den gesamten Magnetfeldbereich abläuft. Der MFE weist jedoch klare Resonanz-Maxima auf, deren Position $B = 2J$ abhängig von der Anzahl der Phenylringe ist (**Abbildung 13 B**). Eine exponentielle Abhängigkeit der Elektronenaustauschwechselwirkung von dem D-A-Abstand konnte somit nachgewiesen werden (vgl. **Kapitel 1.1.3, Gleichung 10**). Weiterhin konnte aufgezeigt werden, dass der Mechanismus der CR von dem kohärenten *superexchange* ab $n = 4$ zum inkohärenten *hopping* Mechanismus wechselt. Dieser wird bei einer höheren Kettenlänge möglich, da eine erhöhte Konjugationslänge die Bandlückenenergie der Brücke erniedrigt, d.h. der Zustand **PTZ-Ph_n⁺-PDI^{*}** wird energetisch stabilisiert.^[34, 65]

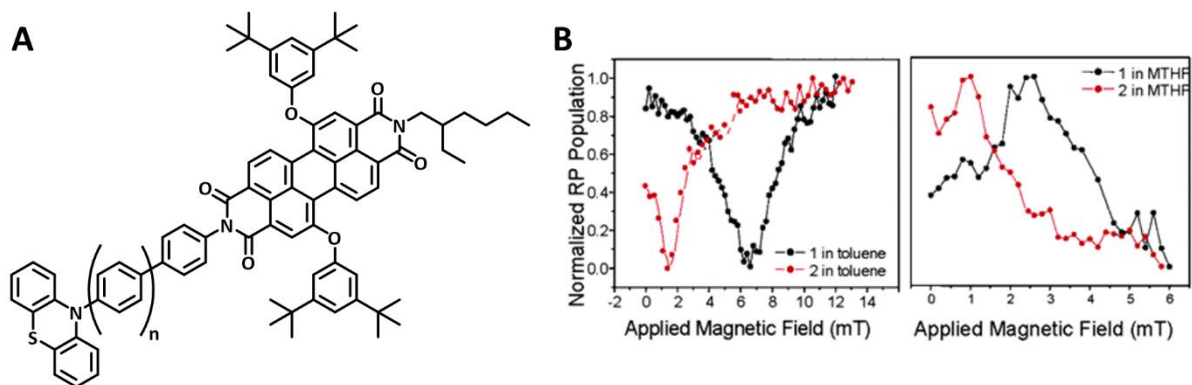


Abbildung 13: Variation der Brückenlänge und des Lösungsmittels auf den MFE in der Dyade **PTZ-Ph_n-PDI** nach Weiss et al.: **A** Dyade mit variabler Kettenlänge $n = 1 - 5$. **B** Der beobachtete MFE weist einen Resonanzeffekt auf, dessen Lage und Vorzeichen von der Brückenlänge (1: $n = 4$; 2: $n = 5$) und dem gewählten Lösungsmittel abhängt.²³

Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Dyaden und Triaden von Schäfer et al.^[106] und Klein et al.^[36] ist die Triplettrekombination in den Dyaden **PTZ-Ph_n-PDI** energetisch möglich, da der lokale ³PDI-Zustand energetisch niedrig liegt. Ob die Triplettroute jedoch auch der dominante Rekombinationspfad ist, kann aus dem Vorzeichen des Resonanzpeaks im MARY-Spektrum gewonnen werden, solange die initiale Spinbesetzung bekannt ist. Im hier vorgestellten Fall mit $p_s(0) = 1$ zeigt ein positiver Peak im CSS-Populations-Spektrum (negativer Peak im ³PDI-Produkt-MARY Spektrum) eine über den Singulett dominante CR an, da im Resonanzfall eine erhöhte Interkonversion in den ³CSS vorliegt. Der umgekehrte Fall weist daher auf $k_T > k_S$ hin. Für die Dyaden $n = 4$ und $n = 5$ konnten Weiss et al. die Lösungsmittelabhängigkeit des Resonanzpeaks aufzeigen, wie in **Abbildung 13 B** dargestellt. In unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol dominiert die Triplett-CR. In polaren Lösungsmitteln wie 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) wird jedoch der polare CSS energetisch stabilisiert, wodurch die CR über den Singulettpfad bevorzugt ist. Durch die Änderung der energetischen Abstände zwischen CSS und den möglichen Produktzuständen werden nicht nur die Ratenkonstanten der Rekombination k_S und k_T beeinflusst (vgl. Marcus-Theorie), sondern entsprechend auch die elektronischen Kopplungen zwischen allen erreichbaren Zuständen. Aufgrund der Proportionalität der Elektronenaustauschwechselwirkung mit der Summe aller elektronischer Kopplungen V , kann die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage des Resonanzpeaks erklärt werden (vgl. **Kapitel 1.1.3, Gleichung 11**).^[34, 65, 133]

²³ Übernommen mit Genehmigung:

[133] E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9510-9511. Copyright 2004 American Chemical Society.

2 Motivation und Zielsetzung

In dieser Arbeit soll ein vertiefter Einblick in den Magnetfeldeffekt in rigide gebundenen Radikationenpaaren gegeben werden, um einige in der Literatur bisher wenig untersuchte Aspekte der Spinchemie genauer zu beleuchten. Einige der untersuchten Fragestellungen befassen sich so zum Beispiel mit dem genauen Einfluss des Niveau-Kreuzungs-Mechanismus auf den MFE und die resultierenden Spininterkonversionsraten. In diesem Zusammenhang soll ebenfalls der Einfluss der Modulation der Austauschwechselwirkung durch intramolekulare Rotationen geklärt werden. Weitere große Themenbereiche dieser Arbeit befassen sich mit dem Einfluss von Bromatomen auf die Inversion des MFE bei sehr hohen äußeren Magnetfeldern oder den Einfluss von Fluoratomen, die hohe effektive Hyperfeinkopplungskonstanten aufweisen.^[37, 93-96] Zuletzt soll eine neuartige, rein optische Methode entwickelt werden, um die relativen Anteile von Triplett und Singulett im CSS zu ermitteln.

Im Folgenden werden daher eine Reihe unterschiedlicher D-A-Systeme untersucht, die alle in den grundlegenden Donor- und Akzeptoreinheiten übereinstimmen. Die Rolle des Elektronendonors nimmt in jedem Fall ein TAA und die Rolle des Akzeptors ein PDI ein, dessen elektronische Eigenschaften durch unterschiedliche Substituenten angepasst werden können. Im Laufe dieser Arbeit werden zudem drei unterschiedliche Brückenmoleküle eingesetzt, die zu deutlichen Unterschieden in den beobachteten MFEs führen. Eine Zusammenfassung der untersuchten Dyaden und Triaden ist **Abbildung 14** zu entnehmen.

Die einzelnen Kapitel dieser Arbeit sind nach dem molekularen Aufbau der D-A-Verbindungen gegliedert, wobei in **Kapitel 3** zunächst die Dyaden der Art **TAA-OMe-PDI** und **TAA-Ir-PDI** im Detail vorgestellt werden. Im folgenden **Kapitel 4** wird der Einfluss verschiedener Substitutionen auf den CSS der D-A-Verbindungen des vorhergehenden Kapitels untersucht, bevor in **Kapitel 5** die beiden Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'-Me₂-An-Me₂'PDI** verglichen werden. Ebenfalls in **Kapitel 5** ist die Entwicklung der *pump-push*-transienten-Absorptionsspektroskopie zur experimentellen Untersuchung der CSS-Multiplizitäten beschrieben.

Die einzelnen Kapitel bestehen dabei zunächst in jedem Fall aus der Synthese der gewünschten Zielverbindungen, gefolgt von einer Auswertung deren stationären (photo)physikalischen Eigenschaften durch Absorptions- und Emissionsmessungen sowie (spektro)elektrochemischen Untersuchungen. Im Folgenden befasst sich jedes Hauptkapitel mit der Frage, ob ein langlebiger CSS in der jeweiligen Dyade/Triade in den untersuchten Lösungsmitteln ausgebildet wird. Dies gelingt in der Theorie durch die Betrachtung der Zustandsenergien und der ET-Prozesse innerhalb der *Marcus*-Theorie und in der Praxis durch die Auswertung fs- und ns-transienter Absorptionsspektroskopie ohne angelegtes äußeres Magnetfeld. Der letzte Teil jedes Kapitels beschreibt den MFE der gebildeten RPs und gibt Einblicke in die zugrundeliegende Spinchemie durch die klassische Simulation der

Spinevolutionsraten. In einigen Fällen werden zudem die Ergebnisse einer quantendynamischen Simulation in aller Kürze vorgestellt, wenn das klassische Bild der Spinchemie nicht gerecht werden kann. Die quantendynamischen Simulationen wurden durch Prof. *U. E. Steiner* durchgeführt, dem an dieser Stelle mein größter Dank für die durchgeführten Rechnungen und die ausführlichen Diskussionen ausgedrückt werden soll.

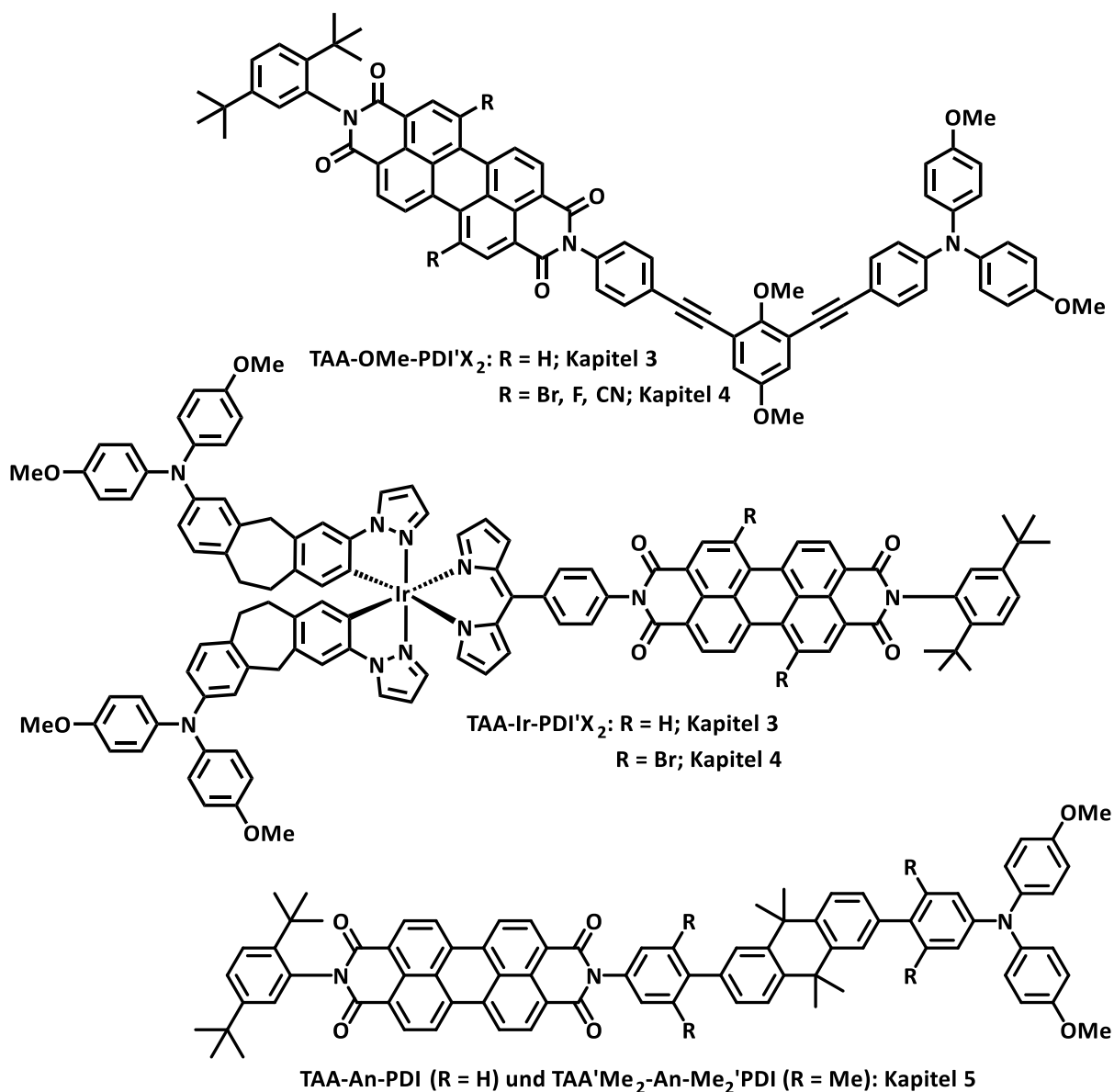


Abbildung 14: Ein Überblick über den molekularen Aufbau der D-A-Dyaden und -Triaden, die im Laufe dieser Arbeit untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion A: TAA-OMe-PDI und TAA-Ir-PDI²⁴

3.1 Synthese

Der Aufbau aller untersuchter Donor-Brücke/Photosensibilisator-Akzeptor (D-B/P-A) Dyaden und Triaden besteht aus drei, klar voneinander abgegrenzten Bausteinen. Dieser Umstand spiegelt sich auch in der Synthese der Zielverbindungen wieder, die entsprechend in vier Teile aufgeteilt werden kann: i) Als Donorbausteine finden Methoxy-substituierte TAA Anwendung, deren Synthese und photophysikalischen Eigenschaften in der Arbeitsgruppe C. Lambert bereits hinreichend bekannt sind.^[36, 106, 108, 134-137] ii) Als Akzeptoren werden PDI-Farbstoffe eingesetzt, deren photophysikalischen Eigenschaften in der Literatur ebenfalls eingehend untersucht wurden.^[71, 73, 81, 133, 138-140] Die Synthese entsprechender, asymmetrischer Diimide ist in der Literatur mannigfaltig beschrieben.^[76, 78, 141-143] iii) Die Darstellung und Eigenschaften der Brücken sind wiederum in der Arbeitsgruppe C. Lambert hinlänglich bekannt und sind hierbei vor allem den Arbeiten von Klein^[68] und Schäfer^[70] nachempfunden. iv) Zuletzt erfolgt die Kupplung der drei Bausteine. Im Falle der organischen Dyade geschieht dies mittels Sonogashira-Kupplung^[144], wobei zunächst Donor oder Akzeptor im ersten Schritt gekuppelt werden können. Im Falle der metallorganischen Triade wird zunächst der Donor- und anschließend der Akzeptorbaustein entsprechend der Nonoyama-Route^[118] gebunden. Alle finalen Stufen wurden unter Lichtabschluss aufgearbeitet und gelagert, um Zersetzung durch Photobleichen des Farbstoffes^[145] zu vermeiden. Diese Photodegradation tritt zumeist bei Farbstoffmolekülen auf, die effektiv einen langlebigen Triplett-Zustand besetzen, wie es bei einigen der hier dargestellten Verbindungen der Fall ist, da dieser Triplettzustand wiederum effizient den sehr reaktiven Singulett-Sauerstoff ¹O₂ sensibilisieren kann.^[146]²⁵

Die entsprechenden Produkte sind in **Abbildung 15** dargestellt. Neben der Dyade **TAA-OMe-PDI** und Triade **TAA-Ir-PDI** wurden zudem die entsprechenden B/P-A-Referenzen **OMe-PDI** und **Ir-PDI** sowie eine Akzeptor Referenz **PDI** dargestellt. Die D-B/P-Referenzen **TAA-OMe** und **TAA-Ir** (nicht dargestellt) wurden bereits ausführlich von Schäfer^[70] und Klein^[68] beschrieben, sodass in den folgenden Kapiteln direkt auf deren photophysikalischen Eigenschaften eingegangen wird. Die Synthese aller restlichen Verbindungen ist im Folgenden beschrieben.

²⁴ Teile dieses Kapitels wurden überarbeitet entnommen aus *Magnetic field effect in rigidly linked D-A dyads: Extreme on-resonance quantum coherence effect on charge recombination*, David Mims, Alexander Schmiedel, Marco Holzapfel, Nikita N. Lukzen, Christoph Lambert und Ulrich E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **2019**, 151, 244308, DOI: 10.1063/1.5131056. Abdruck und Anpassung einzelner Abbildungen mit Genehmigung.

²⁵ Tatsächlich wurde bei einigen akzeptorhaltigen Verbindungen mäßige Degradation in sauerstoffhaltiger Lösung beobachtet, wohingegen die gleichen, sauerstofffreien Lösungen auch bei wiederholter Laseranregung außerordentliche Stabilität aufweisen.

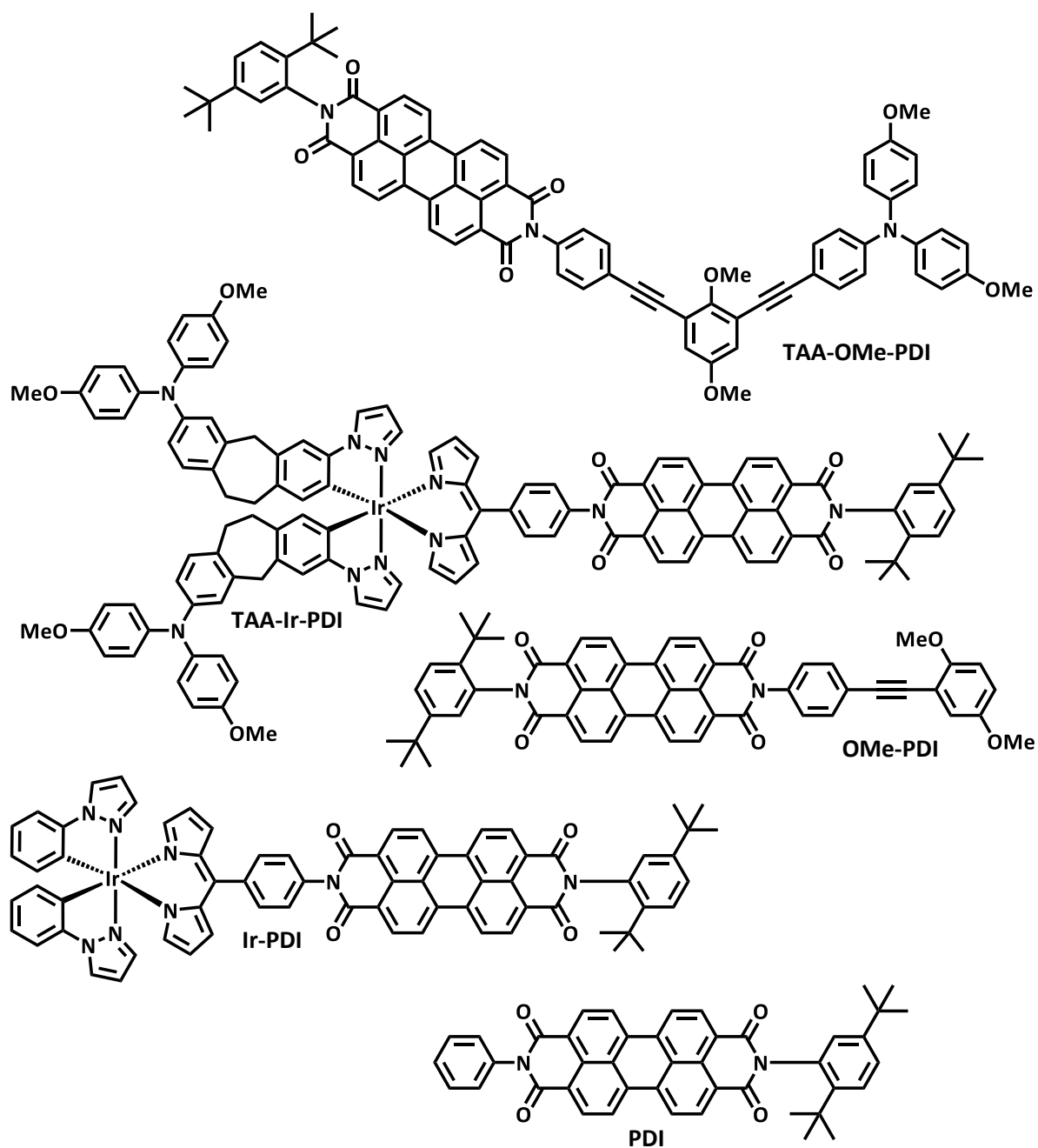


Abbildung 15: Übersicht über die D-B/P-A-Verbindungen sowie Referenz-Verbindungen.

3.1.1 Synthese der Dyade TAA-OMe-PDI und der Referenzen OMe-PDI und PDI

Die Synthese der Dyade **TAA-OMe-PDI** erfolgte mittels mehrfacher *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungen. Hierzu wurden zunächst die Donor- und Akzeptor-Einheiten dargestellt und anschließend mit einer Acetyleneinheit verknüpft. Zuletzt wurden beide Bausteine mit der dihalogenierten Brücke in zwei aufeinanderfolgenden Schritten umgesetzt. Alternativ wäre zunächst die Synthese der Brücke mit zwei Äquivalenten der Acetyleneinheit und anschließender Kupplung der halogenierten Donor und Akzeptor-Einheiten möglich. Da jedoch der Ethinyl-substituierte Donorbaustein sowie dessen

Kupplung mit der halogenierten Brücke bereits literaturbekannt sind,^[108, 147] wurde auf die Durchführung der alternativen Route verzichtet, obwohl diese theoretisch zwei Stufen gegenüber der ersten Methode einspart.

Das bekannte Katalysatorensystem Pd(PPh₃)Cl₂/CuI in THF und der Base NEt₃ wurde dabei in fast allen C-C-Kupplungsreaktionen eingesetzt, da es auch hier – wie bereits von Schäfer für ähnliche Systeme beschrieben^[70] – zu angemessenen Ausbeuten führte. Hiervon abgeleitet ergeben sich die allgemeinen Vorschriften (siehe **Kapitel 7.3.1**) der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung mit (**GP III**) und ohne Verdünnungsknie (**GP II**).

Synthese des Donorbausteins

Die Synthese des Ethinyl-verbrückten Donors erfolgte in drei Schritten (**Abbildung 16**), wobei zunächst das methoxy-substituierte TAA (**1**) in einer *Ullmann*-Kondensation aus 4-Bromanilin mit zwei Äquivalenten 4-Iodanisol nach der Methode von Goodbrand et al.^[148] in einer Ausbeute 31 % gewonnen werden konnte. Die anschließende *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen lieferte das Trimethylsilyl-geschützte, Ethinyl-verbrückte TAA (**2**) in einer Ausbeute von 70 %. Hierbei wurde nach der Vorschrift von Schäfer^[70] das Katalysatorensystem Pd(PhCN)₂Cl₂/P^tBu₃/CuI in Dioxan mit der Base NEt₃ verwendet. Das Produkt wurde bei –18 °C gelagert und möglichst schnell umgesetzt, da ansonsten Zersetzung eintrat und die Ausbeuten der Entschützung drastisch sanken. Im letzten Schritt wurde die Schutzgruppe mit TBAF in DCM entfernt um ein freies TAA-Alkin **3** in 96 % Ausbeute zu erhalten.

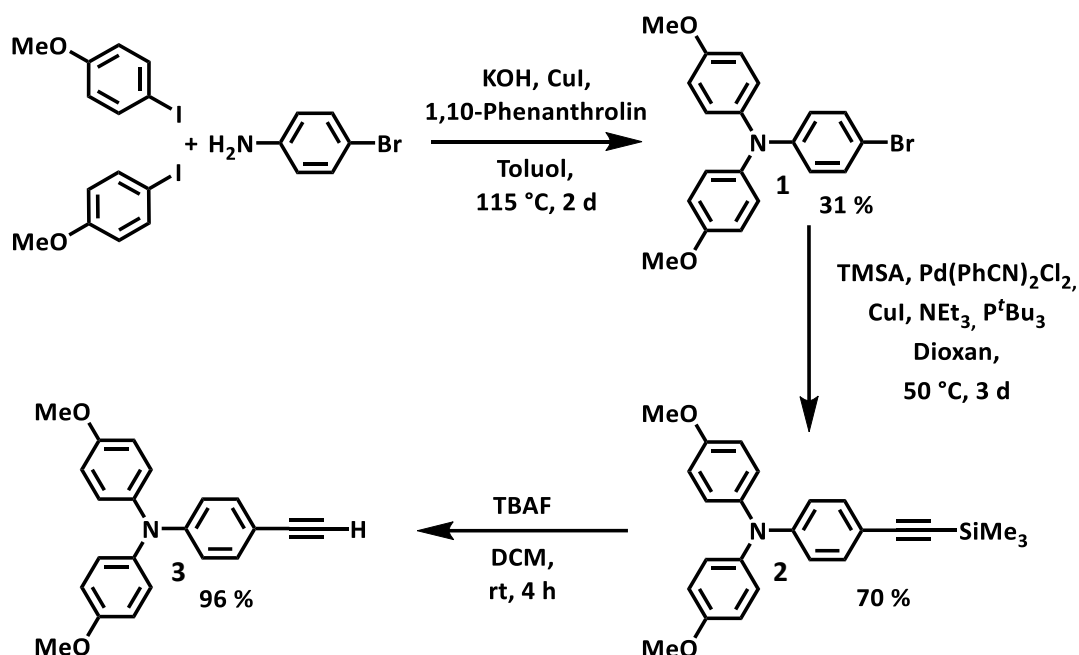


Abbildung 16: Synthese des Ethinyl-verbrückten Donorbausteins **3** durch *Ullmann*- und folgender *Sonogashira-Higahara*-Kupplung.

Synthese des Akzeptorbausteins und der Referenz PDI

Die Synthese symmetrischer N,N' -substituierter Perylendiimide erfolgt typischerweise durch Kondensation zweier Äquivalente eines entsprechenden aromatischen oder aliphatischen Amins mit einem Äquivalent Perylentetracarbonsäuredianhydrid (**PTCDA**) in geschmolzenem Imidazol oder Chinolin unter Zinkacetat-Katalyse bei hohen Temperaturen (160 – 180 °C), basierend auf den Vorschriften von *Langhals* und Mitarbeitern^[74-75, 149] (abgeleitet **GP I**). Hierbei werden langkettige oder verzweigte aliphatische Reste verwendet, um die Löslichkeit des resultierenden PDIs zu erhöhen. Hier haben sich *ortho*-substituierte Anilinverbindungen bewährt, die die π - π -Stapelung der Perylenflächen verhindern, da die sperrigen Substituenten den Phenylrest aus der Perylenebene herausdrehen. Dies führt zu gut löslichen, chemisch stabilen Diimiden mit hoher Lichtecktheit.^[74-77, 149-150] Dementsprechend wurde hier die 2,5-Di-*tert*-butylphenylgruppe als „Cap“ des PDI auf einer Seite gewählt, die andere Seite steht so für die Verknüpfung mit der Brücke zur Verfügung.

Die Synthese des asymmetrischen Ethinyl-substituierten Akzeptors und der Referenz **PDI** kann nicht in einem Eintopf-Ansatz aus den kommerziell erhältlichen Edukten **PTCDA** und zwei unterschiedlichen aromatischen Aminen erfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Amine führt ein solcher Ansatz zu einer Mischung der beiden symmetrischen PDIs in hohen Ausbeuten und zumeist nur zu Spuren des gewünschten asymmetrischen PDI.^[76] Eine beispielhafte Umsetzung zu der gewünschten PDI-Zwischenstufe **4**, durchgeführt von *Lindsey et al.*^[150], ist in **Abbildung 17** skizziert. Die asymmetrische Imidisierung des **PTCDA** mit je einem Äquivalent 4-Iodanisol und 2,5-Di-*tert*-butylanilin in Imidazol bei 180 °C liefert lediglich 2 % Ausbeute des gewünschten Produkts.

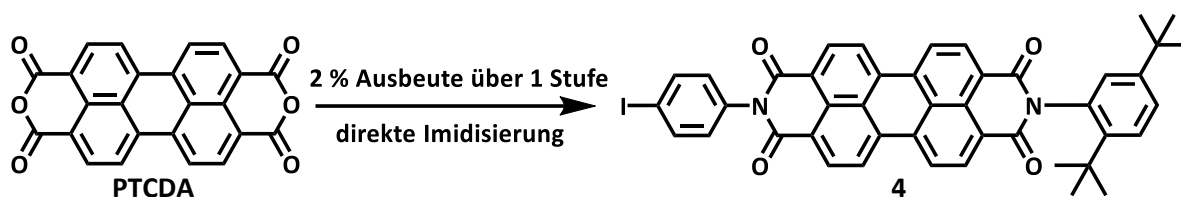


Abbildung 17: Direkte Imidisierung des **PTCDA** mit je einem Äquivalent zweier Amine.

Zwei weitere Methoden zur Herstellung asymmetrischer PDIs sind literaturbekannt, wobei zunächst ein Perylen-monoimid-monoanhydrid dargestellt wird. Methode A basiert auf der Synthese eines symmetrischen PDI und der nachfolgenden, gezielten Abspaltung nur einer Imid-Funktion. Methode B verläuft über eine partielle Veresterung des **PTCDA**, also ein Perylen-dicarbonsäureester-monoanhydrid.^[76] Auf die Anwendung beider Methoden wird im Folgenden genauer eingegangen.

Im Falle des in Methode A benötigten symmetrischen PDI wurde das N,N' -(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylendiimid (**5**) gewählt, da dieses im Vergleich zu dem N,N' -((4-Iodphenyl)perylendiimid eine bessere Löslichkeit (aufgrund der vier *tert*-Butylgruppen) und höhere Stabilität (aufgrund der fehlenden Halogensubstituenten) aufweisen sollte. Die entsprechende

Imidisierung in geschmolzenen Imidazol mit Zinkacetat wurde bereits von *Langhals* et al. mit einer Ausbeute von 51 % beschrieben.^[151] Vergleichsweise konnte hier nach 4 h bei 160 °C eine Ausbeute von 62 % erhalten werden (**Abbildung 18**). Die folgende Abspaltung einer Imid-Gruppe mittels KOH in refluxierendem *t*BuOH wurde ebenfalls bereits in der Literatur mit Ausbeuten zwischen 10 und 18 % beschrieben.^[150, 152] Da eine Mischung aus Diimid, Monoimid und **PTCDA** entsteht, die nur unter Aufwand mittels Säulenchromatographie aufgetrennt werden kann, muss die Reaktionsmischung durch mehrfaches Waschen und Extrahieren in verschiedenen Säuren und Basen aufgetrennt werden. Dies führte zu dem gewünschten *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-3,4-anhydrid-perylenimid (**6**) in knapp 10 % Ausbeute, wobei das Edukt nicht komplett abgetrennt werden konnte. Da die Ausbeute über beide Stufen somit mit ca. 6 % gering ist, wurde Methode B gewählt um das Perylen-monoimid-monoanhydrid **6** im Multigramm-Maßstab herzustellen.

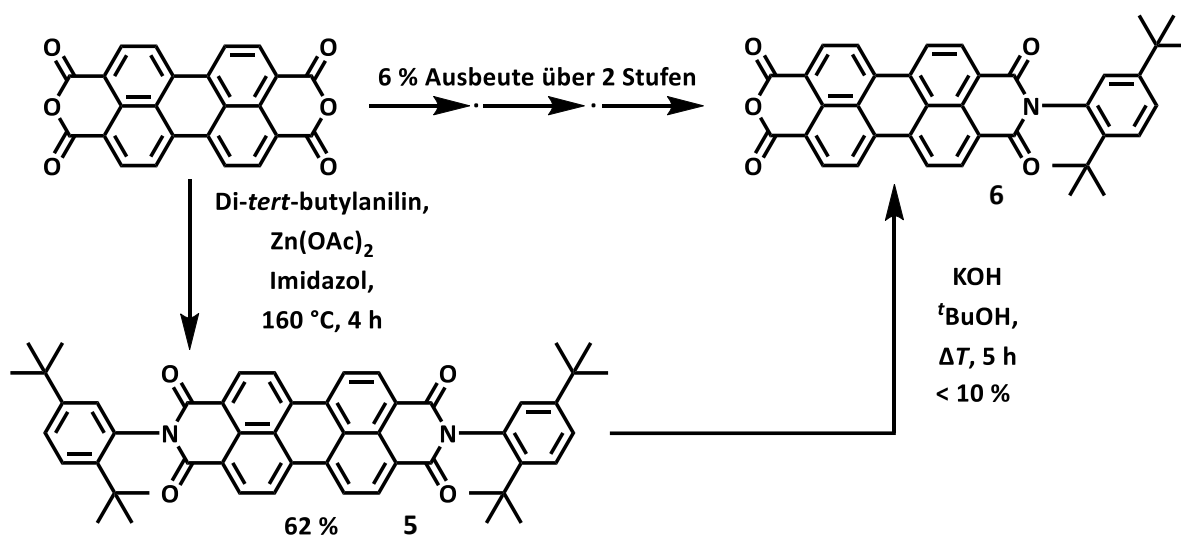


Abbildung 18: Synthese des *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-3,4- perylenimid-anhydrid **6** nach Methode A.

Im ersten Schritt der Methode B (**Abbildung 19**) wurde daher der Tetrabutylester des **PTCDA** dargestellt. Durch Deprotonierung des **PTCDA** mit der nicht-nucleophilen Base DBU bildete sich innerhalb von 30 min eine klare Lösung in einer Mischung aus *n*-Butanol und DMF. Durch Zugabe von 1-Brombutan und Erhitzen der Mischung auf 60 °C für 3 h fällt ein leuchtend gelber Feststoff **7** aus, der ohne Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt werden kann.^[153]

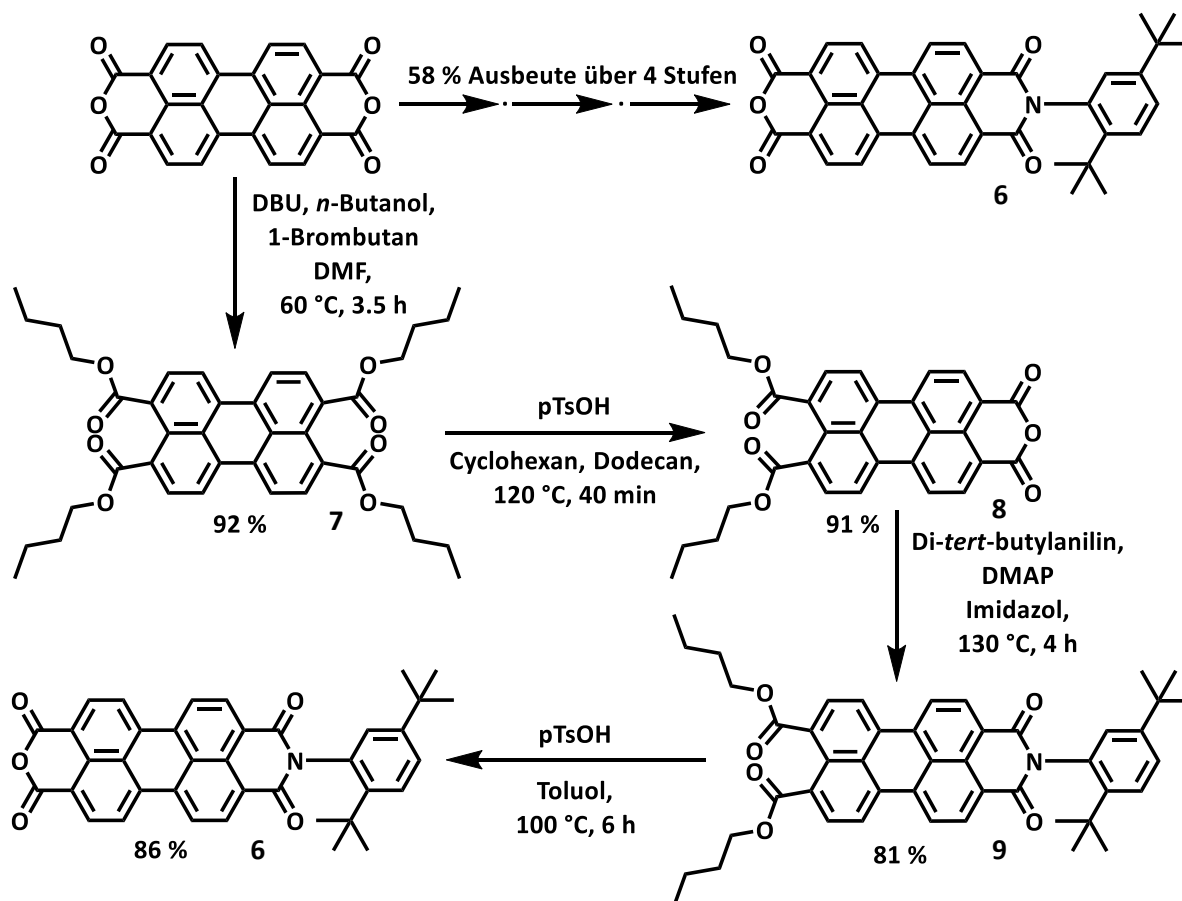


Abbildung 19: Synthese des *N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4 -peryleneimid-anhydrid **6** nach Methode B.

Die folgende selektive Verseifung zweier Butylester zu dem 9,10-Di(carbonsäurebutylester)perylene-3,4-anhydrid (**8**) erfolgte nach den Vorschriften von *Xue et al.*^[143] und *Webb et al.*^[142], die auf Unterschieden in der Löslichkeit zwischen Edukt und Produkt beruhen. Aus einer hochkonzentrierten Lösung aus **7** in *n*-Dodecan und Toluol (Verhältnis 5:1; nach *Xue*) oder *n*-Dodecan und Cyclohexan (Verhältnis 10:1; nach *Webb*) fällt durch Reaktion mit einem Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bei erhöhten Temperaturen das Produkt **8** aus, wodurch eine Weiterreaktion zu dem unerwünschten **PTCDA** vermieden werden kann. Durch Heißfiltration konnte zuletzt verbliebener Tetrabutylester **7** abgetrennt und das Produkt in ausreichender Reinheit in 91 % Ausbeute erhalten werden. Die folgende Kondensation nach **GP I** mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin fand bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von 130 °C statt, da höhere Temperaturen zu der Abspaltung der Butylesterfunktionen und somit der ungewollten Synthese des *N,N'*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylendiimid (**5**) führte. Der Zusatz katalytischer Mengen DMAP (anstelle des sonst verwendeten Zinkacetats) führte zudem zu einer erhöhten Reaktivität der Carbonyl-Einheit und somit zu einer erhöhten Ausbeute von 81 % an **9**.^[142] Die sehr gute Löslichkeit des Produkts ermöglichte eine einfache säulenchromatographische Aufarbeitung, bei der auch mögliche Verunreinigungen der

vorhergehenden Stufen abgetrennt werden konnten.²⁶ Zuletzt wurden auch die verbliebenen Ester-Funktionen mit einem Überschuss *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in Toluol verseift um das gewünschte *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-3,4 -peryleneimid-anhydrid (**6**) in einer Ausbeute von 86 % zu erhalten. In Summe ergibt sich somit eine Ausbeute von 58 % über vier Stufen und somit eine deutlich erhöhte Ausbeute im Vergleich zu Methode A mit nur 6 %, bzw. der direkten asymmetrischen Diimidbildung mit 2 %. Ein weiterer Vorteil liegt in dem sparsamen Umgang mit dem verwendeten Arylamin, da dieses nicht im vielfachen Überschuss in der Diimidisierung eingesetzt und unter schlechten Ausbeuten teilweise abgespalten werden muss.^[143]

Da sich der freie Alkin-Rest in der Kondensationsreaktion von 4-Ethynylanilin mit **6** als instabil erwies, wurde zunächst das PDI **4** nach **GP I** in 90 % Ausbeute synthetisiert (**Abbildung 20**). Die folgende *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung mit TMSA nach **GP II** ergab Verbindung **10** in 85 % Ausbeute. Die finale Entschützung der Alkin-Funktion mit TBAF in THF verlief nur in 69 % Ausbeute, wobei die Verluste der Zersetzung des freien Alkins auf Kieselgel zugeschrieben werden können. Dennoch konnte das gewünschte *N*-(4-Ethynylphenyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylendiimid (**11**) in ausreichenden Mengen dargestellt werden.

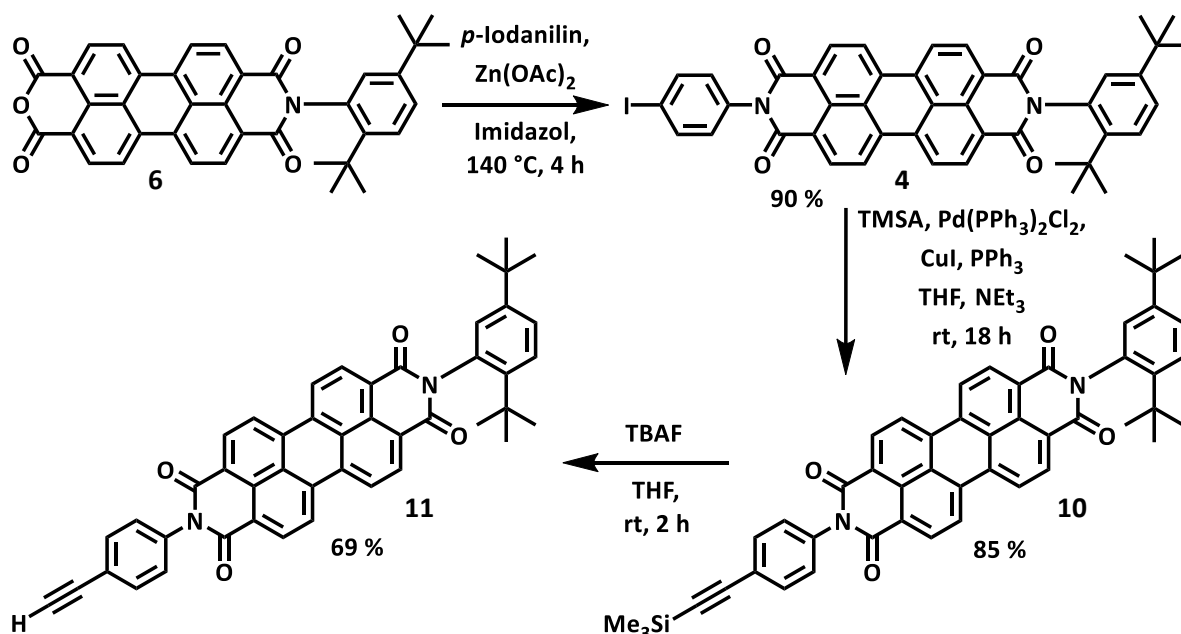


Abbildung 20: Synthese des Acetylen-substituierten PDI **11** in drei Stufen mittels Kondensationsreaktion nach **GP I** und *Sonogashira-Hagihara* Kupplung nach **GP II**.

Die Synthese der asymmetrisch *N,N'*-substituierten Referenz **PDI** erfolgte aus dem Perylen-monoimid-monoanhydrid **6** durch Kondensation mit Anilin nach **GP I** in 56 % Ausbeute. Alternativ konnte das **PDI** auch aus dem Perylen-dicarbonsäurebutylester-monoimid **9** durch Reaktion mit Anilin bei erhöhten

²⁶ Hierbei handelt es sich zumeist um **7**, das im zweiten Schritt des Reaktionspfades nicht umgesetzt wurde.

Temperaturen in 60 % Ausbeute gewonnen werden, da die Butylester – wie bereits zuvor beschrieben – bei hohen Temperaturen gegenüber nucleophilen Angriffen instabil sind (**Abbildung 21**).

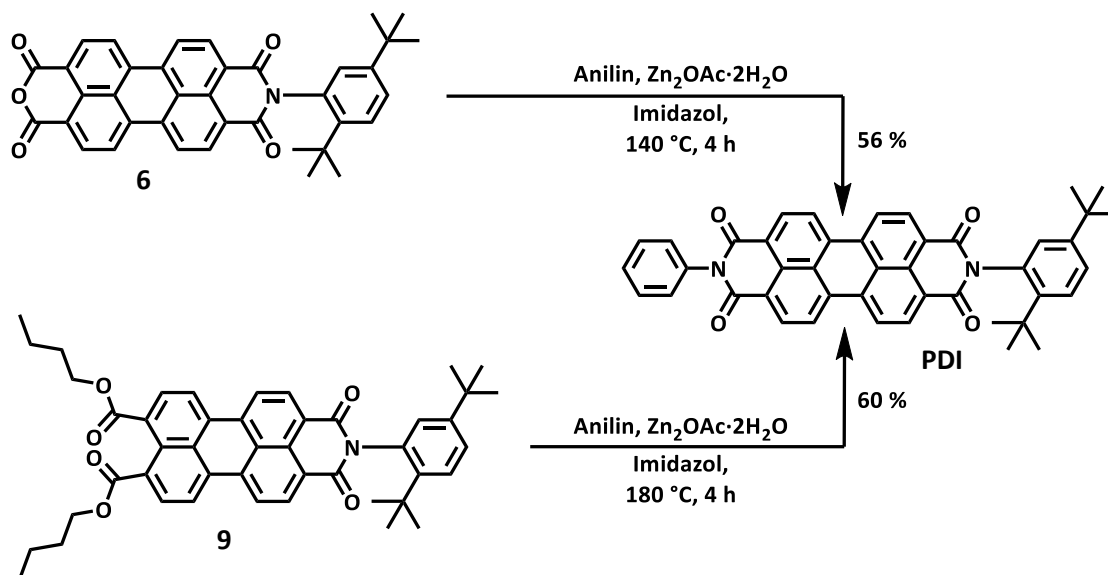


Abbildung 21: Synthese der Referenz PDI ausgehend von 6 oder 9.

Synthese der Brücken

Die Synthese der Brückenbausteine erfolgte nach der Vorschrift von Schäfer et al.^[70, 108] und soll daher im Folgenden nur kurz umrissen werden. Schäfer beschrieb ebenfalls die Notwendigkeit des Halogenaustausches von Brom zu Iod, da ansonsten die folgende Kupplung mit dem Ethinyl-substituierten Donorbaustein 3 nicht erfolgreich abläuft.²⁷

Die Synthese der 1,3-Diod-2,5-dimethoxybenzol-Brücke (**Abbildung 22**) erfolgte in drei Stufen, wobei zunächst das kommerziell erhältliche 4-Methoxyphenol mittels $BTMA-Br_3$ selektiv in *ortho*-Stellung zu der dirigierenden Hydroxygruppe zweifach bromiert wurde. So konnte das gewünschte 2,6-Dibrom-4-methoxyphenol (**12**) in einer Ausbeute von 80 % erhalten werden.

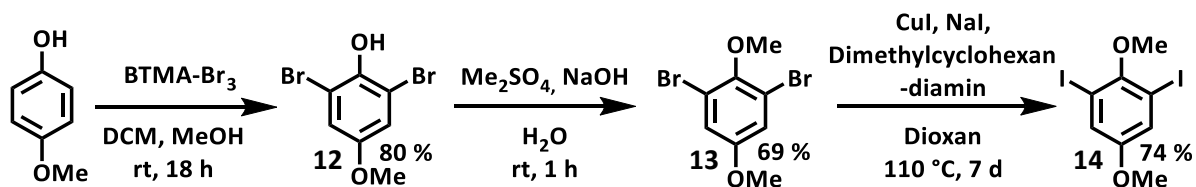


Abbildung 22: Synthese der 1,3-Diod-2,5-dimethoxybenzol-Brücke.

²⁷ Als Grund hierfür wurde der stark elektronenschiebende Charakter der Methoxy-Gruppen angegeben, die die C-Br Bindung stabilisieren und somit zu unreaktiv für den katalytischen Zyklus der *Sonogashira-Hagahara*-Kupplung ist.

Die folgende Methylierung der Hydroxygruppe erfolgte mittels Dimethylsulfat in wässriger NaOH-Lösung und lieferte das 1,3-Dibromo-2,5-dimethoxybenzol (**13**) in 69 % Ausbeute. Der finale Halogenaustausch erfolgte in einer aromatischer Finkelsteinreaktion unter $\text{CuI}/\text{trans-}N,N'$ -Dimethyl-1,2-cyclohexandiamin-Katalyse mit einem vierzigfachen Überschuss NaI in siedendem Dioxan. Die gewünschte zweifach iodierter Brücke **14** wurde so in 74 % Ausbeute erhalten.

Die Synthese der entsprechenden einfach iodierten Brücke konnte in einem Schritt durch Iodierung unter oxidativen, sauren Bedingungen durchgeführt werden (**Abbildung 23**). Die Reaktion des kommerziell erhältlichen *p*-Dimethoxybenzol mit Iod und *ortho*-Periodsäure in einer Mischung aus MeOH , H_2SO_4 und H_2O lieferte das 1-Iod-2,5-Methoxybenzol (**15**) in 69 % Ausbeute.

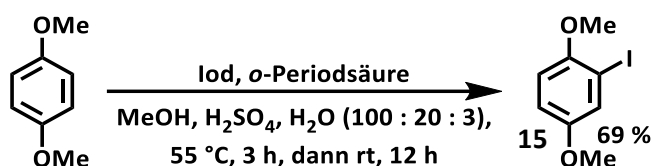


Abbildung 23: Synthese der 1-Iod-2,5-dimethoxybenzol-Brücke.

Synthese der Dyade TAA-OMe-PDI und Referenz OMe-PDI

Die Synthese der Dyade **TAA-OMe-PDI** durch *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung aus den drei einzelnen Bausteinen Brücke **14**, Donor **3** und Akzeptor **11** konnte auf zwei Weisen erfolgen, indem zunächst entweder der Donor oder der Akzeptor mit der Brücke und in einem zweiten Schritt der jeweils fehlende Baustein gekuppelt wurde. Da die Herstellung des Akzeptorbausteins **11** mit mehr Aufwand verbunden war, sollte zuerst der Donor **3** gebunden werden. Um eine zweifache Kupplung des Donors an die zweifach iodierter Brücke zu verhindern, wurde ein mehrfacher Überschuss des Brückenbausteins in der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung nach **GP II** eingesetzt. Neben einer Ausbeute von 88 % der Verbindung **16**, konnte ein Großteil der übermäßig eingesetzten Brücke **14** wiedergewonnen werden (**Abbildung 24**). Eine Verbesserung der Ausbeute durch die verlangsamte Zugabe des Donors **3** nach **GP III** konnte nicht festgestellt werden.

Die Dyade wurde durch Umsetzung der Verbindung **17** mit dem Akzeptorbaustein **11** nach **GP II** in 34 % Ausbeute erhalten.

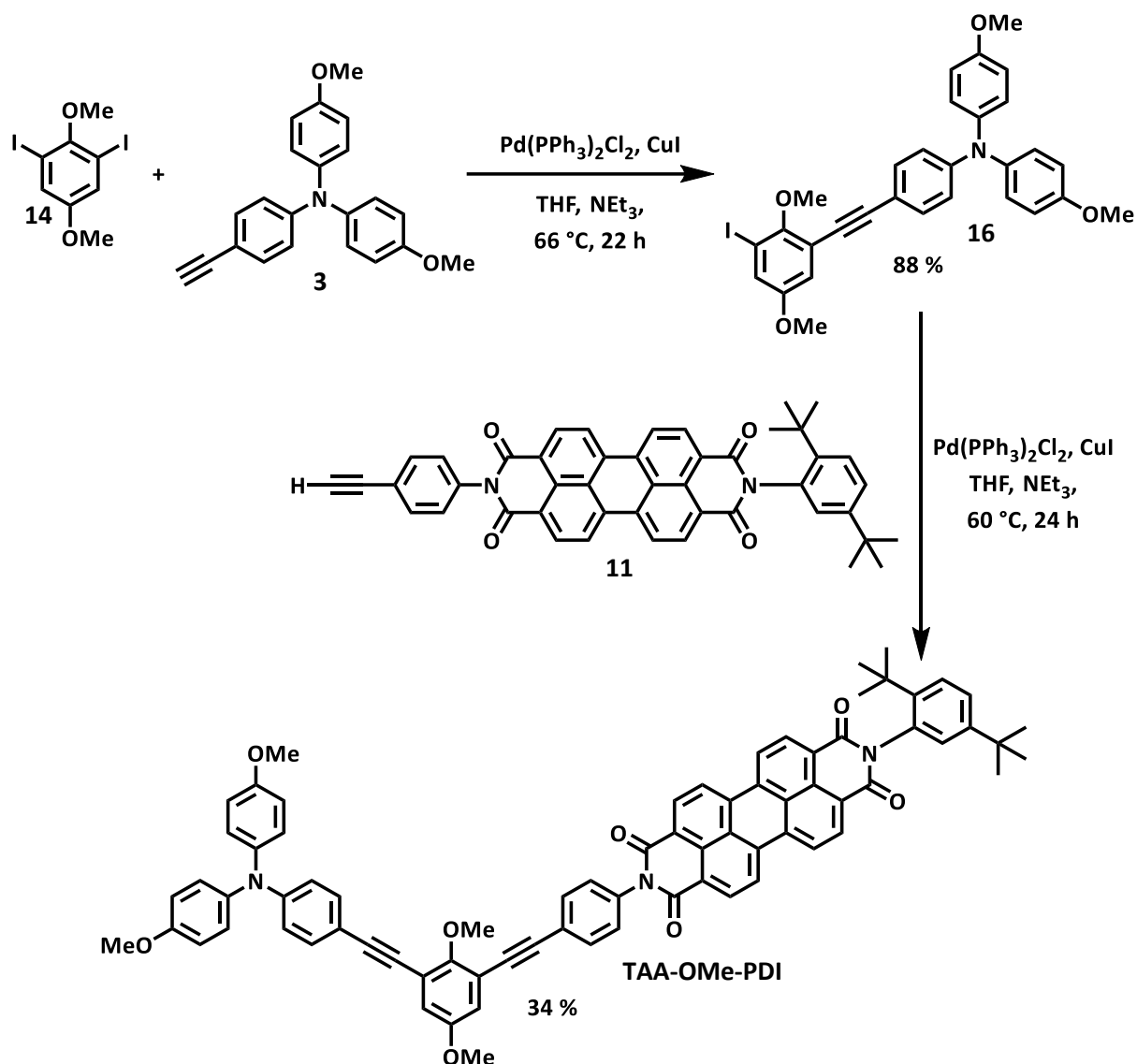


Abbildung 24: Synthese der D-A-Dyade **TAA-OMe-PDI** durch zwei aufeinanderfolgende *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungen nach **GP II**.

Analog verlief die Synthese der B-A-Referenz **OMe-PDI** nach **GP II** aus der einfach iodierten Brücke **15** und dem Akzeptorbaustein **11** in 36 % Ausbeute (**Abbildung 25**).

Abschließend gilt anzumerken, dass es sich bei dem PDI **5** um eine ca. 1 : 1 Mischung zweier Atropisomere (Diastereomere) handelt, die durch die eingeschränkte Drehbarkeit um die *N*-Phenyl-Achsen bedingt sind. In einer Arbeit über die gleiche Verbindung konnten *Langhals et al.*^[74-75] zeigen, dass PDIs mit *ortho-tert*-Butyl-substituierten Phenyl-Gruppen bis zu hohen Temperaturen isomeriestabil sind und sich die einzelnen Diastereomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nur minimal unterscheiden. Eine Unterscheidung beider Isomere gelingt mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, da die beobachteten chemischen Verschiebungen zum Teil unterschiedlich sind. Besonders deutlich ist dies an den ¹³C-Signalen der Carbonyl-Kohlenstoffe zu erkennen.^[75]

Im Falle der rein organischen Dyaden sowie deren Referenzen konnten keine Atropisomere beobachtet werden, da keine ausreichende Isomeriestabilität der Brücke-PDI-Achse, bedingt durch die freie Drehbarkeit um die verknüpfende Dreifachbindung, vorliegt.

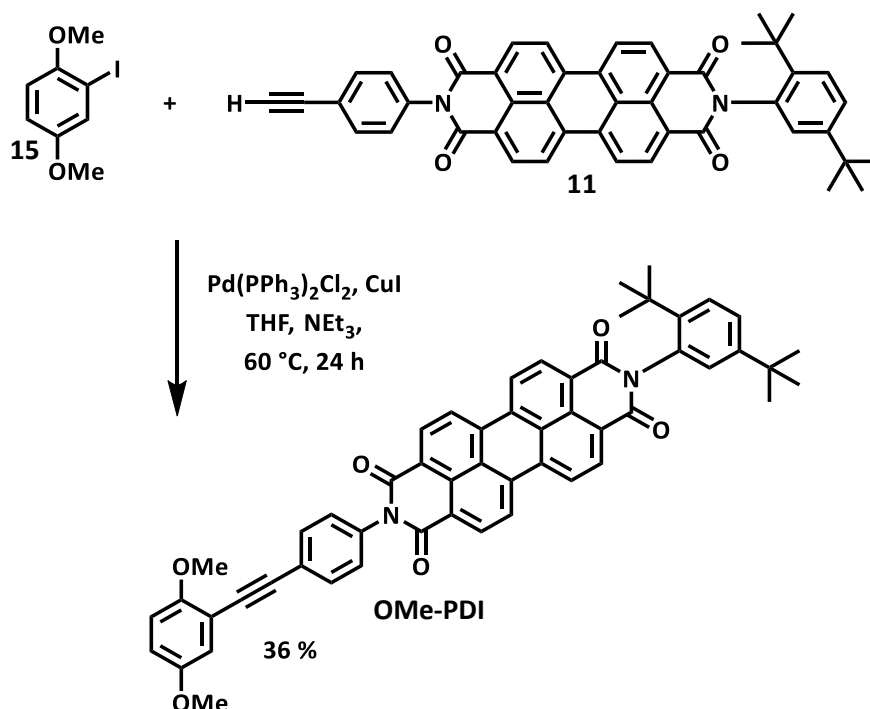


Abbildung 25: Synthese der B-A-Referenz **OMe-PDI** durch *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungen nach **GP II**.

3.1.2 Synthese der Triade TAA-Ir-PDI und der Referenz Ir-PDI

Die Darstellung der D-P-A-Triade **TAA-Ir-PDI** sowie der P-A-Referenz **Ir-PDI** erfolgte nach der *Nonoyama*-Route^[118] zur Synthese von bis-cyclometallierten Iridium-Komplexen. Zunächst wurde ein zweikerniger Iridium-Komplex mit vier entsprechenden cyclometallierenden Donorliganden gebildet, der im darauffolgenden Schritt durch zwei Dipyrrin-Akzeptorliganden unter der Bildung zweier Komplexe der Art $(\text{L}_\text{D})_2\text{IrL}_\text{A}$ aufgespalten wurde. Im Vergleich zu der Dyade **TAA-OMe-PDI** entfallen so auf jede Akzeptoreinheit zwei gleichwertige Donoreinheiten, wobei nur eine dieser Donoreinheiten direkt an der Ladungstrennung beteiligt ist. Ein denkbarer, thermisch aktivierter Lochtransfer in dem gemischt valenten²⁸ CSS kann aufgrund der elektronischen Isolierung der beiden TAA als unwahrscheinlich betrachtet werden.^[114, 154] Im Vergleich der analogen Triaden $(\text{L}_\text{D})_2\text{IrL}_\text{A}$ mit $\text{L}_\text{D}\text{L}'\text{IrL}_\text{A}$ von *J. H. Klein* wurde ein Einfluss der zweiten Donoreinheit auf den MFE vor allem durch Unterschiede in der Rotationsdiffusionszeit erklärt, die sich aus der unterschiedlichen Größe der betrachteten Donor-Akzeptor-Verbindungen ergibt.^[68-69] Ein direkter Vergleich des MFE der Verbindungen **TAA-OMe-PDI**

²⁸ d.h. ein Donor liegt oxidiert, der andere neutral vor.

und **TAA-Ir-PDI** ist daher schon aus Gründen des Donor-Akzeptor-Abstandes, der Molekülgeometrie und der Molekülgröße nicht direkt möglich. Die Verwendung zweier Donoren bietet dahingegen weitere Vorteile: i) Die Synthese des zweikernigen Komplexes kann so nur mit einem Liganden durchgeführt werden, wohingegen die Synthese des Komplexes mit gemischten Liganden zu einer statistischen Verteilung mehrerer Produkte führt. ii) Durch die verlängerte Rotationskorrelationszeit τ_c sollte der MFE stärker ausgeprägt sein, da diese im Endeffekt zu einer Verlängerung der CSS Lebenszeiten bei hohen magnetischen Feldern und einem MFE, der bereits bei niedrigeren Magnetfeldern deutlich ausgeprägter ist, führen sollte.^[39, 68] iii) Da der PDI-Akzeptor in der Theorie eine zweite negative Ladung aufnehmen kann, wäre ein akkumulativer Elektronentransfer denkbar, bei dem auch der zweite Donor ein Elektron auf den Akzeptor überträgt.^[114, 155] Es konnte jedoch durch ein entsprechendes ns-TA-Experiment gezeigt werden, dass eine weitere Anregung der Dyaden und Triaden lediglich zu einer erzwungenen Rekombination führt (vgl. **Kapitel 5.4.4**).

Synthese des Donorliganden

Um einen cyclometallisierenden Donorliganden zu erhalten wurde das bekannte TAA kovalent mit einer Phenylpyrazol-Einheit verknüpft (**Abbildung 26**). Die aliphatische Verbrückung dient hierbei der elektronischen Entkopplung zwischen Donor und dem gebildeten Iridium-Komplex.^[114, 154] Die von dem kommerziell erhältlichen Benzosuberone ausgehende Synthese in vier Stufen folgte dabei einer literaturbekannten Route.^[114, 156] Zunächst erfolgte eine direkte Bromierung, die das 3,7-Dibrombenzosuberone **18** in 32 % Ausbeute lieferte.^[157] Die folgende Reduktion mit Natriumborhydrid in TFA und DCM ergab Verbindung **19** in quantitativer Umsetzung (98 %).^[156] Durch *Ullmann*-Kupplung mit einem Unterschuss Pyrazol wurde Verbindung **20** in 51 % Ausbeute erhalten.^[158] Die finale *Buchwald-Hartwig*-Kupplung von 4,4'-Dimethoxydiphenylamin lieferte den Phenylpyrazol-substituierten Donor **21** in einer Ausbeute von 78 %.^[158]

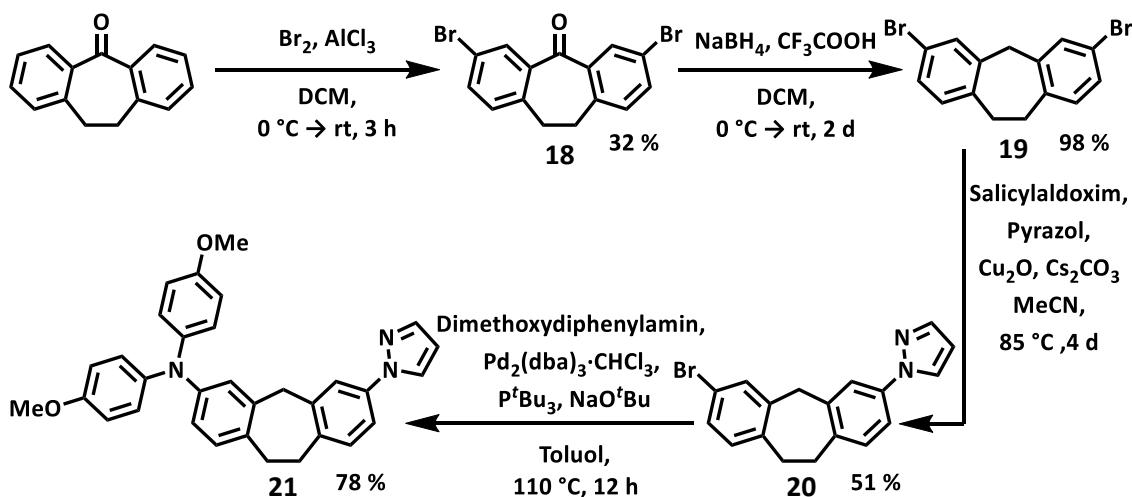


Abbildung 26: Synthese des cyclometallisierenden Donorliganden **21**.

Synthese der Akzeptorligand Vorstufe

In der folgenden Komplexsynthese nimmt der Akzeptor die Rolle des zweizähligen Nebenliganden ein, sodass ein Dipyrromethan-substituiertes PDI in vier Stufen dargestellt wurde (**Abbildung 27**). Durch die Knotenebenen in HOMO und LUMO des PDI und die fast 90° Verdrillung der Phenylbrücke zwischen PDI und Dipyrromethan erfolgt auch zwischen Photosensibilisator und Akzeptor eine starke elektronische Entkopplung.^[75, 114, 119] In dieser Arbeit erfolgte die Synthese des 5-(4-Nitrophenyl)-dipyrromethan **22** nach der Vorschrift von Lindsey et al.^[159] durch Kondensation zweier Äquivalente Pyrrol mit 4-Nitrobenzaldehyd unter TFA-Katalyse. Pyrrol fungierte hier ebenfalls als Lösungsmittel und wurde nach abgeschlossener Reaktion destillativ entfernt. Die geringe Ausbeute von 21 % kann durch die bei der Destillation aufgetretenen hohen Temperaturen erklärt werden, die zu der Zersetzung des Dipyrromethans führten.^[159-160] Durch Reduktion der Nitro-Gruppe mittels elementarem Wasserstoff an katalytischem Palladium auf Aktivkohle wurde 5-(4-Aminophenyl)dipyrromethan **23** in fast quantitativer Ausbeute erhalten.^[161] Der zunächst farblose Feststoff verfärbt sich durch Oxidation in kurzer Zeit ziegelrot, weshalb dieser unter Sauerstoffausschluss gelagert wurde. Zuletzt wurde eine Kondensation des 5-(4-Aminophenyl)dipyrromethan mit dem bekannten *N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4-anhydrid-perylenimid (**6**) nach **GP I** durchgeführt. Die gewünschte Akzeptorligand-Vorstufe **24** konnte so in guter Ausbeute von 84 % erhalten werden, erwies sich allerdings in Lösung als instabil, sodass die säulenchromatographische Aufreinigung innerhalb von 15 min erfolgen musste und kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen wurde.

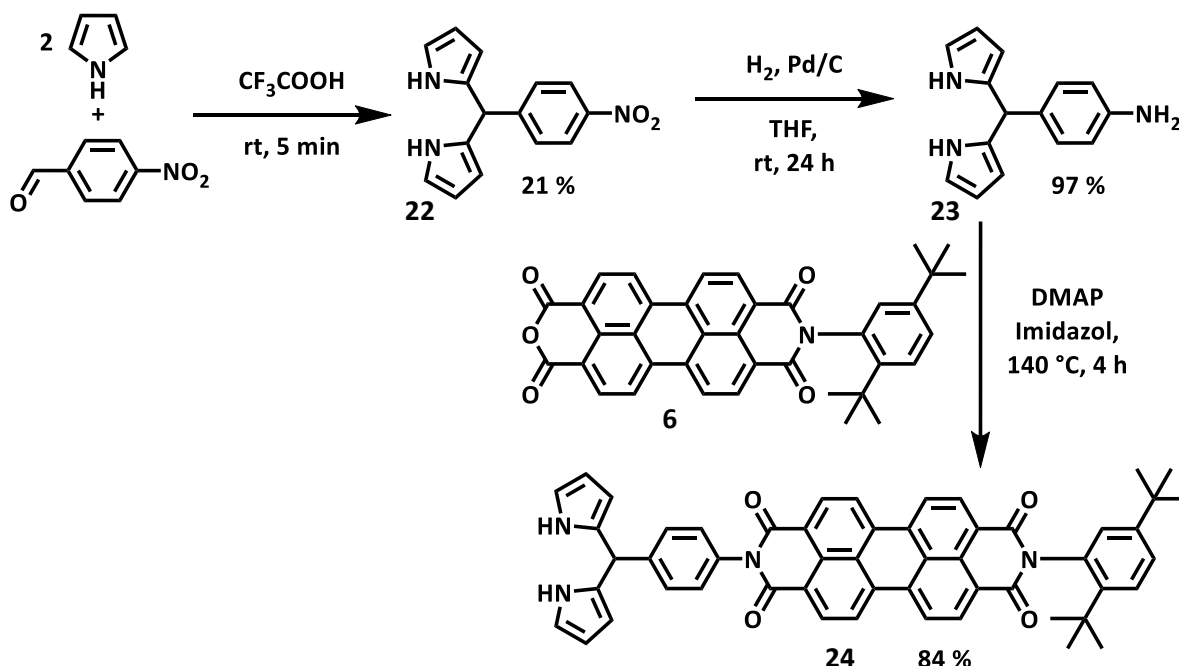


Abbildung 27: Synthese der Akzeptorligand-Vorstufe **24**.

Synthese der Triade TAA-Ir-PDI und der Referenz Ir-PDI

Die Synthese des Chlorid-verbrückten zweikernigen Iridium-Komplexes erfolgte in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethoxyethanol und Wasser bei 100 °C um die Löslichkeit sowohl des Donorliganden **21**, als auch des anorganischen Salzes $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sicherzustellen (**Abbildung 28**).^[118, 158]

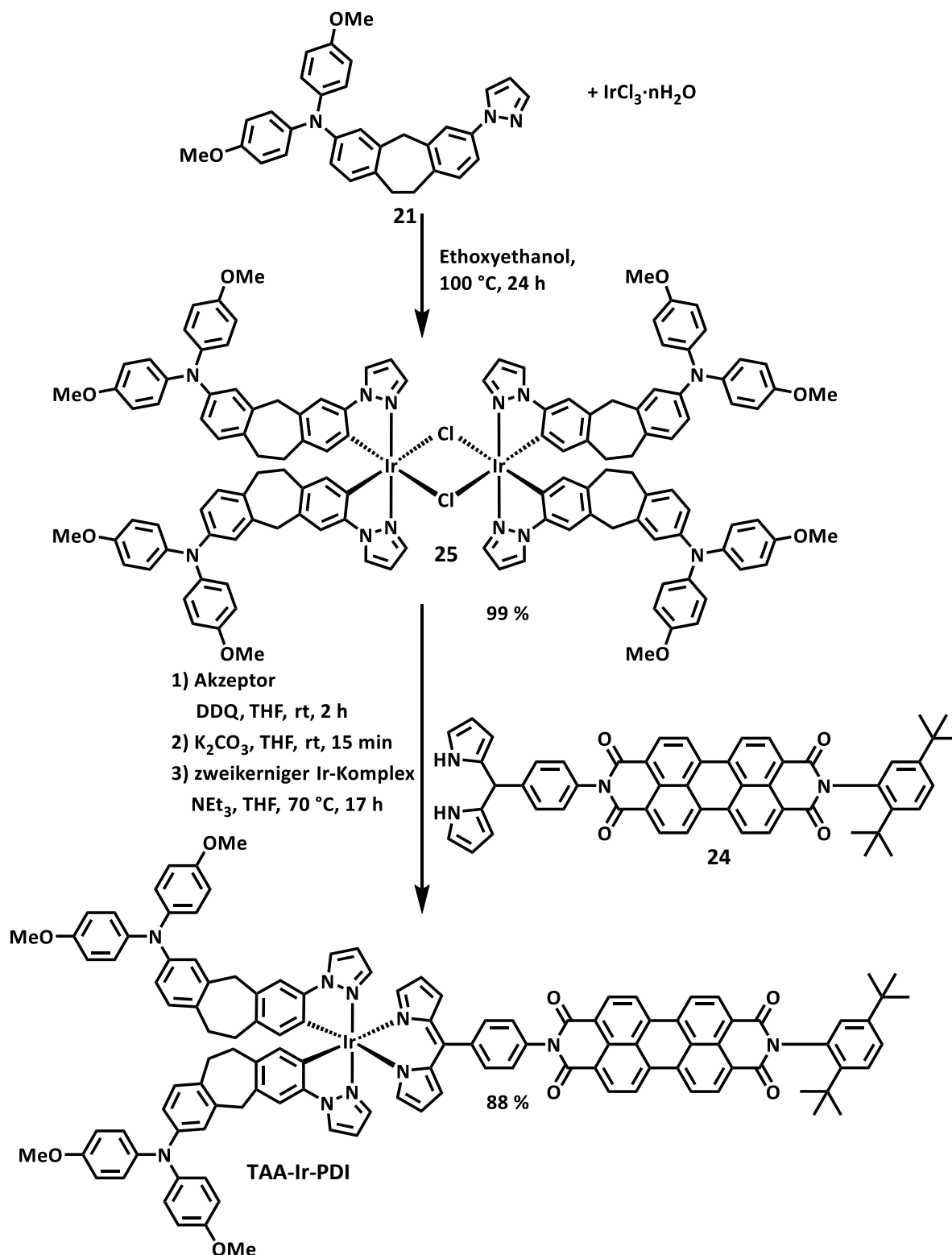


Abbildung 28: Synthese der Triade TAA-Ir-PDI nach der Nonoyama-Route.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der zweikernige Donor-Komplex **25** durch Zugabe von Wasser quantitativ ausgefällt und ohne Aufarbeitung im nächsten Schritt umgesetzt. Hierzu wurde zunächst der Dipyrromethan-substituierte Akzeptor **24** mittels 2,3,-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) in THF zu dem reaktiven zweizähligen Liganden oxidiert. Nach 2 h wurde das restliche, nicht abreagierte DDQ durch Zugabe von K_2CO_3 desaktiviert und der zweikernige Komplex **25** in THF und NEt_3 zugegeben. Durch Erhitzen der Reaktionsmischung auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht konnte die gewünschte Triade **TAA-Ir-PDI** in 88 % Ausbeute²⁹ erhalten werden.

Die Effizienz dieser Umsetzung ist unter anderem dadurch bedingt, dass die Konfiguration der cyclometallisierenden Liganden im zweikernigen Iridium-Komplex auch im letzten Schritt erhalten bleibt und somit eine *trans*-Stellung der koordinierten Kohlenstoffatome ausgeschlossen werden kann.^[118] Dennoch existieren auch im finalen Komplex die Δ - und Λ -Isomere, die identische photophysikalische Eigenschaften aufweisen.^[118-120, 162] In Kombination mit der axialen Chiralität der *N*-(Di-*tert*-butylphenyl)-Bindung ergeben sich daher für die Donor-Photosensibilisator-Akzeptor-Triaden Diastereomere. Bei der Betrachtung der Signale der Carbonylgruppen im ^{13}C -NMR ergibt sich daher, wie bereits bei Verbindung **5** beschrieben, ein doppelter Signalsatz (**Abbildung 29 A**). Eine vergleichsweise schnelle Rotation der Dipyrrolin-Phenyl-Achse sollte jedoch nur zu einem einzelnen Signalsatz führen, da sie im Prinzip die axial-chirale Komponente des endständigen Imidrests aufhebt. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Triade **TAA-Ir-PDI** bei erhöhter Temperatur aufgenommen, wodurch die Aufspaltung der Signale tatsächlich deutlich geringer ausfällt (**Abbildung 29 B**).

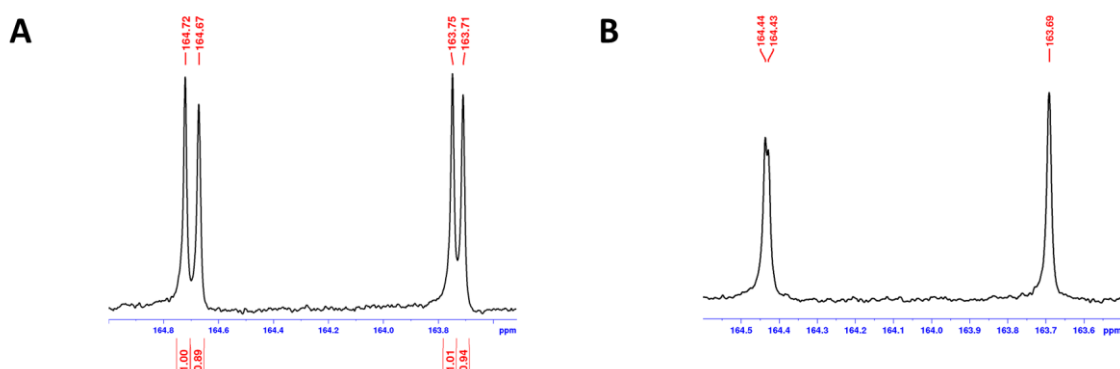


Abbildung 29: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Triade **TAA-Ir-PDI**. Dargestellt sind die aufgespaltenen Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe: **A** in CD_2Cl_2 bei Zimmertemperatur. **B** in $C_2D_2Cl_4$ bei $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Darstellung der Referenz **Ir-PDI** erfolgte analog zur Synthese der Triade, wobei jedoch 1-Phenylpyrazol anstelle des vollständigen Donorliganden verwendet wurde (**Abbildung 30**). So konnte im ersten Schritt der entsprechende Chlorid-verbrückte Bis-Iridium-Komplex **26** in einer

²⁹ Da die Reinheit der zweikernigen Vorstufe nicht bekannt ist, könnte die tatsächliche Ausbeute der Reaktion höher liegen.

Ausbeute von 87 % gewonnen werden. Die Spaltung des zweikernigen Komplexes durch den *in situ* oxidierten Donorliganden **27** lieferte Ir-PDI in 46 % Ausbeute.

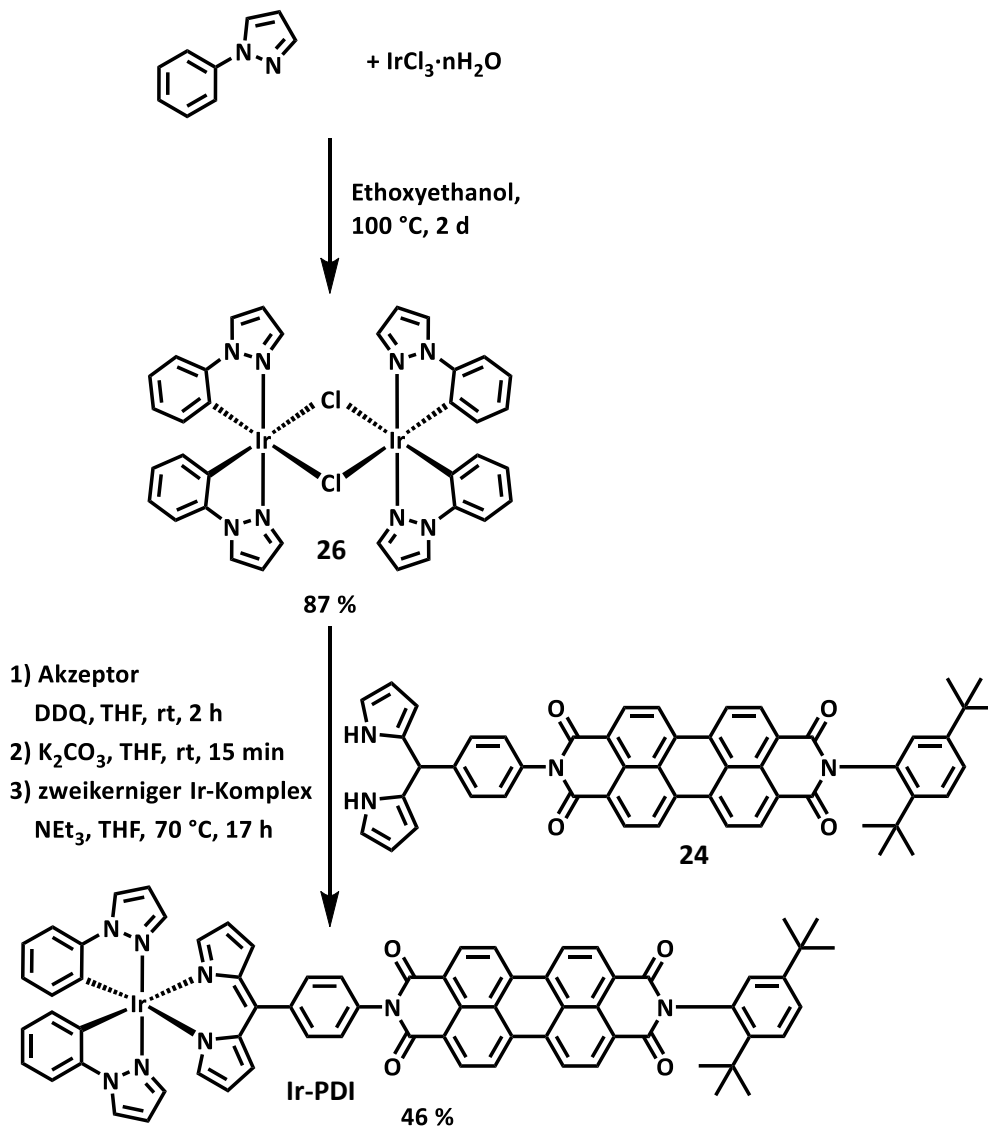


Abbildung 30: Synthese der Referenz Ir-PDI nach der Nonoyama-Route.

3.2 Stationäre (photo)physikalische Eigenschaften

Durch die Untersuchung der grundlegenden (photo)physikalischen Eigenschaften der Dyade **TAA-OMe-PDI** und Triade **TAA-Ir-PDI** im Vergleich mit den entsprechenden Referenzen **OMe-PDI**, **Ir-PDI**, **PDI** und **Ir³⁰** (**Abbildung 31**) werden erste Informationen gewonnen, die zum Verständnis der Spinchemie der RIPs notwendig sind. Im Folgenden werden daher zunächst die Absorptions- und Emissions-Eigenschaften dieser Verbindungen aufgezeigt, woraufhin deren elektrochemische Eigenschaften dargestellt werden. Die Absorptionseigenschaften der Radikalkationen bzw. Anionen, erzeugt durch elektrochemische Oxidation/Reduktion, werden abschließend vorgestellt.

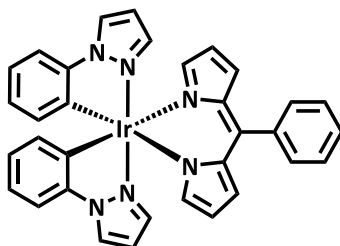


Abbildung 31: Cyclometallierter Ir(III)-Vergleichskomplex.

Die Dyade und ihre Referenzen werden in den folgenden Kapiteln durch blaue Kurven und die Triade mit ihren Referenzen durch rote Kurven abgebildet.

Die Donor-Brücke/Photosensibilisator-Referenzen werden in dieser Arbeit nicht vorgestellt, da in allen folgenden Experimenten die Photoanregung in eine Absorptionsbande des Akzeptor-Bausteins erfolgt, wobei die Energie des angeregten PDI unterhalb des S_1 des TAA liegt. Entsprechende Untersuchungen der D-B/P-Verbindungen können in den Arbeiten von *J. Schäfer*^[70] (organische Brücke) und *J. H. Klein*^[68] (Iridium-Photosensibilisator) eingesehen werden.

3.2.1 Stationäre Absorptionsspektroskopie

Die stationären Absorptionseigenschaften der Dyade und Triade sowie aller entsprechender Referenzen, wurden in drei Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bestimmt. Da die lösungsmittelabhängigen Unterschiede jedoch von unpolarem Toluol über DCM hin zu polarem PhCN nur gering ausfallen wird im Folgenden nur der mittlere Fall (DCM) eingehend vorgestellt (**Abbildung 32**).^[77, 140] Von allen Verbindungen wurden Konzentrationsreihen aufgenommen, wodurch die Aggregation des PDI in dem Bereich $10^{-7} - 10^{-5}$ M ausgeschlossen werden kann.^[71, 77, 90-91, 140-141, 151, 163]

³⁰ Übernommen mit Anpassungen:

[68] J. H. Klein, *Electron Transfer and Spin Chemistry in Iridium-Dipyrrin Dyads and Triads*, Dissertation, Julius-Maximilians Universität (Würzburg), 2015.

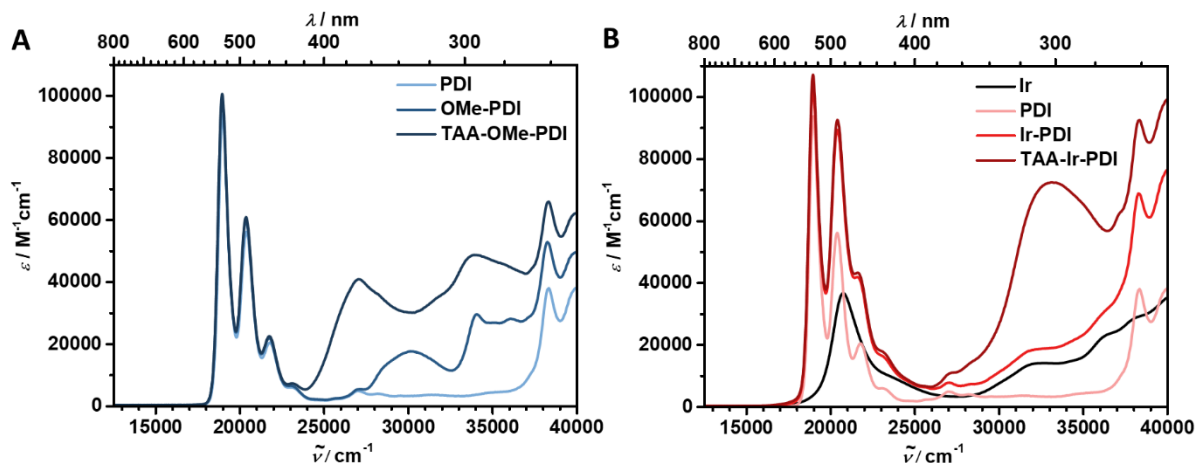


Abbildung 32: Stationäre Absorptionsspektren in DCM bei Zimmertemperatur: **A** Die Dyade **TAA-OMe-PDI** (dunkelblau) mit ihren Referenzen (hellere Blautöne). **B** Die Triade **TAA-Ir-PDI** (dunkelrot) mit ihren PDI-haltigen Referenzen (hellere Rottöne) und dem unsubstituierten Iridiumkomplex (schwarz).

Die jeweiligen Absorptionsspektren sind in erster Näherung additiv aus den drei charakteristischen Einzelabsorptionen der drei einzelnen Bausteine D-B/P-A aufgebaut. Eine Einteilung der Spektren in verschiedene Bereiche, die je von einer dieser Einzelabsorptionen dominiert sind, ist so möglich. Entsprechende Absorptionsmaxima sind in **Tabelle 2** gegeben.

In allen Spektren ist der niederenergetische Bereich von 18000 cm^{-1} bis 24000 cm^{-1} von der π - π^* -Absorption des Perylens und seiner Schwingungsprogression geprägt. Unabhängig von den Imid-Substituenten liegt die maximale Absorptionsbande (0-0-Übergang) bei 19000 cm^{-1} und erreicht Extinktionskoeffizienten von ungefähr $100000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Übergänge in die jeweiligen höheren Schwingungsniveaus sind um je 1400 cm^{-1} voneinander getrennt, wobei insgesamt vier Banden (0-0, 19000 cm^{-1} ; 0-1, 20400 cm^{-1} ; 0-2, 21800 cm^{-1} ; 0-3, 23200 cm^{-1}) zu identifizieren sind.^[76, 164] Die Absorptionsspektren der organischen Dyade und ihrer Referenzen (**Abbildung 32 A**) sind klarer in einzelne Bereiche aufgeteilt als die anorganischen Analoga:

Die Referenz **PDI** zeigt neben der $S_1 \leftarrow S_0$ Absorption eine weitere Absorptionsbande in einen höherliegenden elektronisch angeregten Zustand bei 27100 cm^{-1} . Da es sich jedoch um einen in planaren PDIs verbotenen Übergang handelt, ist die zugehörige Oszillatorstärke ($\epsilon_{\text{max}} = 4600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nur sehr gering ausgeprägt.^[164]

Die um die Brücke verlängerte Referenz **OMe-PDI** zeigt eine zusätzliche Absorptionsbande bei 30200 cm^{-1} ($\epsilon_{\text{max}} = 17400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Weitere intensive Absorptionsbanden der Brücke sind im Bereich oberhalb von 33000 cm^{-1} zu beobachten. In der Dyade **TAA-OMe-PDI** sind die Absorptionsbanden, die der Brücke zugeordnet werden konnten, von der intensiveren Absorption des TAA-Donors überlagert. Im Bereich höherer Energien ab ungefähr 30000 cm^{-1} ist ein erhöhter Extinktionskoeffizient aufgrund der π - π^* -Absorption, die auf dem Dianisyl-Teil des TAA lokalisiert ist, festzustellen. Die Hauptabsorptionsbande des TAA besitzt jedoch ein Maximum bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 27000\text{ cm}^{-1}$

($\epsilon_{\max} = 40700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und ist durch einen CT-Charakter, der die Brücke mit einbezieht, gekennzeichnet.^[70, 135]

Zum besseren Vergleich der Absorptionsspektren der Triade und ihrer Referenzen (**Abbildung 32 B**) ist das Spektrum der Verbindung **PDI** ein weiteres Mal aufgeführt. Es fällt zunächst eine Überlagerung der PDI Schwingungsprogression mit der Absorption des unsubstituierten Iridium(III)komplexes **Ir** bei $\tilde{\nu}_{\max} = 20800 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\max} = 36500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) auf, wobei es sich um eine LC π - π^* -Anregung der Dipyrrin-Einheit handelt. Eine Flanke hin zu höheren Energien kann einem MLCT-Übergang zugeordnet werden, wohingegen der breite Fuß hin zu niedrigeren Energien auf einen spinverbotenen Übergang in den lokalen Triplet eines Liganden, ermöglicht durch den starken SOC-Effekt des schweren Iridiumkerns, zurückzuführen ist. Weitere Übergänge bei Energien höher als 29000 cm^{-1} können verschiedenen Übergängen mit dominierendem MLCT-Charakter und LC- oder ILCT-Anteilen zugeordnet werden.^[36, 114-116, 165]

Die Referenz **Ir-PDI** weist die Absorptionsmerkmale beider individueller Bausteine auf, sodass die erste Bande der PDI-Schwingungsprogression ($\nu = 1$) durch die Überlagerung mit der LC-Absorption des Metallkomplexes ($\epsilon_{\max} = 89300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) annähernd die Intensität des 0-0-Übergangs erreicht.

Die Absorption des Donors in der Triade **TAA-Ir-PDI** weist eine π - π^* -Bande bei $\tilde{\nu}_{\max} = 33200 \text{ cm}^{-1}$ auf, wobei der hohe molare Extinktionskoeffizient von $\epsilon_{\max} = 72400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf die Anwesenheit zweier Donoreinheiten zurückgeführt werden kann. Eine weitere Bande mit CT-Charakter, wie im Falle der Dyade beobachtet, tritt aufgrund der stärkeren Entkopplung zwischen Donor und Iridiumkomplex nicht auf.

Auffallend im Vergleich aller Spektren ist der leicht ansteigende molare Extinktionskoeffizient der PDI-Absorptionsbanden mit steigender Molekülgröße, d.h. von **PDI** ($\epsilon_{\max} = 93600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) über **OME-PDI** ($\epsilon_{\max} = 99200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)/**Ir-PDI** ($\epsilon_{\max} = 103100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)³¹ zu **TAA-OME-PDI** ($\epsilon_{\max} = 100500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)/**TAA-Ir-PDI** ($\epsilon_{\max} = 107000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ein solcher Anstieg ist normalerweise auf ein vergrößertes π -System oder eine rigidere Struktur und somit ein Einschränken der vibronischen Bewegungen zurückzuführen und wird von einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden begleitet.^[166-171] Da das Ansteigen der Extinktionskoeffizienten jedoch nicht mit einer Verschiebung der Absorptionsmaxima auf der Energieskala einhergeht, kann dennoch von einer vergleichsweise effektiven elektronischen Entkopplung des Akzeptorbausteins ausgegangen werden.^[172] Wie in **Kapitel 1.2.1** beschrieben, ist diese Entkopplung auf das Vorhandensein von Knotenebenen in HOMO und LUMO des PDI zu erklären.^[71-80]

³¹ Der Iridiumkomplex hat nur einen kleinen Anteil von $\epsilon_{\text{Ir}}(19000 \text{ cm}^{-1}) = 3500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und erklärt das Ansteigen der Extinktionskoeffizienten in der dargestellten Reihe nicht.

Tabelle 2: Absorptionseigenschaften der Dyade **TAA-OMe-PDI** und Triade **TAA-Ir-PDI** sowie deren Referenzen in Lösungsmitteln steigender Polarität Toluol, DCM und PhCN: Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max}), molare Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} .

		TAA	Ir/OMe	PDI ^a
		$\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max})[ϵ_{\max}] /cm ⁻¹ (nm) [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max})[ϵ_{\max}] /cm ⁻¹ (nm) [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max})[ϵ_{\max}] /cm ⁻¹ (nm) [M ⁻¹ cm ⁻¹]
PDI	Toluol	-	-	19000 (526) [78900]
	DCM	-	-	19000 (526) [93600]
	PhCN	-	-	18800 (532) [79500]
OMe-PDI	Toluol	-	30300 (330) [18500]	18900 (529) [85200]
	DCM	-	30200 (331) [17400]	19000 (526) [99200]
	PhCN	-	30200 (331) [15300]	18800 (532) [82700]
TAA-OMe-PDI	Toluol	27000 (370) [39800]	- ^b	18900 (529) [87000]
	DCM	27000 (370) [40700]	- ^b	19000 (526) [100500]
	PhCN	26900 (372) [35800]	- ^b	18800 (532) [86700]
Ir	Toluol	-	? ^c	-
	DCM	-	20800 (481) [36500] ^c	-
	PhCN	-	? ^c	-
Ir-PDI	Toluol	-	- ^d	18900 (529) [88800]
	DCM	-	- ^d	19000 (526) [103100]
	PhCN	-	- ^d	18800 (532) [89800]
TAA-Ir-PDI	Toluol	33200 (301) [75600]	- ^d	18900 (529) [87100]
	DCM	33200 (301) [72400]	- ^d	19000 (526) [107000]
	PhCN	33100 (302) [66400]	- ^d	18800 (532) [94300]

^aSchwingungsprogression: Es ist der Peak der geringsten Energie (0-0-Übergang) angegeben. Die entsprechenden Übergänge in höhere Schwingungszustände ($\nu = 1 - 3$) ergeben sich in einem Abstand von 1400 cm⁻¹. ^bVon der intensiveren TAA-Bande vollständig überlagert. ^cÜbernommen von J. H. Klein; Es wurde keine ausgeprägte Solvatochromie beobachtet. ^dÜberlagert von der in etwa identisch intensiven PDI Schwingungsprogression ($\nu = 1$).

Die Lage aller Absorptionsbanden zeigt nur einen minimalen solvatochromen Effekt, der in **Abbildung 33** und **Tabelle 2** dargestellt ist.^[73, 77] Die Verschiebung der PDI-basierten Absorptionsbanden beträgt etwa 100 cm⁻¹ im Vergleich der Messung in Toluol ($\tilde{\nu}_{\max} = 18900$ cm⁻¹) und PhCN ($\tilde{\nu}_{\max} = 18800$ cm⁻¹). Das Absorptionsmaximum in DCM liegt jedoch mit $\tilde{\nu}_{\max} = 19000$ cm⁻¹ energetisch höher, sodass kein klarer Trend mit steigender Lösungsmittelpolarität erkennbar ist. Im Fall der beiden aromatischen Lösungsmittel kann sich jedoch ein schwacher Perylen/Lösemittelkomplex bilden, wodurch der angeregte Zustand geringfügig stabilisiert wird.^[173-174]

Weiterhin ist eine minimale, bathochrome Verschiebung der Donor und Brückenbanden von je 100 cm⁻¹ in PhCN (positive Solvatochromie) zu beobachten.

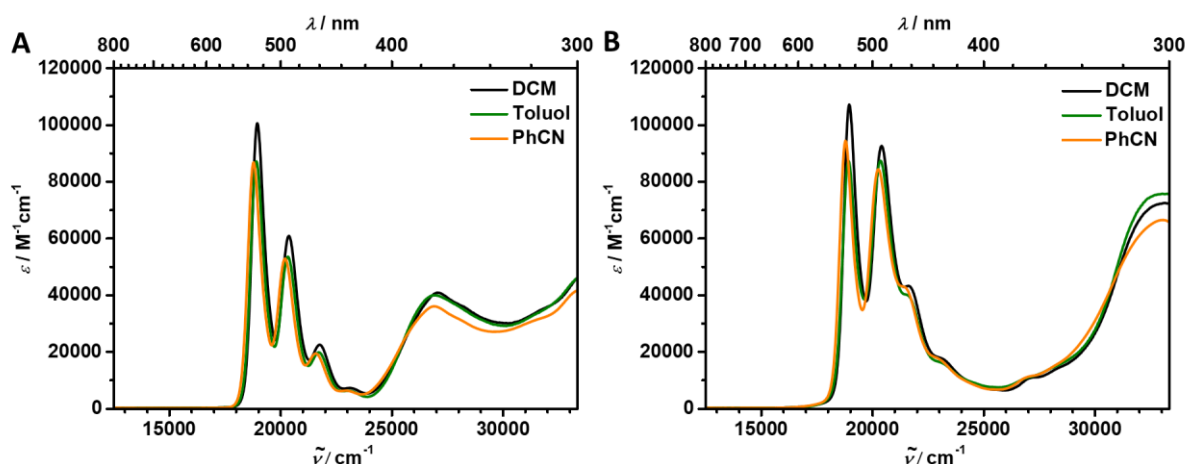


Abbildung 33: Solvatochrome Einflüsse auf die Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen: **A** Absorption der Dyade **TAA-OMe-PDI** und **B** Absorption der Triade **TAA-Ir-PDI** in den Lösungsmitteln DCM, Toluol und PhCN.

In Summe weisen diese Ergebnisse auf eine starke elektronische Entkopplung aller drei Bausteine in der Triade hin, wohingegen eine stärkere Kopplung zwischen Donor und Brücke in der organischen Dyade auftritt.

3.2.2 Stationäre Emissionsspektroskopie

Die Emissions- und Anregungsspektren beider D-A-Verbindungen und deren Referenzen wurden in optisch stark verdünnten Lösungen ($OD_{ex} < 0.05$) in PhCN und Toluol untersucht. Aufgrund der beobachteten geringen *Stokes-Verschiebungen*^[76] von ca. $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ erfolgte die Photoanregung in das zweite Absorptionsmaximum des PDI-Akzeptors (0-1-Übergang), bzw. die Abfrage der Emission im zweiten Emissionsmaximum im Falle der Anregungsspektren. Die so aufgenommenen Emissionsspektren wurden durch Division durch $\tilde{\nu}^2$ reduziert. Neben den Spektren wurden die Quantenausbeuten der Emission mittels einer *Ulbricht-Kugel*^[175] in optisch konzentrierten, sauerstofffreien Lösungen ($OD_{ex} = 0.25 - 1.00$) bestimmt und sind in **Tabelle 3** zusammen mit den Emissionsmaxima aufgelistet. In allen untersuchten Proben, sowohl den rein organischen Verbindungen als auch den PDI-gekoppelten Iridiumkomplexen, konnte ausschließlich die Fluoreszenz des PDI-Akzeptors beobachtet werden. Fluoreszenz ausgehend von den TAA-Donoreinheiten^[176] oder Phosphoreszenz der Iridiumkomplexe^[165, 177] konnte in sauerstofffreien Lösungen bei Zimmertemperatur nicht beobachtet werden. Im Falle der anorganischen Verbindungen **Ir-PDI** und **TAA-Ir-PDI** ist jedoch auch die Fluoreszenz der PDI-Akzeptoren mit Quantenausbeuten weit unter 1 % so gering ausgeprägt, dass im Folgenden keine genaue Analyse erfolgt. Beide Verbindungen werden im Sinne dieser Arbeit als praktisch nicht emittierend betrachtet.

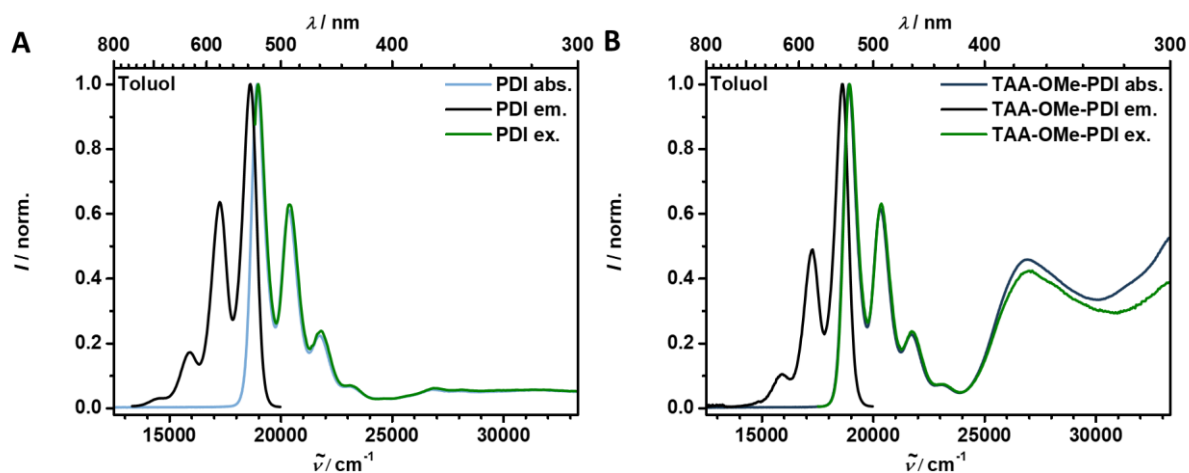


Abbildung 34: Stationäre Emissionsspektroskopie in Toluol bei Zimmertemperatur: **A** Normierte Fluoreszenz- (schwarz) und Anregungsspektren (grün) der Referenz **PDI** und normierte Absorption (blau). **B** Spektren der Dyade **TAA-OMe-PDI**. Photoanregung in die 0-1-Absorptionsbande des PDI-Akzeptors ($\tilde{\nu} = 20800 \text{ cm}^{-1}$), Abfrage der Anregungsspektren in der 1-0-Emissionsbande ($\tilde{\nu} = 17200 \text{ cm}^{-1}$).

Die Emissionsspektren der Referenz **PDI** und der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol sind in **Abbildung 34** dargestellt und zeigen das für PDIs bekannte spiegelbildliche Verhalten von Absorption und Emission auf.^[71, 73, 76-77, 90] Die Emissionsbanden der Referenz **OMe-PDI** sowie die entsprechenden Spektren aller drei Verbindungen in PhCN zeigen nur vernachlässigbar geringe Unterschiede auf und sind daher nicht abgebildet. Ihre Kerndaten können dennoch **Tabelle 3** entnommen werden.

Die Betrachtung des Anregungsspektrums der vollständigen Dyaden (und der Vergleich mit dem entsprechenden Absorptionsspektrum) deutet auf eine effiziente Energieübertragung nach Photoanregung des TAA hin. Vergleichbare Ergebnisse ergeben sich auch für die Anregung der Brückenbausteine in **OMe-PDI**. Ein effizienter Anregungstransfer muss daher innerhalb dieser Verbindungen stattfinden.

Im Falle der Referenz **PDI** kehrt der S_1 anschließend fast quantitativ über Emission in den Grundzustand zurück. Die geringen Abweichungen der QY von 1 – um 0.05 in Toluol und 0.02 in PhCN – kann durch den sog. *loose bolt effect* erklärt werden: In PDI-Farbstoffen, die drehungsungehinderte Arylgruppen in der Imid-Position tragen, eröffnen vibronische Bewegungen neue nicht-strahlende Pfade der Desaktivierung. So wurden in der Literatur^[178] Quantenausbeuten von gerade einmal 70 % für das *N,N'*-Diphenylperylendiimid bestimmt.^[77, 149, 171, 178-180]

Die Brücke-Akzeptor-Referenz **OMe-PDI** zeigt deutlich geringere QY von 0.26 in Toluol und nur 0.03 in PhCN. Ein solcher Effekt könnte auf die Ausbildung eines CT-Zustands zwischen Brücke und Akzeptor zurückgeführt werden^[181-182], wobei diese Möglichkeit und deren weitere Konsequenzen in **Kapitel 3.3.1** und **3.3.2** eingehender untersucht werden. Es sei hier nur anzumerken, dass eine Stabilisierung eines möglichen CT-Zustands in PhCN mit den hier beobachteten verringerten QY übereinstimmt, da ein möglicher Ladungstransfer in Konkurrenz zur Emission stattfindet.^[181] Weiterhin sei anzumerken, dass auch die fehlende Emission der vergleichbaren Referenz **Ir-PDI** auf einen CT-Zustand, der niedriger

in Energie als im Falle der Verbindung **OMe-PDI** liegt, zurückgeführt werden kann. Eine alternative Erklärung stellt ein effizientes ISC, ermöglicht durch den SOC des Iridiumatoms, dar.^[183]

Zuletzt weist die Dyade **TAA-OMe-PDI** mit einer QY von 0.10 in Toluol und einer ebenfalls geringeren QY in PhCN von 0.07 eine verminderte Emission auf, die durch die Ausbildung des gewünschten CSS mit hoher Effizienz erklärt werden kann.^[166] Da die Emission in **TAA-Ir-PDI** vollständig unterdrückt ist, erscheint eine quantitative Ausbildung des CSS nach Photoanregung möglich.

Tabelle 3: Emissionsseigenschaften der Dyade **TAA-OMe-PDI** und Triade **TAA-Ir-PDI** sowie deren Referenzen in Toluol und PhCN.

		Fluoreszenz ^a	
		$\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max})	QY ^b
		/cm ⁻¹ (nm)	
PDI	Toluol	18600 (538)	0.95
	PhCN	18500 (541)	0.98
OMe-PDI	Toluol	18600 (538)	0.26
	PhCN	18500 (541)	0.03
TAA-OMe-PDI	Toluol	18600 (538)	0.10
	PhCN	18500 (541)	0.07
Ir-PDI	Toluol	18600 (538)	< 0.01
	PhCN	18500 (541)	< 0.01
TAA-Ir-PDI	Toluol	18600 (538)	< 0.01
	PhCN	18500 (541)	< 0.01

^aSchwingungsprogression: Es ist der Peak der geringsten Energie (0-0-Übergang) angegeben. Die entsprechenden Übergänge in höhere Schwingungszustände des S₀ ($\nu = 1 - 3$) ergeben sich in einem Abstand von 1400 cm⁻¹. ^bAnregung im zweiten Absorptionsmaximum. Emissionen mit Quantenausbeuten deutlich kleiner als 0.01 wurden nicht näher quantifiziert.

3.2.3 Elektrochemie

Um die Redoxpotentiale der Dyade, Triade und ihrer Referenzen zu bestimmen wurden Cyclovoltammogramme in DCM referenziert gegen das Redoxpaar Fc/Fc⁺ gemessen. Als Leitsalz wurden 0.2 M TBAHFP eingesetzt und die Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ durchgeführt (**Abbildung 35**). Die so gewonnen Halbstufenpotentiale geben wichtige Einblicke in die Elektronendonator- und Akzeptorstärken der einzelnen Bausteine und sind in **Tabelle 4** aufgelistet. Aus dem Potentialabstand ΔE_{Redox} der jeweils ersten Reduktion und Oxidation kann weiterhin die Energie eines möglichen CT/CSS abgeschätzt werden. Die Reversibilität aller beobachteten Reduktionen und Oxidationen wurde durch die Aufnahme multicyclischer Dünnschicht-Cyclovoltammogramme überprüft. Im Falle der chemisch irreversiblen Prozesse ist die Rückreaktion nur mit verminderter Intensität ausgeprägt.

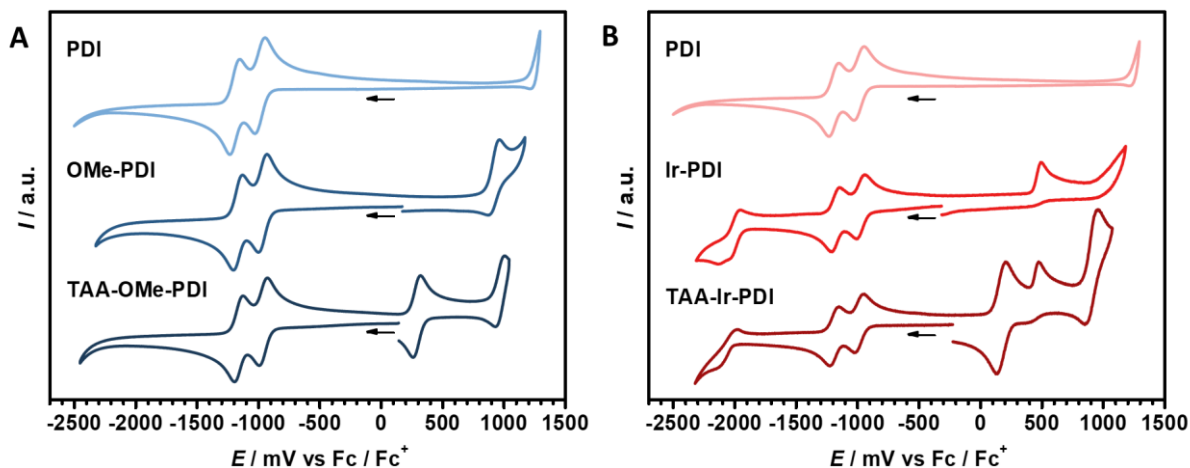


Abbildung 35: Cyclovoltammogramme in einer Lösung von 0.2 M TBAHFP in DCM, referenziert gegen Fc/Fc^+ bei Zimmertemperatur: **A** Dyade **TAA-OMe-PDI** (dunkelblau) mit Referenzen (hellere Blautöne). **B** Triade **TAA-Ir-PDI** (dunkelrot) mit PDI-haltigen Referenzen (hellere Rottöne).

Die ersten beiden Reduktionen in allen Verbindungen sind durch ihre Halbstufenpotentiale von ca. -1.0 V und -1.2 V und vollständige Reversibilität gekennzeichnet und können daher dem PDI zugeordnet werden.^[71, 73, 184] Der geringe Unterschied der Reduktionspotentiale im Vergleich der Dyade **TAA-OMe-PDI** oder Triade **TAA-Ir-PDI** mit den Referenzen zeigt die elektronische Entkopplung des PDI-Bausteins aufgrund seiner Knotenebenen^[71-80] auf.

In der Referenz **PDI** sind keine weiteren Redoxprozesse in dem untersuchten Spannungsfenster zu beobachten, wohingegen eine erste irreversible Oxidation in **OMe-PDI** bei $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.91\text{ V}$ auftritt und somit einer Oxidation der elektronenreichen Dimethoxybenzolbrücke zugeordnet werden kann. Ein Potentialabstand von $\Delta E_{\text{Redox}} = 1.87\text{ V}$ kennzeichnet daher die energetische Situation eines möglichen CT der Art $\text{OMe}^{\text{+}}\text{-PDI}^{\text{-}}$. In der Dyade **TAA-OMe-PDI** ist eine frühere Oxidation bei $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.29\text{ V}$ zu erkennen, die entsprechend dem Elektronendonator TAA zugeordnet wird. Der mögliche CSS der Art $\text{TAA}^{\text{+}}\text{-OMe-PDI}^{\text{-}}$ ist daher im Vergleich zu $(\text{TAA-})\text{OMe}^{\text{+}}\text{-PDI}^{\text{-}}$ stabilisiert und wird durch einen Potentialabstand von $\Delta E_{\text{Redox}} = 1.25\text{ V}$ in DCM beschrieben. Die zweite Oxidation der Dyade bei $E_{1/2}^{\text{Ox}2} = 0.97\text{ V}$ kann nicht eindeutig der Brücke zugeschrieben, da der TAA-Donor ebenfalls eine zweite, irreversible Oxidation in dem genannten Spannungsbereich aufweist.^[135] Da aufgrund der elektronischen Kopplung von Donor und Brücke die Oxidationspotentiale der beiden Bausteine in der Dyade nicht direkt den Werten der einzelnen Bausteine entsprechen, kann alleine durch den Vergleich der Dyade mit ihren Referenzen keine Zuordnung getroffen werden. Zudem konnten Schäfer et al.^[70, 106] zeigen, dass sich in der vollständigen Dyade eine der beiden Methoxy-Gruppen aus der Brückenebene herausdreht. Durch den so eingeschränkten Überlapp des *lone-pair*-Orbitals am Sauerstoff mit den π -Orbitalen des Benzolrings wird die Elektronendichte der Brücke herabgesetzt, sodass die in **TAA-OMe-PDI** beobachtete zweite Oxidation um 60 mV zu höheren Potentialen im Vergleich zu der Oxidation der Brücke in **OMe-PDI** verschoben ist.^[106]

Im Falle der anorganischen Verbindungen sind weitere Redoxprozesse zu beobachten, die in den organischen Analoga nicht vorhanden sind. So weist der Photosensibilisator **Ir** seinerseits eine chemisch irreversible Reduktion bei $E_{1/2}^{\text{Red}} = -2.00$ V und eine irreversible Oxidation bei $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.50$ V auf. Diese Potentiale bleiben auch in der Photosensibilisator-Akzeptor-Referenz **Ir-PDI** beinahe unverändert, da das PDI elektronisch entkoppelt ist. Weil der Iridium-Komplex ein etwas stärkerer Elektronendonator als die Brücke in **OMe-PDI** ist, ist ein möglicher CT in **Ir-PDI** durch eine Potentialdifferenz von $\Delta E_{\text{Redox}} = 1.44$ V in DCM gegenüber $\text{OMe}^{+}\text{-PDI}^{-}$ stabilisiert. In der Triade **TAA-Ir-PDI** sind die Redoxprozesse des Photosensibilisators aufgrund der elektronischen Kopplung zu den beiden TAA-Donoren um 50 mV zu geringeren Spannungen verschoben. Die Oxidationen des TAA selbst liegen bei $E_{1/2}^{\text{Ox1}} = 0.17$ V und $E_{1/2}^{\text{Ox2}} = 0.91$ V und sind somit im Vergleich mit der organischen Dyade **TAA-OMe-PDI** ebenfalls zu geringeren Spannungen verschoben. Da die Triade über zwei identische Elektronendonoren verfügt, die nicht miteinander wechselwirken, ist das Signal der TAA Oxidation entsprechend intensiver im Vergleich zu den Redoxprozessen, die den anderen Bausteinen zugeschrieben werden können. Mit einer Redoxdifferenz von $\Delta E_{\text{Redox}} = 1.15$ V ergibt sich zudem der stabilste CSS in der Triade **TAA-Ir-PDI**.

Tabelle 4: Elektrochemische Eigenschaften der Dyade **TAA-OMe-PDI** und Triade **TAA-Ir-PDI** sowie deren Referenzen in einer Lösung von 0.2 M TBAHFP in DCM, referenziert gegen Fc/Fc^{+} bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} :

	Ir^a	PDI	PDI	TAA	Ir^a	TAA^a	OMe^a	ΔE_{Redox}
	$E_{1/2}^{\text{Red}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Red2}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Red1}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Ox}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Ox}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Ox2}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Ox}} / \text{V}$	$E^{\text{Ox}} - E^{\text{Red}} / \text{V}$
PDI	-	-1.19	-0.98	-	-	-	-	-
OMe-PDI	-	-1.16	-0.96	-	-	-	0.91	1.87
TAA-OMe-PDI	-	-1.16	-0.96	0.29	-	0.97	-	1.25
Ir³²	-2.00	-	-	-	0.50	-	-	-
Ir-PDI	-1.99	-1.17	-0.97	-	0.47	-	-	1.44
TAA-Ir-PDI	-2.05	-1.18	-0.98	0.17	0.43	0.91	-	1.15

^aChemisch irreversibel.

³² Übernommen von J. H. Klein:

[68] J. H. Klein, *Electron Transfer and Spin Chemistry in Iridium-Dipyrrin Dyads and Triads*, Dissertation, Julius-Maximilians Universität (Würzburg), 2015.

3.2.4 Spektroelektrochemie

Aus den Spektren des PDI-Radikalanions, TAA-Radikalkations und dem stationären, neutralen Absorptionsspektrum der Dyade bzw. Triade kann das transiente Spektrum eines möglichen CSS im Bereich zwischen 12500 und 25000 cm^{-1} abgeschätzt werden, da im CSS das PDI einfach reduziert und das TAA einfach oxidiert vorliegt. Im transienten Spektrum des CSS sind die Banden des neutralen PDI und TAA aufgrund der Radikalbildung nicht mehr vorhanden. Das TAA-Radikalkationenspektrum enthält jedoch die Banden des neutralen PDI und das PDI-Radikalanionenspektrum entsprechend die Banden des neutralen TAA. Von der Summe beider Radikalspektren muss daher das Neutralspektrum subtrahiert werden. Um das Grundzustandsausbleichen (GSB) der neutralen Donor- und Akzeptorbausteine zu simulieren, wird das neutrale Absorptionsspektrum noch ein weiteres Mal von dem Summenspektrum der Radikale abgezogen.³³ Ein Vergleich des abgeschätzten transienten Spektrums mit dem Experimentellem kann somit als Beweis für die Ausbildung eines langlebigen CSS gesehen werden. Um die benötigten Spektren der Radikationen zu erhalten wurden spektroelektrochemische Messungen in einer 0.2 M TBAHFP Lösung in DCM unter Argonatmosphäre durchgeführt (d.h. es wurde eine Reihe an Absorptionsspektren mit voranschreitender Reduktion oder Oxidation der Dyade **TAA-OMe-PDI** und Triade **TAA-Ir-PDI** aufgenommen). Im Vergleich dieser Spektren mit dem jeweiligen Spektrum der Neutralverbindung kann zudem der molare Extinktionskoeffizient des CSS abgeschätzt werden, der in **Tabelle 5** aufgelistet ist.

Die Ergebnisse im Falle der Dyade **TAA-OMe-PDI** sind in **Abbildung 36** dargestellt. Mit fortschreitender Reduktion des PDI-Akzeptors sinken dessen Absorptionsbanden zwischen 19000 und 22000 cm^{-1} und mehrere neue Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 10400 \text{ cm}^{-1}$, 12500 cm^{-1} , 13400 cm^{-1} und ein intensiver Doppelpeak um 14100 cm^{-1} steigen an. Bei nahezu vollständiger einfacher Reduktion der Dyade weist das Absorptionsmaximum des $\text{PDI}^{\cdot-}$ einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{14100} = 98800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf, der ungefähr dem maximalen Extinktionskoeffizienten des neutralen PDI entspricht.^[82, 185] Schreitet die Reduktion weiter voran, so kann auch die zweite Reduktion des PDI beobachtet werden, die in **Abbildung A1 A** (siehe Anhang) dargestellt ist und von einer Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 17400 \text{ cm}^{-1}$ dominiert wird. Da beide Reduktionen nur um ca. 200 mV voneinander getrennt sind, tritt bereits eine anteilige zweite Reduktion des PDI ein während noch eine geringe Menge des neutralen PDI vorliegt. In der finalen Absorptionskurve (rot) in **Abbildung 36 A** sind daher noch minimale Banden des neutralen PDI mit seiner Schwingungsprogression und des PDI^{2-} zu erkennen. Der bestimmte Extinktionskoeffizient des $\text{PDI}^{\cdot-}$ liegt somit ebenfalls minimal zu niedrig.

³³ Im Falle der anorganischen Triaden wird das stationäre Spektrum des Ir-Photosensibilisators ebenfalls doppelt abgezogen, obwohl das transiente CSS Spektrum kein GSB aufgrund des Ir-Komplexes aufweisen sollte. Jedoch enthalten die Spektren beider Radikalspezies die Absorption des neutralen Photosensibilisators, sodass dieser ebenfalls zweifach korrigiert werden muss.

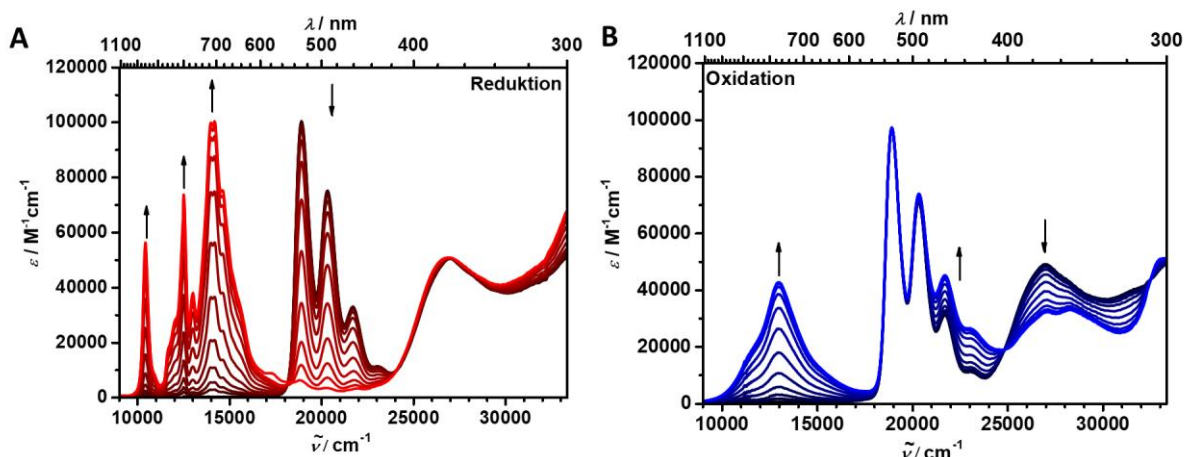


Abbildung 36: Spektroelektrochemische Untersuchung der Dyade **TAA-OMe-PDI** in einer 0.2 M TBAHFP Lösung in DCM, bei Zimmertemperatur: **A** Erste Reduktion des PDI. **B** Erste Oxidation des TAA.

Die fortschreitende Oxidation des TAA in **Abbildung 36 B** führt zu einem Absinken der TAA-Absorptionsbanden zwischen 25000 und 32000 cm^{-1} und dem Anwachsen einer breiten Bande um $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 13000 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 42600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Weiterhin ist ein Ansteigen des Extinktionskoeffizienten zwischen 21000 und 25000 cm^{-1} mit voranschreitender Oxidation zu beobachten. Der in **Tabelle 5** angegebene Extinktionskoeffizient des TAA^{•+} von $\epsilon_{14100} = 25200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bezieht sich hierbei auf die Wellenzahl bei der der gesamte CSS ein Extinktionsmaximum aufweist und bei der daher in den folgenden transienten Experimenten die Abfrage des CSS stattfinden wird.

Aufgrund der elektronischen Entkopplung des PDI-Kerns von den restlichen Bausteinen sind die Positionen der Absorptionsbanden des PDI^{•+} in der Triade **TAA-Ir-PDI** (**Abbildung 37 A**) im Prinzip identisch zu dem vorherig besprochenen Fall. Mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{14100} = 92800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist die Hauptbande zwar etwas weniger stark ausgeprägt, dieser Umstand muss aber eher auf eine allgemeine Messungenauigkeit bzw. die nicht vollständig abgelaufene erste Reduktion zurückgeführt werden (zweite Reduktion siehe **Abbildung A1 B**) als auf einen tatsächlichen Unterschied zwischen beiden D-A-Verbindungen. Durch das Verschwinden der Absorptionsbanden des neutralen PDI wird die Absorption des Photosensibilisators deutlich erkennbar, die im Laufe der ersten Reduktion unbeeinflusst bleibt.

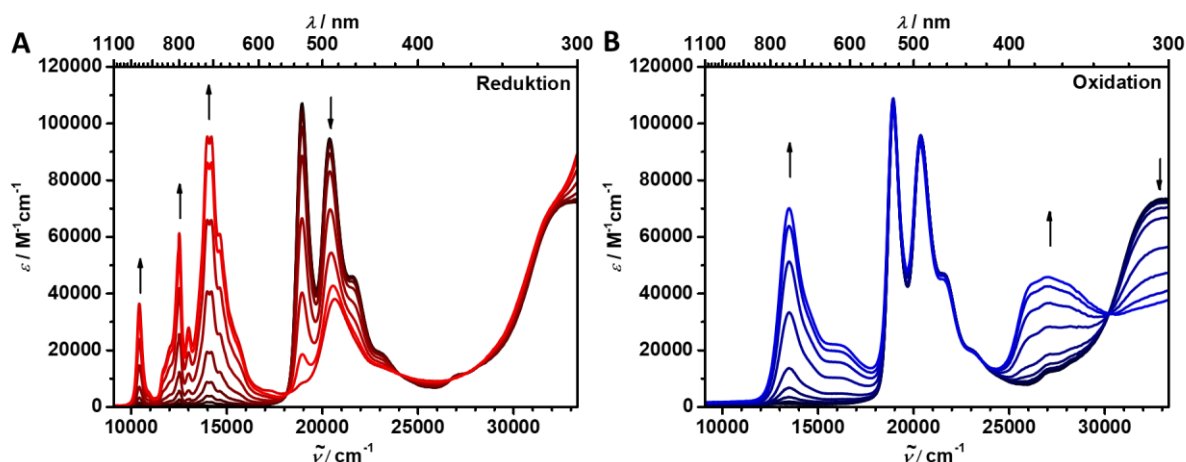


Abbildung 37: Spektroelektrochemische Untersuchung der Triade **TAA-Ir-PDI** in einer 0.2 M TBAHFP Lösung in DCM, bei Zimmertemperatur: **A** Erste Reduktion des PDI. **B** Erste Oxidation des TAA.

Die Oxidation des TAA in **TAA-Ir-PDI** führt zu einer eher scharfen Bande bei $\tilde{\nu}_{\max} = 13500 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter hin zu höheren Energien (**Abbildung 37 B**). Eine weitere breite Bande zwischen 24000 und 30000 cm^{-1} ist ebenfalls wieder zu beobachten. Die hohen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} = 69800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ sind auf die Anwesenheit zweier äquivalenter TAA-Donoren in der anorganischen Triade zurückzuführen, wobei in einem möglichen CSS nur einer der beiden Donoren oxidiert vorliegt.

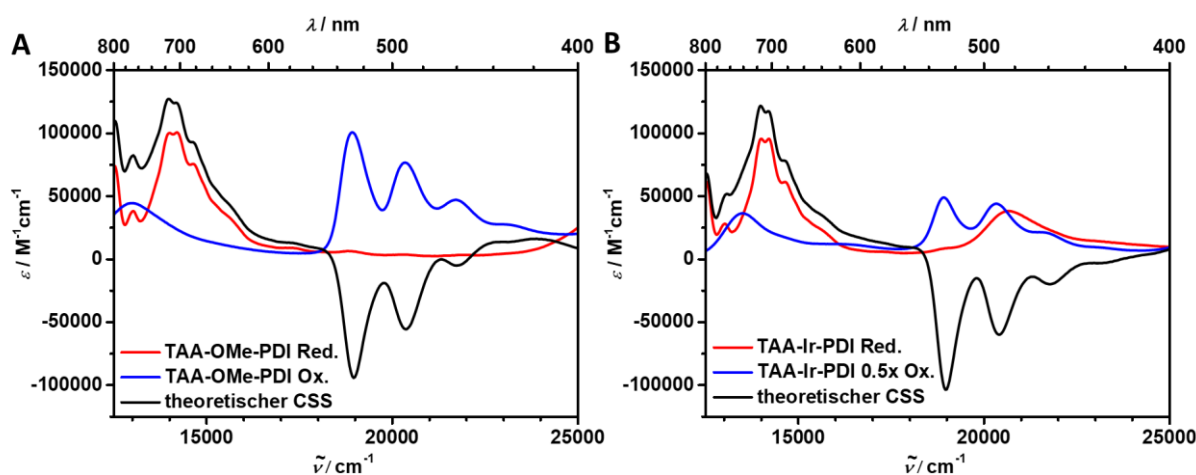


Abbildung 38: Abschätzung des transienten Absorptionsspektrums des CSS: **A** Das zu erwartende transiente Spektrum des CSS in **TAA-OMe-PDI** (schwarz) setzt sich aus der Summe der beiden einzelnen Radikalspektren (PDI: rot, TAA: blau) abzüglich zweimal dem Neutralspektrum zusammen. **B** Das transiente CSS Spektrum der Triade **TAA-Ir-PDI** (schwarz) setzt sich aus der Summe des PDI-Radikalanionspektrums (rot) und dem halben TAA-Radikalkationenspektrum (blau) zusammen und muss entsprechend um das eineinhalbfache Neutralspektrum korrigiert werden.

Die erhaltenen Spektren der beiden Radikationen und die Abschätzung für den CSS sind in **Abbildung 38** dargestellt. Das erwartete transiente CSS Spektrum zeigt in beiden untersuchten Fällen (**TAA-OMe-PDI** und **TAA-Ir-PDI**) eine breite Absorption des angeregten Zustands (ESA) unterhalb von 17000 cm^{-1} mit einem Doppelpeak um 14100 cm^{-1} sowie ein GSB aufgrund der PDI-Absorption zwischen 18000

und 23000 cm^{-1} . Oberhalb von ungefähr 23000 cm^{-1} folgt eine weitere, schwach ausgeprägte ESA. Die Extinktionskoeffizienten des CSS bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 14100\text{ cm}^{-1}$ können auf $\epsilon_{14100} = 124000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Falle der Dyade **TAA-OMe-PDI** und $116700\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Falle der Triade **TAA-Ir-PDI** abgeschätzt werden.

Tabelle 5: Extinktionskoeffizienten ϵ der Radikationen der Dyade **TAA-OMe-PDI** und der Triade **TAA-Ir-PDI** in DCM bei 14100 cm^{-1} .

	TAA^{•+} $\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	PDI^{•-} $\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	TAA^{•+} + PDI^{•-} $\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
TAA-OMe-PDI	25200	98800	124000
TAA-Ir-PDI	23900 ^a	92800	116700

^aEs ist der Wert für ein TAA angegeben.

3.2.5 Diskussion und Zusammenfassung

Mit Blick auf die Spinchemie der möglichen CSS in Dyade und Triade weisen die stationären (photo)physikalischen Untersuchungen auf einige charakteristische Eigenschaften der beiden D-A-Verbindungen hin: i) Eine gezielte Photoanregung des PDI-Akzeptors ist in beiden Fällen bei ungefähr 19000 cm^{-1} im Absorptionsmaximum des PDI möglich, wobei dessen energetische Lage beinahe unabhängig von dem gewählten Lösungsmittel ist. Dahingegen ist eine gezielte Anregung des Photosensibilisators in **TAA-Ir-PDI** nicht möglich, da dessen Absorptionsbande vollständig von den höheren Schwingungsbanden des PDI überlagert wird. Lediglich eine gemischte Anregung ist daher realisierbar. Auch die Absorptionsbanden des TAA-Donors überlagern in beiden untersuchten Fällen leicht mit anderen Banden, die hauptsächlich den Brückenbausteinen zugeordnet werden können. ii) Eine Photoanregung des Donors führt in der organischen Dyade **TAA-OMe-PDI** weiterhin zu einem effizienten Energietransfer auf den PDI Akzeptor. Aufgrund der vollständig unterdrückten Emission des PDI in **TAA-Ir-PDI** kann zu diesem Zeitpunkt noch keine entsprechende Aussage über die Triade getätigt werden. iii) Die stark reduzierten Emissionsquantenausbeuten in Dyade und Triade lassen ihrerseits auf nichtstrahlende Konkurrenzprozesse schließen, die schneller als die Fluoreszenz des PDI ablaufen. Ein möglicher und erwünschter nichtstrahlender Prozess wäre die CS. Folglich sind daher Quantenausbeuten der CS von bis zu 90 % in der organischen Dyade und 100 % in der iridiumhaltigen Triade möglich. iv) Bereits die B/P-A-Referenzen zeigen reduzierte Fluoreszenzquantenausbeuten auf, wodurch ebenfalls auf die Ausbildung eines CT mit einer oxidierten Brücke und einem reduzierten Akzeptor geschlossen werden kann. Die Ausbildung dieses ersten CT-Zustands erscheint auch in den Dyaden und Triaden möglich, sodass die CS zu dem CSS mit oxidiertem TAA-Donor und reduziertem Akzeptor in einem zweiten ET erfolgen kann. v) Die jeweils erste Reduktion des PDI und erste Oxidation

des TAA sind vollständig reversibel und bilden die minimale Potentialdifferenz in beiden D-A-Verbindungen aus, d.h. kein Redoxprozess der Brückenbausteine liegt zwischen der PDI-Reduktion und TAA-Oxidation. Der energetisch stabilste CSS beinhaltet daher je einen reduzierten PDI-Akzeptor und oxidierten TAA-Elektronendonator und ist über viele Zyklen der CS und CR stabil. vi) Die Spektren der entsprechenden Radikationen weisen eine breite Absorption zwischen 10000 und 18000 cm^{-1} auf, die nicht von weiteren Banden überlagert wird. Das erwartete transiente CSS-Spektrum konnte aus den Radikalspektren abgeschätzt werden und zeigt, dass der CSS mit seinem Absorptionsmaximum bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 14100 \text{ cm}^{-1}$ effektiv abgefragt werden kann. vii) Zuletzt weisen alle bisher aufgeführten stationären Messungen auf eine elektronische Entkopplung aller drei Bausteine in der Triade **TAA-Ir-PDI** hin. Dahingegen ist der Akzeptor in der Dyade **TAA-OMe-PDI** zwar ebenfalls elektronisch von der restlichen Dyade entkoppelt, jedoch konnten nicht vernachlässigbare Wechselwirkungen zwischen Donor und Brücke festgestellt werden.

3.3 Ladungstrennung und Rekombination

Die stationären photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Dyade und Triade sowie der Brücken/Photosensibilisator-Akzeptor-Referenzen liefern bereits erste Hinweise auf die Ausbildung möglicher CT- und CS-Zustände. In den folgenden Unterkapiteln soll die mögliche Ausbildung eines CSS überprüft werden und dessen wichtigsten Eigenschaften sollen aufgezeigt werden. Zunächst wird daher die energetische Lage der einzelnen, an der Ladungstrennung beteiligten Zustände betrachtet und eine Einordnung der möglichen CR in die verschiedenen *Marcus*-Regionen des ET vorgenommen. So kann bereits aus den elektrochemischen Daten der einzelnen Verbindungen vorhergesagt werden, ob ein CSS besetzt werden kann und welcher Rekombinationspfad – über den Singulett oder die Triplets – dominiert. Im Zweiten Teil des folgenden Abschnitts werden die vergleichsweise schnellen Prozesse, d.h. die CS im Besonderen, durch die Auswertung transientser Absorptionsspektren auf der fs-Zeitskala untersucht. Die folgenden, langsameren Prozesse, wie die CR, werden anschließend durch ns-transiente Absorptionsspektroskopie untersucht und die Quantenausbeuten der CS, sowie der ³PDI Besetzung werden abgeschätzt. Aus diesen Daten kann ein Energiediagramm mit den beobachteten Zuständen, deren Lebenszeiten und einigen ausgewählten Quantenausbeuten aufgestellt werden, wodurch ein umfassender Einblick in die CS und CR in der untersuchten Dyade und Triade ermöglicht wird.

Im Folgenden erfolgte die Anregung aller untersuchten Referenzen und Dyaden ausschließlich im Maximum der PDI-basierten Absorption (mit Ausnahme der aktinometrischen Messungen bei der eine Anregung in die Schwingungsprogression nötig war). Wie in **Kapitel 3.2.2** dargestellt, führt eine Anregung bei höheren Energien in der organischen Dyade zu einem effizienten Energietransfer auf den Akzeptor, sodass anschließend von einem unveränderten Verlauf der photophysikalischen Prozesse ausgegangen werden kann. Diese Annahme kann im Fall der Triade nicht von vornherein getroffen werden, da die Photoanregung des Iridiumkomplexes zu unterschiedlichen Folgeprozessen führen könnte. Dieses Problem wird in **Kapitel 3.3.3** ebenfalls kurz betrachtet, wobei eine deutlich ausführlichere Betrachtung unterschiedlicher Anregungsenergien bereits in den Arbeiten von *Klein*^[68] und *Riese*^[69] durchgeführt wurde.

3.3.1 Zustandsenergien

Die energetische Lage aller denkbarer Zustände wurde durch verschiedene Ansätze ermittelt und die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tabelle 6** zusammengefasst: Die einfachste Möglichkeit ergibt sich aus der Lage der entsprechenden Absorptions- und Emissionsbanden aus den **Kapiteln 3.2.1** und **3.2.2**. So wurde die Energie des S₁ (PDI) aus dem Durchschnitt des Absorptions- und Emissionsmaximums auf ungefähr 2.3 eV bestimmt.^[92] Die Energie des CT₁-Zustands, bei dem das TAA oxidiert und die Brücke

reduziert vorliegt, kann durch das Anlegen einer Tangente an die energiearme Seite der CT-Absorptionsbande als Schnittpunkt der Tangente mit der Abszisse abgeschätzt werden. Im Falle der Dyade führt ein solches Vorgehen jedoch zu Energien (ca. 3 eV), die bedeutend höher liegen als durch den Anregungspuls bei 18800 cm^{-1} (2.33 eV) zu erreichen wäre. In der Triade ist weiterhin keine CT-Bande zu beobachten, woraus folgt, dass der entsprechende CT-Zustand mit oxidiertem Elektronendonator in den hier durchgeführten Experimenten nicht besetzt wird.

Eine Absorptionsbande des denkbaren CT_2 -Zustands, bei dem die Brücke oxidiert und der Akzeptor reduziert vorliegt, konnte in **Kapiteln 3.2.1** nicht beobachtet werden. Die Energien vollständig ladungsgetrennter Zustände können jedoch mit der *Weller*-Näherung nach **Gleichung 12 (Kapitel 1.2)** abgeschätzt werden. Neben den ersten Reduktions- und Oxidationspotentialen, die bereits in **Kapitel 3.2.3** bestimmt wurden, sind einige weitere Molekülparameter (**Kapitel 7.2.11**) nötig, die ebenfalls in **Tabelle 6** aufgeführt sind. Zusätzlich zu der Energie des CSS (oxidiertes Donor und reduzierter Akzeptor) wurde so auch die Energie des CT_2 -Zustands abgeschätzt. Aufgrund der elektronischen Entkopplung der an CT_2 beteiligten Bausteine ist davon auszugehen, dass es sich bei dem CT_2 -Zustand nicht nur um eine partielle Ladungsverteilung handelt, sondern eher einer vollständigen Ladungstrennung entspricht. CT_2 wäre also korrekter als weiterer CSS zu notieren, weshalb der *Weller*-Ansatz akzeptable Ergebnisse liefern sollte. Um eine Verwechslung auszuschließen wird im Folgenden der CT_2 -Zustand als „CT“ bezeichnet, wohingegen der CT_1 vollständig vernachlässigt wird.

Zuletzt bleibt die Bestimmung der ^3PDI -Energien, die nicht durch einfache Methoden möglich ist. Die Triplettenergie wird daher mit ca. 1.2 eV (± 0.1 eV) aus der Literatur^[81, 184, 186] übernommen. Da der niedrigste angeregte Triplettzustand stark auf dem Perylenkern lokalisiert ist, ist weiterhin davon auszugehen, dass keine ausgeprägte Abhängigkeit dieser Energie von den Imid-Substituenten und dem gewählten Lösungsmittel auftritt.^[181]

Tabelle 6: Energien des angeregten Singulett ($\Delta E(S_1)$), des CT mit oxidiertem Brücke/Photosensibilisator ($\Delta E(\text{CT})$), des vollständigen CSS ($\Delta E(\text{CSS})$) und des lokalen ^3PDI ($\Delta E(^3\text{PDI})$) relativ zum Singulett-Grundzustand S_0 . Die benötigten Radien und Abstände der Redoxzentren, die für die Berechnung der CT/CSS-Energien notwendig sind, sind ebenfalls aufgeführt. Die verwendeten Potentialabstände sind in **Kapitel 3.2.3** aufgeführt.

		r_D	r_A	d_{DA}	r_b	d_{bA}	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
		/Å	/Å	/Å	/Å	/Å	(S_1)	(CT) ^a	(CSS)	(^3PDI) ^b
							/eV	/eV	/eV	/eV
TAA-OMe-PDI	Toluol	4.82	4.64	22.1	4.49	15.4	2.32	2.55	1.92	1.2
	PhCN						2.31	1.70	1.01	
TAA-Ir-PDI	Toluol	4.82	4.64	21.7	5.32	15.0	2.32	1.90	1.82	1.2
	PhCN						2.31	1.17	0.91	

^aCT bestehend aus oxidiertem Brücke/Photosensibilisator und reduziertem Akzeptor. ^bAus der Literatur.^[81]

Für die Dyade **TAA-OMe-PDI** ergeben sich so folgende Einblicke: i) Sowohl in dem polaren Lösungsmittel PhCN mit $\Delta E(\text{CSS}) = 1.01$ eV als auch in Toluol mit $\Delta E(\text{CSS}) = 1.92$ eV liegt die Energie des CSS unterhalb des niedrigsten CT mit $\Delta E(\text{CT}) = 1.70$ eV in PhCN und $\Delta E(\text{CT}) = 2.55$ eV in Toluol und ebenfalls unterhalb der Energie des S_1 . Die Ausbildung eines CSS ist daher aus energetischer Sicht in beiden Lösungsmitteln möglich. ii) Die Energie des CSS liegt in polaren Lösungsmitteln deutlich unterhalb der CSS-Energie in unpolaren Lösungsmitteln. Die Stabilisierung des RP in polaren Lösungsmitteln lässt sich durch die hohe Polarität des CSS im Vergleich zu der geringen S_0 -Polarität erklären. Die Energie des CSS wird also im Vergleich zu dem S_0 deutlich stärker durch polare Lösungsmittel abgesenkt. iii) Die energetische Lage des lokalen ^3PDI ergibt sich somit unterhalb des CSS in Toluol, aber oberhalb des CSS in PhCN. Eine Rekombination des $^3\text{CSS} \rightarrow ^3\text{PDI}$ ist somit nur in Toluol energetisch möglich, wohingegen eine Rekombination des ^1CSS in den S_0 immer möglich ist. Ob die Triplettrekombination (CR_T) oder Singulettrekombination (CR_S) jedoch auch effizient auftritt lässt sich aus einer Betrachtung der *Marcus*-Regionen des CR-ET vorhersagen. Die benötigten inneren Reorganisationsenergien wurden mit Gaussian09^[8] berechnet³⁴ und die äußeren mittels dem *Born*-Ansatz (**Gleichung 32, Kapitel 7.2.11**) abgeschätzt. Die erhaltenen Werte und eine Einteilung in die *Marcus*-Regionen kann **Tabelle 7** entnommen werden.

Tabelle 7: Einordnung der Ladungsrekombination über den Singulettpfad (CR_S) und Triplettpfad (CR_T) nach der *Marcus*-Theorie durch Vergleich der gesamten Reorganisationsenergie (λ_{ges}) mit der entsprechenden Reaktionsenthalpie (ΔG^0) wie im Text beschrieben.

		λ_i	λ_0	λ_{ges}	ΔG_S^0	ΔG_T^0	<i>Marcus Region</i>	
		/eV	/eV	/eV	/eV	/eV	CR_S	CR_T
TAA-OMe-PDI	Toluol	0.23	0.06	0.29	-1.92	-0.72	invertiert	invertiert
	PhCN		0.93	1.16	-1.01	-	normal	-
TAA-Ir-PDI	Toluol	0.30	0.36	0.66	-1.82	-0.62	invertiert	optimal
	PhCN		0.92	1.22	-0.91	-	normal	-

Von Interesse sind die gesamten Reorganisationsenergien, die sich als Summe aus innerer und äußerer Reorganisationsenergie ergeben. Im Falle der Dyade **TAA-OMe-PDI** wird ein Wert von $\lambda_{\text{ges,Toluol}} = 0.29$ eV in Toluol und $\lambda_{\text{ges,PhCN}} = 1.16$ eV in PhCN erhalten. Ein Vergleich der gesamten Reorganisationsenergie mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 des betrachteten ET ergibt die Einteilung in die *Marcus*-normale Region für $\lambda_{\text{ges}} > (-\Delta G^0)$ und entsprechend in die *Marcus*-invertierte Region falls $\lambda_{\text{ges}} < (-\Delta G^0)$. Der Sonderfall eines barrierelosen ET ergibt sich demnach für $\lambda_{\text{ges}} \approx (-\Delta G^0)$. Im Falle des polaren PhCN ist $\lambda_{\text{ges,PhCN}} = 1.16$ eV höher als ΔG_S^0 , wodurch die Singulettrekombination in die normale Region eingeordnet werden kann. Mit einem kleinen Unterschied $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_S^0)$ von

³⁴ Durchgeführt von Dr. M. Holzapfel.

nur 0.15 eV liegt CR_S jedoch nahe des barrierelosen ET, sodass von einer sehr effizienten und somit schnellen Rekombination ausgegangen werden muss. Da es sich bei der CR_T um eine endergone Reaktion handelt, ist CR_S zudem der einzige Rekombinationsweg der dem CSS offensteht. Die Lage der Marcus-Parabeln ist schematisch in **Abbildung 39 A** dargestellt.

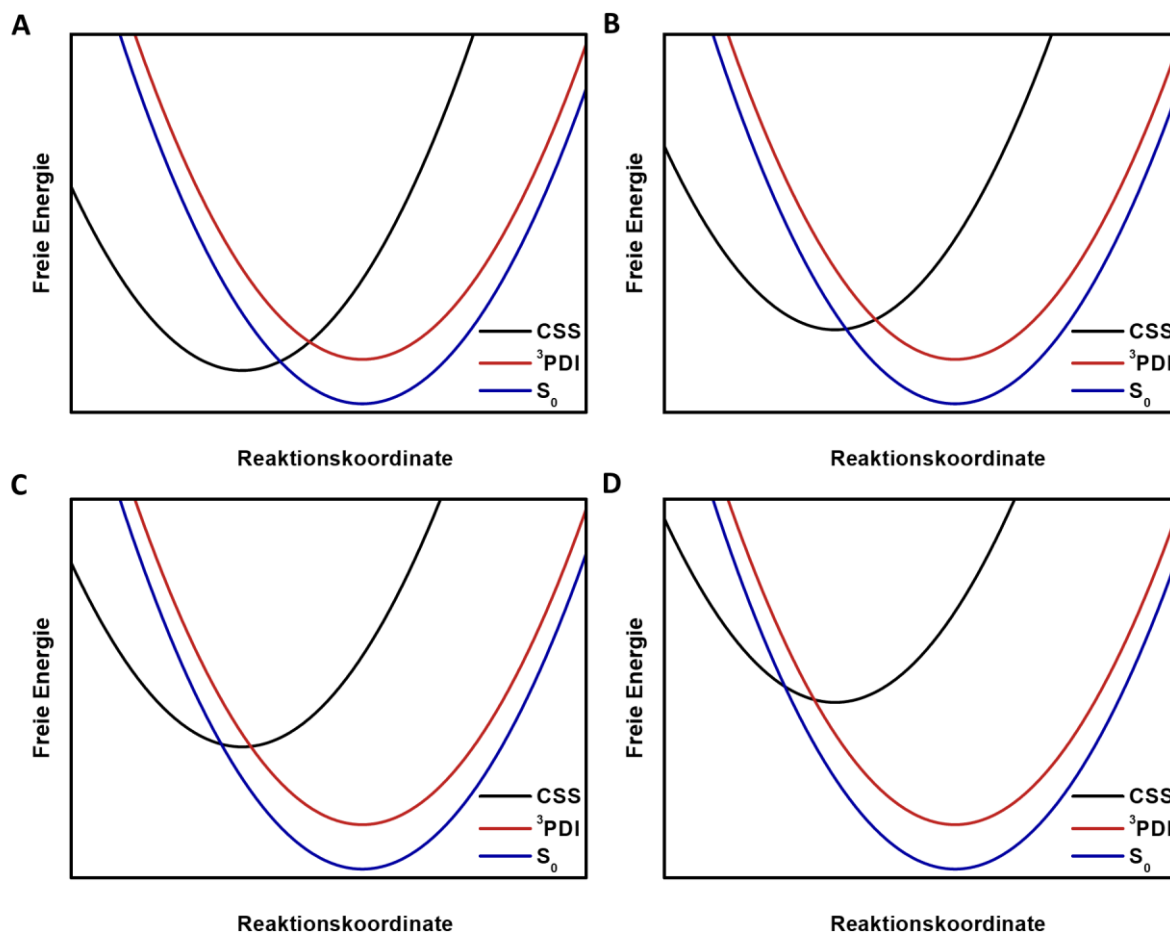


Abbildung 39: Schematische Darstellung der CSS-Edukt- (schwarz) und CR-Produkt-Parabeln (S_0 : blau, 3PDI : rot). In Lösungsmitteln mit abnehmender Polarität von A – D wird die energetische Lage des CSS zunehmend destabilisiert. **A** Der 3PDI liegt energetisch oberhalb des CSS und kann somit nicht besetzt werden. Die CR_S liegt in der Marcus-normalen Region. **B** Sowohl CR_S als auch CR_T liegen in der Marcus-normalen Region und sind exergon. Aufgrund der geringeren freien Aktivierungsenthalpie ergibt sich $k_S > k_T$. **C** CR_S liegt in der Marcus-invertierten, CR_T in der Marcus-normalen Region. Welcher Rekombinationspfad dominiert muss hier von Fall zu Fall unterschieden werden. Der Spezialfall $k_S = k_T$ ist ebenfalls möglich. **D** Sowohl CR_S als auch CR_T liegen in der invertierten Region. Aufgrund der freien Aktivierungsenthalpie ergibt sich $k_S < k_T$.

In dem unpolaren Toluol ist $\lambda_{ges, Toluol} = 0.29$ eV deutlich geringer als ΔG_S und ΔG_T , wobei ΔG_T als Differenz aus $\Delta E(CSS)$ und $\Delta E({}^3PDI)$ zu -0.72 eV bestimmt werden kann. Beide mögliche Rekombinationspfade liegen daher in dem Marcus-invertierten Bereich. Da CR_S jedoch mit $\lambda_{ges} - (-\Delta G_S^0) = -1.63$ eV tiefer in der invertierten Region liegt als CR_T mit $\lambda_{ges} - (-\Delta G_T^0) = -0.43$ eV und somit eine höhere Aktivierungsbarriere aufweist, ist von einer deutlich höheren Ratenkonstante der Triplettrekombination $k_T \gg k_S$ auszugehen. Die Lage der Parabeln entspricht somit **Abbildung 39 D**.

Für die Triade **TAA-IR-PDI** ergeben sich zunächst ähnliche Beobachtungen. Sowohl in Toluol mit $\Delta E(\text{CSS}) = 1.82 \text{ eV}$ als auch in PhCN mit $\Delta E(\text{CSS}) = 0.91 \text{ eV}$ liegt die abgeschätzte Energie des CSS unterhalb der jeweiligen CT-Energie ($\Delta E(\text{CT}) = 1.90 \text{ eV}$ in Toluol und $\Delta E(\text{CT}) = 1.17 \text{ eV}$ in PhCN) und S_1 -Zustände. In beiden Lösungsmitteln scheint daher die Ausbildung eines CSS energetisch möglich. In Toluol ist wiederum die CR_T möglich, wohingegen die Rekombination in den ^3PDI in PhCN einer endergonen Reaktion entspricht.

Vergleichsweise liegt auch die CR_S in dem polaren PhCN in der *Marcus*-normalen Region mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_S^0) = 0.31 \text{ eV}$ und wird durch **Abbildung 39 A** beschrieben.

In Toluol liegt die CR_S tief in der *Marcus*-invertierten Region mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_S^0) = 1.16 \text{ eV}$. Dahingegen schneidet die ^3PDI -Produkt-Parabel die Parabel des CSS nahe des Scheitelpunkts charakterisiert durch $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_T^0) = 0.04 \text{ eV}$, wodurch eine barrierelose, schnelle Rekombination des ^3CSS ermöglicht wird. Zusammengefasst ist die Ausbildung eines CSS in Dyade und Triade in beiden untersuchten Lösungsmitteln energetisch möglich. In dem polaren PhCN ist nur die Rekombination durch den Singulettpfad aufgrund der Spinerhaltungsregeln erlaubt. In dem unpolaren Toluol kann eine Rekombination in den lokalen ^3PDI Zustand erfolgen, wobei von deutlich höheren Ratenkonstanten der Triplettrekombination k_T im Vergleich zu k_S ausgegangen werden kann.

3.3.2 Ladungstrennung und Rekombination in TAA-OMe-PDI

Die ultraschnellen Prozesse der Dyade, Triade und ihrer B/P-A-Referenzen wurden mittels fs-Anregungs-Abfrage-Experimenten in Toluol und PhCN untersucht. Die aufgenommenen transienten Spektren wurden für die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*chirp*) und gestreutes Anregungslicht korrigiert und durch einen globalen, exponentiellen Fit in *Glotaran*^[187] analysiert.³⁵ Es konnten in jedem Fall eine minimale Anzahl an individuellen Spektren in einem sequentiellen Modell als *evolution associated difference spectra* (EADS) und in einem parallelen Modell als *decay associated difference spectra* (DADS) erhalten werden. Beide Spektrensammlungen werden im Folgenden jeweils mit den einzelnen Lebenszeiten und je vier transienten Spuren dargestellt und im Vergleich untereinander und mit der entsprechenden Literatur den möglichen Zuständen zugeordnet. Eine genauere Beschreibung des fs-Anregungs-Abfrage-Experiments kann **Kapitel 7.2.7** entnommen werden.

Die Folgeprozesse wurden mittels ns-transienter Absorptionsspektroskopie in sauerstofffreien Lösungen von Toluol und PhCN untersucht. Um bimolekulare Prozesse ausschließen zu können, wurden alle Messungen bei mindestens zwei unterschiedlichen Konzentration mit optischen Dichten im Absorptionsmaximum zwischen 0.1 und 1.0 durchgeführt. Die erhaltenen transienten Spuren waren im Falle aller Verbindungen in dem untersuchten Bereich vollständig konzentrationsunabhängig.

³⁵ Durchgeführt von Dr. M. Holzapfel.

Quantenausbeuten der Ladungstrennung und der ^3PDI -Bildung wurden durch aktinometrische Messungen gegen $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ in Wasser abgeschätzt, indem **Gleichung 13** mit den molaren Extinktionskoeffizienten des CSS bzw. ^3PDI und den bekannten Daten des Aktinometers mit $\epsilon_{\text{ref}} = 11300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 22300 cm^{-1} [188] und $\Phi_{\text{ref}} = 1$ [189-190] gelöst wurde.

$$\Phi_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} = \Phi_{\text{ref}} \frac{\Delta OD_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} \epsilon_{\text{ref}} OD_{\text{ref}}}{\Delta OD_{\text{ref}} \epsilon_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} OD_{\text{sam}}} \quad (13)$$

Die Extinktionskoeffizienten des CSS in DCM wurden bereits in **Kapitel 3.2.4** bestimmt. Um die entsprechenden Werte in Toluol oder PhCN zu erhalten wurde ein relativer Faktor $\epsilon_{\text{max}}(\text{Toluol/PhCN})/\epsilon_{\text{max}}(\text{DCM})$ aus den Maxima der neutralen Absorptionsspektren aus **Kapitel 3.2.1** bestimmt und mit dem Extinktionskoeffizienten des CSS in DCM verrechnet. Die Bestimmung der ^3PDI -Extinktionskoeffizienten erfolgte durch eine Addition des neutralen PDI-Absorptionsspektrum auf das transiente Spektrum des ^3PDI . Eine genauere Erklärung und eine Auflistung der erhaltenen Extinktionskoeffizienten des CSS und ^3PDI ist in **Kapitel 7.2.8** zu finden. Zu beachten gilt, dass alle bestimmten Extinktionskoeffizienten nur als Näherungen zu verstehen und teilweise mit größeren Fehlern behaftet sind.³⁶ Dies gilt besonders im Falle des transienten ^3PDI Extinktionskoeffizienten, dessen erhaltenen Werte dennoch im Bereich der Literatur^[186, 191] (zwischen 15000 und $20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ inklusive des GSB) liegen. Alternativ wurden die Quanteneffizienzen der CS ebenfalls aus dem globalen *target* Fit der fs-transienten Absorptionsspektren als *species associated difference spectra* (SADS) ermittelt, indem die GSB-Intensität des S_1 mit der jeweiligen Intensität des finalen CSS verglichen wurden (siehe **Abbildung A19**). Dieser Ansatz liefert jedoch nur korrekte QY, falls der GSB des PDI von keiner weiteren transienten Bande überlagert wird und eignet sich daher nicht zur Bestimmung der ^3PDI -QY. Schlussendlich können die bestimmten Quantenausbeuten so untereinander verglichen und als grobe Richtwerte verstanden werden, sollten jedoch nicht überinterpretiert werden.

PDI

Zunächst soll eine kurze Untersuchung der photophysikalischen Prozesse nach Anregung des **PDI**-Farbstoffs vorangestellt werden. Aufgrund der fast quantitativen Fluoreszenzquantenausbeuten und Lebenszeiten der Emission von einigen wenigen Nanosekunden^[77, 149, 171, 178-180] konnten keine langlebigen Zustände in der ns-transienten Absorptionsspektroskopie beobachtet werden. Die ultraschnellen Prozesse des **PDI** wurden in dieser Arbeit nicht untersucht, da entsprechende

³⁶ Im Falle des ϵ_{CSS} ergeben sich Fehler aus den Ungenauigkeiten der Extinktionskoeffizienten des neutralen PDI, den Schwankungen der Absorptionsbanden in den SEC-Messungen und deren Vergleichbarkeit mit den neutralen Absorptionsspektren (die SEC-Messungen erfolgen im Reflexionsmodus und mit 0.2 M TBAHFP in Lösung) und der Umrechnung der Werte aus DCM nach Toluol oder PhCN.

Messungen an vergleichbaren, molekularen Systemen in der Literatur zu finden sind. Zusammengefasst konnten in allen Beispielen mehrere EADS, charakterisiert durch eine ESA um 13500 cm^{-1} sowie stimulierte Emission (SE) und GSB, beobachtet und dem angeregten S_1 des PDI zugeordnet werden. Spektren anderer Zustände inklusive dem ^3PDI -Zustand wurden jeweils nicht beobachtet und die Quantenausbeute des ^3PDI wurde dementsprechend mit < 0.01 angegeben.^[181-182, 184, 186, 192-194]

Durch den Einsatz von Anthracen als Triplettensensibilisator konnte dennoch das ^3PDI -Spektrum in der ns-transienten Absorptionsspektroskopie beobachtet werden. Nach Anregung des Anthracens bei 28200 cm^{-1} kommt es zu einer effektiven Besetzung des Anthracen-Tripletts, das in Energie höher als der ^3PDI liegt.^[81, 195-196] Ein Anregungstransfer auf das **PDI** ist somit möglich und der sehr langlebige ^3PDI -Zustand kann beobachtet werden. Die erhaltenen transienten Absorptionsspektren bei verschiedenen Zeiten nach dem Anregungspuls sind in **Abbildung 40 A** dargestellt, die dazugehörigen kinetischen Spuren in **Abbildung 40 B**.

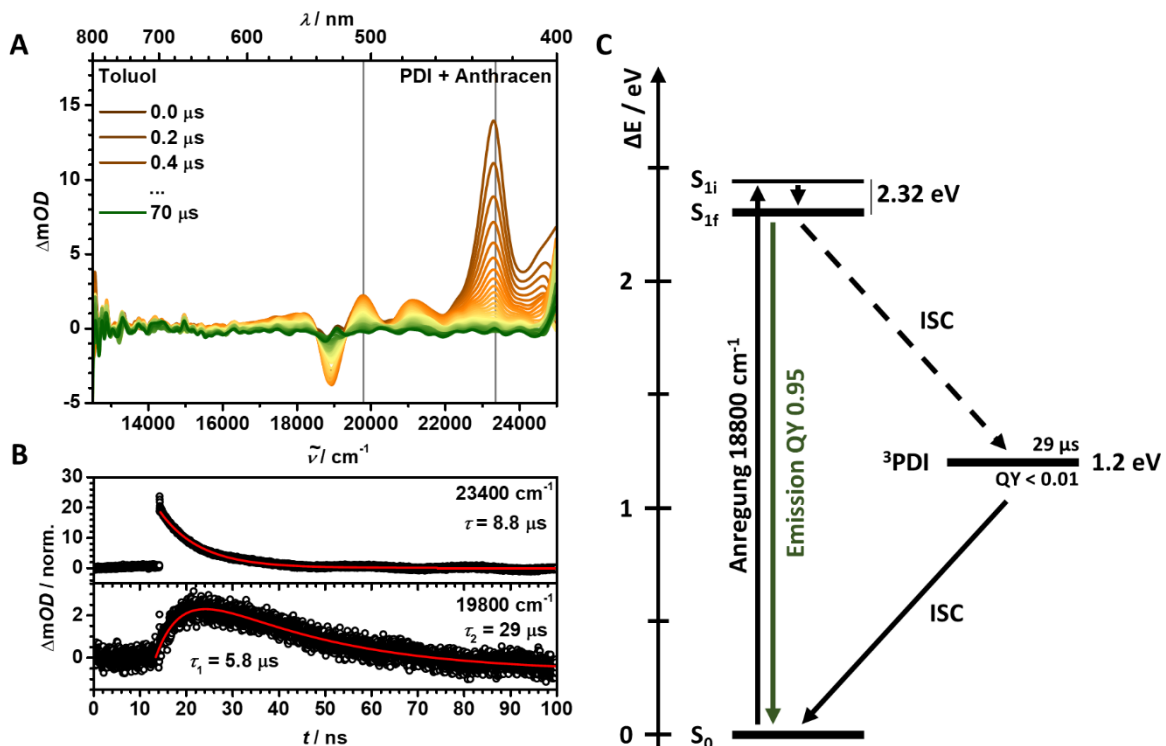


Abbildung 40: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Referenz **PDI** in Toluol: **A** ns-Transiente Absorptionsspektren der Referenz **PDI** mit dem Triplett-Sensibilisator Anthracen nach Anregung des Anthracen bei 28200 cm^{-1} . Frühe Spektren sind in braun, Späte in grün dargestellt. **B** Kinetische Spuren und Tailfits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse nach Anregung bei 18800 cm^{-1} mit eingezeichneten Übergängen (Pfeile), Zustandsenergien (siehe **Kapitel 3.3.1**) und ausgewählten Quantenausbeuten. Der energetische Abstand des initialen (i) und finalen (f) S_1 ist nicht bekannt und wurde in dieser Abbildung frei gewählt. Der ^3PDI Zustand der Referenz **PDI** kann nur durch einen geeigneten Triplett-Sensibilisator besetzt werden, da die ISC (gestrichelter Pfeil) nur mit einer vernachlässigbar geringen QY stattfindet.^[184]

Um 23400cm^{-1} und teilweise bei höheren Energien ist eine ausgeprägte ESA zu erkennen, die durch Vergleich mit der Literatur^[197] dem Anthracen-Triplett zugeordnet werden kann. Mit einer Lebenszeit³⁷ von $\tau \approx 8.8 \mu\text{s}$ kehrt dieser Triplett-Zustand in den Grundzustand zurück und ein neues Signal zwischen ca. 16000 und 22000cm^{-1} baut sich auf. Wie bereits erläutert, handelt es sich hierbei um die ESA des ^3PDI , die jedoch von dem GSB des neutralen **PDI** überlagert ist. Es resultiert ein transientes Spektrum das durch Minima bei 19000cm^{-1} und 20400cm^{-1} und Maxima bei ca. 19600cm^{-1} und 21300cm^{-1} geprägt ist. In den folgenden transienten Untersuchungen werden daher die beiden Maximapositionen zur Abfrage des ^3PDI verwendet. Weiterhin ist anzumerken, dass bei 14400cm^{-1} – der Energie bei der im Folgenden der CSS abgefragt wird – keine ESA des ^3PDI vorhanden ist.

In **Abbildung 40 C** ist ein stark vereinfachtes Energieschema inklusive der photophysikalischen Prozesse nach Anregung des **PDI** bei 18800cm^{-1} in Toluol gegeben, das die zuvor besprochenen Ergebnisse bildlich zusammenfasst. Ein analoges Schema in PhCN ist dem Fall in Toluol beinahe identisch und daher nicht dargestellt.

Im Falle mehrerer EADS die nur einem elektronischen Zustand zugewiesen werden können, werden solche Zustände im Folgenden in initial (i) und final (f) aufgeteilt. Zwischenniveaus werden nicht gesondert gekennzeichnet. Die Unterschiede zwischen initialen (*heißen*) und finalen (*kalten*) Zuständen können auf die molekulare Konformation oder Solvenshülle zurückgeführt werden, die normalerweise auf der sub-ns-Zeitskala relaxieren.^[198]

Zum Schluss soll kurz auf die Lebenszeit des lokalen ^3PDI eingegangen werden. Die Triplett-Lebenszeiten organischer Moleküle können durch molekulare Änderungen (wie die Substituenten in der PDI-Imidposition) teilweise stark schwanken^[199-200] und werden durch molekularen Sauerstoff in Lösung effektiv gelöscht. Alle Proben, die auf der ns-Zeitskala vermessen wurden, wurden in einer Stickstoff-gefluteten *Glovebox* mit sorgfältig entgastem Lösungsmittel in einer speziell angefertigten Küvette mit *Young-Hahn* hergestellt. Dennoch konnten teilweise deutlich unterschiedliche Lebenszeiten des ^3PDI im Vergleich der Referenzen mit den vollständigen Dyaden sowie weniger stark ausgeprägte Unterschiede in Proben verschiedener Konzentrationen festgestellt werden. Die Lebenszeit des ^3PDI ist in Bezug auf die CSS-Lebenszeit jedoch um mehrere Größenordnungen langlebiger, sodass auf den im Folgenden untersuchten Zeitskalen praktisch kein gebildeter ^3PDI in den S_0 zurückgeht. Die Amplitude des ^3PDI -Signals nach vollständiger CR kann somit als Maß für die Quantenausbeute des Triplett-CR-Produkts gedeutet werden.

³⁷ Höhere Konzentrationen an PDI führen zu einem häufigeren Aufeinandertreffen von $^3\text{Anthracen}$ und PDI und somit einem schnelleren Anregungsübertrag.

OMe-PDI

Durch die Verlängerung des **PDI** um die elektronenreiche Brücke zu **OMe-PDI** konnte ein Absinken der Fluoreszenzquantenausbeuten in **Kapitel 3.2.2** beobachtet werden. Die hierfür verantwortlichen, schnellen Konkurrenzprozesse unterscheiden sich je nach Lösungsmittelpolarität und werden zunächst in PhCN untersucht.

Die ausgewerteten fs-transienten Spektren der Verbindung **OMe-PDI** in PhCN und deren dazugehörige kinetische Spuren sind in **Abbildung 41** dargestellt und bestehen aus drei Komponenten.

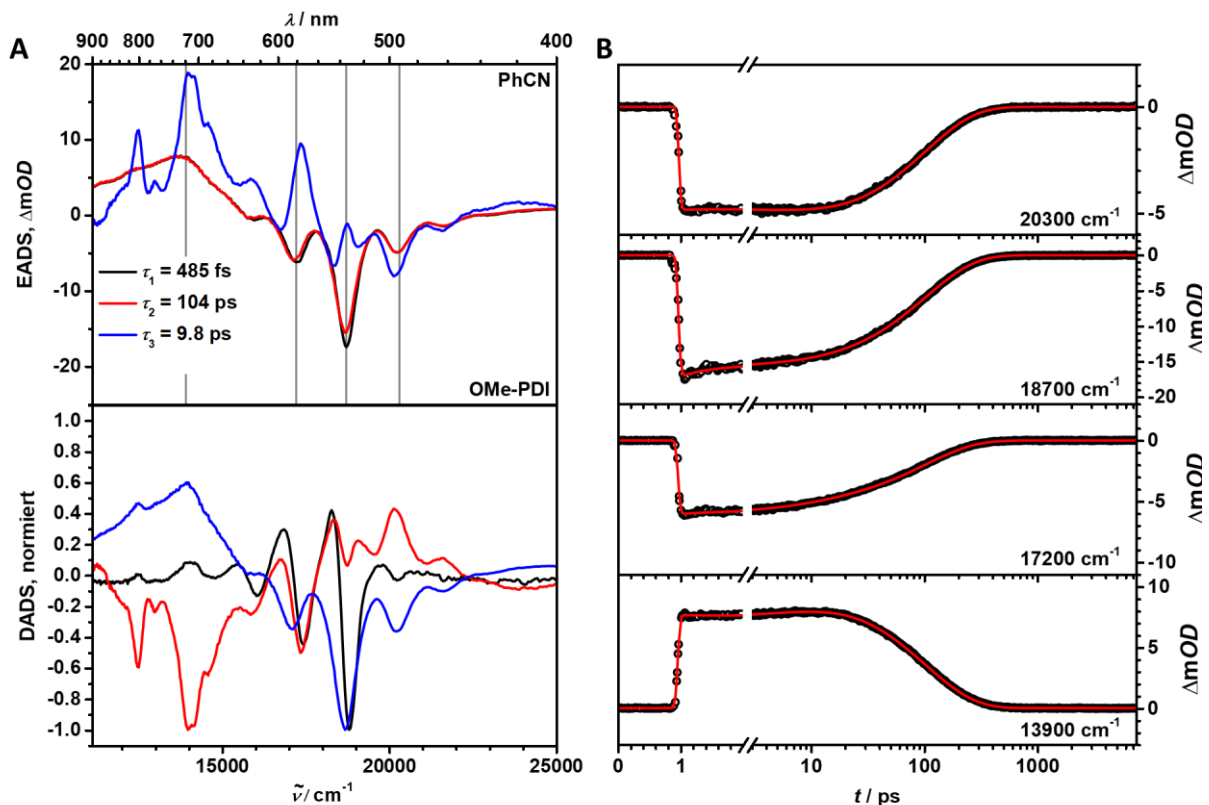


Abbildung 41: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Referenz **OMe-PDI** in PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die beiden ersten EADS mit Lebenszeiten von $\tau_1 = 485$ fs und $\tau_2 = 104$ ps erscheinen fast identisch mit der PDI-typischen ESA bei 13500 cm^{-1} und den schwingungsaufgelösten SE- und GSB-Banden bei höheren Energien. Sie können daher eindeutig dem initialen und finalen S_1 -Zustand zugeordnet werden. Das erste DADS zeigt entsprechend einige Schwingungen im Bereich 15000 bis 20000 cm^{-1} auf, die charakteristisch für die Relaxation innerhalb eines angeregten Zustands sind. In der hier vorgenommenen Auswertung der fs-transienten Spektren wurde von einem durchgehenden Ansteigen der Zustandslebenszeiten abgewichen (für durchgehend steigende Lebenszeiten siehe **Abbildung A2**), das beispielsweise von Würthner et al.^[201] für vergleichbare Calix[4]aren-PDI-

Verbindungen angenommen wurde. Ein Vertauschen der beiden letzten Lebenszeiten deckt eine klar strukturierte ESA der dritten Komponente auf, die durch Vergleich (**Kapitel 3.2.4**) eindeutig dem reduzierten PDI-Akzeptor zugeordnet werden kann. Das dritte EADS besitzt somit eine Lebenszeit von nur $\tau_3 = 9.8$ ps und ist entsprechend kurzlebiger als der S_1 . Als Folge beinhaltet die letzte Komponente einige Auswertungsartefakten, da sich zu keiner Zeit eine große Population des zugehörigen Zustands aufbaut. Die positiven Banden im Bereich zwischen 17000 und 20000 cm^{-1} entstehen daher wahrscheinlich aufgrund einer Kompensation des GSB und nicht durch eine mögliche ESA der oxidierten Brücke. Durch die tatsächliche ESA mit Absorptionsmaxima bei 12500 cm^{-1} und einem Doppelpeak um 14400 cm^{-1} kann das dritte EADS dennoch klar einem CT-Zustand mit oxidierten Brücke zugeordnet werden. Die Annahme der Ausbildung eines CT-Zustands wird weiterhin von der stark verminderten Quantenausbeute der Emission (auf ca. 3 %) gestützt. Es wurden weiterhin keine weiteren, langlebigen Prozesse beobachtet, sodass eine ISC ausgehend von dem CT-Zustand ausgeschlossen werden kann.

Dementsprechend zeigt die Referenz **OMe-PDI** in PhCN kein Signal in transienten Untersuchungen auf der ns-Zeitskala. In **Abbildung 42** sind die erhaltenen Ergebnisse in einem Energieschema inklusive der photophysikalischen Prozesse zusammengefasst. Nach Anregung des PDI-lokalisierten S_1 -Zustands erfolgt die Besetzung eines CT-Zustandes in 97 % Quantenausbeute, der in kürzester Zeit in den S_0 rekombiniert.

A

Es ist kein langlebiger Zustand und somit kein ns-transientes Spektrum für **OMe-PDI** in PhCN zu beobachten.

B

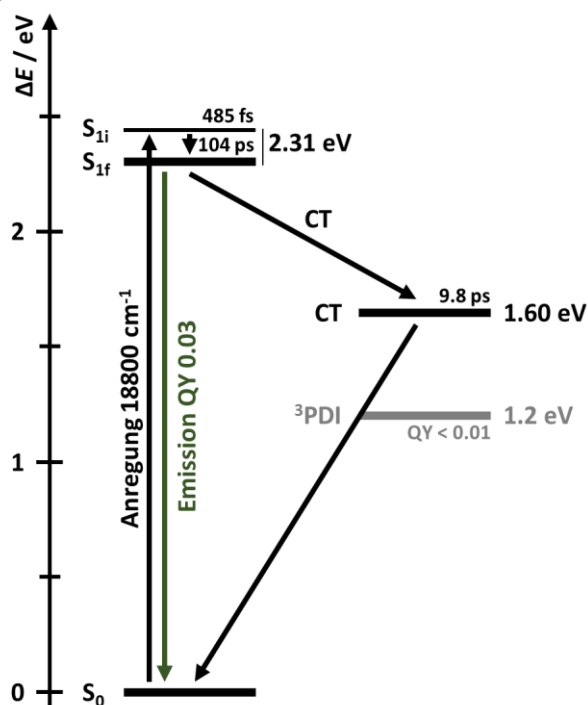


Abbildung 42: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Referenz **OMe-PDI** in PhCN bei 18800 cm^{-1} : **A** Das transiente Spektrum auf der ns-Zeitskala zeigt keine Signale auf. **B** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Die fs-transienten Experimente der Referenz **OMe-PDI** in Toluol liefern ein komplexeres Bild (**Abbildung 43**). Insgesamt sind fünf Komponenten zu erkennen, wobei nur die Lebenszeiten der ersten vier in dem betrachteten Zeitfenster liegen. Der fünfte Zustand, der anhand seiner EADS und DADS eindeutig dem lokalen ^3PDI -Zustand zugeordnet werden kann (vgl. ^3PDI -Spektrum oben) geht in dem betrachteten Zeitrahmen nicht in den S_0 -Zustand über. Die ersten beiden EADS mit Lebenszeiten von $\tau_1 = 2.4$ ps und $\tau_2 = 69$ ps weisen beinahe identische Banden auf und unterscheiden sich nur leicht in ihrer SE-Intensität. Aufgrund der ESA um 14600 cm^{-1} und der SE können beide Komponenten eindeutig dem PDI-S_1 zugeordnet werden. Die Entwicklung von Komponente zwei zu drei zeigt im DADS (rot) eine weitere Verringerung der SE-Intensität sowie ein Ansteigen der ESA bei 14200 cm^{-1} . Eine Änderung des GSB ist nicht zu beobachten, sodass ein quantitativer Übergang angenommen werden kann. Das EADS der dritten ($\tau_3 = 420$ ps) und vierten ($\tau_4 = 2.3$ ns) Komponente zeigt somit eine ESA mit einer Doppelspitze um 14300 cm^{-1} auf. Beide weisen zudem die SE auf, wodurch sie ebenfalls dem S_1 zugeordnet werden müssen. Die Entwicklung von Komponente drei zu vier zeigt einen Verlust der GSB-Intensität und somit einen nicht-quantitativen Übergang an, da kein angeregter Zustand vorstellbar ist, der nicht das PDI beinhaltet. Gleichermäßen zeigt die Entwicklung der vierten in die letzte Komponente eine nicht-quantitative Besetzung des ^3PDI an.

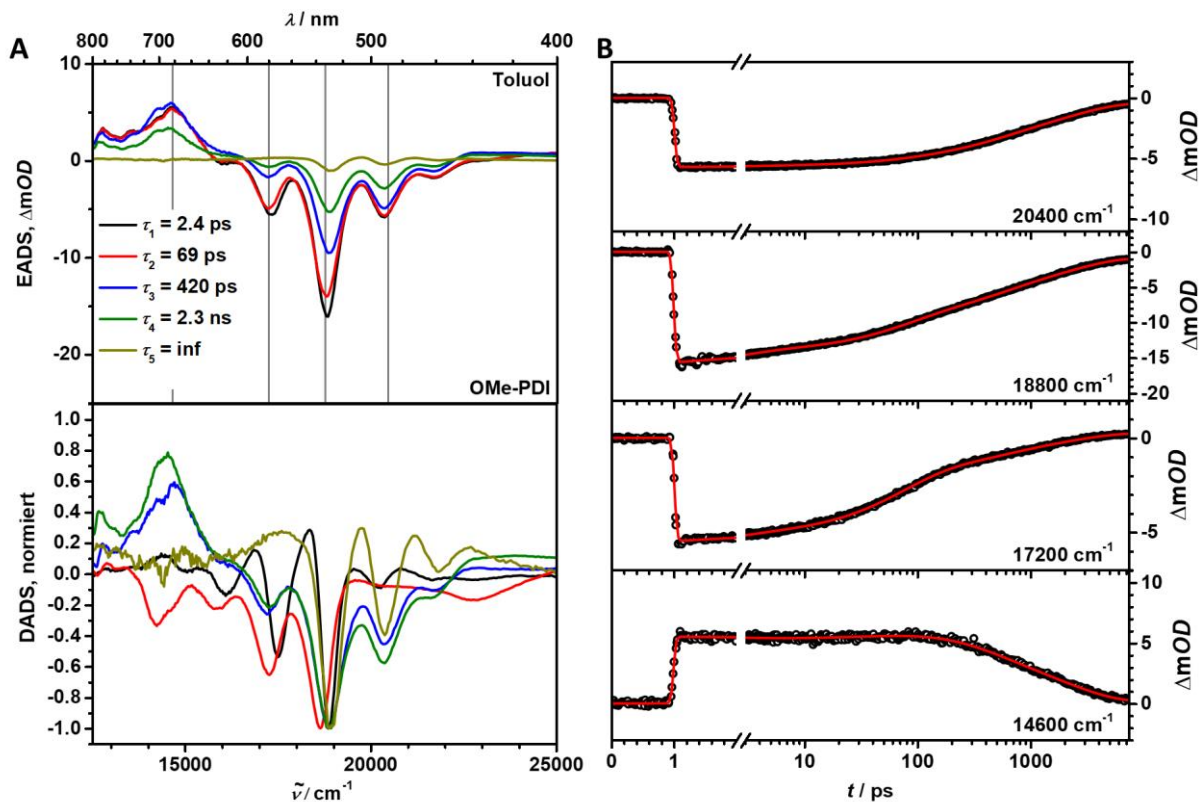


Abbildung 43: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Referenz **OMe-PDI** in Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die ns-transienten Experimente der Referenz **OMe-PDI** in Toluol sind in **Abbildung 44 A** und **B** dargestellt. Es ist eindeutig das Spektrum des lokalen, langlebigen ^3PDI -Zustands zu erkennen. Die Quantenausbeute der Triplettbesetzung konnte mittels Aktinometrie auf ca. 20 % abgeschätzt werden.

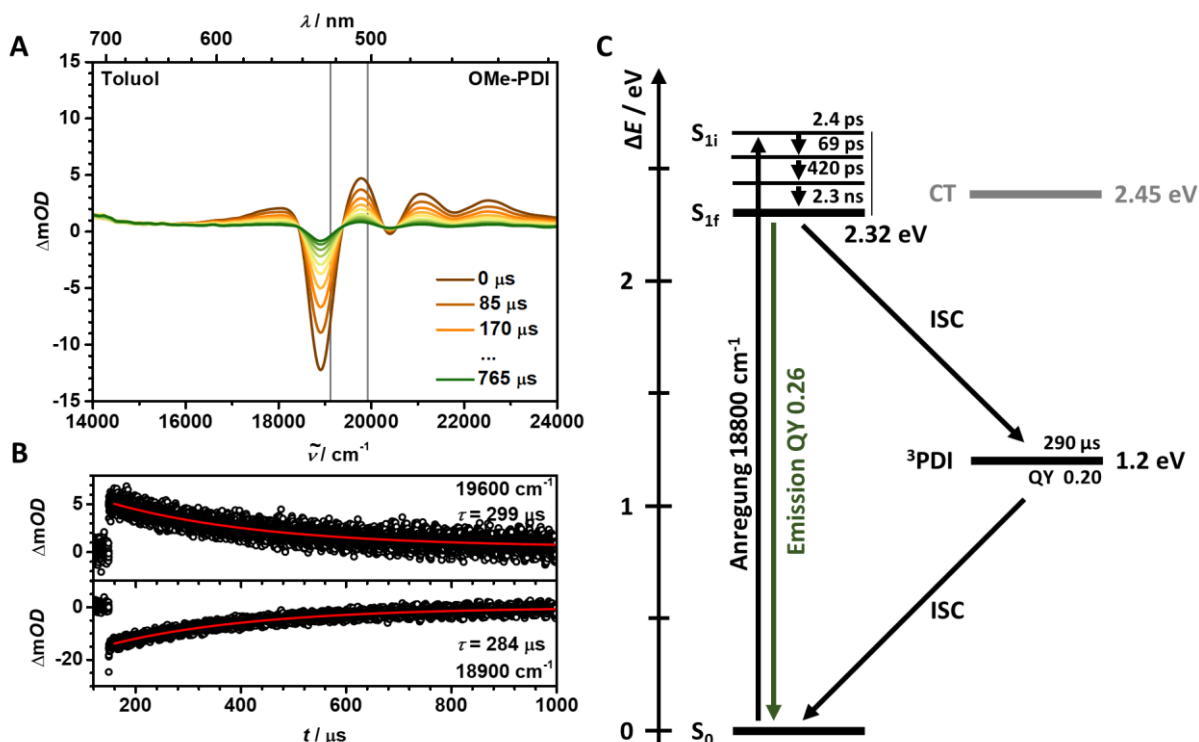


Abbildung 44: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Referenz **OMe-PDI** in Toluol bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren der Referenz **OMe-PDI**. **B** Kinetische Spuren und Tailfits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

In **Abbildung 44 C** sind die oben besprochenen Ergebnisse in einem Energieschema zusammengefasst. Nach Anregung des PDI bei 18800 cm^{-1} wird zunächst ein *heißer* S_1 -Zustand besetzt, der über drei Schritte in den *kalten* S_1 übergeht. Der S_1 seinerseits kann entweder strahlend mit einer Quantenausbeute von 0.26 in den S_0 oder nichtstrahlend durch ISC mit einer Quantenausbeute von 0.20 in den ^3PDI -Zustand übergehen. Die restlichen 54 % relaxieren nichtstrahlend über einen nicht näher aufgeklärten Weg.

Im Folgenden soll geklärt werden, wodurch ein effizientes ISC in **OMe-PDI** im Vergleich zu dem einfachen **PDI** ermöglicht wird. In der Literatur sind drei Möglichkeiten bekannt um ein effizientes ISC in PDIs zu ermöglichen. Die erste und wohl einfachste Variante, nämlich das SOC-ISC ausgelöst durch Schweratome, kann in **OMe-PDI** sofort ausgeschlossen werden.^[71, 184, 192-193] Zum einen ist kein Schweratom mit einer hohen SOC-Konstante vorhanden, zum anderen ist die Lebenszeit des ^3PDI -Zustands sehr lange, sodass der ISC $^3\text{PDI} \rightarrow S_0$ nicht von einem normalen SOC-Effekt beeinflusst sein kann. Die zweite Möglichkeit entspricht einer Spinevolution in einem langlebigen CSS (RP-ISC) mit anschließender Triplettrekombination ($^1\text{CSS} \rightarrow ^3\text{CSS} \rightarrow T_1$), wie in **Kapitel 1.1** ausführlich erklärt ist. Da der Spinflip aufgrund des *hfc*-Mechanismus jedoch auf der Zeitskala einiger zehn Nanosekunden

abläuft und kein MFE auf die Triplettausbeute in **OMe-PDI** beobachtet werden kann, wird Möglichkeit zwei ebenfalls ausgeschlossen.^[181-182] Bei Ansatz drei handelt es sich um den CT-ISC Mechanismus, der oft nicht klar von dem RP-ISC abzutrennen ist. Er tritt vor allem in RP mit kleinem Kation-Anionen-Abstand und somit höherer elektronischer Kopplung zwischen D und A auf und entspricht einem mit der Spininversion gekoppeltem ET (${}^1\text{CT} \rightarrow \text{T}_1$). Genau genommen handelt es sich hierbei um eine besondere Form des SOC-ISC, da sich der magnetische Drehimpuls eines Orbitals ändern kann, falls die wechselwirkenden Orbitale in verschiedenen räumlichen Bereichen des Moleküls (besonders falls diese einen großen Diederwinkel zueinander aufweisen) liegen, und somit die Änderung des magnetischen Impuls des Spins aufwiegt.^[181-182, 186, 202-203] Auch dieser Mechanismus erscheint zunächst fraglich, da ein entsprechender CT-Zustand energetisch knapp oberhalb der Anregungsenergie von 18800 cm^{-1} liegt und keine entsprechenden Spektren in **Abbildung 43** auf einen CT-Zustand hinweisen. Es gilt jedoch zu beachten, dass die berechnete CT-Energie nur einer Abschätzung entspricht und durchaus im Bereich der Anregungsenergie liegen könnte. Zudem könnte ein möglicher CT-Zustand eine so geringe Lebenszeit aufweisen, dass sich keine relevante Population aufbauen kann. Ein Nachweis in den fs-transienten Experimenten wäre somit nicht möglich. Neben der nichtstrahlenden Relaxation durch innere Rotation, könnte der Prozess ${}^1\text{CT} \rightarrow \text{S}_0$ ebenso die fehlenden 54 % Quantenausbeute erklären.

In einer Arbeit von *Janssen et al.* wurde die ${}^3\text{PDI}$ -Besetzung in einem PDI-Dimer untersucht, wobei ebenfalls auf den CT-ISC Mechanismus geschlossen wurde. Der relevante CT-Zustand liegt jedoch auch in diesem Beispiel leicht oberhalb der S_1 -Energie und wird daher nur als transienter Zustand beschrieben. Mit sinkender CT-Energie in polaren Lösungsmittel fällt somit die energetische Barriere des CT-ISC ab und höhere Quantenausbeute des ${}^3\text{PDI}$ konnten beobachtet werden.^[181] Ein entsprechendes ISC über einen CT-Übergangszustand scheint daher auch in dem hier besprochen Fall **OMe-PDI** in Toluol möglich.

In Summe ist von einer Beteiligung eines CT-Zustands mit oxidiertem Brücke und reduziertem Elektronenakzeptor an dem ISC auszugehen, wobei nicht zwischen einer echten Zwischenstufe oder einem virtuellen Zustand entschieden werden kann.

TAA-OMe-PDI

Die Dyade **TAA-OMe-PDI** weist in der Auswertung der fs-transienten Experimenten in PhCN fünf Komponenten (**Abbildung 45**) auf, wobei die letzte Komponente nicht innerhalb des betrachteten Zeitfensters in den Grundzustand zurückkehrt. Die ersten drei EADS mit den Lebenszeiten von $\tau_1 = 856 \text{ fs}$, $\tau_2 = 14 \text{ ps}$ und $\tau_3 = 324 \text{ ps}$ sind durch die bereits bekannten Merkmale der ESA um 13500 cm^{-1} , der SE und dem GSB des neutralen PDI geprägt. Sie werden somit eindeutig dem S_1

zugeordnet. Die vierte EADS wird durch eine ESA mit Maxima bei 12500 cm^{-1} , 13000 cm^{-1} und dem Doppelpeak um 14400 cm^{-1} dominiert und entspricht somit den Absorptionsbanden des $\text{PDI}^{\bullet-}$. Mit einer Lebenszeit von $\tau_4 = 1.7\text{ ns}$ entwickelt sie sich in das finale EADS, das eine annähernd identische Bandenstruktur mit geringerer Intensität aufweist. Ein Vergleich der letzten EADS der Dyade **TAA-OMe-PDI** mit der entsprechenden letzten EADS der Referenz **OMe-PDI**, die einem CT-Zustand zugeordnet werden konnte, ist in **Abbildung 50 A** gegeben. Nach Normierung auf den Doppelpeak der ESA zeigen die beiden Komponenten vier und fünf der Dyade eine deutlich intensivere ESA um 12500 cm^{-1} im Vergleich zu der EADS des CT-Zustandes. Mit Blick auf die Absorption des TAA^{++} aus **Kapitel 3.2.4** muss der Anstieg der ESA um 12500 cm^{-1} also auf die Ausbildung des vollständigen CSS in den EADS vier und fünf zurückgeführt werden. Der Übergang der Komponente vier in Komponente fünf erscheint jedoch zu langsam, um durch die Reorganisation des polaren Lösungsmittels um den ebenfalls polaren CSS erklärt zu werden. Die Lebenszeit $\tau_4 = 1.7\text{ ns}$ kann daher nicht sicher zugeordnet werden und könnte möglicherweise einen spinchemischen Prozess innerhalb des RP widerspiegeln.

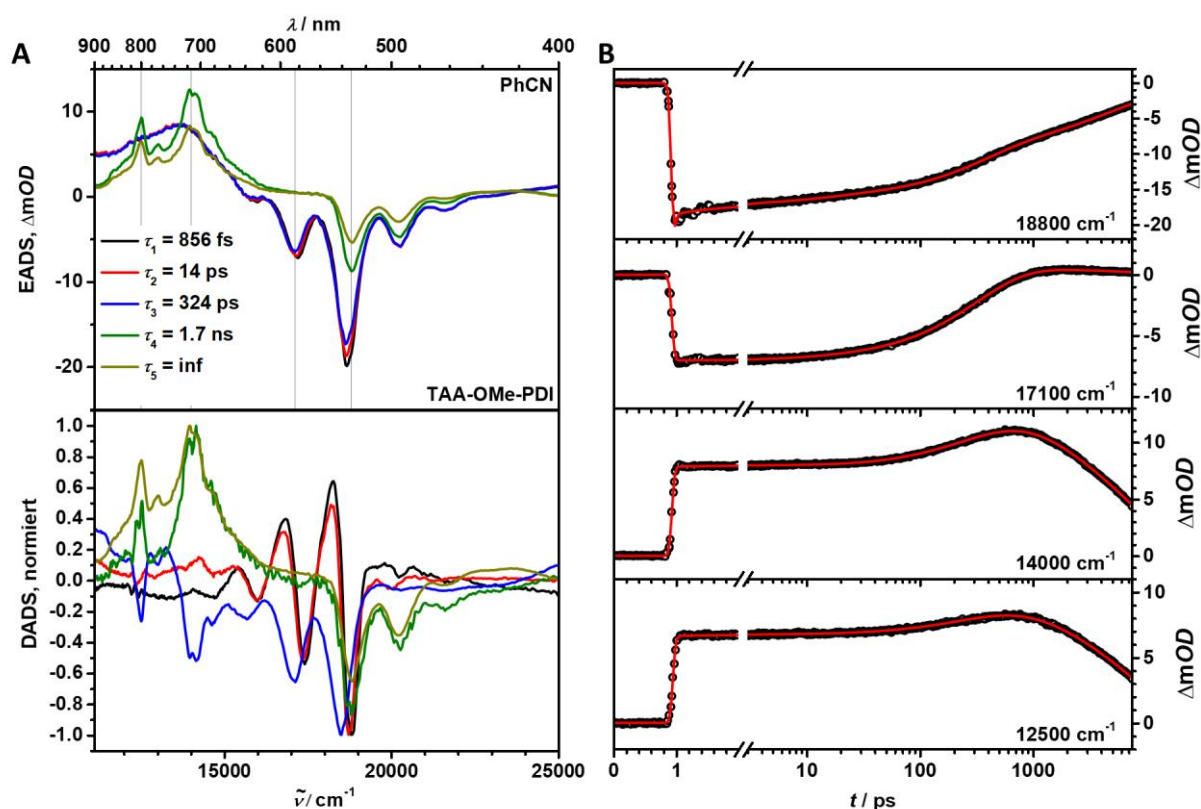


Abbildung 45: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade **TAA-OMe-PDI** in **PhCN** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Entgegen der Referenz **OMe-PDI** konnte also in der CS der Dyade **TAA-OMe-PDI** in **PhCN** kein CT-Zustand mit oxidiertem Brücke klar zugeordnet werden. Die CS würde somit nicht stufenweise, sondern in einem Schritt durch ET von Donor auf Akzeptor erfolgen. Der Vorteil einer beschleunigten CS durch

einen stufenweise ET (siehe **Kapitel 1.2**) wäre somit verloren. Allerdings wurde bereits für die Referenz gezeigt, dass ein entsprechender CT-Zustand nur von sehr kurzer Lebenszeit ist und somit keine signifikante Population aufgebaut wird. Sollte von diesem CT ausgehend eine effiziente Ladungstrennung stattfinden, so wäre die Lebenszeit des CT weiter herabgesetzt und eine Detektion weiter erschwert. Ein zusätzlicher Hinweis auf die Beteiligung eines CT-Zustands an der Ladungstrennung mag in der vierten Komponente des DADS (grün) zu finden sein. Im Vergleich mit der fünften Komponente (gelb), die der CR entspricht, ist das vierte DADS durch eine geringere Intensität um 12500cm^{-1} geprägt. Das bedeutet, dass in der Entwicklung der vierten zur fünften EADS (die hauptsächlich durch den Intensitätsverlust aller Banden beschrieben wird) der extrem schnelle ET von dem TAA auf die oxidierte Brücke teilweise mitbeschrieben wird. Der Konkurrenzprozess ${}^1\text{CT} \rightarrow \text{S}_0$ könnte daher ebenfalls den Intensitätsverlust und somit möglichen Verlust der Quantenausbeute der CS erklären.

Aufgrund dieser Überlegungen wird daher von einer stufenweise CS in **TAA-OMe-PDI** in PhCN ausgegangen, auch wenn kein Zwischenzustand klar nachgewiesen werden konnte.

Die ns-transienten Absorptionsspektren zu verschiedenen Zeiten nach dem Anregungspuls sind in **Abbildung 46 A** und **B** dargestellt.

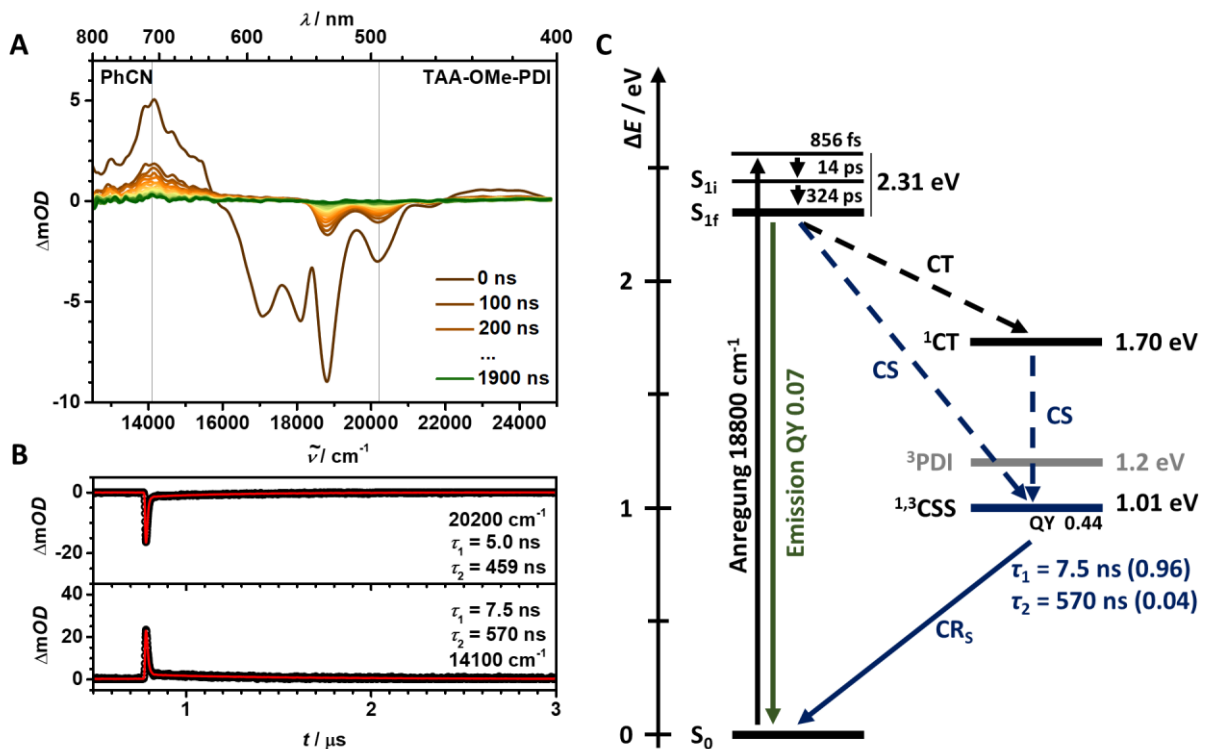


Abbildung 46: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-OMe-PDI** in PhCN bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren der Dyade **TAA-OMe-PDI**. Das erste Spektrum ($t = 0 \text{ ns}$) zeigt ein Messartefakt aufgrund einer fehlerhaften/unvollständigen Korrektur der Emission. **B** Kinetische Spuren und Entfaltung mit der IRF bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Durch Vergleich mit dem abgeschätzten transienten Spektrum des CSS (aus **Kapitel 3.2.4**) in **Abbildung 50 A** können alle ns-transienten Spektren dem CSS zugeordnet werden. Lediglich das Spektrum bei $\tau = 0$ ns direkt nach dem Anregungspuls zeigt ein Messartefakt aufgrund der PDI-Emission auf. Der CSS rekombiniert mit zwei Lebenszeiten von $\tau_1 = 7.5$ ns ($A_1 = 0.96$) und $\tau_2 = 570$ ns ($A_2 = 0.04$). Da τ_1 auf der Größenordnung der Instrumentenantwortfunktion (IRF) ist, überlagern CS und CR zeitlich, sodass die Spitze der kinetischen Spuren abgeflacht ist. Der reine Rekombinationsanteil der Spuren muss daher für eine korrekte Auswertung der Quantenausbeute des CSS und der in **Kapitel 3.4** folgenden Auswertung des MFE auf den Zeitnullpunkt zurückextrapoliert werden. Eine Beschreibung der Rückextrapolation kann in **Kapitel 7.1** gefunden werden.

In **Abbildung 46 C** sind die bisher erhaltenen Ergebnisse in einem Energieschema und in **Tabelle 8** in Form einiger Daten zusammengefasst. Nach Photoanregung des PDI in **TAA-OMe-PDI** (PhCN) wird zunächst ein *heißer* S_1 besetzt, der über zwei Schritte in den *kalten* S_1 übergeht. Von dem S_1 ausgehend erfolgt die Fluoreszenz des PDI mit 7 % Quantenausbeute oder CS. Die gesamte Quantenausbeute der CS beträgt ungefähr 44 % bestimmt durch Aktinometrie, bzw. ungefähr 50 % erhalten aus dem *target* Fit der fs-transienten Spektren. Die Zwischenstufe der CS mit oxidiertem Brücke und reduziertem Akzeptor konnte nicht direkt beobachtet werden, jedoch erscheint eine stufenweise Ladungstrennung als wahrscheinlich. Der Prozess ${}^1CT \rightarrow S_0$ konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden, könnte aber für die restlichen 49 % Quantenausbeute verantwortlich sein. Zuletzt rekombiniert der CSS mit zwei Lebenszeiten von $\tau_1 = 7.5$ ns und $\tau_2 = 570$ ns ausschließlich in den S_0 , sodass kein 3PDI beobachtet werden kann. Die kürzere Lebenszeit stimmt gut mit der Vorhersage einer CR in der *Marcus*-normalen Region nahe des Optimums überein.

Durch die Photosensibilisierung des 3PDI in PhCN mittels Anthracen (**Abbildung 47**) können einige weitere Informationen über die photophysikalischen Prozesse in der Dyade **TAA-OMe-PDI** gesammelt werden. So kann tatsächlich der sehr langlebige 3PDI -Zustand eindeutig beobachtet werden. Da der 3PDI energetisch oberhalb des 3CSS liegt, sollte eine CS ausgehend von dem lokalen Triplettzustand möglich sein. Dies wird allerdings nicht beobachtet, was zwei Schlussfolgerungen zulässt: i) Die CS ausgehend von energetisch niedrig liegenden Zuständen scheint unmöglich, wohingegen die CS ausgehend von hochenergetischen Ausgangszuständen effizient abläuft. Dies weist entweder auf die CS in der *Marcus*-normalen Region (die Aktivierungsbarriere des ET steigt mit der Stabilisierung der Eduktparabel) oder die stufenweise CS über einen CT-Zustand, der nun energetisch oberhalb des Ausgangszustand liegt, hin. ii) Auch nach Anregung des S_1 in **TAA-OMe-PDI** (PhCN) ist eine CS ausgehend von dem 3PDI auszuschließen. Diese erschien bisher auch ohne Beobachtung des 3PDI -Signals möglich, da der schnelle Prozess ${}^3PDI \rightarrow {}^3CSS$ keinen Aufbau der 3PDI -Population erlaubt hätte. In Summe wird der CSS daher ausschließlich in seiner Singulett-Multiplizität ($\rho_S(0) = 1$) gebildet.

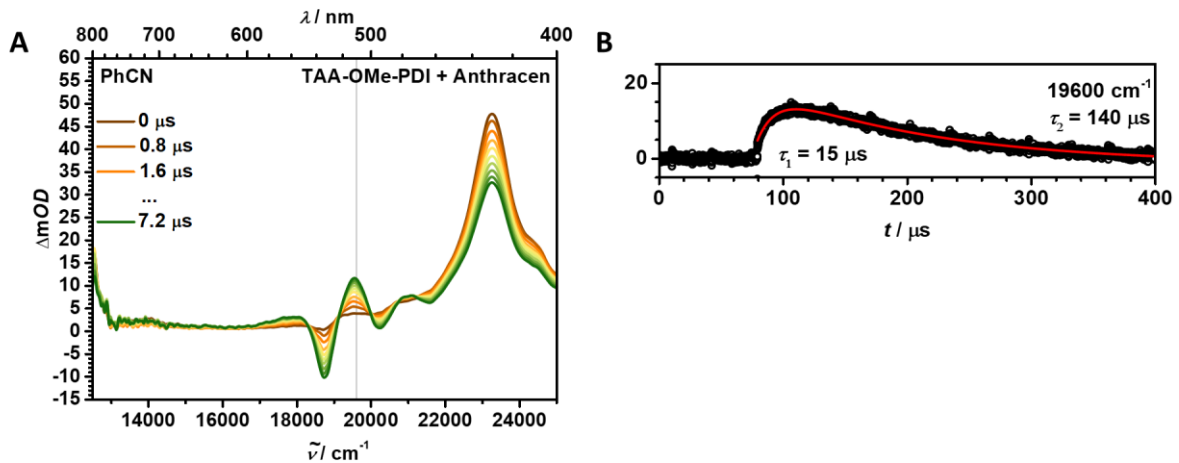


Abbildung 47: Sensibilisierung des ^3PDI in **TAA-OMe-PDI** PhCN durch Anthracen nach Anregung bei 28200 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren des ^3PDI der Dyade **TAA-OMe-PDI**. **B** Kinetische Spur und Tailfit bei 19600 cm^{-1} (graue Linie in A).

In **Abbildung 48** sind die entsprechenden ultraschnellen Prozesse der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol dargestellt.

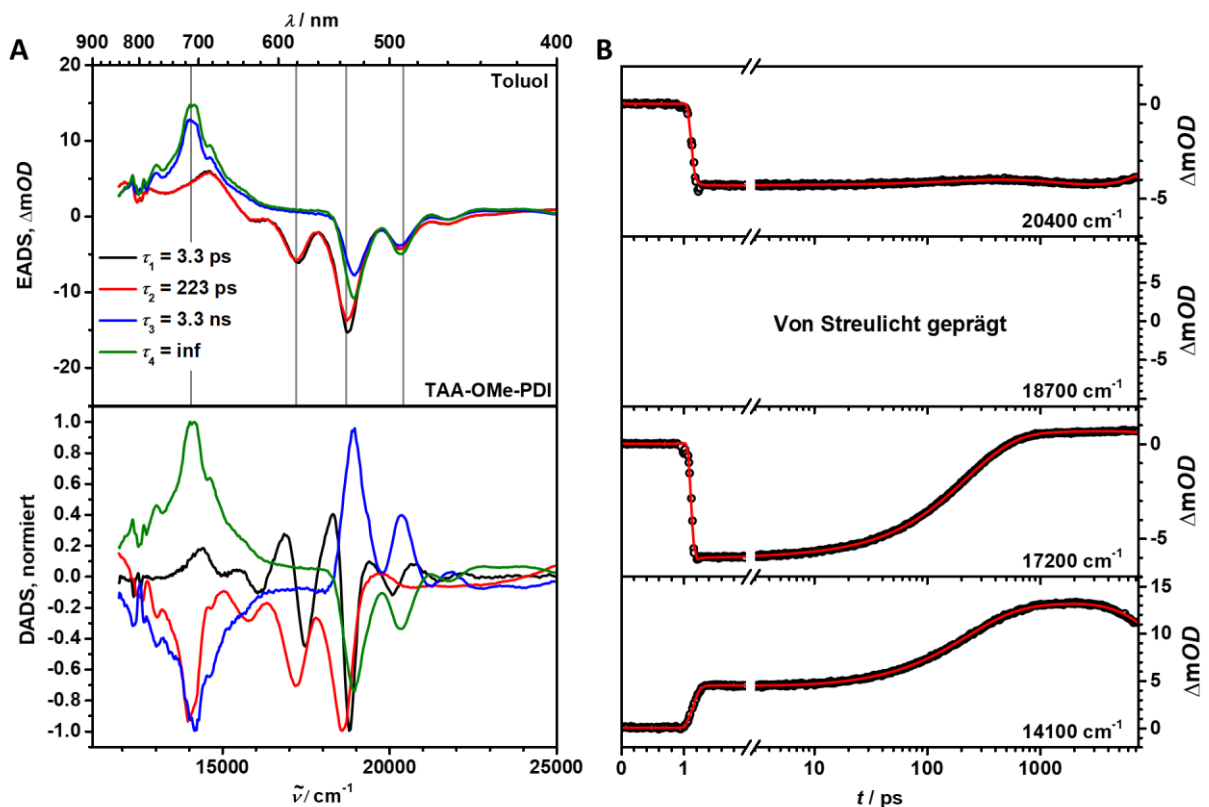


Abbildung 48: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionmessungen der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Neben den ersten beiden EADS mit $\tau_1 = 3.3\text{ ps}$ und $\tau_2 = 223\text{ ps}$, die wieder eindeutig dem heißen und kalten S_1 zugeordnet werden müssen, können zwei weitere EADS mit $\tau_3 = 3.3\text{ ns}$ und $\tau_4 = \text{inf}$ beobachtet

werden. Die beiden letzten Spektren sind wiederum fast identisch, weisen die bekannten Banden des PDI* bei 12500 cm^{-1} , 13000 cm^{-1} und den Doppelpeak um 14400 cm^{-1} auf und können durch den Vergleich mit dem vorhergesagten Spektrum des CSS in **Abbildung 50 B** dem CSS zugewiesen werden, wobei die vorletzte Lebenszeit ($\tau_3 = 3.3\text{ ns}$) zu langlebig für die Zuordnung zu einem Abkühlungsprozess erscheint. Sie mag daher wieder der spinchemischen Entwicklung im RP zugeordnet werden. Alternativ mag die dritte Komponente hier ebenfalls dem kurzlebigen ^3CSS zugeordnet werden ($k_T \gg k_S$, siehe **Kapitel 3.3.1**), da der ^1CSS und ^3CSS spektral ununterscheidbar sind, sich jedoch in ihren Rekombinationspfaden und somit in ihren Lebenszeiten deutlich unterscheiden.

Die transienten Absorptionsspektren der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol auf der ns-Zeitskala sind in **Abbildung 49** dargestellt.

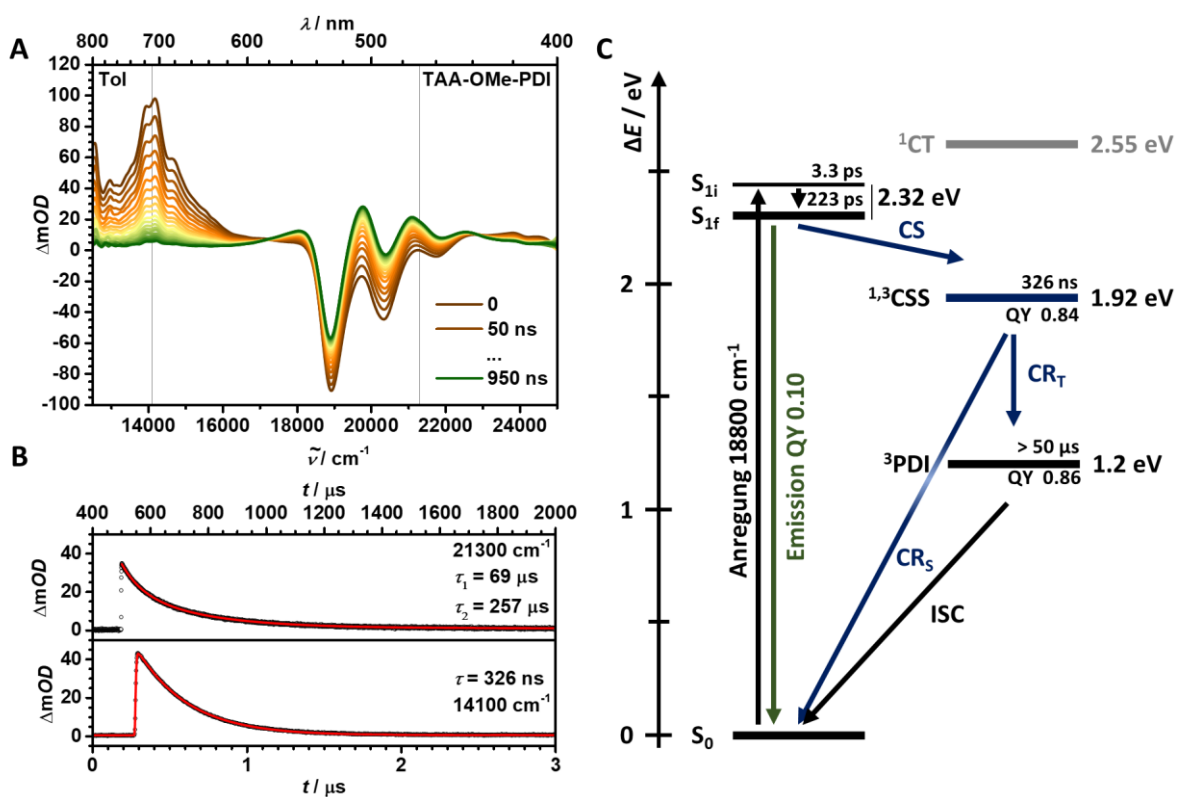


Abbildung 49: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren der Dyade **TAA-OMe-PDI**. Im dargestellten Zeitrahmen fällt das Signal des ^3PDI nicht ab. **B** Kinetische Spuren und Tailfits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). Die unterschiedlichen Zeitskalen der CR und des ^3PDI ist zu beachten. **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Die Spektren zu frühen Zeiten nach dem Anregungspuls (braun) zeigen die bekannte ESA des CSS mit Maximum um 14400 cm^{-1} (vgl. **Abbildung 50 B**) und den GSB des neutralen PDI auf. In den Spektren bei späten Zeiten (grün) kann keine ESA des CSS, sondern lediglich das Signal des ^3PDI zwischen 16000 und 23000 cm^{-1} beobachtet werden. Die Spektren zwischen diesen beiden Extrempunkten weisen demnach eine Mischung von CSS und ^3PDI ESA auf. Das Vorhandensein der beiden isosbestischen Punkten bei ca. 17000 cm^{-1} und 23000 cm^{-1} und die steigende Absorption bei 18000 cm^{-1} zeigen

zudem, dass der ^3PDI direkt aus dem ^3CSS und nicht durch das viel schnellere CT-ISC aus dem S_1 gebildet wird.

Der CSS rekombiniert mit einer Lebenszeit von $\tau = 326$ ns. Die annähernd identischen Quantenausbeuten der CSS-Bildung von 0.84 und der ^3PDI -Besetzung von 0.86 weisen auf eine CR hin, die nahezu ausschließlich über den Triplettpfad stattfindet. Wie bereits erwähnt handelt es sich bei den bestimmten Quantenausbeuten jedoch nur um Abschätzungen. Die Auswertung der folgenden Verbindungen (v.a. in **Kapitel 5**) wird zeigen, dass die geschätzten Triplettausbeuten im Allgemeinen³⁸ etwas zu hoch liegen.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in **Abbildung 49 C** in Form eines Energieschemas und in **Tabelle 8** zusammengefasst. Nach Anregung eines *heißen*- S_1 Zustand und folgender Relaxation wird ein Photon in einer Quantenausbeute von 10 % emittiert oder ein CSS besetzt. Der finale CSS wird in einer gesamten Ausbeute von ca. 90 %³⁹ mit einer Lebenszeit von $\tau = 326$ ns erhalten. Die CR erfolgt vorwiegend über den Triplettpfad und liefert fast ausschließlich das ^3PDI als Rekombinationsprodukt.

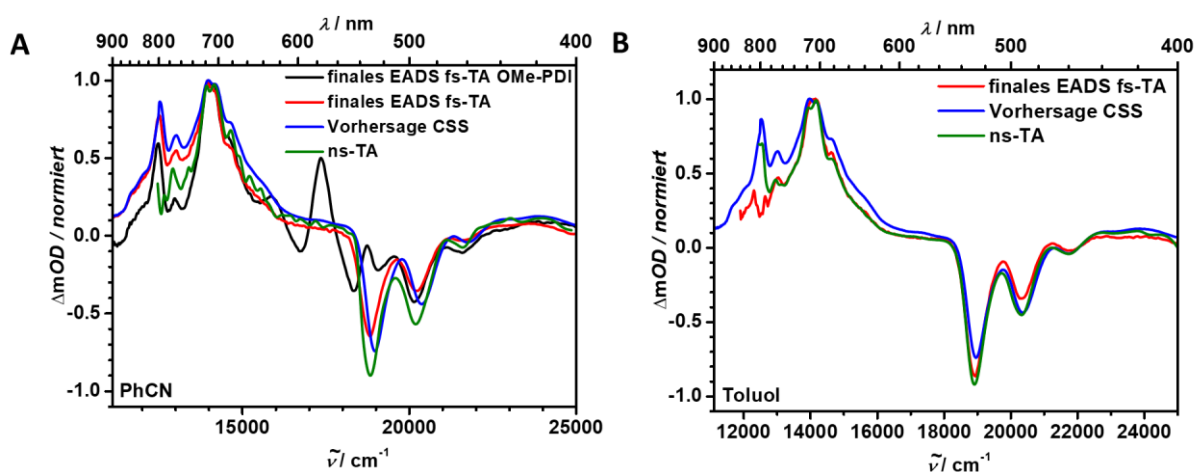


Abbildung 50: Vergleich der transienten Spektren des CSS in **TAA-OMe-PDI**: **A** Das transiente Spektrum des CSS erhalten aus der fs-transienten Spektroskopie (rot) und der ns-transienten Spektroskopie (grün) im Vergleich mit dem abgeschätzten Spektrum (blau) und dem transienten Spektrum des CT-Zustands in der Referenz **OMe-PDI** in PhCN. **B** Das transiente Spektrum des CSS erhalten aus der fs-transienten Spektroskopie (rot) und der ns-transienten Spektroskopie (grün) im Vergleich mit dem abgeschätzten Spektrum (blau) in Toluol.

³⁸ Ungenauigkeiten in der Bestimmung der CSS- und ^3PDI -Extinktionskoeffizienten führt zu systematischen Fehlern im aktinometrischen Ansatz.

³⁹ Als $1 - QY_{\text{fl}}$: Treten keine weiteren Konkurrenzprozesse zur Ladungstrennung auf, so sollte die QY des CSS als Differenz zu der Fluoreszenzquantenausbeute betrachtet werden, da deren Bestimmung geringere Fehlergrenzen aufweist.

Tabelle 8: Eigenschaften der langlebigen transienten Zustände: Quantenausbeute und Lebenszeiten des CSS und Quantenausbeuten des ^3PDI aller betrachteten Referenzen und Dyaden in Toluol und PhCN.

		QY CSS		Lebenszeit CSS	QY ^3PDI
		Aktinometrie	SADS	$\tau_{\text{css}} / \text{ns (A)}$	
PDI	Toluol	-	-	-	< 0.01
	PhCN	-	-	-	< 0.01
OMe-PDI	Toluol	-	-	-	0.20
	PhCN	-	-	-	< 0.01
TAA-OMe-PDI	Toluol	0.84	n.b. ^a	326	0.86
	PhCN	0.44	0.50	7.5 (0.96), 570 (0.04)	-

^aAufgrund der Streulichtüberlagerung nicht bestimmbar.

3.3.3 Ladungstrennung und Rekombination in TAA-Ir-PDI

Die photophysikalischen Prozesse nach Anregung des PDI in der Triade **TAA-Ir-PDI** und der Referenz **Ir-PDI** wurden analog zu der organischen Dyade untersucht. Da jedoch in Toluol kein CSS in **TAA-Ir-PDI** beobachtet werden konnte, wurde von einer weiteren Untersuchung der Triade in unpolaren Lösungsmitteln abgesehen. Lediglich der lokale ^3PDI wird in diesem Fall (mangetfeldunabhängig) in hohen Quantenausbeuten von ca. 0.92 besetzt.⁴⁰ Das System **TAA-Ir-PDI**/Toluol eignet sich somit nicht für die Untersuchung der Spinchemie und die folgenden Untersuchungen finden einzig in PhCN statt. Weiterhin sind Unterschiede der ultraschnellen photophysikalischen Prozesse je nach Anregungsenergie zu erwarten, wie bereits in den einleitenden Worten dieses **Kapitels 3.3** erwähnt wurde. Es wurde jedoch beobachtet, dass sowohl die Anregung des PDI bei 18800 cm^{-1} , als auch einer Mischung des PDI und des Photosensibilisators bei 20200 cm^{-1} zu einer Besetzung des identischen CSS mit identischen Lebenszeiten (und MFE) führt. Somit kann auf eine identische initiale Spinverteilung innerhalb des CSS geschlossen werden.⁴¹ Die Anregung der Triade in den aktinometrischen Messungen musste bei 21700 cm^{-1} stattfinden, was einem Anregungsverhältnis von ca. 1 : 1 entspricht. Da die Anregungsenergie aber keinen Einfluss auf die Spinchemie der Triade hat, wurde auf eine Untersuchung der photophysikalischen Prozesse nach Anregung des Photosensibilisators verzichtet.

⁴⁰ Es kann vermutet werden, dass der Prozess der CS (CT \rightarrow CSS) aufgrund der sehr ähnlichen, hohen Zustandsenergien von Edukt und Produkt (siehe **Kapitel 3.3.1**) in der *Marcus*-normalen Region liegt und eine hohe Aktivierungsbarriere aufweist. Eine Stabilisierung des Produktzustands kann somit zu einer Beschleunigung der ET-Rate führen. Ein solch stabilisiertes Produkt mit erhöhter Besetzungsrate stellt der ^3PDI dar.

⁴¹ Eine Erklärung dieser Verhaltensweise findet sich durch die Betrachtung der in **Kapitel 1.3** vorgestellten Dyade von *J. H. Klein* et al. Sowohl für die Anregung des NDI-Akzeptors, als auch des Ir-Photosensibilisator geht die CR über einen Zwischenschritt, bei dem der Photosensibilisator oxidiert und der Akzeptor reduziert vorliegt. In diesem Zustand (hier CT genannt) erfolgt ein rapides Einstellen des Spingleichgewichts.

Ir-PDI

Die ausgewerteten fs-transienten Absorptionsspektren der Referenz **Ir-PDI** nach Anregung des Akzeptors sind in **Abbildung 51** dargestellt und bestehen aus sechs Komponenten.

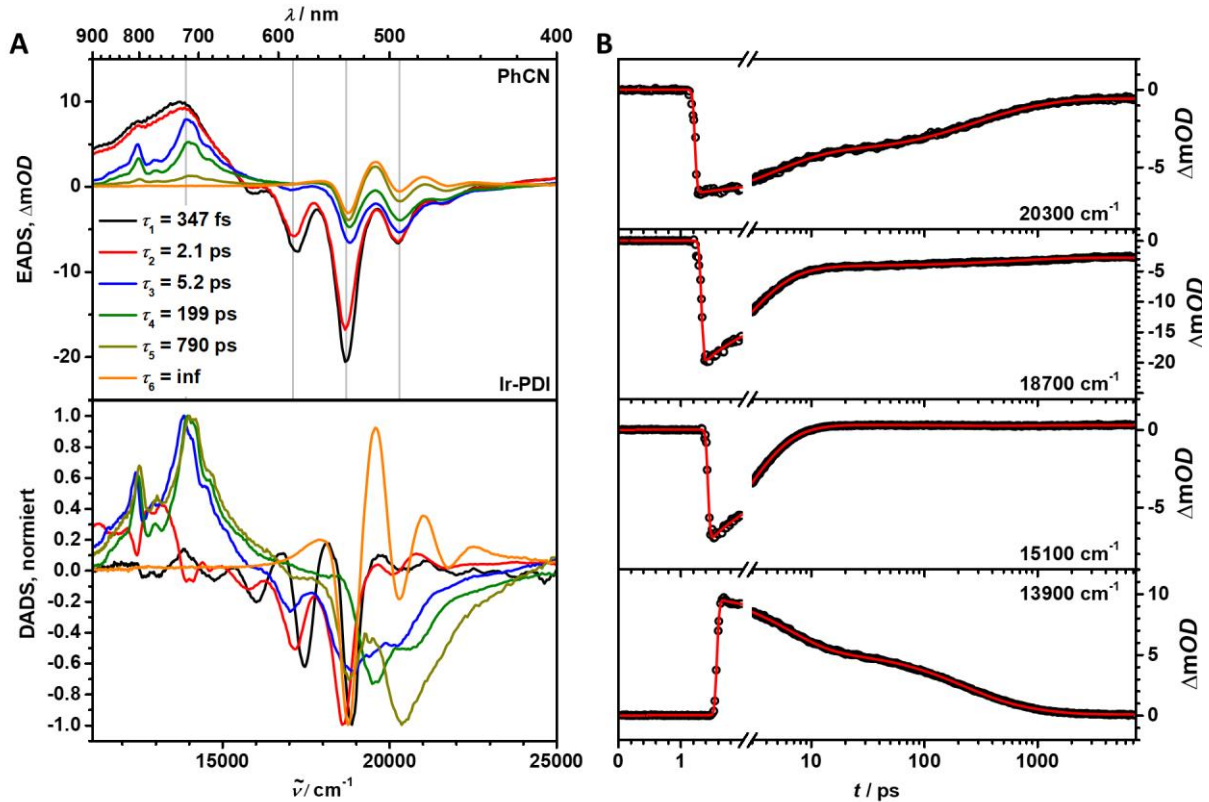


Abbildung 51: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsspektren der Referenz **Ir-PDI** in PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die ersten beiden EADS mit Lebenszeiten von $\tau_1 = 347 \text{ fs}$ und $\tau_2 = 2.1 \text{ ps}$ zeigen die bekannte ESA um 14000 cm^{-1} , intensive SE und GSB und können somit dem *heißen* und *kalten* S_1 zugewiesen werden. Das folgende EADS mit $\tau_3 = 5.2 \text{ ps}$ zeigt die strukturierte ESA des PDI^* mit den Banden bei 12500 cm^{-1} , 13000 cm^{-1} und dem Doppelpeak um 14400 cm^{-1} auf. Der zugehörigen GSB des dritten EADS besitzt zwei Minima bei 18700 cm^{-1} und 20300 cm^{-1} , die sich nur geringfügig in Intensität unterscheiden. Zudem ist in der kinetischen Spur bei 20300 cm^{-1} eine Schulter zwischen ungefähr 10 und 500 ps zu erkennen, die ein relatives Ansteigen der Intensität der höherenergetischen Bande (0-1) im Vergleich zu der 0-0-Bande beschreibt. Der GSB des neutralen PDI wird daher von dem GSB des Ir-Komplexes überlagert und die dritte Komponente kann einem CT ($\text{Ir}^{*+}\text{-PDI}^*$) zugeschrieben werden. Das vierte EADS mit $\tau_4 = 199 \text{ ps}$ weist annähernd dieselben spektralen Eigenschaften wie das dritte EADS auf, liegt in Intensität jedoch etwas niedriger. Der Übergang der dritten in die vierte Komponente kann so einem Abkühlen des CT mit gleichzeitiger, teilweiser CR ($\text{CT} \rightarrow S_0$ oder $\text{CT} \rightarrow {}^3\text{PDI}$) zugeordnet werden. Das

zugehörige DADS (blau) zeigt entsprechend die charakteristischen spektralen Eigenschaften des CT-Zustands. Die Zuordnung der fünften Komponente mit $\tau_5 = 790$ ps fällt etwas schwieriger und unklar aus. Das EADS zeigt so weiterhin die ESA des PDI*, wobei der GSB bereits von der ^3PDI ESA mit Maximum bei 19600 cm^{-1} überlagert ist. Komponente fünf entspricht somit einer Überlagerung des CT und ^3PDI Zustands. Da Letzterer auf der betrachteten Zeitskala jedoch nach der Besetzung konstant ($\tau_6 = \text{inf}$) bleibt, wird davon ausgegangen, dass es sich bei der fünften Lebenszeit um den *kalten* CT handelt, dem durch die globale Auswertung der bereits besetzte ^3PDI beigemischt wurde. Die letzte Komponente mit $\tau_6 = \text{inf}$ kann entsprechend eindeutig dem lokalen ^3PDI zugeschrieben werden. Das ns-transiente Spektrum der Referenz **Ir-PDI**, dargestellt in **Abbildung 52 A** und **B**, weist einzig die breite, langlebige ESA des ^3PDI um 19600 cm^{-1} überlagert durch den GSB des neutralen PDI auf. Die gesamte Quantenausbeute der Triplettbesetzung konnte mittels Aktinometrie auf 0.70 abgeschätzt werden.

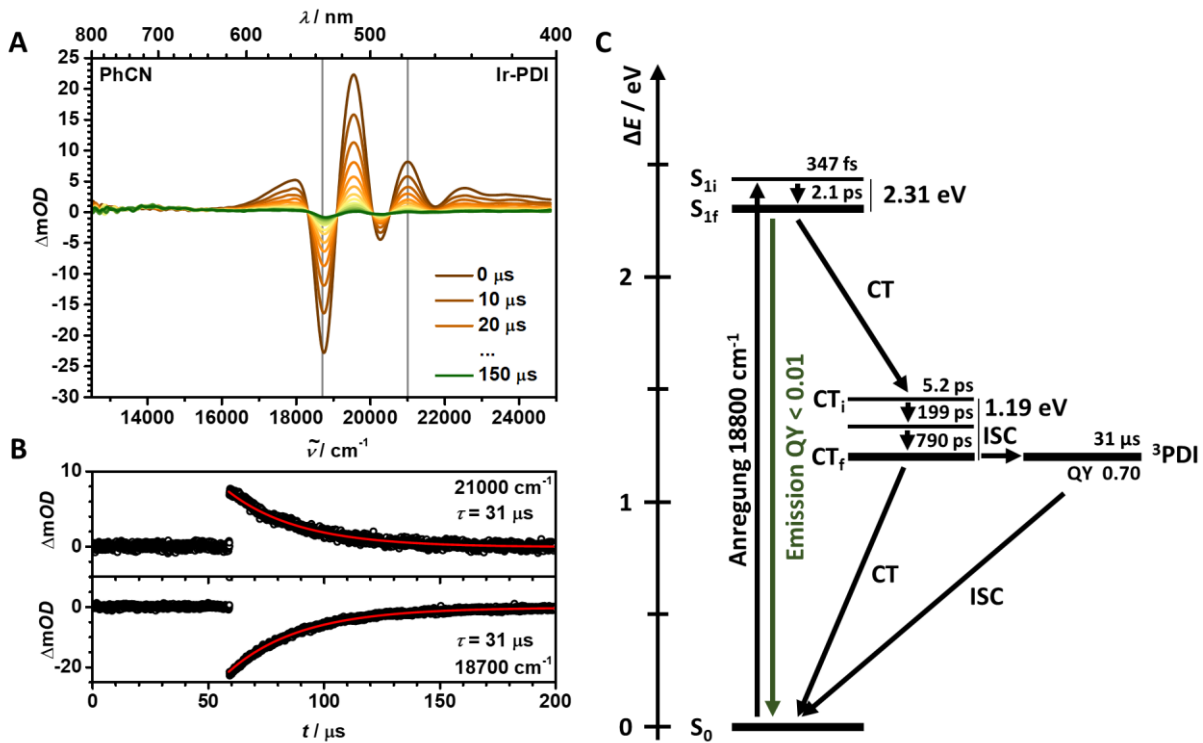


Abbildung 52: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Referenz **Ir-PDI** in PhCN bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. **B** Kinetische Spuren und Tailfits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Die bisherigen Ergebnisse sind in **Abbildung 52 C** in Form eines Energiediagramms zusammengefasst. Durch Photoanregung bei 18800 cm^{-1} wird ausschließlich der S_1 des PDI besetzt, der zunächst von S_{1i} auf S_{1f} abkühlt. Es folgt eine Ladungstrennung in einen *heißen* CT-Zustand der über zwei Schritte in den finalen CT übergeht. Während der CT abkühlt, geht ein Anteil der Population aufgrund eines ET in den S_0 verloren, was anhand von sinkenden GSB Intensitäten beobachtet werden konnte. Weiterhin bildet

sich bereits zur selben Zeit der ^3PDI -Zustand aus, der zuletzt mit einer gesamten Quantenausbeute von ca. 70 % besetzt wird.

Es bleibt zunächst die Frage offen, ob der frühe, lokale Triplettzustand aus den *heißen* CT-Zuständen ($\text{CT}_i \rightarrow ^3\text{PDI}$) oder bereits aus dem S_1 gebildet wird und nach welchem der drei möglichen Mechanismen (RP-ISC, CT-ISC oder SOC-ISC) dies geschieht.

Aufgrund der elektronischen Entkopplung des PDIs von dem Ir-Komplex in der Imidposition, kann davon ausgegangen werden, dass der auf dem PDI lokalisierte S_1 kaum von dem SOC des schweren Iridiumatoms beeinflusst wird. Entsprechend bleibt auch die Lebenszeit des ^3PDI mit $\tau = 31 \mu\text{s}$ relativ lang. In Metallkomplex-Iridium-Verbindungen konnten *Würthner et al.*^[193] ebenfalls kein SOC-ISC ausgehend von einem PDI S_1 -Zustand beobachten. Wird der Metallkomplex jedoch in der *bay*-Position des PDI angebracht, so ergibt sich nur eine vernachlässigbar kleine elektronische Entkopplung der beiden Bausteine, wodurch *Castellano et al.*^[192] ein effizientes SOC-ISC nachweisen konnten. Der so besetzte ^3PDI wies zudem eine relativ kurze Lebenszeit in der Größenordnung von einer Mikrosekunde auf.^[192] Wie in **Abbildung 52 C** gezeigt muss daher von einem ISC aus dem CT-Zustand ausgegangen werden. Da der SOC-Effekt des schweren Iridiumatoms eindeutig auf den CT Zustand wirkt, bildet sich auf der ps-Zeitskala ein Spingleichgewicht innerhalb des CT aus (vgl. **Kapitel 1.2.3**), dessen Rekombination daher ^3PDI aus dem ^3CT und S_0 aus dem ^1CT liefert (RP-ISC). Ebenso bleibt der CT-ISC Mechanismus ($^1\text{CT} \rightarrow ^3\text{PDI}$) der Triplettbildung möglich, der sich in seinem Ergebnis nicht von dem RP-ISC-Mechanismus unterscheidet.

TAA-Ir-PDI

Die Ultrakurzzeit-Absorptionsspektren der Triade sind in **Abbildung 53** dargestellt und weisen ebenfalls sechs Komponenten auf. Die ersten beiden EADS entsprechen, wie in allen bisherigen Fällen, dem *heißen* und *kalten* S_1 -Zustand. Die Lebenszeiten von $\tau_1 = 335 \text{ fs}$ und $\tau_2 = 2.1 \text{ ps}$ entsprechen zudem jenen der Referenz **Ir-PDI**, sodass das Schicksal des S_1 in der Triade dem der Referenz gleicht. Die beiden folgenden EADS zeigen die ebenfalls in **Ir-PDI** beobachtete PDI^* -ESA mit dem charakteristischen Doppelpeak um 14400 cm^{-1} und Lebenszeiten von $\tau_3 = 8.3 \text{ ps}$ und $\tau_4 = 242 \text{ ps}$. Zudem weist eine genaue Betrachtung des entsprechenden GSB (vergrößert dargestellt in **Abbildung 55 B**) wiederum eine erhöhte Intensität der 0-1-Bleichungsbande bei 20300 cm^{-1} auf, sodass die Komponenten drei und vier dem *heißen* und *kalten* CT-Zustand mit oxidiertem Ir-Komplex zugeordnet werden können. Die beiden letzten EADS mit $\tau_5 = 2.5 \text{ ns}$ und $\tau_6 = \text{inf}$ werden von der ESA des PDI^* und dem GSB des neutralen PDI geprägt. Die relative Intensität der Schwingungsbande des GSB entspricht wieder der reinen PDI-Absorption ohne Überlagerung des Iridiumkomplex-basierten GSB (vgl.

Abbildung 55 B). Die letzten beiden Komponenten entsprechen somit dem vollständigen CSS, da die ESA des TAA⁺⁺ nur einen kleinen Anteil zu der gesamten ESA des CSS beiträgt.

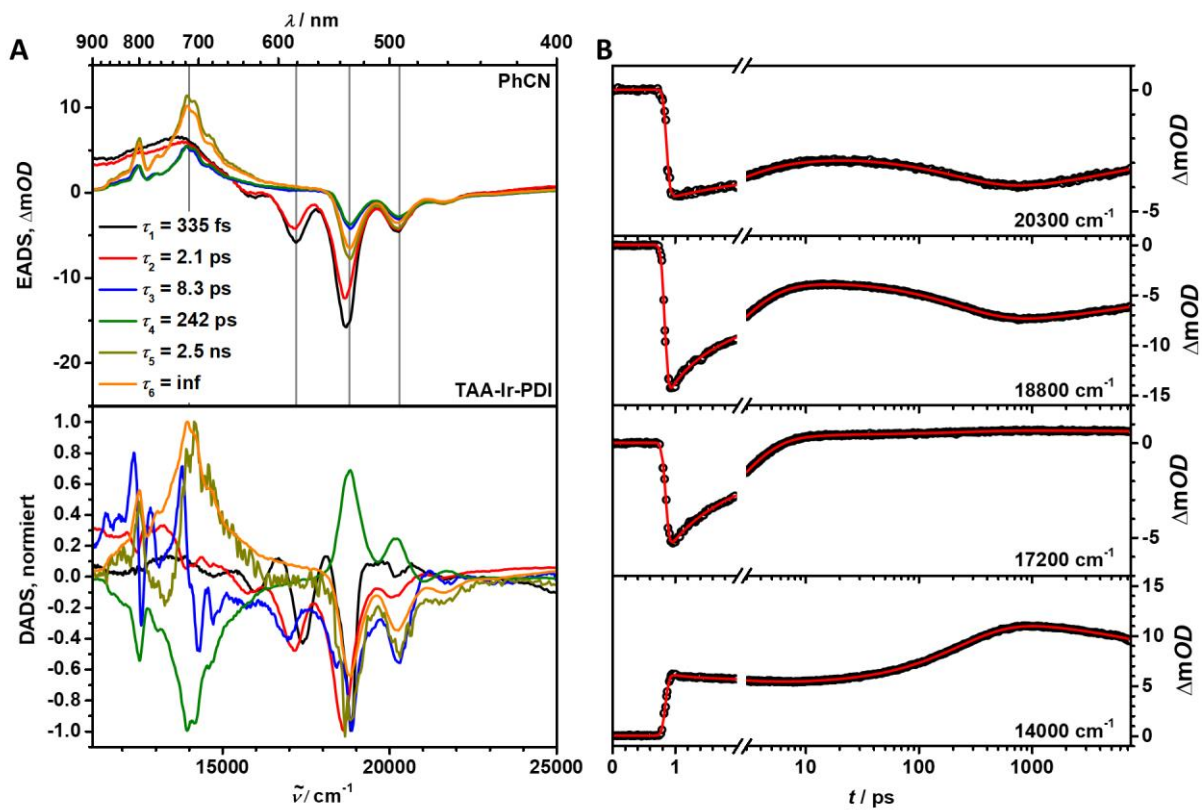


Abbildung 53: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Triade TAA-Ir-PDI in PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Eine genauere Betrachtung der zeitlichen Entwicklung des GSB bei 18800 cm^{-1} (**Abbildung 53 B**) und des vierten DADS zeigt eine gänzlich unerwartete Entwicklung auf. Da der PDI-Akzeptor an allen erwarteten transienten Spezies beteiligt ist und die 0-0-Bande des GSB des neutralen PDI von keiner bekannten ESA oder weiteren GSB überlagert wird, ist ein stetiges Ansteigen der kinetischen Spur bei 18800 cm^{-1} zu erwarten. Erkennbar sind jedoch zunächst ein Ansteigen und anschließend ein erneutes Abfallen der Spur. Das dritte und vierte EADS fallen dementsprechend in Intensität ebenfalls unerwartet gering aus. Es könnte daher eine unerwartete transiente Spezies existieren, bei der der PDI-Baustein neutral vorliegt. Allerdings weist keine spektrale Bande auf einen solchen Zustand hin, sodass keine Zuweisung erfolgen kann.

Die folgenden transienten Absorptionsspektren auf der ns-Zeitskala und ihre kinetischen Spuren sind in **Abbildung 54 A** und **B** gegeben.

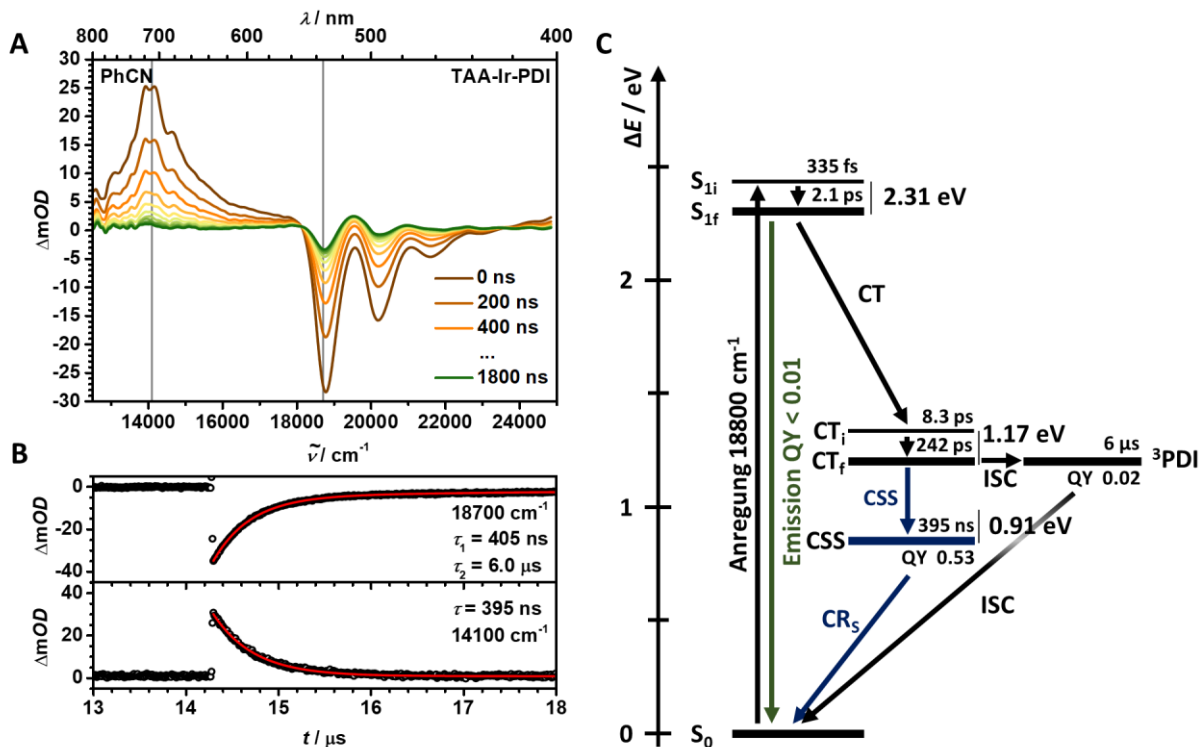


Abbildung 54: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Triade **TAA-Ir-PDI** in PhCN bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Im dargestellten Zeitrahmen fällt das Signal des ^3PDI nicht vollständig ab. **B** Kinetische Spuren und Tailfits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Frühe Spektren (braun) zeigen die ESA des CSS mit Doppelspitze bei 14400 cm^{-1} und den GSB des neutralen PDI. Zu späteren Zeiten (grün) ist der CSS bereits vollständig rekombiniert und die ESA des ^3PDI überlagert durch den GSB kann beobachtet werden. Ein Vergleich der einzelnen Spektren aus fs- und ns-transienter Absorptionsspektroskopie ist in **Abbildung 55 A** dargestellt.

Eine Zusammenfassung der bisherigen Auswertung kann **Abbildung 54 C** und **Tabelle 9** entnommen werden. Durch ausschließliche Anregung des PDI-Bausteins bei 18800 cm^{-1} wird zunächst ein *heißer* S_{1i} Zustand besetzt, der anschließend in den finalen S_{1f} relaxiert. Dieser weist eine identische Lebenszeit ($\tau = 2.1\text{ ps}$) wie der entsprechende S_1 Zustand der Referenz **Ir-PDI** auf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass identische Folgeprozesse mit identischen Ratenkonstanten in beiden Verbindungen ablaufen. Es wird daher der folgende CT-Zustand ($\text{Ir}^{++}\text{-PDI}^*$) in identischen Quantenausbeuten gebildet. Aufgrund der vollständigen Ladungstrennung innerhalb der Triade zu $\text{TAA}^{++}\text{-Ir-PDI}^*$, die eine gesamte Quantenausbeute des CSS von ca. 53 % liefert, ist die Lebenszeit des CT in **TAA-Ir-PDI** vergleichsweise deutlich verkürzt. Der Konkurrenzprozess $\text{CT} \rightarrow ^3\text{PDI}$ liefert daher mit nur noch 2 % eine deutlich geringere gesamte Quantenausbeute des ^3PDI . Die deutlich verkürzte Lebenszeit des ^3PDI selbst könnte durch eine Wechselwirkung mit dem niedrigliegenden ^3CT erklärt werden.^[200] Der gebildete CSS rekombiniert mit einer Lebenszeit von $\tau = 395\text{ ns}$ ausschließlich in den Singulett-Grundzustand, da der ^3PDI in Energie deutlich oberhalb des CSS liegt.

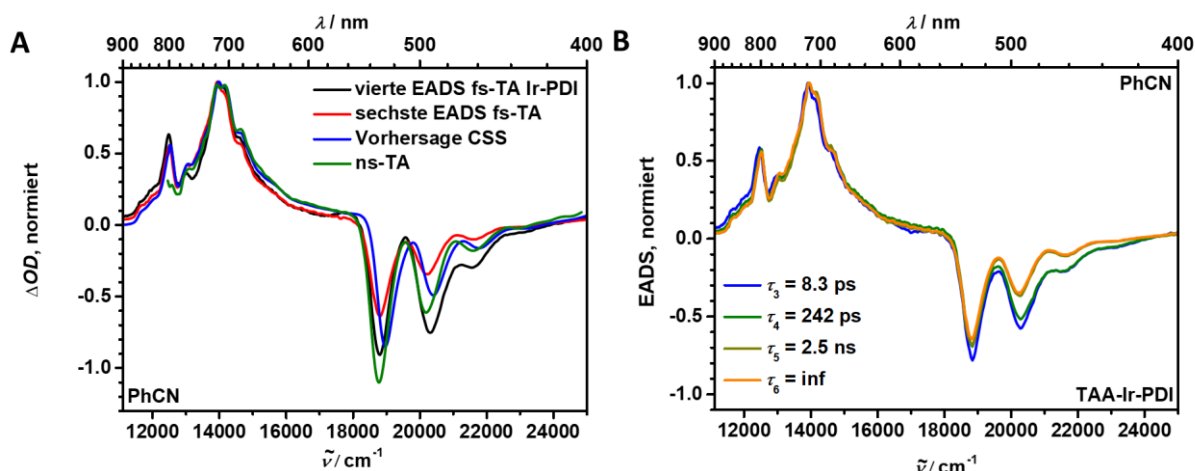


Abbildung 55: Vergleich der normierten transienten Spektren des CSS in **TAA-Ir-PDI** in PhCN: **A** Das transiente Spektrum des CSS erhalten aus der fs-transienten Spektroskopie (rot) und der ns-transienten Spektroskopie (grün) im Vergleich mit dem abgeschätzten Spektrum (blau) und dem transienten Spektrum des CT-Zustands in der Referenz **Ir-PDI** in PhCN. **B** Normierte vierte bis sechste EADS der fs-transienten Spektroskopie. Die ESA um 14400 cm^{-1} der einzelnen Spektren unterscheiden sich kaum voneinander, EADS zwei und drei enthalten jedoch einen weiteren GSB-Anteil aufgrund des oxidierten Ir-Komplexes.

Tabelle 9: Eigenschaften der langlebigen transienten Zustände: Quantenausbeute und Lebenszeiten des CSS und Quantenausbeuten des ^3PDI aller betrachteten Referenzen und Triaden in Toluol und PhCN.

		QY CSS	Lebenszeit CSS $\tau_{\text{CSS}} / \text{ns}$	QY ^3PDI
PDI	Toluol	-	-	< 0.01
	PhCN	-	-	< 0.01
Ir-PDI	PhCN	-	-	0.70
TAA-Ir-PDI	Toluol	-	-	0.92
	PhCN	0.53	395	0.02

3.3.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die – im Blick auf die Spinchemie – wichtigsten Eckdaten der beobachteten photophysikalischen Prozesse der Dyade **TAA-OMe-PDI** und Triade **TAA-Ir-PDI** in Toluol und PhCN sind in **Tabelle 10** zusammengefasst. In drei von vier Fällen konnte die Ausbildung eines CSS in guten Quantenausbeuten festgestellt werden. Lediglich für **TAA-Ir-PDI** in Toluol konnte kein langlebiger CSS, sondern ausschließlich die Besetzung des ^3PDI beobachtet werden. Mit einer relativen Zustandsenergie von 1.82 eV liegt der CSS unterhalb des S_1 - und oberhalb des ^3PDI -Zustands. Die Rekombination des ^1CSS muss durch die Betrachtung der *Marcus*-Regionen als langsam, die des ^3CSS als schnell betrachtet werden. Der CSS könnte im Prinzip besetzt werden und anschließend schnell in den ^3PDI rekombinieren, sodass sich keine beobachtbare Population des CSS aufbaut. Dies würde jedoch voraussetzen, dass der CSS vollständig in seiner Triplett-Multiplizität gebildet wird, da der langlebige

^1CSS zunächst in den kurzlebigen ^3CSS übergehen muss. Die Spinevolution durch den *hfc*-Mechanismus ist jedoch vergleichsweise zu langsam, als dass der ^1CSS nicht nachgewiesen werden könnte. Es scheint daher wahrscheinlich, dass ein CSS in **TAA-Ir-PDI** in Toluol nicht ausgebildet wird. In jedem Fall eignet sich das System **TAA-Ir-PDI**/Toluol nicht für die Untersuchung der Spinchemie.

Dementgegen wird der CSS in der Triade in dem polaren PhCN in Quantenausbeuten von ca. 53 % besetzt. Nach Anregung bei 18800 cm^{-1} wird zunächst der S_1 – lokalisiert auf dem Akzeptor – ausgebildet, von dem keine Fluoreszenz ausgeht. Es folgt ein erster ET, der den CT-Zustand $\text{TAA-Ir}^{*+}\text{-PDI}^{\bullet-}$ liefert. Durch einen zweiten ET wird daraufhin der vollständige CSS $\text{TAA}^{*+}\text{-Ir-PDI}^{\bullet-}$ gebildet, der eine Lebenszeit von 395 ns aufweist. Da der ^3PDI in Energie deutlich oberhalb des CSS mit $\Delta E = 0.91\text{ eV}$ liegt, kann keine Triplettrekombination des ^3CSS erfolgen. Der beobachtete ^3PDI , der mit einer geringen Quantenausbeute von 2 % entsteht, muss daher bereits aus dem CT-Zustand gebildet worden sein.

Ein CSS mit einer ähnlichen relativen Energie ($\Delta E = 1.01\text{ eV}$) und einer ähnlichen Quantenausbeute von ca. 44 % wird ebenfalls in der Dyade **TAA-OMe-PDI** in PhCN ausgebildet. Nach der Photoanregung des S_1 -Zustands erfolgt zunächst die Emission eines Photons in 7 % Quantenausbeute oder ein erster ET zu dem CT-Zustand $\text{TAA-OMe}^{*+}\text{-PDI}^{\bullet-}$. Durch einen zweiten ET wird der vollständige CSS ausgebildet, der mit zwei Lebenszeiten von $\tau_1 = 7.5\text{ ns}$ (0.96) und $\tau_2 = 570\text{ ns}$ (0.04) eine intensive, sehr kurzlebige und eine gering ausgeprägte, sehr langlebige Komponente aufweist. Die Rekombination erfolgt dabei ausschließlich in den Singulett-Grundzustand.

Im Gegensatz dazu wird in der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol ein energetisch hoch liegender CSS ($\Delta E = 1.92\text{ eV}$) ausgebildet, der laut *Marcus*-Theorie effizient in den ^3PDI rekombinieren kann. Nach Anregung des PDI-S_1 erfolgt eine Fluoreszenz in Quantenausbeuten von 10 % und die CS in ca. 90 %. Der besetzte CSS weist eine Lebenszeit von 326 ns auf und rekombiniert primär über seine Triplett-Multiplizität, sodass das Triplett-Rekombinationsprodukt in hohen Ausbeuten ausgebildet wird.

Tabelle 10: Zusammenfassung aller grundlegenden Eigenschaften der betrachteten Dyade und Triade, die zu dem Verständnis der Spinchemie der entsprechenden RP notwendig sind: Angegeben sind die Energie der Laseranregung und des CSS, die Quantenausbeuten der Emission, des CSS und ^3PDI sowie die Lebenszeit des CSS.

		Anregung	ΔE (CSS)	QY FI	QY	Lebenszeit CSS	QY
		$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	/eV		CSS	$\tau_{\text{CSS}} / \text{ns}$ (A)	^3PDI
TAA-OMe-PDI	Toluol	18800	1.92	0.10	0.84	326	0.86
	PhCN	18800	1.01	0.07	0.44	7.5 (0.96), 570 (0.04)	< 0.01
TAA-Ir-PDI	Toluol	18800	1.82	< 0.01	-	-	0.92
	PhCN	18800	0.91	< 0.01	0.53	395	0.02

3.4 Spinchemie

Durch die vorangehende Betrachtung der *Marcus*-Regionen und der damit einhergehenden Effizienzen der Rekombinationsratenkonstanten k_S und k_T konnten bereits einige Trends der CSS-Lebenszeiten in der Dyade **TAA-OMe-PDI** und der Triade **TAA-Ir-PDI** erklärt werden. Einen weiteren entscheidenden Gesichtspunkt stellt jedoch auch die Spinevolution zwischen dem ¹CSS und ³CSS dar. So führt eine hohe Ratenkonstante, die nur einer der beiden Multiplizitäten zugeschrieben werden kann, auch nur dann zu einer schnellen CR, wenn der CSS bereits in der benötigten Multiplizität vorliegt oder schnell durch Spininterkonversion in diese umgewandelt werden kann.

Die Magnetfeldabhängigkeit der Spinevolution ist bereits in **Kapitel 1.1** ausführlich beschrieben und ist bestens geeignet, um die Details und die zugrundeliegenden Mechanismen des Spinflips zu untersuchen. Im folgenden Kapitel soll daher zunächst der beobachtete MFE in der Dyade und Triade phänomenologisch vorgestellt werden, woraufhin eine genauere Auswertung der Ratenkonstanten durch eine klassische Simulation der Kinetik erfolgt. Ein Vergleich zwischen Dyade und Triade sowie die Lösungsmittelabhängigkeit der CSS-Kinetik wird ebenso angestellt. Zuletzt wird ein kurzer Ausblick auf die quantendynamische Betrachtung der Dyade **TAA-OMe-PDI** dargestellt, die durch Kooperation mit *Prof. U. E. Steiner* aus Konstanz und *Prof. N. N. Lukzen* aus Novosibirsk erhalten werden konnte.

3.4.1 Magnetfeldeffekt

Die Durchführung der Experimente zur Ermittlung der Abklingkurven des CSS und Anklingkurven des möglichen ³PDI-Rekombinationsprodukts erfolgte ebenfalls mit dem in **Kapitel 3.3.2** beschriebenen ns-transienten-Absorptions-Setup und identischen sauerstofffreien Proben. Durch den Vergleich mehrerer Proben mit unterschiedlichen Substanzkonzentrationen konnten etwaige bimolekulare Prozesse in allen Fällen in dem untersuchten Konzentrationsbereich ausgeschlossen werden. Die Anregung der Proben erfolgte weiterhin mittels Laserpulsen, die durch eine Halbwertsbreite von ca. 7 ns und einer Energie von 18800 cm^{-1} (also in dem Maximum der PDI-Absorption) charakterisiert wurden. Ein variables, äußeres Magnetfeld wurde durch einen Elektromagneten erzeugt, in dessen Kavität die Probe platziert wurde. Die Feldstärke wurde entweder mittels eines einfachen (unkalibrierten) Hall-Sensors und einer zuvor aufgestellten Kalibrierungskurve oder direkt durch einen kalibrierten Hall-Sensor eingestellt und erreicht maximale Werte von ca. 1.8 T. Der Fehlerbereich der angegebenen Felder kann im zweiten Fall auf ca. 0.2 mT für kleine angelegte Felder und 1 mT im Falle hoher Felder – bedingt durch die Schwankungen des magnetischen Felds – abgeschätzt werden. Bei

Verwendung des unkalibrierten Sensors mit externer Kalibrierungskurve ist der Fehler etwas größer.⁴²

Eine genauere Beschreibung des Aufbaus findet sich in **Kapitel 7.2.8**.

Die Darstellung der CSS-Abklingkurven erfolgt normiert auf eins, um mögliche Schwankungen der Energie des Anregungspulses auszugleichen. Weiterhin wird dem Absorptionsmaximum die Zeit $t = 0$ zugewiesen und vorherige Datenpunkte, d.h. die Anregung des CSS dominiert durch die IRF/Breite des Laserpulses, werden abgeschnitten. Dies ist notwendig um eine folgende klassische Simulation der CR in MATLAB^[204] zu ermöglichen, in der von einem deltaförmigen Anregungspuls ausgegangen wird. Liegt jedoch eine Komponente der Lebenszeit des CSS in der Größenordnung der Laserpulsbreite, so tritt bereits während der Ausbildung des CSS ein beträchtlicher Anteil der CR ein. Die Spitzen der Abklingkurven des CSS sind daher abgeflacht und eine Reextrapolation der Daten von Nöten. Hierfür wurden in einem ersten Schritt die Lebenszeiten und Amplituden der Abklingkurven durch eine Entfaltung mit der IRF bestimmt. Mit diesen Daten können in einem zweiten Schritt die jeweiligen Kurven unter Annahme eines deltaförmigen Anregungspulses mittels OriginPro^[205] simuliert werden. Ein bildliches Beispiel ist in **Kapitel 7.1 (Abbildung 196)** gegeben.

Von den je mindestens 80 gemessenen Abklingkurven bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern ist nur eine geringe Auswahl in dieser Arbeit abgebildet, um wichtige Gesichtspunkte deutlich hervorheben zu können. Ein detaillierter Verlauf des MFE kann dahingegen den CSS-Populationsspektren entnommen werden, in denen die relative Besetzung des CSS gegen das äußere Magnetfeld zu verschiedenen Zeitpunkten (relativ zu $t = 0$) aufgetragen ist. Es handelt sich also um den transponierten Datensatz aller bearbeiteten CSS-Abklingkurven. Es gilt zu beachten, dass für beide Darstellungsformen die gemessenen Daten anstelle der reextrapolierten Kurven verwendet wurden. Um eine optisch leicht zu interpretierende Abbildung zu erhalten, wurden die CSS-Populationsspektren zudem geglättet.

Im Falle der ³PDI Anklingskurven wurde keine Normierung auf „+1“ vorgenommen, da aus der relativen Intensität der einzelnen Kurven direkt auf die relative Ausbeute der Triplettrekombination in unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern geschlossen werden kann. In einigen Fällen weisen die Anklingskurven des ³PDI zunächst einen negativen Ausschlag auf, da die transiente Absorption des ³PDI von dem GSB des PDI-Akzeptors überlagert wird. Eine Normierung auf „-1“ wäre somit möglich, führt jedoch aufgrund der vergleichsweise geringen Intensität des GSB-Signals in den meisten Fällen zu größeren Fehlern im Vergleich zu jenen, die durch die schwankende Anregungsleistung eingeführt werden.

⁴² Der kalibrierte Hall-Sensor war erst im letzten Drittel dieser Arbeit vorhanden und findet daher v.a. in den in **Kapitel 5.4** dargestellten Messungen Anwendung. Dort liegen die beobachteten MFEs bereits im Bereich niedrigerer Felder, wodurch eine genauere Kalibration des externen Magnetfelds von größerer Bedeutung ist.

Die ausgewählten äußeren Felder der abgebildeten Anklingkurven entsprechen jenen, die bereits für die CSS-Abklingkurven gewählt wurden. Der Verlauf des MFE über das komplette gemessene Magnetfeld kann der transponierten Darstellung der ^3PDI -Anklingkurven entnommen werden, die im Folgenden als MARY-Spektrum (*magnetic field affected reaction yield*) bezeichnet wird.

Die phänomenologische Darstellung des MFE erfolgt zunächst für die Triade **TAA-Ir-PDI** in PhCN, da diese weniger komplex ausfällt. Die Abklingkurven des CSS sind in **Abbildung 56 A** gegeben, das CSS-Populationsspektrum in **Abbildung 56 C**.

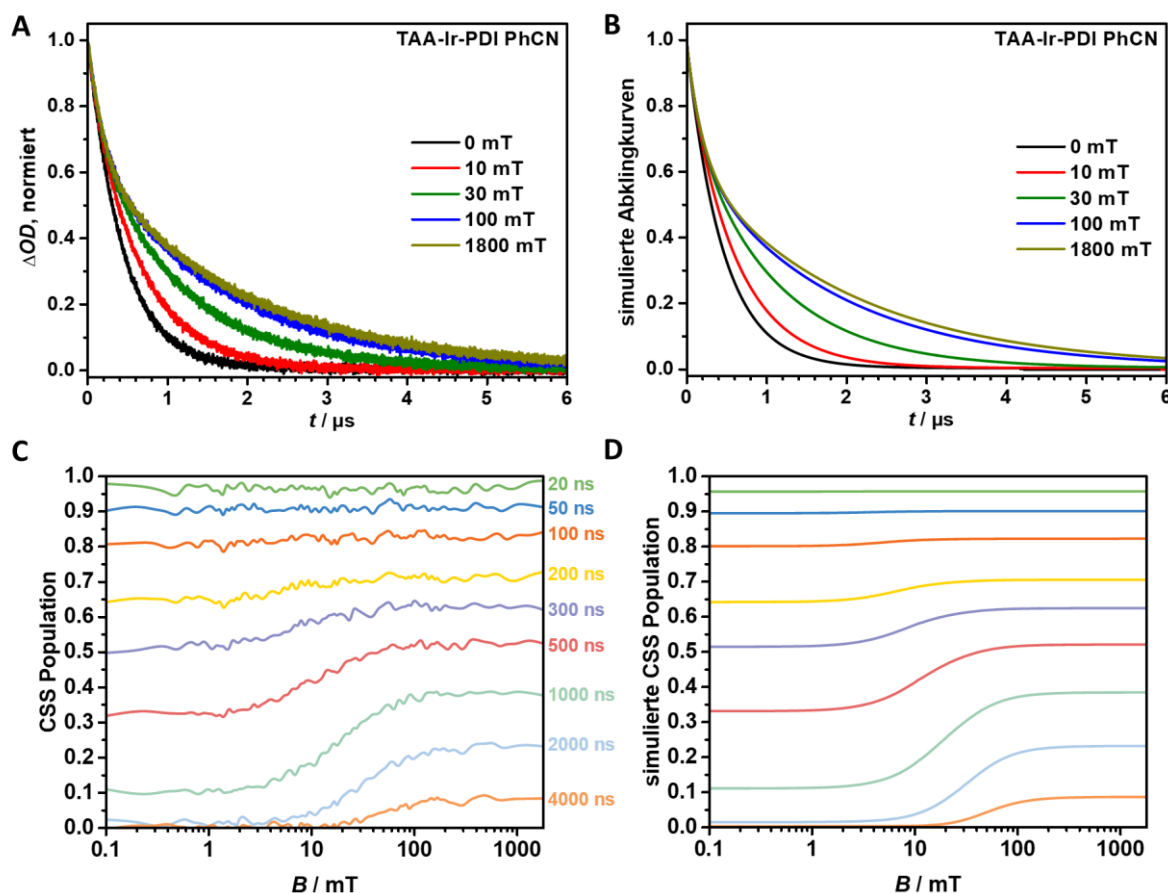


Abbildung 56: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-Ir-PDI**/PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 10, 30, 100$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist **Kapitel 3.4.2** zu entnehmen. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000$ und 4000 ns.

Mit zunehmendem Magnetfeld steigt die Lebenszeit des CSS stetig an, wobei der größte Effekt im Bereich von einigen, wenigen Millitesla bis ca. 100 mT stattfindet und anschließend in die Sättigung geht. Im zeitlichen Verlauf der Abklingkurven zeigt sich der MFE vor allem zu späteren Zeiten, wohingegen alle Kurven bis ca. 200 ns nach dem Anregungspuls nahezu identisch abfallen.

Die geringe Ausbeute des in **Kapitel 3.3.3** beobachteten ^3PDI konnte dem direkten Prozess $\text{CT} \rightarrow ^3\text{PDI}$ zugeschrieben werden und entsteht somit nicht durch die CR des ^3CSS . Um diese Vermutung zu

untermauern wurde ebenfalls der MFE auf die Ausbildung des lokalen Triplettzustands gemessen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in **Abbildung 57** dargestellt.

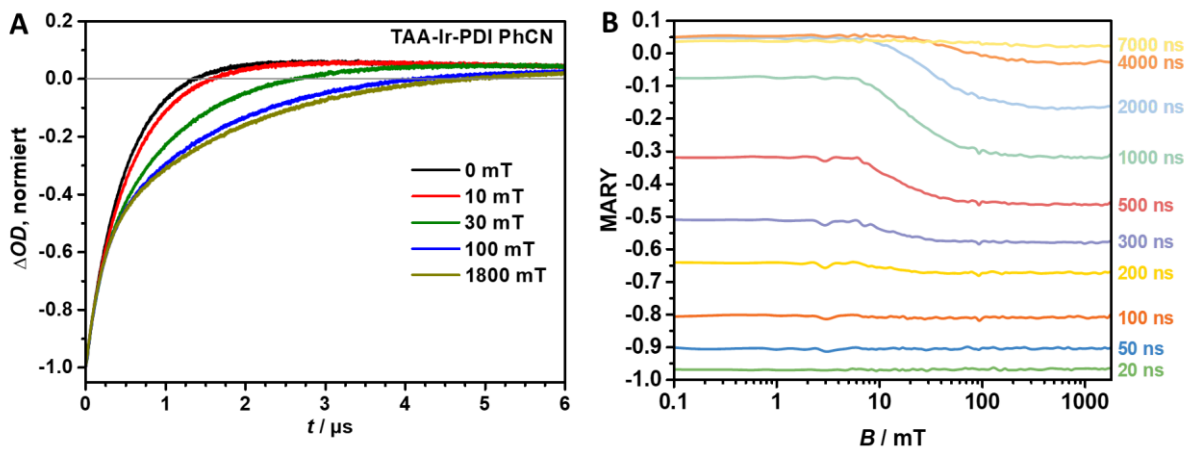


Abbildung 57: Untersuchung des MFE auf den lokalen Triplett in **TAA-Ir-PDI/PhCN** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Anklingkurven des ^3PDI bei $B = 0, 10, 30, 100$ und 1800 mT, beobachtet bei 19600 cm^{-1} . Da die Kurven durch den negativen GSB dominiert sind, erfolgte eine Normierung auf „-1“. **B** Experimentelles, geglättetes MARY-Spektrum entnommen zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 4000$ und 7000 ns.

Die Kurven sind von dem GSB des PDI dominiert, das die ESA des ^3PDI bei allen Wellenlängen überlagert. Der beobachtete MFE ist daher auf die Rekombination des CSS zurückzuführen und es kann somit nicht direkt auf eine magnetfeldabhängige Bildung des ^3PDI aus dem CSS geschlossen werden. Zu späten Zeiten, nachdem der CSS vollständig rekombiniert ist, bleibt kein MFE erhalten wie im MARY-Spektrum bei $t = 7000$ ns eindeutig zu erkennen ist. Der Fall einer magnetfeldunabhängigen Endpopulation des ^3PDI , der aus dem magnetfeldabhängigen CSS gebildet wird, ist jedoch nur denkbar, wenn der komplette CSS durch seine Triplets ($k_s = 0$) rekombiniert. Da die Ausbeute des ^3PDI jedoch sehr gering ausfällt kann dies nicht der Fall sein. Der fehlende MFE auf die Ausbildung des lokalen Triplets spricht daher gegen eine mögliche Triplettrekombination des CSS.

Die CSS-Abklingkurven der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol unterscheiden sich fundamental von den Analoga der Iridiumtriade und sind in **Abbildung 58 A** gegeben. Der Verlauf des MFE ist durch zwei Wendepunkte charakterisiert. Zunächst nimmt die Lebenszeit des CSS bis zu einem äußeren Feld von 19 mT ab, woraufhin ein starker Anstieg der Lebenszeit bis ungefähr $B = 400$ mT zu beobachten ist. Anschließend folgt eine zweite Inversion des MFE, die schwächer ausgeprägt ist. Die Abklingkurve bei $B = 1800$ mT, dem höchsten gemessenen Feld, liegt somit leicht unterhalb der entsprechenden bei $B = 400$ mT. Bereits hier gilt der Unterschied zwischen der gemessenen, normierten Abklingkurve bei $B = 19$ mT und der reextrapolierten Kurve anzumerken. Im Falle der restlichen dargestellten Felder ist eine solche Reextrapolation jedoch nicht von Nöten, da die Lebenszeiten des CSS ausreichend lang sind.

Einen genaueren Einblick in den MFE liefert das CSS-Populationsspektrum in **Abbildung 58 C**, das ein Resonanz-Signal im Bereich zwischen 10 und 30 mT aufweist. Bis ca. 5 mT ist zunächst keine Veränderung der CSS Besetzung zu erkennen. Anschließend erfolgt zuerst ein schwacher Abfall bis ca. 10 mT gefolgt von einem steilen Fallen der CSS-Population, die bei 19 mT zu allen Zeiten ein Minimum erreicht. Innerhalb der nächsten ca. 10 mT folgt entsprechend ein sehr steiler Anstieg auf den ein schwächerer Anstieg bis 400 mT folgt.

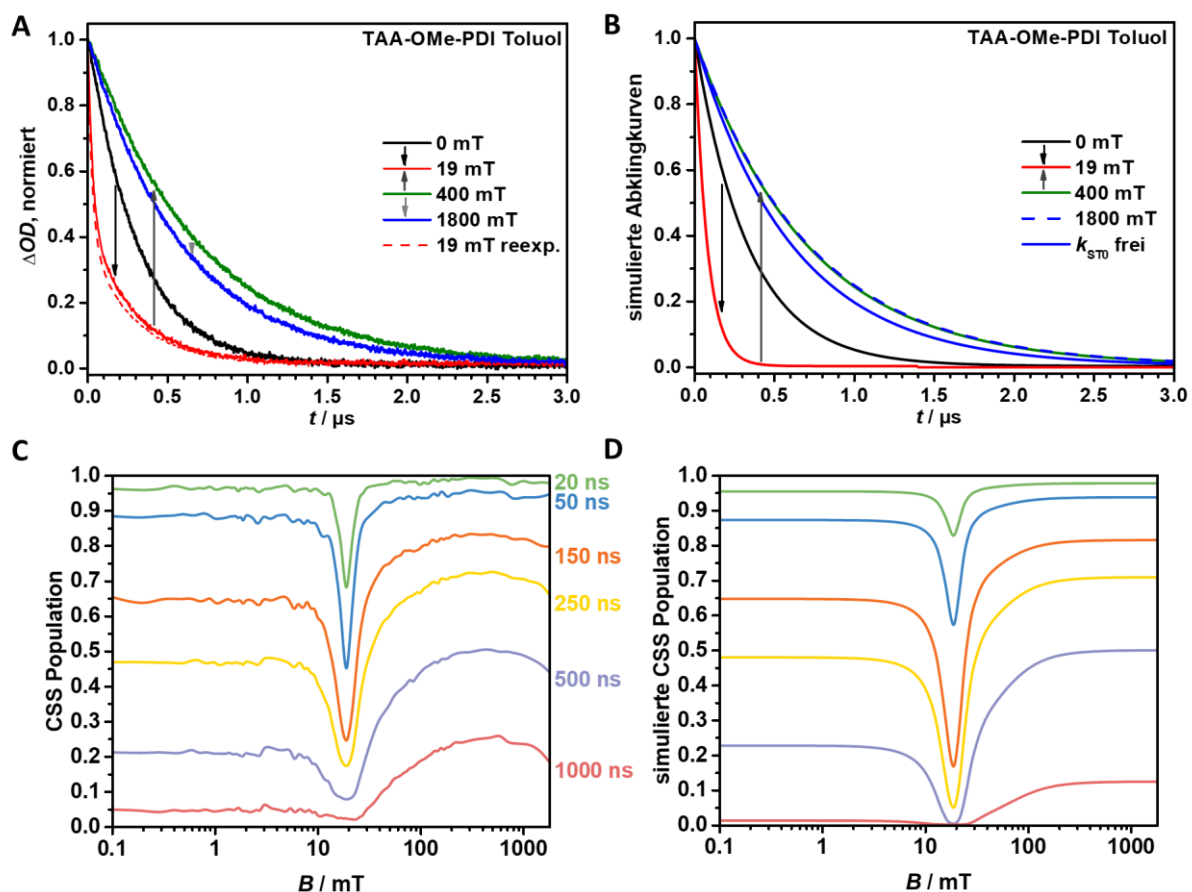


Abbildung 58: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI/Toluol** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 19, 400$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm^{-1} . Im Bereich um $2J = 19$ mT müssen die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden (siehe Text). **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist **Kapitel 3.4.2** zu entnehmen. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS-Population zu den Zeiten $t = 10, 50, 150, 250, 500, 1000$ ns.

Die Betrachtung des ^3PDI -Anklings in **Abbildung 59 A** liefert ein analoges, invertiertes Bild zu der CSS-Rekombination. So ist zunächst ein Ansteigen der Kurvenintensitäten bis $B = 19$ mT zu beobachten, gefolgt von einem Absinken bis 400 mT und schließlich einem weiteren Anstieg. Dabei lassen sich die Kurven in zwei Bereiche einteilen. Zu früheren Zeiten kann die Ausbildung des Tripletrekombinationsprodukts beobachtet werden, das für $B = 19$ mT deutlich schneller gebildet wird als im Falle der restlichen dargestellten Felder. Zu späteren Zeiten, zu denen bereits der komplette CSS rekombiniert ist, kann entsprechend die finale, relative Population des CR-Produkts ausgelesen

werden, da der ^3PDI auf der betrachteten Zeitskala nur in vernachlässigbar geringen Ausbeuten in den S_0 -Zustand übergeht. Der Anteil des CSS, der über seine Triplettmultiplizität rekombiniert, sinkt daher in der Reihe $19\text{ mT} > 0\text{ mT} > 1800\text{ mT} \approx 400\text{ mT}$.

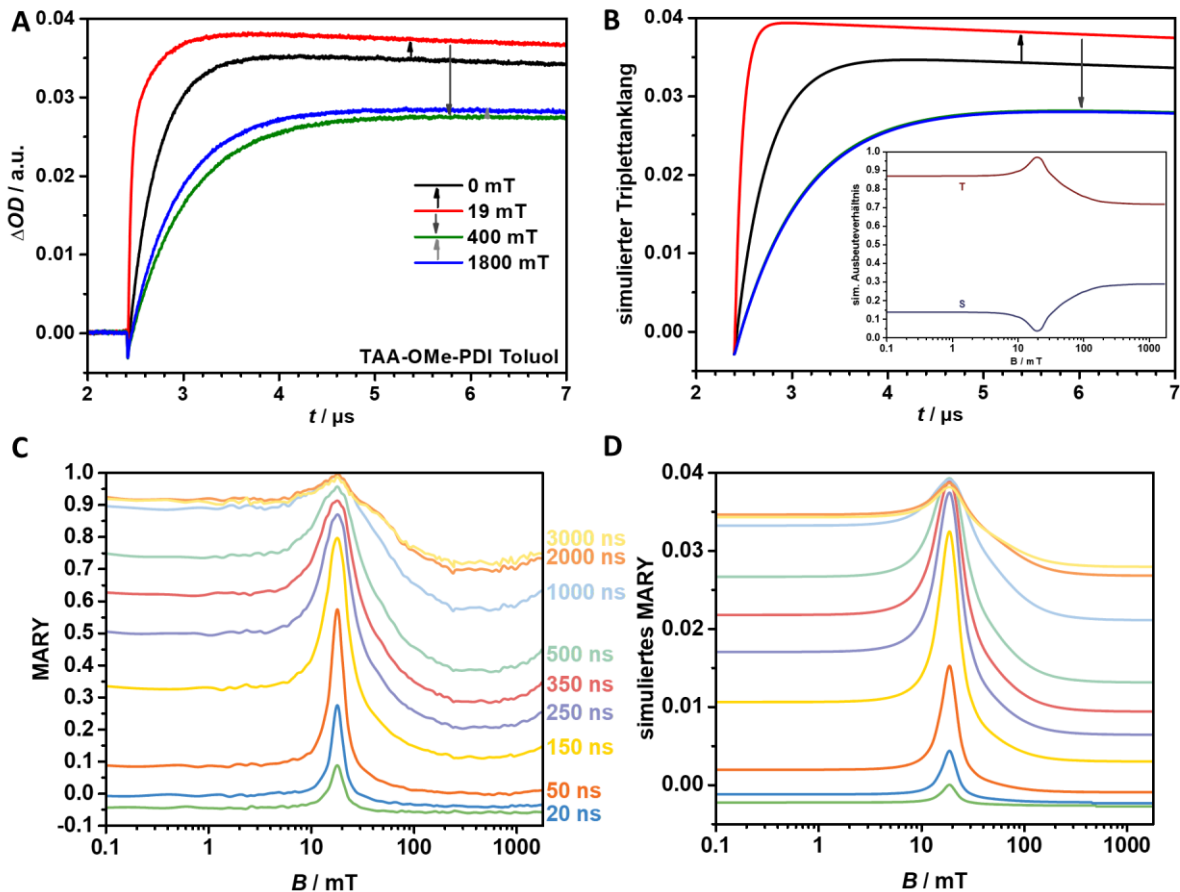


Abbildung 59: Untersuchung des MFE auf das Triplettrekombinationsprodukt des CSS in **TAA-OMe-PDI/Toluol** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Anklingkurven des ^3PDI bei $B = 0, 19, 400$ und 1800 mT , beobachtet bei 21300 cm^{-1} . **B** Simulierte Anklingkurven und Ausbeuteverhältnis des Singulett- und Triplettrekombinationsprodukts erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist **Kapitel 3.4.2** zu entnehmen. **C** Normiertes und geglättetes, experimentelles und **D** simuliertes MARY-Spektrum entnommen zu den Zeiten $t = 10, 20, 50, 150, 250, 350, 500, 1000, 2000$ und 3000 ns nach dem Anregungspuls.

Auch das MARY-Spektrum in **Abbildung 59 C** verhält sich analog zu dem CSS-Populationsspektrum und ist somit von einem klaren Signal bei 19 mT geprägt. Durch die Normierung auf 1 ist das relative Triplettrekombinationsverhältnis direkt aus der Kurve zu späten Zeiten ($t = 3000\text{ ns}$) auslesbar. Im niedrigen Feldbereich erreicht die ^3PDI -Ausbeute somit ca. 93 % ihres Maximums bei $B = 19\text{ mT}$ und fällt im Feldbereich um 400 mT auf ungefähr 70 % ab. Im Vergleich mit den aktinometrischen Messungen aus **Kapitel 3.3.2**, die bereits bei Nullfeld eine quantitative Umwandlung des CSS in den ^3PDI vorhergesagt haben, kann daher davon ausgegangen werden, dass die Werte von knapp 100 % bei $B = 19\text{ mT}$, 93 % bei 0 mT und 79 % bei 400 mT im Falle der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol tatsächlich als absolute Ausbeuten angesehen werden können.

Die Grundlagen des MFE wurden bereits in **Kapitel 1.1** aufgezeigt. Mit diesem Wissen und unter Zuhilfenahme von **Abbildung 60** können einige Eigenschaften des beobachteten MFE direkt eingeordnet werden: i) Das ausgeprägte Resonanz-Signal im CSS-Populationsspektrum (**Abbildung 58 C**) bzw. MARY-Spektrum (**Abbildung 59 C**) muss dem Niveau-Kreuzungs-Mechanismus zugeschrieben werden, wobei der Wert der Elektronenaustauschwechselwirkung direkt aus der Position des Peaks als $2J = 19$ mT ausgelesen werden kann. ii) Da $2J$ somit größer als die effektive Hyperfeinkopplung a_{eff} , die auf der Größenordnung weniger mT liegt,^[36] ist, ist keine effiziente kohärente Spinevolution bei Nullfeld und im Hochfeld zu erwarten, sodass hier die Relaxationsprozesse dominieren. Lediglich im Bereich um $2J$ nähert sich einer der beiden äußeren Tripletzustände energetisch dem ^1CSS an, sodass ein effizienter Spinflip aufgrund des *hfc*-Mechanismus stattfindet. iii) Aus dem Vorzeichen des Niveau-Kreuzungs-Signals, bzw. der erhöhten ^3PDI -Ausbeute um $B = 2J = 19$ mT kann erschlossen werden, dass auch die relative Population des ^3CSS in diesem Feldbereich am höchsten liegt, da die Rekombinationsratenkonstanten k_s und k_T mit $k_T > k_s$ magnetfeldunabhängig sind. Diese Beobachtung unterstreicht die Annahme, dass der CSS ausschließlich in seiner Singulett-Multiplizität ausgebildet wird, da eine erhöhte Evolutionsrate zu einem relativ erhöhten ^3CSS Anteil führt. iv) Im hohen Feldbereich wird die Aufspaltung der äußeren Tripletzustände so groß, dass ebenfalls keine effiziente Spininterkonversion durch Relaxation stattfinden kann. Die Spinevolution wird daher beinahe ausschließlich von der magnetfeldunabhängigen $S \leftrightarrow T_0$ Interkonversion getrieben und die Lebenszeit des CSS fällt auf ein konstantes Minimum zwischen ca. 200 und 1000 mT ab. v) Die MFE-Inversion bei weiter erhöhten äußeren Feldern wird normalerweise einer beschleunigten Spininterkonversion aufgrund des kohärenten Δg - oder inkohärenten *gta*-Mechanismus zugeschrieben. Beide werden durch die SOC moduliert und werden daher regelmäßig auf die Anwesenheit schwerer Atome zurückgeführt.^[22-26, 35, 47] Jene fehlen in der betrachteten Dyade **TAA-OMe-PDI**, sodass die aufgeführten Mechanismen zunächst fraglich erscheinen. Daher wurden EPR-Messungen der chemisch radikalisierten Referenz **PDI** in THF durchgeführt⁴³, die einen isotropen g -Wert von 2.0031 ergaben (**Abbildung A3**). Im Vergleich mit dem bekannten g -Wert des Donorradikals von 2.0033 (*o*-DCB)^[70] ergibt sich folglich nur ein minimaler Unterschied $\Delta g = 0.0002$. Eine erste von *U. E. Steiner* durchgeführte quantenchemische Simulation zeigte jedoch auf, dass ein Unterschied der g -Werte von mindestens $\Delta g = 0.001$ nötig ist, um den gemessenen Inversionseffekt korrekt reproduzieren zu können.⁴⁴ Eine mögliche Erklärung der unerwartet stark gesteigerten Spininterkonversion in sehr

⁴³ Durchgeführt von *I. Krummenacher*, Arbeitsgruppe Prof. *H. Braunschweig*.

⁴⁴ Eine genauere Beschreibung der QM-Simulation kann der Literatur entnommen werden.

[206] D. Mims, A. Schmiedel, M. Holzapfel, N. N. Lukzen, C. Lambert, U. E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 244308.

hohen Feldern bleibt daher zunächst offen, eine genauere Betrachtung findet sich jedoch für die Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in **Kapitel 4.4**.

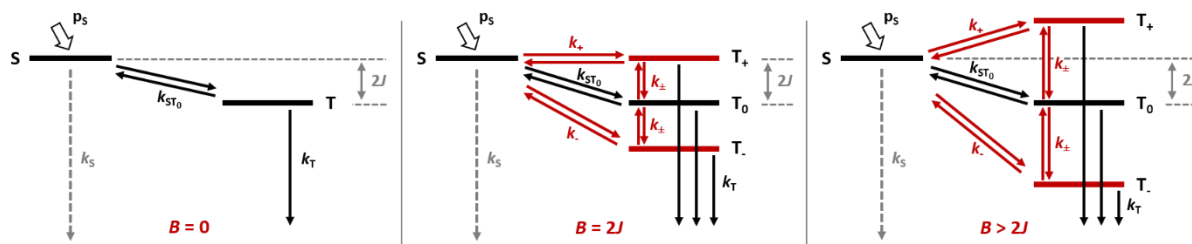


Abbildung 60: Schematisches Zustandsdiagramm des CSS in **TAA-OMe-PDI** in Toluol mit eingezeichneten Ratenkonstanten bei drei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern. Der Wert der Elektronenaustauschwechselwirkung wurde als positiv angenommen, d.h. der T_0 -Zustand liegt energetisch unterhalb des 1 CSS. Der CSS wird ausschließlich in seinem Singulett geboren und rekombiniert bevorzugt aus den Triplets ($k_T \gg k_S$): Im Nullfeld sind die Tripletts-Subzustände entartet und werden lediglich durch die magnetfeldunabhängige Ratenkonstante k_{ST_0} besetzt. Erreicht das äußere Magnetfeld einen Wert von $B = 2J$ ergibt sich ein Maximum der Spininterkonversionsratenkonstante k_+ , wohingegen k_- absinkt. Im Hochfeldbereich ist die Entartung zwischen $S \leftrightarrow T_+$ wieder aufgehoben und die Interkonversion in beide äußere Triplettszustände nimmt ab.

Da in PhCN keine Triplettrekombination des CSS in **TAA-OMe-PDI** stattfindet, beschränkt sich die Auswertung des MFE auf das Abklingen des CSS. Ausgewählte Abklingkurven und die magnetfeldabhängige CSS-Population der Dyade in PhCN sind in **Abbildung 61** gegeben.

Die Rekombination des CSS ist bei niedrigen Feldern und im Hochfeld von zwei stark unterschiedlichen Lebenszeiten geprägt, sodass ein klarer Knick in den Abklingkurven in den ersten 50 ns nach der Anregung beobachtet wird. Aufgrund der sehr geringen ersten Lebenszeit, die kaum länger als die Halbwertsbreite des Anregungspulses ist, sind alle Kurven deutlich abgeflacht und müssen daher für eine genaue Auswertung auf den Zeitnullpunkt zurückextrapoliert werden (vgl. Datenpunkte in **Abbildung 61 B**). Die Intensität mit der die zweite, lange Lebenszeit eingeht ist sehr gering, wodurch sich Kurven ergeben, die von einem schnellen Rekombinationsanteil dominiert werden und einen langen, wenig intensiven Schwanz aufweisen. Im Vergleich der Nieder- und Hochfeldkurven ähneln sich zudem die ersten und zweiten Lebenszeiten des CSS, wohingegen die Intensität des langen Schwanzes im Nullfeldfall ca. dreimal höher als im Hochfeld liegt.

Aus dem CSS-Populationspektrum kann das Niveau-Kreuzungsfeld mit $B = 2J = 11.5$ mT ausgelesen werden und liegt somit ein gutes Stück niedriger als dies noch in Toluol der Fall war. Dennoch bleibt auch in PhCN die Austauschwechselwirkung größer als die effektive Hyperfeinkopplung, weshalb die magnetfeldunabhängige Spininterkonversion $S \leftrightarrow T_0$ von der Relaxation dominiert werden sollte. Die Lösungsmittelabhängigkeit des Niveau-Kreuzungsfelds konnte bereits durch *Wasiliewski* et al. aufgrund der Proportionalität der Elektronenaustauschwechselwirkung zur Differenz der Störenergien von Singulett- und Tripletts-CSS durch CT-Wechselwirkungen mit lokal angeregten Zuständen erklärt werden (vgl. **Kapitel 1.1.3**, **Gleichung 11** und **Kapitel 1.3**).^[34, 65, 133]

Die Abklingkurven um $B = 2J$ liegen zunächst oberhalb der anderen Felder, zeigen jedoch keinen klaren Knick auf, sodass Schnittpunkte bei späteren Zeiten zu beobachten sind, wodurch die Abklingkurve am Resonanzfeld unterhalb der Schwänze der Hochfeldkurven liegt. Im CSS-Populationspektrum ist dieser Effekt als Einbuchtung des $2J$ -Peaks zu erkennen (rote Kurve bei 100 ns in **Abbildung 61 C**).

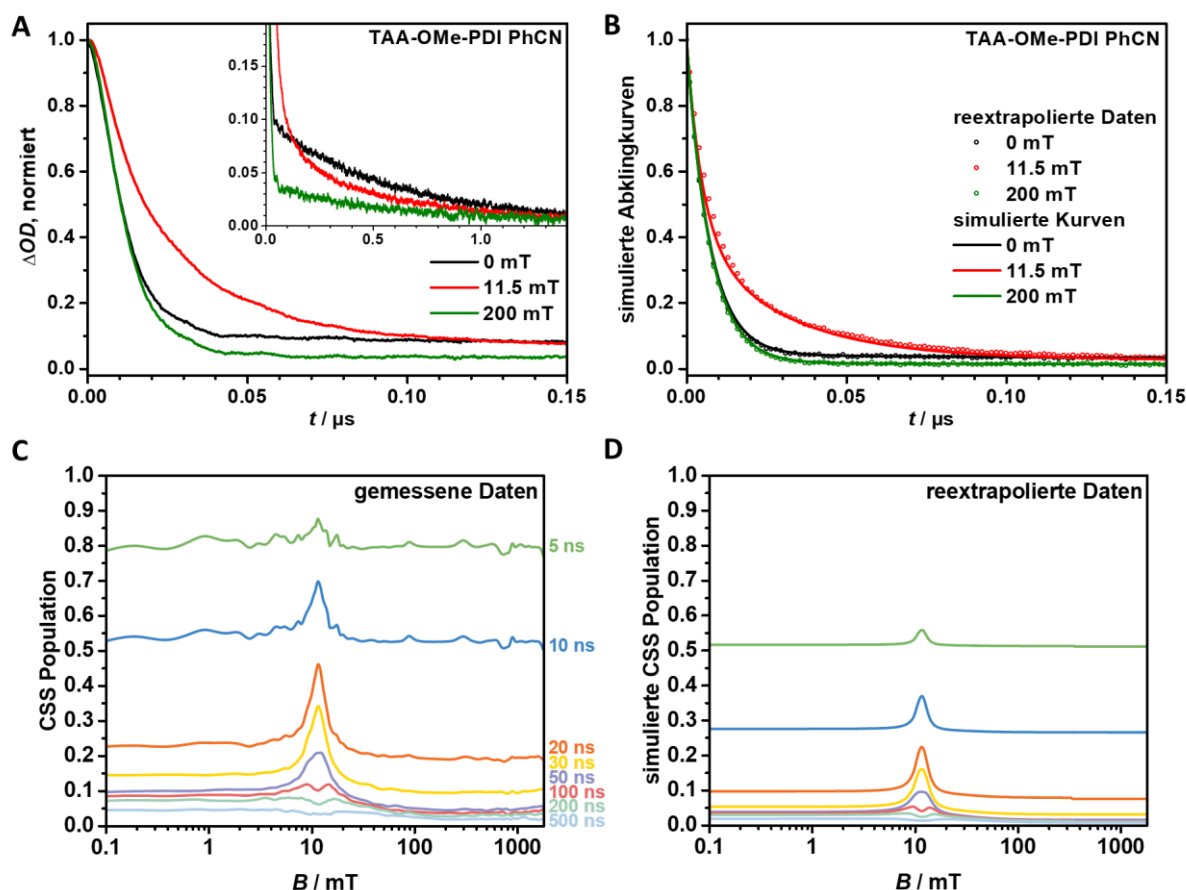


Abbildung 61: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI/PhCN** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 11.5$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm^{-1} . Der *Inset* zeigt den Schwanz der Kurven bis zu längeren Zeiten in Vergrößerung, sodass der Schnittpunkt der Kurven bei 0 mT (schwarz) und 11.5 mT (Resonanzfeld, rot) im Detail dargestellt ist. **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist **Kapitel 3.4.2** zu entnehmen. Im gesamten Magnetfeldbereich müssen die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden (siehe Text). **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS-Population zu den Zeiten $t = 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 500$ ns. Die Simulation in **D** wurde an den reextrapolierten Daten durchgeführt, wohingegen in **C** die gemessenen Daten dargestellt sind, wodurch die beobachteten Unterschiede zu erklären sind.

Aus der rein phänomenologischen Betrachtung des MFE in Verbindung mit den Ergebnissen der vorherigen Kapitel können auch für die Spinchemie des CSS in dem System **TAA-OMe-PDI/PhCN** erste Schlüsse gezogen werden: i) Der CSS wird zunächst überwiegend in seiner Singulett-Multiplizität geboren und rekombiniert effizient aus dieser. Ein Großteil der CSS-Population geht daher bereits in den ersten Nanosekunden nach seiner Besetzung verloren. Der langlebige Schwanz muss demnach dem ^3CSS zugeordnet werden, der wie in **Kapitel 3.3.2** aufgezeigt nicht direkt rekombinieren kann. ii)

In dem Resonanzfeld von $B = 2J = 11.5$ mT kommt es zu einer Entartung des ^1CSS mit einem der beiden äußeren Triplettsubzuständen und somit zu einer effizienten Spininterkonversion. Der Anteil der Triplets im CSS-Gemisch steigt daher an und die Lebenszeit des gesamten CSS ist entsprechend verlängert. Im Gegensatz zu dem Fall in Toluol bei dem die Triplettrekombination dominiert hat, ist das Vorzeichen des Resonanzeffekts daher umgekehrt. iii) Eine Inversion des MFE in sehr hohen äußeren Magnetfeldern deutet sich in **Abbildung 61 C** zu späten Zeiten zwar leicht an, ist dennoch größtenteils zu vernachlässigen.

3.4.2 Klassische Kinetik

Für eine tiefgreifende Beschreibung des beobachteten MFE kann ein spinchemisches Model herangezogen werden, indem ein klassisches System aus vier gekoppelten Differentialgleichungen gelöst wird. Jede einzelne dieser Gleichungen beschreibt die zeitliche Besetzung eines der vier Subzustände ($[S]$, $[T_0]$, $[T_+]$, $[T_-]$), deren Summe die gesamte CSS-Population ergibt. Eine detaillierte Beschreibung des Gleichungssystems, der Datenvorbereitung und der Implementation in MATLAB kann **Kapitel 7.1** entnommen werden.

Die beteiligten Ratenkonstanten sind bereits in **Abbildung 60** eingezeichnet und können in magnetfeldabhängig k_+ , k_- , k_{\pm} und feldunabhängig k_{ST_0} , k_S und k_T eingeteilt werden. Die Ratenkonstanten der Spinevolution (k_+ , k_- , k_{\pm} , k_{ST_0}) können weiterhin in Abhängigkeit von der elektronischen Austauschwechselwirkung J durch die von *Prof. Dr. U. E. Steiner* empirisch eingeführten Doppellorentz-**Gleichung 14** beschrieben werden:^[37]

$$k_{\text{spin}}(B_{\text{eff}}) = \frac{k_1}{1 + (B_{\text{eff}}/B_1)^2} + \frac{k_2}{1 + (B_{\text{eff}}/B_2)^2} + k_0 \quad (14)$$

Das effektive Magnetfeld B_{eff} wird hierfür durch den jeweiligen energetischen Abstand zwischen dem S- und einem der drei T-Zustände substituiert, um einen Ausdruck für jede mögliche Spininterkonversionsratenkonstante zu erhalten. Der globale Fit von 16 ausgewählten Feldern liefert so mögliche Lösungen der Ratenkonstanten k_1 , k_2 , k_0 und der Felder B_1 und B_2 , die direkt in einem spinchemischen Bild interpretiert werden können. So werden die kohärenten Prozesse, die den MFE bei kleinen Magnetfeldern charakterisieren, durch den ersten Bruch mit k_1 und B_1 beschrieben. Entsprechend beschreibt der zweite Term mit k_2 und B_2 die inkohärente Spinevolution, die den mittleren Feldbereich dominiert.^[37] Zuletzt wird der Sättigung des MFE durch die Ratenkonstante k_0 Rechnung getragen. Eine anschaulichere Beschreibung des MFE erfolgt jedoch durch die direkten Spinevolutionsratenkonstanten (k_+ , k_- , k_{\pm} , k_{ST_0}), die aus den Ergebnissen des globalen Fits mit **Gleichung 14** reproduziert werden können und in dieser Arbeit im Detail diskutiert werden sollen. Für eine erfolgreiche Simulation des MFE wird neben den bereits vorgestellten Parametern zudem das initiale

Verhältnis der Multiplizitäten des CSS benötigt, das im Falle der organischen Dyade mit $p_S(0) = 1$ vorausgesetzt wird. Für die schweratomhaltige Triade steht die initiale Population p_S zur Optimierung offen. Die Simulation der Triplettanklingkurven erfordert weiterhin die Ratenkonstante k_{ISC} mit der der 3PDI - in den S_0 -Zustand übergeht. Diese kann jedoch aus der Lebenszeit des 3PDI mit $k_{ISC} = 1.25e4 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Aufgrund der Überlagerung des transienten 3PDI -Signals mit dem GSB des CSS muss ebenfalls das relative Verhältnis der entsprechenden Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{rel} = \epsilon^{3PDI}/\epsilon_{GSB}$ (bei der Abfrageenergie von $\tilde{\nu}_{max} = 21300 \text{ cm}^{-1}$) bekannt sein. Die nach **Kapitel 7.2.8** für die aktinometrischen Messungen abgeschätzten Werte des 3PDI enthalten jedoch einen vergleichsweise großen Fehler, sodass das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ebenfalls einer Optimierung unterzogen wurde.⁴⁵

Trotz der sorgfältigen Suche nach möglichen Lösungen führt ein klassischer Ansatz dennoch nicht immer zu einer sinnvollen Beschreibung der beobachteten Ab- und Anklingkurven, da die zu Grunde liegende Spinevolution zumindest teilweise von den kohärenten Mechanismen getrieben wird, die korrekterweise quantenmechanisch zu betrachten sind. Weiterhin konnten für einige Systeme – vor allem jenen, die einen wenig stark ausgeprägten MFE aufweisen – mehrere Lösungssätze gefunden werden, die in annähernd identischen Abklingkurven resultieren.^[40, 45] Jede mögliche Lösung muss daher einzeln auf ihre physikalische Plausibilität getestet werden.⁴⁶ Es sei anzumerken, dass die final dargestellten Lösungen vor allem in ihren relativen Größenordnungen zu betrachten sind, da kleinere Schwankungen einzelner Raten durch andere ausgeglichen werden können.⁴⁷

Bevor die Darstellung der klassischen Kinetik erfolgt, werden zunächst die effektiven Ratenkonstanten vorgestellt, die aus einem direkten Fit (durch Entfaltung mit dem IRF oder einen Tailfit des CSS-Abklingens) der einzelnen Abklingkurven erhalten werden. Aus deren Exponentialität, d.h. monoexponentieller, biexponentieller oder triexponentieller Zerfall, kann bereits auf verschiedene Magnetfeldbereiche geschlossen werden, die von unterschiedlichen Rekombinations- oder Spinevolutionsprozessen bestimmt werden. Es gilt zu beachten, dass die so erhaltenen effektiven Ratenkonstanten nicht einfach in die Ratenkonstanten der Spinevolution übersetzt werden können, da sich die experimentell beobachteten Abklingkurven aus einer häufig komplexen Kombination mehrerer Prozesse zusammensetzen.

⁴⁵ Auch der GSB-Extinktionskoeffizient des CSS kann nicht einfach aus dem entsprechenden *steady-state* Absorptionsspektrum entnommen werden, da er durch die ESA des oxidierten Donors (siehe **Abbildung 36** und **Abbildung 38 A, Kapitel 3.2.4**) verringert wird.

⁴⁶ Negative Ratenkonstanten und Magnetfelder wurden beispielsweise sofort aussortiert.

⁴⁷ In einigen Fällen konnte beispielsweise eine starke Abhängigkeit von k_S mit k_0 festgestellt werden, da beide Ratenkonstanten magnetfeldunabhängig zu einer Entvölkerung des 1CSS beitragen. In dem Fall einer schnellen CR_T führt eine Beschleunigung beider Ratenkonstanten somit ebenfalls zu einer identisch verkürzten CSS-Lebenszeit. Da ein Rekombinationspfad jedoch in dem Triplett, der Andere im Singulett CR -Produkt endet kann eine Eingrenzung beider Ratenkonstanten über die Simulation des 3PDI -Anklingens gelingen.

Die Reihenfolge der Darstellung der Ergebnisse erfolgt umgekehrt zu **Kapitel 3.4.1**, sodass mit dem Fall **TAA-OMe-PDI** in PhCN begonnen wird.

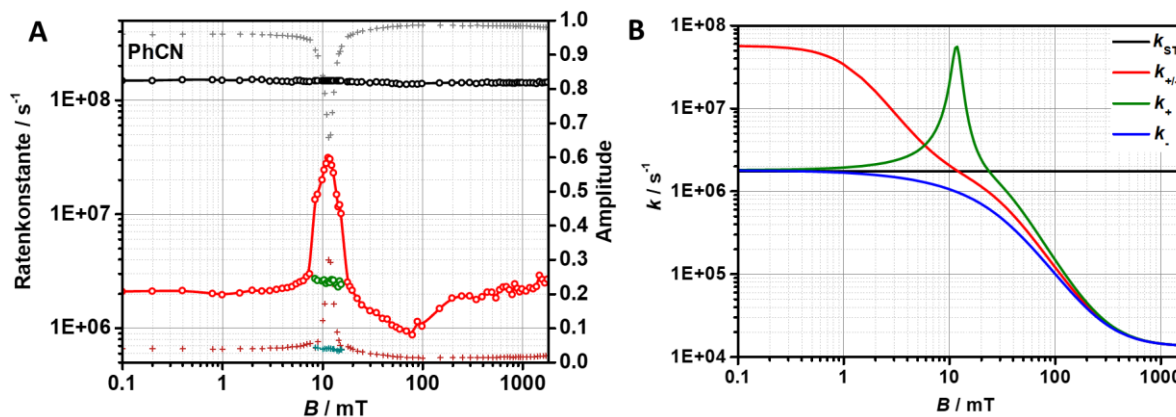


Abbildung 62: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI** in PhCN beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze, k_b : rote und k_c : grüne Kreise) und Amplituden (A_a : graue, A_b : bordeaux-rote und A_c : türkise Kreuze) erhalten aus einer mit einem triexponentiellen Ansatz erfolgten Signalentfaltung mit der IRF. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text und **Tabelle 11** entnommen werden.

In **Abbildung 62 A** sind die aus einer (mittels eines triexponentiellen Ansatzes erfolgten) Signalentfaltung mit der IRF erhaltenen effektiven Ratenkonstanten und Amplituden dargestellt. In dem Feldbereich, der mindestens $\pm 5 \text{ mT}$ von dem Resonanzfeld $B = 11.5 \text{ mT}$ entfernt liegt, verhalten sich die Abklingkurven stark biexponentiell mit einer magnetfeldunabhängigen großen Ratenkonstante k_a von ca. $1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Die zugehörige Amplitude liegt bei 0.96 im niedrigen und bei 0.99 im hohen Feldbereich. Die Magnetfeldunabhängigkeit der Ratenkonstante mit einer magnetfeldabhängigen Amplitude lässt hier eine direkte Zuordnung von $k_a \approx k_s$ zu.⁴⁸ Der CSS, der ausschließlich in seiner Singulett-Multiplizität gebildet wird, rekombiniert also im Nullfeld zu 96 % direkt mit $k_a \approx k_s$ und nur 4 % gehen über die im Vergleich zu k_s langsame Spinevolution in den ^3CSS über. Im Hochfeldfall spalten die äußeren Triplett-Subzustände weiterhin soweit auf, dass nur noch der T_0 -Zustand für die Spinevolution erreichbar ist. Der Anteil des ^1CSS , der in den ^3CSS übergeht, ist somit auf $\approx \frac{1}{3}$ im Vergleich zum Nullfeld verringert. Analog kann die zweite, kleinere Ratenkonstante k_b dem Anteil des CSS zugeschrieben werden, der zunächst in den ^3CSS überging und nun dort „festhängt“. Im niedrigen Feldbereich beträgt $k_b = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ und wird von der Spinflip-Rate in den ^1CSS dominiert, da die folgende CR aufgrund der schnellen Singlettrekombinationsratenkonstante k_s quasi instantan abläuft. Im mittleren Feldbereich zwischen ca. 20 – 100 mT fällt k_b auf $8.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ab und steigt zu höheren äußeren Magnetfeldern wieder an. Der Abfall von k_b im mittleren Feldbereich kann durch die verlangsamte Spininterkonversion zwischen T_+ , T_- und S erklärt werden. Mit steigendem Magnetfeld steigt so jedoch

⁴⁸Der ^1CSS geht fast ausschließlich den Pfad der Rekombination, da die Spinevolution im Vergleich zu der Rekombination extrem langsam ist.

nicht nur die Lebenszeit der Population, die in T_+ und T_- gefangen ist, sondern es fällt auch der Anteil mit der diese in einem ersten Schritt populiert werden. Die Amplitude A_b fällt daher in diesem Feldbereich ab. Im Hochfeldfall werden die beiden äußeren Tripletzustände entsprechend nur noch in vernachlässigbar geringer Menge besetzt.

Die Signalentfaltung mit der IRF fällt im Bereich der $2J$ -Kopplung deutlich komplizierter aus und wird durch drei Lebenszeiten charakterisiert. Um große Schwankungen der Fits einzelner Abklingkurven zu vermeiden wurde im gesamten Bereich $k_a = 2e6 \text{ s}^{-1}$ festgesetzt. Kritisch gesehen ist diese Vereinfachung nicht zulässig, da aufgrund der gesteigerten Spinevolutionsrate der ^1CSS nicht mehr ausschließlich durch ein dominierendes k_s entvölkert wird. Die zu $B = 11.5 \text{ mT}$ hin stark absinkende Amplitude A_a auf nur noch 0.66 zeigt an, dass ca. $\frac{1}{3}$ der gesamten ^1CSS Population in den ^3CSS übergehen. Die Triexponentialität des CSS-Abklings weist zudem auf die deutlich gesteigerte Komplexität der Spinevolution um den Bereich um $B = 2J$ hin. Für ein tieferes Verständnis der Spinevolution im Resonanzfall muss daher die klassische Simulation der Spininterkonversionsraten betrachtet werden.

Hierfür wurde lediglich $p_s(0) = 1$, $k_T = 0$ und $2J = 11.5 \text{ mT}$ festgehalten, alle anderen Parameter wurden frei optimiert. Die simulierten Abklingkurven und das simulierte CSS-Populationsspektrum sind bereits in **Abbildung 61** vergleichsweise dargestellt und stimmen hervorragend mit den gemessenen, reextrapolierten Daten überein. Die Simulationsparameter mit $k_s = 1.4e8 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 5.5e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1.4e6 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 1.3e4 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 1.2 \text{ mT}$ und $B_2 = 27.7 \text{ mT}$ sind ebenso in **Tabelle 11** zusammengefasst. Die direkte Übereinstimmung des simulierten Wertes der Ratenkonstante k_s mit k_a , das aus dem direkten Fit erhalten wurde, fällt auf. Die Spinevolutionsratenkonstanten (k_+ , k_- , k_{\pm} , k_{ST_0}), die aus den simulierten Parametern erhalten wurden, sind in **Abbildung 62 B** dargestellt. Im Nullfeld betragen die entarteten Ratenkonstanten $k_- = k_+ = k_{ST_0} = 1.8e6 \text{ s}^{-1}$ und liegen damit tatsächlich sehr nahe an k_b . Mit steigender Aufspaltung der äußeren Triplets steigt k_+ zunächst steil an, bis das Resonanzfeld $B = 11.5 \text{ mT}$ erreicht ist. Mit einem maximalen Wert von $k_+ = 5.3e8 \text{ s}^{-1}$ ist die Spininterkonversion in Resonanz um zwei Größenordnungen größer als im Nullfeld, wodurch die gesteigerte Besetzung des ^3CSS erklärt wird. Zu höheren Magnetfeldern fällt auch k_+ wieder ab. Dahingegen fällt k_- stetig ab, bis die Spininterkonversion zu den beiden äußeren Tripletzuständen ab ca. 1 T den Sättigungswert von $k_0 = 1.3e4 \text{ s}^{-1}$ annimmt.

In **Abbildung 63** ist die simulierte Besetzung der einzelnen Subzustände dargestellt. Da in der klassischen Beschreibung des MFE durch Ratenkonstanten die kohärenten Prozesse inkorrekt beschrieben werden, sind keine Quantenoszillationen der Zustände zu beobachten. Die Beschreibung liefert daher ein über diese Oszillationen gemitteltes Bild.

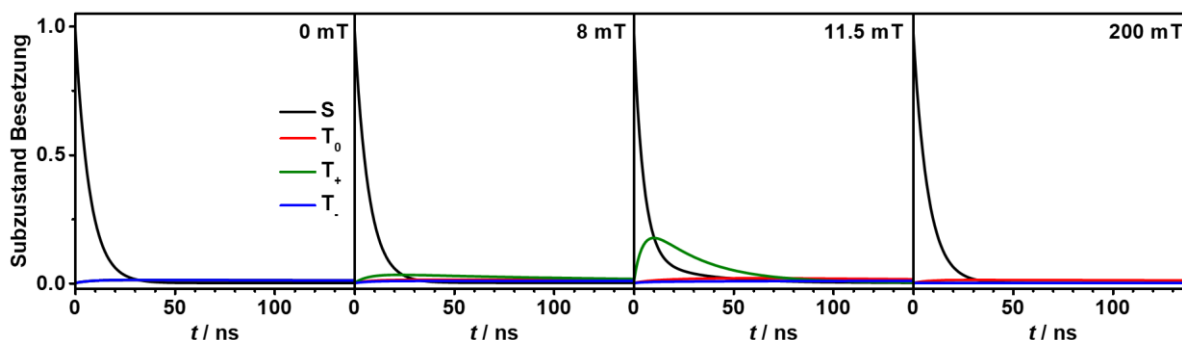


Abbildung 63: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T₀, T₊ und T₋ bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA-OMe-PDI** in PhCN. Zu beachten gilt die Population des T₀ (rot) für B ≠ 0 mT, die oberhalb von Null liegt.

Im Nullfeldfall, in dem die Triplettzustände entartet sind, baut sich nur eine sehr geringe Population des ³CSS auf, die tatsächlich den langen Schwanz der Abklingkurven darstellt. Mit steigendem Magnetfeld (z.B. 8 mT) nimmt die Population des T₊ zu, sodass der Schwanz in Intensität bis zu dem Resonanzfeldfall zunimmt. Bei B = 2J = 11.5 mT wird daher die größte T₊-Population besetzt, die jedoch schnell wieder in den ¹CSS übergehen kann. Die geringe Population, die in T₀ (und T₋) festhängt erklärt das Auftreten einer dritten Lebenszeit k_c in den direkten Fits. Im Hochfeld werden weder T₊ noch T₋ effizient besetzt. Der lange, wenig intensive Schwanz der Abklingkurven ist daher lediglich auf T₀ zurückzuführen. Die Interpretationen der direkten und klassischen Ratenkonstanten-Fits ergeben daher ein einheitliches und vollständiges Bild der zugrundeliegenden Spinchemie in **TAA-OMe-PDI** in PhCN.

In **Abbildung 64 A** sind die direkt gefitteten Ratenkonstanten der Verbindung **TAA-OMe-PDI** in Toluol dargestellt. Über den gesamten Magnetfeldbereich ist der Verlauf der Abklingkurven um eine Lebenszeit weniger komplex verglichen mit dem zuvor besprochenen Fall in PhCN. So ergibt sich im niedrigen Feldfall nur eine einzelne effektive Ratenkonstante von ca. 3.2e6 s⁻¹, die im mittleren Feld von 30 bis 400 mT aufgrund der Aufspaltung der Triplets auf 1.4e6 s⁻¹ absinkt. Die Inversion des MFE bei hohen Magnetfeldern macht sich durch ein erneutes Ansteigen der Ratenkonstante auf 1.7e6 s⁻¹ bemerkbar. In den **Kapiteln 3.3.2** und **3.4.1** konnte bereits aufgezeigt werden, dass der CSS in seiner Singulett-Multiplizität ausgebildet wird und hauptsächlich durch seine Triplets rekombiniert. Beinahe die komplette CSS-Population muss daher zunächst den Spinflip ¹CSS → ³CSS unterlaufen, ein Prozess, der in PhCN einer Größenordnung von ≈ 1e6 s⁻¹ bei Nullfeld zugewiesen werden konnte. Die Rekombinationsrate des CSS in **TAA-OMe-PDI**/Toluol im Nieder- und Hochfeld scheint daher von der Rate der Spininterkonversion bestimmt zu sein.

Im Bereich um B = 2J verlaufen die CSS-Abklingkurven biexponentiell mit einer stark angestiegenen großen Ratenkonstante, die im Falle der S ↔ T₊ Resonanz ein Maximum von 4e7 s⁻¹ bei 19 mT erreicht. Die Ratenkonstante der zweiten Komponente bleibt auf der Größenordnung der Ratenkonstante außerhalb des Resonanzbereichs.

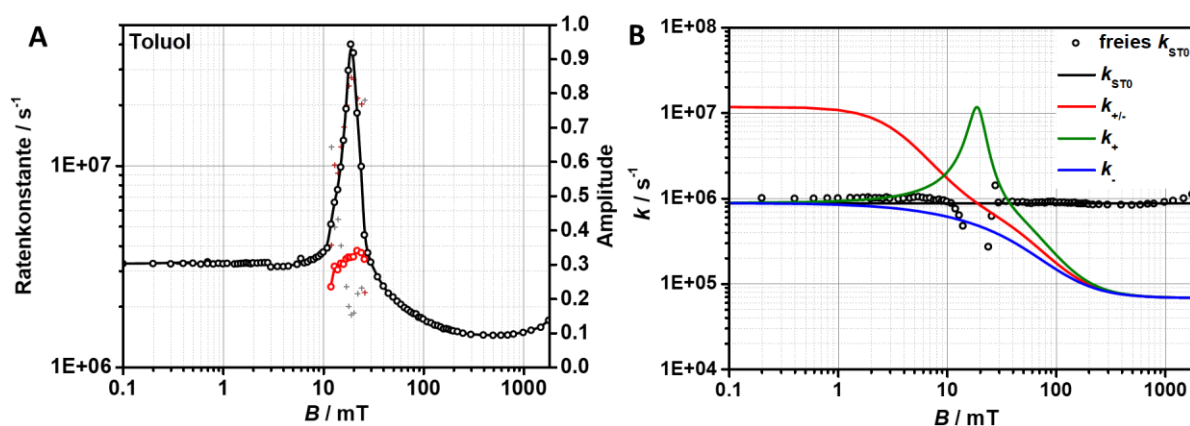


Abbildung 64: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze und k_b : rote Kreise) und Amplituden (A_a : graue und A_b : bordeaux-rote Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text und **Tabelle 11** entnommen werden. Zur Beschreibung der Inversion des MFE bei hohen Magnetfeldern wurde k_{ST0} (schwarze Datenpunkte) für jedes untersuchte Magnetfeld einzeln optimiert.

Die klassisch simulierte Abklingkurven sind bereits in **Abbildung 58** zum Vergleich dargestellt. Die entsprechenden simulierten Anklingkurven des ³PDI sind in **Abbildung 59** gegeben. In beiden Fällen gelingt die Simulation außerhalb des $2J$ -Bereichs zufriedenstellend, wobei die Inversion des MFE bei hohen Feldern nicht mitbeschrieben wird, da weder der kohärente Δg -Mechanismus noch der inkohärente gta -Mechanismus in den klassischen Ratenkonstanten, beschrieben durch die Doppellorentz-Gleichung, bedacht wurden. Die simulierten Kurven im Bereich der Resonanz stimmen jedoch nicht mit dem experimentellen, biexponentiellen Abfall des CSS überein, da die klassische Simulation im gesamten Feldbereich ein monoexponentielles Verhalten liefert. Die ermittelten Parameter sind: $k_S = 4e5 \text{ s}^{-1}$, $k_T = 2e8 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 1.1e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 5.4e5 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 6.7e4 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 3.4 \text{ mT}$, $B_2 = 46.3 \text{ mT}$, $k_{ISC} = 1.25e4 \text{ s}^{-1}$ und $\epsilon_{rel} = 13.6^{49}$ mit festgehaltenem $p_S(0) = 1$ und $2J = 19 \text{ mT}$.

Wie in **Kapitel 3.3** vorhergesagt, ist die Singulett-Rekombinationsratenkonstante k_S also tatsächlich ca. drei Größenordnungen kleiner als die extrem schnelle Triplett-Rekombinationsratenkonstante k_T , die zu einer schnellen CR der besetzten Triplets führt. Die hohe Geschwindigkeit der Triplettrekombination bestätigt zudem die Annahme $p_S(0) = 1$, da eine initiale Besetzung der Triplett-Subzustände zu einem biexponentiellen Abfallen des CSS auch im Nullfeld führen würde, wie dies in PhCN der Fall war. Das simulierte Ausbeuteverhältnis der Singulett- und Triplett-Rekombinationsprodukte ist im *Inset* der **Abbildung 59 B** dargestellt. Die CR_T dominiert über den gesamten Magnetfeldbereich und erreicht im Resonanzfall ein Maximum von 97 %. Im Nullfeld fällt die Triplettausbeute mit 87 % etwas niedriger aus. Im hohen Feldbereich um 400 mT wird mit noch 71 % die geringste relative Triplettausbeute erhalten. Die simulierte finale ³PDI-Ausbeute stimmt somit

⁴⁹ Das experimentell bestimmte Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ergibt sich aus $\epsilon_{3PDI} = 19000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aus **Kapitel 7.2.8** und $\epsilon_{GSB} \approx 800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aus **Kapitel 3.2.4** zu 23.8.

auch im Resonanzfeldfall akzeptabel mit den experimentell bestimmten Werten überein. Die monoexponentielle Beschreibung der biexponentiellen Kurven führt zu einem langsameren simulierten Anstieg des ^3PDI zu frühen und einem steileren Anstieg zu späteren Zeiten. Da die gesamte Ausbeute des ^3PDI -Rekombinationsprodukts jedoch als Integration über den gesamten Zeitraum verstanden werden kann, gleichen sich die Fehler zu späten und frühen Zeiten gegenseitig aus.

Die Spinevolutionsratenkonstanten, die aus der Simulation erhalten wurden, sind in **Abbildung 64 B** dargestellt. Der generelle Verlauf ist bereits aus der Auswertung des Systems **TAA-OMe-PDI/PhCN** bekannt und zeigt somit eine stark gestiegene Spininterkonversion $S \leftrightarrow T_+$ im Resonanzfall auf. Aufgrund der inkorrekten Beschreibung des CSS-Verhaltens im Resonanzfeld fällt das Maximum der Ratenkonstante k_+ zu gering aus und ihr magnetfeldabhängiger Verlauf ist im Gegensatz zu dem PhCN-Fall abgeflacht. Die magnetfeldunabhängige Spininterkonversionsratenkonstante k_{ST_0} wurde auf $8.7\text{e}5 \text{ s}^{-1}$ bestimmt und ist somit etwas niedriger als in PhCN, da sie durch die gesteigerte Elektronenaustauschwechselwirkung in Toluol beeinflusst wird.

Wie in **Kapitel 1.1.2** beschrieben, sollte die gesteigerte Spinevolution bei sehr hohen Magnetfeldern über 1 T entweder auf eine gesteigerte Interkonversionsratenkonstante k_{ST_0} zwischen S und T_0 aufgrund des kohärenten Δg -Mechanismus oder des inkohärenten $g\alpha$ -Mechanismus, oder eine gesteigerte Interkonversionsratenkonstante k_{\pm} zwischen den äußeren und inneren Triplettzuständen durch den inkohärenten $g\alpha$ -Mechanismus zurückgeführt werden. Das MATLAB-Skript wurde daher um zwei magnetfeldunabhängige Faktoren x und y erweitert, die auf die entsprechenden Terme für k_{ST_0} (x) bzw. k_{\pm} (y) multipliziert wurden. Alle Felder wurden nun nach x und y optimiert, wobei die bereits bestimmten Fitparameter (k_s , k_T , k_1 , k_2 , k_0 , B_1 und B_2) festgehalten wurden. Es konnten keine Werte für y gefunden werden, die zu einer korrekten Beschreibung der Abklingkurven bei sehr hohen Feldern geführt haben. Da die Triplets beinahe instantan rekombinieren und somit keine merkliche Population aufbauen, hat die Spinevolution $T_0 \leftrightarrow T_+$, T_- allerdings auch keinerlei Einfluss auf die Lebenszeit des CSS im Bereich der meisten Felder. Der $g\alpha$ -Mechanismus ist daher als Erklärung für die Inversion des MFE unwahrscheinlich. Die Optimierung von k_{ST_0} führt dahingegen tatsächlich zu einer korrekten Beschreibung der Abklingkurven auch bei hohen Magnetfeldern (siehe **Abbildung 58 B**). **Abbildung 64 B** kann entnommen werden, dass bereits eine auf $1.1\text{e}6 \text{ s}^{-1}$ erhöhte Ratenkonstante k_{ST_0} genügt. Der kohärente Δg -Mechanismus mag daher tatsächlich für die beobachtete Inversion verantwortlich sein. Die starke Schwankung der angepassten k_{ST_0} -Ratenkonstanten im Resonanzbereich folgt aus der inkorrekten Beschreibung der kohärenten Prozesse durch die klassische Simulation. Die eingezeichneten freien k_{ST_0} -Ratenkonstanten um 2J sind daher ohne Aussagekraft und wurden nur vollständigkeithalber angefügt.

Die simulierten Subzustände bei einigen ausgewählten äußeren Magnetfeldern sind in **Abbildung 65** gegeben. Bei allen Feldern liegt der beobachtete CSS beinahe ausschließlich in seinem Singulett vor.

Lediglich im Resonanzfall tritt eine geringe Population des T_+ auf, da die Spinevolutionsratenkonstante der Größenordnung der Triplettrekombination nahekommt.

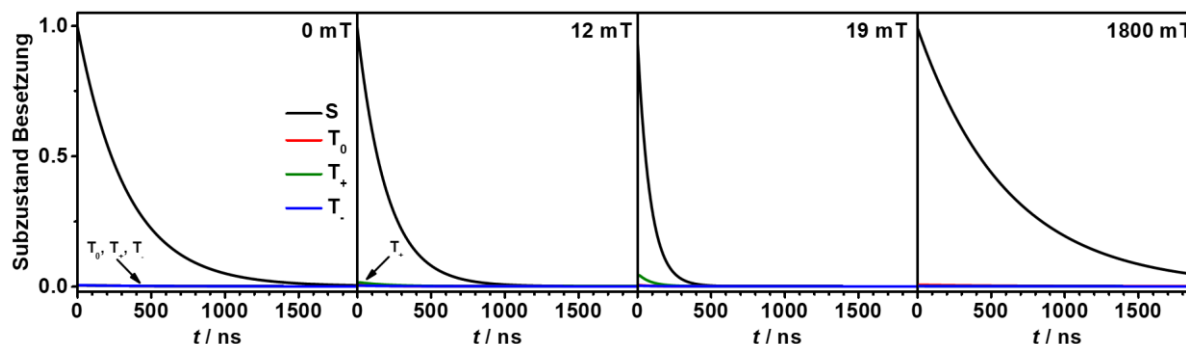


Abbildung 65: Simulierte Besetzung der Subzustände S , T_0 , T_+ und T_- bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA-OMe-PDI** in Toluol. Bei $B = 1800$ mT wurde die Simulation mit einem angepassten k_{ST_0} -Wert verwendet (siehe Text).

Die effektiven und simulierten Ratenkonstanten ergeben in Summe einen umfassenden Einblick in die Spinchemie des Systems **TAA-OMe-PDI**/Toluol im niedrigen und hohen Magnetfeldbereich. Das Verhalten im Feldbereich um das Resonanzfeld kann jedoch nicht auf klassische Weise beschrieben werden, sodass bisher keine Erklärung für das unerwartete biexponentielle Verhalten der Abklingkurven gegeben werden kann. Die Beschreibung muss daher durch eine quantendynamische Simulation erfolgen.

Zuvor soll jedoch auf die Spinchemie in **TAA-Ir-PDI** in PhCN eingegangen werden. Die ermittelten effektiven Ratenkonstanten sind in **Abbildung 66** gegeben. Während die Abklingkurven der niedrigen Magnetfelder bis 10 mT durch eine monoexponentielle Funktion beschrieben werden können, sind höhere Felder durch eine biexponentielle Rekombination des CSS geprägt. Die kleinere Ratenkonstante k_a fällt von $2.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ im Nullfeld um ca. $\frac{2}{3}$ auf $6.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei 400 mT ab und ist anschließend gesättigt. Der zu k_a gehörige Anteil A_a fällt dabei gleichermaßen von 1.0 auf 0.63 ab. Die größere Ratenkonstante k_b liegt um $4.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ im Hochfeld und schwankt bei höheren Werten im mittleren Feldbereich, da ihre zugehörige Amplitude dort noch recht gering ausfällt und erst zu hohen Feldern hin auf $A_b = 0.39$ ansteigt. Die Biexponentialität der Abklingkurven in hohen Magnetfeldern kann wieder eindeutig der *Zeeman*-Aufspaltung zugeschrieben werden, wodurch die Populationen der äußeren Triplettzustände eine ineffiziente Spininterkonversion in den ^1CSS erfahren und somit eine verlängerte Lebenszeit im Vergleich zu S und T_0 aufweisen.

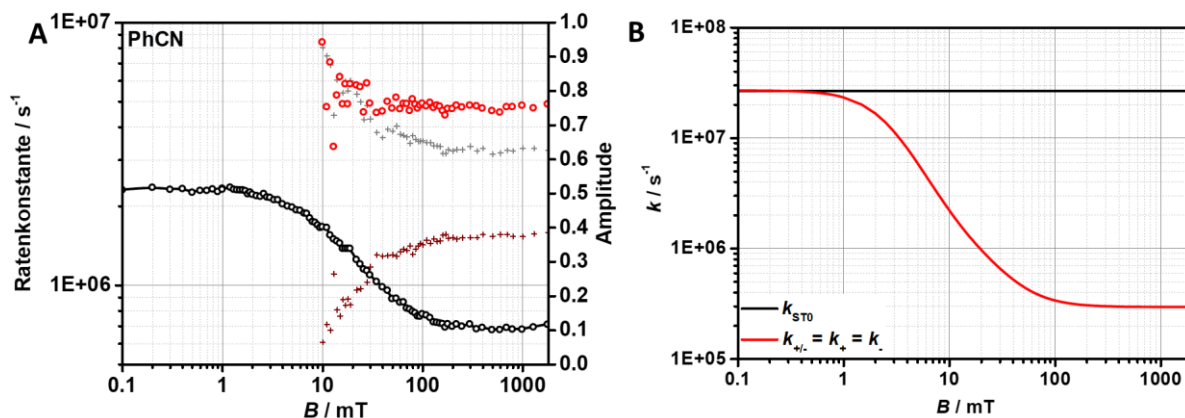


Abbildung 66: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Triade **TAA-Ir-PDI** in PhCN beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze und k_b : rote Kreise) und Amplituden (A_a : graue und A_b : bordeaux-rote Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zu Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text und **Tabelle 11** entnommen werden.

Aufgrund der vernachlässigbar geringen Elektronenaustauschwechselwirkung in **TAA-Ir-PDI/PhCN** vereinfachen sich die klassischen Ratenkonstanten, die den Spinflip beschreiben. Da nun für k_+ , k_- und k_{\pm} dasselbe effektive Feld B_{eff} wirkt, wird der magnetfeldabhängige Unterschied aufgehoben, sodass $k_+ = k_- = k_{\pm}$ gilt. Andererseits stellt das initiale Populationsverhältnis $p_s(0)$ nun eine unbekannte Größe dar, die in der Simulation ebenfalls optimiert werden muss. Ein erster Hinweis auf die Größe von p_s ergibt sich jedoch bereits aus der hohen Amplitude der langen Lebenszeit des direkten Fits, die den äußeren Triplettzuständen zugeordnet werden konnte. Der Wert von ca. 0.6 im Sättigungsbereich deutet auf eine hohe initiale Besetzung der Triplets hin, da nur geringe Mengen des T₊ und T₋ durch die Spinevolution besetzt werden können (vgl. **TAA-OMe-PDI/PhCN**: Hier wurden die äußeren Triplets im Hochfeld nur zu ca. 1 % besetzt). Für die von Klein et al.^[36] untersuchte Triade **TAA-Ir-NDI**, die zu der hier untersuchten Triade sehr ähnlich ist, wurde eine initiale Besetzung $p_s(0) = 0.25$, d.h. ein statistisches Spingleichgewicht, angenommen. Die hier vorgenommene Optimierung aller Parameter bestätigt auch für **TAA-Ir-PDI** die Annahme $p_s(0) = 0.25$, da sowohl kleinere als auch größere Werte zu einem teilweise deutlichen Abweichen von den experimentellen Abklingkurven führt.

Die simulierten Abklingkurven mit den Parametern $k_s = 9.5e6 \text{ s}^{-1}$, $k_T = 0$, $k_1 = 2.6e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4.5e5 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 2.9e5 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 2.5 \text{ mT}$, $B_2 = 25.4 \text{ mT}$ sind in **Abbildung 56** eingefügt und entsprechen den gemessenen Kurven nahezu perfekt. Die Triplett-Rekombinationsratenkonstante k_T wurde im Fit ebenfalls frei optimiert, wobei Werte zwischen $k_T = 0$ und $5e4 \text{ s}^{-1}$ zu identischen Abklingkurven führen, da die Triplettrekombination in allen Fällen vernachlässigbar klein bleibt. Die Simulation der Triplettanklingkurven erfordert jedoch deutlich höhere k_T -Raten, um eine resultierende ³PDI-Population wie in **Abbildung 57** zu beobachten. Eine Simulation mit gesteigerten k_T -Werten mit $k_s > k_T$, die zu einem kleinen Anteil an Triplettrekombination führen ohne die Lebenszeit des CSS deutlich zu verkürzen, wurde ebenfalls getestet, um die beobachtete ³PDI-Ausbeute von 2 % zu erklären. Durch

den erhöhten Triplettanteil im CSS Gemisch bei höheren Magnetfeldern (T_+ und T_-) führt die CR_T allerdings in jedem Fall zu erhöhten 3PDI -Ausbeuten im höheren Feldbereich. Da die simulierten Anklingkurven niedriger Felder zunächst durch den Verlust des GSB schneller ansteigen und nach abgeschlossener CR eine geringere Intensität als die Kurven hoher Felder aufweisen, ist ein Schnittpunkt dieser Kurven unvermeidbar, der in den experimentellen Daten nicht auftritt. Die 3PDI -Besetzung scheint daher nicht aus dem CSS zu resultieren.

Die simulierten Spininterkonversionsratenkonstanten sind in **Abbildung 66 B** gegeben. Mit $k_{ST_0} = 2.7e7 \text{ s}^{-1}$ liegt der für **TAA-Ir-PDI** bestimmte Wert sehr nahe an $4e7 \text{ s}^{-1}$, einem Wert der aus dem semi-klassischen Modell nach *Schulten et. al.*^[207-209] für **TAA-Ir-NDI** hergeleitet wurde.^[36] Zwar besitzt der hier verwendete PDI-Akzeptor vier zusätzliche Protonen (im Vergleich zu NDI), die einen Kernspin enthalten, aufgrund der Entfernung vom Radikalzentrum tragen diese jedoch nur schwach zur gesamten, effektiven Hyperfeinkopplung bei (vgl. **Abbildung A3**). Die magnetfeldabhängigen Spininterkonversionsratenkonstanten sinken von $2.7e7 \text{ s}^{-1}$ im Nullfeld auf $k_0 = 1.9e5 \text{ s}^{-1}$ im Hochfeld ab.

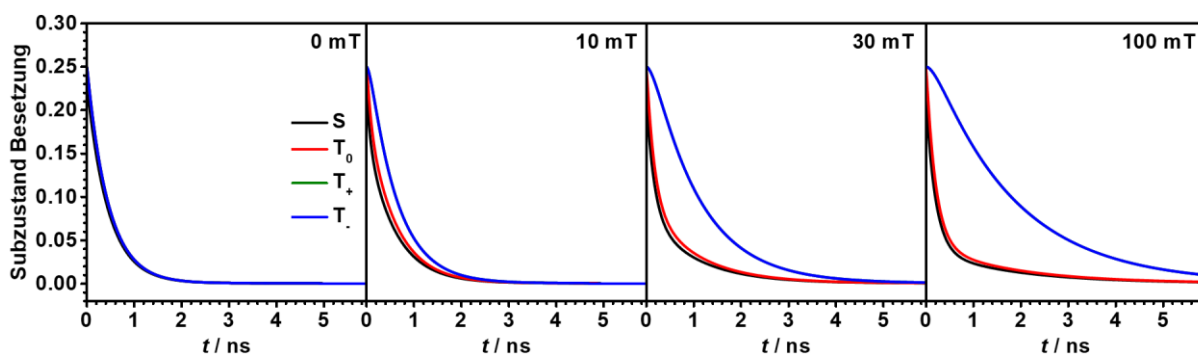


Abbildung 67: Simulierte Besetzung der Subzustände S , T_0 , T_+ und T_- bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA-Ir-PDI** in PhCN.

Zuletzt sind in **Abbildung 67** die simulierten Subzustandspopulationen bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern gegeben. Im Nullfeld bleibt aufgrund des effizienten Spinmischens, welches die Rate der Rekombination übertrifft ($k_{ST_0} > k_s$), die statistische Aufteilung der Spinzustände zu jeder Zeit erhalten. Es resultiert ein quasi-stationärer Zustand. Die resultierende, beobachtbare Abklingkurve ohne äußeres Magnetfeld verläuft daher monoexponentiell mit $k_a \approx \frac{1}{4}k_s$. Mit steigendem Feld und reduzierter Spininterkonversion der äußeren Triplettzustände steigt die Lebenszeit der identischen T_+ - und T_- -Population an. Die Populationen der S - und T_0 -Subzustände, die durch die hohe k_{ST_0} -Ratenkonstante durchgehend ähnlich hoch (quasi-stationär) ausfallen, zeigen einen zunehmend biexponentiellen Abfall auf. Im Hochfeldfall kann die Hälfte der initialen CSS-Besetzung, die in S und T_0 ausgebildet wurde, effizient rekombinieren. Die andere Hälfte der initialen Besetzung (T_+ und T_-) geht langsam in die entarteten S - und T_0 -Subzustände über und führt somit zu einer weiteren, längeren Lebenszeit dieser Besetzungen. Die Betrachtung der effektiven und klassische simulierten

Ratenkonstanten genügt daher auch in **TAA-Ir-PDI/PhCN**, um den MFE über den gesamten Magnetfeldbereich korrekt und detailliert zu beschreiben.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Parameter für die klassische Simulation des MFE.

		k_S	k_T	k_1	k_2	k_0	B_1	B_2	$p_S(0)$
		/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/mT	/mT	
TAA-OMe-PDI	Toluol	4.0e5	2.0e8	1.1e7	5.4e5	6.7e4	3.4	46.3	1.00
	PhCN	1.4e8	0	5.5e7	1.4e6	1.3e4	1.2	27.7	1.00
TAA-Ir-PDI	PhCN	9.5e6	0	2.6e7	4.5e5	2.9e5	2.5	25.4	0.25

3.4.3 Quantendynamische Kinetik

Die Auswertung der Spinchemie in **TAA-OMe-PDI** in Toluol wird durch eine Betrachtung der quantendynamischen Kinetik vervollständigt. Die entsprechenden Simulationen wurden von *Prof. Dr. U. E. Steiner* (Universität Konstanz) durch eine numerische Lösung der stochastischen *Liouville*-Gleichung durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise und des wissenschaftlichen Hintergrunds können der Literatur entnommen werden,^[37, 39, 45] wobei in dieser Arbeit nur die zusammengefassten Erkenntnisse vorgestellt werden. Es sei nur angemerkt, dass für die benötigten Hyperfeinkopplungskonstanten nur die Anteile des spintragenden Stickstoffs in TAA und der vier zentralen Protonen in dem PDI-Akzeptor in der Simulation berücksichtigt wurden, da die restlichen *hf*-Kopplungen im Vergleich sehr klein sind (vgl. **Abbildung A3**).

Die berechneten CSS-Abklingkurven (nicht dargestellt) stimmen mit den Gemessenen weitgehend überein, sodass auch der Feldbereich um 2J korrekt durch ein biexponentielles Abklingen beschrieben wird. Die beobachteten Kinetiken konnten jedoch bei keinem Feld ausschließlich durch die inkohärente Relaxation (getrieben durch den *ahf*-Mechanismus) beschrieben werden, wie in **Abbildung 68** dargestellt ist.

Die Differenz zwischen der effektiven Ratenkonstante (blau) und der Ratenkonstante, die aus der Relaxation herrührt (orange), beträgt im niedrigen Feldbereich 3.6e5 s⁻¹ und im hohen Feldbereich 1.5e5 s⁻¹ und muss auf eine signifikante Beteiligung des kohärenten *hfc*-Mechanismus zurückgeführt werden. Die Größe der Elektronenaustauschwechselwirkung scheint daher – entgegen der Vorhersage nach dem Schema aus **Abbildung 5, Kapitel 1.1.3** – nicht auszureichen um die kohärente Spinevolution bei Nullfeld und im Hochfeld komplett zu unterdrücken. Im Resonanzfeld dominiert der kohärente Anteil den MFE, jedoch zeigt auch der Relaxationsanteil eine magnetfeldabhängig gesteigerte Ratenkonstante, die mit knapp 5e6 s⁻¹ ebenso nicht vernachlässigt werden kann.

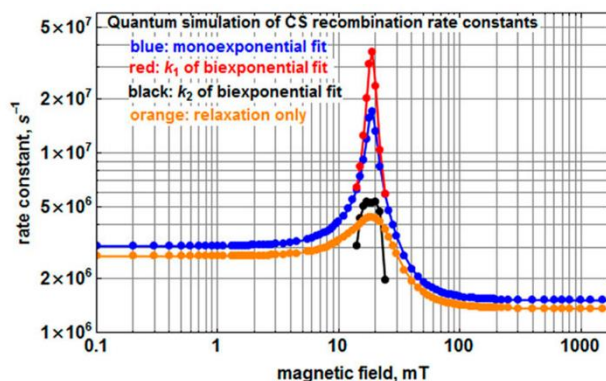


Abbildung 68: Effektive Ratenkonstanten der CSS-Rekombination erhalten aus dem Tailfit der quantendynamisch simulierten Abklingkurven: Eingezeichnet sind die Daten eines monoexponentiellen (blau) und biexponentiellen (rot und schwarz) Fits der vollständigen Abklingkurven und eines monoexponentiellen Fits der Abklingkurven, die auf den Relaxationsteil reduziert wurden (orange).⁵⁰

Miura/Wasiliewski et al.^[51] konnten aufzeigen, dass eine Modulation der Austauschwechselwirkung J durch intramolekulare Verzerrungen (z.B. Der Drehung um die C-C-Dreifachbindung in dem hier untersuchten Fall) zu einer Singulett/Triplett-Dephasierung führen kann, die in der hier angestrebten quantendynamischen Simulation ebenfalls durch eine magnetfeldunabhängige Ratenkonstante k_d berücksichtigt werden musste. In Summe kann geschlossen werden, dass eine Kombination aus S/T-Dephasierung und hfc -Mechanismus auch bei der vergleichsweise großen Austauschwechselwirkung von $2J = 19$ mT zu einer effizienten Populationsrelaxation bei allen Feldern führt.

Wie kann also die Biexponentialität des CSS-Abklingen im Resonanzfall erklärt werden? In **Abbildung 69** sind die quantendynamischen Subzustandspopulationen bei $B = 19$ mT dargestellt. Im Verlauf der einzelnen Graphen sind die Triplett-Rekombinationsratenkonstante k_T , S/T-Dephasierungsratenkonstante k_d und Relaxation aufgrund des ahf -Mechanismus Δa variiert, um die verschiedenen Einflüsse der einzelnen Parameter aufzeigen zu können.

⁵⁰ Übernommen mit Genehmigung von:

[206] D. Mims, A. Schmiedel, M. Holzapfel, N. N. Lukzen, C. Lambert, U. E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 244308.

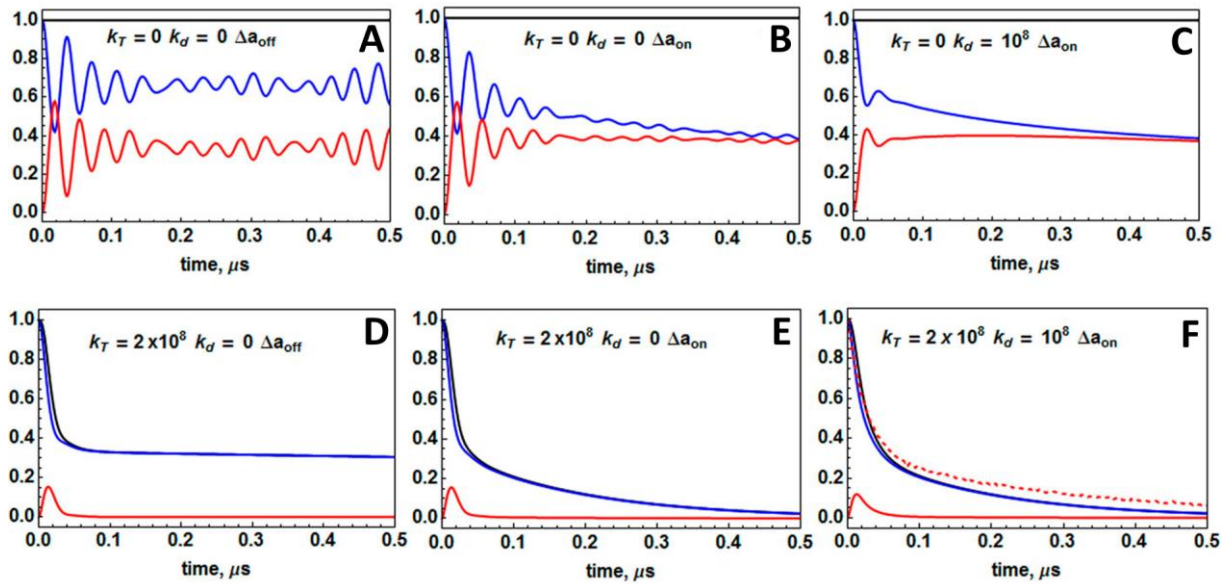


Abbildung 69: Quantendynamisch simulierte Populationen des S (blau), T_+ (rot) und gesamten CSS (schwarz) in TAA-OME-PDI in Toluol bei $B = 2J = 19$ mT. Obere Reihe mit ausgesetzter Rekombination, untere Reihe mit $k_T = 2e8 \text{ s}^{-1}$: **A + D** S/T-Dephasierung und Relaxation sind auf Null gesetzt. **B + E** mit Relaxation. **C + F** mit Relaxation und Dephasierung.⁵¹

Werden alle Parameter Null gesetzt (**Abbildung 69 A**) ist lediglich die freie Oszillation, hervorgerufen durch die isotrope hfc zu beobachten. Die Oszillationsfrequenz wird entsprechend durch die beteiligten Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt. Wird die Triplettrekombination auf ihren tatsächlichen Wert von $k_T = 2e8 \text{ s}^{-1}$ gesetzt (**Abbildung 69 D**) können die Oszillationen durch die stark verkürzte Lebenszeit des CSS nicht mehr beobachtet werden. Die Population des S geht jedoch nicht auf Null zurück, wie im klassischen Bild zu erwarten wäre, sondern bleibt unverändert bei einer Besetzung von ca. $\frac{1}{3}$ „hängen“. In der quantenmechanischen Beschreibung müssen die vier Subzustände (S, T_0 , T_+ und T_-) noch weiter unterteilt in Ihre Hyperfeinzustände betrachtet werden. Es stellt sich heraus, dass entsprechend ca. $\frac{1}{3}$ der Hyperfeinzustände des S nicht mit dem T_+ koppeln und somit über den hfc -Mechanismus keine effiziente Spinevolution erfahren. Erst durch die Beteiligung der Relaxationsprozesse (**Abbildung 69 B** und **E**) kann auch die festsitzende ^1CSS Population langsam in den Triplett übergehen und anschließend rekombinieren.

In **Abbildung 69 C** und **F** wird zuletzt noch ein Einblick auf den Einfluss der Dephasierungsratekonstante k_d gegeben. Die Oszillationen werden durch einen Wert von $k_d = 1e8 \text{ s}^{-1}$ gedämpft, sodass nur noch eine Oszillationsperiode (**Abbildung 69 C**) zu beobachten ist. Die Lebenszeit der schnellen Komponente steigt zudem im Vergleich zwischen **Abbildung 69 E** und **F** leicht an.

⁵¹ Übernommen mit Genehmigung von:
[206] *ibid.*

Die Biexponentialität der Abklingkurven um $B = 2J$ kann daher durch einen Teil der Hyperfeinzustände des S erklärt werden, der durch den schnellen, kohärenten hfc in den T übergeht und einen zweiten Teil, der diesen Weg über die langsamere ahf -Relaxation gehen muss.

3.4.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die Spinchemie der Systeme **TAA-OMe-PDI**/PhCN und **TAA-Ir-PDI**/PhCN konnte durch die Betrachtung des direkten Fits der magnetfeldabhängigen Abklingkurven und der Simulation der Spininterkonversionsratenkonstanten im Detail beschrieben werden. Für eine vollständige Beschreibung des Systems **TAA-OMe-PDI**/Toluol musste zudem eine quantendynamische Simulation durchgeführt werden. Alle drei Systeme stellen interessante paradigmatische Fälle dar, die sich durch Unterschiede in den ratenbestimmenden Prozessen oder initialen Spinpopulation unterscheiden. Der MFE in **TAA-OMe-PDI**/PhCN ist von einem dominanten k_S geprägt, das zu einer schnellen Rekombination beinahe des gesamten CSS führt. In Toluol ist dahingegen k_T dominant, sodass die der Rekombination vorgelagerte Spinevolution die Lebenszeit des CSS bestimmt. In beiden Fällen konnte eine Beschleunigung der Spinevolution im Bereich eines $2J$ -Resonanzfeldes beobachtet werden.

Für **TAA-Ir-PDI**/PhCN können die Subzustände in zwei quasi-stationäre Gruppen (S, T_0 und T_+ , T-) eingeteilt werden, die zu Beginn in einem 1 : 1 Verhältnis besetzt sind. In einem höheren magnetischen Feld werden diese energetisch getrennt, wodurch beide Gruppen ein unterschiedliches Schicksal erfahren.

Durch die vernachlässigbar geringe Elektronenaustauschwechselwirkung in **TAA-Ir-PDI**/PhCN ist der magnetfeldunabhängige Spinflip $S \leftrightarrow T_0$ mit $k_{ST_0} = 2.7e7 \text{ s}^{-1}$ sehr schnell und fällt mit steigendem $2J$ über **TAA-OMe-PDI**/PhCN mit $k_{ST_0} = 1.8e6 \text{ s}^{-1}$ ($2J = 11.5 \text{ mT}$) zu **TAA-OMe-PDI**/Toluol hin auf $k_{ST_0} = 8.7e5 \text{ s}^{-1}$ ($2J = 19 \text{ mT}$) ab.

Besonders für **TAA-OMe-PDI**/Toluol konnte ein unerwartetes und interessantes Verhalten des MFE im Bereich der Resonanz festgestellt werden. Auf der einen Seite fällt die Intensität des Resonanzeffekts extrem stark aus, was durch die zugrundeliegende Spinchemie mit einer Besetzung des CSS im Singulett, Rekombination beinahe ausschließlich über die Triplets und eine im Vergleich zu der Rekombination langsame Spininterkonversion im Null- und Hochfeld erklärt werden konnte. Auf der anderen Seite zeigte eine quantendynamische Simulation, dass nur ca. $\frac{2}{3}$ der ^1CSS -Population im Resonanzfeld mit dem T_+ koppeln und somit die beschleunigte Spininterkonversion aufgrund des hfc -Mechanismus erfahren. Das fehlende Drittel muss daher über inkohärente Relaxationsprozesse übergehen.

Um eine korrekte Beschreibung innerhalb des quantenmechanischen Ansatzes zu ermöglichen musste eine S/T-Dephasierungsrate eingeführt werden, die auf die Modulation der Austauschwechselwirkung

durch intramolekulare Rotation der einzelnen Bausteine zurückgeführt werden kann. Um den genauen Einfluss der Rotationsfreiheitsgrade auf den MFE untersuchen zu können wurden folglich zwei weitere D-A-Verbindungen entworfen, die in **Kapitel 5** vorgestellt werden.

Ebenfalls für **TAA-OMe-PDI**/Toluol konnte eine einsetzende Inversion des MFE bei sehr hohen Feldern beobachtet werden, die auf eine gesteigerte ZQC ($S \leftrightarrow T_0$) zurückgeführt werden kann. Der experimentell bestimmte Unterschied der g -Werte des Donors und Akzeptors scheint jedoch zunächst zu gering auszufallen, um die Intensität des beobachteten Effekts der Inversion über den Δg -Mechanismus korrekt zu beschreiben. Möglicherweise können lokale molekulare Vibrationen oder Rotationen die SOC im RP modulieren.^[36, 210] Das Einführen schwerer Atome erhöht ebenfalls die SOC, sodass ihr Einfluss auf die Inversion des MFE experimentell untersucht werden kann. Zu diesem Zweck wurden zwei Protonen durch Bromatome am PDI-Akzeptor substituiert, wodurch die Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** und Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** erhalten wurden. Die Ergebnisse der spinchemischen Untersuchungen beider D-A-Verbindungen sind im folgenden **Kapitel 4** dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion B: TAA-OMe-PDI'X₂ und TAA-Ir-PDI'Br₂⁵²

4.1 Synthese

Der Aufbau der substituierten Dyaden und Triaden der Form **TAA-OMe-PDI'X₂** (X = Br, F, CN) und **TAA-Ir-PDI'Br₂** folgt dem allgemeinen Bausteinprinzip, das bereits in **Kapitel 3.1** vorgestellt wurde. Donor- und Brückenbausteine wurden hierbei unverändert übernommen (**Abbildung 70**).

Als Akzeptor wurde zunächst ein zweifach *bay*-bromiertes PDI eingesetzt, das im Folgenden vielfältig substituiert werden kann und somit eine einfache Route zu einer Vielzahl unterschiedlicher Akzeptoren eröffnet. Neben der Substitution durch weitere Halogene, Chalkogene oder Pseudohalogene sind auch C-C-Kupplungsreaktionen, wie die *Sonogashira*-, *Stille*- oder *Suzuki*-Reaktion, in der Literatur bekannt. Durch die geeignete Wahl der Substituenten können die elektronischen Eigenschaften (inklusive Hyperfeinstruktur und SOC) und somit die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften des Akzeptors maßgeschneidert werden, da Substituenten in der *bay*-Position eine starke elektronische Kopplung mit dem PDI-Kern aufweisen (vgl. **Kapitel 1.2.1**).^[76-77, 101, 211-217] Da das vierfach *bay*-bromierte PDI einen deutlich verdrehten PDI-Kern und eine verringerte Stabilität gegenüber dem zweifach bromierten PDI aufweist, wurde auf die ansonsten vorteilhafte Tetra-Substitution verzichtet.^[71] So ist anzunehmen, dass der SOC-Effekt vierer Bromidgruppen jenen zweier übertrifft.^[184] Zudem existieren keine Regioisomere (vgl. **Kapitel 1.2.1**) in dem symmetrisch substituierten Tetrabrom-PDI.

Alle finalen Stufen wurden unter Lichtausschluss aufgearbeitet und gelagert, um Zersetzung durch Photobleichen des Farbstoffes^[145] zu vermeiden.

⁵² Folgende Arbeit hat zu diesem Kapitel beigetragen: *Synthese und Charakterisierung einer Donor-Photosensibilisator-Akzeptor-Verbindung mit substituiertem Perylendiimid zur Untersuchung von magnetfeldabhängigen Effekten*, Paul Mentzel, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.

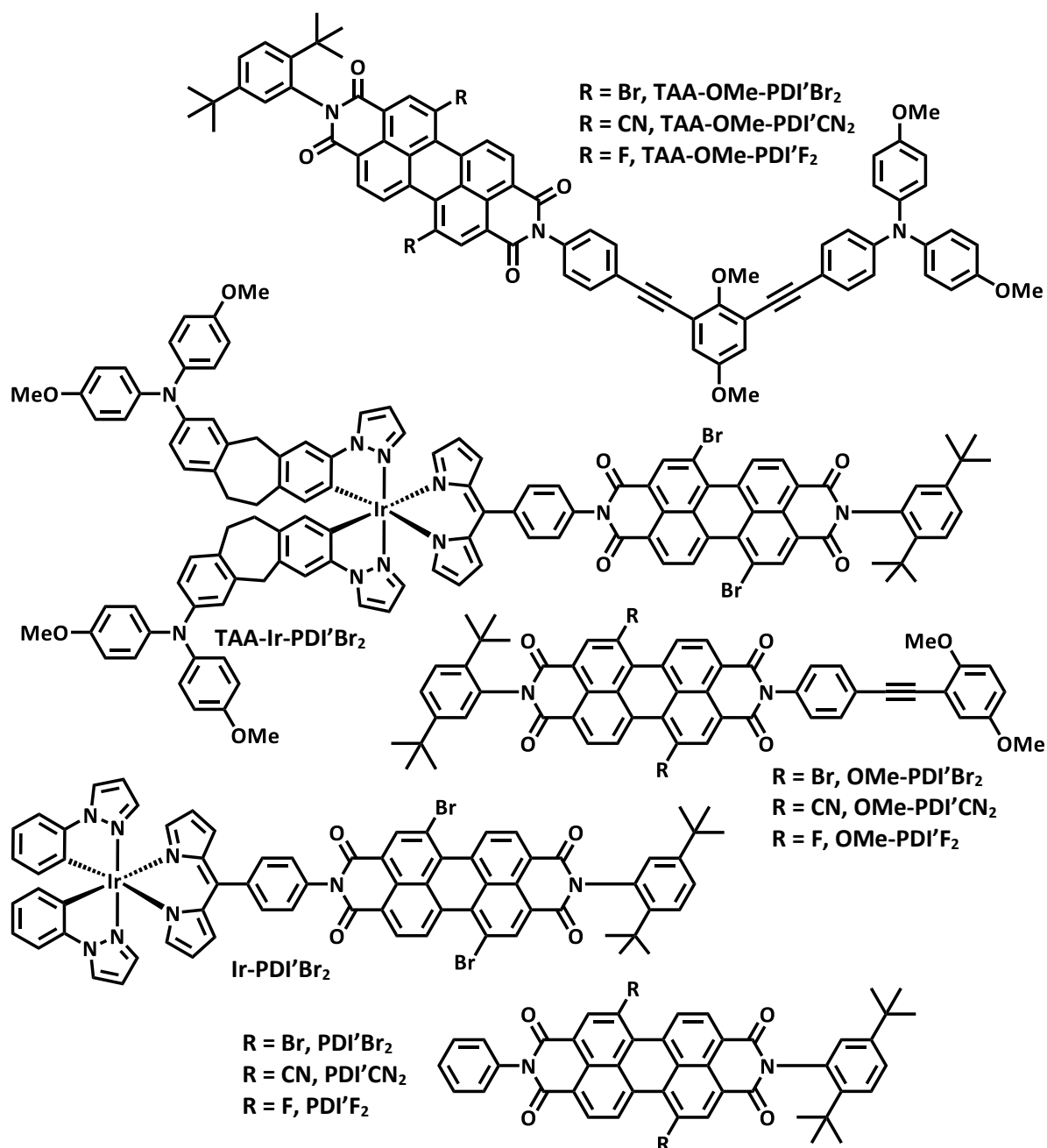


Abbildung 70: Übersicht der substituierten TAA-B/P-PDI'X₂ Verbindungen inklusive Referenzen.

4.1.1 Synthese der Dyade TAA-OMe-PDI'Br₂ und der Referenzen OMe-PDI'Br₂ und PDI'Br₂

Aufgrund der Bromsubstituenten am PDI-Akzeptor ist die Darstellung der gewünschten Dyade über eine *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung im letzten Schritt problematisch, da es zu einer Kupplung zwischen Brücke und PDI-Kern kommen kann.^[218] Daher wurde die synthetische Abfolge dahin gehend geändert, dass die C-C-Kupplungen bereits vor der Bindung des Akzeptors erfolgten. Der letzte Schritt war somit die Imidisierungs-Reaktion, die erst das finale PDI aufbaut.

Synthese der substituierten Akzeptorbausteine und der Referenz PDI'Br₂

Die Synthese des zweifach bromierten Akzeptorbausteins erfolgte nach der Route von *Jager et al.*,^[101] die einen systematischen Weg zur Darstellung von regioisomer-reinen, asymmetrischen 1,7-Dibrom-Perylendiimiden beschrieben haben (**Abbildung 71**). Diese Route basiert ebenfalls auf der vierfachen Veresterung des **PTCDA** und der folglich Verseifung zweier Ester auf nur einer Seite des Perylens (vgl. **Kapitel 3.1.1**), wobei zuerst die zweifache Bromierung des PDI in *bay*-Position erfolgt. Die Auftrennung der so gewonnenen 1,6- und 1,7- Regioisomere ist notwendig, da sie sich in ihren photophysikalischen Eigenschaften teilweise stark unterscheiden (vgl. **Kapitel 1.2.1**).^[76-77, 98, 100-104] Durch diese Methode ist somit die unkomplizierte Synthese des gewünschten Akzeptorbausteins im Multigramm Maßstab möglich.^[101]

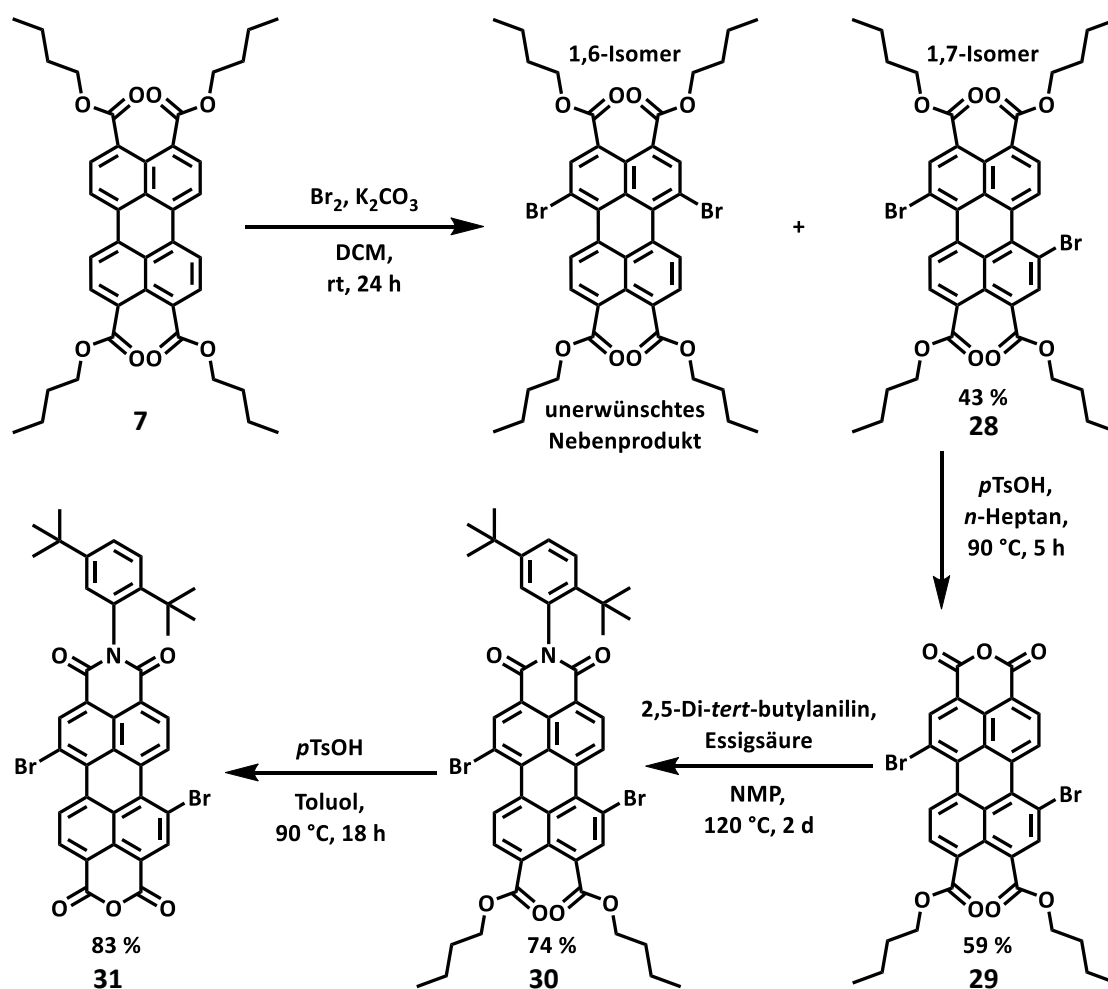


Abbildung 71: Synthese des 1,7-Dibrom-Perylen-monoanhydrid-Monoimid **31**.

Die Synthese des Perylen-3,4,9,10-tetracarboxy-tetrabutylesters (**7**) ist bereits in **Kapitel 3.1.1** beschrieben. Die folgende Bromierung gelang mittels elementarem Brom in DCM bei Zimmertemperatur, wobei eine Mischung der 1,6- und 1,7-Dibrom-Isomere in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Das gewünschte 1,7-Produkt entstand hierbei im Verhältnis von ca. 5 : 1 im

Vergleich zu dem unerwünschten Isomer, wobei der Nachweis über Hochfeld ¹H-NMR-Spektroskopie⁵³ möglich ist.^[80] Die Trennung dieser Isomere erfolgte durch vielfache Umkristallisation (mindestens drei Zyklen) aus einer DCM/Acetonitril-Mischung über den Lauf mehrerer Wochen, bis das unerwünschte Isomer nicht mehr mittels NMR-Spektroskopie nachweisbar war. So konnte eine Ausbeute von 43 % des reinen 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarboxy-tetrabutylester (**28**) erhalten werden. Die folgende gezielte Abspaltung zweier Butylester erfolgte wiederum auf dem Prinzip der geringeren Löslichkeit des 1,7-Dibrom-9,10-(dicarboxy-dibutylester)-perylene-3,4-anhydrid (**29**) gegenüber dem eingesetzten Edukt. In dieser durch *p*-Toluolsulfonsäure ausgelösten Verseifungsreaktion wurde reines *n*-Heptan als Lösungsmittel eingesetzt, da bromierte Perylenderivate deutlich besser löslich sind als ihre unsubstituierten Gegenstücke aus **Kapitel 3.1.1**. Das ausgefallene Produkt konnte so abgesaugt und mehrfach mit MeOH und DCM gewaschen werden, um die gewünschte Verbindung **29** in minderer Reinheit zu erhalten. Eine säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Chloroform) konnte die Reinheit deutlich verbessern, sodass eine Ausbeute von 59 % des reinen Produkts erhalten wurde.⁵⁴ Die anschließende Kondensation mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin war nicht nach **GP I** möglich, da es hier zu einer Substitution der Bromid-Gruppen durch das freie Amin kam. Stattdessen wurde weiterhin auf die Methode von *Jager et al.*^[101] zurückgegriffen. Die Kondensationsreaktion des Perylen-monoanhydrids **29** mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin zu dem Perylen-monoimid **30** erfolgte somit in NMP unter Essigsäure-Katalyse bei einer Temperatur von 120 °C in einer Ausbeute von 74 %. Bereits leicht erhöhte Temperaturen führten zu der Substitution der Bromid-Gruppen und somit einer deutlich verringerten Ausbeute. Die anschließende Verseifung der restlichen Butylester durch einen Überschuss *p*-Toluolsulfonsäure ergab das gewünschte *N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,7-dibrom-3,4-perylenimid-anhydrid **31** in 83 % Ausbeute.

Die in **Abbildung 72** dargestellte Kondensation der Verbindung **31** mit Anilin in NMP/Essigsäure bei 80 °C lieferte die bromierte PDI-Referenz **PDI'Br₂** in 94 % Ausbeute. Temperaturen von 120 °C oder höher lieferten fast ausschließlich *bay*-Stickstoffsubstituierte PDIs, die gut an ihrer grünen Verfärbung zu erkennen waren.

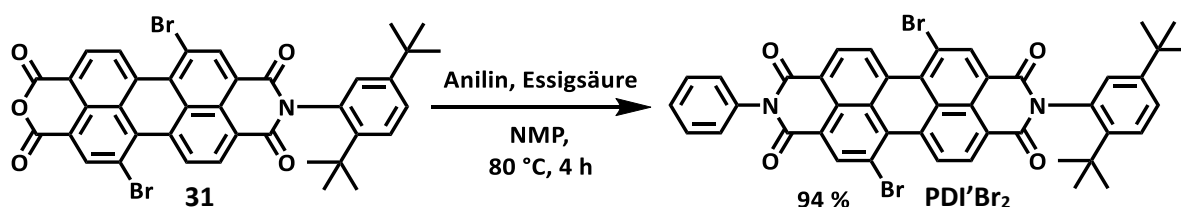


Abbildung 72: Synthese der Referenz **PDI'Br₂**.

⁵³ Im Falle des Tetracarbonsäurebutylesters ist mindestens ein 400 MHz Spektrometer, im Falle der meisten Br₂-PDIs ein 500 MHz Spektrometer notwendig.

⁵⁴ Zudem kann ein Anteil des nicht umgesetzten bromierten Tetracarbonsäurebutylesters **28** wiedergewonnen werden.

Synthese der Dyade TAA-OMe-PDI'Br₂ und Referenz OMe-PDI'Br₂

Die Darstellung sowohl der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** als auch der Referenz **OMe-PDI'Br₂** erforderte zunächst die *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung einer 4-Ethynylanilin-Einheit an die bereits in **Kapitel 3.1.1** vorgestellten Brückenbausteine nach **GP II (Abbildung 73)**.

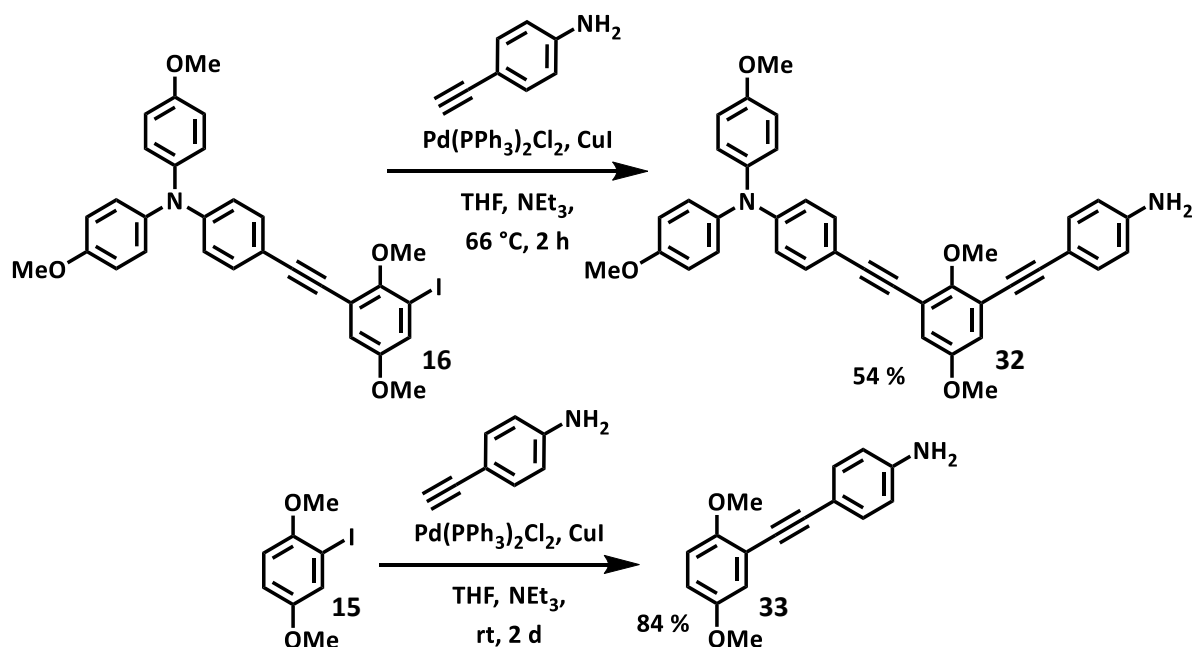


Abbildung 73: *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung von 4-Ethynylanilin an die Brückenbausteine **16** und **15**.

Die entsprechenden Produkte **32** aus **16** und **33** aus **15** konnten so in Ausbeuten von 54 % und 84 % erhalten werden.

Schlussendlich konnte nun die finale Kondensation mit dem Akzeptorbaustein **31** in NMP unter Essigsäure-Katalyse bei 80°C durchgeführt werden (**Abbildung 74**). Die entsprechenden Reaktionskontrollen mittels Dünnschichtchromatographie (DC) zeigten jedoch den kompletten Verbrauch des jeweiligen Amins, auch wenn dieses im 1,5-fachen Überschuss eingesetzt wurde und somit den Verbleib des nicht umgesetzten Anhydrids. Auch wenn kein *bay*-Stickstoff-substituiertes PDI beobachtet werden konnte, führte der Einsatz von größeren Mengen Amin nicht zu verbesserten Ausbeuten, sodass beide Edukte jeweils in einem ungefähren Verhältnis von 1 : 1 eingesetzt wurden. Zum Teil konnten auch nach 3 d Reaktionszeit beide Reaktanden nachgewiesen werden, wobei auch hier eine Verlängerung der Zeit nur zu geringeren Ausbeuten führte. Die erzielten Ausbeuten fielen daher mit immerhin 54 % für die Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** und nur 26 % der Referenz **OMe-PDI'Br₂** eher niedrig aus. Dennoch konnten beide Verbindungen in ausreichender Menge gewonnen werden, da die Synthese der einzelnen Bausteine in großen Mengen möglich war.

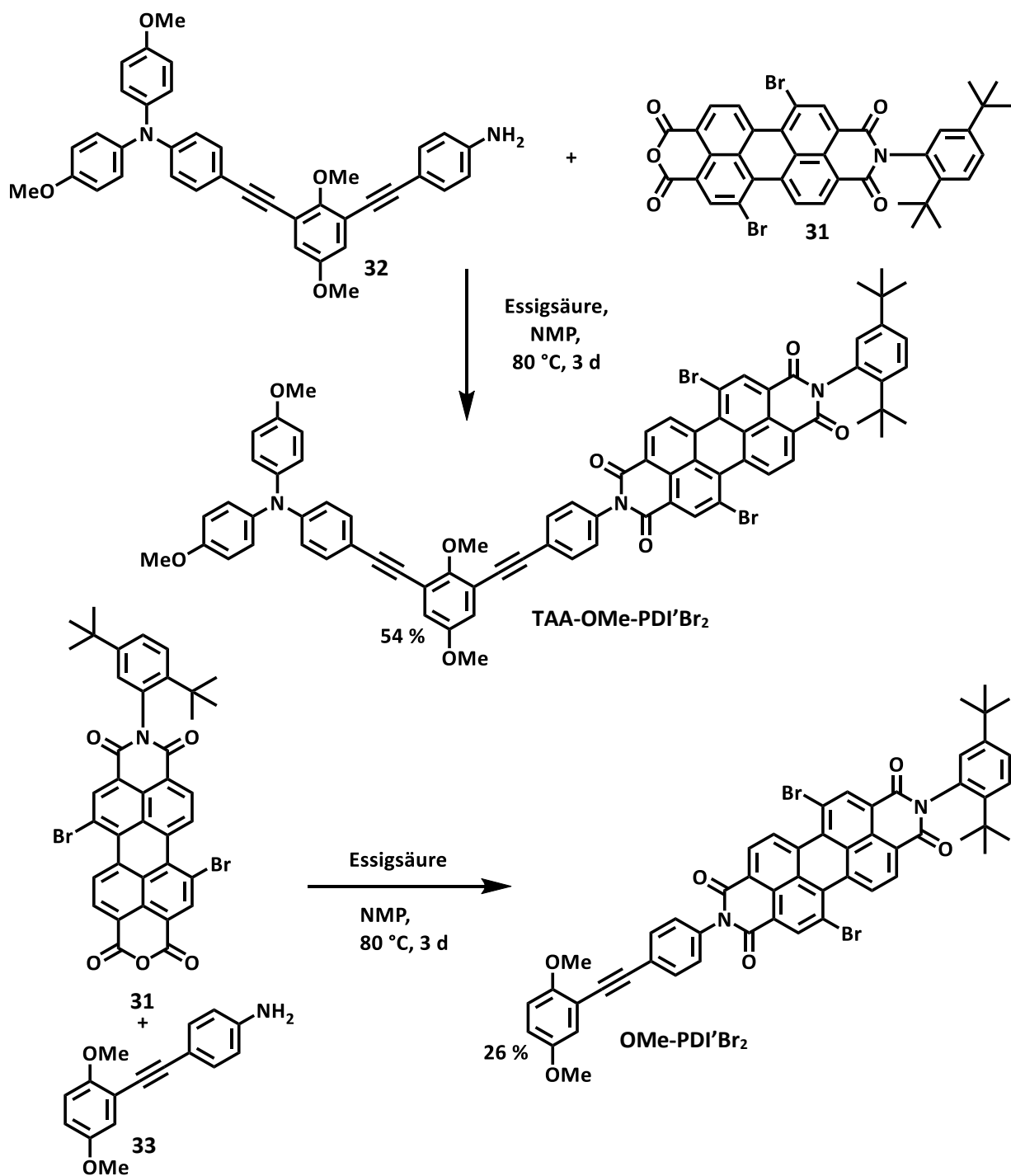


Abbildung 74: Darstellung der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** und der Referenz **OMe-PDI'Br₂** durch Kondensation des entsprechenden (Donor-)Brückenbausteins mit dem Anhydrid **31**.

4.1.2 Synthese der Dyaden TAA-OMe-PDI'CN₂, TAA-OMe-PDI'F₂ und der zugehörigen

Referenzen

Die Substitution der Bromatome konnte bereits auf der Stufe des Perylen-monoanhydrid-monoimids **30** in guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden. Die finale Imidisierung nach Abspaltung

der Butylester ergab die gewünschten Dyaden jedoch nur in Spuren (nicht dargestellt). Daher wurde die Substitution an der kompletten Dyade bzw. Referenz durchgeführt.

Im Falle der Fluorierung wurde dies nach dem Protokoll von Würthner und Könemann et al.^[211] oder Hudhomme et al.^[213] durchgeführt (**Abbildung 75**). In ersterem Fall wurden die Referenzen **OMe-PDI'Br₂** und **PDI'Br₂** mit KF und 18-K-6 in trockenem Sulfolan bei 140/ 160 °C umgesetzt. Die geringe Ausbeute an **OMe-PDI'F₂** von nur 12 % liegt neben den generell eher mittelmäßigen Ausbeuten einer solchen Substitution (Lit.^[211]: 5 – 63 %) auch an der komplexen Aufreinigung aus Säulenchromatographie, präparativer DC, Gelpermeations-Chromatographie (GPC) und Fällung.

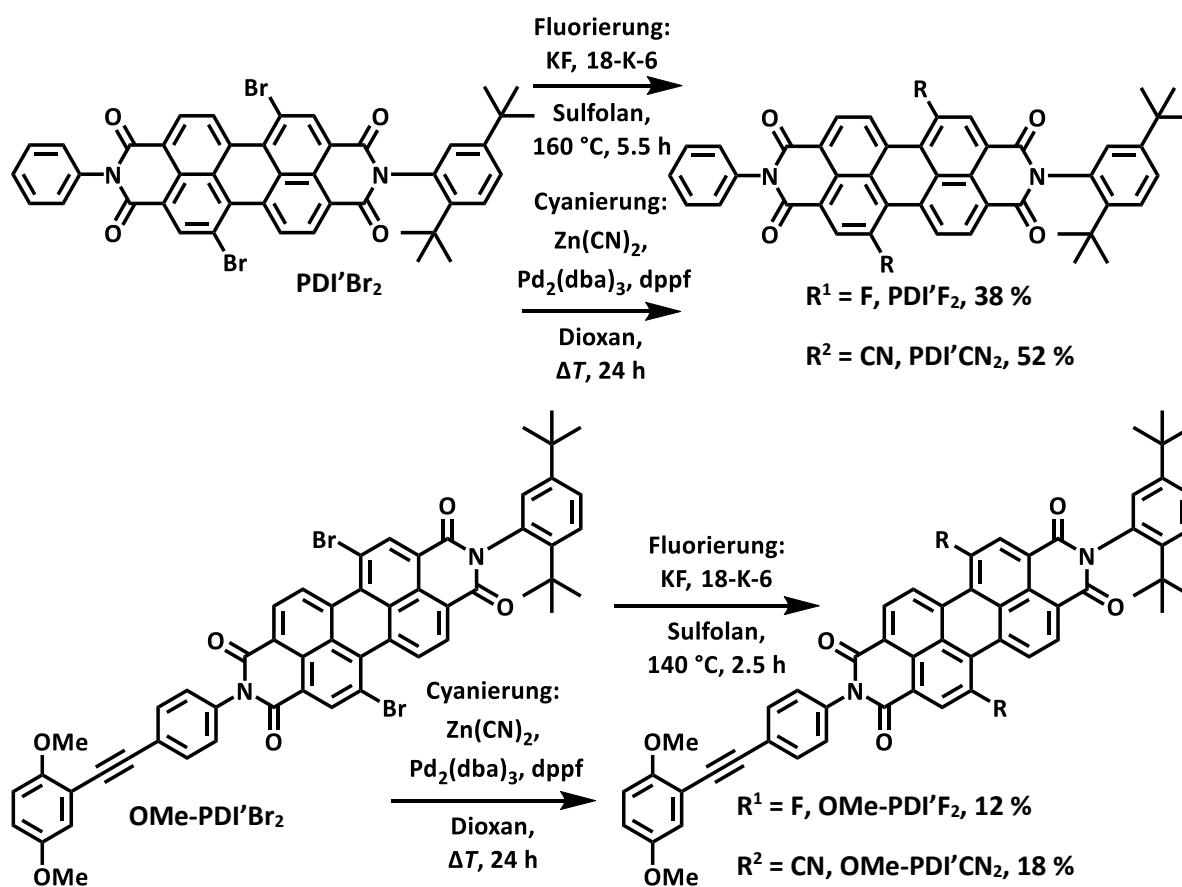


Abbildung 75: Fluorierung und Cyanierung zur Darstellung der Verbindungen **OMe-PDI'F₂**, **OMe-PDI'CN₂**, **PDI'F₂** und **PDI'CN₂**.

Die Ausbeute der Referenz **PDI'F₂** fiel mit 38 % etwas besser aus, da auch die Aufreinigung einfacher gelang. Im Falle der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** wurden nach dieser Vorschrift jedoch nur Zersetzungsprodukte beobachtet. Vermutlich ist das Triarylamin unter den angewendeten Bedingungen nicht ausreichend stabil; jedoch fand bei geringerer Temperatur keine Umsetzung statt, sodass auf die Methode von Hudhomme et al. gewechselt wurde, die bereits bei 100 °C eine Umsetzung zeigte. Hierfür wurde **TAA-OMe-PDI'Br₂** mit KF in DMF umgesetzt, um **TAA-OMe-PDI'F₂** in einer Ausbeute von 42 % bei vergleichsweise unkomplizierter Aufreinigung zu erhalten.

Alternativ erfolgte die Substitution durch eine Cyano-Gruppe nach der Vorschrift von *Wasielwski et al.*^[92] durch Umsetzung mit Zn(CN)₂ und dem Katalysatorsystem Pd₂(dba)₃/dppf in refluxierendem Dioxan. So konnten PDI'CN₂ in 52 % aus PDI'Br₂, OMe-PDI'CN₂ in 18 % aus OMe-PDI'Br₂ und TAA-OME-PDI'CN₂ in 37 % Ausbeute aus TAA-OME-PDI'Br₂ gewonnen werden (**Abbildung 76**). Die niedrigen Ausbeuten v.a. der Referenz OMe-PDI'CN₂ aber auch der Dyade TAA-OME-PDI'CN₂ lassen sich wiederum teilweise durch die komplizierte Aufreinigung aus Säulenchromatographie, präparativer DC, GPC und Fällung erklären.

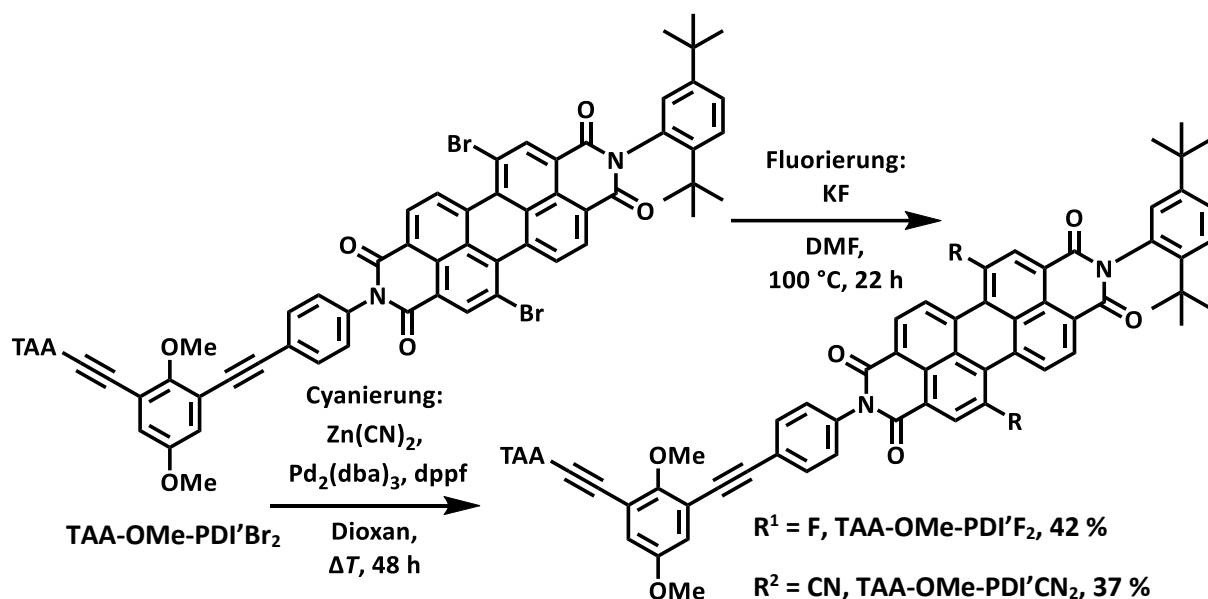


Abbildung 76: Fluorierung und Cyanierung zur Darstellung der Dyaden TAA-OME-PDI'F₂ und TAA-OME-PDI'CN₂.

4.1.3 Synthese der Triade TAA-Ir-PDI'Br₂ und der Referenz Ir-PDI'Br₂

Auch im Sinne der Darstellung der anorganischen Triade und Referenzen mit substituiertem Akzeptor wurde die Reihenfolge so verändert, dass die Imidisierung die letzte Stufe darstellt, da die Kondensation des bromierten Perylen-monoanhydrids **31** mit dem 5-(4-Aminophenyl)dipyrromethan **23** nicht gelang. Die Ursache mag in der geringen Stabilität des Dipyrromethans liegen (vgl. **Kapitel 3.1.2**). So musste zunächst ein Iridium-Komplex mit freier Aminogruppe am Hilfsliganden hergestellt werden.

Ausgehend von den zweikernigen Iridium-Komplexen **25** und **26** sowie dem Hilfsliganden 5-(4-Nitrophenyl)dipyrromethan **22** konnten die neutralen, nitrosubstituierten Komplexe **34** und **35** in 73 % und 85 % Ausbeute nach **GP VI** aufgebaut werden (**Abbildung 77**).

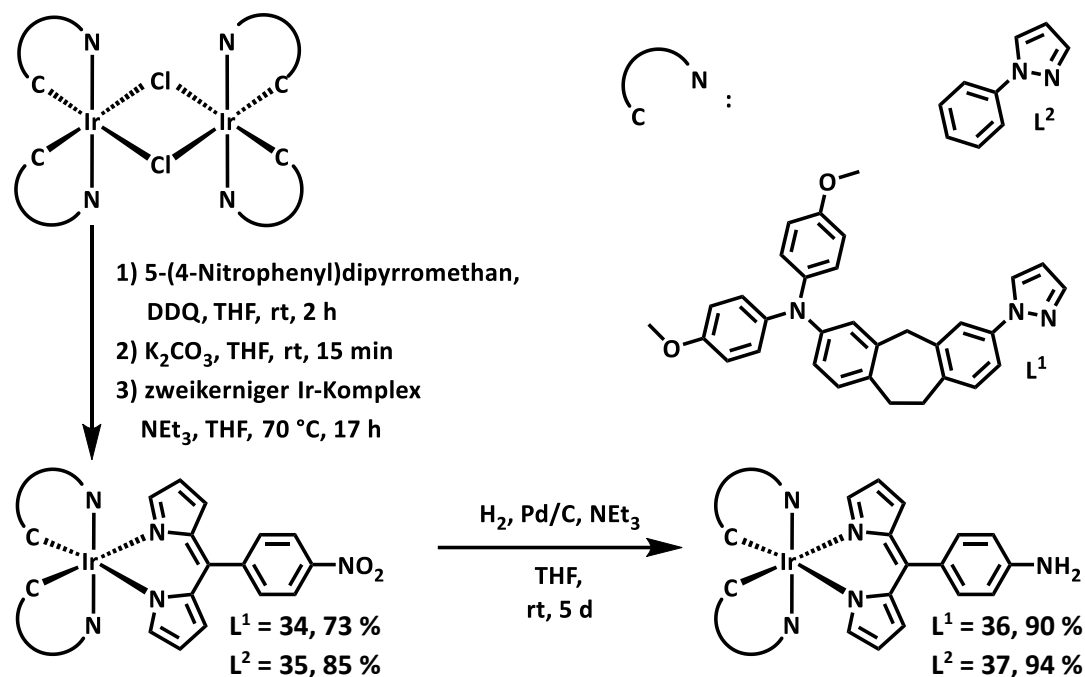


Abbildung 77: Darstellung der amino-substituierten Iridium-Komplexe.

Die folgende Reduktion der Nitrogruppen in Anlehnung an *Dolphin* et al.^[219] gelang mittels Wasserstoffs an Palladium auf Aktivkohle in THF bei Zimmertemperatur. Die entsprechenden Produkte **36** und **37** wurden so in sehr hohen Ausbeuten > 90 % erhalten, wobei auf eine Aufreinigung verzichtet wurde, da die Amino-substituierten Komplexe bereits in hoher Reinheit erhalten wurden und auf Kieselgel zur Zersetzung neigten.

Die gewünschte Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** konnte im Folgenden durch Kondensationsreaktion des amino-substituierten Iridium-Komplexes **36** mit dem bromierten Akzeptor-Anhydrid **31** in NMP/Essigsäure bei 80 °C in einer Ausbeute von 77 % erhalten werden (**Abbildung 78**). Zur Synthese der Referenz **Ir-PDI'Br₂** wurde eine Methode nach *Wasielowski* et al.^[220] gewählt, bei der die Kondensation des entsprechenden Iridium-Komplexes **37** mit **31** in einer Mischung aus Toluol und Imidazol unter Reflux das gewünschte Produkt in 72 % Ausbeute lieferte.⁵⁵ Während die Referenz nur einen Signalsatz im ¹³C-NMR liefert ist für die vollständige Triade wieder ein doppelter Signalsatz für einige PDI-Kohlenstoffe zu beobachten. Eine analoge Beobachtung wurde bereits für die unsubstituierten Verbindungen in **Kapitel 3.1.2** gemacht und konnte auf eine herabgesetzte intramolekulare Rotationsgeschwindigkeit um die Dipyrin–Phenyl-Achse und somit die Ausbildung von Diastereomeren in **TAA-Ir-PDI** zurückgeführt werden.

⁵⁵Die Wahl verschiedener Reaktionsbedingungen für Triade und Referenz ist alleine aus der historischen Entwicklung der Arbeit zu erklären.

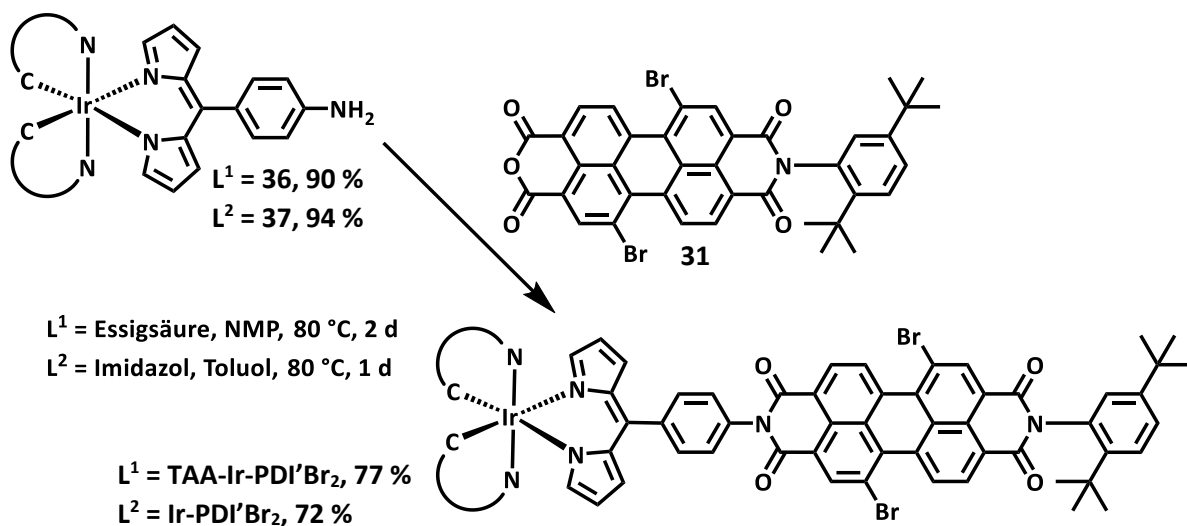


Abbildung 78: Darstellung der Triade TAA-Ir-PDI'Br₂ und ihrer Referenz Ir-PDI'Br₂.

4.2 Stationäre (photo)physikalische Eigenschaften

Einflüsse der PDI-Substitution auf die photophysikalischen Eigenschaften der Dyade und Triade sowie deren Referenzen wurden durch stationäre Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Ebenso wurden die Substituenteneinflüsse auf die elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften untersucht. Im Folgenden werden diese Ergebnisse zunächst jeweils an den beiden bromierten D-A-Systemen **TAA-OMe-PDI'Br₂** (in den folgenden Kapiteln durch violette Kurven dargestellt) und **TAA-Ir-PDI'Br₂** (braun) und deren Referenzen vorgestellt. Anschließend werden die beiden Dyaden **TAA-OMe-PDI'F₂** (grün) und **TAA-OMe-PDI'CN₂** (türkis) verglichen.

4.2.1 Stationäre Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionseigenschaften aller substituierter D-A-Verbindungen und ihrer Referenzen wurden in Toluol, DCM und PhCN untersucht. Da nur geringe solvatochrome Effekte auftreten, werden im Folgenden nur die Spektren in DCM in Detail diskutiert. Ebenso wurden Verdünnungsreihen aufgenommen, die nicht dargestellt werden, da keine ausgeprägten konzentrationsabhängigen Effekte im Bereich $10^{-7} - 10^{-5}$ M zu beobachten waren.

Aufgrund der elektronischen Entkopplung^[71-80] des aromatischen Perylenkerns von den restlichen Bausteinen der Dyaden bzw. Triaden ergeben sich die Absorptionsbanden des TAA-Donors sowie der organischen Brücke und des Iridium-Photosensibilisators nahezu unverändert. Eine genaue Betrachtung der entsprechenden Banden kann daher **Kapitel 3.2.1** entnommen werden, wohingegen der Fokus dieses Kapitels auf den Absorptionseigenschaften der substituierten Akzeptoren liegt. Alle Absorptionsdaten der substituierten Verbindungen sind in **Tabelle 12** aufgelistet.

In **Abbildung 79** ist zunächst ein Vergleich der bromierten D-A-Verbindungen dargestellt. Die Positionen der Absorptionsbanden sind relativ zu jenen des unsubstituierten **PDI (Kapitel 3.2.1)** nahezu unbeeinflusst ($\tilde{\nu}_{\max} = 19000 \text{ cm}^{-1}$ mit höheren Schwingungsbanden in Abständen von 1400 cm^{-1}), jedoch tritt eine Verbreiterung der Banden und somit ein geringerer Extinktionskoeffizient auf. Diese Verbreiterung ist auf die Abweichung von der Planarität des aromatischen PDI Kerns und somit die geringere Molekülsymmetrie zurückzuführen (vgl. **Kapitel 1.2.1**).^[71, 73, 101, 164, 221] Weiterhin führt die Verdrillung des PDI-Kerns zu steigenden Extinktionskoeffizienten der Übergänge in höhere elektronisch angeregte Zustände ($S_x \leftarrow S_0$), die in planaren PDIs symmetrie-verboten sind.^[164, 184, 222]

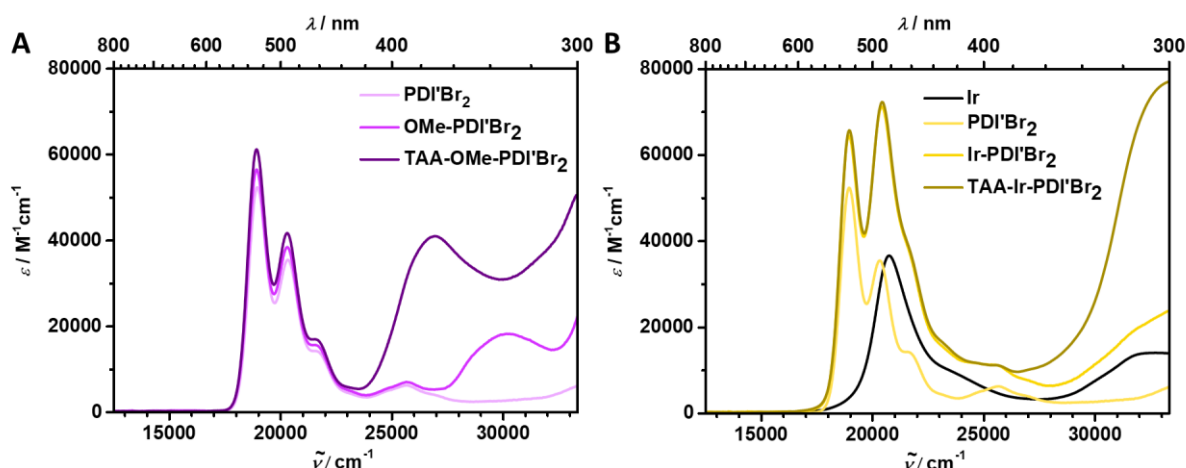


Abbildung 79: Stationäre Absorptionsspektren der bromierten D-A-Verbindungen in DCM bei Zimmertemperatur: **A** Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** (dunkelviolett) und Referenzen (hellere Violetttöne). **B** Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** (braun) und Referenzen (orange) und unsubstituierter Iridium(III)komplex⁵⁶ (schwarz).

Die Referenz **PDI'Br₂** (**Abbildung 79 A**) zeigt so eine zusätzliche $S_x \leftarrow S_0$ Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}_{\max} = 25700 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} = 6000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. In der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** ist die Absorptionsbande in höhere angeregte Zustände des PDI jedoch von der deutlich intensiveren CT-Absorption des TAA bei $\tilde{\nu}_{\max} = 27000 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\max} = 49000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) überlagert. Auffällig ist weiterhin der moderate Anstieg des Extinktionskoeffizienten mit steigender Molekülgröße in der Reihe der bromierten Dyaden von **PDI'Br₂** ($\epsilon_{\max} = 52300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) über **OMe-PDI'Br₂** ($\epsilon_{\max} = 56400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bis **TAA-OMe-PDI'Br₂** ($\epsilon_{\max} = 61100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ein analoges, etwas weniger stark ausgeprägtes Verhalten wurde auch im Falle der unsubstituierten Dyade in **Kapitel 3.2.1** beobachtet.

In den Absorptionsspektren der bromierten Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** und ihrer Referenz **Ir-PDI'Br₂** in **Abbildung 79 B** führt die Überlagerung der LC-Absorption des Iridiumkomplexes mit der ersten Schwingungsbande der PDI-Absorption zu einem maximalen Extinktionskoeffizienten im Bereich des 0-1-Übergangs des PDIs. In beiden Fällen ist zudem die Absorption in die höheren elektronisch angeregten Zustände des PDI ($\tilde{\nu}_{\max} = 25600 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen, da der Donor in **TAA-Ir-PDI'Br₂** keine CT-Absorptionsbande aufweist. Weiterhin ist ein besonders starker Anstieg der Extinktionskoeffizienten der PDI-Absorptionsbande ($\nu = 0$) von **PDI'Br₂** ($\epsilon_{\max} = 52300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bis **Ir-PDI'Br₂** ($\epsilon_{\max} = 64300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu beobachten, der nicht alleine durch den Anteil der Iridiumkomplex basierten Absorption ($\epsilon_{\text{Ir}}(19000 \text{ cm}^{-1}) = 3500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) erklärt werden kann. Es folgt ein weiterer insignifikanter Anstieg hin zur Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** ($\epsilon_{\max} = 65600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

⁵⁶ Übernommen mit Anpassungen von J. H. Klein:

[68] J. H. Klein, *Electron Transfer and Spin Chemistry in Iridium-Dipyrrin Dyads and Triads*, Dissertation, Julius-Maximilians Universität (Würzburg), **2015**.

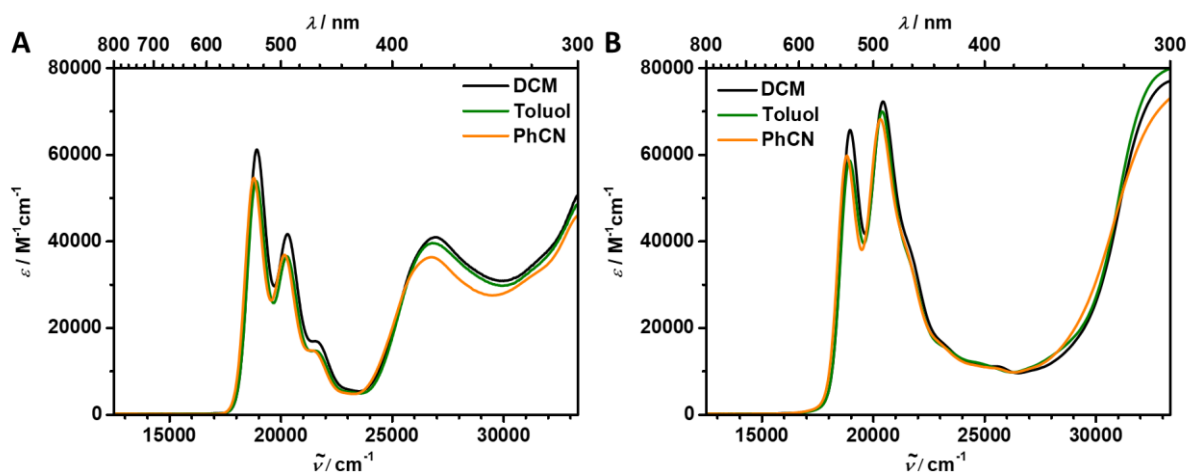


Abbildung 80: Solvatochrome Einflüsse auf die Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen: **A** Absorption der bromierten Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** und **B** Absorption der bromierten Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** in den Lösungsmitteln DCM, Toluol und PhCN.

Die Solvatochromie der bromierten Dyade und Triade in den Lösungsmitteln Toluol, DCM und PhCN ist in **Abbildung 80** dargestellt. Die Ergebnisse gleichen im Allgemeinen ihren unsubstituierten Stammverbindungen und werden daher nicht im Detail analysiert. Es sei nur anzumerken, dass keine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit auf die energetische Position der Absorptionsbanden auftritt. Lediglich die Extinktionskoeffizienten sind in den aromatischen Lösungsmitteln aufgrund der Perylen/Lösungsmittel Komplexbildung erniedrigt. ^[173-174]

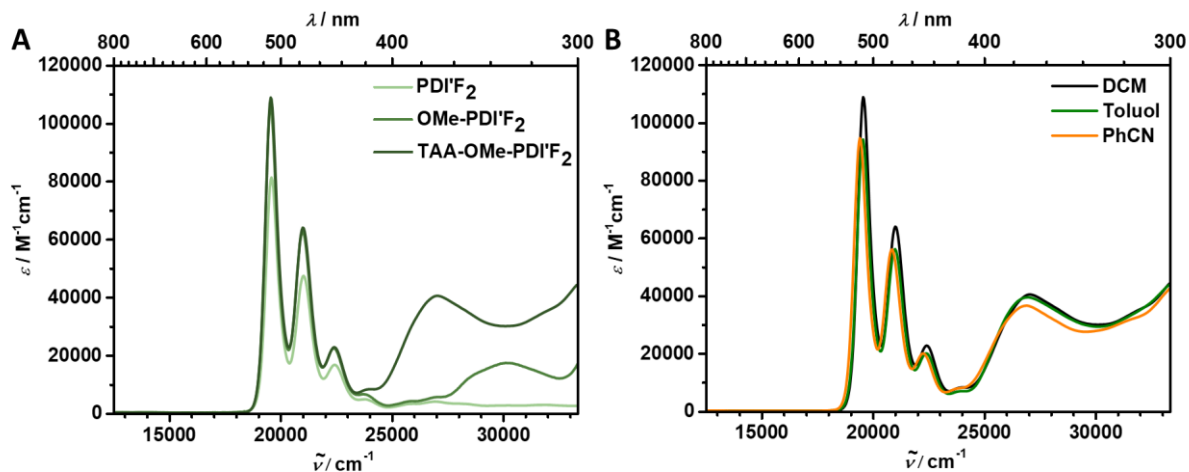


Abbildung 81: Stationäre Absorptionsspektren der fluorierten D-A-Verbindungen bei Zimmertemperatur: **A** Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** (dunkelgrün) und Referenzen (hellere Grüntöne) in DCM. **B** Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsspektren der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂**.

Die vom PDI verursachte $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsbanden der fluorierten Verbindungen (**Abbildung 81 A**) weisen eine moderate hypsochrome Verschiebung von ungefähr 600 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{max}} = 19600 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber denen des unsubstituierten PDI auf. Aufgrund des planaren Perylengerüsts (vgl. **Kapitel 1.2.1**) zeigen sie weiterhin eine gut aufgelöste Schwingungsfeinstruktur mit hohen

Extinktionskoeffizienten. Dahingegen sind die Übergänge in die höheren elektronisch angeregten Zustände nur sehr schwach ausgeprägt.^[87, 211, 223]

Wie im Fall der bromierten Triade ist wiederum ein starker Sprung der Extinktionskoeffizienten von **PDI'F₂** ($\epsilon_{\max} = 81200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) hinzu **OMe-PDI'F₂** ($\epsilon_{\max} = 106000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) festzustellen, woraufhin der Extinktionskoeffizient in der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** ($\epsilon_{\max} = 109000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) beinahe unverändert bleibt.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption ist wiederum nur in den geringen Extinktionskoeffizienten der Spektren in aromatischen Lösungsmittel zu erkennen (**Abbildung 81 B**).

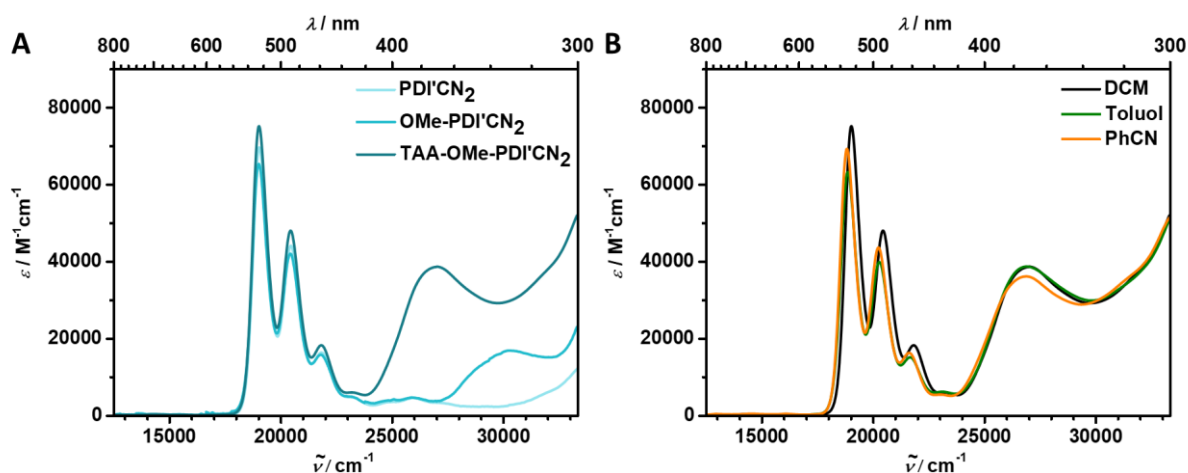


Abbildung 82: Stationäre Absorptionsspektren der cyaniierten D-A-Verbindungen bei Zimmertemperatur: **A** Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** (dunkelgrün) und Referenzen (hellere Grüntöne) in DCM. **B** Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsspektren der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂**.

Die $S_1 \leftarrow S_0$ Absorption der cyaniierten PDIs, dargestellt in **Abbildung 82 A**, weist mit $\tilde{\nu}_{\max} = 19000 \text{ cm}^{-1}$ für den 0-0-Übergang keine energetische Verschiebung gegenüber den unsubstituierten Stammverbindungen auf.^[92] Entsprechend berichten auch *Marder et al.*^[76] von einem vergleichbaren Absorptionsverhalten in cyaniierten und unsubstituierten PDIs, trotz der starken π -Akzeptor-Wirkung der beiden CN-Gruppen. Als Grund geben sie das energetische *mismatch* zwischen den PDI- und Cyano-lokalisierten unbesetzten Orbitalen an, sodass es zu keiner effektiven Stabilisierung des LUMOs kommt.

Weiterhin sind eine klare Auflösung der Schwingungsprogression, hohe molare Extinktionskoeffizienten des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs sowie geringe Koeffizienten der Absorption in höhere elektronisch angeregte Zustände bei $\tilde{\nu}_{\max} = 26000 \text{ cm}^{-1}$ zu verzeichnen. Wie im Falle der kleinen Fluorsubstituenten können diese Eigenschaften auch hier auf die Planarität des Perylengerüsts zurückgeführt werden. So weist die Referenz **PDI'CN** beispielsweise einen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max} = 69600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs, aber nur $\epsilon_{\max} = 4500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für die höheren Übergänge auf. Ebenso ist wiederum ein kleiner Anstieg des molaren Extinktionskoeffizienten mit steigender

Molekülgröße zu der Dyade mit $\epsilon_{\max} = 75100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und keine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit zu beobachten (**Abbildung 82 B**).

Tabelle 12: Absorptionseigenschaften der substituierten Dyaden **TAA-OMe-PDI'X₂** und der Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** sowie deren Referenzen in Lösungsmitteln steigender Polarität Toluol, DCM und PhCN: Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max}) und molare Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} .

		TAA	PDI S _x ← S ₀	PDI S ₁ ← S ₀ ^a
		$\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max}) [ϵ_{\max}] /cm ⁻¹ (nm) [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max}) [ϵ_{\max}] /cm ⁻¹ (nm) [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max}) [ϵ_{\max}] /cm ⁻¹ (nm) [M ⁻¹ cm ⁻¹]
PDI^c	Toluol	-	26900 (372) [4300]	19000 (526) [78900]
	DCM	-	27000 (370) [4600]	19000 (526) [93600]
	PhCN	-	27000 (370) [4300]	18800 (532) [79500]
PDI'Br₂	Toluol	-	25400 (394) [5700]	18900 (529) [47300]
	DCM	-	25700 (389) [6000]	19000 (526) [52300]
	PhCN	-	25600 (391) [5800]	18800 (532) [48700]
OMe-PDI'Br₂	Toluol	-	25400 (394) [6300]	18900 (529) [53000]
	DCM	-	25700 (389) [6800]	19000 (526) [56400]
	PhCN	-	25600 (391) [7300]	18800 (532) [54200]
TAA-OMe-PDI'Br₂	Toluol	26800 (373) [39500]	- ^b	18900 (529) [53900]
	DCM	27000 (370) [40900]	- ^b	18900 (529) [61100]
	PhCN	26800 (373) [36200]	- ^b	18800 (532) [54500]
PDI'F₂	Toluol	-	- ^b	19600 (510) [68900]
	DCM	-	27000 (370) [3900]	19600 (510) [81200]
	PhCN	-	26900 (372) [3700]	19500 (513) [70000]
OMe-PDI'F₂	Toluol	-	- ^b	19600 (510) [92400]
	DCM	-	27100 (369) [5412]	19600 (510) [106000]
	PhCN	-	- ^b	19400 (513) [71100]
TAA-OMe-PDI'F₂	Toluol	27000 (370) [39400]	- ^b	19600 (510) [94100]
	DCM	27000 (370) [40400]	- ^b	19600 (510) [109000]
	PhCN	26900 (372) [36500]	- ^b	19400 (513) [94600]
PDI'CN₂	Toluol	-	- ^b	18900 (529) [56500]
	DCM	-	26000 (385) [4500]	19000 (526) [69600]
	PhCN	-	25800 (388) [4300]	18800 (532) [62200]
OMe-PDI'CN₂	Toluol	-	- ^b	18900 (529) [56200]
	DCM	-	25900 (386) [4500]	19000 (526) [65100]
	PhCN	-	25800 (388) [3800]	18800 (532) [60800]
TAA-OMe-PDI'CN₂	Toluol	26900 (372) [38600]	- ^b	18900 (529) [63200]
	DCM	27000 (370) [38600]	- ^b	19000 (526) [75100]
	PhCN	26900 (372) [36000]	- ^b	18800 (532) [69200]
Ir-PDI'Br₂	Toluol	-	- ^b	18900 (529) [67500]
	DCM	-	25500 (392) [11100]	19000 (526) [64300]
	PhCN	-	25400 (394) [10300]	18800 (532) [57600]
TAA-Ir-PDI'Br₂	Toluol	33700 (297) [80200]	- ^b	19000 (526) [58600]
	DCM	33800 (296) [77400]	25600 (391) [11000]	19000 (526) [65600]
	PhCN	33700 (297) [74200]	25500 (392) [10600]	18800 (532) [59700]

^aSchwingungsprogression: Es ist der Peak der geringsten Energie (0-0-Übergang) angegeben. Die entsprechenden Übergänge in höhere Schwingungszustände ($\nu = 1 - 3$) ergeben sich in einem Abstand von 1400 cm⁻¹. ^bÜberlagert von anderen Banden oder zu gering in Intensität, um zweifelsfrei bestimmt zu werden. ^cZum Vergleich übernommen aus **Kapitel 3.2.1**.

Zur Vollständigkeit sind in **Abbildung 83** die Absorptionsspektren aller D-A-Verbindungen zum Vergleich aufgetragen. Die oben erläuterten Unterschiede können so deutlicher erkannt werden.

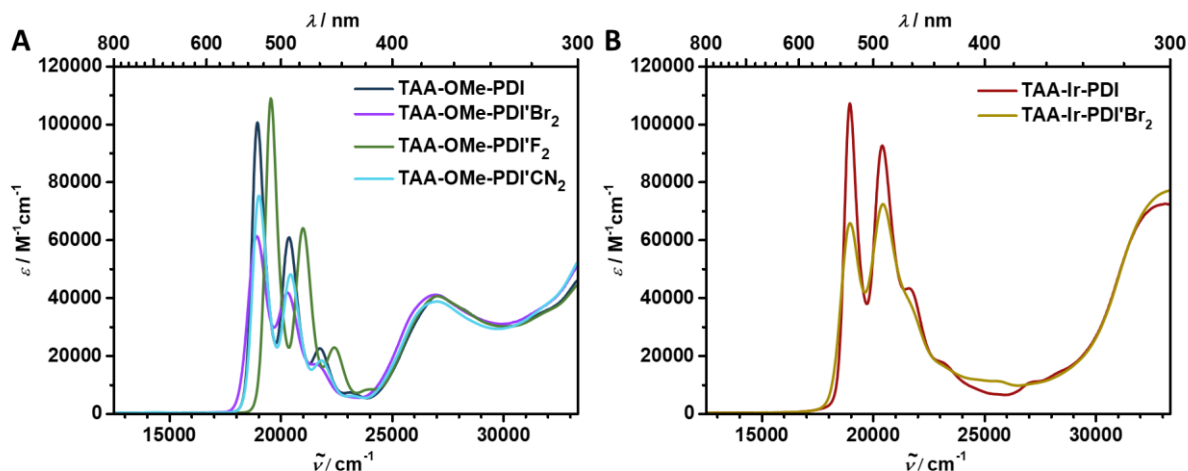


Abbildung 83: Stationäre Absorptionsspektren aller D-A-Verbindungen in DCM bei Zimmertemperatur: **A** Dyaden und **B** Triaden.

4.2.2 Stationäre Emissionsspektroskopie

Die Emissions- und Anregungsspektren aller 1,6-substituierten D-A-Verbindungen und deren Referenzen wurden in optisch stark verdünnten Lösungen ($OD_{ex} < 0.05$) in PhCN und Toluol untersucht. In allen Verbindungen trat ausschließlich Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand des PDI inklusive schwingungsaufgelöster Banden im Abstand von 1400 cm^{-1} auf. Aufgrund der beobachteten geringen Stokes-Verschiebungen^[76] erfolgte die Photoanregung wie bereits in **Kapitel 3.2.2** in das zweite Absorptionsmaximum des PDI-Akzeptors (0-1-Übergang) bzw. die Abfrage der Emission im zweiten Emissionsmaximum für die Anregungsspektren. Die so erhaltenen Emissionsmaxima sind in **Tabelle 13** zusammen mit den dazugehörigen Fluoreszenzquantenausbeuten, die unter Zuhilfenahme einer Ulbricht-Kugel^[175] in sauerstofffreien Lösungen bestimmt wurden, gelistet.

Im Falle einiger Verbindungen sind die Fluoreszenzquantenausbeuten jedoch mit weit unter 1 % so gering, dass im Folgenden keine genaue Analyse erfolgt. Sie werden im Sinne dieser Arbeit als praktisch nicht emittierend betrachtet. Da keine ausgeprägte Solvatochromie der Emission auftritt, gleichen die Emissions- und Anregungsspektren in PhCN denen in Toluol und sind daher nicht einzeln dargestellt. Soweit nicht gesondert angemerkt, bezieht sich die folgende Auswertung daher auf die Spektren in Toluol.

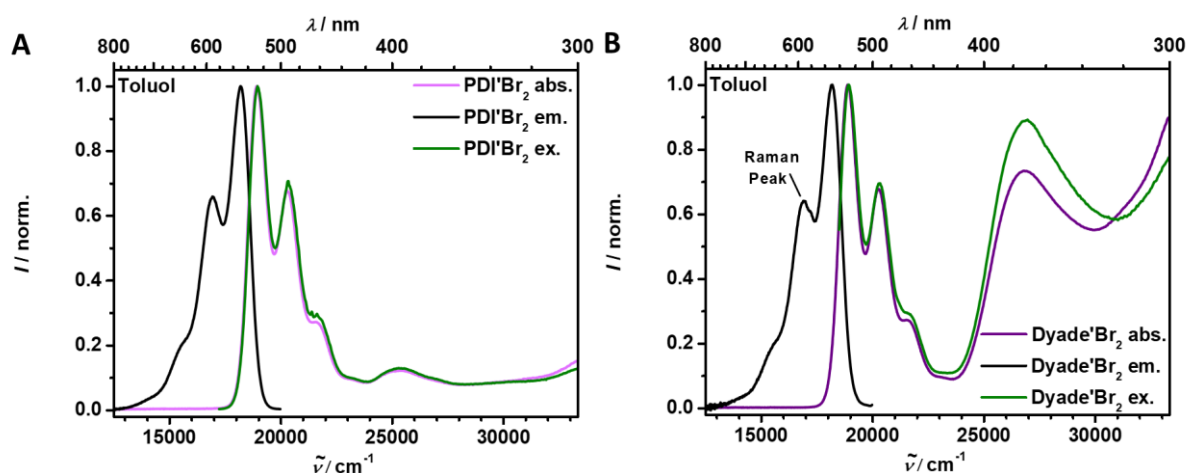


Abbildung 84: Stationäre Emissionsspektroskopie in Toluol bei Zimmertemperatur: **A** Normierte Fluoreszenz- (schwarz) und Anregungsspektren (grün) der bromierten Referenz **PDI'Br₂** und normierte Absorption (blau). **B** Die entsprechenden Spektren der bromierten Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂**, die in diesem Fall nicht gegen einen Background korrigiert wurden. Ein Raman-Peak des am Lösungsmittel gestreuten Anregungslicht ist daher zu erkennen. Photoanregung in die 0-1-Absorptionsbande des PDI-Akzeptors ($\tilde{\nu} = 20800 \text{ cm}^{-1}$), Abfrage der Anregungsspektren in der 1-0-Emissionsbande ($\tilde{\nu} = 17200 \text{ cm}^{-1}$).

Im Vergleich der Emissionseigenschaften der bromierten Referenz **PDI'Br₂** (**Abbildung 84 A**) mit der unsubstituierten Stammverbindung **PDI** (**Kapitel 3.2.2**) fällt eine schwache bathochrome Verschiebung der Emissionsbanden um 400 cm^{-1} zu $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 18200 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die resultierende Stokes-Verschiebung ist daher mit $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ bei den bromierten Akzeptoren deutlich stärker ausgeprägt als im unsubstituierten Fall. Die Größe der Stokes-Verschiebung ist hierbei wiederum ein Maß für die Rigidität und Planarität des aromatischen Perylenkerns, das im Falle der sterisch anspruchsvollen Brom-Substituenten deutlich verringert ist.^[184, 223] Die Emissionsbanden sind aus diesem Grund, wie auch die Absorptionsbanden in **PDI'Br₂**, deutlich verbreitert. Die Effizienz der Emission ist mit QY von 0.88 in Toluol und 0.93 in PhCN etwas geringer als bei der Stammverbindung **PDI**.^[80, 101] Die Untersuchung einer Reihe vergleichbarer PDI-Farbstoffe mit steigender Anzahl an Brom-Substituenten durch *Hariharan* et al.^[184] lieferte eine ähnliche Reduktion der Fluoreszenzquantenausbeuten durch Bromierung, die durch eine gesteigerte ISC-Rate erklärt werden konnte.

Die Brücke-Akzeptor-Referenz **OMe-PDI'Br₂** (nicht abgebildet) und die entsprechende Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** (**Abbildung 84 B**) zeigen analoge Emissionsbanden zu **PDI'Br₂**, wobei die Quantenausbeuten der Fluoreszenz aufgrund der möglichen Ausbildung eines CT- bzw. CS-Zustands auf Werte zwischen 0.02 und 0.04 in beiden untersuchten Lösungsmitteln absinken. Die Quantenausbeuten bleiben somit auch unterhalb deren Analoga in den unsubstituierten Verbindungen **OMe-PDI** und **TAA-OMe-PDI**, was auf die gesteigerte ISC-Rate in verdrillten PDIs oder der Stabilisierung des entsprechenden CT/CSS durch die elektronenziehenden Bromatome zurückgeführt werden kann. Zuletzt folgt auch im Falle der bromierten Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** auf eine Anregung der Donor- oder Brückenbausteine ein effizienter Anregungstransfer auf das emittierende PDI, wie aus dem entsprechenden Anregungsspektrum in **Abbildung 84 B** zu erkennen

ist. Die erhöhte Intensität der Anregungskurve im Bereich der TAA-Absorption im Vergleich zu der entsprechenden Absorptionsbande muss einer Messungenauigkeit zugeschrieben werden, die womöglich durch Eigenabsorption der PDI Emission (*inner filter effect*) erklärt werden kann⁵⁷.^[224-225]

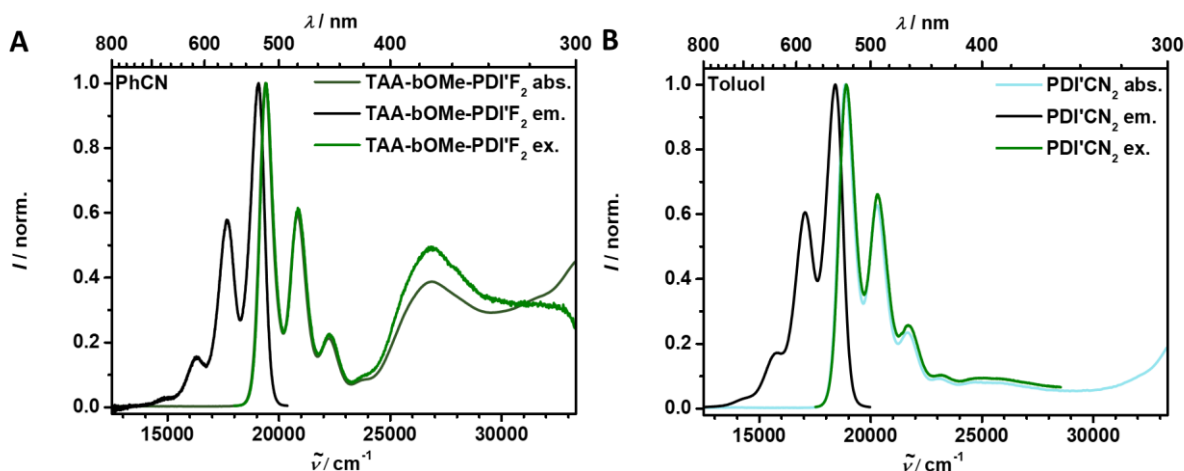


Abbildung 85: Stationäre Emissionsspektroskopie in Toluol bei Zimmertemperatur: **A** Normierten Fluoreszenz- (schwarz) und Anregungsspektren (grün) der fluorierten Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** und normierte Absorption (dunkelgrün). **B** Die entsprechenden Spektren der cyanierten Referenz **PDI'CN₂**. Photoanregung in die 0-1-Absorptionsbande des PDI Akzeptors ($\tilde{\nu} = 20800 \text{ cm}^{-1}$), Abfrage der Anregungsspektren in der 1-0-Emissionsbande ($\tilde{\nu} = 17200 \text{ cm}^{-1}$).

Im Falle der fluorierten Verbindungen ist nur die vollständige Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** in **Abbildung 85 A** gegeben, da die Emission der Referenzen **PDI'F₂** und **OMe-PDI'F₂** der Emission der Dyade gleicht. Die Fluoreszenz zeigt spiegelbildlich zur Absorption der fluorierten PDI Akzeptoren klar definierte Schwingungsbanden und eine sehr geringe *Stokes-Verschiebung* von $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\text{max}} = 19300 \text{ cm}^{-1}$). Diese Emissionseigenschaften können wiederum durch die hohe Planarität und Rigidität des Perylenkerns in **PDI'F₂** erklärt werden.^[223] Ebenso führt eine Photoanregung der Donor- und Brückenbausteine zu einem effizienten Energietransfer auf das emittierende PDI, wie aus dem Anregungsspektrum der Dyade geschlossen werden kann.

Die Quantenausbeuten der Emission sind in der Referenz **PDI'F₂** mit $\Phi_{\text{fl}} = 0.9$ in beiden untersuchten Lösungsmitteln hoch, erreichen jedoch nicht ganz das Niveau des unsubstituierten **PDI**. Hin zu der Referenz **OMe-PDI'F₂** und der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** fallen die QY erneut deutlich ab und liegen mit $\Phi_{\text{fl}} = 0.02 - 0.05$ unter den Werten der unsubstituierten Stammverbindungen. Eine Erklärung dieser niedrigen QY in **OMe-PDI'F₂** und **TAA-OMe-PDI'F₂** mag wie zuvor durch die Ausbildung stabiler CT/CSS-Zustände erfolgen.

Da die cyanierte Brücke-Akzeptor-Referenz **OMe-PDI'CN₂** und Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** praktisch keine Emission zeigen, ist in **Abbildung 85 B** nur die Referenz **PDI'CN₂** dargestellt. Ihre Emission weist ein Maximum bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 18400 \text{ cm}^{-1}$ und somit eine eher geringe *Stokes-Verschiebung* von nur

⁵⁷ Diese Eigenabsorption führt zu einer verringerten 0-0-Emissionsbande vor dem Normieren der Kurven.

500 cm⁻¹ auf, die jedoch etwas höher als die der unsubstituierten Stammverbindung (300 – 400 cm⁻¹) ist. Diese Beobachtung unterstreicht die schwach ausgeprägte Verdrillung des Perylenkerns durch die mittelgroßen CN Substituenten. Im Vergleich mit der Literatur zeigt das **PDI'CN₂** jedoch nur geringe QY der Fluoreszenz auf. Das von *Wasielewski et al.*^[92] untersuchte dicyanierte PDI, das zwei Cyclohexyl-Gruppen in den Imidpositionen trägt, weist eine quantitative Emission in Toluol auf, wohingegen das hier untersuchte **PDI'CN₂** nur eine QY von $\Phi_{fl} = 0.60$ in Toluol zeigt. In PhCN fällt sie weiter auf $\Phi_{fl} = 0.19$ ab. Aufgrund der hier verwendeten, elektronenreicheren Di-*tert*-butylphenyl-Gruppe in einer der beiden Imid-Positionen scheint daher die Ausbildung eines CT-Zustandes begünstigt zu sein.^[166]

Keine der untersuchten Verbindungen, die den Iridium-Photosensibilisator enthalten, zeigen Emission.

Tabelle 13: Emissionsseigenschaften der substituierten Dyaden und Triaden sowie deren Referenzen in Toluol und PhCN: Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{max}$ (λ_{max}) und Quantenausbeuten der Fluoreszenz.

		Fluoreszenz ^a	
		$\tilde{\nu}_{max}$ (λ_{max}) /cm ⁻¹ (nm)	QY ^c
PDI^b	Toluol	18600 (538)	0.95
	PhCN	18500 (541)	0.98
PDI'Br₂	Toluol	18200 (550)	0.88
	PhCN	18100 (552)	0.93
OMe-PDI'Br₂	Toluol	18200 (550)	0.04
	PhCN	18100 (552)	0.02
TAA-OMe-PDI'Br₂	Toluol	18200 (550)	0.02
	PhCN	18100 (552)	0.04
PDI'F₂	Toluol	19300 (518)	0.90
	PhCN	19100 (524)	0.91
OMe-PDI'F₂	Toluol	19200 (521)	0.04
	PhCN	19100 (524)	0.03
TAA-OMe-PDI'F₂	Toluol	19300 (518)	0.02
	PhCN	19100 (524)	0.05
PDI'CN₂	Toluol	18400 (543)	0.60
	PhCN	18500 (541)	0.19
OMe-PDI'CN₂	Toluol	18400 (543)	< 0.01
	PhCN	18500 (541)	< 0.01
TAA-OMe-PDI'CN₂	Toluol	18400 (543)	< 0.01
	PhCN	18500 (541)	< 0.01
Ir-PDI'Br₂	Toluol	18200 (550)	< 0.01
	PhCN	18200 (550)	< 0.01
TAA-Ir-PDI'Br₂	Toluol	- ^d	-
	PhCN	- ^d	-

^aSchwingungsprogression: Es ist der Peak der geringsten Energie (0-0-Übergang) angegeben. Die entsprechenden Übergänge in höhere Schwingungszustände des S₀ ($\nu = 1 - 3$) befinden sich in einem Abstand von 1400 cm⁻¹. ^bZum Vergleich übernommen aus **Kapitel 3.2.2**.

^cAnregung im zweiten Absorptionsmaximum. Emissionen mit Quantenausbeuten deutlich kleiner als 0.01 wurden nicht näher untersucht.

^dKeine Banden bestimmbar.

4.2.3 Elektrochemie

Analog zu **Kapitel 3.2.3** wurde zur Bestimmung der Redox Eigenschaften der substituierten Dyaden, Triaden und der dazugehörigen Referenzen Cyclovoltammogramme referenziert gegen das Redoxpaar Fc/Fc⁺ in DCM aufgenommen. Die gewonnenen Halbstufenpotentiale geben wichtige Einblicke in die Elektronendonator- und Akzeptorstärken der einzelnen Bausteine und sind daher in **Tabelle 14** aufgelistet. Aus dem Potentialabstand ΔE_{Redox} der jeweils ersten Reduktion und Oxidation kann weiterhin die Energie eines möglichen CT/CSS abgeschätzt werden. Da der PDI-Akzeptor, an dem die Substitution stattfindet, elektronisch von den restlichen Bausteinen entkoppelt ist, sind die Redoxpotentiale der entsprechenden Donor- und Brücken-/Photosensibilisatorbausteine annähernd unbeeinflusst. Eine erneute Auswertung findet daher im Folgenden nicht statt, sondern es wird lediglich auf **Kapitel 3.2.3** verwiesen.

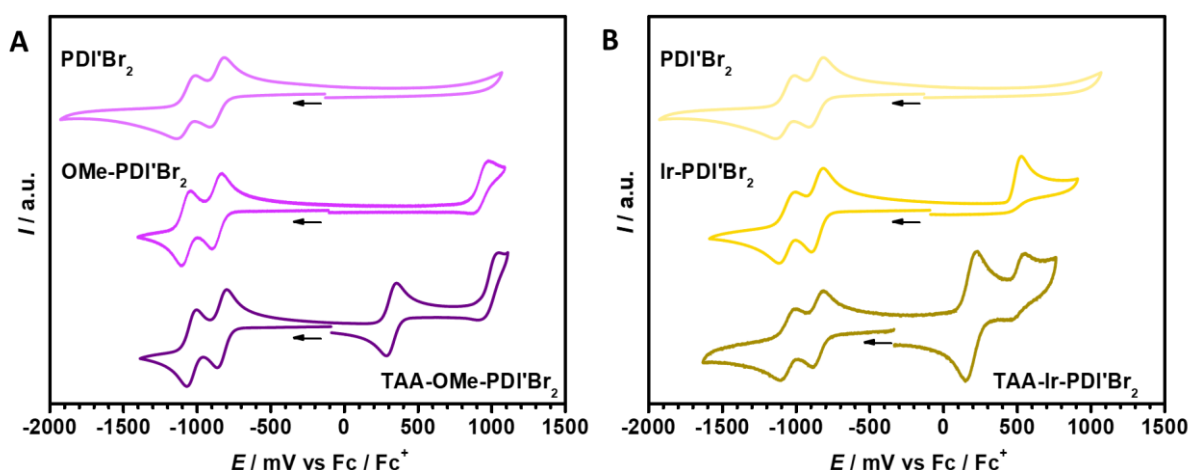


Abbildung 86: Cyclovoltammogramme in einer Lösung von 0.2 M TBAHFP in DCM, referenziert gegen Fc/Fc⁺ bei Zimmertemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹: **A** Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** (dunkelviolett) und Referenzen (hellere Violetttöne). **B** Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** (braun) und PDI-haltige Referenzen (hellere Brauntöne).

Die Cyclovoltammogramme der bromierten Verbindungen sind in **Abbildung 86** dargestellt. Die Reduktions-Halbstufenpotentiale sind durch die Bromierung um je ca. 130 mV zu höheren Spannungen verschoben, d.h. bei dem bromierten PDI handelt es sich um einen leicht stärkeren Elektronenakzeptor als bei der unsubstituierten Stammverbindung **PDI**.^[184] Die möglichen CSS der bromierten Verbindungen sind daher ebenfalls gegenüber ihren unsubstituierten Analoga leicht stabilisiert und sind durch ihre Potentialabstände von $\Delta E_{\text{Redox}} = 1.80$ V für **OMe-PDI'Br₂**, 1.35 V für **Ir-PDI'Br₂**, 1.12 V für **TAA-OMe-PDI'Br₂** und 1.04 V für **TAA-Ir-PDI'Br₂** gekennzeichnet.

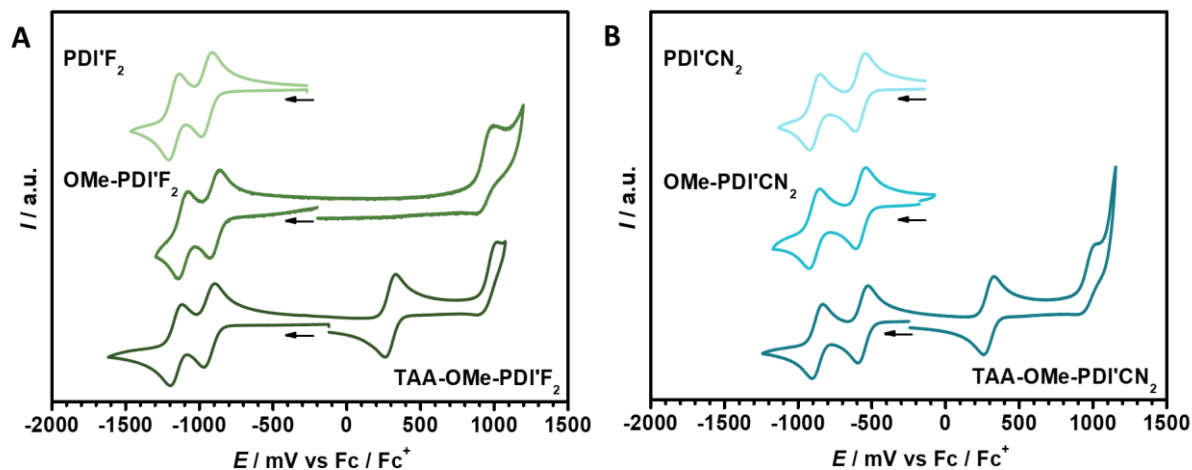


Abbildung 87: Cyclovoltammogramme in einer Lösung von 0.2 M TBAHFP in DCM, referenziert gegen Fc/Fc^+ bei Zimmertemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} : **A** Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** (dunkelgrün) und Referenzen (hellere Grüntöne). **B** Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** (türkis) und Referenzen (hellere Türkistöne).

Die fluorierten PDI-Akzeptoren (**Abbildung 87 A**) können dahingegen im Vergleich zu den unsubstituierten Stammverbindungen nur um ca. 50 mV leichter reduziert werden. Sie stellen somit sogar schwächere Akzeptoren als die vergleichbaren bromierten PDIs dar. Tatsächlich wird auch in der Literatur^[211, 223] der Effekt der *bay*-Fluorierung auf die Redox Eigenschaften des PDI als erstaunlich klein beschrieben. Die resultierenden Potentialdifferenzen mit $\Delta E_{\text{Redox}} = 1.84 \text{ V}$ für **OMe-PDI'F₂** und 1.22 V für **TAA-OMe-PDI'F₂** sind somit fast identisch zu den Werten der entsprechenden unsubstituierten Verbindungen.

Auf der anderen Seite ist der Effekt der Cyano-Substituenten auf die Halbstufenpotentiale der beiden reversiblen PDI-Reduktionen deutlich stärker ausgeprägt, wie in **Abbildung 87 B** zu sehen ist.^[92] Mit den Potentialen von $E_{\frac{1}{2}}^{\text{Red1}} \approx -0.57 \text{ V}$ und $E_{\frac{1}{2}}^{\text{Red2}} \approx -0.87 \text{ V}$ gelingt die Reduktion um annähernd 400 mV leichter im Vergleich zu **PDI** und es ergeben sich die geringsten Potentialabstände mit $\Delta E_{\text{Redox}} = 1.51 \text{ V}$ für **OMe-PDI'CN₂** und 0.85 V für **TAA-OMe-PDI'CN₂**.

Tabelle 14: Elektrochemische Eigenschaften der substituierten Dyaden und Triaden sowie deren Referenzen in einer Lösung von 0.2 M TBAHFP in DCM, referenziert gegen Fc/Fc⁺ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹: Gegeben sind die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ aller beobachteten Reduktionen und Oxidationen sowie das resultierende Redoxpotential ΔE_{Redox} .

	PDI $E_{1/2}^{\text{Red2}} / \text{V}$	PDI $E_{1/2}^{\text{Red2}} / \text{V}$	TAA $E_{1/2}^{\text{Ox}} / \text{V}$	Ir/OMe ^a $E_{1/2}^{\text{Ox}} / \text{V}$	TAA ^a $E_{1/2}^{\text{Ox2}} / \text{V}$	PDI ^a $E_{1/2}^{\text{Ox}} / \text{V}$	ΔE_{Redox} $E^{\text{Ox}} - E^{\text{Red}}$ /V
PDI'Br ₂	-1.08	-0.86	-	-	-	-	-
OMe-PDI'Br ₂	-1.07	-0.86	-	0.94	-	-	1.80
TAA-OMe-PDI'Br ₂	-1.03	-0.83	0.29	0.98	-	-	1.12
PDI'F ₂	-1.17	-0.94	-	-	-	-	-
OMe-PDI'F ₂	-1.11	-0.89	-	0.95	-	-	1.84
TAA-OMe-PDI'F ₂	-1.15	-0.93	0.29	0.96	-	-	1.22
PDI'CN ₂	-0.88	-0.58	-	-	-	-	-
OMe-PDI'CN ₂	-0.88	-0.57	-	0.94	-	-	1.51
TAA-OMe-PDI'CN ₂	-0.86	-0.55	0.30	0.97	-	-	0.85
Ir-PDI'Br ₂	-1.06	-0.85	-	0.50	-	-	1.35
TAA-Ir-PDI'Br ₂	-1.05	-0.85	0.19	0.51	0.98	-	1.04

^aChemisch irreversibel.

4.2.4 Spektroelektrochemie

Die Vorhersage der transienten Spektren eines möglichen CSS in den substituierten Dyaden und Triaden kann durch die spektroelektrochemische Untersuchung der einzelnen Verbindungen erfolgen. Die jeweiligen Messungen wurden in einer Lösung von 0.2 M TBAHFP in DCM unter Argonatmosphäre durchgeführt und sind gegen das Absorptionsspektrum der neutralen Verbindungen referenziert, um die Extinktionskoeffizienten des CSS abschätzen zu können. Der Übersichtlichkeit wegen sind im Folgenden nur die Spektren der Anionen und Kationen und des abgeschätzten CSS aufgeführt. Die mit zunehmender Oxidation bzw. Reduktion voranschreitenden Spektren sind im Anhang in **Abbildung A4** bis **Abbildung A7** aufgeführt. Die bestimmten Extinktionskoeffizienten sind in **Tabelle 15**

zusammengefasst, wobei zu beachten ist, dass die Werte bei $\tilde{\nu} = 14100 \text{ cm}^{-1}$ und somit nicht unbedingt im Maximum der CSS-Absorption gegeben sind. Ein direkter Vergleich der gelisteten Extinktionskoeffizienten ist somit erschwert, allerdings werden die Werte bei $\tilde{\nu} = 14100 \text{ cm}^{-1}$ im folgenden **Kapitel 4.3** zur Bestimmung der Quantenausbeuten der CS verwendet.

Des Weiteren soll in diesem Kapitel vor allem der Effekt der unterschiedlichen Substituenten auf die Absorptionseigenschaften des PDI^* beschrieben werden, wobei die Absorptionseigenschaften des TAA^{*+} aufgrund der elektronischen Entkopplung der einzelnen Bausteine größtenteils unbeeinflusst bleiben. Die Extinktionskoeffizienten des TAA^{*+} bei 14100 cm^{-1} liegen somit in allen untersuchten Fällen um $23000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Eine genauere Beschreibung der Absorption des TAA^{*+} kann **Kapitel 3.2.4** entnommen werden.

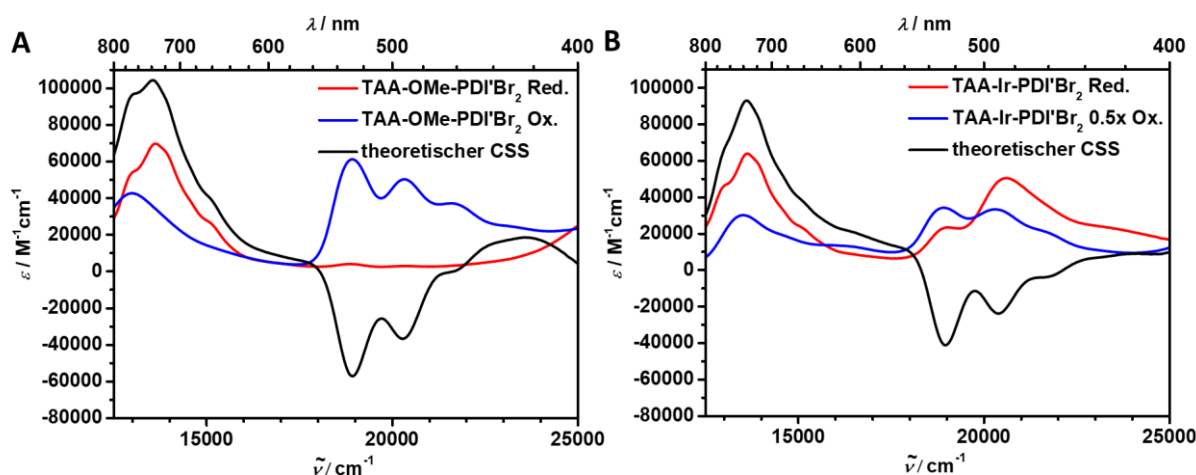


Abbildung 88: Abschätzung des transienten Absorptionsspektrums des CSS: **A** Das zu erwartende transiente Spektrum des CSS in **TAA-OMe-PDI'Br₂** (schwarz) setzt sich aus der Summe der beiden einzelnen Radikalspektren ($\text{PDI}'\text{Br}_2$: rot, TAA: blau) abzüglich zweimal dem Neutralspektrum zusammen. **B** Das transiente CSS-Spektrum der Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** (schwarz) setzt sich aus der Summe des PDI -Radikalanionenspektrums (rot) und dem halben TAA-Radikalkationenspektrum (blau) zusammen und muss entsprechend um das eineinhalbfache Neutralspektrum korrigiert werden.

In **Abbildung 88** sind die Ergebnisse der spektroelektrochemischen Untersuchungen an der bromierten Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** und Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** dargestellt. Aufgrund der Bromierung sind die Absorptionsspektren des $\text{PDI}'\text{Br}_2^*$ strukturärmer und das Absorptionsmaximum ist auf $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 13600 \text{ cm}^{-1}$, also um 700 cm^{-1} zu niedrigeren Energien im Vergleich zum unsubstituierten PDI^* , verschoben. Die maximalen Extinktionskoeffizienten der $\text{PDI}'\text{Br}_2^*$ -Absorption sind mit $\epsilon_{\text{max}} = 69400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für die Dyade und $\epsilon_{\text{max}} = 63600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Falle der Triade mit den Extinktionskoeffizienten der 0-0-Absorption des neutralen $\text{PDI}'\text{Br}_2$ zu vergleichen und somit im Vergleich zum unsubstituierten PDI^* deutlich verringert. Das abgeschätzte transiente Spektrum des CSS zeigt somit in der bromierten Dyade und Triade eine breite ESA unterhalb von 17000 cm^{-1} und den bekannten GSB aufgrund des PDI zwischen 18000 und 23000 cm^{-1} . Die Extinktionskoeffizienten des

CSS bei 14100 cm⁻¹ können auf $\epsilon_{14100} = 82100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für die Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** und $\epsilon_{14100} = 73500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für die Triade **TAA-IR-PDI'Br₂** geschätzt werden.

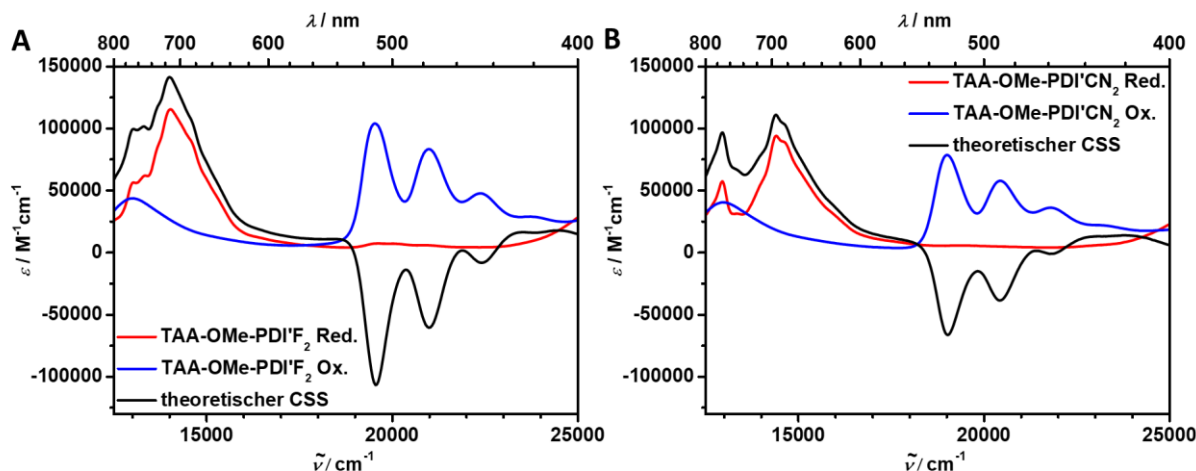


Abbildung 89: Abschätzung des transienten Absorptionsspektrums des CSS: **A** Das zu erwartende transiente Spektrum des CSS in **TAA-OMe-PDI** (schwarz) setzt sich aus der Summe der beiden einzelnen Radikalspektren (PDI: rot, TAA: blau) abzüglich zweimal dem Neutralspektrum zusammen. **B** Das transiente CSS Spektrum der Triade **TAA-IR-PDI** (schwarz) setzt sich aus der Summe des PDI-Radikalanionspektrums (rot) und dem halben TAA-Radikalkationenspektrum (blau) zusammen und muss entsprechend um das eineinhalbfache Neutralspektrum korrigiert werden.

Das Absorptionsspektrum des PDI'F₂^{•-} ist in **Abbildung 89 A** dargestellt und weist ein durch die Substitution unverschobenes Maximum⁵⁸ mit nur einem Peak bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 14100 \text{ cm}^{-1}$ und eine Schulter mit zwei Peaks bei niedrigeren Energien auf. Der maximale Extinktionskoeffizient der Radikalabsorption ist mit $\epsilon_{14100} = 113600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vergleichsweise hoch. Das abgeschätzte transiente Spektrum besteht wiederum aus einer intensiven ESA mit Maximum bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 14100 \text{ cm}^{-1}$ mit dem hohen Extinktionskoeffizienten des CSS von $\epsilon_{14100} = 138100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und dem GSB des PDI bei höheren Energien.

Die Ergebnisse der spektroelektrochemischen Untersuchung der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** sind in **Abbildung 89 B** gegeben. Das Absorptionsspektrum des PDI'CN₂^{•-} zeigt ein um ca. 300 cm⁻¹ hypsochrom gegenüber dem unsubstituierten PDI^{•-} verschobenes Absorptionsmaximum mit Doppelpeakstruktur bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 14400 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 93700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ein zweites Absorptionsmaximum ist bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 13000 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Das abgeschätzte transiente Spektrum des CSS ähnelt dem unsubstituierten Fall und besitzt einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{14100} = 83100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

⁵⁸ Im Gegensatz zu der Absorption des neutralen PDI, die durch Fluorierung energetisch stark verschoben wurde.

Tabelle 15: Absorptionseigenschaften der Radikationen der Dyade **TAA-OMe-PDI** und der Triade **TAA-Ir-PDI** in DCM: Gegeben sind die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ bei 14100 cm^{-1} , der Wellenzahl bei der die Abfrage des CSS in den transienten Experimenten erfolgt.

	TAA^{*+} $\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	PDI^{*-} $\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	TAA^{*+} + PDI^{*-} $\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
TAA-OMe-PDI'Br₂	25200	56900	82100
TAA-OMe-PDI'F₂	24500	113600	138100
TAA-OMe-PDI'CN₂	22100	61000	83100
TAA-Ir-PDI'Br₂	23300 ^a	50200	73500

^aEs ist der Wert des einzelnen TAA angegeben.

4.2.5 Diskussion und Zusammenfassung

Die Einflüsse der verschiedenen Substituenten in 1- und 6-Position des PDI auf die einzelnen photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Dyaden und Triaden sind eher gering. Einige interessante Unterschiede zwischen den einzelnen Substituenten und den Stammverbindungen aus dem vorhergehenden **Kapitel 3.2** konnten dennoch aufgezeigt werden und können maßgebliche Einflüsse auf die Spinchemie in den untersuchten Verbindungen haben.

Die Einführung der Bromatome führt zu einer Verdrillung des PDI-Kerns, durch die eine Verbreiterung aller betroffenen Absorptions- (Neutral-Verbindung und Radikalanion) und Emissionsspektren bedingt ist. Die zugehörigen Extinktionskoeffizienten der Absorption und Quantenausbeuten der Fluoreszenz sind verringert. Der Akzeptor ist zudem um ca. 120 mV leichter zu reduzieren, wodurch eine leichte Stabilisierung eines möglichen CSS erwartet werden kann.

Die Absorptionsspektren der fluorierten Verbindungen zeigen weiterhin klar die Schwingungsprogression des PDI mit hohen Extinktionskoeffizienten, sind jedoch im Vergleich zu den unsubstituierten Analoga hypsochrom verschoben. Auch die Fluoreszenz des PDI'F₂ bleibt von scharfen Banden mit einer sehr kleinen *Stokes*-Verschiebung geprägt und ist mit zum unsubstituiertem PDI vergleichbaren Quantenausbeuten effizient. Trotz der hohen Elektronegativität der Fluor-Substituenten lässt sich das PDI'F₂ nicht leichter reduzieren als das unsubstituierte PDI, sodass auch kein ausgeprägter Einfluss auf die energetische Lage des CSS zu erwarten ist.

Dies steht im Gegensatz zur Substitution mit den ebenfalls stark elektronenziehenden Cyanogruppen, die zu einer starken energetischen Stabilisierung des möglichen CSS, gekennzeichnet durch eine um ca. 400 mV einfacher ablaufende Oxidation, führt. Die Ausbildung eines energetisch niedrig liegenden CT/CSS kann ebenso die geringen Fluoreszenzquantenausbeuten in den Referenzen **OMe-PDI'CN₂** und

PDI'CN₂ erklären, in deren CT entweder der Di-*tert*-butylphenyl-Rest in der endständigen Imid-Position des PDI oder die organische Brücke oxidiert vorliegen müssen. Einen Einfluss der Substituenten auf die Position der Absorptions- und Emissionsbanden konnte dahingegen nicht festgestellt werden. Obwohl die Fluor- und Cyanogruppen zunächst in Hinblick auf ihren elektronenziehenden Charakter und sterischen Anspruch sehr ähnlich erscheinen, weisen die entsprechend substituierten PDIs also deutlich unterschiedliche Eigenschaften auf.

4.3 Ladungstrennung und Rekombination

Auch in den substituierten Dyaden und Triaden liefern die stationären photophysikalischen Eigenschaften erste Hinweise auf die Ausbildung möglicher CSS. In den folgenden Kapiteln soll diese These analog zu den unsubstituierten Stammverbindungen in **Kapitel 3.3** überprüft werden und die wichtigsten Eigenschaften der ausgebildeten CSS sollen aufgezeigt werden. Es werden daher zunächst die energetische Lage der einzelnen, an der Ladungstrennung beteiligten Zustände betrachtet und eine Einordnung der möglichen CR in die verschiedenen *Marcus*-Regionen des ET vorgenommen. Im zweiten Teil der folgenden Kapitel werden die vergleichsweise schnellen Prozesse durch die Auswertung transientser Absorptionsspektren auf der fs-Zeitskala untersucht. Die darauffolgenden, langsameren Prozesse werden anschließend durch ns-transiente Absorptionsspektroskopie untersucht und die Quantenausbeuten der CS sowie der ³PDI Besetzung werden abgeschätzt. In Summe kann ein Energiediagramm mit den beobachteten Zuständen, deren Lebenszeiten und einigen ausgewählten Quantenausbeuten aufgestellt werden, das einen umfassenden Einblick auf die CS und CR in den untersuchten substituierten Dyaden und Triaden ermöglicht.

4.3.1 Zustandsenergien

Die Bestimmung der einzelnen Zustandsenergien und die folgende Einordnung der CR in die verschiedenen *Marcus*-Regionen erfolgte analog zu **Kapitel 3.3.1** und wird daher hier nicht beschrieben. Lediglich auf die ermittelten Ergebnisse (**Tabelle 16**) soll eingegangen werden und mögliche Unterschiede, die durch die einzelnen Substituenten auftreten, sollen ausgearbeitet werden. Die energetische Lage des S₁ ändert sich durch die in dieser Arbeit durchgeführten Substitutionen nur geringfügig, wie bereits an den kaum verschobenen Absorptions- und Emissionsbanden in **Kapitel 4.2** gesehen werden konnte. Sie bewegt sich zwischen ca. 2.3 eV bis 2.4 eV im Falle der Fluor-Substituenten. Sowohl Bromierung und Cyanierung führen zu keiner merklichen Verschiebung der S₁-Energie im Vergleich zu den unsubstituierten Stammverbindungen.

Da sich die Radikalradien sowie deren Abstände voneinander nur geringfügig durch die verschiedenen Substitutionen ändern, ist eine Änderung der CSS-Energien nur von den Redoxpotentialen aus **Kapitel 4.2.3** abhängig (vgl. **Gleichung 12**). Dementsprechend ergibt sich eine deutliche energetische Stabilisierung des RP durch Substitution mit Cyanogruppen (-0.4 eV ggü. **TAA-OMe-PDI**) und eine leichtere Stabilisierung durch die Bromierung (-0.13 eV ggü. **TAA-OMe-PDI/TAA-Ir-PDI**). Durch Fluorierung ist kein ausgeprägter Einfluss (-0.04 eV ggü. **TAA-OMe-PDI**) auf die CSS Energien zu erkennen. In Summe bleibt die CSS-Energie in allen untersuchten Verbindungen und Lösungsmitteln unterhalb der CT- und S₁-Energien und eine CS bleibt somit energetisch möglich.

Die Triplettenergie des zweifach bromierten PDI ist in der Literatur^[184] aus TD-B3LYP/6-311G+ Rechnungen mit $\Delta E(^3\text{PDI}) \approx 1.28$ eV bekannt und liegt somit innerhalb der bekannten Genauigkeit des unsubstituierten PDIs mit $\Delta E(^3\text{PDI}) = 1.2 (\pm 0.1)$ eV. Weiterhin wurde die Triplettenergie zweier elektronenreicher PDIs in einer weiteren Literaturstelle^[186] berechnet, wobei ebenfalls $\Delta E(^3\text{PDI}) \approx 1.28$ eV erhalten wurde. Es wird daher im Folgenden angenommen, dass die Triplettenergie des ³PDI, aufgrund der starken Lokalisierung des Triplets auf dem Perylenkern^[181], unabhängig von den Substituenten ungefähr zwischen 1.2 – 1.3 eV liegt. Dennoch kann die Substitution des PDI einen entscheidenden Einfluss auch auf den ³PDI Zustand haben: Während die zunehmende Verdrillung des Perylenkerns nur zu schwach ausgeprägten Energieunterschieden des ³PDI führt, konnten in der Literatur dennoch große Unterschiede in der ISC-Effizienz und somit in der ³PDI-Quantenausbeute beobachtet werden.^[184, 226]

Tabelle 16: Energien des angeregten Singulett ($\Delta E(S_1)$), des CT mit oxidiertem Brücke/Photosensibilisator ($\Delta E(\text{CT})$), des vollständigen CSS ($\Delta E(\text{CSS})$) und des lokalen ³PDI ($\Delta E(^3\text{PDI})$) in Referenz zu dem Singulett-Grundzustand S₀. Die benötigten Radien und Abstände der Redoxzentren, die für die Berechnung der CT/CSS-Energien notwendig sind, sind unverändert zu **Kapitel 3.3.1**. Die verwendeten Potentialabstände sind in **Kapitel 4.2.3** aufgeführt.

		$\Delta E(S_1)$	$\Delta E(\text{CT})^a$	$\Delta E(\text{CSS})$	$\Delta E(^3\text{PDI})$
		/eV	/eV	/eV	/eV
TAA-OMe-PDI	Toluol	2.32	2.55	1.92	1.2b
	PhCN	2.31	1.70	1.01	
TAA-OMe-PDI'Br₂	Toluol	2.30	2.39	1.78	1.28 ^c
	PhCN	2.29	1.54	0.87	
TAA-OMe-PDI'F₂	Toluol	2.41	2.50	1.88	1.2 – 1.3
	PhCN	2.39	1.65	0.97	
TAA-OMe-PDI'CN₂	Toluol	2.31	2.10	1.51	1.2 – 1.3
	PhCN	2.31	1.25	0.60	
TAA-Ir-PDI'Br₂	Toluol	2.30	1.85	1.70	1.28 ^c
	PhCN	2.29	1.11	0.79	

^aCT bestehend aus oxidiertem Brücke/Photosensibilisator und reduziertem Akzeptor. ^bAus der Literatur.^[81] ^cAus der Literatur.^[184]

Für die folgende Einordnung der CR_T in die entsprechenden *Marcus*-Regionen wurde daher ein Wert von $\Delta E(^3\text{PDI}) = 1.2$ eV für die Cyano- und Fluor-Substituenten angenommen. Alle ermittelten Daten sind in **Tabelle 17** zusammengefasst.

Im Falle der Dyaden **TAA-OMe-PDI'Br₂** und **TAA-OMe-PDI'F₂** ergeben sich keine ausgeprägten Unterschiede im Vergleich zu der Stammverbindung **TAA-OMe-PDI** (**Kapitel 3.3.1**). Mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_S^0) = -1.46$ eV und $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_T^0) = -0.18$ eV für **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol liegen beide Rekombinationspfade CR_S und CR_T in der invertierten Region, wobei CR_T aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie deutlich effizienter ablaufen sollte. In PhCN ergibt sich mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_S^0) = 0.32$ eV die CR_S in der *Marcus*-normalen Region, wohingegen CR_T energetisch nicht möglich ist.

Für **TAA-OMe-PDI'F₂** ergibt sich somit die selbe Einteilung mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_{\text{S}}^0) = -1.52$ eV und $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_{\text{T}}^0) = -0.32$ eV in Toluol und $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_{\text{S}}^0) = 0.26$ eV in PhCN.

Aufgrund der niedrigeren energetischen Lage des CSS in **TAA-OMe-PDI'CN₂** verschieben sich die Schnittpunkte der CSS-Edukt-Parabel mit den Produkt-Parabeln in Richtung der *Marcus*-normalen Region. So liegt in Toluol die CR_S mit Werten von $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_{\text{S}}^0) = -1.17$ eV weiterhin tief in der invertierten Region, wohingegen die CR_T mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_{\text{T}}^0) = 0.03$ eV nahe des Optimums liegt. In Summe ergibt sich somit $k_{\text{T}} \gg k_{\text{S}}$, was jedoch ebenfalls für die Stammverbindung **TAA-OMe-PDI** der Fall war. In PhCN liegt die CR_S mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_{\text{T}}^0) = 0.61$ eV tiefer in der *Marcus*-normalen Region im Vergleich zu der Stammverbindung, wodurch eine längere Lebenszeit des CSS erwartet werden kann. Die Betrachtung der Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** erfolgt im Detail nur in PhCN. Die ermittelten Daten in Toluol sind dennoch in **Tabelle 17** angefügt. Für die Triade ergibt sich die CR_S in der *Marcus*-normalen Region mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_{\text{S}}^0) = 0.43$ eV und somit mit einer vergleichbaren Aktivierungsbarriere wie in der entsprechenden Stammverbindung.

Tabelle 17: Einordnung der Ladungsrekombination über den Singulett-Pfad (CR_S) und Triplett-Pfad (CR_T) nach der *Marcus*-Theorie durch Vergleich der gesamten Reorganisationsenergie (λ_{ges}) mit der entsprechenden freien Reaktionsenthalpie (ΔG^0) wie im Text beschrieben.

		λ_i	λ_0	λ_{ges}	ΔG_{S}^0	ΔG_{T}^0	<i>Marcus</i> Region	
		/eV	/eV	/eV	/eV	/eV	CR _S	CR _T
TAA-OMe-PDI'Br₂	Toluol	0.26	0.06	0.32	-1.78	-0.5	invertiert	invertiert
	PhCN		0.93	1.19	-0.87	-	normal	-
TAA-OMe-PDI'F₂	Toluol	0.30	0.06	0.36	-1.88	-0.68 ^a	invertiert	invertiert
	PhCN		0.93	1.23	-0.97	-	normal	-
TAA-OMe-PDI'CN₂	Toluol	0.28	0.06	0.34	-1.51	-0.31 ^a	invertiert	optimal
	PhCN		0.93	1.21	-0.60	-	normal	-
TAA-Ir-PDI'Br₂	Toluol	0.30	0.36	0.66	-1.70	-0.42	invertiert	normal
	PhCN		0.92	1.22	-0.79	-	normal	-

^aUnter der Annahme $\Delta E(^3\text{PDI}) = 1.2$ eV.

Zusammengefasst ist keine ausgeprägte Änderung der Rekombinationskinetik durch die unterschiedlichen Substituenten zu erwarten. Im Falle der organischen Dyaden kann vorhergesagt werden, dass die CR_T weiterhin die CR_S in Toluol dominiert. In PhCN sollte zumindest im Falle der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** eine langsamere CR_S beobachtet werden. Im Falle der Triade in PhCN ist weiterhin ausschließlich die CR_S Rekombination möglich. Es gilt jedoch zu beachten, dass ähnliche Ratenkonstanten k_{S} und k_{T} in substituierten und unsubstituierten Dyaden und Triaden nicht unbedingt vergleichbare Lebenszeiten des CSS nach sich ziehen müssen, da die unterschiedlichen Substituenten bedeutende Einflüsse auf die Spinevolution haben können. Ähnliche Rekombinationsratenkonstanten

sind so vorteilhaft, da ausgeprägte Änderungen des beobachteten MFE durch die unterschiedlichen Substituenten direkt auf Änderungen der Spinevolution zurückgeführt werden können.

4.3.2 Ladungstrennung und Rekombination in TAA-OMe-PDI'X₂

Die Auswertung der photophysikalischen Prozesse nach Anregung des PDI in den substituierten Dyaden und Triaden erfolgt basierend auf den Ergebnissen der unsubstituierten Stammverbindungen in **Kapitel 3.3**. Grundlegende Informationen zu den angewandten Methoden können ebenfalls aus diesem Kapitel entnommen werden.

Zunächst werden die ultraschnellen-photophysikalischen Prozesse untersucht, woraufhin die Untersuchung der CR durch ns-transiente Absorptionsspektroskopie erfolgt. Die Quantenausbeuten der CS (für *target* Fits der fs-transienten Spektren siehe **Abbildung A19** und **Abbildung A20**) und des Triplettrekombinationsprodukt werden ebenfalls aufgezeigt. Zum Schluss werden alle gesammelten Informationen der jeweiligen Verbindungen in einem Zustandsdiagramm mit eingezeichneten photophysikalischen Prozessen zusammengefasst.

Auf eine tiefgreifende Auswertung der Referenzen wird verzichtet um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen. Es werden lediglich die ermittelten Quantenausbeuten des ³PDI aufgelistet. Im Falle der Dyaden erfolgt die Auswertung sowohl für PhCN als auch Toluol, wohingegen die Triade nur in PhCN untersucht wurde, da kein CSS in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet werden konnte.

TAA-OMe-PDI'Br₂

Der Einfluss der Bromsubstituenten in einfachen PDI-Farbstoffen ohne weitere elektronenreiche Bausteine wurde bereits ausführlich von *Hariharan et al.*^[184] untersucht. Mit zunehmendem Bromierungsgrad steigt die ISC-Rate an, sodass in dem vierfach bromierten PDI eine Ausbildung des Triplett-Zustands in 18 % Quantenausbeute beobachtet werden konnten. In dem zweifach bromierten PDI ist die ³PDI-Quantenausbeute jedoch nur minimal auf 1 % erhöht.^[184]

Dementsprechend konnte auch in der – in dieser Arbeit untersuchten – Referenz **PDI'Br₂** kein ausgeprägtes Triplettsignal gefunden werden. Die brückenverlängerte Referenz **OMe-PDI'Br₂** zeigt hingegen eine Triplettquantenausbeute von ca. 31 % in Toluol auf, die durch Vergleich mit der Stammverbindung in **Kapitel 3.3.2** auf den CT-ISC (und nicht den SOC-ISC) zurückgeführt werden muss. Da der entsprechende CT-Zustand durch die Bromierung leicht stabilisiert ist (siehe **Kapitel 4.2.3**), kann er durch die fs-transiente Spektroskopie klar nachgewiesen werden (**Abbildung A8**). Ebenso verhält sich die Referenz **OMe-PDI'Br₂** in PhCN analog zu ihrer Stammverbindung und weist somit einen kurzlebigen CT-Zustand auf, der ausschließlich in den S₀ rekombiniert.

Die Auswertung der fs-transienten Absorptionsspektroskopie der Dyade in PhCN ist in **Abbildung 90** gegeben.

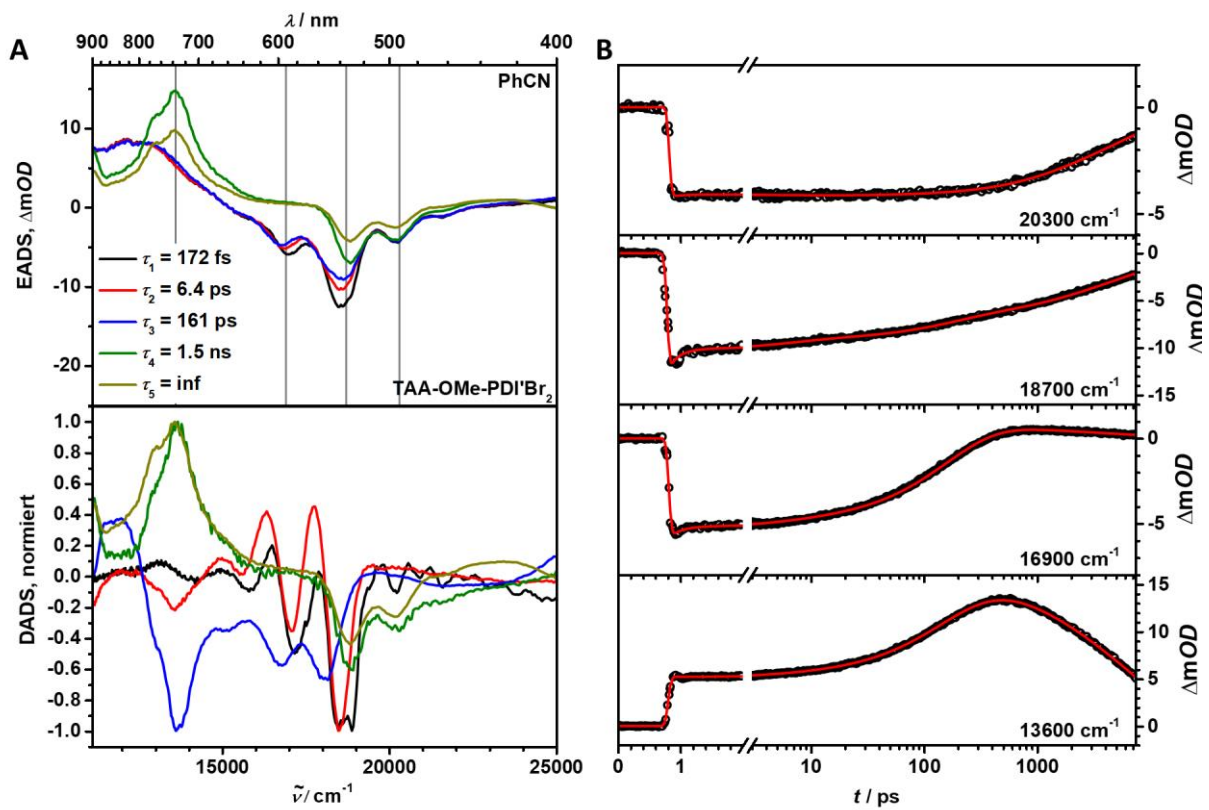


Abbildung 90: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsspektroskopie der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die ersten drei EADS ($\tau_1 = 172$ fs, $\tau_2 = 6.4$ ps und $\tau_3 = 161$ ps) zeigen eine breite ESA um 12500 cm^{-1} , stimulierte Emission zwischen 16000 – 19000 cm^{-1} und den GSB des neutralen PDI. Sie können daher eindeutig dem S_1 zugeordnet werden. Die Verschiebung der Emissionsbanden hinzu kleineren Energien in der Reihe EADS(1) \rightarrow EADS(2) \rightarrow EADS(3) weist auf eine Schwingungs- oder Rotationsrelaxation hin, sodass die Komponenten eins bis drei den *heißen* und *kalten* S_1 Zuständen entsprechen. Die letzten beiden EADS ($\tau_4 = 1.5$ ns und $\tau_5 = inf$) sind von der Absorption des reduzierten Akzeptors mit Maximum bei 13600 cm^{-1} und dem GSB des PDI geprägt, wobei die Intensität aller Banden von EADS(4) zu EADS(5) abfällt. Durch Vergleich der transienten Spektren mit dem vorhergesagten CSS in **Abbildung 94**, kann Komponente fünf dem CSS zugeordnet werden. Ein Blick auf das vierte DADS zeigt eine geringere Ausprägung der ESA-Bande um 12500 cm^{-1} im Vergleich zu dem fünften DADS. Dieser Unterschied kann der Absorption des TAA⁺⁺ zugeschrieben werden. Die vierte Komponente kann also einem CT-Zustand zugeschrieben werden, wobei ein folgender ET von dem TAA auf die oxidierte Brücke den Anstieg der ESA zur fünften Komponente hin erklären kann. Entsprechend führt der Konkurrenzprozess CT \rightarrow S_0 zu einem Verlust der GSB-Intensität und in Folge zu einer verringerten Quantenausbeute des

CSS. Wie jedoch bereits in **Kapitel 3.3.2** erläutert wurde und im Vergleich mit der Lebenszeit des CT-Zustands der Referenz **OMe-PDI'Br₂** (PhCN) von gerade einmal 6.8 ps auffällt, muss davon ausgegangen werden, dass sich keine Population des CT-Zustands aufbaut und die Lebenszeit der vierten Komponente ($\tau_4 = 1.5$ ns) einem unbekanntem Prozess innerhalb des CSS (vgl. **Kapitel 3.3.2**) entspricht, da der globale Fit keine Spezies liefern kann, die keine effektive Population besitzt. Der CT-Zustand kann daher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Die transienten Spektren der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in PhCN auf der ns-Zeitskala sind in **Abbildung 91 A** und die dazugehörige kinetische Spur bei 13800 cm⁻¹ in **Abbildung 91 B** gegeben. Die Spektren weisen zu jeder Zeit identische Banden mit einer ESA um 13800 cm⁻¹, einer weiteren ESA zwischen 22000 – 25000 cm⁻¹ und dem GSB des PDI auf und können somit durchweg dem CSS (vgl. **Abbildung 94**) zugeordnet werden. Mit $\tau_1 = 6.4$ ns ($A = 0.91$) und $\tau_2 = 274$ ns ($A = 0.09$) besitzt der CSS einen stark biexponentiellen Abfall mit einer dominierenden sehr kurzen und einer schwächer ausgeprägten langlebigen Komponente. Da kein ³PDI-Rekombinationsprodukt beobachtet werden konnte, muss der CSS ausschließlich über eine Singulett-Multiplizität rekombinieren.

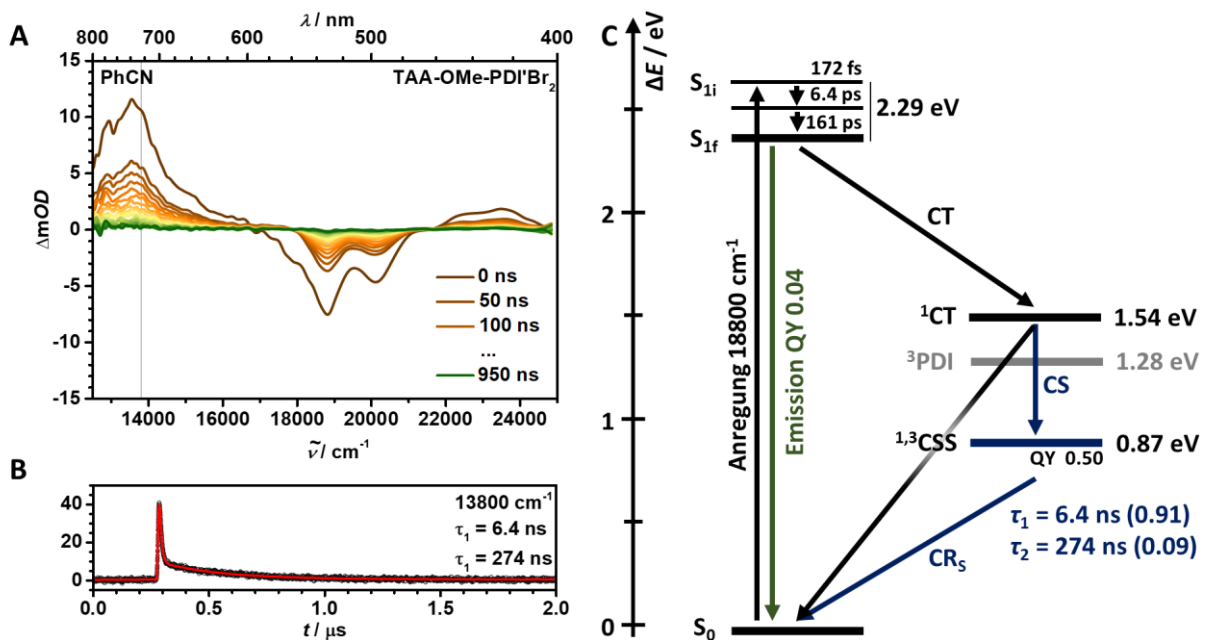


Abbildung 91: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in PhCN bei 18800 cm⁻¹: **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Frühe Spektren sind in braun, späte in grün dargestellt. **B** Kinetische Spur und Entfaltung mit dem IRF bei 13800 cm⁻¹ (graue Linie in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse nach Anregung bei 18800 cm⁻¹ mit eingezeichneten Übergängen (Pfeile), Zustandsenergien (siehe **Kapitel 4.3.1**) und ausgewählten Quantenausbeuten. Die Abstände des initialen und finalen S₁ ist frei gewählt.

Alle gesammelten Informationen sind in **Abbildung 91 C** in einem Zustandsdiagramm zusammengefasst. Nach Anregung eines heißen S₁-Zustands des PDI erfolgt zunächst ein Abkühlen in den finalen S₁. Mit einer Quantenausbeute von ca. 4 % kann eine Emission ausgehend von dem angeregten PDI beobachtet werden. Anschließend wird durch einen ersten ET ein CT-Zustand mit

oxidiertes Brücke ausgebildet, woraufhin innerhalb kürzester Zeit ein zweiter ET und somit die Ausbildung des CSS folgt. Als Konkurrenzprozess kann ebenfalls die Rekombination $CT \rightarrow S_0$ auftreten. Die gesamte Quantenausbeute des CSS konnte mittels Aktinometrie auf ungefähr 50 % und aus dem *target* Fit der fs-transienten Spektren auf 59 % bestimmt werden. Die Ladungsrekombination erfolgt ausschließlich in den S_0 , da der 3PDI -Zustand energetisch weit oberhalb des CSS liegt und weist einen stark biexponentiellen Abfall mit einer dominierenden sehr kurzen Lebenszeit auf.

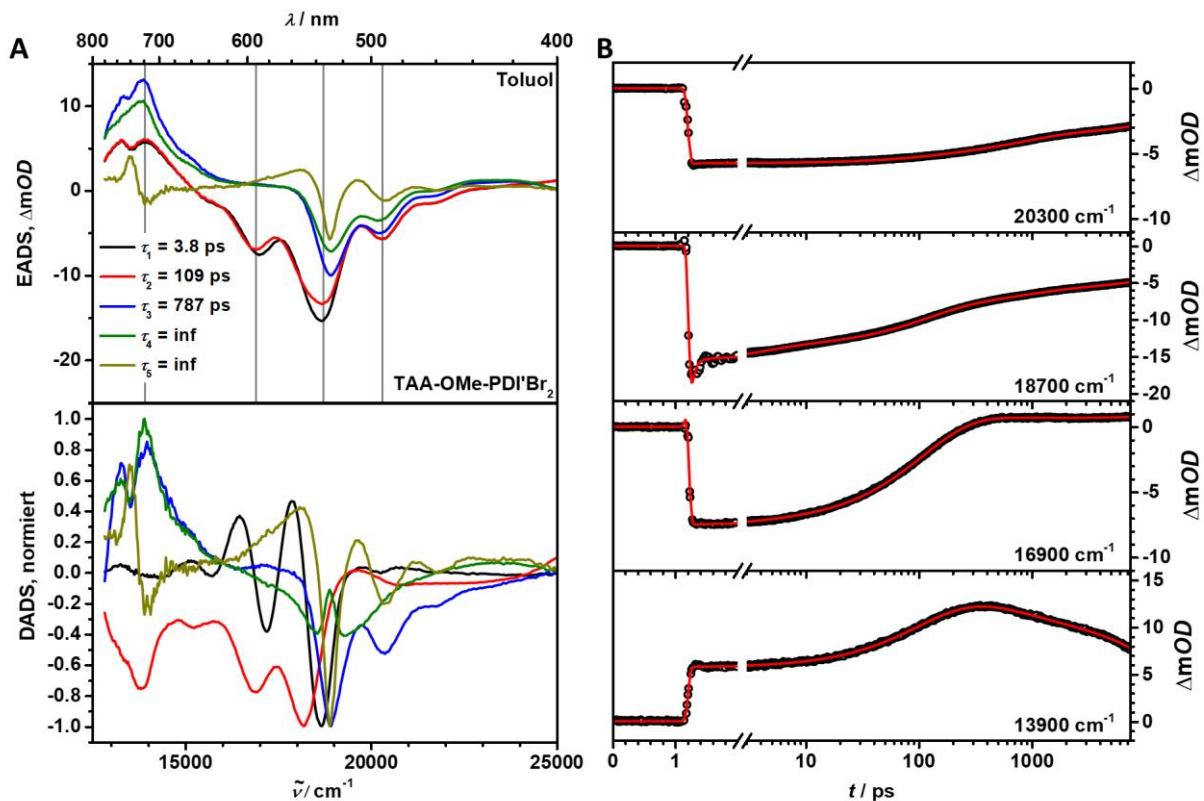


Abbildung 92: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die Betrachtung der ultraschnellen Prozesse der Dyade in Toluol ist in **Abbildung 92** dargestellt. Zunächst sind wieder zwei Komponenten mit $\tau_1 = 3.8$ ps und $\tau_2 = 109$ ps zu beobachten, die dem *heißen* und *kalten* S_1 zugeschrieben werden. Es folgt ein drittes EADS ($\tau_3 = 787$ ps), das bereits die charakteristische Absorption des PDI^+ aufzeigt. Das vierte EADS ($\tau_4 = inf$) zeigt eine Verringerung der GSB Intensität und der ESA um 13600 cm^{-1} , wohingegen die ESA bei kleineren Energien weniger stark absinkt. Die dritte Komponente entspricht dem CT-Zustand (vgl. CT in der Referenz **OMe-PDI** in **Abbildung A8**), der entweder durch Rekombination in den S_0 zurückgehen kann (Verlust der GSB Intensität) oder durch einen weiteren ET in den CSS übergeht (relativer Anstieg der ESA um 12500 cm^{-1} aufgrund der Absorption des TAA^+). Im Falle der bromierten Dyade kann der CT-Zustand also direkt beobachtet werden, da er annähernd isoenergetisch mit dem S_1 -Zustand liegt. Das letzte EADS ($\tau_5 = inf$)

kann durch seine ESA, die den GSB des PDI überlagert, dem ³PDI zugeordnet werden. Die Schwingung um 13000 cm⁻¹ wird dabei einem Auswertungsartefakt zugeschrieben, da die Lebenszeit der letzten Komponente deutlich über das betrachtete Zeitfenster hinausgeht.

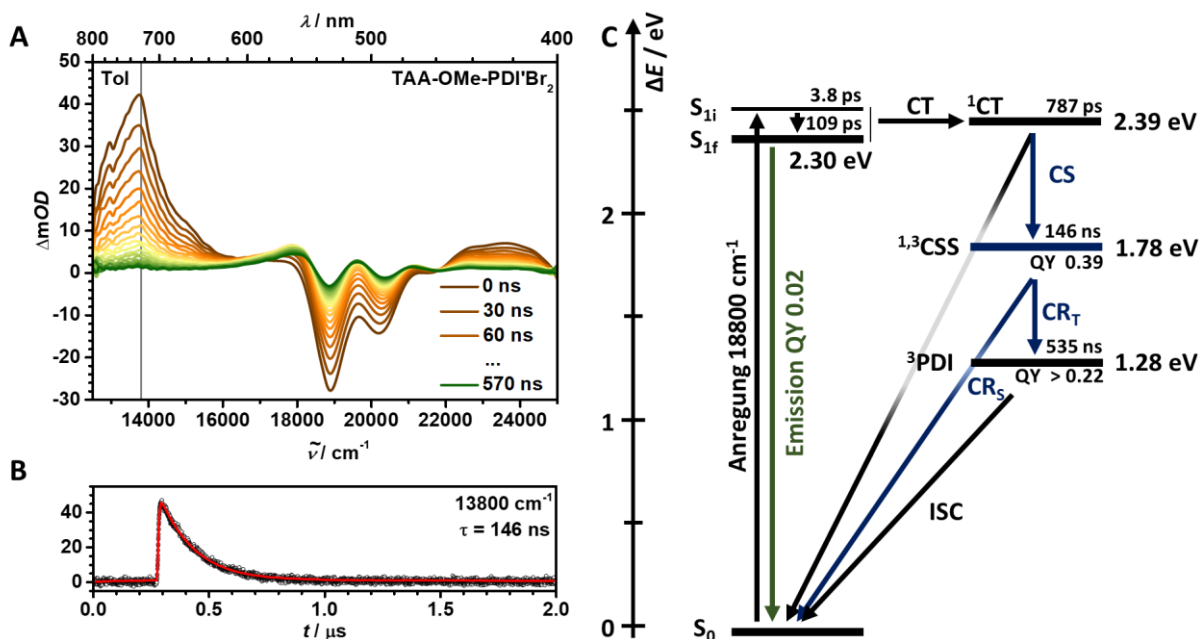


Abbildung 93: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol bei 18800 cm⁻¹: **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Im dargestellten Zeitrahmen fällt das Signal des ³PDI nicht ab. **B** Kinetische Spur und Entfaltung mit dem IRF bei 13800 cm⁻¹ (graue Linie in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Das ns-transiente Absorptionsspektrum und eine zugehörige kinetische Spur ist in **Abbildung 93 A** und **B** gegeben. Spektren zu frühen Zeiten (braun) können durch den in **Abbildung 94** dargestellten Vergleich dem CSS zugeordnet werden, der eine Lebenszeit von 146 ns besitzt. Die Spektren zu späten Zeiten zeigen nur die ESA des ³PDI, die von dem entsprechenden GSB überlagert wird. Aufgrund des SOC-Effektes der Bromatome ist die Lebenszeit des ³PDI mit ungefähr 0.5 μs deutlich herabgesetzt im Vergleich zu den unsubstituierten Stammverbindungen.

In **Abbildung 93 C** ist das Energieschema gegeben und in **Tabelle 18** eine kurze Zusammenfassung der bestimmten Quantenausbeuten. Durch Anregung des PDI wird ein *heißer* S₁ besetzt, der in den *kalten* S₁ abkühlt. Eine strahlende Desaktivierung erfolgt nur in 2 % Quantenausbeute, sodass ein CT-Zustand in hohen Ausbeuten durch einen ersten ET ausgebildet werden kann. Dieser rekombiniert entweder in den Grundzustand oder wird durch einen zweiten ET in den vollständigen CSS umgewandelt, welcher in einer gesamten Quantenausbeute von ca. 39 % (Aktinometrie) bis 59 % (*target* Fit) erhalten wird. Der CSS weist eine Lebenszeit von 146 ns auf und kann sowohl in den S₀ als auch den ³PDI, je nach seiner Multiplizität, rekombinieren. Für das erhaltene ³PDI Rekombinationsprodukt konnte nur eine untere Grenze der Quantenausbeute von 22 % mittels Aktinometrie bestimmt werden, da der Aufbau der ³PDI-Population bereits durch den vergleichsweise effizienten Prozess ³PDI → S₀ überlagert wird.

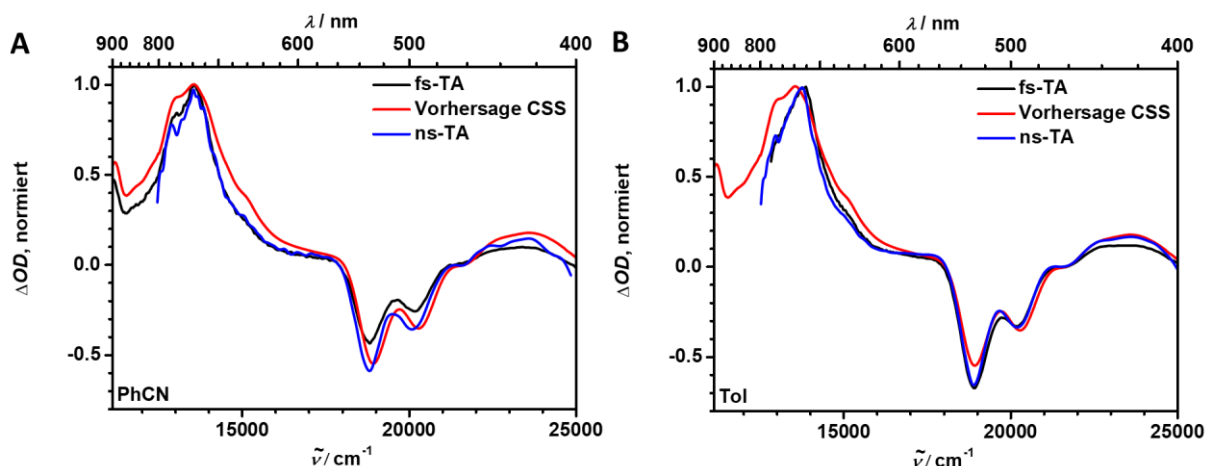


Abbildung 94: Vergleich der normierten transienten Spektren des CSS in **TAA-OMe-PDI'Br₂** in PhCN: **A** Das transiente Spektrum des CSS erhalten aus der fs-transienten Spektroskopie (schwarz) und der ns-transienten Spektroskopie (blau) im Vergleich mit dem abgeschätzten Spektrum (rot) in **A** PhCN und **B** Toluol.

Tabelle 18: Eigenschaften der langlebigen transienten Zustände: Quantenausbeute und Lebenszeiten des CSS und Quantenausbeuten des ³PDI aller betrachteten Referenzen und Dyaden in Toluol und PhCN.

		QY CSS		Lebenszeit CSS	QY ³ PDI
		Aktinometrie	SADS	τ_{css} / ns (A)	
PDI'Br₂	Toluol	-	-	-	$\approx 0.01^a$
	PhCN	-	-	-	
OMe-PDI'Br₂	Toluol	-	-	-	0.31
	PhCN	-	-	-	< 0.01
TAA-OMe-PDI'Br₂	Toluol	0.39	0.59	146	> 0.22 ^b
	PhCN	0.50	0.57	6.4 (0.91), 274 (0.09)	-

^aAus der Literatur.^[184] ^bAufgrund der kurzen Lebenszeit des ³PDI nur als untere Grenze zu verstehen.

TAA-OMe-PDI'F₂

Auch im Falle der fluorierten Referenz **OMe-PDI'F₂** kann in PhCN die Ausbildung eines sehr kurzlebigen CT-Zustands beobachtet werden, der vollständig in den Grundzustand rekombiniert. In Toluol wird ebenfalls ein CT beobachtet, der jedoch eine längere Lebenszeit aufweist und zumindest teilweise in den ³PDI übergeht (**Tabelle 19**).

Die Auswertung der ultraschnellen transienten Spektren der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** ist in **Abbildung 95** dargestellt. Die ersten beiden EADS mit $\tau_1 = 1.7$ ps und $\tau_2 = 142$ ps können wieder dem S_{1i} und S_{1f} zugeordnet werden. Das dritte EADS besitzt mit $\tau_3 = 14$ ps eine deutlich kürzere Lebenszeit als die zweite Komponente und zeigt spektral die ESA des PDI* mit Maximum bei 14000 cm⁻¹ auf. Im Bereich höherer Energie ist das dritte EADS jedoch von Artefakten geprägt. Bei dieser kurzlebigen Komponente

handelt es sich daher um den CT-Zustand mit oxidierte Brücke, der bereits für **TAA-OMe-PDI** und **TAA-OMe-PDI'Br₂** in PhCN vorhergesagt, aber nur indirekt beobachtet wurde. Die folgenden vierte und fünfte EADS ($\tau_4 = 2.0$ ns und $\tau_5 = \text{inf}$) weisen eine vergleichbare Bandenstruktur auf, allerdings mit einer relativ intensiveren ESA im Bereich um 12500 cm^{-1} in der das TAA^{•+} absorbiert. Beide werden daher entsprechend dem CSS zugeordnet.

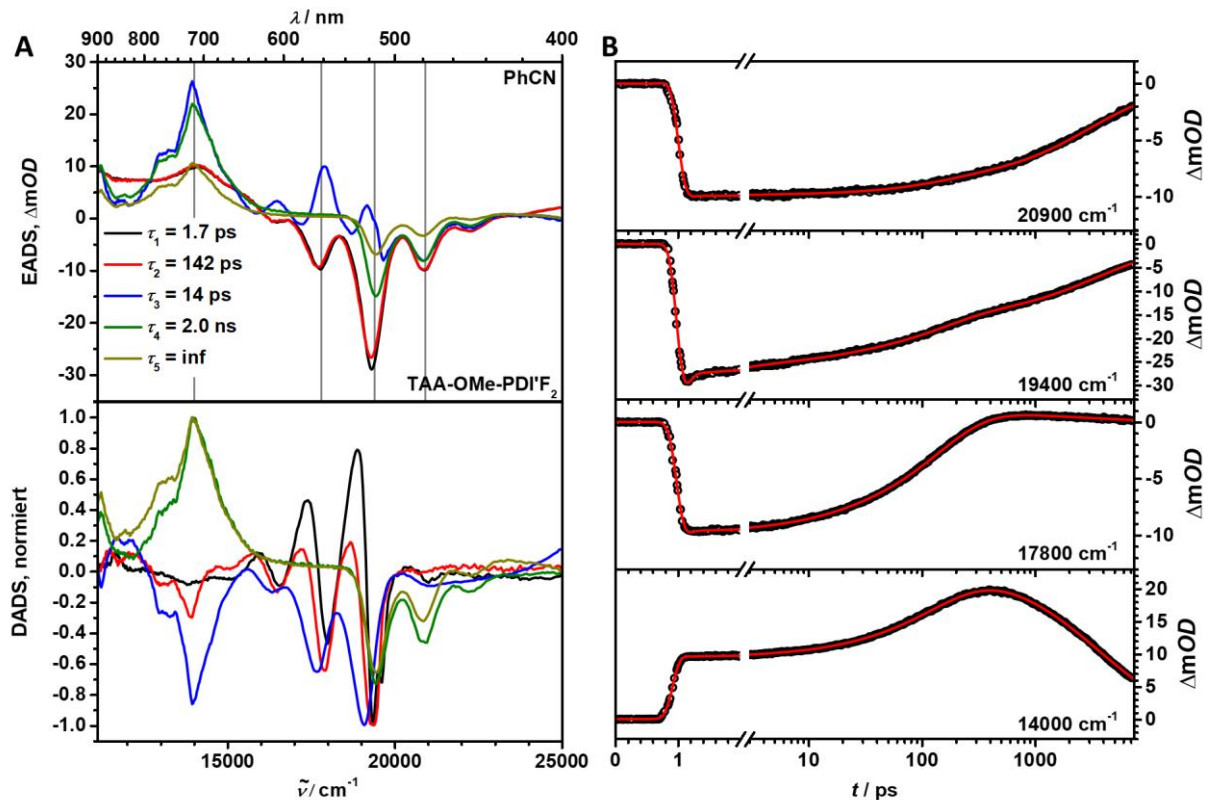


Abbildung 95: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** in PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die Untersuchung der photophysikalischen Prozesse auf der ns-Zeitskala ist in **Abbildung 96 A** und **B** dargestellt. Alle Spektren können dem CSS zugeordnet werden, der zwei Lebenszeiten von $\tau_1 = 6.3$ ns ($A = 0.95$) und $\tau_2 = 479$ ns ($A = 0.05$) aufweist und ausschließlich in den S_0 recombiniert.

Das in **Abbildung 96 C** dargestellte Zustandsdiagramm beinhaltet daher den heißen und kalten S_1 , die nach Photoanregung bei 19600 cm^{-1} besetzt werden. Der S_1 fluoresziert mit einer Quantenausbeute von ca. 5 % oder bildet durch ET den extrem kurzlebigen CT-Zustand in hoher Ausbeute aus. Durch einen zweiten ET wird der vollständige CSS in einer gesamten Quantenausbeute von ungefähr 34 % besetzt. Der Verlust der restlichen Anregung in einer Ausbeute von ca. 60 % kann auf die Rekombination des $\text{CT} \rightarrow S_0$ zurückgeführt werden. Der finale CSS wird durch einen biexponentiellen Abfall mit einer intensiven, kurzen ($\tau_1 = 6.3$ ns, $A = 0.95$) und einer schwach ausgeprägten, langen

($\tau_1 = 479$ ns, $A = 0.05$) Lebenszeit beschrieben und rekombiniert ausschließlich in den Singulett-Grundzustand.

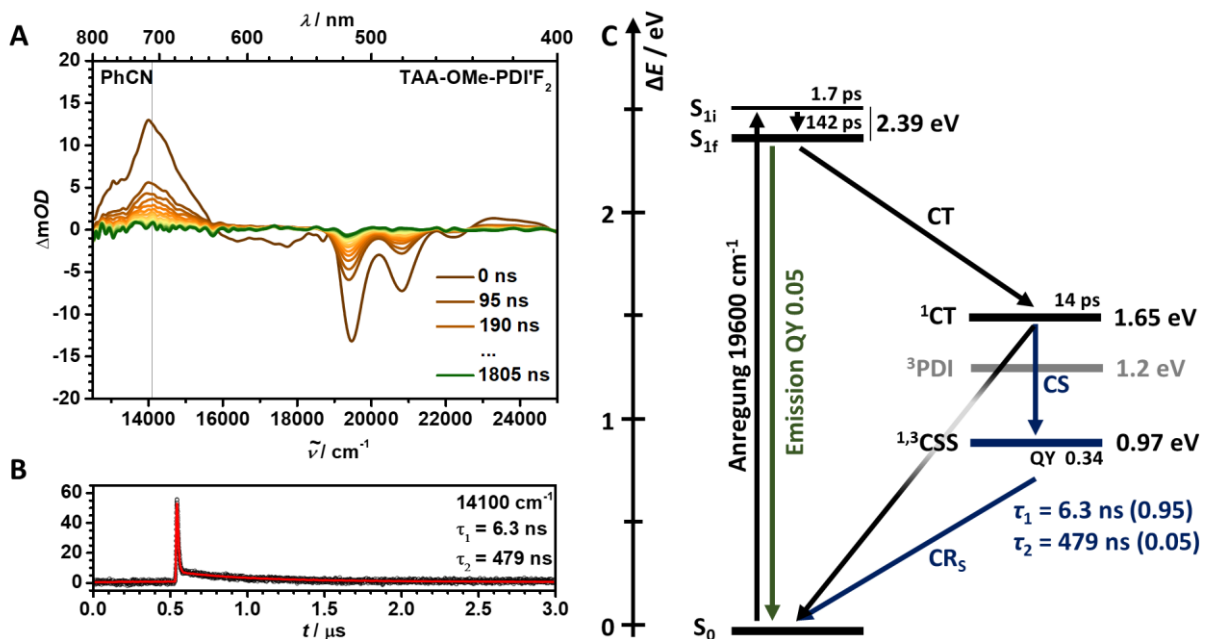


Abbildung 96: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** in PhCN bei 19600 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. **B** Kinetische Spur und Entfaltung mit dem IRF bei 14100 cm^{-1} (graue Linie in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Die Auswertung der fs-transienten Absorptionsspektren der Dyade in Toluol ist in **Abbildung 97** dargestellt und beinhaltet sechs Komponenten. Aufgrund ihrer charakteristischen ESA bei kleinen Energien und der SE werden die ersten beiden EADS ($\tau_1 = 2.5$ ps und $\tau_2 = 76$ ps) dem initialen und finalen S_1 zugewiesen. Das folgende, dritte EADS besitzt eine sehr kurze Lebenszeit von nur $\tau_3 = 17$ ps, wodurch sich keine effektive Population aufbauen kann und das Spektrum im Bereich der SE von Auswertungsartefakten geprägt wird. Im Vergleich zu den folgenden EADS besitzt das Dritte eine intensiven ESA um 14100 cm^{-1} und eine relativ weniger stark ausgeprägte ESA bei niedrigeren Energien, bei denen die Absorption des TAA^{*+} auftritt. Entsprechend den vorhergehenden Fällen wird die dritte Komponente also einem ersten CT-Zustand zugeordnet. Das vierte EADS mit $\tau_4 = 743$ ps wird demnach bereits dem vollständigen CSS zugeschrieben. Die beiden letzten EADS ($\tau_5 = 2.6$ ns und $\tau_6 = \text{inf}$) sind praktisch identisch und werden ebenfalls dem CSS zugeordnet. Wie bereits in der Auswertung der fs-transienten Spektren der Stammverbindung **TAA-OMe-PDI** in **Kapitel 3.3.2** konnte auch hier keine genauere Zurodnung der beiden Lebenszeiten $\tau_4 = 743$ ps und $\tau_5 = 2.6$ ns erfolgen.

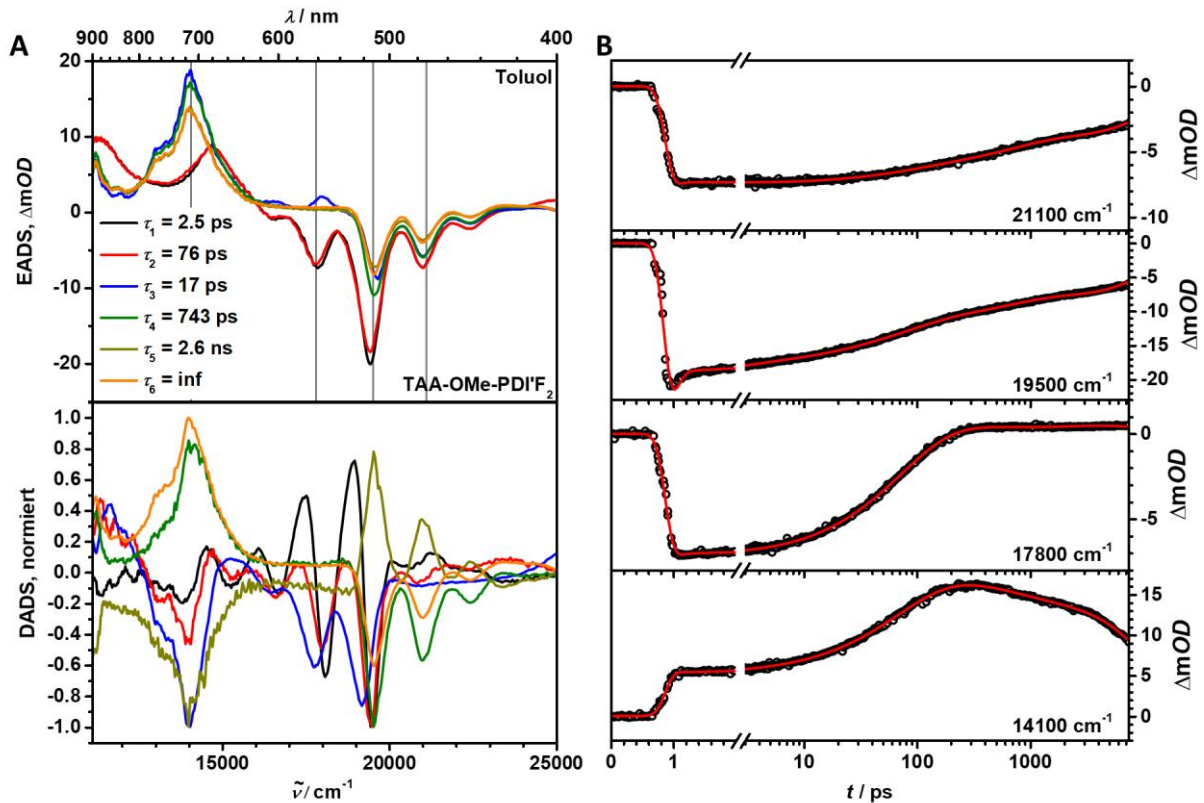


Abbildung 97: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade TAA-OMe-PDI'F₂ in Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die ns-transienten Absorptionsspektren zu verschiedenen Zeiten nach dem Anregungspuls und eine dazugehörige kinetische Spur bei 14100 cm^{-1} sind in **Abbildung 98 A** und **B** dargestellt. Das erste Spektrum zeigt klar die ESA des CSS und den GSB des neutralen PDI auf, wohingegen das letzte Spektrum nur die ESA des ³PDI und GSB aufzeigt. Die Spektren der mittleren Zeiten ergeben sich als eine Mischung der beiden Extremfälle. Im Falle der fluoridierten Dyade ist aufgrund der Verschiebung der stationären Absorptionsbanden des PDI hinzu höheren Energien die Bildung des ³PDI mit der CR vereinfacht zu beobachten. Der ³PDI kann daher eindeutig und ausschließlich als Rekombinationsprodukt des vollständigen CSS und nicht als Produkt der Reaktion $CT \rightarrow ^3PDI$ beschrieben werden.

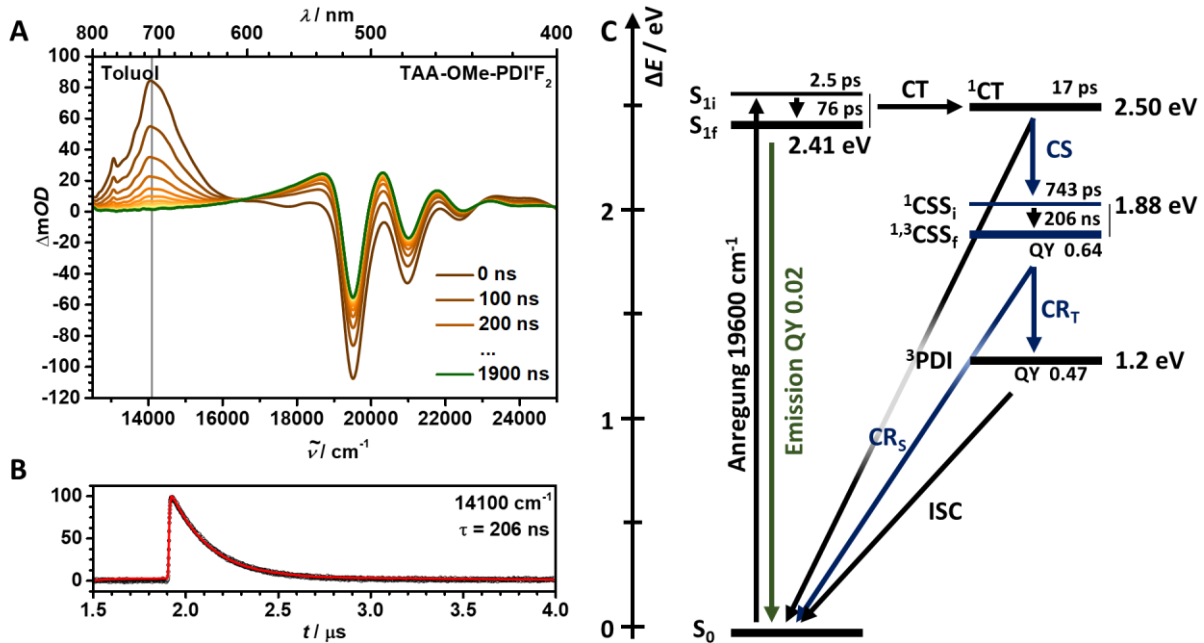


Abbildung 98: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** in Toluol bei 19600 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Im dargestellten Zeitrahmen fällt das Signal des ^3PDI nicht ab. **B** Kinetische Spur und Entfaltung mit dem IRF bei 14100 cm^{-1} (graue Linie in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Die Zusammenfassung aller beobachteten photophysikalischen Prozesse ist in **Abbildung 98 C** schematisch dargestellt. Nach Anregung des S_1 -Zustands, der auf dem PDI lokalisiert ist, erfolgt zunächst die Ausbildung eines CT-Zustands mit oxidiertem Brücke. Die Lebenszeit des CT ist jedoch so gering, dass sich keine nennenswerte Population des Zustands aufbaut bevor durch einen zweiten ET der vollständige CSS ausgebildet wird. Die Quantenausbeute der CS konnte mittels Aktinometrie auf ca. 64 % und durch den *target* Fit der fs-transienten Spektren auf ca. 53 % über alle Stufen abgeschätzt werden. Unter Betrachtung der Emission aus dem S_1 mit einer Quantenausbeute von nur 2 %, kann also für den unerwünschten Prozess $\text{CT} \rightarrow S_0$ eine gesamte Ausbeute von 34 % erwartet werden. Der CSS rekombiniert zu einem größeren Anteil über den Triplet-Pfad $^3\text{CSS} \rightarrow ^3\text{PDI}$ und zu einem kleineren Teil über den Singulett $^1\text{CSS} \rightarrow S_0$, sodass eine Ausbeute des ^3PDI von 47 % abgeschätzt werden konnte.

Tabelle 19: Eigenschaften der langlebigen transienten Zustände: Quantenausbeute und Lebenszeiten des CSS und Quantenausbeuten des ^3PDI aller betrachteten Referenzen und Dyaden in Toluol und PhCN.

		QY CSS		Lebenszeit CSS	QY ^3PDI
		Aktinometrie	SADS	$\tau_{\text{CSS}} / \text{ns (A)}$	
PDI'F₂	Toluol	-	-	-	< 0.01
	PhCN	-	-	-	< 0.01
OMe-PDI'F₂	Toluol	-	-	-	0.38
	PhCN	-	-	-	< 0.01
TAA-OMe-PDI'F₂	Toluol	0.64	0.53	206	0.47
	PhCN	0.34	0.34	6.3 (0.95), 479 (0.05)	-

TAA-OMe-PDI'CN₂

Wie im Falle der fluorierten Dyade kann auch in der cyanierten Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** der kurzlebige CT-Zustand mit oxidierte Brücke direkt in den ausgewerteten fs-transienten Spektren beobachtet werden. Die Auswertung in PhCN und Toluol ist somit analog der vorhergehenden Dyade und eine Darstellung der Ergebnisse erfolgt nur in stark gekürzter Form. Ein Vergleich der Quantenausbeuten der Referenzen mit der vollständigen Dyade ist in **Tabelle 20** gegeben.

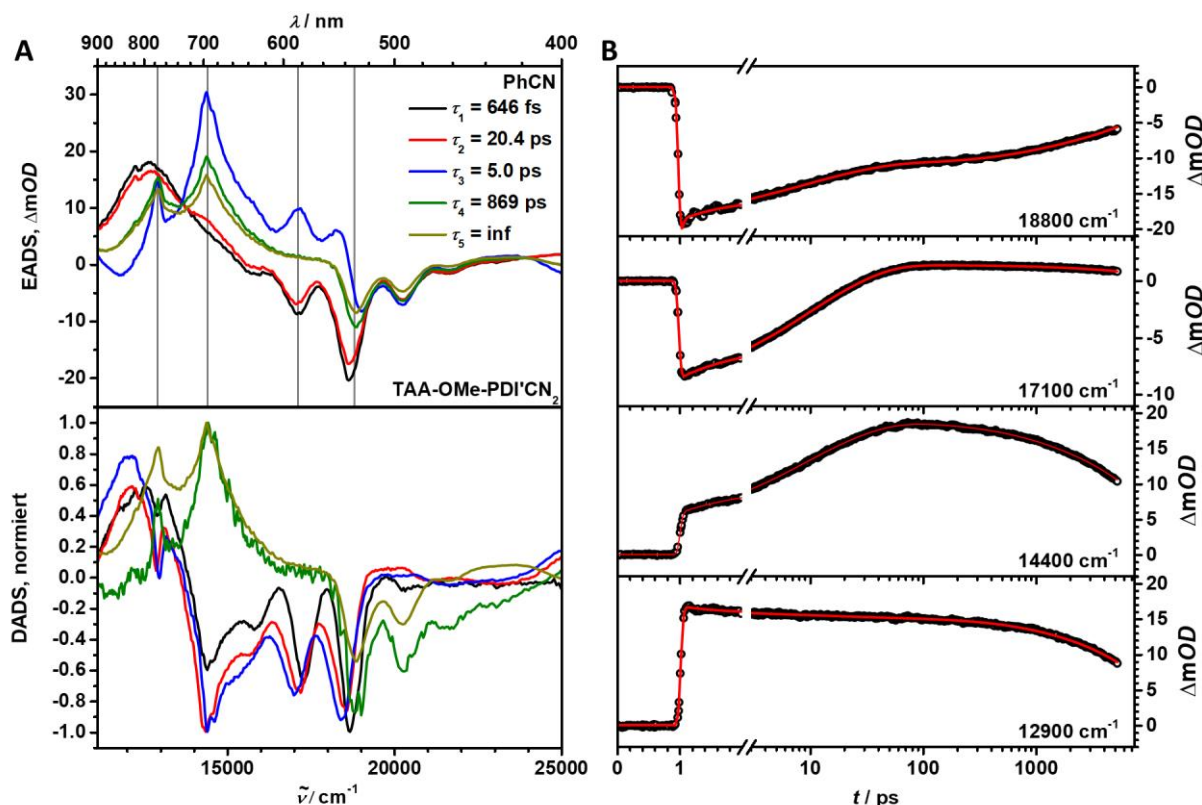


Abbildung 99: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** in PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Aus den Ultrakurzzeit-Spektren in PhCN (**Abbildung 99**) kann klar auf den *heißen* und *kalten* S_1 Zustand ($\tau_1 = 646$ fs und $\tau_2 = 20.4$ ps), den CT-Zustand ($\tau_3 = 5.0$ ps) und den CSS ($\tau_4 = 869$ ps und $\tau_5 = inf$) geschlossen werden. Das EADS des CT-Zustands ist allerdings im Bereich der SE wieder von Artefakten überlagert, da die zugehörige Lebenszeit kürzer als die des folgenden Zustands ist. Der Vergleich der letzten beiden DADS weist durch die Unterschiede im Bereich der TAA*⁺-Absorption ebenfalls wieder auf den Konkurrenzprozess zur CS (CT \rightarrow S_0) hin.

Die ns-transienten Spektren in **Abbildung 100 A** mit der kinetischen Spur in **Abbildung 100 B** können einem CSS mit zwei Lebenszeiten ($\tau_1 = 14$ ns, $A = 0.93$ und $\tau_2 = 725$ ns, $A = 0.07$) zugewiesen werden, wobei keine CR in den ³PDI stattfindet. Die bestimmte Quantenausbeute der CS beträgt laut

Aktinometrie lediglich 45 %, wohingegen die Abschätzung der Quantenausbeute aus dem *target* Fit der fs-transienten Spektren mit 82 % beinahe den doppelten Wert liefert. Alle beobachteten photophysikalischen Prozesse sind in **Abbildung 100 C** graphisch zusammengefasst.

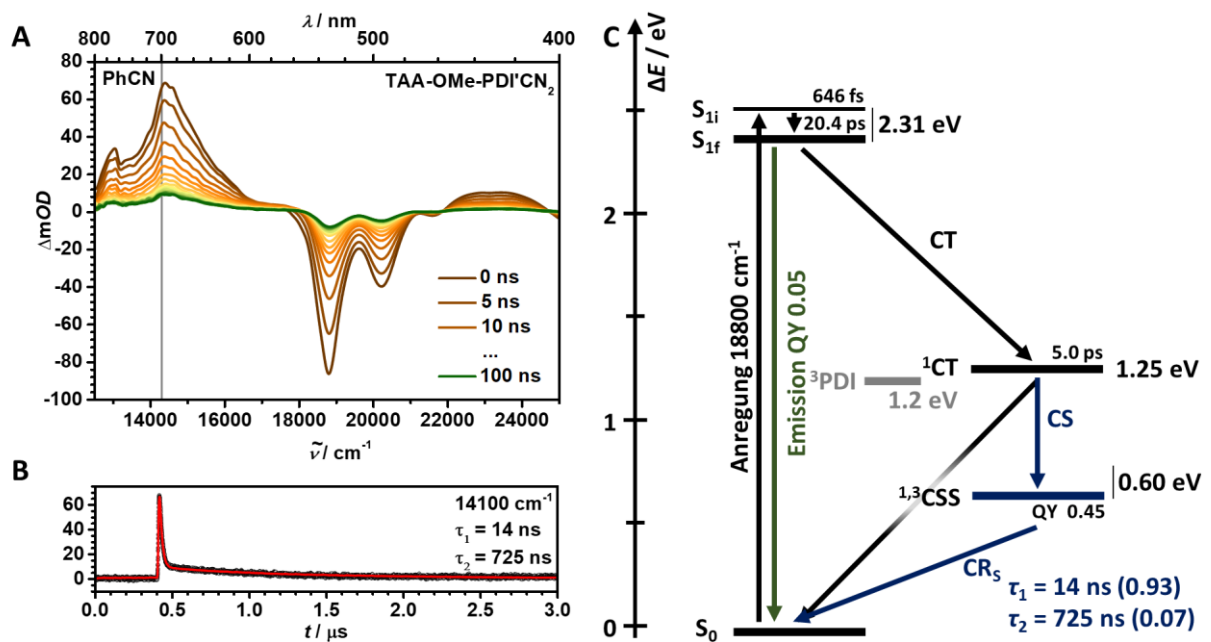


Abbildung 100: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** in PhCN bei 18800 cm⁻¹: **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. **B** Kinetische Spur und Entfaltung mit dem IRF bei 14300 cm⁻¹ (graue Linie in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Die Auswertung der fs-transienten Spektren der Dyade in Toluol liefert fünf Komponenten (**Abbildung 101**), die wie bekannt interpretiert werden können. Die ersten beiden Zustände mit $\tau_1 = 424$ fs und $\tau_2 = 2.7$ ps werden klar dem *heißen* und *kalten* S_1 zugeordnet. Das dritte EADS mit $\tau_3 = 8.9$ ps zeigt bereits die ESA-Banden des PDI* auf, ist jedoch teilweise von der ESA und SE des S_1 überlagert. Die dritte Lebenszeit wird dennoch dem CT-Zustand zugewiesen, der im Falle der cyanierten Dyade energetisch deutlich stabilisiert ist. Die letzten beiden EADS ($\tau_4 = 646$ ps und $\tau_5 = \text{inf}$) entsprechen jeweils dem CSS.

Frühe ns-transiente Spektren in **Abbildung 102 A** (kinetische Spur in **B**) zeigen nur die ESA-Banden des CSS mit einer Lebenszeit von 75 ns auf, wohin späte Spektren ausschließlich dem langlebigen ^3PDI zuzuordnen sind. Die Quantenausbeute des CSS wurde auf 0.55, die des ^3PDI auf 0.25 abgeschätzt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der CSS teilweise über seine Triplett-Multiplizität rekombiniert.

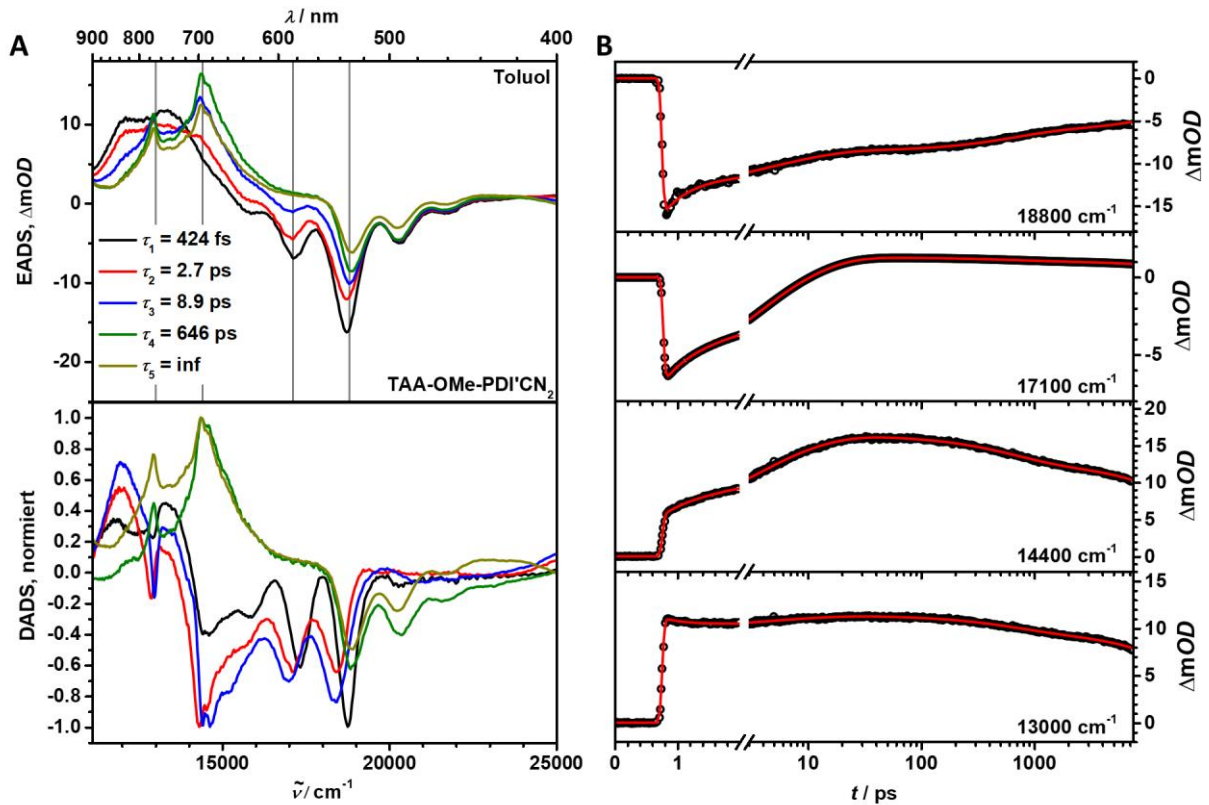


Abbildung 101: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade TAA-OMe-PDI'CN₂ in Toluol nach Anregung bei 18800 cm⁻¹: **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

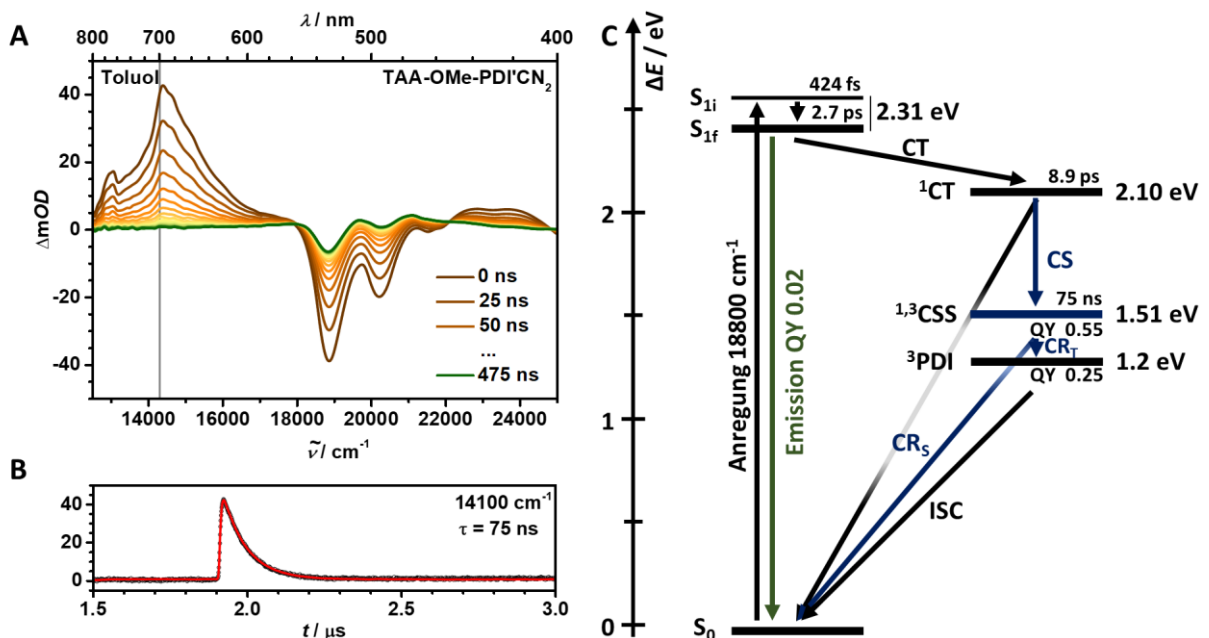


Abbildung 102: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade TAA-OMe-PDI'CN₂ in Toluol bei 18800 cm⁻¹: **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Im dargestellten Zeitrahmen fällt das Signal des ³PDI nicht ab. **B** Kinetische Spur und Entfaltung mit dem IRF bei 17100 cm⁻¹ (graue Linie in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** in Toluol ist in **Abbildung 102 C** in Form eines Zustandsdiagramms mit eingezeichneten Prozessen gegeben. Nach Anregung des S_1 erfolgt zunächst ein erster ET hinzu dem CT-Zustand mit oxidierte Brücke. Durch einen schnell folgenden, weiteren ET wird der vollständige CSS in einer gesamten Quantenausbeute von ca. 55 % (Aktinometrie) bis 69 % (*target* Fit) ausgebildet, der eine Lebenszeit von 75 ns aufweist. Die CR kann sowohl über den Singulett- als auch die Triplett-Subzustände erfolgen, sodass eine Quantenausbeute des 3 PDI-Rekombinationsprodukts in ca. 25 % erhalten wird.

Tabelle 20: Eigenschaften der langlebigen transienten Zustände: Quantenausbeute und Lebenszeiten des CSS und Quantenausbeuten des 3 PDI aller betrachteten Referenzen und Dyaden in Toluol und PhCN.

		QY CSS		Lebenszeit CSS	QY 3 PDI
		Aktinometrie	SADS	τ_{css} / ns (A)	
PDI'CN₂	Toluol	-	-	-	0.01
	PhCN	-	-	-	0.05
OMe-PDI'CN₂	Toluol	-	-	-	0.14
	PhCN	-	-	-	< 0.01
TAA-OMe-PDI'CN₂	Toluol	0.55	0.69	75	0.25
	PhCN	0.45	0.82	14 (0.93), 725 (0.07)	-

4.3.3 Ladungstrennung und Rekombination in TAA-Ir-PDI'Br₂

Die Betrachtung der photophysikalischen Prozesse der substituierten Triade, die zu einer Ausbildung des gewünschten CSS führen, erfolgt ebenfalls nur in stark verkürzter Form und nimmt die bereits besprochene Stammverbindung **TAA-Ir-PDI** in **Kapitel 3.3.3** als Grundlage.

Die Auswertung der ultraschnellen Prozesse der bromierten Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** in PhCN ist in **Abbildung 103** dargestellt und liefert fünf Komponenten. Die Zuordnung der ersten beiden EADS ($\tau_1 = 829$ fs und $\tau_2 = 3.0$ ps) zu dem initialen und finalen S_1 fällt durch die charakteristische, breite ESA um 12500 cm^{-1} und die SE eindeutig aus. Die folgende EADS ($\tau_3 = 64$ ps) weist bereits die ESA des PDI* (vgl. **Kapitel 4.2.4**) auf, die ebenfalls für alle weiteren EADS beobachtet werden kann. EADS vier und fünf ($\tau_4 = 6.9$ ns und $\tau_5 = \text{inf}$) unterscheiden sich jedoch eindeutig von der dritten EADS in der relativen Intensität der GSB-Banden. Im Falle der dritten EADS weisen die 0-0- und 0-1-Bande eine ähnliche Intensität auf, da hier der GSB des PDI von dem GSB aufgrund des oxidierten Iridiumkomplexes überlagert wird. Komponente drei kann so einem CT-Zustand $\text{TAA-Ir}^{*+}\text{-PDI}'\text{Br}_2^{*-}$ zugeordnet werden, wohingegen die letzten beiden EADS dem vollständigen CSS zugeschrieben werden.

Zuletzt gilt wieder der eigenartige Verlauf der kinetischen Spur des GSB bei 18800 cm^{-1} anzumerken, der eine gestiegene Intensität nach ungefähr 100 ps aufweist. Für eine genauere Betrachtung dieses unerwarteten Verhaltens sei auf das **Kapitel 3.3.3** verwiesen.

Die ns-transienten Spektren in **Abbildung 104 A** zeigen nur die Charakteristika des CSS auf, sodass die Ausbildung des ^3PDI ausgeschlossen werden kann. Der CSS besitzt eine Lebenszeit von 407 ns und rekombiniert damit nur in den Singulett-Grundzustand.

Die Zusammenfassung der photophysikalischen Prozesse der Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** in **Abbildung 104 C** fällt daher analog zu der unsubstituierten Stammverbindung bis auf einen Unterschied aus. Da der CT-Zustand durch die Substitution energetisch stabilisiert ist, wird der unerwünschte Nebenprozess $\text{CT} \rightarrow ^3\text{PDI}$ nicht beobachtet und der lokale Triplettzustand wird daher nicht besetzt. Der Konkurrenzprozess $\text{CT} \rightarrow \text{S}_0$ scheint dennoch weiterhin aufzutreten, sodass die Quantenausbeute der Ladungstrennung auf ca. 52 % bestimmt werden konnte.

Tabelle 21: Eigenschaften der langlebigen transienten Zustände: Quantenausbeute und Lebenszeiten des CSS und Quantenausbeuten des ^3PDI aller betrachteten Referenzen und der Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** in PhCN.

		QY CSS	Lebenszeit CSS $\tau_{\text{CSS}} / \text{ns (A)}$	QY ^3PDI
PDI'Br₂	PhCN	-	-	$\approx 0.01^{\text{a}}$
TAA-Ir-PDI'Br₂	PhCN	0.52	407	-

^aAus der Literatur.^[184]

4.3.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die photophysikalischen Pfade, die zur Ausbildung eines langlebigen CSS führen, ändern sich durch Substitution kaum. In allen Dyaden und Triaden in PhCN erfolgt die CS stufenweise über den teilweise sehr kurzlebigen CT-Zustand mit oxidiertem Brücke/Photosensibilisator. Die Ladungsrekombination der gebildeten, energetisch niedrig liegenden CSS erfolgt einzig in den Singulett-Grundzustand, sodass kein ^3PDI -Rekombinationsprodukt gebildet wird.

Im Falle der Dyaden **TAA-OMe-PDI'F₂** und **TAA-OMe-PDI'CN₂** in Toluol konnte ebenfalls eine stufenweise ablaufende CS nachgewiesen werden, die für **TAA-OMe-PDI** und **TAA-OMe-PDI'Br₂** lediglich angenommen wurde. Da der CSS in Toluol eine höhere Energie als der lokale Triplettzustand aufweist, ist eine Rekombination des CSS über die Triplett-Multiplizität möglich.

Während sich die beteiligten Zustände durch die Substitution nicht ändern, ist ein deutlicher Einfluss auf deren Lebenszeiten und somit auch deren gesamten Quantenausbeuten zu beobachten. Diese Unterschiede sollen im Folgenden – beginnend mit den organischen Dyaden in Toluol – kurz dargelegt werden (**Tabelle 22**):

Die relative energetische Lage des CSS und des CT-Zustands sinkt durch die Substitution in der Reihe $\text{H}_2 > \text{F}_2 > \text{Br}_2 > \text{CN}_2$, wodurch die meisten beobachteten Unterschiede in Lebenszeiten und

Quantenausbeuten erklärt werden können. So ist der erste ET, durch den der CT ausgebildet wird, ein Konkurrenzprozess zu der Emission der Dyaden. Durch die Stabilisierung des CT sinkt die Lebenszeit des vorgeschalteten S₁ in der Reihe $\tau(S_1) = 223 \text{ ps (H}_2) > 109 \text{ ps (Br}_2) > 76 \text{ ps (F}_2) > 2.7 \text{ ps (CN}_2)$, sodass die Quantenausbeute der Fluoreszenz $QY_{fl} = 0.10 \text{ (H}_2) > 0.02 \text{ (Br}_2) \approx 0.02 \text{ (F}_2) > 0.00 \text{ (CN}_2)$ sinkt. Die relativ verkürzte Lebenszeit des S₁ in **TAA-OMe-PDI'F₂**, die zu einer Umkehr der Reihenfolge zwischen X = Br₂ und F₂ führt, liegt an der energetischen Stabilisierung des S₁ und dem daraus folgenden größeren Energieabstand S₁ ↔ CT in der fluorierten Dyade. Während sich die Quantenausbeute des CSS in der unsubstituierten Stammverbindung **TAA-OMe-PDI** als Differenz 1 – QY_{fl} ergibt, liegen die entsprechenden Quantenausbeuten der substituierten Analoga deutlich unter diesem möglichen Maximum. Dieser Abfall der QY ist durch den Konkurrenzprozess der CS CT → S₀ zu begründen, wobei eine Stabilisierung des CT-Zustands nicht zwangsläufig zu geringeren Werten der QY führt. Die abgeschätzten QY des CSS folgen somit keinem erkennbaren Trend. Dementgegen folgt die Lebenszeit des CSS eindeutig der aufgestellten Reihe $\tau(\text{CSS}) = 326 \text{ ns (H}_2) > 206 \text{ ns (F}_2) > 146 \text{ ns (Br}_2) > 75 \text{ ns (CN}_2)$. Da sowohl CR_S als auch CR_T in der *Marcus*-invertierten Region liegen, sinken beide entsprechenden Aktivierungsbarrieren mit sinkender $\Delta E(\text{CSS})$. In jedem Fall bleibt zwar $k_S \ll k_T$ bestehen, jedoch ändern sich die relativen Anteile der CR_S und CR_T, was an den – in der bekannten Reihe – sinkenden QY des ³PDI Rekombinationsprodukts abgelesen werden kann. Eine mögliche Erklärung ergibt sich mit Blick auf die Spinchemie, die bereits in **Kapitel 3.4** für die Stammverbindung **TAA-OMe-PDI** ausgewertet wurde. Der CSS wird in allen Dyaden zunächst ausschließlich in seiner Singulett-Multiplizität ausgebildet. In **TAA-OMe-PDI** ist die CR_S im Vergleich zu der Spinevolution so langsam, sodass ein Großteil der Population zunächst in die Triplets übergeht und dort rekombiniert. Die CR_T ist dabei so schnell, dass sich bei Nullfeld keine ³CSS-Population aufgebaut hat. Ein weiterer Anstieg der Triplettrekombinationsrate k_T in den substituierten Verbindungen führt daher nicht zu einer effektiveren ³PDI-Besetzung, da die Spinevolution der ratenbestimmende Prozess ist. Der Anstieg der Singulettrekombinationsrate k_S in den substituierten Dyaden führt jedoch zu einer zunehmend effektiveren CR_S und somit in Summe zu einem kleineren relativen CR_T Anteil.

In PhCN ergibt sich die analoge Reihenfolge der CSS-Energien im Vergleich der unterschiedlich substituierten Dyaden. Folglich sinken auch die Lebenszeiten des S₁-Zustands $\tau(S_1) = 324 \text{ ps (H}_2) > 161 \text{ ps (Br}_2) > 142 \text{ ps (F}_2) > 20 \text{ ps (CN}_2)$ und die Quantenausbeuten der Fluoreszenz $QY_{fl} = 0.07 \text{ (H}_2) > 0.05 \text{ (F}_2) \approx 0.04 \text{ (Br}_2) > 0.00 \text{ (CN}_2)$ in der bekannten Reihe ab. Ein Trend im Verlauf der Quantenausbeuten des CSS kann jedoch auch in PhCN nicht erkannt werden. Die CR bleibt in allen Fällen biexponentiell mit einer dominierenden kurzen Lebenszeit, die in **Kapitel 3.4** der schnellen CR_S zugeschrieben werden konnte und einem kleinen Anteil einer langlebigen Komponente, die entsprechend dem Anteil des CSS zugeschrieben werden kann, der im ³CSS „festsitzt“ (da $k_T = 0$). Mit einer CR_S in der *Marcus*-normalen Region wird also eine steigende Lebenszeit der ersten Komponente

mit sinkender CSS-Energie erwartet. Im Blick auf die Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** kann dies auch bestätigt werden, wohingegen die ersten Zeiten der restlichen Dyaden auf der Größenordnung der IRF liegen und somit schwieriger zu vergleichen sind. Die Zeiten der zweiten Komponente fallen in der Reihe $\tau_2(\text{CSS}) = 725 \text{ ns (CN}_2) > 570 \text{ ns (H}_2) > 479 \text{ ns (F}_2) > 274 \text{ ns (Br}_2)$ ab, wobei eine längere zweite Lebenszeit direkt auf eine verlangsamte Spininterkonversion hinweist, da die ³CSS Population nicht direkt rekombinieren kann. Die entsprechenden Amplituden der zweiten Lebenszeit folgen allerdings einer leicht unterschiedlichen Reihe $A_2 = 0.09 (\text{Br}_2) > 0.07 (\text{CN}_2) > 0.05 (\text{F}_2) > 0.04 (\text{H}_2)$. Werden lediglich die drei Dyaden mit den beinahe identischen ersten Lebenszeiten verglichen ($X = \text{H}_2, \text{F}_2, \text{Br}_2$), so führt eine langsamere Spininterkonversion zu einer geringeren Besetzung des ³CSS, da der CSS zunächst vollständig in seiner Singulett-Multiplizität ausgebildet wird. Der Trend der Amplitude ist daher umgekehrt zu dem Trend der zweiten Lebenszeiten. Da in der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** eine langsamere CR_s vorliegt, bleibt der vergleichsweise langsamen Spininterkonversion jedoch mehr Zeit um den ³CSS zu besetzen und eine erhöhte Amplitude wird beobachtet.

Zuletzt bleibt die Betrachtung der Triaden in PhCN: In der Reihe $\text{H}_2 > \text{Br}_2$ wird die Energie des CSS und CT-Zustands leicht stabilisiert. Im Gegensatz zu den organischen Dyaden zeigt die Substitution allerdings kaum einen Einfluss auf die Lebenszeit des CSS auf, die in beiden betrachteten Fällen ca. 400 ns beträgt. Sowohl das initiale Spin-Verhältnis des CSS von 1 : 3 als auch die Ratenkonstanten der Rekombination k_s , k_T und der Spinevolution ändern sich daher kaum.

Tabelle 22: Zusammenfassung einiger grundlegender Eigenschaften der betrachteten Dyaden und Triaden: Energie des CSS, Quantenausbeuten der Emission, des CSS und ³PDI, sowie die Lebenszeit des CSS.

		Anregung	ΔE (CSS)	QY FI	QY CSS	Lebenszeit CSS	QY
		$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	/eV		Aktinometrie (SADS)	$\tau_{\text{CSS}} / \text{ns (A)}$	³ PDI
TAA-OMe-PDI	Toluol	18800	1.92	0.10	0.84	326	0.86
	PhCN	18800	1.01	0.07	0.44 (0.50)	7.5 (0.96), 570 (0.04)	-
TAA-OMe-PDI'Br₂	Toluol	18800	1.78	0.02	0.39 (0.59)	146	> 0.22 ^a
	PhCN	18800	0.87	0.04	0.50 (0.57)	6.4 (0.91), 274 (0.09)	-
TAA-OMe-PDI'F₂	Toluol	19600	1.88	0.02	0.64 (0.53)	206	0.47
	PhCN	19600	0.97	0.05	0.34 (0.34)	6.3 (0.95), 479 (0.05)	-
TAA-OMe-PDI'CN₂	Toluol	18800	1.51	< 0.01	0.55 (0.69)	75	0.25
	PhCN	18800	0.60	< 0.01	0.45 (0.82)	14 (0.93), 725 (0.07)	-
TAA-Ir-PDI	PhCN	18800	0.91	< 0.01	0.53	395	0.02
TAA-Ir-PDI'Br₂	PhCN	18800	0.79	< 0.01	0.52	407	-

^aAufgrund der kurzen Lebenszeit des ³PDI nur als untere Grenze zu verstehen.

4.4 Spinchemie

Bisher konnte aufgezeigt werden, dass die unterschiedlichen Substituenten einen eindeutigen Einfluss auf die Lebenszeit des ausgebildeten CSS haben. Der Verlauf der Abklingkurven ohne externes Magnetfeld blieb dabei jedoch im Prinzip identisch und vergleichbare Rekombinationswege und Ausbeuten der jeweiligen Rekombinationsprodukte konnten beobachtet werden. In den folgenden Kapiteln soll daher untersucht werden, ob die gezielten Substitutionen den vorhergesagten Effekt auf die Spinchemie der Dyade und Triade haben. Die Grundlage, auf der dieses Kapitel fußt, stellt somit wiederum die analoge Auswertung der Spinchemie der unsubstituierten Analoga in **Kapitel 3.4** dar.

Im Vergleich wird daher zunächst der beobachtete MFE in den bromierten Verbindungen **TAA-OMe-PDI'Br₂** (PhCN, Toluol) und **TAA-Ir-PDI'Br₂** (PhCN) phänomenologisch vorgestellt. Ebenso erfolgt eine Auswertung der Ratenkonstanten durch einen direkten Fit und eine klassische Simulation der Kinetik (vgl. **Kapitel 7.1**). Im Anschluss erfolgt eine entsprechende Auswertung auch für **TAA-OMe-PDI'CN₂** und **TAA-OMe-PDI'F₂** (PhCN, Toluol).

Für einige Systeme musste zunächst eine Reextrapolation der Abklingkurven erfolgen, bevor die klassischen Simulationen durchgeführt werden konnten, da mindestens eine Komponente des CSS eine sehr kurze Lebenszeit aufwies. In allen Fällen konnten durch den Vergleich mehrerer Proben mit unterschiedlichen Substanzkonzentrationen etwaige bimolekulare Prozesse in dem untersuchten Konzentrationsbereich ausgeschlossen werden.

4.4.1 Magnetfeldeffekt in TAA-OMe-PDI'Br₂ und TAA-Ir-PDI'Br₂

In **Kapitel 3.4** konnte bereits eine schwache Inversion des MFE in **TAA-OMe-PDI** in Toluol festgestellt werden. In PhCN und für die Triade wurde dies nicht beobachtet. Es wurde angenommen, dass dieser Effekt auf einer Beschleunigung der kohärenten $S \leftrightarrow T_0$ Spininterkonversion aufgrund des Δg -Mechanismus beruht. Die Substitution zweier Protonen durch Bromatome mit ihrer hohen SOC-Konstante sollten daher zu einer Intensivierung der Inversion führen und eine detaillierte Untersuchung somit erleichtern. Ein alternativer Mechanismus, der ebenfalls zu einer Inversion führen kann, ist die g -Tensoranisotropie. Eine weitere Abgrenzung der beobachteten Inversion von diesem Alternativmechanismus soll ebenfalls erfolgen.

TAA-OMe-PDI'Br₂/Toluol

Die Auswertung des MFE auf das CSS-Abklingen der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol ist in **Abbildung 105** dargestellt. Wie bereits in der unsubstituierten Stammverbindung ist auch im bromierten Fall ein starker Resonanzeffekt um $B = 2J = 19$ mT zu beobachten. Die Lebenszeit des CSS bleibt bis ca. 10 mT

nahezu konstant und fällt anschließend bis $2J$ deutlich ab. Es folgt ein Ansteigen der Lebenszeit bis ungefähr 400 mT, woraufhin ein erneutes, ausgeprägtes Abfallen der CSS Lebenszeit zu beobachten ist. Es kann also tatsächlich eine deutlich intensivere Inversion des MFE durch die beiden Schweratome im PDI-Akzeptor festgestellt werden.

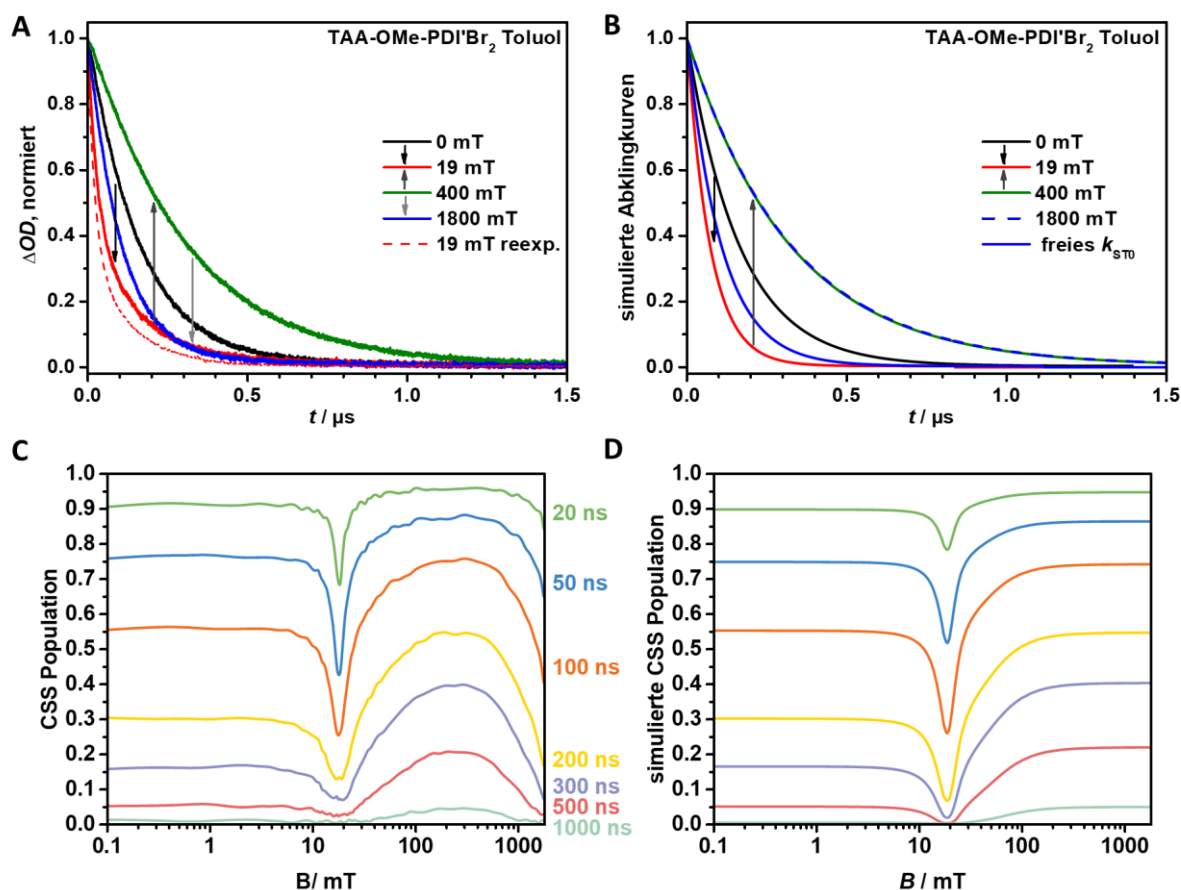


Abbildung 105: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI'Br₂**/Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 19, 400$ und 1800 mT , beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit (Für Parametrisierung siehe Text). Für die simulierte Kurve bei $B = 1800 \text{ mT}$ (blau, durchgezogen) musste eine optimierte, magnetfeldabhängige k_{ST_0} -Rate verwendet werden. Im Magnetfeldbereich um $B = 2J$ mussten die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte (magnetfeldunabhängiges k_{ST_0}) CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 300, 500$ und 1000 ns .

Die Betrachtung der ^3PDI Anklingkurven in **Abbildung 106** ergibt ein analoges invertiertes Bild, da die Kurven vor allem durch den GSB und nicht durch die $^3\text{PDI-ESA}$ geprägt sind. Die Bromatome ermöglichen durch ihren starken SOC-Effekt nicht nur eine gesteigerte Spininterkonversionsrate in sehr hohen äußeren Feldern, sondern auch eine stark beschleunigte Interkombination des lokalen ^3PDI (k_{ISC}). Die somit deutlich verkürzte Lebenszeit des ^3PDI lässt keine eindeutige Auswertung der Triplettrekombinationsausbeute anhand der optischen Dichte ΔOD der ns-TA Messungen zu späten Zeiten zu.

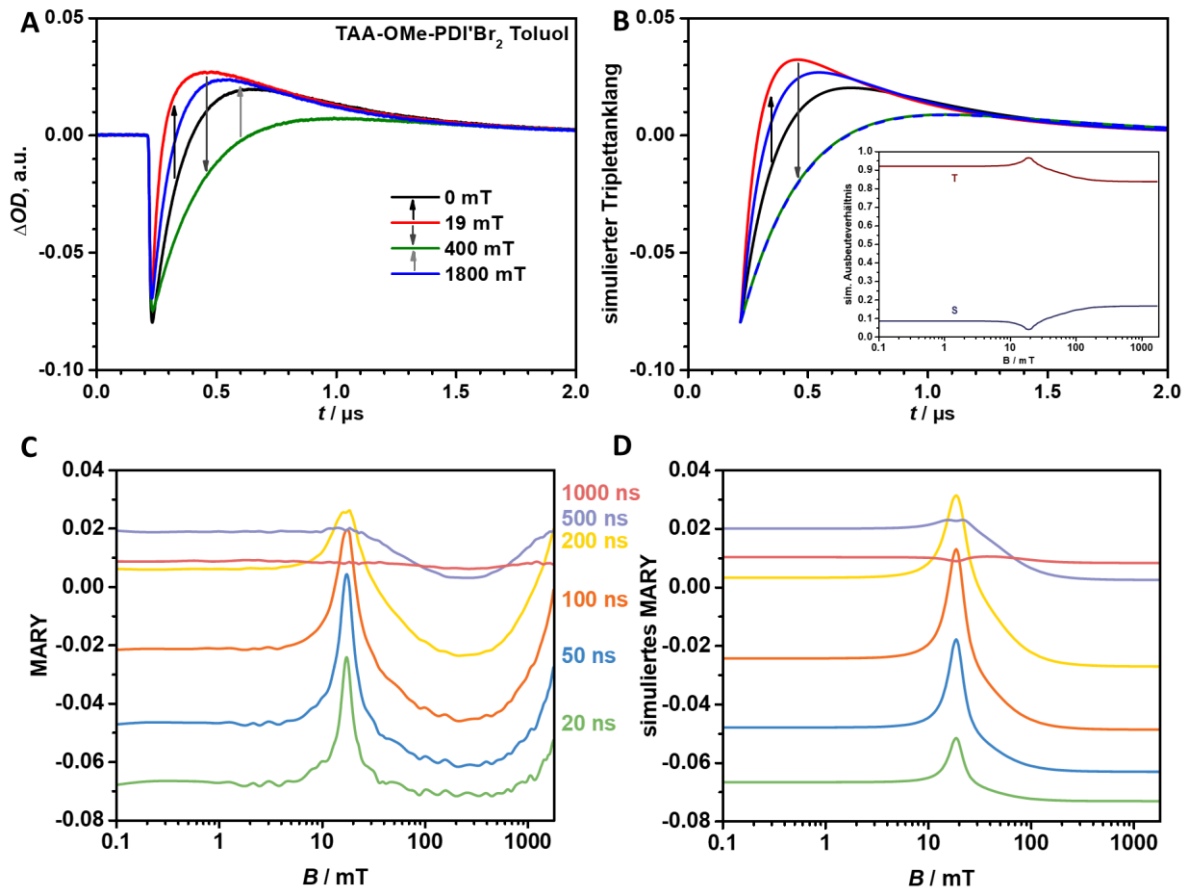


Abbildung 106: Untersuchung des MFE auf das Triplettrekombinationsprodukts des CSS in **TAA-OMe-PDI'Br₂**/Toluol nach Anregung bei 18800 cm⁻¹: **A** Experimentelle Anklingskurven des ³PDI bei $B = 0, 19, 400$ und 1800 mT, beobachtet bei 19600 cm⁻¹. **B** Simulierte Anklingskurven und Ausbeuteverhältnis des Singulett- und Triplettrekombinationsprodukts erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. Für die simulierte Kurve bei $B = 1800$ mT (blau, durchgezogen) musste eine optimierte, magnetfeldabhängige k_{ST_0} -Rate verwendet werden. Im *Inset* ist das simulierte Verhältnis (magnetfeldunabhängiges k_{ST_0}) der beiden möglichen Rekombinationsprodukte gegeben. **C** Experimentelles, geglättetes und **D** simulierte MARY-Spektrum (magnetfeldunabhängiges k_{ST_0}) entnommen zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 300, 500$ und 1000 ns nach dem Anregungspuls.

Die Abklingskurven außerhalb des $2J$ -Bereichs, inklusive des Hochfeldbereichs der durch die Inversion des MFE charakterisiert ist, können durch einen monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden (vgl. **Abbildung 107**). Im Bereich ± 5 mT um das Resonanzfeld ist jedoch ein biexponentieller Fit nötig um eine korrekte Beschreibung zu gewährleisten. In **Kapitel 3.4.3** konnte die Biexponentialität der CSS-Rekombination im Resonanzbereich bereits auf eine Aufteilung der Hyperfeinzustände des ¹CSS zurückgeführt werden, wodurch ein Anteil von ca. $\frac{1}{3}$ des S nicht mit dem entarteten T₊ koppelt. Eine identische Erklärung kann daher auch hier gegeben werden. Die klassische Simulation des MFE gelang daher auch für **TAA-OMe-PDI'Br₂** im Niveau-Kreuzungsbereich nicht. Die Rekombination im Inversionsbereich kann weiterhin monoexponentiell beschrieben werden, wodurch eine adäquate Beschreibung innerhalb des klassischen Ratenansatzes zunächst möglich erscheint.

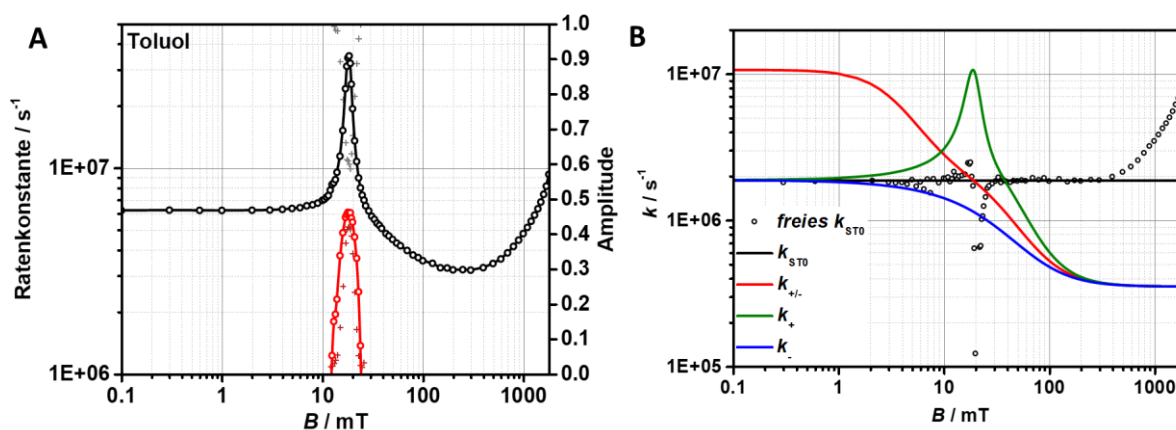


Abbildung 107: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze, und k_b : rote und Kreise) und Amplituden (A_a : graue und A_b : bordeaux-rote Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

Die simulierten CSS Abklingkurven sind in **Abbildung 105 B** und **D**, die ^3PDI -Anklingkurven in **Abbildung 106 B** und **D** und die Ratenkonstanten der Spininterkonversion in **Abbildung 107 B** dargestellt. Die verwendeten Parameter sind: $k_S = 5\text{e}5 \text{ s}^{-1}$, $k_T = 4.2\text{e}8 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 8.7\text{e}6 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1.6\text{e}6 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 3.5\text{e}5 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 3.6 \text{ mT}$, $B_2 = 34.2 \text{ mT}$, $k_{\text{ISC}} = 1.9\text{e}6 \text{ s}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{rel}} = 0.66^{59}$ mit festgehaltenem $p_S(0) = 1$ und $2J = 19 \text{ mT}$. Die erhaltenen Simulationen beschreiben den allgemeinen experimentellen Verlauf des MFE akzeptabel, können den Bereich um $2J$ jedoch wie erwartet nicht abbilden. Die Inversion des MFE ist in diesem ersten Ansatz ebenfalls noch nicht enthalten. Das relative Ausbeutespektrum im *Inset* der **Abbildung 106 B** zeigt somit die erwartete hohe ^3PDI -Ausbeute im Nullfeld (ca. 92 %), die bei $B = 19 \text{ mT}$ auf beinahe 100 % ansteigt. Im Hochfeld fällt sie wieder auf ungefähr 83 % ab; der erwartete zweite Anstieg wird durch die Simulation nicht beschrieben.

Die initiale Besetzung des CSS wurde, wie im Falle der anderen organischen Dyaden, als eine ausschließliche Singulett-Besetzung gewählt. Die hohe SOC-Konstante der Bromatome könnte zwar zu einem Spinmischen bereits in dem vorgeschalteten CT-Zustand mit oxidierter Brücke und reduziertem Akzeptor führen oder den direkten Prozess $^1\text{CT} \rightarrow ^3\text{CSS}$ ermöglichen, die so erhaltene ^3CSS -Population würde aufgrund der hohen Rekombinationsratenkonstante k_T jedoch schnell rekombinieren und einen steilen Abfall der CSS-Anklingkurven bei frühen Zeiten zur Folge haben. Da dies nicht beobachtet wurde, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit von $p_S(0) = 1$ ausgegangen werden. Die ermittelten Ratenkonstanten der Rekombination k_S und k_T liegen in dem vorhergesagten Bereich mit $k_T \gg k_S$, wobei der Einfluss der Singulettrekombinationsratenkonstante k_S auf die Lebenszeit des CSS bereits so groß ausfällt, dass (im Gegensatz zu der Stammverbindung in **Kapitel 3.4.2**) eine korrekte

⁵⁹ Der analoge Wert für **TAA-An-PDI**/Toluol lag mit 13.66 deutlich höher, da das Anklingen des ^3PDI dort bei 21300 cm^{-1} (zweites Minimum zwischen den Schwingungsbanden der PDI-Absorption) beobachtet wurde. Hier wurde im ersten Minimum bei 19600 cm^{-1} gemessen, wodurch der Extinktionskoeffizient des GSB/CSS ϵ_{CSS} deutlich größer ausfällt. $\epsilon_{\text{rel}} = \epsilon^{3\text{PDI}}/\epsilon_{\text{GSB}}$

Ratenkonstante bestimmt werden kann. Die Spinevolution im Nullfeld wird von den identischen Raten $k_{ST0} = k_+ = k_- = 1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ beschrieben. Die Ratenkonstante des Spinflips zu einem der beiden äußeren Triplettsubzustände (hier k_+) nimmt bei $B = 2J$ drastisch zu und wird von der klassischen Simulation auf ca. $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt. In Realität dürfte diese Ratenkonstante noch deutlich höher liegen, da die klassische Simulation die Biexponentialität der Abklingkurven in diesem Bereich inkorrekt beschreibt. Mit weiter steigendem äußeren Feld nimmt die Spininterkonversion zu den äußeren Triplets ab und erreicht bei ca. 400 mT ihren Sättigungswert von $3.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Dieser liegt somit um einiges höher als dies noch in **TAA-OMe-PDI**/Toluol mit $k_0 = 6.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ der Fall war. Ein möglicher Mechanismus, der zu einer magnetfeldunabhängigen Spinrelaxation führen kann ist der *sri*-Mechanismus (siehe **Kapitel 1.1.2**), der tatsächlich von den anisotropen g -Werten der beiden Radikale abhängt. Ein Anstieg von k_0 in **TAA-OMe-PDI'Br₂** kann daher erklärt werden (für experimentelle anisotrope g -Werte siehe **Abbildung A3**).^[129] Es sei jedoch anzumerken, dass aufgrund der beobachteten Ratenkonstanten im Hochfeld um 400 mT beinahe die gesamte ¹CSS-Population mit der großen Ratenkonstante k_{ST0} in den T₀ übergeht und anschließend in den lokalen ³PDI rekombiniert. Der Anteil der diesen Weg über die äußeren Triplets anstelle des T₀ geht ist gering, weshalb ähnlich gute Simulationen mit schwankenden Werten von k_0 möglich sind.

Die simulierte Besetzung der vier Subzustände ist in **Abbildung 108** der Vollständigkeit wegen gegeben und zeigt lediglich im Resonanzfeldfall eine minimale Besetzung des T₊ auf, da die Rekombination der Triplets ansonsten deutlich schneller als die Spinevolution stattfindet.

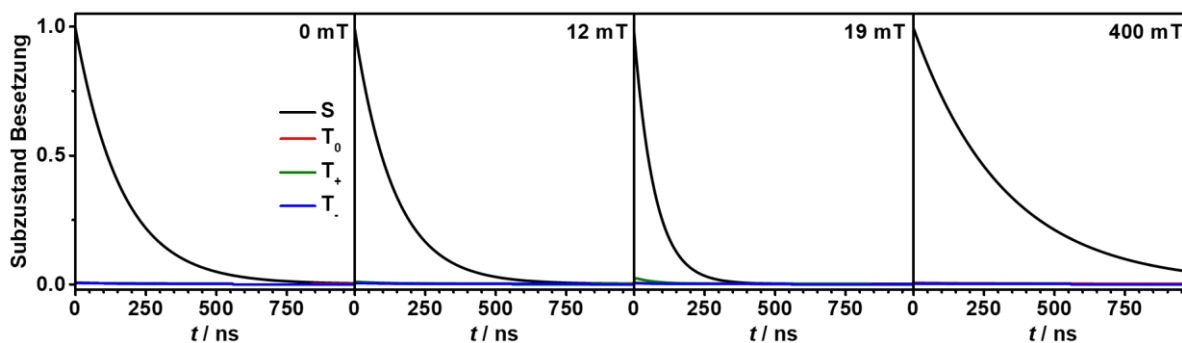


Abbildung 108: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T₀, T₊ und T₋ bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol.

Bereits in **Kapitel 3.4.2** wurde vermutet, dass die Inversion des MFE bei sehr hohen Magnetfeldern aufgrund des Δg -Mechanismus und nicht des $g\alpha$ -Mechanismus abläuft. Der erste Mechanismus führt zu einer magnetfeldabhängigen Beschleunigung der kohärenten $S \leftrightarrow T_0$ Interkonversion, wohingegen der Zweite zu einer magnetfeldabhängigen Beschleunigung der Spinrelaxation führt. *Hayashi* und Mitarbeiter^[227] konnten bereits in den frühen 1990ern eine experimentelle Methode zu der Unterscheidung beider Mechanismen aufzeigen. Durch Zugabe einer kleinen Menge paramagnetischer Ionen wurde der MFE, der auf dem $g\alpha$ -Mechanismus basiert, gelöscht, wohingegen der Teil, der auf

dem Δg -Mechanismus basiert erst durch die Zugabe einer beträchtlich größeren Ionenmenge deutlich beeinflusst wurde. Dies wurde letztendlich dadurch erklärt, dass der Prozess $S \leftrightarrow T_0$ in einem hohen äußeren Magnetfeld deutlich schneller als $S/T_0 \leftrightarrow T_+$, T_- abläuft und somit erst durch sehr hohe Ionenkonzentrationen gestört wird.^[40, 227] Ein Anwendungsbeispiel lieferten unter anderem *Steiner et al.*^[40] für die Untersuchung der Inversion des MFE in einem System bestehend aus einem Phenoselenazin-Donor und einem Diquat-Akzeptor. Durch Zugabe des persistenten, organischen Radikals TEMPO verschwand die beobachtete Inversion und es wurde daher auf den *gta*-Prozess geschlossen.

Die Ergebnisse des entsprechenden Experiments für **TAA-OMe-PDI**/Toluol sind in **Abbildung 109** dargestellt.

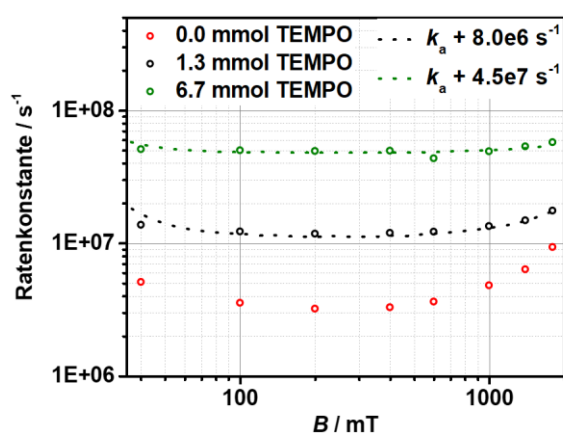


Abbildung 109: Der Einfluss von TEMPO auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI**'Br₂ in Toluol: Mit steigender TEMPO-Konzentration steigen die effektiven Ratenkonstanten der CR (1.3 mmol schwarze Punkte und 6.7 mmol grüne Punkte). Ein magnetfeldunabhängiger Anstieg um $8.0e6 s^{-1}$ für die geringere (schwarz gestrichelte Linie) und $4.5e7 s^{-1}$ für die höhere TEMPO-Konzentration (grün gestrichelte Linie) im Vergleich zu der unbeeinflussten Ratenkonstante k_a ist zu beobachten.

Die durch TEMPO ausgelöste gleichmäßige (feldunabhängige) Steigerung der Relaxationsrate schlägt sich aufgrund der quasi-instantanen Rekombination der Triplets direkt in der Lebenszeit des CSS nieder. Die Lebenszeit des CSS wird durch die zunehmende TEMPO-Konzentration verringert, dies geschieht jedoch gleichermaßen für den gesamten Inversionsbereich des MFE. Es kann daher in dem hier untersuchten Fall nicht zwischen kohärenten und inkohärenten Anteilen unterschieden werden. Eine dritte mechanistische Alternative, die jedoch in dem hier besprochenen Fall ebenso wenig zutrifft, ist die Beschleunigung der Rekombination unter Spinflip, d.h. $^3\text{CSS} \rightarrow S_0$ oder $^1\text{CSS} \rightarrow ^3\text{PDI}$.^[129] Da sich in keinem äußeren Magnetfeld eine beobachtbare Population der Triplets aufbaut, kann der Prozess $^3\text{CSS} \rightarrow S_0$ zu keiner Beschleunigung der Rekombinationsrate führen. Zudem sind beide Rekombinationsprozesse von einem äußeren Magnetfeld unabhängig.

Die klassische Ratensimulation wurde daher angepasst, um eine lokale Optimierung der Ratenkonstante k_{ST0} für jedes äußere Magnetfeld zu ermöglichen. Die optimalen k_{ST0} -Werte sind in

Abbildung 107 B dargestellt, die erhaltenen An- und Abklingkurven bei $B = 1800$ mT in **Abbildung 105 B** und **Abbildung 106 B**. Sie stimmen mit ihren experimentellen Gegenstücken überein. Die Ratenkonstante k_{ST_0} liegt bei äußeren Magnetfeldern bis 300 mT um $1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, wobei der Bereich um $2J$ von einer Betrachtung ausgeschlossen wird. Ab 400 mT kann ein stetiger Anstieg bis ca. $8.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ also eine Vervierfachung der Interkonversionsratenkonstante beobachtet werden. Es scheint daher eine Einteilung der Ratenkonstante in *hfc*/Relaxations-getrieben bei niedrigen Feldern und Δg -dominiert bei hohen Feldern möglich zu sein.

TAA-OMe-PDI'Br₂/PhCN

Durch die Bromierung des Akzeptors kann auch in PhCN die Inversion des MFE beobachtet werden, wie in **Abbildung 110** gezeigt ist.

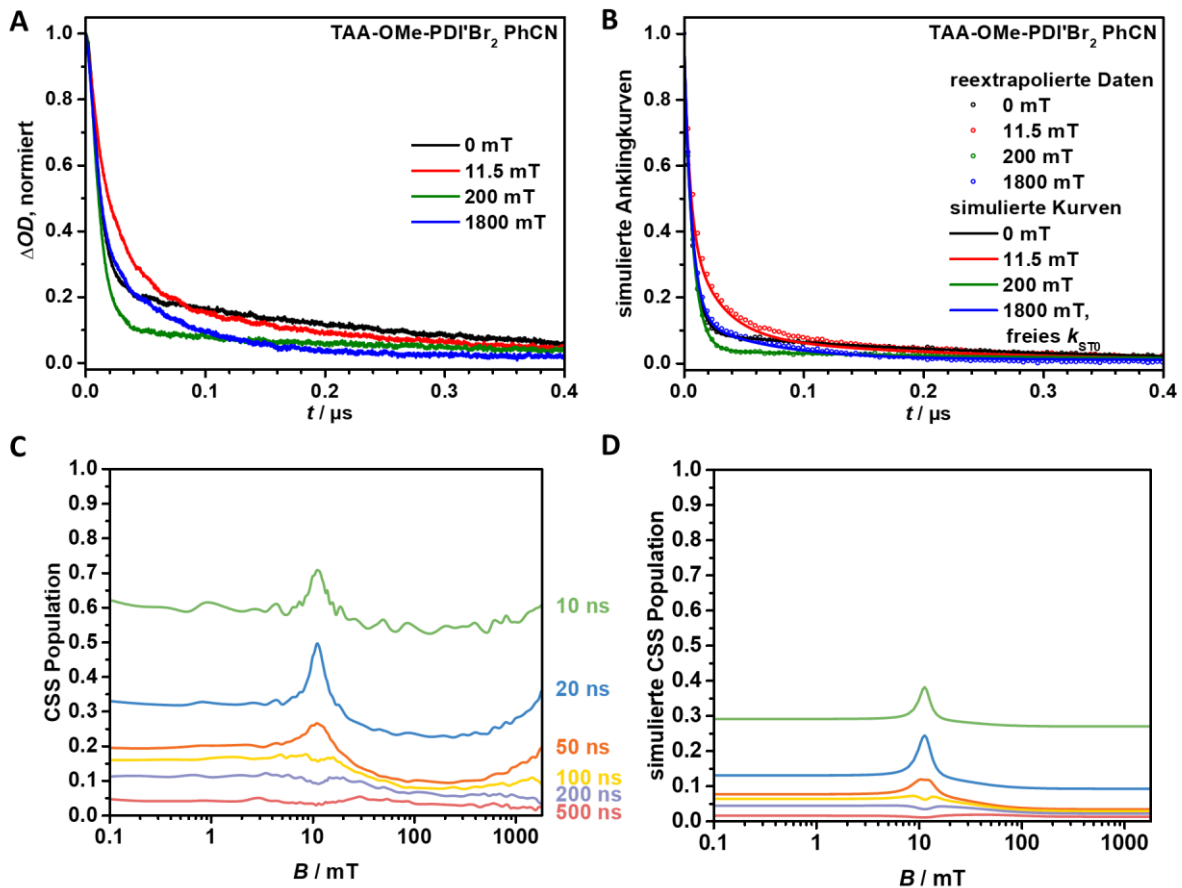


Abbildung 110: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in TAA-OMe-PDI'Br₂/PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 11.5, 200$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit (magnetfeldabhängiges k_{ST_0} , für Parametrisierung siehe Text). Im gesamten Magnetfeldbereich mussten die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden. **C** Experimentelle und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 10, 20, 50, 100, 200, 500$ ns.

Die Abklingkurven des CSS bei Nullfeld und im Hochfeld um 400 mT sind wieder von einer kurzlebigen, intensiven und einer langlebigen, weniger intensiven Komponente geprägt. Um das Resonanzfeld von $B = 2J = 11.5$ mT muss der Verlauf triexponentiell (**Abbildung 111 A**) beschrieben werden, sodass keine klare Trennung zwischen schnellem Abfall und Schwanz getroffen werden kann. Die grundlegende Spinchemie der bromierten Dyade in PhCN ist entsprechend analog zur der unsubstituierten Stammverbindung, für die eine detaillierte Auswertung bereits in **Kapitel 3.4** erfolgte. Der schnell abfallende Teil des CSS konnte so dem Singulett zugeordnet werden, der mit einer schnellen k_s direkt rekombiniert. Nur ein geringer, magnetfeldabhängiger Teil der Population geht in den ^3CSS über, der aufgrund der vergleichsweise langsamen Spinevolution dort einige Zeit „verharrt“ und somit einen Schwanz der gesamten Kurve ausbildet. Lediglich im Bereich des Niveau-Kreuzungs-Punktes kann einer der beiden äußeren Triplets aufgrund der *Zeeman*-Aufspaltung effektiv besetzt werden. Es wird ein höherer Anteil an ^3CSS ausgebildet wird, der jedoch einigermaßen schnell in den ^1CSS zurückgehen kann.

Die effektiven Ratenkonstanten der Abklingkurven in **Abbildung 111 A** bleiben auch im Hochfeldfall der Inversion durch einen Fit mit zwei Lebenszeiten beschreibbar, wobei sich die Inversion durch eine Verkürzung der längeren Lebenszeit einhergehend mit einer steigenden Amplitude bemerkbar macht. In anderen Worten: Der Triplettanteil im CSS-Multiplizitäten-Gemisch steigt an, wohingegen deren Lebenszeit absinkt. Die Spinevolution $^1\text{CSS} \leftrightarrow ^3\text{CSS}$ muss eine Beschleunigung erfahren haben. Ein Effekt der in diesem Maße nur durch den Δg - und nicht den *gta/sri*-Mechanismus erklärt werden kann.

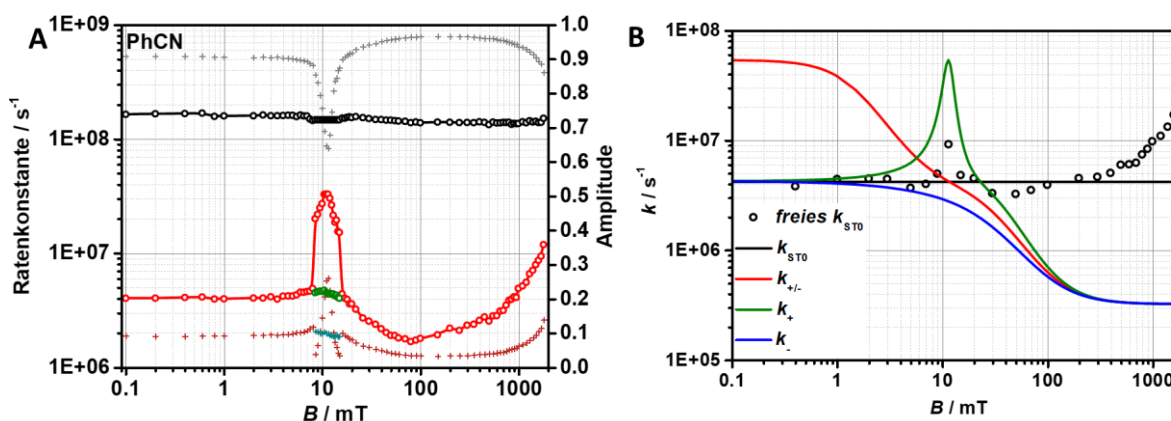


Abbildung 111: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in PhCN beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze, k_b : rote und k_c : grüne Kreise) und Amplituden (A_a : graue, A_b : bordeaux-rote und A_c : türkise Kreuze) erhalten aus einer mit einem triexponentiellen Ansatz erfolgten Signalentfaltung mit der IRF. Die erste Lebenszeit des Fits wurde konstant zu 1.5×10^8 s $^{-1}$ gesetzt. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

Die klassische Simulation der Spinevolution erfolgte daher zunächst wieder mit einem magnetfeldunabhängigen k_{ST0} in einem ersten Schritt und einer folgenden magnetfeldabhängigen Optimierung. Der Vergleich der experimentellen mit den simulierten Kurven ist **Abbildung 110** und die

Ratenkonstanten der Spininterkonversion **Abbildung 111 B** zu entnehmen. Die verwendeten Parameter der Simulation sind: $k_s = 1.4e8 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 5.0e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 3.5e6 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 3.2e5 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 1.5 \text{ mT}$, $B_2 = 30.7 \text{ mT}$ mit festgehaltenem $p_s(0) = 1$, $k_T = 0$ und $2J = 11.5 \text{ mT}$. Es ergibt sich somit wieder das Bild der Spininterkonversionsratenkonstanten aus **Kapitel 3.4.2** mit einem k_+ das im Bereich um das Resonanzfeld um über eine Größenordnung zunimmt. Für eine detailliertere Auswertung wird daher auf das entsprechende Kapitel verwiesen. Von Interesse ist der Verlauf der optimierten k_{ST_0} -Ratenkonstante. Im niedrigen Feldbereich schwanken die optimierten Werte um den magnetfeldunabhängigen Wert von k_{ST_0} . Die einzelnen Abweichungen fallen dabei höher als noch in Toluol aus, da der Fit aufgrund der kurzen Lebenszeit des CSS und nötigen Reextrapolation aller Abklingkurven etwas ungenauer ausfällt. Besonders die Abklingkurve im Resonanzfall konnte nicht perfekt simuliert werden, sodass die anschließende magnetfeldabhängige Optimierung von k_{ST_0} keinen sinnvollen Wert liefert. Dennoch kann ein klarer Anstieg ab ca. 300 mT beobachtet werden, der zu $k_{ST_0} = 2.0e7 \text{ s}^{-1}$ bei 1800 mT und somit einer 4.8-fachen Erhöhung im Vergleich mit der magnetfeldunabhängigen Rate führt.

In **Abbildung 112** ist die Subzustandsbesetzung bei 1800 mT aus der Berechnung mit der optimierten k_{ST_0} -Ratenkonstante im Vergleich zu der Besetzung im Resonanzfeld gegeben. Die Einordnung in eine biexponentiell bzw. triexponentielle Rekombination wird so klar. Im Resonanzfeld ergibt sich eine erste Lebenszeit aus der direkten Rekombination des ¹CSS, eine Zweite durch die effektive Besetzung des T₊ Zustands und eine Dritte durch die geringe Besetzung des T₀ und T₋, die besonders langlebig sind. Im Hochfeldfall wird die Lebenszeit der ersten Komponente ebenfalls durch die direkte Rekombination des ¹CSS bestimmt, wohingegen eine zweite Komponente aus der Besetzung des T₀ resultiert. T₊ und T₋ weisen keine merkliche Besetzung auf.

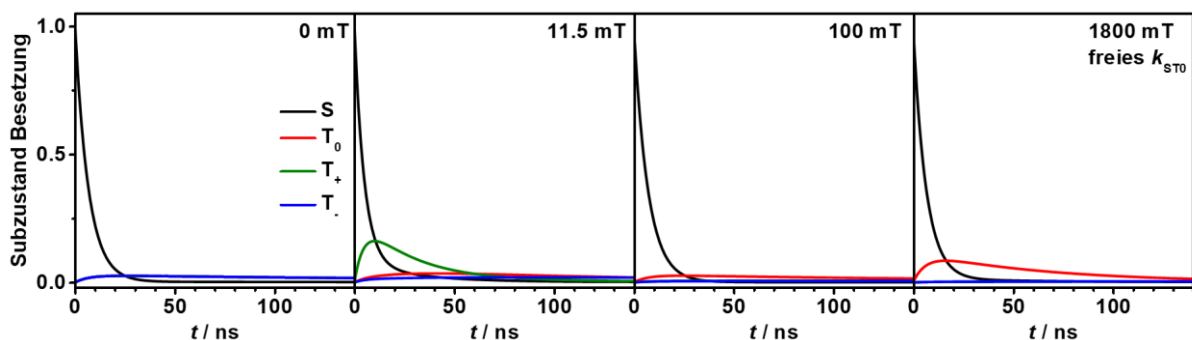


Abbildung 112: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T₀, T₊ und T₋ bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in PhCN. Für $B = 1800 \text{ mT}$ ist der Fit mit lokal optimiertem Wert für k_{ST_0} gegeben.

TAA-Ir-PDI'Br₂/PhCN

Zuletzt ist der MFE auf die Abklingkurven des CSS in **TAA-Ir-PDI'Br₂/PhCN** in **Abbildung 113** gegeben. Es ist ein stetiger Anstieg der Lebenszeit des CSS zu beobachten, der ab ca. 400 mT gesättigt ist. Entsprechend ist keine Inversion des MFE zu erkennen.

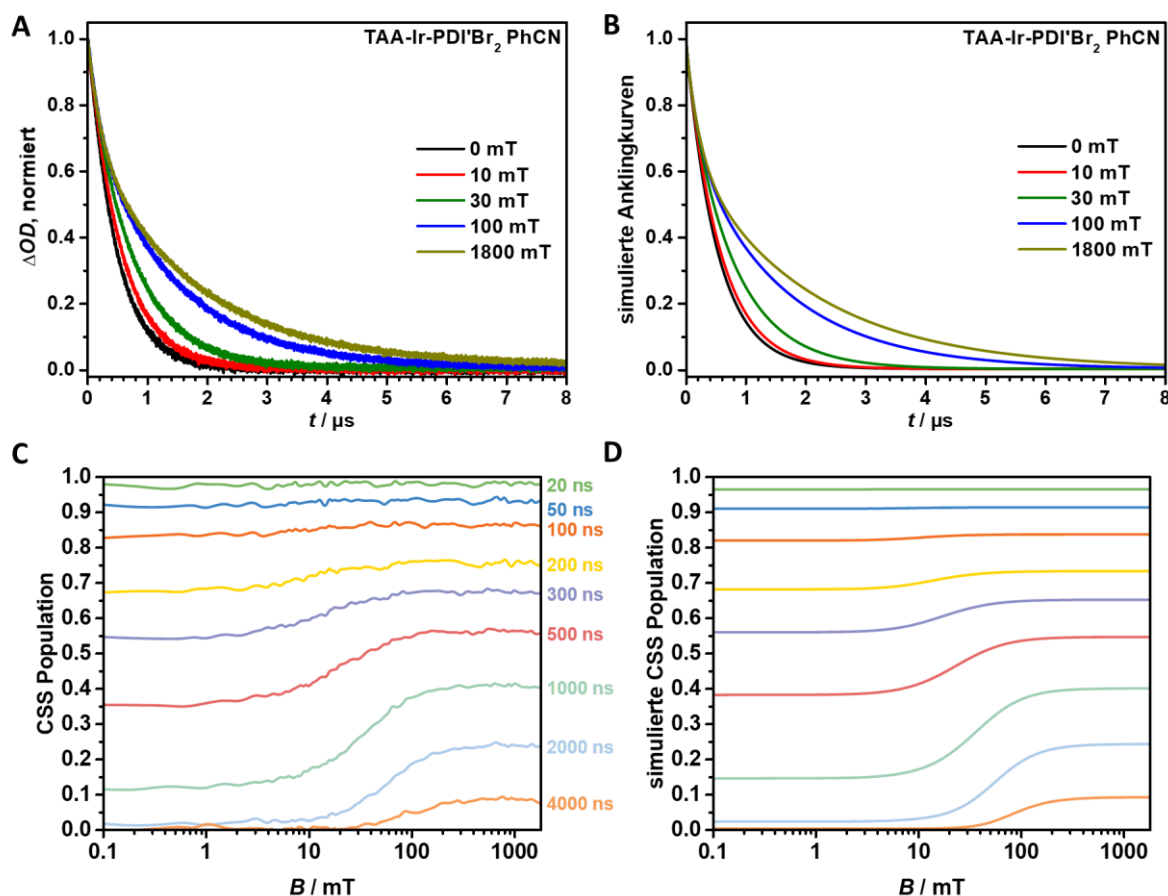


Abbildung 113: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-Ir-PDI'Br₂/PhCN** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 10, 30, 100$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit (Für Parametrisierung siehe Text). **C** Experimentelle und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000$ und 4000 ns.

Der Verlauf der Abklingkurven ist zunächst monoexponentiell im Bereich der niedrigen Magnetfelder und wird ab ungefähr 20 mT biexponentiell, wie in **Abbildung 114 A** dargestellt ist. Der Anteil der höheren Ratenkonstante steigt im Hochfeld auf den Sättigungswert von 0.32. Der Anteil der kleineren Ratenkonstante liegt somit bei 0.68. Die Spinchemie scheint daher in **TAA-Ir-PDI'Br₂** und **TAA-Ir-PDI** beinahe identisch zu sein, sodass für eine detaillierte Auswertung wieder auf **Kapitel 3.4** verwiesen werden kann. Lediglich eine Verschiebung des MFE zu höheren Magnetfeldern ist im Vergleich zu erkennen.⁶⁰

⁶⁰ Beispielsweise muss die Abklingkurven bei 10 mT in **TAA-Ir-PDI** bereits durch zwei Lebenszeiten beschrieben werden, wohingegen die entsprechende Kurve in **TAA-Ir-PDI'Br₂** noch sehr nahe der Nullfeldkurve verläuft.

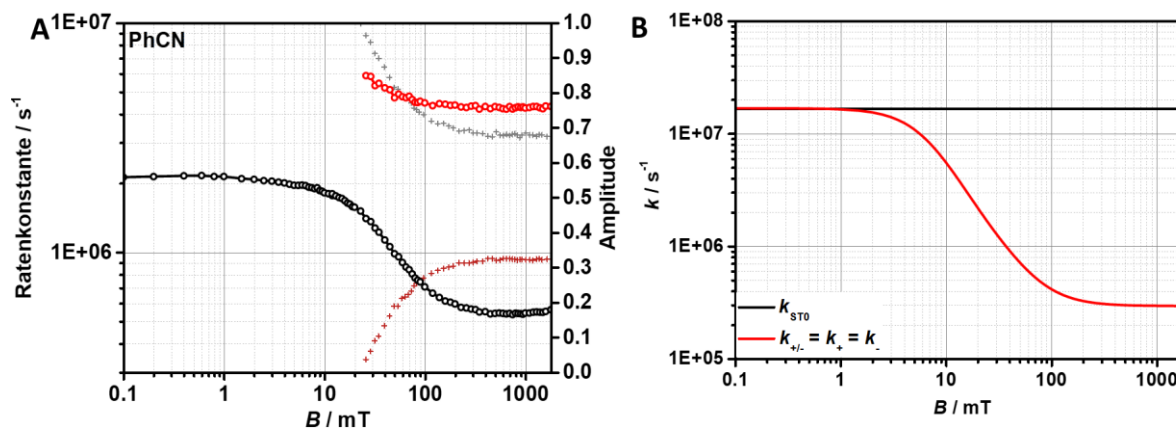


Abbildung 114: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** in PhCN beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze, und k_b : rote und Kreise) und Amplituden (A_a : graue und A_b : bordeaux-rote Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

Die klassische Simulation der CSS-Abklingkurven gelang mit folgenden Parametern: $k_s = 8.5e6 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 1.6e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4.2e5 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 2.9e5 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 6.6 \text{ mT}$, $B_2 = 37.7 \text{ mT}$ mit festgehaltenem $p_s(0) = 0.25$, $k_T = 0$ und $2J = 0 \text{ mT}$. Die simulierten Ratenkonstanten der Spinevolution sind in **Abbildung 114 B** und die Subzustandsbesetzungen in **Abbildung 116** gegeben.

Die initiale Population des CSS wurde, wie auch für **TAA-Ir-PDI** geschehen, auf eine statistische Verteilung zwischen allen vier Subzuständen gesetzt. Während die Bromsubstituenten mit ihrem hohen SOC einen merklichen Einfluss auf die Spinverteilung im vorgeschalteten CT-Zustand (aus dem der CSS gebildet wird) haben können, scheinen die für beide Triaden ähnliche Amplituden des direkten Fits auf eine zumindest sehr ähnliche initiale Spinverteilung hinzuweisen. Die erhaltenen Ratenkonstanten k_s , k_1 , k_2 und k_0 ergeben sich ebenfalls nur mit geringen Unterschieden zu ihren Gegenstücken aus der Simulation des MFE in **TAA-Ir-PDI**. Die identischen k_0 -Werte im Besonderen sprechen gegen einen *sri*-Mechanismus zur Erklärung des magnetfeldunabhängigen Teils der Spininterkonversion zu den äußeren Triplettzuständen, wie es für **TAA-OMe-PDI'Br₂**/Toluol angeführt wurde.

Größere Unterschiede ergeben sich dahingegen im Hinblick auf die Felder B_1 und B_2 , die die Lage des MFE auf der Magnetfeldskala beschreiben. Diese liegen im Vergleich deutlich höher (für **TAA-Ir-PDI**: $B_1 = 1.5 \text{ mT}$ und $B_2 = 25.4 \text{ mT}$), wodurch der Verlauf der magnetfeldabhängigen Ratenkonstante $k_+ = k_- = k_{\pm}$ zu höheren Magnetfeldern verschoben ist. Eine klare Auftrennung der beiden logarithmischen Terme und somit eine optische Aufteilung in kohärent und inkohärent dominiert ist jedoch in beiden Fällen nicht zu beobachten. Die magnetfeldunabhängige Spininterkonversion $S \leftrightarrow T_0$ liegt mit $k_{ST_0} = 1.7e7 \text{ s}^{-1}$ nur leicht niedriger als in der unsubstituierten Triade ($k_{ST_0} = 2.7e7 \text{ s}^{-1}$). Die Erklärung der beobachteten Unterschiede ist in den geänderten *hfc*-Konstanten zu suchen (vgl. **Abbildung A3**). In **TAA-Ir-PDI** wirken vier spinnahere Protonen mit $4x a_H = 0.184 \text{ mT}$, wohingegen deren

Anzahl durch Substitution auf zwei reduziert wird. Die *hfc*-Konstante der Bromidsubstituenten ist experimentell in Lösung nicht einfach zugänglich, sodass kein genauer Wert gegeben werden kann. Aufgrund der beiden natürlichen Isotope ^{79}Br und ^{81}Br mit einem Kernspin von je $\frac{3}{2}$ kann bereits eine vergleichsweise hohe *hfc*-Konstante erwartet werden. EPR-Messungen organischer Radikale im Feststoff mit α -ständigen Bromatomen zeigen entsprechend $a_{\text{Br}} \approx 10$ mT auf, wobei die *hfc*-Konstante α -ständiger Protonen nur $a_{\text{H}} \approx 2$ mT erreicht.^[228-231]

Das Magnetfeld $B_{\frac{1}{2},\text{hfc}}$ bei dem der beobachtete MFE aufgrund des *hfc*-Mechanismus seinen Halbwert erreicht, kann durch **Gleichung 15** ausgedrückt werden. $B_{\frac{1}{2},\text{hfc}}$ ist nicht identisch zu B_1 , da beide Werte sich in der Art der Auswertung unterscheiden, dennoch sind beide direkt verwandt (siehe **Kapitel 1.1.2**).^[36, 39, 232]

$$B_{\frac{1}{2},\text{hfc}} = \sqrt{3 \sum_i \left[\sum_k a_k I_k (I_k + 1) \right]_i} \quad (15)$$

Das charakteristische Feld $B_{\frac{1}{2},\text{hfc}}$ ist abhängig von den *hfc*-Konstanten a und der zugehörigen Spinquantenzahl I für alle Kerne k in beiden Radikalen i . Sowohl a als auch I steigen durch die Substitution deutlich an, sodass $B_{\frac{1}{2},\text{hfc}}$ entsprechend höher liegt. Eine numerische Auswertung ist aufgrund der unbekanntenen a_{Br} leider nicht möglich, der Trend wird dennoch richtig abgebildet.

Die inkohärente Spininterkonversion wird von dem *ahf*-Mechanismus basierend auf der Rotationsmodulation der Hyperfeinkopplungsanisotropie getrieben. Das Feld B_2 kann daher in Abhängigkeit der Rotationskorrelationszeit τ_c und des gyromagnetischen Faktors des Elektrons γ_e ausgedrückt werden:^[39]

$$B_2 = \frac{1}{\gamma_e \tau_c} \quad (16)$$

Durch Kombination der **Gleichungen 8 (Kapitel 1.1.2)** und **16** kann **Gleichung 17** erhalten werden:

$$B_2 = \frac{3k_B T}{4\pi\gamma_e r^3 \eta} \quad (17)$$

Das Feld B_2 ist also reziprok vom Kubik des hydrodynamischen Radius r abhängig. Der höhere B_2 -Wert für **TAA-Ir-PDI'Br₂** lässt daher auf einen kleineren Radius r schließen, obwohl die großen Bromatome zu einer teilweisen Verdrillung des Perylengerüsts führen. Die Aufteilung der Spininterkonversionsratenkonstante $k_{\pm} = k_+ = k_-$ nach **Gleichung 14** in **Abbildung 115** zeigt jedoch, dass eine solche Auswertung nicht korrekt ist.

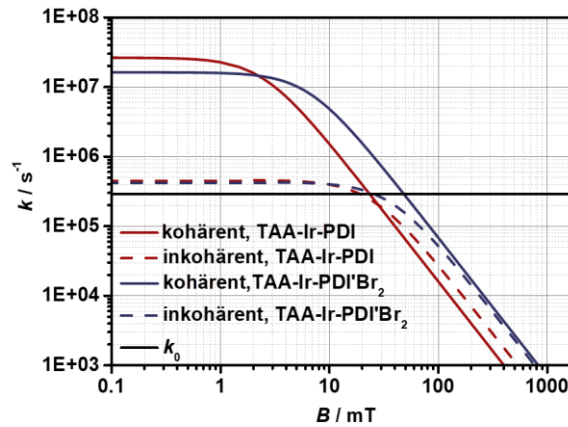


Abbildung 115: Aufteilung der Ratenkonstanten in den kohärenten, inkohärenten und Sättigungsanteil der Triaden **TAA-Ir-PDI** und **TAA-Ir-PDI'Br₂** in PhCN.

Besonders für die Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** aber auch für **TAA-Ir-PDI** dominiert für niedrige Felder der kohärente Mechanismus aufgrund des *hfc*-Mechanismus. Für hohe Felder wird die SQC von k_0 bestimmt. Der inkohärente *ahfc*-Mechanismus trägt vergleichsweise besonders stark im mittleren Feldbereich bei, wobei die zugehörige Ratenkonstante bereits unterhalb von k_0 fällt während die Ratenkonstante der kohärenten Interkonversion noch höher liegt. In Summe ergibt sich kein Feldbereich, der von der inkohärenten *ahfc*-Interkonversion klar dominiert wird, wodurch sich Unterschiede in B_2 nur geringfügig auf die Simulation auswirken.

Abschließend ist in **Abbildung 116** die simulierte Besetzung der einzelnen Subzustände bei vier ausgewählten Magnetfeldern dargestellt. Oberhalb des Nullfeldes kann eine Aufteilung in zwei Ensembles erfolgen: Einen kurzlebigen Anteil aufgrund der S/T_0 -Population und einen langlebigen der beiden äußeren Triplets.

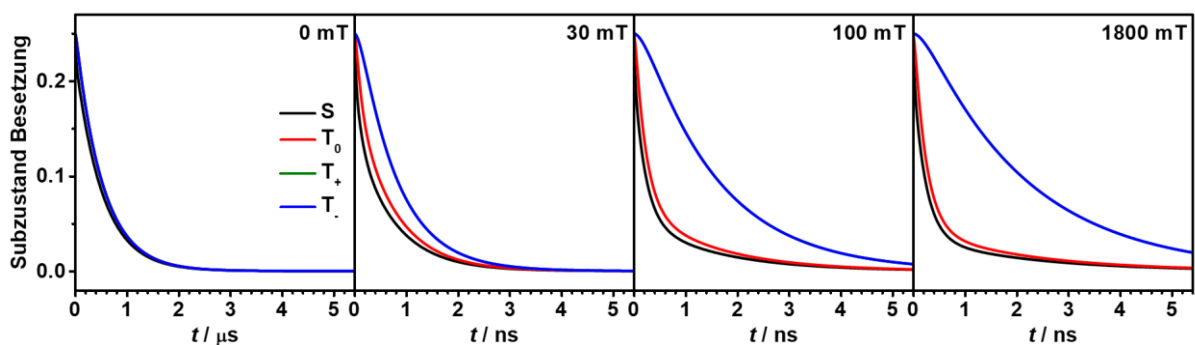


Abbildung 116: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T_0 , T_+ und T_- bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Triade **TAA-Ir-PDI'Br₂** in PhCN.

4.4.2 Diskussion der MFE Inversion

Durch die Bromierung des Akzeptors konnte eine ausgeprägte Inversion des MFE im Falle der Dyade, jedoch nicht für die Triade beobachtet werden. Die zugrundeliegende gesteigerte Inversionsrate der

Dyade wurde dem Δg -Mechanismus zugeschrieben, wohingegen der gta -Mechanismus die beobachtete Inversion nicht erklären konnte. Aufgrund der identischen Donor und Akzeptorsysteme wird zunächst ein identischer Anstieg der Spininterkonversionsratenkonstanten für Dyade und Triade erwartet, der durch **Gleichung 18** beschrieben werden kann.^[129, 233]

$$k_g = \frac{1}{2\hbar} \Delta g \mu_B B \quad (18)$$

Die durch den Δg -Mechanismus ausgelöste Spininterkonversionsratenkonstante $S \leftrightarrow T_0$ steigt in der Theorie linear mit dem Unterschied der g -Werte und dem äußeren Magnetfeld an. Dahingegen ist die entsprechende Konversion aufgrund des hfc -Mechanismus magnetfeldunabhängig. Folglich gewinnt der Δg -Mechanismus erst bei hohen Magnetfeldern an Bedeutung.

Aus den Ratenkonstanten des magnetfeldabhängigen, freien k_{ST_0} -Fits kann durch Subtraktion des magnetfeldunabhängigen Wertes k_{ST_0} die experimentelle Rate k_g des Δg -Mechanismus bestimmt werden, die in **Abbildung 117** dargestellt ist. Dieses Vorgehen wurde für **TAA-OMe-PDI/Toluol** (schwarze Kreise) und **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol (rote Kreise) und PhCN (grüne Kreise) durchgeführt.

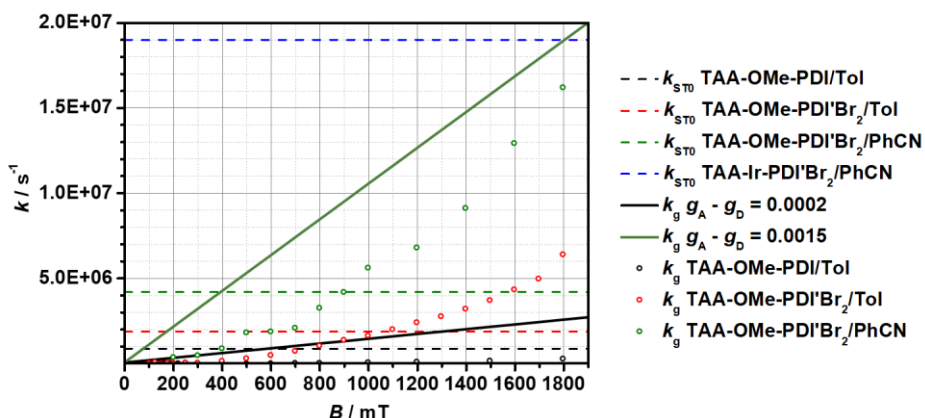


Abbildung 117: Ratenkonstanten der $S \leftrightarrow T_0$ Spininterkonversion für **TAA-OMe-PDI/Toluol** (schwarz) und **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol (rot) und PhCN (grün): Magnetfeldunabhängige Ratenkonstante ohne Einfluss des Δg -Effekts (k_{ST_0} , unterteilte Linie), experimentelle Ratenkonstante k_g des Δg -Mechanismus (Datenpunkte) und Ratenkonstante k_g nach **Gleichung 18** für $\Delta g = 0.0002$ (schwarz Linie) und 0.0015 (grüne Linie).

Die so erhaltenen, experimentellen Datenpunkte der Ratenkonstante k_g weichen von der vorhergesagten Linearität nach **Gleichung 18** ab und steigen mit erhöhtem Magnetfeld überproportional an. Zudem ergeben sich lösungsmittelabhängige Unterschiede im Vergleich **TAA-OMe-PDI'Br₂** in Toluol und PhCN.

Es gilt jedoch weiterhin zu beachten, dass auch die Ratenkonstante der Δg -basierten $S \leftrightarrow T_0$ -Interkonversion aufgrund der vergleichsweise hohen Elektronenaustauschwechselwirkung $2J$ in den hier vorgestellten Dyaden im Vergleich zu ihrem theoretischen Maximum herabgesetzt wird. Entsprechend fällt die experimentelle Ratenkonstante k_g in PhCN ($2J = 11.5$ mT) etwas geringer und in Toluol ($2J = 19.0$ mT) deutlich geringer als durch **Gleichung 18** beschrieben aus.

Eine kombinierte theoretische Beschreibung, die den Δg -Effekt in Abhängigkeit der Elektronenaustauschwechselwirkung ausdrückt, erfolgte von *U. E. Steiner* durch eine analytische Behandlung des 2-Niveau-Problems S/T_0 (Der geringe Einfluss der äußeren Triplettniveaus in hohen äußeren Magnetfeldern wird hier vernachlässigt). In diesem Ansatz wird die Kopplung zwischen S und T_0 durch einen Parameter x_1 beschrieben, der durch **Gleichung 19** ausgedrückt werden kann:

$$x_1 = \gamma_e x_0 + \gamma_e \frac{\Delta g B_0}{2g_e} \quad (19)$$

Die Kopplung x_1 ergibt sich daher als Summe zweier Terme, wobei der erste Term (x_0) die magnetfeldunabhängige Spininterkonversion aufgrund des kohärenten *hfc*-Mechanismus und der inkohärenten Relaxation vereinigt. Diesem semi-empirischen Term kann daher kein einfacher, experimenteller Wert gegenübergestellt werden. Der zweite Term beschreibt die Interkonversion aufgrund des Δg -Mechanismus. Unter der Annahme eines RP mit nur einer Stickstoffhyperfinekopplung, die nur die Hyperfeinzustände mit $I_z = 1$ und -1 koppelt, kann der Reaktionsterm x_1 so direkt in den Hamiltonoperator (**Gleichung 20**) eingebaut werden.

$$H = \begin{pmatrix} 2J & x_1 \\ x_1 & -ik_T/2 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Die effektive Ratenkonstante der CSS-Rekombination ergibt sich aus dem Produkt des relativen Tripletanteils $p_{\text{rel},T}(t)$ mit der Rekombinationsratenkonstante k_T nach **Gleichung 21**:

$$k_{\text{eff}} = p_{\text{rel},T}(t) k_T \quad (21)$$

Für kleine Rekombinationsratenkonstanten k_T entspricht der gesuchte Tripletanteil dem mit dem Singulett korrelierenden Eigenzustand des reellen Hamiltonoperators (**Gleichung 22**).

$$\lim_{t \gg 1/k_T} p_{\text{rel},T}(t) = \frac{x_1^2}{2(x_1^2 + J^2)} \quad (22)$$

In dem hier vorliegenden Fall großer Rekombinationsratenkonstanten wird der exakte Ausdruck für die quasistationäre Abklingkonstante k_{qstat} jedoch über den Imaginärteil des höheren Eigenzustands des komplexen Hamiltonoperators (**Gleichung 20**) gewonnen. Es ergibt sich **Gleichung 23**, deren Ergebnisse im Folgenden (**Abbildung 118**) mit den effektiven Ratenkonstanten der CSS-Rekombination in Toluol verglichen werden:

$$k_{\text{qstat}} = \frac{1}{2} k_T - \frac{1}{2} \text{Im} \left[\sqrt{(4J + ik_T - 4ix_1)(4J + ik_T + 4ix_1)} \right] \quad (23)$$

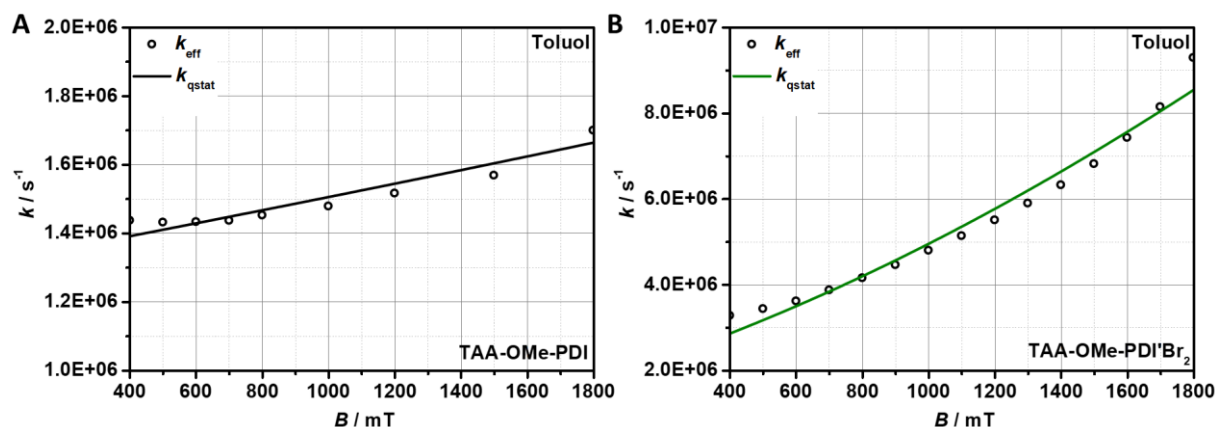


Abbildung 118: Vergleich der effektiven Ratenkonstanten k_{eff} erhalten aus dem direkten Tailfit der CSS-Abklingkurven (Datenpunkte) mit der berechneten Ratenkonstante k_{qstat} nach Gleichung 23: **A** TAA-OMe-PDI und **B** TAA-OMe-PDI'Br₂ in Toluol. Verwendete Parameter siehe Tabelle 23.

Die bestimmten Parameter der berechneten Ratenkonstanten k_{qstat} für TAA-OMe-PDI und TAA-OMe-PDI'Br₂ sind in Tabelle 23 zusammengefasst. In beiden Fällen wurde der Wert der Austauschwechselwirkung J aus der Auswertung der CSS-Populationsspektren (Kapitel 3.4.1 und 4.4.1) und der g -Wert des Akzeptors aus den EPR-Messungen (Abbildung A3) entnommen und im Fit festgesetzt. Die Ratenkonstante der Triplettrekombination k_{T} wurde ausgehend von den Werten der klassischen Ratensimulation (Kapitel 3.4.2 und 4.4.1) optimiert, wobei im Falle der bromierten Dyade eine von 4.0×10^8 auf 5.5×10^8 s^{-1} leicht erhöhte Ratenkonstante erhalten wurde⁶¹. Der bestimmte Wert von x_0 kann aufgrund des hohen Relaxationsanteils der magnetfeldunabhängigen $S \leftrightarrow T_0$ Interkonversion (vgl. Kapitel 3.4.3) nicht direkt mit der effektiven hfc -Konstante des RP gleichgesetzt werden, sondern kann nur als semi-empirische Behandlung der Relaxation interpretiert werden. Die allgemeine Größe liegt mit $x_0 = 1.56$ mT in TAA-OMe-PDI und 1.08 mT in TAA-OMe-PDI'Br₂ dennoch in der Nähe einer klassischen hfc -Konstante mit z.B. $a_{\text{N}} = 0.921$ mT für den spintragenden Stickstoff im TAA,^[36] da die resultierende Spininterkonversionsratenkonstante ebenfalls auf einer vergleichbaren Größe liegen muss.

Der Verlauf der erhaltenen k_{qstat} -Kurve beschreibt die experimentelle Ratenkonstante k_{eff} in dem untersuchten Bereich jedoch nicht perfekt, da ihre Krümmung im Falle beider Dyaden zu gering ausfällt. Auf der anderen Seite stellt der hier vorgestellte theoretische Ansatz zur Beschreibung der MFE-Inversion nur eine Näherung dar, weil der Einfluss der beiden äußeren Triplettzustände T_{-} und T_{+} vernachlässigt und die magnetfeldunabhängige $S \leftrightarrow T_0$ Inversion über einen Parameter x_0 genähert wurde. Da der Einfluss des Δg -Mechanismus mit steigendem Magnetfeld anwächst, mag die zukünftige Untersuchung der Spinchemie der Dyade TAA-OMe-PDI'Br₂ in noch höheren äußeren Magnetfeldern die Annahme des Δg -Mechanismus weiter untermauern.

⁶¹ Im klassischen Ratenfit rekombinieren die Triplets so schnell, dass sich keine entsprechende Population aufbauen kann und für k_{T} lediglich ein Minimalwert bestimmt werden konnte.

Tabelle 23: Parameter zur Beschreibung der Inversion des MFE durch den Δg -Mechanismus nach Gleichung 23.

	Δg	k_T /s ⁻¹	$2J$ /mT	x_0 /mT
TAA-OMe-PDI	0.0002	2.0e8	19	1.56
TAA-OMe-PDI'Br₂	0.0015	5.5e8	19	1.08

Das Fehlen einer ausgeprägten Inversion des MFE in **TAA-Ir-PDI'Br₂** kann über die sehr hohe Ratenkonstanten der magnetfeldunabhängigen $S \leftrightarrow T_0$ Interkonversion erklärt werden. In der organischen Dyade fällt die magnetfeldunabhängige k_{ST_0} -Ratenkonstante aufgrund der hohen Elektronenaustauschwechselwirkung mit $< 5e6 \text{ s}^{-1}$ deutlich geringer als in **TAA-Ir-PDI'Br₂** mit ca. $2e7 \text{ s}^{-1}$ aus. Wie die Auswertung der Subzustandspopulation (**Abbildung 116**) aufzeigen konnte, ist die Besetzung des S und T_0 in **TAA-Ir-PDI'Br₂** bereits durch die schnelle *hfc*-Interkonversion zu jedem Magnetfeld quasi-stationär. Eine weitere Beschleunigung der $S \leftrightarrow T_0$ Interkonversion wäre somit nicht Anhand der Lebenszeit des CSS beobachtbar. Der *gta*-Mechanismus auf der anderen Seite sollte zu einer beschleunigten Relaxation der äußeren Tripletzustände und somit zu einer schnelleren CR führen und kann daher ausgeschlossen werden. Basierend auf derselben Überlegung muss auch für die organischen Dyaden von einer Sättigung des Inversionseffekts bei höheren Magnetfeldern ausgegangen werden, sobald die Spininterkonversionsrate die Rekombination deutlich übertrifft.^[234-235]

4.4.3 Magnetfeldeffekt in TAA-OMe-PDI'F₂ und TAA-OMe-PDI'CN₂

Im Folgenden wird der Einfluss der Fluorierung und Cyanierung der organischen Dayde auf den MFE untersucht. Es wird nur auf Unterschiede zu der Stammverbindungen **TAA-OMe-PDI** aus Kapitel 3.4 eingegangen, sodass die grundlegenden spinchemischen Merkmale, die weiterhin unverändert vorliegen, nicht im Detail beschrieben werden.

TAA-OMe-PDI'F₂/Toluol

Die Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI'F₂** in Toluol ist in **Abbildung 119** gegeben. Die allgemeine Entwicklung gleicht jener der Stammverbindung mit einem ausgeprägten Resonanzeffekt bei $2J = 19 \text{ mT}$. Ein Blick auf das CSS-Populationsspektrum in **C** zeigt zudem keinen zusätzlichen Peak, der dem LFE zugeordnet werden könnte.

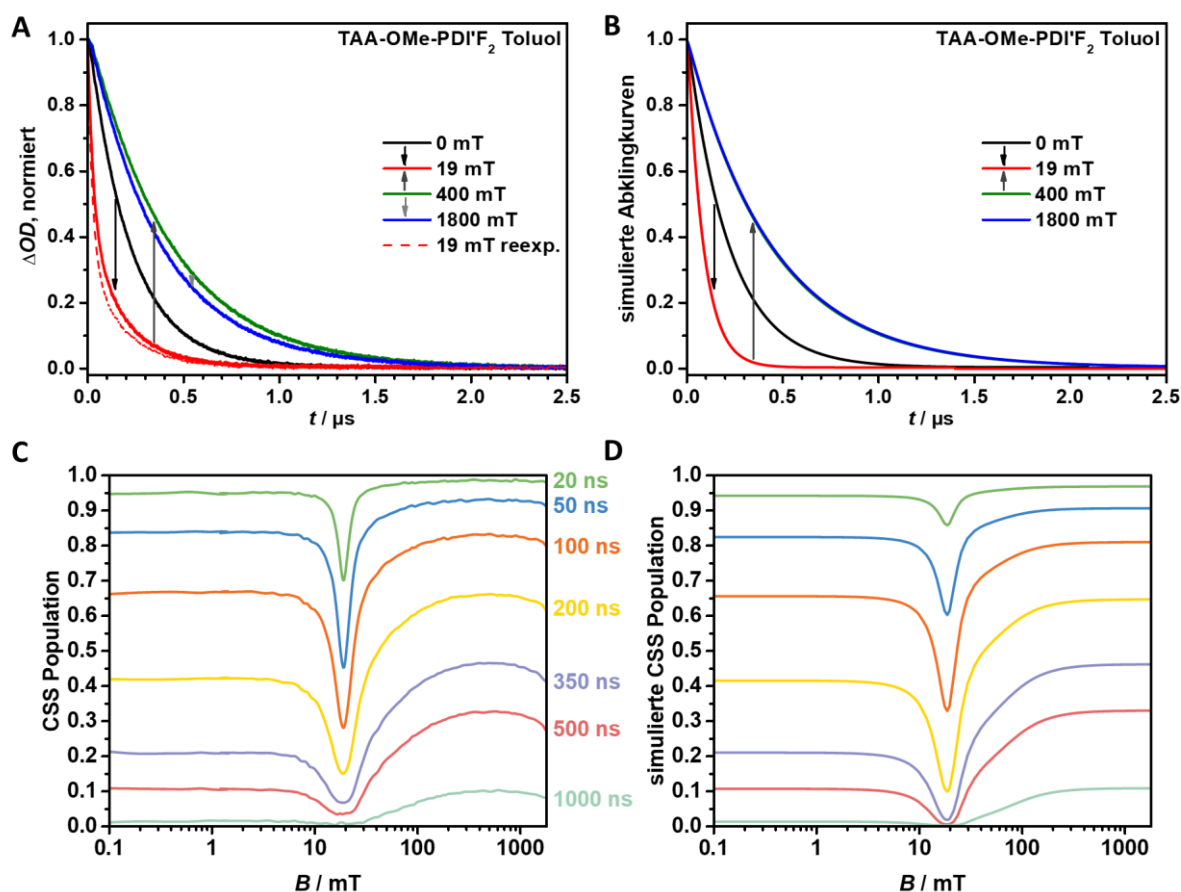


Abbildung 119: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI'F₂**/Toluol nach Anregung bei 19600 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 19, 400$ und 1800 mT , beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit (Für Parametrisierung siehe Text). Im Magnetfeldbereich um $2J$ mussten die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 350, 500$ und 1000 ns .

Ebenso ergibt die Messung des $^3\text{PDI-CR}$ -Produktanklingens ein zu der Stammverbindung analoges Bild mit einem Maximum der Triplettausbeute im Resonanzfeld (**Abbildung 120**). Auch die effektiven Ratenkonstanten in **Abbildung 121** sind sich qualitativ sehr ähnlich mit einer biexponentiellen Beschreibung des CSS-Abfalls im Bereich um das Resonanzfeld und einer einzigen Lebenszeit außerhalb. Lediglich die quantitative Betrachtung der einzelnen effektiven Ratenkonstanten bzw. der Lebenszeit des CSS weist eine gleichmäßige Verschiebung hin zu größeren Rekombinationsraten/kleineren Lebenszeiten auf. Dies konnte bereits durch die Betrachtung der relativen CSS-Energie innerhalb der *Marcus*-Theorie erklärt werden (**Kapitel 4.3.1**).

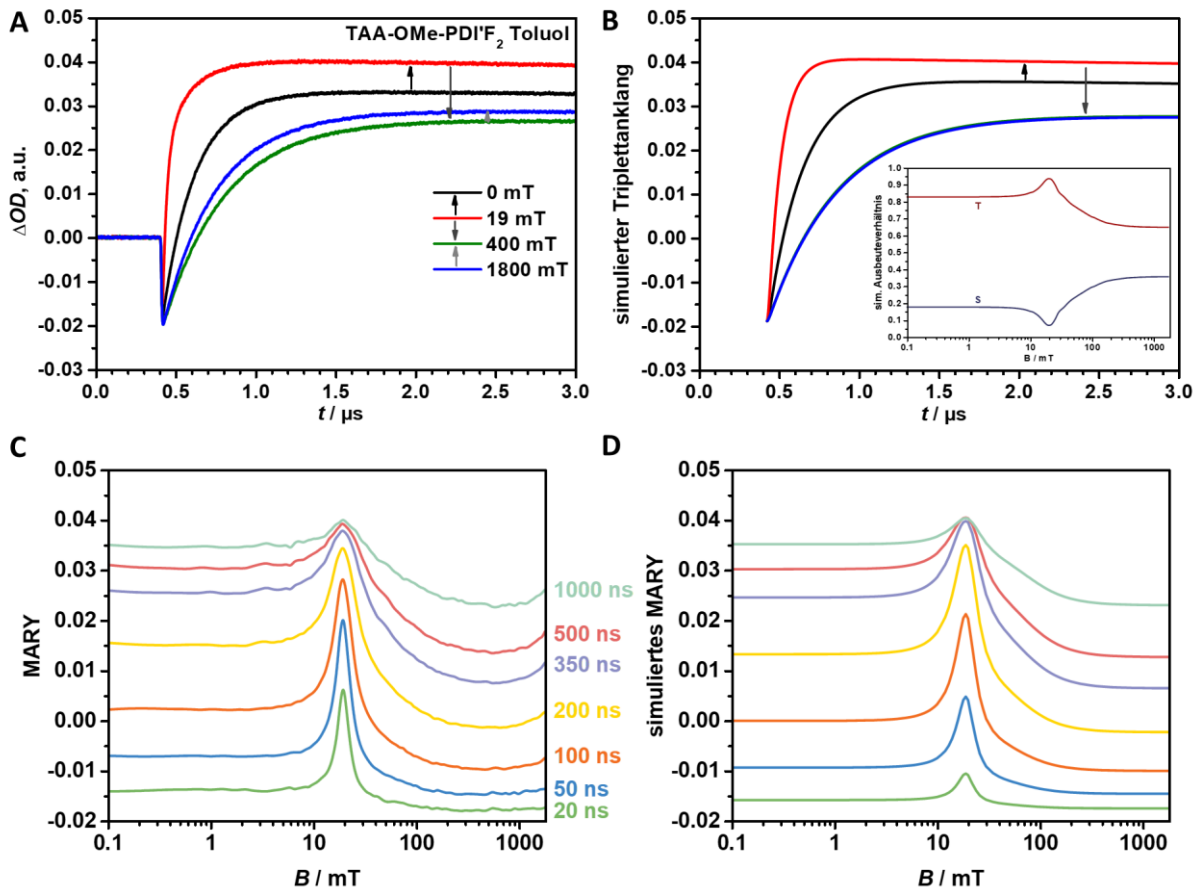


Abbildung 120: Untersuchung des MFE auf das Triplettrekombinationsprodukts des CSS in **TAA-OMe-PDI'F₂/Toluol** nach Anregung bei 19600 cm^{-1} : **A** Experimentelle Anclingkurven des ³PDI bei $B = 0, 19, 400$ und 1800 mT , beobachtet bei 20300 cm^{-1} . **B** Simulierte Anclingkurven und Ausbeuteverhältnis des Singulett- und Triplettrekombinationsprodukts erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. Im *Inset* ist das simulierte Verhältnis der beiden möglichen Rekombinationsprodukte gegeben. **C** Experimentelles, geglättetes und **D** simuliertes MARY-Spektrum entnommen zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 350, 500$ und 1000 ns nach dem Anregungspuls.

Die klassische Simulation der Abkling- und Anclingkurven gelang daher ebenfalls nur in dem Bereich außerhalb des $2J$ -Peaks mit den folgenden Parametern: $k_S = 8e5 \text{ s}^{-1}$, $k_T = 1.1e8 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 9.4e6 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8.6e5 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 9.7e4 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 4.1 \text{ mT}$, $B_2 = 53.7 \text{ mT}$, $k_{ISC} = 1.25e4 \text{ s}^{-1}$ und $\epsilon_{rel} = 2.3$ und festgehaltenem $p_S(0) = 1$ und $2J = 19 \text{ mT}$. Die erhaltenen Kurven sind direkt im Vergleich mit den experimentellen Daten in **Abbildung 119** und **Abbildung 120** dargestellt. Die simulierten Spininterkonversionsratenkonstanten in **Abbildung 121 B**. Im Vergleich mit den Ratenkonstanten der Spinevolution in **TAA-OMe-PDI/Toluol** ergibt sich ein beinahe identisches Bild. Die magnetfeldunabhängige Ratenkonstante k_{ST_0} liegt in der fluorierten Dyade mit $1.3e6 \text{ s}^{-1}$ nur minimal höher als $8.7e5 \text{ s}^{-1}$ in der Stammverbindung, wodurch sich die unterschiedlichen Lebenszeiten nicht alleine erklären lassen. Zudem unterscheiden sich die maximalen Werte der Ratenkonstante k_+ bei

$B = 2J$ ebenfalls kaum.⁶² Die Unterschiede sind demnach in der Rekombinationsratenkonstante k_S zu suchen, da die Ratenkonstante der CR_T bei Nullfeld so hoch ist, dass die komplette Besetzung der Triplets sofort rekombiniert. Tatsächlich ist die Qualität der Simulation für **TAA-OMe-PDI'F₂** stärker von k_S abhängig als dies noch für die Stammverbindung der Fall war und ein im Vergleich ca. doppelter Wert musste verwendet werden. Entsprechend liegt das simulierte Ausbeuteverhältnis der beiden möglichen Rekombinationsprodukte mit fast 20 % im Nullfeldfall etwas stärker auf der Singulettseite als dies für **TAA-OMe-PDI** der Fall war.

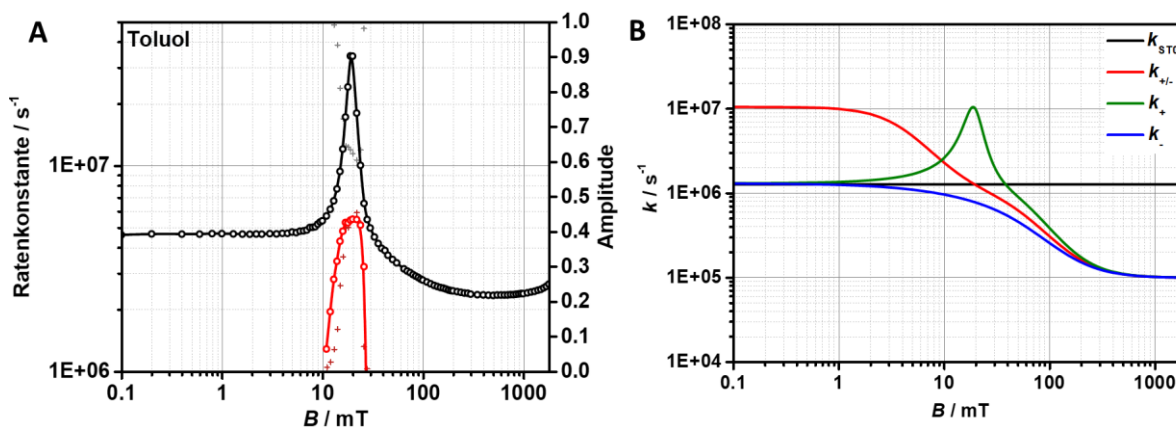


Abbildung 121: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** in Toluol beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze, und k_b : rote und Kreise) und Amplituden (A_a : graue und A_b : bordeaux-rote Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

TAA-OMe-PDI'F₂/PhCN

Der MFE der fluorierten Dyade in PhCN verhält sich auf den ersten Blick ebenso identisch mit dem MFE der Stammverbindung. Die Abklingkurven außerhalb des Resonanzbereichs sind daher wieder in zwei Teile aufteilbar mit einer intensiven, kurzlebigen und einer wenig intensiven langlebigen Komponente (**Abbildung 122**). Für die Ermittlung der effektiven Ratenkonstanten musste entsprechend eine biexponentielle Funktion außerhalb des Resonanzbereichs und eine triexponentielle Funktion um $B = 2J = 12$ mT gewählt werden, wie in **Abbildung 123 A** dargestellt ist. Die Zuweisung der kurzlebigen Komponente erfolgt analog zu **Kapitel 3.4.2** der direkten Rekombination des ¹CSS. Außerhalb des $2J$ -Bereichs kann zudem die langlebige Komponente den „festsitzenden“ Triplettzuständen zugeschrieben werden. Nur im Bereich um das Resonanzfeld ist eine effektive Spinevolution möglich,

⁶² Eine Simulation des MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** mit den Parametern k_1 , k_2 , k_0 , B_1 und B_2 der Stammverbindung **TAA-OMe-PDI** (also unter Annahme einer identischen Spinevolution und unterschiedlichen Rekombinationsratenkonstanten) führt allerdings nur zu einer mittelmäßigen Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven. D.h. die Fluorsubstituenten scheinen nur einen kleinen, aber nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Spinevolution aufzuweisen.

sodass ein größerer Anteil des ³CSS besetzt wird, der jedoch ebenso schnell wieder in den ¹CSS zurückgehen kann.

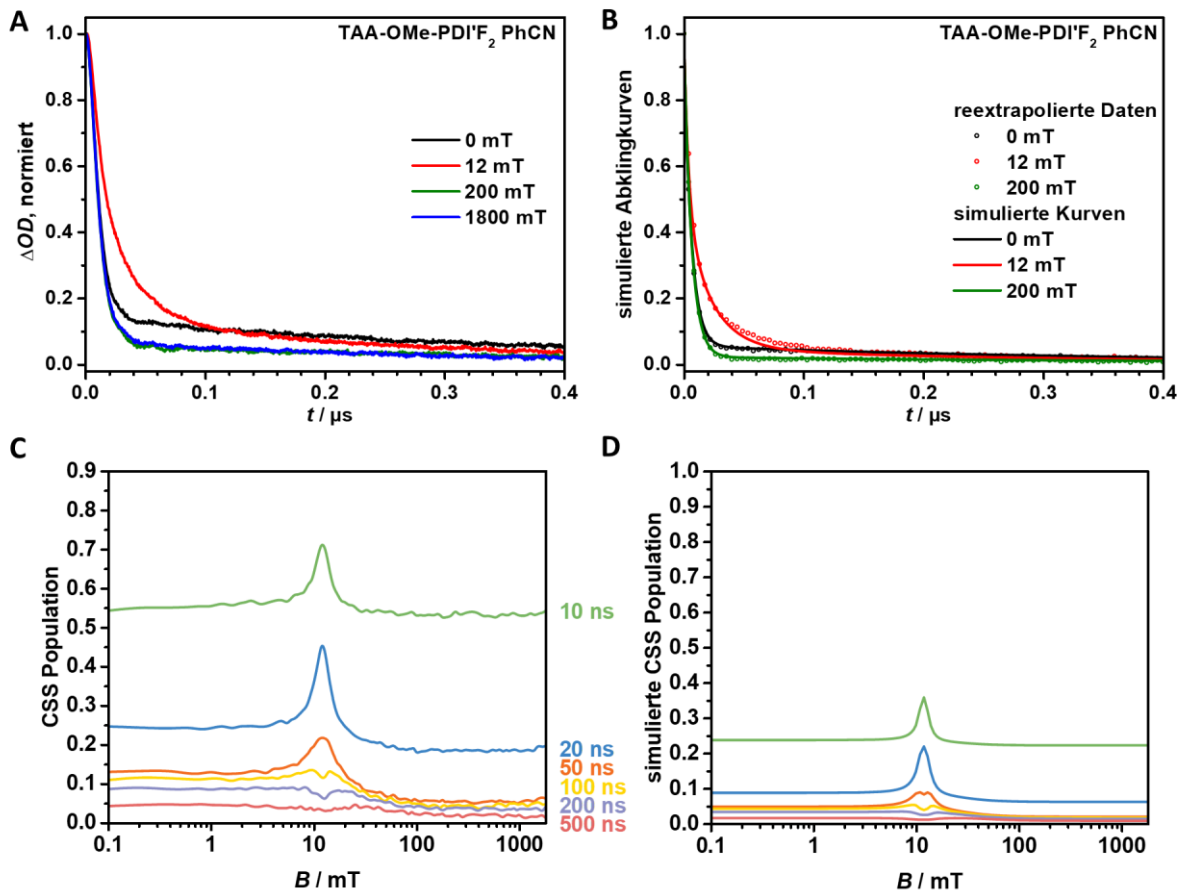


Abbildung 122: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI'F₂/PhCN** nach Anregung bei 19600 cm⁻¹: **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 12, 200$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm⁻¹. **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit (Für Parametrisierung siehe Text). Im gesamten Magnetfeldbereich mussten die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 10, 20, 50, 100, 200, 500$ ns.

Die klassische Simulation erfolgte mit folgenden Parametern: $k_s = 1.6e8$ s⁻¹, $k_1 = 7.0e7$ s⁻¹, $k_2 = 2.6e6$ s⁻¹, $k_0 = 9.8e4$ s⁻¹, $B_1 = 1.2$ mT, $B_2 = 21.4$ mT und festgehaltenem $p_s(0) = 1$, $k_T = 0$ und $2J = 12$ mT. Die insgesamt etwas verkürzte Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI'F₂/PhCN** im Vergleich zu der unsubstituierten Dyade zeigt sich daher einerseits wieder durch eine leicht erhöhte Rekombinationsratenkonstante k_s mit $1.6e8$ s⁻¹, die allerdings auch in der Stammverbindung mit $1.4e8$ s⁻¹ bereits sehr hoch lag. Andererseits ist auch die Ratenkonstante der ZQT in der fluorinierten Dyade mit $2.8e6$ s⁻¹ leicht erhöht (**TAA-OMe-PDI**: $1.8e6$ s⁻¹), wodurch der langlebige ³CSS leicht an Intensität gewinnt (von $A_b = 0.04$ auf 0.05), aber an Lebenszeit gleichzeitig verliert (die entsprechende Ratenkonstante steigt von $k_b = 2e6$ zu $3e6$ s⁻¹).

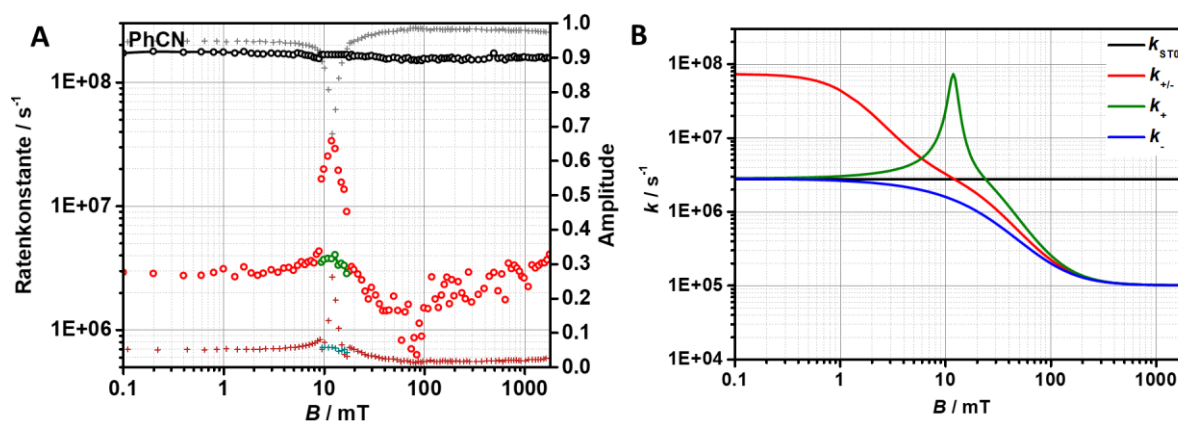


Abbildung 123: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** in PhCN beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze, k_b : rote und k_c : grüne Kreise) und Amplituden (A_a : graue, A_b : bordeaux-rote und A_c : türkise Kreuze) erhalten aus einer mit einem triexponentiellen Ansatz erfolgten Signalentfaltung mit der IRF. Die erste Lebenszeit des triexponentiellen Bereichs wurde auf $t_1 = 6.0$ ns festgesetzt. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

TAA-OMe-PDI'CN₂/Toluol

Der magnetfeldabhängige Verlauf der CSS Abklingkurven in **TAA-OMe-PDI'CN₂** in Toluol zeigt einen weniger stark ausgeprägten MFE im Vergleich zu der Stammverbindung sowie den beiden bisher untersuchten Substituenten (Br_2 , F_2) und ist in **Abbildung 124** dargestellt. Besonders die Kurven im niedrigen und hohen Feldbereich verlaufen beinahe identisch. Lediglich die Kurven im Bereich um das Resonanzfeld weisen eine geringfügig beschleunigte Rekombination auf. Mit $B = 2J = 14.5$ mT fällt zudem die Elektronenaustauschwechselwirkung geringer aus, da die Cyanogruppen Elektronendichte aus dem PDI-Kern entziehen und somit die energetische Lage und elektronische Kopplung der beteiligten Zustände beeinflussen (siehe **Gleichung 11**, **Kapitel 1.1.3**). Weiterhin ist ein magnetfeldabhängiger „Offset“ der einzelnen Abklingkurven zu beobachten, da die ESA des ³PDI Produktzustands in **TAA-OMe-PDI'CN₂** eine breitere Bande aufweist, die im Bereich der CSS-Abfrage bei 14100 cm^{-1} nicht auf Null abfällt. Für die klassische Simulation der Spinkinetik wurde dieser *Offset* daher von jeder Abklingkurve individuell subtrahiert.⁶³

⁶³ Ein geringer Fehler auf die Abklingkurven kann jedoch nicht vermieden werden, da die genaue zeitliche Form der ³PDI-ESA nicht beachtet, sondern als konstanter Wert angenommen wurde.

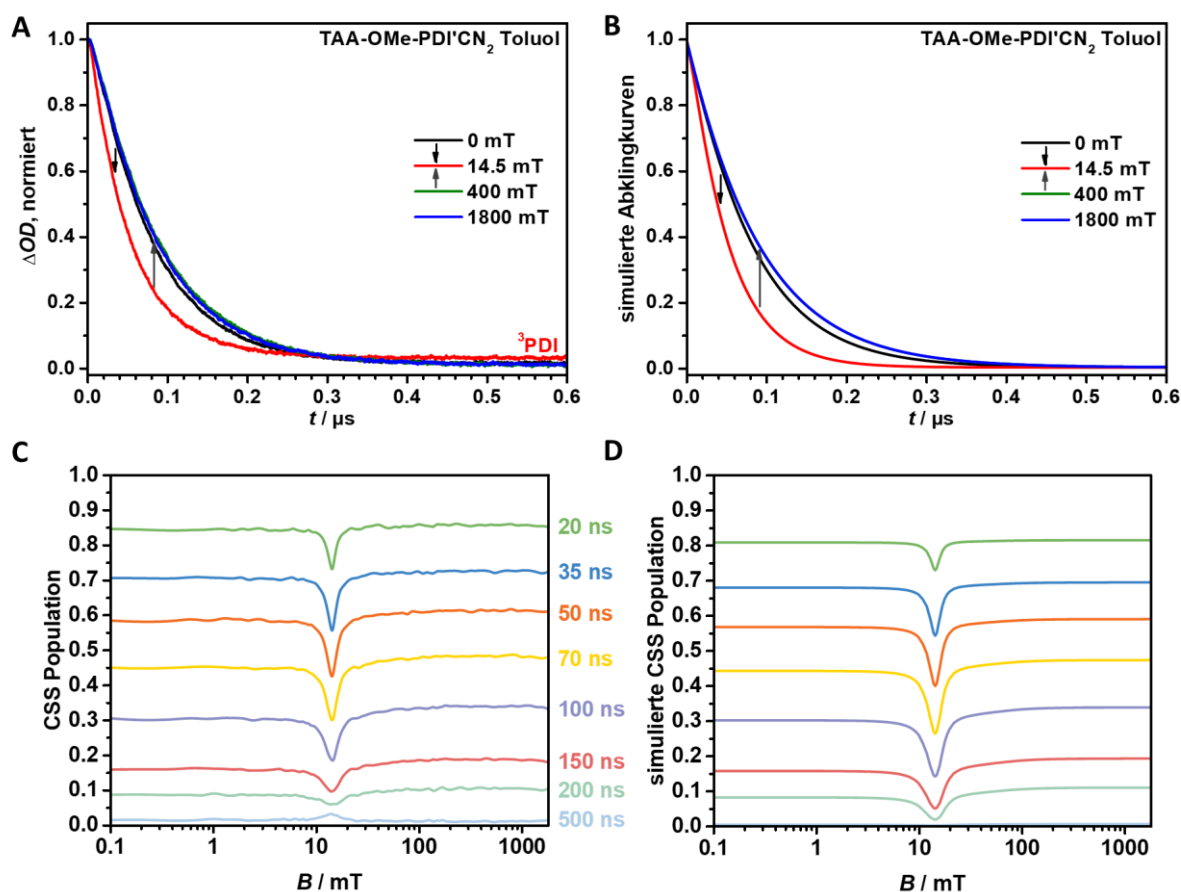


Abbildung 124: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI'CN₂**/Toluol nach Anregung bei 18800 cm⁻¹: **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 14.5, 200$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm⁻¹. **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit (Für Parametrisierung siehe Text). **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 35, 50, 70, 100, 150, 200, 500$ ns.

Die Anklingkurven des Triplettrekombinationsprodukts sind in **Abbildung 125** dargestellt. Zunächst fällt das Fehlen des negativen Signals aufgrund des GSB auf, da sich bei der ausgewählten Abfrageenergie von 19600 cm⁻¹ der GSB aufgrund des neutralen PDI mit der positiven ESA des TAA⁺⁺ (siehe **Abbildung A7**) überlagert und komplett ausgleicht. Die gemessenen Kurven zeigen daher tatsächlich nur das ³PDI. Weiterhin unterscheiden sich die ³PDI-Anklingkurven für **TAA-OMe-PDI'CN₂** von jenen der Stammverbindung durch eine deutlich gesteigerte Ausbeute im Bereich des Resonanzfeldes, wohingegen die Unterschiede in der ³PDI-Ausbeute zwischen dem niedrigen und hohen Feldbereich gering ausfallen. Im MARY-Spektrum (**Abbildung 125 C**) kann daher ein intensiver Resonanzpeak beobachtet werden, der im zugehörigen CSS-Populationsspektrum nur von geringer Ausprägung ist. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass große Unterschiede zwischen den Anteilen der Singulett- und Triplettrekombination je nach äußerem Magnetfeld vorliegen, sich dies aber nicht stark auf die Lebenszeit des CSS auswirkt, d.h. k_S und k_T müssen ähnliche Werte aufweisen. Das Verhältnis der Ausbeuteprodukte wird so maßgeblich von der Spinevolution bestimmt. Aus dem Vorzeichen des Resonanzpeaks kann jedoch weiterhin auf $k_T > k_S$ geschlossen werden.

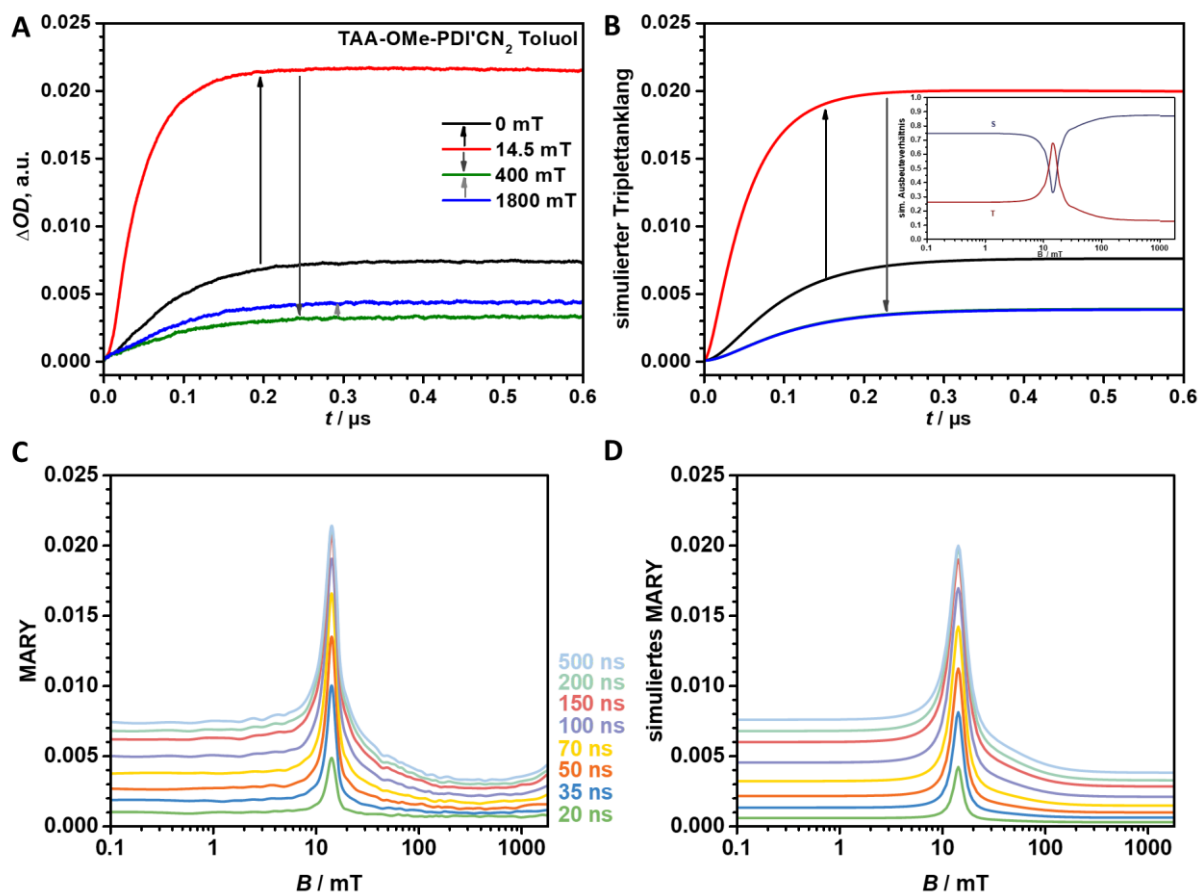


Abbildung 125: Untersuchung des MFE auf das Triplettrekombinationsprodukts des CSS in **TAA-OMe-PDI'CN₂/Toluol** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Anstiegskurven des ^3PDI bei $B = 0, 14.5, 400$ und 1800 mT , beobachtet bei 19600 cm^{-1} . **B** Simulierte Anstiegskurven und Ausbeuteverhältnis des Singulett- und Triplettrekombinationsprodukts erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. Im *Inset* ist das simulierte Verhältnis der beiden möglichen Rekombinationsprodukte gegeben. **C** Experimentelles, geglättetes und **D** simulierte MARY-Spektrum entnommen zu den Zeiten $t = 20, 35, 50, 70, 100, 150, 200, 500\text{ ns}$ nach dem Anregungspuls.

Die effektiven Ratenkonstanten in **Abbildung 126 A** wurden über den gesamten Magnetfeldbereich inklusive Resonanzfeldbereich durch einen monoexponentiellen Fit erhalten. Die Aufteilung des ^1CSS in zwei Hyperfeinzustand-Subensembles, wovon nur eines im Resonanzfall mit dem T_+ koppelt kann daher nicht beobachtet werden. Dies bedeutet allerdings nicht, dass ein solches Verhalten nicht auch für **TAA-OMe-PDI'CN₂/Toluol** vorliegen kann. Aufgrund der gesteigerten Singulettrekombinationsratenkonstante k_s tritt das nicht koppelnde Subensemble nicht als Schwanz der Kurven auf, sondern rekombiniert auf der selben Zeitskala ausschließlich in den S_0 . Folglich wäre kaum ein Einfluss auf die Lebenszeit des CSS beobachtbar, jedoch fiel die Triplettausbeute im Resonanzfall geringer aus als dies bei vollständiger Spinevolution möglich wäre.

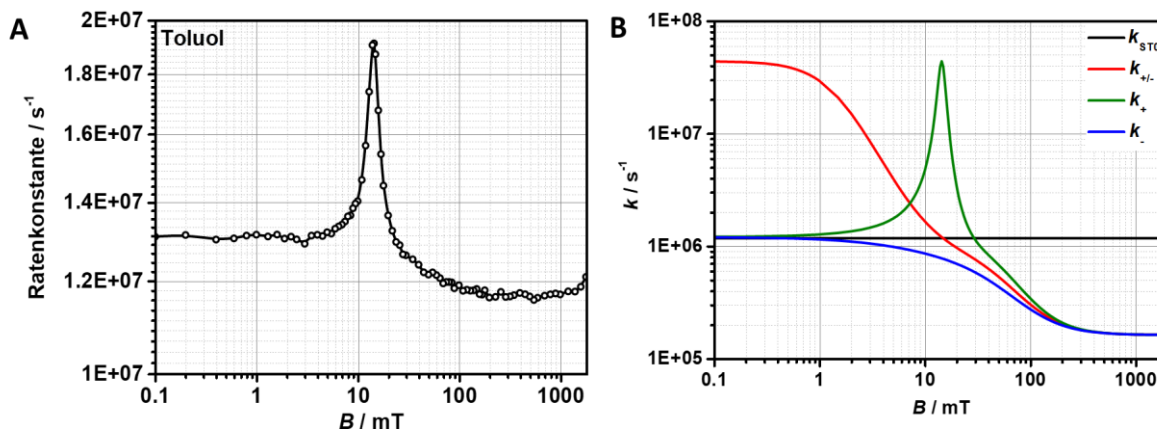


Abbildung 126: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** in Toluol beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

Die klassische Simulation des MFE liefert auch im Resonanzfall eine akzeptable Beschreibung der experimentellen Kurven, wie in dem Vergleich in **Abbildung 124** und **Abbildung 125** dargestellt ist. Die verwendeten Parameter lauten: $k_S = 1.0 \times 10^7$ s⁻¹, $k_T = 3.3 \times 10^7$ s⁻¹, $k_1 = 4.3 \times 10^7$ s⁻¹, $k_2 = 6.9 \times 10^5$ s⁻¹, $k_0 = 1.6 \times 10^5$ s⁻¹, $B_1 = 1.4$ mT, $B_2 = 48.4$ mT, $k_{\text{ISC}} = 1.25 \times 10^4$ s⁻¹ mit festgehaltenem $p_S(0) = 1$, und $2J = 14.5$ mT.

Tatsächlich ergibt sich also eine Singulett-ratenkonstante, die ca. $\frac{1}{3}$ des Triplett-Gegenstücks erreicht. Da der CSS wieder ausschließlich in seinem Singulett besetzt wird und die Spinevolution mit $k_{\text{STO}} = 1.2 \times 10^6$ s⁻¹ im Vergleich zu k_S etwas langsamer ist (**Abbildung 126 B**), überwiegt die CR_S im Nullfeld, sodass ein Ausbeuteverhältnis von ca. 75 % S₀ zu 25 % ³PDI erhalten wird (siehe *Inset* **Abbildung 125 B**). Im Resonanzfall überwiegt die Triplettrekombination mit ca. 68 % Ausbeute, da sich aufgrund der schnellen Spininterkonversion $S \leftrightarrow T_+$ mit $k_+ = 4.4 \times 10^7$ s⁻¹ ein Gleichgewicht der ¹CSS zu ³CSS Besetzung einstellen kann, wobei die Triplettzustände mit $k_T \approx 3k_S$ schneller rekombinieren. Im Hochfeld nimmt die gesamte Spinevolutionsrate ihren geringsten Wert an und die Singulett-Rekombinationsausbeute steigt auf ihr Maximum von 87 % an.

Auffällig ist jedoch der etwas zu gering ausgeprägte Anstieg der ³PDI-Ausbeute bei Erreichen des Resonanzfelds im Vergleich der simulierten Anklingkurven mit den experimentellen Kurven. Dieses Verhalten kann als ein möglicher Hinweis auf die Einteilung der ¹CSS Population in Hyperfeinzustands-Subensembles (siehe oben) verstanden werden, die eine genaue Beschreibung des MFE durch den klassischen Ansatz verhindern.

Zuletzt sind in **Abbildung 127** die simulierten Subzustandbesetzungen bei vier ausgewählten Magnetfeldern gegeben. Bei Nullfeld ist keine ausgeprägte Besetzung des ³CSS zu beobachten, da die Spininterkonversion noch langsamer als CR_T ist. Mit steigendem k_+ steigt auch die resultierende Besetzung des T₊, die ihr Maximum für $B = 2J = 14.5$ mT erreicht, sodass sich nach den ersten 50 ns ein

quasi-stationäres Gleichgewicht zwischen S und T_+ eingestellt hat. Im Hochfeld kann lediglich eine geringe Besetzung des T_0 beobachtet werden, wohingegen die Interkonversion zu den äußeren Triplets soweit abgenommen hat, dass diese im Vergleich schneller rekombinieren als eine Besetzung stattfindet.

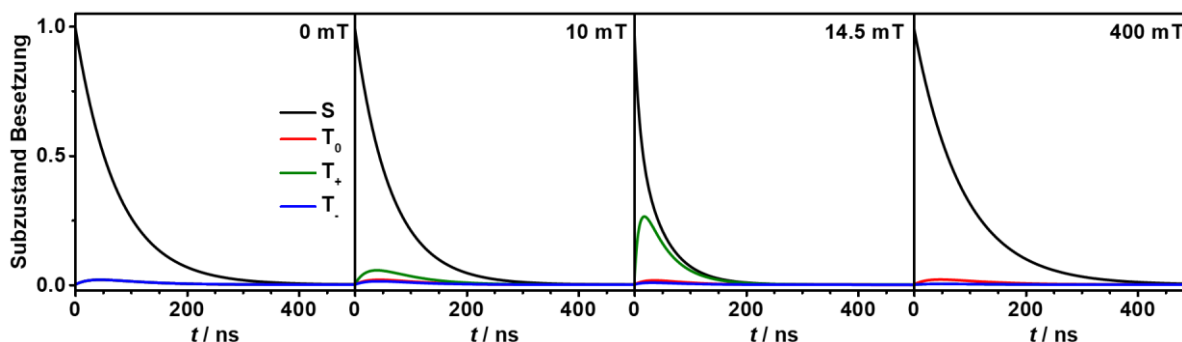


Abbildung 127: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T_0 , T_+ und T_- bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** in Toluol.

TAA-OMe-PDI'CN₂/PhCN

Der MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** in PhCN zeigt auf den ersten Blick wieder einen analogen Verlauf zu dem MFE der Stammverbindung (**Abbildung 128**) und ist daher durch einen biexponentiellen Verlauf im niedrigen und hohen Feld und einen triexponentiellen Verlauf um das Resonanzfeld $B = 2J \approx 9$ mT gekennzeichnet (**Abbildung 129 A**). Die erste, kurze Lebenszeit, die der effektiven Rekombination des ^1CSS zugeordnet werden kann, ergibt sich etwas länger ggü. **TAA-OMe-PDI**, wie bereits durch die Betrachtung der *Marcus*-Theorie in **Kapitel 4.3.1** vorhergesagt werden konnte. Mit einer Rate $k_a \approx 7e7 \text{ s}^{-1}$ bleibt die Rekombination weiterhin deutlich schneller als die Spininterkonversion, weshalb auch im Falle der cyanierten Dyade in PhCN nur eine geringe Besetzung des ^3CSS als Schwanz beobachtet werden kann. Die Lebenszeit der Triplets im Tief- und Hochfeld wird durch die effektive Ratenkonstante $k_b = 2e7 \text{ s}^{-1}$ beschrieben, die identisch zu der entsprechenden Rate der Stammverbindung bleibt. Die zugehörige Amplitude A_b im Nullfeld steigt im Vergleich jedoch leicht auf 0.07 an. Die Rate der Spinevolution, die die Lebenszeit der Triplets bedingt, muss daher annähernd identisch bleiben, wobei eine gesteigerte Besetzung des ^3CSS durch eine absinkende Ratenkonstante des Konkurrenzprozesses $^1\text{CSS} \rightarrow S_0$ bedingt ist.

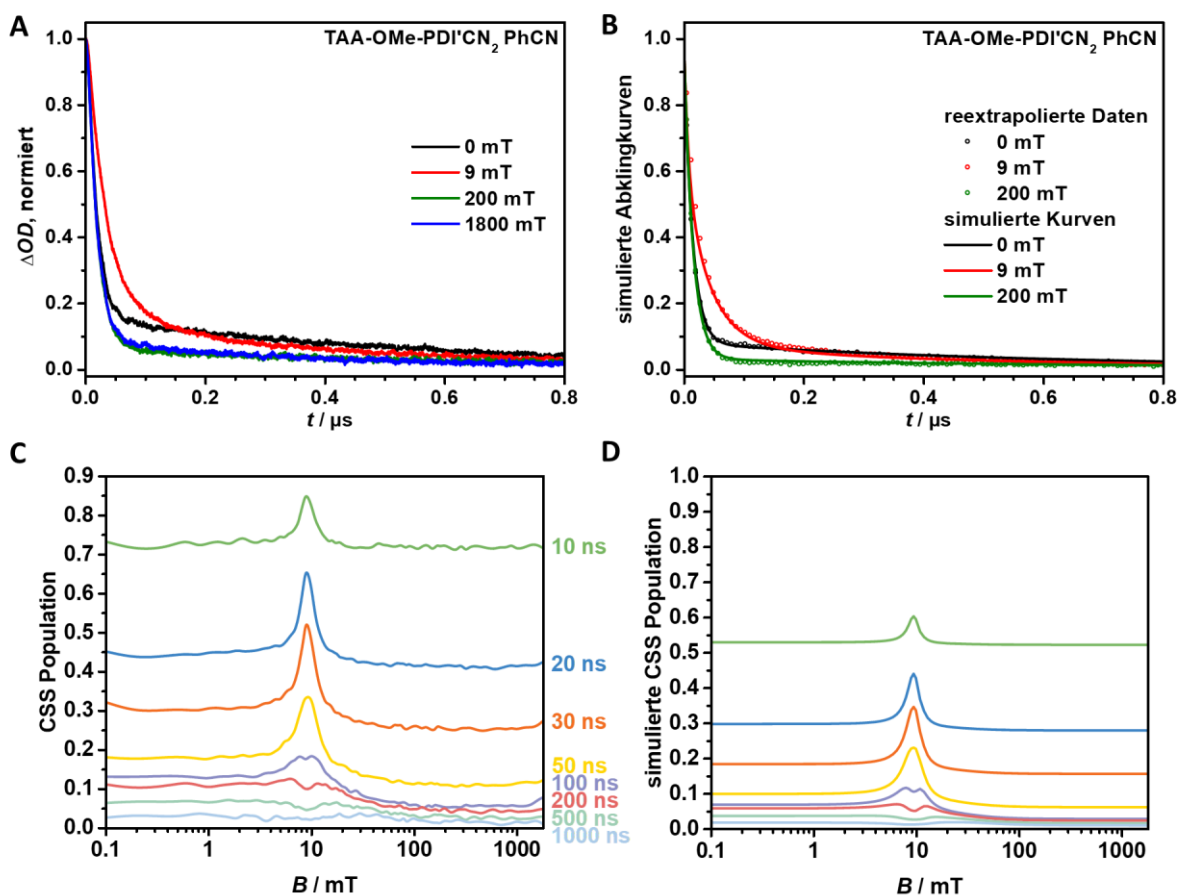


Abbildung 128: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI'CN₂/PhCN** nach Anregung bei 18800 cm⁻¹: **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 9, 200$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm⁻¹. **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit (Für Parametrisierung siehe Text). Im gesamten Magnetfeldbereich mussten die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 10, 20, 30, 50, 100, 200, 500$ und 1000 ns.

Die klassische Simulation gelang mit dem folgenden Parametersatz: $k_s = 6.6e7 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 5.1e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1.0e6 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 6.2e4 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 1.2 \text{ mT}$, $B_2 = 25.9 \text{ mT}$ mit festgehaltenem $p_s(0) = 1$, $k_T = 0$ und $2J = 9.5 \text{ mT}$ ⁶⁴. Im Vergleich mit der unsubstituierten Stammverbindung, aber ebenfalls aller bisher betrachteten Substituenten, fällt die Singulettrekombinationsratenkonstante k_s wie vorhergesagt deutlich niedriger aus. Dahingegen ergeben sich die resultierenden Spinevolutionsraten in **Abbildung 129 B** beinahe identisch zu der Stammverbindung **TAA-OMe-PDI/PhCN** in **Kapitel 3.4.2**, weshalb für eine detaillierte Auswertung lediglich auf dieses Kapitel verwiesen wird.

⁶⁴ Der Resonanzpeak liegt symmetrisch um ca. 9.5 mT, einem Feld für das keine Abklingkurve direkt gemessen wurde. In den Darstellungen wird daher das nächstgelegene Feld von 9.0 mT angegeben.

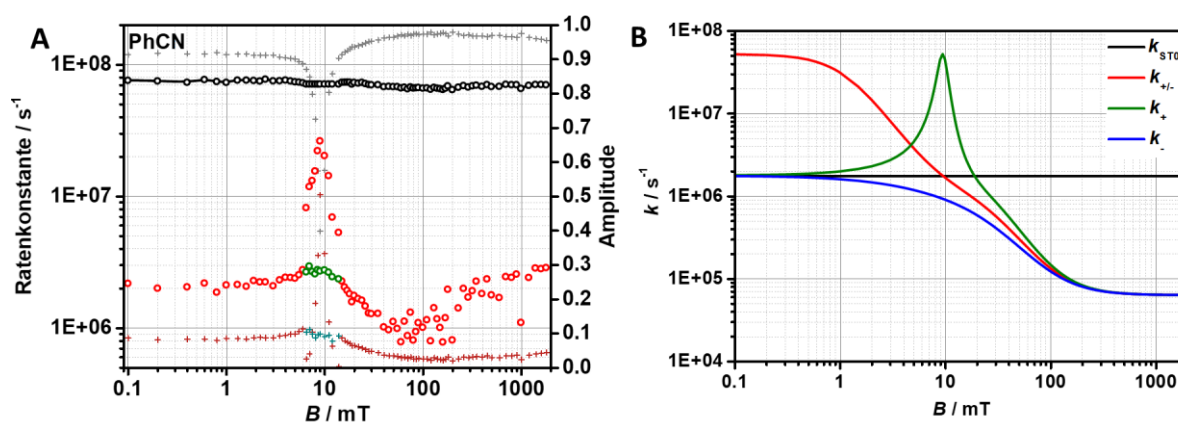


Abbildung 129: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** in PhCN beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze, k_b : rote und k_c : grüne Kreise) und Amplituden (A_a : graue, A_b : bordeaux-rote und A_c : türkise Kreuze) erhalten aus einer mit einem triexponentiellen Ansatz erfolgten Signalentfaltung mit der IRF. Die erste Lebenszeit des triexponentiellen Abfalls wurde auf $t_1 = 14$ ns festgesetzt. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

4.4.4 Diskussion der Substituenteneinflüsse in TAA-OMe-PDI'X₂

Der beobachtete Einfluss der Substitutionen kann in zwei Bereiche geteilt werden: i) Durch die geänderte Akzeptorstärke des PDI wird die relative energetische Lage des CSS verschoben, wodurch die Rekombinationsraten je nach *Marcus*-Region beeinflusst werden. Eine entsprechende Einteilung erfolgte bereits in **Kapitel 4.3.1**, sodass ein relatives Verhalten der CR vorhergesagt werden konnte. Die durch die klassische Simulation ermittelten Ratenkonstanten k_S und k_T stimmen mit der Vorhersage weitgehend überein. ii) Die Substituenten wirken sich weiterhin auf die Spinevolution durch verschiedene Mechanismen aus. Im ersten Teil dieses **Kapitels 4.4** wurde bereits der Einfluss der Bromsubstituenten auf den g -Wert des Akzeptorradikals und somit den Δg -Mechanismus untersucht. Die hfc -Konstanten der Radikale bestimmen weiterhin über die Ausprägung eines möglichen LFE, da im Nullfeld einige hfc -Subzustände des ¹CSS und ³CSS entartet sein können und somit nicht koppeln. Da eine ausgeprägte Elektronenaustauschwechselwirkung ($2J > a_{\text{eff}}$) jegliche Entartung aufhebt, kann ein LFE in einem solchen Fall nicht auftreten und konnte daher auch für **TAA-OMe-PDI'F₂** nicht beobachtet werden.^[42-43] Die durch Substitution leicht unterschiedliche PDI-Größe beeinflusst ebenfalls die Korrelationszeit τ_c und somit die Relaxationsprozesse (siehe **Kapitel 1.1.2**). Aufgrund der geringen Unterschiede und der unbekanntenen hydrodynamischen Radien der einzelnen Dyaden fällt eine genaue Auswertung jedoch schwierig. Ein ausgeprägter Einfluss ist durch die Änderung der hfc -Konstanten des Akzeptorradikals zu erwarten, wodurch die kohärente Spinevolution moduliert wird. Durch die Betrachtung der Iridiumtriaten **TAA-Ir-PDI** und **TAA-Ir-PDI'Br₂** konnte bereits durch die Bromierung eine Verschiebung des kohärenten Anteils des MFE (B_1) hin zu höheren Magnetfeldern

beobachtet werden. Um einen ähnlichen Vergleich auch für die organischen Dyaden zu ermöglichen sind in **Tabelle 24** alle wichtigen Parameter, die die Spinevolution beschreiben, zusammengefasst.

Tabelle 24: Zusammenfassung der magnetfeldunabhängigen Parameter, die die Spinevolution der organischen Dyaden TAA-OMe-PDI'X₂ beschreiben.

		k_s	k_T	k_1	k_2	k_0	B_1	B_2	k_{ST0}
		/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/s ⁻¹
TAA-OMe-PDI	Toluol	4.0e5	2.0e8	1.1e7	5.4e5	6.7e4	3.4	46.3	8.7e5
	PhCN	1.4e8	0	5.5e7	1.4e6	1.3e4	1.2	27.7	1.8e6
TAA-OMe-PDI'Br₂	Toluol	5.0e5	4.2e8	8.7e6	1.6e6	3.5e5	3.6	34.2	1.9e6
	PhCN	1.4e8	0	5.0e6	3.5e6	3.2e5	1.5	30.7	4.2e6
TAA-OMe-PDI'F₂	Toluol	8.5e5	1.1e8	9.4e6	8.6e5	9.7e4	4.1	53.7	1.3e6
	PhCN	1.6e8	0	7.0e7	2.6e6	9.8e4	1.2	21.4	3.0e6
TAA-OMe-PDI'CN₂	Toluol	1.0e7	3.3e7	4.3e7	6.9e5	1.6e5	1.4	48.4	1.2e6
	PhCN	6.6e7	0	5.1e7	1.0e6	6.2e4	1.2	25.9	1.7e6

Es ist jedoch kein klarer Trend für die einzelnen Parameter der Simulation mit den unterschiedlichen Einflüssen der Substituenten erkennbar. Im Vergleich zu den Metallkomplex-Triaden sind die Unsicherheiten der Parameter in den organischen Dyaden weitaus größer gefasst, da nur ein kleiner Teil des MFE (niedrige Felder unter 2J und hohe Felder über 2J, aber unter 400 mT) überhaupt von dem klassischen Ansatz beschrieben werden kann. Im Besonderen kann der Feldbereich um $B = 2J$, in dem der MFE seine größte Auswirkung erfährt, nicht korrekt beschrieben werden. Beispielsweise ergibt sich für B_1 in Toluol ein folgender Trend: $F_2 > Br_2 > H_2 > CN_2$. Dieser entspricht zunächst auch dem erwarteten Trend der effektiven *hfc*-Konstanten,^[37, 93-96, 228-231] allerdings ist der Unterschied der B_1 -Werte zwischen Br_2 und H_2 deutlich geringer als dies bei den Triaden der Fall war. In PhCN ergibt sich zudem kein Unterschied zwischen F_2 , CN_2 und H_2 . Da die kohärente Spinevolution bei kleinen und hohen Feldern ggü. der Relaxation nur eine untergeordnete Rolle einnimmt (siehe **Kapitel 3.4.3**) und ihr Maximum von der Lage des Resonanzfelds bestimmt wird, ist der Einfluss von B_1 auf den gesamten, beobachtbare MFE allerdings deutlich geringer als in **TAA-Ir-PDI**.

Dahingegen kann ein eindeutiger Lösungsmiteleinfluss zumindest auf die Rate k_2 und k_{ST0} , sowie B_2 beobachtet werden, wobei k_2 und k_{ST0} in PhCN größer als in Toluol ausfallen und B_2 in Toluol den größeren Wert annimmt. Da B_2 reziprok von der Korrelationszeit τ_c und somit der Viskosität η des Lösungsmittels abhängt (**Gleichungen 16 und 17, Kapitel 4.4.1**), die in PhCN deutlich höher ggü. Toluol ausfällt ($\eta_{PhCN} = 1.27 \text{ mPa s}$, $\eta_{Toluol} = 0.55 \text{ mPa s}$),^[236] kann dieser Trend erklärt werden. Die Spinrelaxation hängt ebenfalls von der Korrelationszeit τ_c ab (vgl. **Kapitel 1.1.2**), sodass auch ein klarer Einfluss auf k_2 erwartet werden kann. Im Besonderen hängt auch die Rate des *gta*-Mechanismus von

τ_c und somit η ab (**Gleichung 7, Kapitel 1.1.2**). Der MFE der Dyade **TAA-OMe-PDI'Br₂** in dem hochviskosen poly-THF (**Abbildung A10**) zeigt jedoch weiterhin eine ähnlich stark ausgeprägte Inversion des MFE wie in PhCN auf, was als ein weiterer Hinweis auf eine Δg -getriebene Inversion verstanden werden kann. Die Ratenkonstante k_{ST_0} ist auf zwei Arten von dem Lösungsmittel abhängig. Einerseits wirkt sich die Viskosität, wie bereits beschrieben, auf ihren inkohärenten Anteil aus. Auf der anderen Seite ist die energetische Aufspaltung des S und T₀ Zustandes abhängig von der Polarität. In PhCN fällt ΔE_{ST} , wodurch k_{ST_0} zusätzlich ansteigt. Beide Faktoren wirken also in dieselbe Richtung zu höheren k_{ST_0} -Raten.

5 Ergebnisse und Diskussion C: TAA-An-PDI und TAA'Me₂-An-Me₂'PDI⁶⁵

5.1 Synthese

Auch der Aufbau der Dyaden mit einem Tetramethyldihydroanthracen-Derivat als Brücke erfolgte aus den drei allgemeinen Bausteinen Donor, Brücke und Akzeptor, die durch *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen miteinander C-C-verknüpft wurden (**Abbildung 130**).

Die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung zeichnet sich durch den Einsatz eines Halogen-Substituenten an einem Baustein und einer freien Borsäure oder eines Borsäureesters an dem anderen Baustein aus, die durch Übergangsmetallkatalyse miteinander verbunden werden. Eine mögliche Synthesevorschrift besteht hierbei aus einem Äquivalent Halogenid, einem Überschuss des Borsäurepinakolesters, Natriumcarbonat als Base und dem Katalysator Pd(PPh₃)₄. Die Durchführung erfolgt in einem THF-Wasser-Gemisch bei erhöhten Temperaturen, um die Löslichkeit der anorganischen Base sicherzustellen.^[237-238] Folglich fanden in dieser Arbeit alle *Suzuki-Miyaura*-Kupplungen nach **GP IV** statt, da die „spezielleren“ Katalysatorsysteme (beispielsweise der XPhos/Pd(PPh₃)₄- oder SPhos/Pd(OAc)₂; nicht dargestellt) in einer Testreaktion schlechtere Ausbeuten lieferten. Den Part des Borsäureesters nahm hier die Brücke ein, sodass Donor und Akzeptor zur Kupplung der gewünschten Dyaden und Referenzen als Halogenide vorliegen mussten. Die Wahl dieser Brücke erfolgte aufgrund der elektronischen Entkopplung durch den aliphatischen Mittelteil, der dennoch einen starren Aufbau mit geringer Flexibilität erzwingt.^[107] Berechnungen von *Lipkowitz* et al.^[109] konnten zeigen, dass das 9,9,10,10-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen durch die vier Methylgruppen sowohl in Lösung als auch im Festkörper planar ist.

Weiterhin erzwingen die Methyl-Substituenten an Donor und Akzeptor in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** eine beinahe orthogonale Stellung zwischen den verbrückenden Phenylen-Ringen (Diederwinkel ca. 70° – 80° im vergleichbaren, literaturbekannten 2,6-substituierten Biphenyl) und schränken die Rotation um deren C-C-Bindungsachse deutlich ein.^[239-241] Aufgrund der eingeschränkten Konformationsfreiheit ergibt sich so eine gleichbleibend starke Entkopplung der einzelnen Bausteine. Andererseits ist ein höherer Grad an konformellen Freiheiten in der Dyade **TAA-An-PDI** vorhanden, sodass die

⁶⁵ Teile dieses Kapitels wurden überarbeitet entnommen aus: *Readout of spin quantum beats in a charge-separated radical pair by pump-push spectroscopy*, David Mims, Jonathan Herpich, Nikita N. Lukzen, Ulrich E. Steiner und Christoph Lambert, *Science* **2021**, 374, 1470 – 1474, DOI: 10.1126/science.abl4254. Abdruck und Anpassung einzelner Abbildungen mit Genehmigung.

Folgende Arbeit hat weiterhin zu diesem Kapitel beigetragen: *Synthese und Charakterisierung einer Donor-Akzeptor-Dyade zur Untersuchung des Einflusses intramolekularer Rotation auf den Magnetfeldeffekt*, Jonathan Herpich, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.

elektronische Kopplung im Ensemble einen größeren Bereich überstreckt. Das Energieminimum des Diederwinkels liegt beim unsubstituiertem Biphenyl zwischen $30^\circ - 40^\circ$ in Lösung.^{66,[239-240, 242-246]} Im Vergleich verzeichnen jedoch die Dyaden der Art **TAA-OMe-PDI(X₂)** durch die freie Drehbarkeit um die C-C-Dreifachbindungen die größte Bandbreite an Konformeren in Lösung. Um diese freie Drehbarkeit zu vermeiden, wurde eine direkte Biaryl-Verknüpfung mittels *Suzuki-Miyaura*-Kupplung vorgezogen.

Alle Endstufen wurden unter Lichtausschluss aufgearbeitet und gelagert, um Zersetzung durch Photobleichen des Farbstoffes^[145] zu vermeiden.

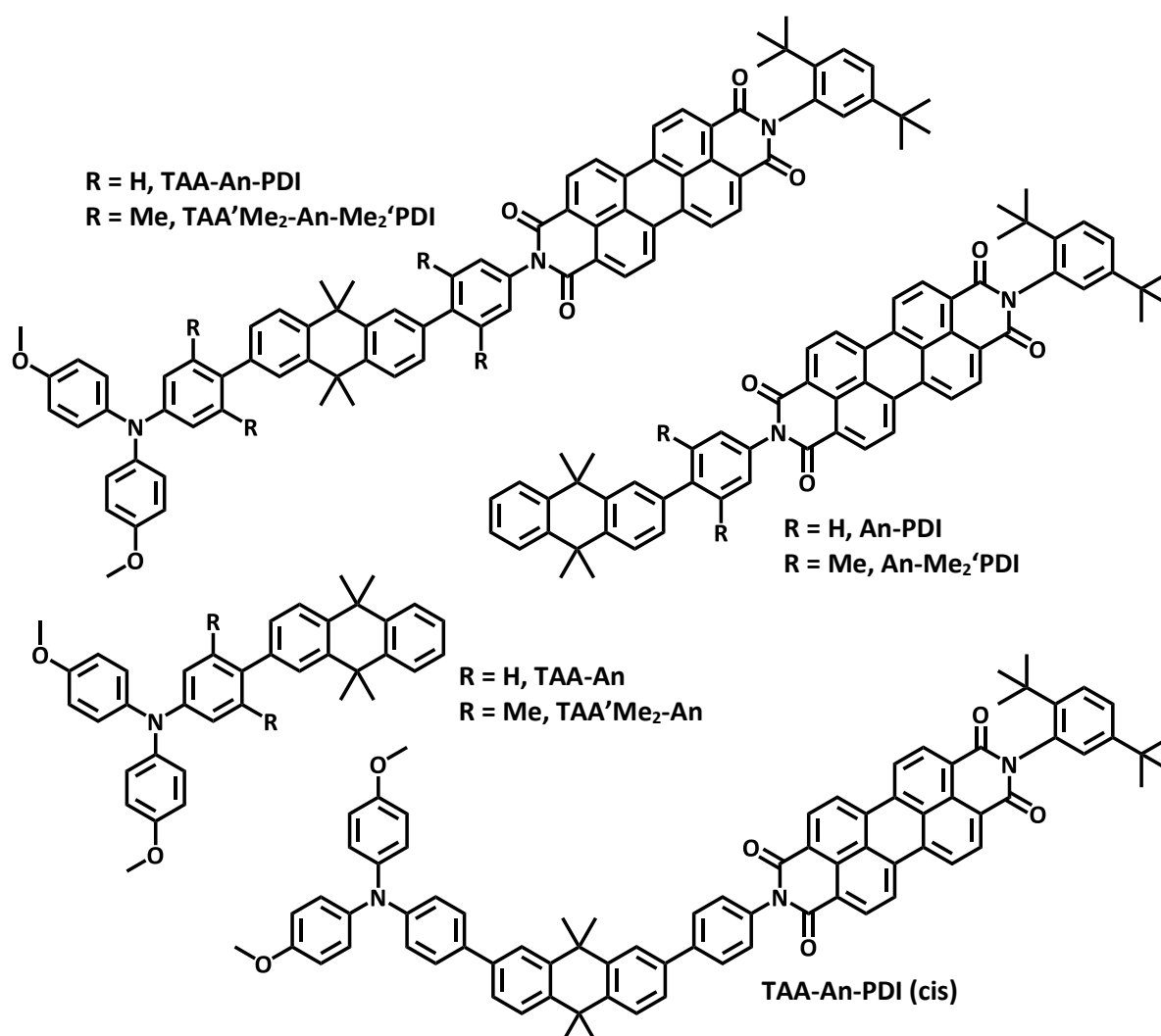


Abbildung 130: Übersicht der Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** und ihrer Referenzen sowie der Dyade **TAA-An-PDI (cis)**.

⁶⁶ Je nach Methode zur Bestimmung des Diederwinkels wurden zum Teil deutlich unterschiedliche Werte in der Literatur veröffentlicht.

Synthese der Donorbausteine

Die Darstellung des 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilins **1** ist bereits in **Kapitel 3.1.1** gezeigt. Die Synthese des Methyl-substituierten Analogons erfolgte nach der Vorschrift von *Berlinguette et al.*^[247] in zwei Schritten. Zunächst wurde das *N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3,5-dimethylanilin **38** in einer *Ullmann*-Reaktion aus 3,5-Dimethylanilin mit zwei Äquivalenten 4-Iodanisol, pulverförmigem Kupfer, 18-Krone-6 und K₂CO₃ in siedendem *o*-Dichlorbenzol in 30 % Ausbeute gewonnen. Im zweiten Schritt erfolgte eine gezielte Bromierung mit NBS in EtOAc, wodurch der gewünschte methylierte Donorbaustein **39** in 54 % Ausbeute erhalten wurde.

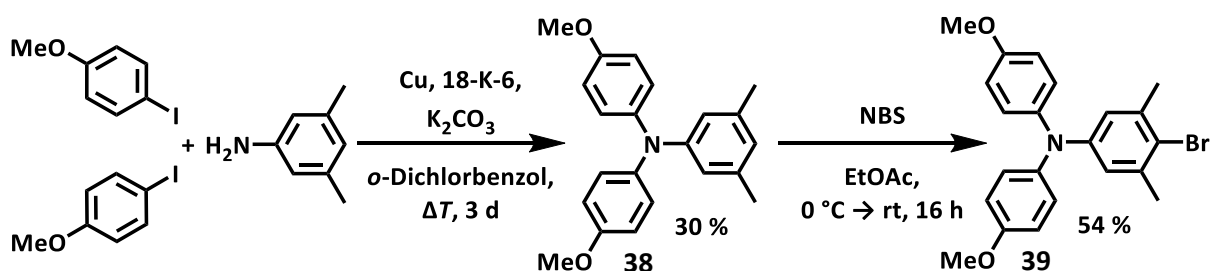


Abbildung 131: Synthese des 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3,5-dimethylanilins **39**.

Synthese der Akzeptorbausteine

Die Synthese des benötigten *N*-(4-Iodphenyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylendiimids **4** ist ebenso bereits in **Kapitel 3.1.1** dargestellt. Die Herstellung des Methyl-substituierten Analogons **40** erfolgte nach **GP I** aus dem entsprechenden Perylen-monoimid **6** in 78 % Ausbeute.

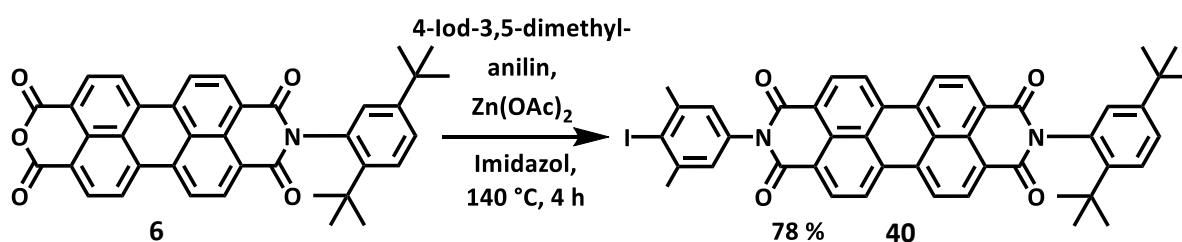


Abbildung 132: Synthese des *N*-(4-Iod-2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylendiimids **40**.

Synthese der Brücke

Die Brückensynthese begann mit der reduktiven Methylierung von Anthracen nach dem Patent von Okada et al.^[248] (**Abbildung 133**).

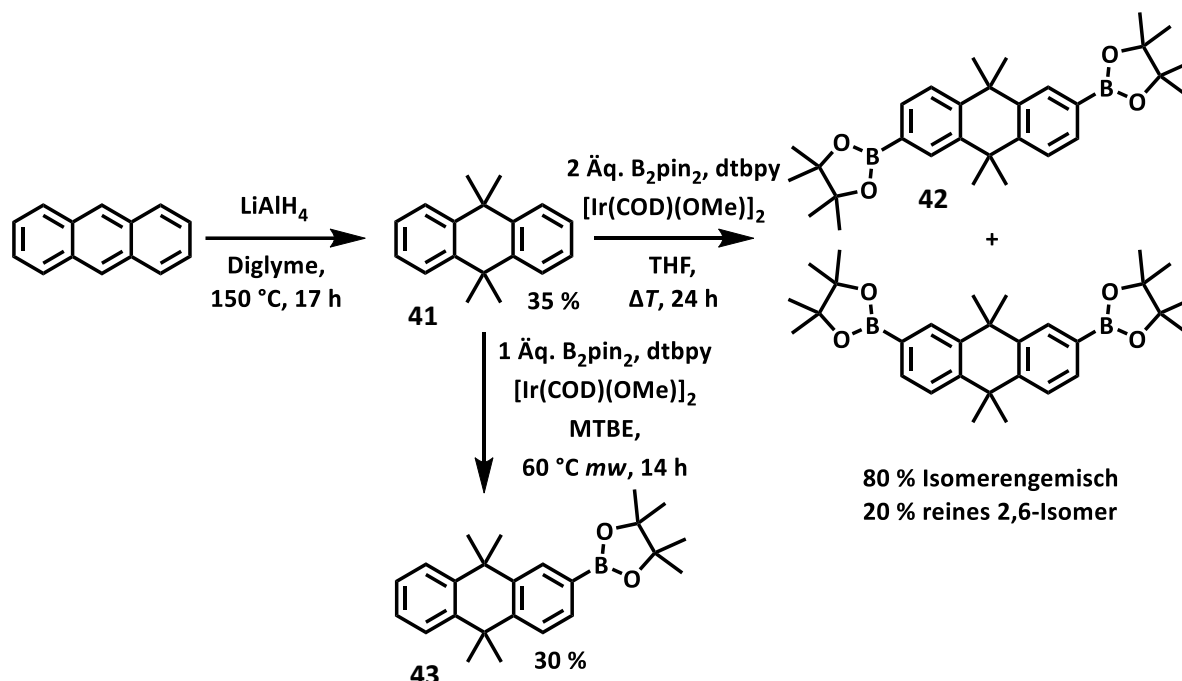


Abbildung 133: Synthese der einfach und zweifach borylierten Brückenbausteine **43** und **42**.

Hierzu wurde Anthracen mit LiAlH_4 in Diglyme bei 140°C zu dem 9,9,10,10-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen **41** in 34% Ausbeute umgesetzt. Diglyme fungierte hierbei nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Methylierungsreagenz. Im zweiten Schritt sollte die zweifache Bromierung der Verbindung **41** nach einem Patent von Si et al.^[249] durchgeführt werden, nach der das Edukt mit NBS in DCM bei Zimmertemperatur zu einer Mischung aus 2,6- und 2,7-Dibrom-9,9,10,10-tetramethyl-9,10-dihydroanthracen umgesetzt wird. Allerdings konnte auch mit frischem NBS keinerlei Umsetzung beobachtet werden. Auch erhöhte Temperaturen führten zu keiner Reaktion. Dahingegen führte die Verwendung von elementarem Brom mit der Lewisäure AlCl_3 zu einer Mischung vieler Bromierungsprodukte, woraus das gewünschte 2,6-Dibrom-9,9,10,10-tetramethyl-9,10-dihydroanthracen nicht isoliert werden konnte. Alternativ wurde eine direkte Ir-katalysierte Borylierung der Verbindung **41** nach der Vorschrift von Miyaura und Hartwig et al.^[250] durchgeführt. Die Reaktion des 9,9,10,10-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen mit zwei Äquivalenten Bis(pinakolato)diboran und dem Katalysatorsystem $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OMe})]_2/\text{dtbpy}$ in refluxierendem THF ergab ein 1:1 Gemisch der 2,6- und 2,7-Regioisomere in einer Gesamtausbeute von 80%. Die Auftrennung des Gemisches erfolgte mittels mehrfacher Kristallisation, indem das Produktgemisch in wenig warmen DCM gelöst wurde und die ca. 20-fache Menge MeCN zugegeben wurde. Nach einer ersten Kristallisation wurde das 2,6-Isomer auf 91% angereichert, nach der vierten Kristallisation

Synthese der Referenzen TAA-An, TAA'Me₂-An, An-PDI, An-Me₂'PDI und der Dyaden TAA-An-PDI und TAA'Me₂-An-Me₂'PDI

Die Darstellung der Referenzen erfolgte durch *Suzuki-Miyaura*-Kupplung des 9,9,10,10-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen-borsäurepinakolester **43** mit den entsprechenden Donor- oder Akzeptorbausteinen nach **GP IV** (Abbildung 135). Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten können **Tabelle 25** entnommen werden.

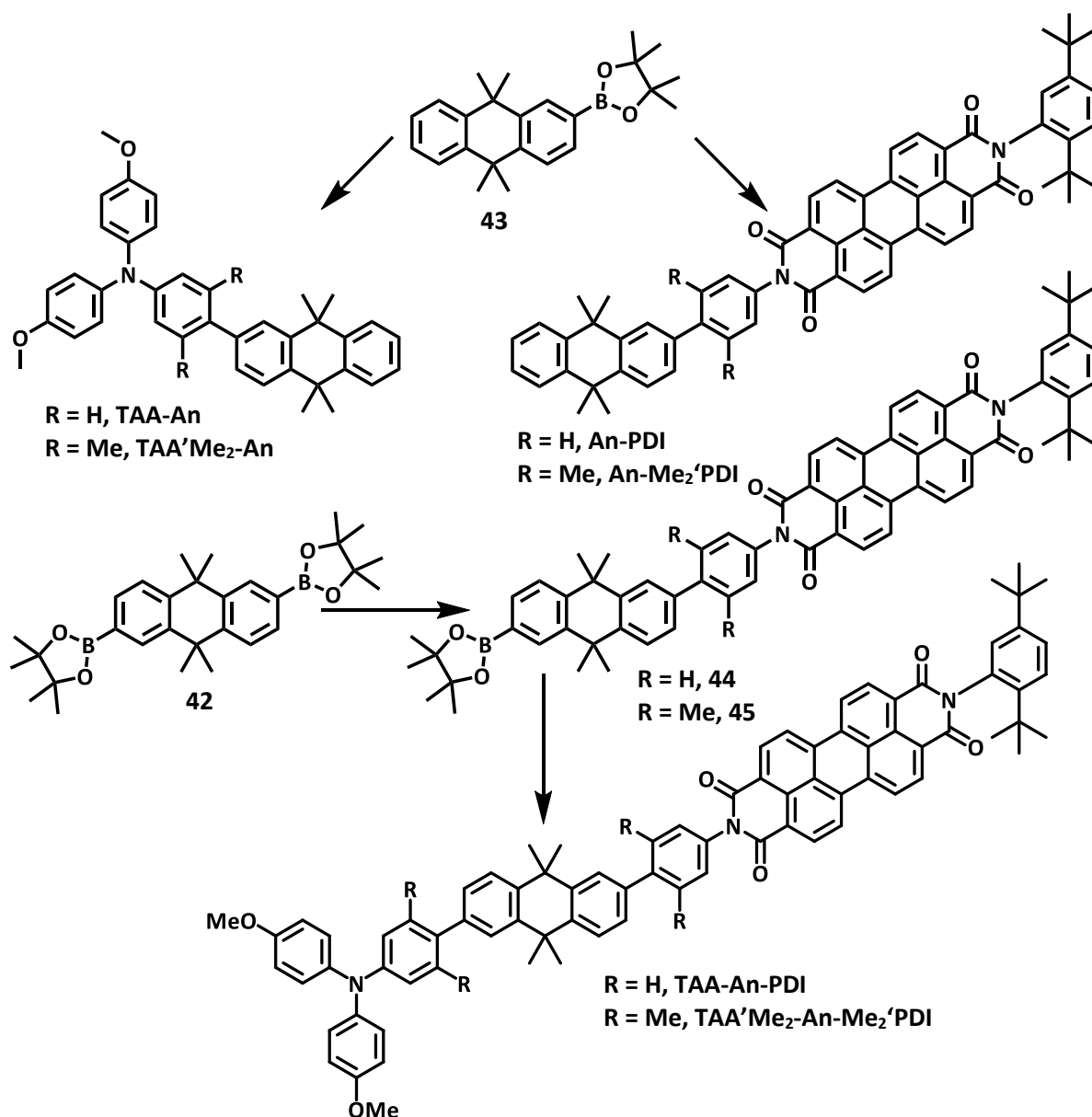


Abbildung 135: Synthese der Referenzen TAA-An, TAA'Me₂-An, An-PDI und An-Me₂'PDI nach **GP IV**. Reaktionsbedingungen siehe **Tabelle 25**.

Die Synthese der Dyaden gelang ebenso nach **GP IV**, wobei von der zweifach borylierten Brücke **42** ausgegangen wurde, die nacheinander mit dem entsprechenden Donor und Akzeptor gekuppelt wurde. Die Reihenfolge der beiden Kupplungsreaktionen ist hierbei prinzipiell unbedeutend, jedoch

hat sich herausgestellt, dass die Ausbeuten über beide Stufen etwas besser ausfallen, wenn zunächst der Akzeptor gekuppelt wird. Dieser wurde daher zunächst mit einem Überschuss der Brücke umgesetzt, um die zweifache Kupplung zu **PDI-An-PDI** (nicht dargestellt) möglichst gering zu halten. Der überschüssige Brückenbaustein konnte bei der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wieder zurückgewonnen werden.

Die Zwischenprodukte **pinB-An-PDI (44)** und **pinB-An-Me'PDI (45)** konnten so in halb-quantitativer Ausbeute gewonnen und im Anschluss mit den Donor-Einheiten zu den finalen Dyaden umgesetzt werden. Die Kupplungen der methylierten Donor- und Akzeptorbausteine verlief zumeist in besserer Ausbeute, da womöglich die oxidative Addition der Arylhalogenide an den Katalysatorkomplex aufgrund der höheren Elektronendichte (+I-Effekt der Methylgruppen) effizienter stattfinden kann. Der Einsatz einer Mikrowelle führte in allen *Suzuki*-Kupplungen zu einer deutlich verkürzten Reaktionszeit, jedoch wurden schwankende Ausbeuten beobachtet, sodass eine Durchführung in der Mikrowelle nicht uneingeschränkt empfohlen werden kann. Alle Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Dyaden können ebenfalls **Abbildung 135** und **Tabelle 25** entnommen werden. Die beiden Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** und alle gewünschten Referenzen konnten so in ausreichender Menge und Reinheit gewonnen werden.

Tabelle 25: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der *Suzuki-Miyaura*-Kupplungen zur Synthese der Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI**, sowie ihrer Referenzen nach **GP IV** (Pd(PPh₃)₄ (5 mol%), Na₂CO₃ (3 Äq.), THF : Wasser = 4 : 1)

	Brücke	Donor/Akzeptor	Temperatur/Dauer	Ausbeute
TAA-An	0.80 Äq. An-Bpin (43)	1	66 °C/20 h	46 %
TAA'Me₂-An	0.80 Äq. An-Bpin (43)	39	66 °C/28 h	39 %
An-PDI	1.00 Äq. An-Bpin (43)	4	66 °C/20 h	55 %
An-Me₂'PDI	1.12 Äq. An-Bpin (43)	40	66 °C/3 d	93 %
pinB-An-PDI (44)	3.00 Äq. pinB-An-Bpin (42)	4	66 °C/22 h	43 %
pinB-An-Me₂'PDI (45)	3.00 Äq. pinB-An-Bpin (42)	40	80 °C/3 h, <i>mw</i>	50 %
TAA-An-PDI	0.33 Äq. pinB-An-PDI (44)	1	66 °C/4 d	32 %
TAA'Me₂-An-Me₂'PDI	0.66 Äq. pinB-An-Me₂'PDI (45)	39	80 °C/3 h, <i>mw</i>	50 %

Synthese der Dyade TAA-An-PDI (cis)

Analog wurden die beiden aufeinander folgenden *Suzuki-Miyaura*-Kupplungen auch mit dem Gemisch der beiden Regioisomere von **pinB-An-Bpin** durchgeführt. Im ersten Schritt wurde hierbei ein Überschuss der Brücke als Gemisch beider Regioisomere mit dem Akzeptor **4** umgesetzt, wobei eine bevorzugte Reaktion des 2,7-Regioisomers beobachtet werden konnte, sodass dieses im Produktgemisch leicht überwog. Dementsprechend war der Anteil des 2,6-Regioisomers im zurückgewonnen Brückengemisch leicht⁶⁷ erhöht. Die folgende Kupplung des Donors **1** ergab somit die Dyade als Regioisomeren-Gemisch, das mittels HPLC aufgetrennt werden sollte. In einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol mit 2 % EtOAc gelang eine Trennung der Regioisomere, allerdings zersetzte sich die Dyade auf der Säule, sodass nur eine geringe Menge (1.6 mg) des sauberen Produkts (im Folgenden: **TAA-An-PDI (cis)**) gewonnen werden konnte. Dennoch war eine Charakterisierung mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, hochauflösender Massenspektrometrie und die Untersuchung des MFE möglich. Auf eine genaue Untersuchung der stationären (photo)physikalischen Eigenschaften wurde dahingegen verzichtet.

⁶⁷ Ein Verhältnis von ca. 1 : 0.8 konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

5.2 Stationäre (photo)physikalische Eigenschaften

Durch die Untersuchung und den Vergleich der (photo)physikalischen Eigenschaften der Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** sowie deren Referenzen **TAA-An**, **An-PDI**, **TAA'Me₂**, **An-Me₂'PDI** und **PDI** werden erste Informationen gewonnen, die zum Verständnis der Spinchemie der RIPs notwendig sind. Im Folgenden werden daher zunächst die Absorptions- und Emissions- und anschließend die elektrochemischen-Eigenschaften dieser Verbindungen aufgezeigt. Die Absorptionseigenschaften der Radikalkationen bzw. Anionen, erzeugt durch elektrochemische Oxidation/Reduktion, werden abschließend vorgestellt. Die rotations-uneingeschränkten Verbindungen werden im Folgenden in Blautönen und die rotations-eingeschränkten in Rottönen dargestellt. Aufgrund der elektronischen Entkopplung^[105] über die Tetramethyldihydroanthracen-Brücke ist kein ausgeprägter Unterschied zwischen der 2,6- und 2,7-Anordnung von Donor und Akzeptor zu erwarten, sodass die grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** nicht im Detail untersucht wurden.

5.2.1 Stationäre Absorptionsspektroskopie

Die stationären Absorptionseigenschaften der beiden Dyaden und aller Referenzen wurden in drei Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität bestimmt. Im Falle der Dyaden wurde zusätzlich der Fall in Anisol (semi-polar, aromatisch) untersucht, da die folgende Untersuchung des photoinduzierten CSS ebenfalls in diesem Lösungsmittel durchgeführt wurde. Da die lösungsmittelabhängigen Unterschiede von Toluol, über DCM und Anisol, hin zu PhCN nur gering ausfallen, wird im Folgenden nur der Fall mittlerer Polarität (DCM) eingehend vorgestellt (**Abbildung 136**). Von allen Verbindungen wurden konzentrationsabhängige Spektren aufgenommen, wodurch die Aggregation des PDI in dem Bereich von 10⁻⁷ – 10⁻⁵ M ausgeschlossen werden kann.^[71, 77, 90-91, 140-141, 151, 163]

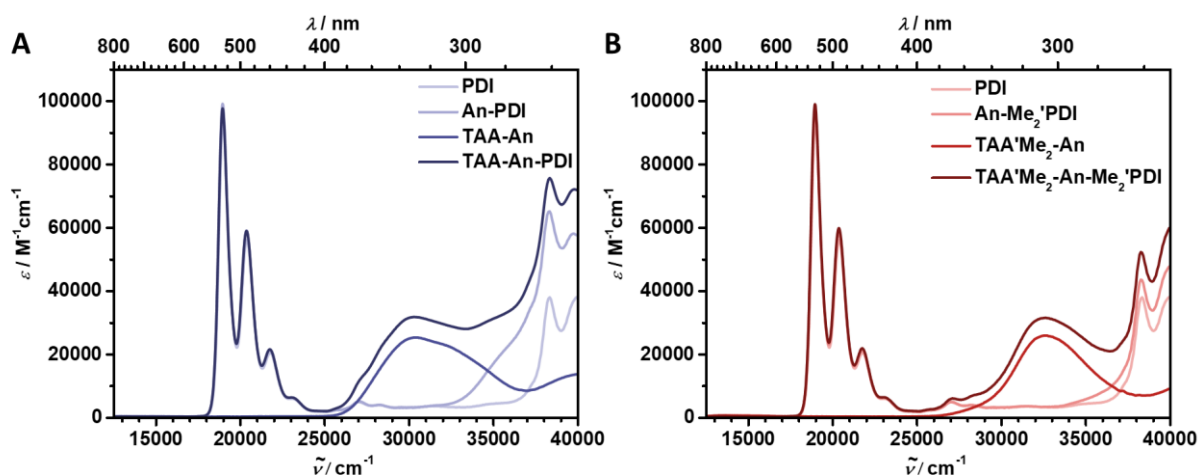


Abbildung 136: Stationäre Absorptionsspektren in DCM bei Zimmertemperatur: **A** Dyade **TAA-An-PDI** (dunkelblau) und Referenzen (hellere Blautöne). **B** Triade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** (dunkelrot) und Referenzen (hellere Rottöne).

Alle bedeutenden Absorptionsmaxima sind in **Tabelle 26** zusammengefasst. Die beobachteten stationären Absorptionsspektren (**Abbildung 136**) können in zwei Bereiche eingeteilt werden, der typische π - π^* -Übergang des PDI mit seiner vibronischen Feinstruktur ist bei kleineren Energien zwischen 18000 cm^{-1} und 24000 cm^{-1} zu beobachten, wohingegen die Absorptionsbanden, die auf den TAA-Donor zurückzuführen sind bei höheren Energien zwischen 26000 cm^{-1} und 37000 cm^{-1} auftreten.^[81, 135]

Ein Vergleich der Absorptionsbanden der Akzeptor-Referenzen **An-PDI** mit **An-Me₂'PDI** weist identische Energien (19000 cm^{-1} , 20400 cm^{-1} , 21800 cm^{-1} und 23000 cm^{-1}), sowie ähnliche molare Absorptionskoeffizienten des niederenergetischen Übergangs (0-0) von ungefähr $\epsilon_{\text{max}} = 98000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ auf.

Andererseits unterscheiden sich die Spektren der Donor-Referenzen **TAA-An** und **TAA'Me₂-An** deutlicher voneinander. Während **TAA'Me₂-An** nur eine breite Bande um $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 32600\text{ cm}^{-1}$ zeigt, ist eine zweite, nicht aufgelöste Absorptionsbande bei niedrigeren Energien ($\tilde{\nu}_{\text{max}} = 30500\text{ cm}^{-1}$) in **TAA-An** zu beobachten. Aufgrund der C_2 -Symmetrie der TAA-Einheit sind im Allgemeinen zwei unterschiedliche Übergänge möglich: Der HOMO-LUMO Übergang ist in Richtung der Brücke lokalisiert und besitzt daher einen starken CT-Charakter. Der HOMO-LUMO+1 Übergang entspricht einer π - π^* -Anregung, die auf dem Dianisyl-Teil des TAA lokalisiert ist.^[70, 135, 252] Folglich ist die energetische Position und Oszillatorstärke der HOMO-LUMO-Bande stark von der Art der Brücke und der elektronischen Kopplung zwischen den beiden Bausteinen abhängig. In der Referenz **TAA'Me₂-An** wird eine orthogonale Orientierung zwischen Donor und Brücke erzwungen, wodurch ein möglicher CT-Zustand destabilisiert wird.^[136, 253-255] Dementsprechend kann hier, im Gegensatz zu der rotationsungehinderten Dyade, keine klar ausgeprägte CT-Absorptionsbande beobachtet werden.⁶⁸ Der elektronenschiebende Charakter der Methylgruppen, der zu einem stärkeren Elektronendonator TAA führt, sollte seinerseits zu einer bathochromen Verschiebung der CT-Bande führen und kann somit nicht als Erklärung für deren Abwesenheit in **TAA'Me₂-An** herangezogen werden (vgl. **Abbildung A12** und **Kapitel 5.2.3**). Das Fehlen der CT-Bande kann somit als klarer Hinweis für die verbesserte elektronische Entkopplung durch die orthogonale Verdrillung in **TAA'Me₂-An** verstanden werden. Vergleichbare Ergebnisse und eine identische Interpretation wurden zudem von *Berlinguette et al.*^[247] für die Untersuchung des ET, ausgehend von identischen TAA-Donoren, gefunden. In ihren drehungsgehinderten D-A-Verbindungen ist die Absorption des CT-Zustands verglichen mit den ungehinderten deutlich geringer ausgeprägt. Eine *Marcus-Hush*-Analyse der Absorptionsspektren der Radikalkationen wies auf eine elektronische Kopplung hin, die im ungehinderten Fall ca. zehnmal höher ausfällt.^[247] In einer weiteren vergleichbaren Veröffentlichung zeigten *Dias et al.*^[254], dass die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten an einen Dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-Akzeptor

⁶⁸ Der schwach ausgeprägte Fuß um ca. 29000 cm^{-1} kann dennoch auf einen gewissen CT-Anteil hinweisen.

innerhalb einer molekularen D-A-D-Verbindung zu einem neuen Konformer in Lösung und somit zu einer energetischen Stabilisierung des entsprechenden CT-Zustands führt.

Die Absorptionsspektren der Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** zeigen identische Bandenstrukturen wie die entsprechenden Referenzen. Eine effiziente elektronische Entkopplung zwischen Donor und Akzeptor ist daher durch das Tetramethyldihydroanthracen gewährleistet.^[105]

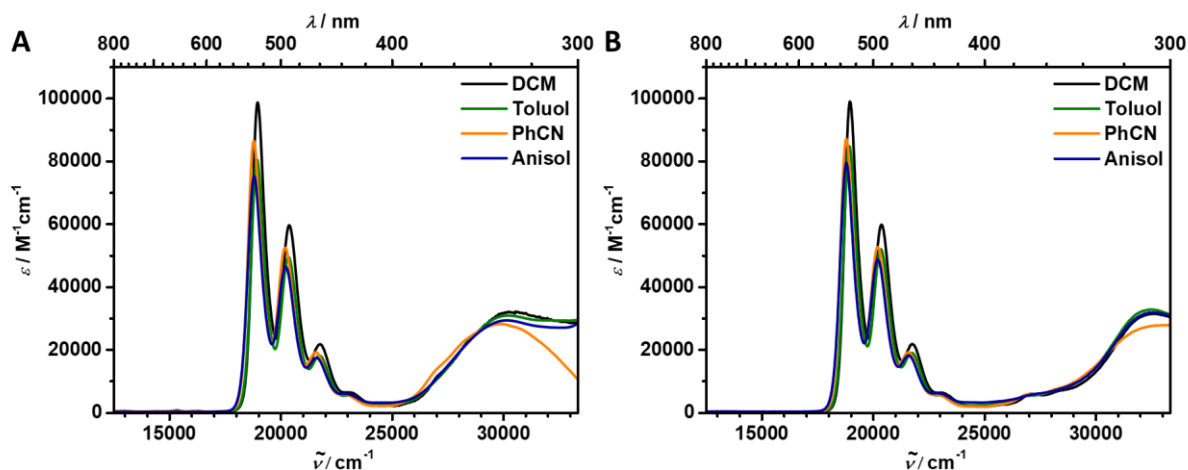


Abbildung 137: Solvatochrome Einflüsse auf die Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen: **A** Absorption der Dyade **TAA-An-PDI** und **B** Absorption der Triade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in den Lösungsmitteln DCM, Toluol, PhCN und Anisol.

Die $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge, die dem PDI zugeordnet werden können, weisen in Toluol ($\tilde{\nu}_{\max} = 18900 \text{ cm}^{-1}$) nur eine geringe bathochrome Verschiebung von ca. 100 cm^{-1} verglichen mit PhCN ($\tilde{\nu}_{\max} = 18800 \text{ cm}^{-1}$) auf (**Abbildung 137**). Das Spektrum in Anisol besitzt ebenfalls ein Absorptionsmaximum bei $\tilde{\nu}_{\max} = 18800 \text{ cm}^{-1}$. Das Absorptionsmaximum in DCM liegt jedoch mit $\tilde{\nu}_{\max} = 19000 \text{ cm}^{-1}$ energetisch höher, sodass kein klarer Trend mit steigender Lösungsmittelpolarität erkennbar ist. Im Fall der drei aromatischen Lösemittel kann sich jedoch ein schwacher Perylen/Lösemittelkomplex bilden, wodurch der angeregte Zustand geringfügig stabilisiert wird.^[173-174]

Aufgrund der Überlagerung der HOMO-LUMO- und HOMO-LUMO+1-Bande ist eine Auswertung der Lösungsmittelabhängigkeit der TAA-Absorption komplizierter. Im Falle der rotationsungehinderten Dyade **TAA-An-PDI** tritt eine moderate positive Solvatochromie ($\tilde{\nu}_{\max}(\text{Toluol}) = 30200 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\max}(\text{PhCN}) = 29900 \text{ cm}^{-1}$) der CT-Absorption auf, da der angeregten Zustand durch polare Lösungsmittel aufgrund des höheren Dipolmoments eine Stabilisierung erfährt.^[67, 133, 136, 256-257] In PhCN ist zudem eine leichte Bandenverbreiterung zu beobachten und die Amplitude der höherenergetischen Bande ist deutlich verringert. Im Falle der rotationsgehinderten Verbindungen scheint eine negative Solvatochromie ($\tilde{\nu}_{\max}(\text{Toluol}) = 32500 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\max}(\text{PhCN}) = 33100 \text{ cm}^{-1}$) aufzutreten, wobei eine genaue Auswertung aufgrund der verbreiterten Spektren in PhCN schwierig ist. Dennoch kann diese

Beobachtung als Hinweis auf die unterschiedliche Natur der TAA-basierten Absorptionsbanden in **TAA-An-PDI** (CT-dominiert) und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** (π - π^* -dominiert) verstanden werden.

Tabelle 26: Absorptionseigenschaften der Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in den Lösungsmitteln Toluol, Anisol, DCM und PhCN sowie deren Referenzen in Toluol, DCM und PhCN.

		TAA	PDI ^a
		$\tilde{\nu}_{\max}(\lambda_{\max})[\epsilon_{\max}]$ /cm ⁻¹ (nm) [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\max}(\lambda_{\max})[\epsilon_{\max}]$ /cm ⁻¹ (nm) [M ⁻¹ cm ⁻¹]
PDI	Toluol	-	19000 (526) [78900]
	DCM	-	19000 (526) [93600]
	PhCN	-	18800 (532) [79500]
An-PDI	Toluol	-	18900 (529) [82700]
	DCM	-	19000 (526) [99000]
	PhCN	-	18800 (532) [86800]
TAA-An	Toluol	30300 (330) [23800]	-
	DCM	30500 (328) [25100]	-
	PhCN	30100 (332) [22000]	-
TAA-An-PDI	Toluol	30200 (331) [29000]	18900 (529) [80500]
	DCM	30300 (330) [31500]	19000 (526) [97600]
	PhCN	29900 (334) [28100]	18800 (532) [86400]
	Anisol	30200 (331) [29200]	18800 (532) [75200]
An-Me₂'PDI	Toluol	-	19000 (526) [84000]
	DCM	-	19000 (526) [97000]
	PhCN	-	18800 (532) [86100]
TAA'Me₂-An	Toluol	32500 (308) [25700]	-
	DCM	32600 (307) [25700]	-
	PhCN	32700 (306) [20900]	-
TAA'Me₂-An-Me₂'PDI	Toluol	32500 (308) [32700]	19000 (526) [84700]
	DCM	32600 (307) [31300]	19000 (526) [98900]
	PhCN	33100 (302) [27700]	18800 (532) [87100]
	Anisol	32600 (307) [31700]	18800 (532) [79300]

^aSchwingungsprogression: Es ist der Peak der geringsten Energie (0-0-Übergang) angegeben. Die entsprechenden Übergänge in höhere Schwingungszustände ($\nu = 1 - 3$) befinden sich in einem Abstand von 1400 cm⁻¹.

5.2.2 Stationäre Emissionsspektroskopie

Die Emissions- und Anregungsspektren beider D-A-Verbindungen und derer Referenzen wurden in optisch stark verdünnten Lösungen ($OD_{\text{ex}} < 0.05$) in PhCN und Toluol untersucht. Aufgrund der beobachteten geringen Stokes-Verschiebungen^[76] der PDI-Emission in **An-PDI**, **An'Me₂-PDI**, **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** von ca. 300 – 400 cm⁻¹ erfolgte die Photoanregung in das zweite Absorptionsmaximum des PDI-Akzeptors (0-1-Übergang) bzw. die Abfrage der Emission im zweiten Emissionsmaximum im Falle der Anregungsspektren. Die Donor-Brücken-Referenzen **TAA-An** und **TAA'Me₂-An** weisen dahingegen energetisch klar getrennte Emissions- und Absorptionsmaxima auf.

Neben den Spektren wurden die Quantenausbeuten der Emission mittels einer *Ulbricht*-Kugel^[175] in optisch konzentrierten, sauerstofffreien Lösungen ($OD_{ex} = 0.25 - 1.00$) bestimmt und sind in **Tabelle 27** zusammen mit den Emissionsmaxima aufgelistet.

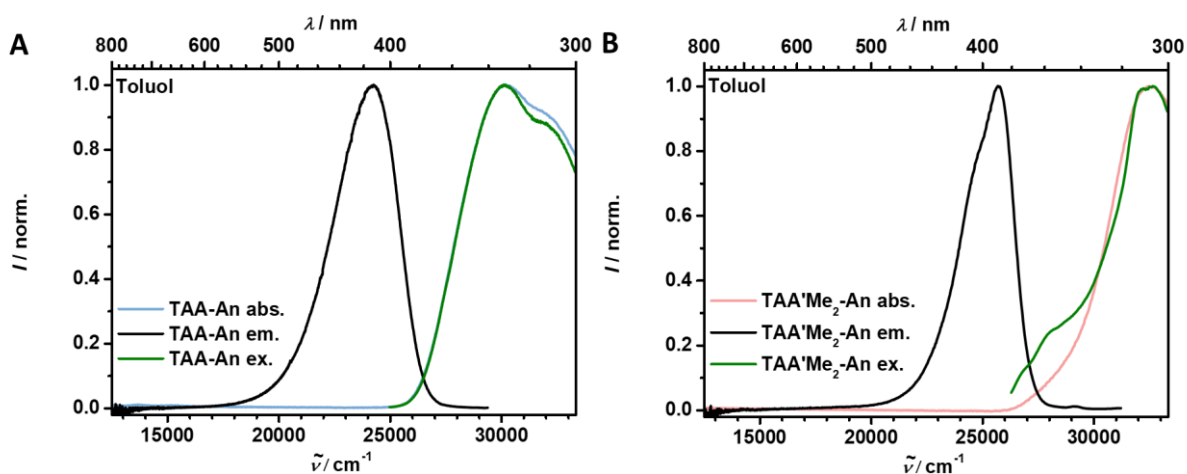


Abbildung 138: Stationäre Emissionsspektroskopie der Donor-Brücken Referenzen in Toluol bei Zimmertemperatur: **A** Normierten Fluoreszenz- (schwarz) und Anregungsspektren (grün) der Referenz **TAA-An** und normiertes Absorptionsspektrum (blau). Photoanregung bei 30300 cm^{-1} , Abfrage des Anregungsspektrums bei 24400 cm^{-1} . **B** Die entsprechenden Spektren der Referenz **TAA'Me₂-An**. Photoanregung bei 32300 cm^{-1} , Abfrage des Anregungsspektrums bei 25600 cm^{-1} .

Ein Vergleich der Emissionseigenschaften (in Toluol) der rotationsungehinderten Donor-Brücke Referenz **TAA-An** mit der Methyl-substituierten Referenz **TAA'Me₂-An**, in der eine nahezu orthogonale Stellung zwischen Donor und Brücke erzwungen wird, ist **Abbildung 138** gegeben. Das Emissionsmaximum der Verbindung **TAA-An** liegt bei $\tilde{\nu}_{max} = 24300\text{ cm}^{-1}$ und zeigt einen Fuß hin zu geringeren Energien. Die große *Stokes*-Verschiebung der Emission von 6000 cm^{-1} weist auf einen hohen CT-Charakter des S_1 hin.^[176, 253, 258-259] Die erwartete starke bathochrome Verschiebung der Emission in PhCN kann jedoch nur erahnt werden (**Abbildung A11**), da die Emissionsquantenausbeuten von $\Phi_{fl} = 0.25$ in Toluol auf unter 0.01 in PhCN absinken und das Emissionsspektrum in dem polaren Lösungsmittel daher von *Raman*-Streulicht dominiert wird.

Die Emission der methylierten Verbindung **TAA'Me₂-An** weist dahingegen ein Maximum bei $\tilde{\nu}_{max} = 25700\text{ cm}^{-1}$ und eine Schulter bei geringeren Energien auf. Die Effizienz der Fluoreszenz ist mit einer QY von 0.05 nach Anregung in das Absorptionsmaximum noch geringer, wobei ein Blick auf das Anregungsspektrum eine effizientere Emission nach Anregung im Fuß des Absorptionsspektrums um 28000 cm^{-1} verrät. Dieser Fuß lässt sich einem Absorptions-Übergang in einen angeregten Zustand mit hohem CT-Charakter zuordnen.

In beiden Donor-Brücke-Referenzen wird also eine breite Emissionsbande in Toluol beobachtet, die von einem S_1 -Zustand mit ausgeprägtem CT-Charakter ausgeht. Die deutlich gesteigerten QY der Emission in der rotationsungehinderten Referenz **TAA-An** weisen auf einen höheren CT-Charakter und somit eine bessere elektronische Kopplung zwischen Donor und Brücke im Vergleich zu **TAA'Me₂-An**

hin. Ein analoges Verhalten zeigen auch hier wieder die Systeme von *Dias et al.*,^[253-254] bei denen die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen an die Phenothiazin-Donoren oder Dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-Akzeptoreinheiten in molekularen D-A-(D)-Verbindungen den CT-Charakter des S_1 über die in Lösung ausgebildete Konformation beeinflusst. Auch hier führt ein höherer CT-Charakter zu einer Rotverschiebung und einer Intensivierung der Emission.^[253-254]

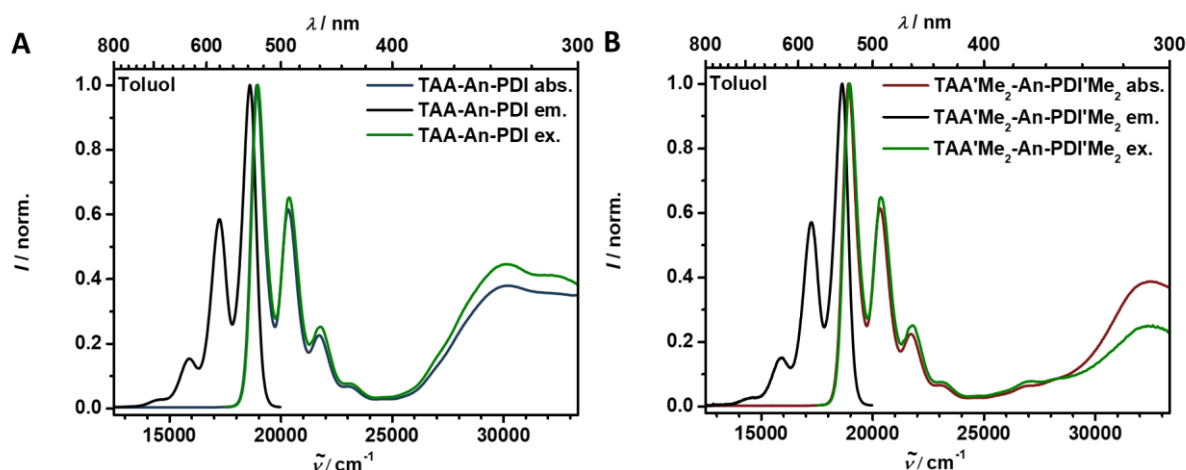


Abbildung 139: Stationäre Emissionsspektroskopie in Toluol bei Zimmertemperatur: **A** Normierte Fluoreszenz- (schwarz) und Anregungsspektren (grün) der Dyade **TAA-An-PDI** und normierte Absorption (blau). **B** Die entsprechenden Spektren der rotationsgehinderten Dyade **TAA'Me₂-An-PDI'Me₂**. Photoanregung in die 0-1-Absorptionsbande des PDI-Akzeptors ($\tilde{\nu} = 20800 \text{ cm}^{-1}$), Abfrage der Anregungsspektren in der 1-0-Emissionsbande ($\tilde{\nu} = 17200 \text{ cm}^{-1}$).

Die Emissionsspektren der Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-PDI'Me₂** sind in **Abbildung 139** gegeben. Die Spektren der Referenzen ohne Donor **An-PDI** und **An-Me₂'PDI** weisen die entsprechende PDI-basierte Fluoreszenz auf und sind daher nicht zusätzlich dargestellt. Wie bereits in **Kapitel 3.2.2** beschrieben, ergibt sich auch hier die PDI-typische, zur Absorption spiegelbildliche Fluoreszenz mit kleinen Stokes-Verschiebungen von $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$.^[71, 73, 76-77, 90]

Die Quantenausbeuten der Fluoreszenz sind im Vergleich deutlich höher im Falle der methylierten Verbindungen. So weist die Referenz **An-Me₂'PDI** eine effiziente Emission mit Quantenausbeuten von 90 % in beiden untersuchten Lösungsmitteln auf. Auch in der vollständigen Dyade bleiben QY von über 70 %, unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, erhalten, was auf eine deutlich gehinderte CS schließen lässt. Andererseits ist die Emissionseffizienz der rotationsungehinderten Referenz **An-PDI** stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. In Toluol wird noch eine Quantenausbeute von $\Phi_{\text{fl}} = 0.90$ beobachtet, diese fällt aber in PhCN auf $\Phi_{\text{fl}} = 0.24$ ab. Wie im Falle der Referenz **OMe-PDI** in **Kapitel 3.2.2** ist auch hier die Erklärung über einen CT-Zustand möglich, der in polaren Lösungsmitteln stabilisiert wird, wodurch der Prozess $S_1 \rightarrow \text{CT}$, der in Konkurrenz zu der Emission stattfindet, an Effizienz gewinnt. Aufgrund der CS sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute in der vollständigen Dyade **TAA-An-PDI** auf ca. 20 % in allen untersuchten Lösungsmitteln ab.

Tabelle 27: Emissionseigenschaften der rotationsungehinderten und -gehinderten Dyaden sowie deren Referenzen im Vergleich in Toluol, Anisol und PhCN: Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max}) und Quantenausbeuten der Fluoreszenz.

		Fluoreszenz ^a	
		$\tilde{\nu}_{\max}$ (λ_{\max}) /cm ⁻¹ (nm)	QY ^b
TAA-An	Toluol	24300 (412)	0.25
	PhCN	- ^c	< 0.01
An-PDI	Toluol	18600 (538)	0.88
	PhCN	18500 (541)	0.24
TAA-An-PDI	Toluol	18600 (538)	0.22
	Anisol	18400 (543)	0.24
	PhCN	18500 (541)	0.19
TAA'Me ₂ -An	Toluol	25700 (389)	0.05
	PhCN	- ^c	< 0.01
An-Me ₂ 'PDI	Toluol	18600 (538)	0.91
	PhCN	18500 (541)	0.89
TAA'Me ₂ -An-Me ₂ 'PDI	Toluol	18600 (538)	0.74
	Anisol	18400 (543)	0.72
	PhCN	18500 (541)	0.73

^aSchwingungsprogression: Es ist der Peak der geringsten Energie (0-0-Übergang) angegeben. Die entsprechenden Übergänge in höhere Schwingungszustände des S₀ ($\nu = 1 - 3$) befinden sich in einem Abstand von 1400 cm⁻¹. ^bAnregung im zweiten Absorptionsmaximum. Emissionen mit Quantenausbeuten deutlich kleiner als 0.01 wurden nicht näher untersucht. ^cVon Raman-Streulicht dominiert.

5.2.3 Elektrochemie

Um die Redoxpotentiale der beiden Dyaden vergleichen zu können, wurden Cyclovoltammogramme in DCM referenziert gegen das Redoxpaar Fc/Fc⁺ gemessen. Als Leitsalz wurden 0.2 M TBAHFP eingesetzt und die Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ durchgeführt (**Abbildung 140**). Die so gewonnenen Halbstufenpotentiale geben wichtige Einblicke in die Elektronendonator- und akzeptorstärken der einzelnen Bausteine und sind daher in **Tabelle 28** aufgelistet. Aus dem Potentialabstand ΔE_{Redox} der jeweils ersten Reduktion und Oxidation kann weiterhin die Energie eines möglichen CT/CSS abgeschätzt werden. Die Reversibilität aller beobachteten Reduktionen und Oxidationen wurde durch die Aufnahme multicyclischer Dünnschicht-Cyclovoltammogramme überprüft. Im Falle chemisch irreversibler Prozesse ist die Rückreaktion nur mit verminderter Intensität ausgeprägt. Wie bereits in **Kapitel 3.2.3** ausführlicher beschrieben weist der PDI-Akzeptor zwei reversible Reduktionen bei $E_{1/2}^{\text{Red1}} \approx -1.00$ V und $E_{1/2}^{\text{Red2}} \approx -1.20$ V auf. Aufgrund der elektronischen Entkopplung des aromatischen Perylengerüsts von den Imid-Substituenten sind diese Halbstufenpotentiale für beide Dyaden und Brücken-Akzeptor-Referenzen und den in **Kapitel 3.2.3** betrachteten Verbindungen annähernd identisch.

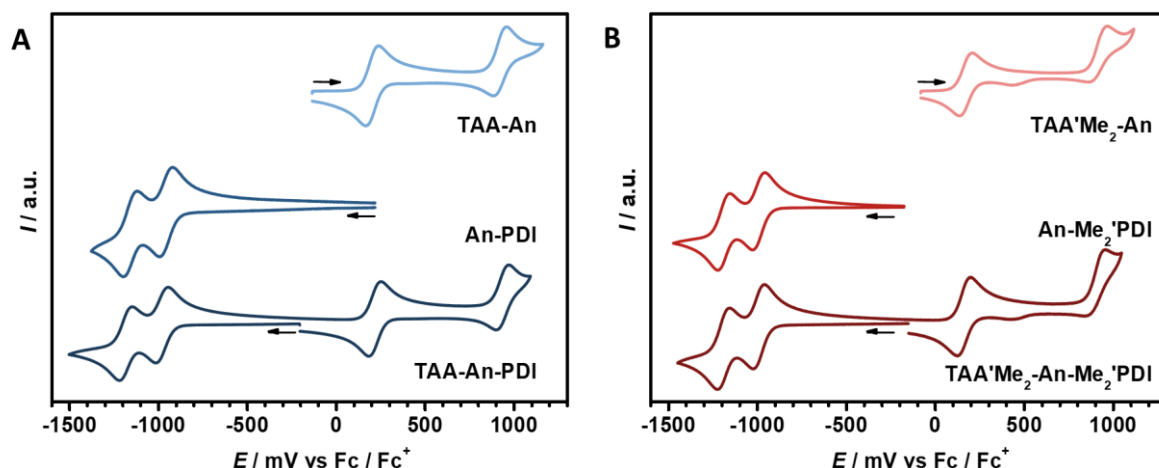


Abbildung 140: Cyclovoltammogramme in einer Lösung von 0.2 M TBAHFP in DCM, referenziert gegen Fc/Fc^+ bei Zimmertemperatur: **A** Rotationsungehinderte Dyade **TAA-An-PDI** (dunkelblau) und Referenzen (hellere Blautöne). **B** Rotationsgehinderte Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** (dunkelrot) und Referenzen (hellere Rottöne).

Dahingegen ist die erste Oxidation des TAA-Elektronendonors von der Art der Brücke und der Stärke der elektronischen Kopplung zwischen beiden Bausteinen abhängig. So ist die Oxidation des TAA in **TAA-An** und **TAA-An-PDI** mit $E_{1/2}^{\text{Ox}1} \approx 0.21$ V um ca. 80 mV leichter möglich als in der Dyade **TAA-OMe-PDI**, die in **Kapitel 3.2.3** vorgestellt wurde. Weiterhin führen die beiden Methylgruppen am TAA in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** zu einer leichten negativen Verschiebung der ersten Oxidation gegenüber der Dyade **TAA-An-PDI** von ca. 50 mV hin zu $E_{1/2}^{\text{Ox}1} \approx 0.16$ V. Somit ergibt sich eine minimale Stabilisierung der CSS/CT-Zustände in den methylierten Verbindungen **TAA'Me₂-An** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** gegenüber ihren unsubstituierten Analoga, beschrieben durch die ähnlichen Potentialdifferenzen $\Delta E_{\text{Redox}} = 1.15$ V für **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** und 1.20 V für **TAA-An-PDI**.

Tabelle 28: Elektrochemische Eigenschaften der Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** sowie deren Referenzen in einer Lösung von 0.2 M TBAHFP in DCM, referenziert gegen Fc/Fc^+ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} : Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ aller beobachteten Reduktionen und Oxidationen sowie die resultierende Redoxpotentiale ΔE_{Redox} .

	PDI	PDI	TAA	TAA ^a	ΔE_{Redox}
	$E_{1/2}^{\text{Red}2} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Red}1} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Ox}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{Ox}2} / \text{V}$	$E^{\text{Ox}} - E^{\text{Red}} / \text{V}$
TAA-An	-	-	0.21	0.93	-
An-PDI	-1.16	-0.96	-	-	-
TAA-An-PDI	-1.18	-0.98	0.22	0.94	1.20
TAA'Me₂-An	-	-	0.17	0.92	-
An-Me₂'PDI	-1.19	-0.99	-	-	-
TAA'Me₂-An-Me₂'PDI	-1.19	-0.99	0.16	0.90	1.15

^aChemisch irreversibel.

5.2.4 Spektroelektrochemie

Die Absorptionsspektren der Radikationen wurden mittels spektroelektrochemischer Experimente in einer 0.2 M Lösung des Leitsalzes TBAHFP in DCM unter Argonatmosphäre aufgenommen. Der Vergleich der Radikalspektren mit dem jeweiligen Spektrum der Neutralverbindung erlaubt es zudem den molaren Extinktionskoeffizienten des CSS abzuschätzen. Die erhaltenen Werte sind in **Tabelle 29** aufgelistet.

Aus den Spektren des PDI-Radikalanions, des TAA-Radikalkations und dem stationären, neutralen Absorptionsspektrum der Dyade kann das transiente Spektrum eines möglichen CSS im Bereich zwischen 12500 und 25000 cm⁻¹ abgeschätzt werden. Ein Vergleich des vorhergesagten transienten Spektrums mit dem tatsächlich Gemessenen kann somit als Beweis für die Ausbildung eines langlebigen CSS gesehen werden.

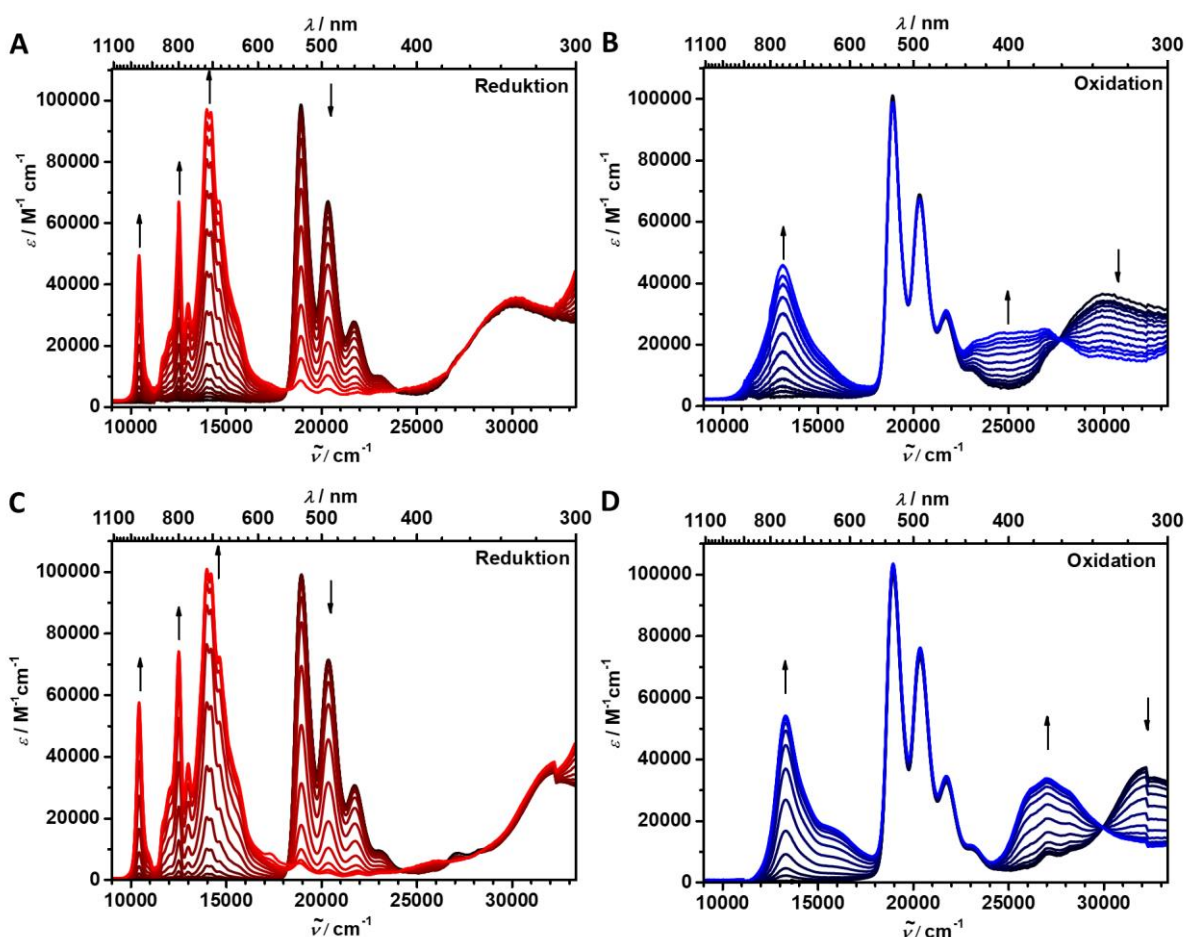


Abbildung 141: Spektroelektrochemische Untersuchung in einer 0.2 M TBAHFP Lösung in DCM bei Zimmertemperatur: **A** Erste Reduktion des PDI in **TAA-An-PDI**. **B** Erste Oxidation des TAA in **TAA-An-PDI**. **C** Erste Reduktion des PDI in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI**. **D** Erste Oxidation des TAA in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI**.

Die Reduktion des PDI (**Abbildung 141 A+C**) führt in beiden Dyaden zu Absorptionsspektren des Radikalaniones, die identisch mit den entsprechenden Spektren in **Kapitel 3.2.4** und der Literatur^[82, 185] sind. Eine detaillierte Auswertung erfolgt daher nicht. Es sei nur auf die Doppel-Peakstruktur der

Absorption um $\tilde{\nu} = 14100 \text{ cm}^{-1}$ hingewiesen, die Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{14100} = 92300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Falle der Dyade **TAA-An-PDI** und $98400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Falle der methylierten Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** erreicht. Aufgrund der guten elektronischen Entkopplung des PDI-Kerns von den Imid-Substituenten muss der geringe Unterschied der beiden Extinktionskoeffizienten auf eine allgemeine Messungenauigkeit zurückgeführt werden.

Im Vergleich der Radikalkationenspektren der methylierten und unmethylierten Dyade (**Abbildung 141 B+D**) ergeben sich aufgrund der Kopplung des TAA zu der Tetramethyldihydroanthracenbrücke deutliche Unterschiede. Im Falle der Dyade **TAA-An-PDI** steigt mit voranschreitender Oxidation eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 13200 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 43700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) an. Das Ansteigen einer zweiten breiten Bande zwischen 22000 und 27000 cm^{-1} kann ebenso beobachtet werden, während die Absorptionsbande des neutralen TAA um $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 30300 \text{ cm}^{-1}$ zunehmend an Intensität verliert.

Die Absorptionsbande des TAA^{•+} in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** weist einen scharfen Absorptionspeak bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 13300 \text{ cm}^{-1}$ auf, der somit einen im Vergleich zu der Absorption des TAA^{•+} in **TAA-An-PDI** erhöhten Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\text{max}} = 53900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ besitzt. Weiterhin ist eine Schulter hin zu höheren Energien zu erkennen. Der Anstieg einer zweiten Absorptionsbande mit zunehmendem Oxidationsgrad liegt zwischen 24000 und 30000 cm^{-1} . Ein Vergleich mit den Radikalkationen-Absorptionsspektren aus **Kapitel 3.2.4** lässt auf den höheren CT-Charakter der TAA-Absorption in der rotationsungehinderten Dyade **TAA-An-PDI** schließen. Auch im Falle des Kationenspektrums in der Dyade **TAA-OMe-PDI**, in der eine nicht vernachlässigbare, elektronische Kopplung zwischen Donor und Brücke vorliegt, wurde eine breite Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 14100 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt. Dahingegen zeigt die TAA^{•+}-Absorption der Triade **TAA-Ir-PDI**, in der keine Anzeichen auf eine effektive Kopplung zwischen Donor und Photosensibilisator festgestellt wurden, eine scharfe Absorptionsbande mit Schulter bei höheren Energien auf.

Die abgeschätzten transienten Spektren der jeweiligen CSS sind in **Abbildung 142** dargestellt. Für beide Dyaden ergibt sich eine ausgeprägte ESA unterhalb von ca. 18000 cm^{-1} und der GSB des neutralen PDI zwischen 18000 und 24000 cm^{-1} . Im Bereich höherer Energien ist eine zweite, schwächer ausgeprägte ESA zu beobachten. Die Extinktionskoeffizienten des CSS bei 14100 cm^{-1} können auf $\epsilon_{14100} = 119800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für die Dyade **TAA-An-PDI** und $13800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Falle der methylierten Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** abgeschätzt werden.

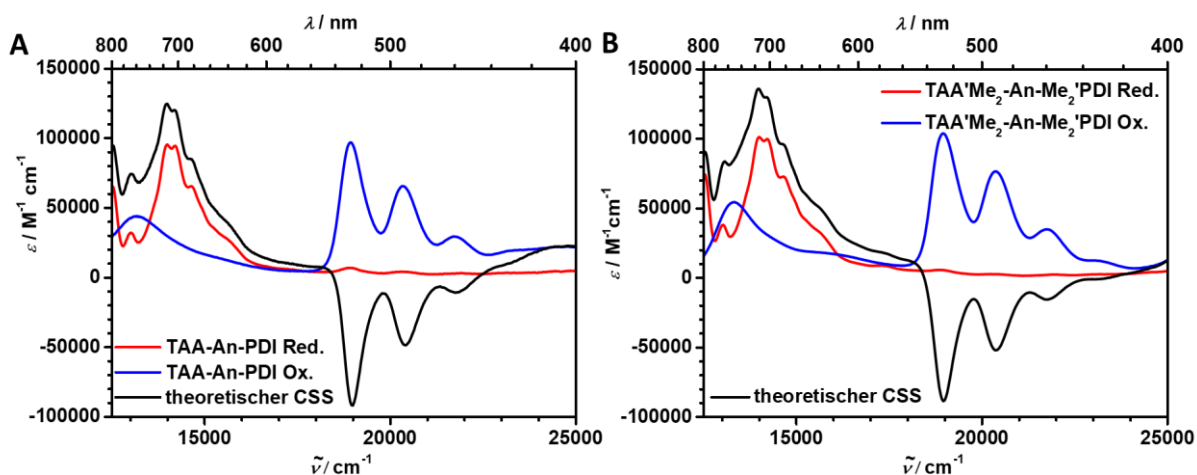


Abbildung 142: Abschätzung des transienten Absorptionsspektrums des CSS: **A** Das zu erwartende transiente Spektrum des CSS in **TAA-An-PDI** (schwarz) setzt sich aus der Summe der beiden einzelnen Radikalspektren (PDI: rot, TAA: blau) abzüglich zweimal dem Neutralspektrum zusammen. **B** Das zu erwartende CSS Spektrum in der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI**.

Tabelle 29: Absorptionseigenschaften der Radikationen der Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in DCM: Molare Extinktionskoeffizienten ϵ bei 14100 cm^{-1} , der Wellenzahl bei der die Abfrage des CSS in den transienten Experimenten erfolgt.

	TAA ^{•+}	PDI ^{•-}	TAA ^{•+} + PDI ^{•-}
	$\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{14100} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
TAA-An-PDI	27500	92300	119800
TAA'Me₂-An-Me₂'PDI	32800	98400	130800

5.2.5 Diskussion und Zusammenfassung

Die beobachteten stationären photophysikalischen Eigenschaften der beiden Dyaden charakterisieren einen möglichen CSS und dessen Spinchemie in einigen wichtigen Punkten. Da die Wahl des Donors und Akzeptors mit denen aus **Kapitel 3.2.5** übereinstimmt, wird auf dieses für eine grundlegende Interpretation verwiesen werden. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Tetramethyldihydroanthracenbrücke und im Besonderen der eingeschränkten Rotation in der methylierten Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** im Detail besprochen:

- i) Durch die elektronische Entkopplung des PDI-Kerns von den Imid-Substituenten aufgrund der Knotenebenen in HOMO und LUMO, ergeben sich Absorptions- und Emissionsspektren identisch zu den Verbindungen aus **Kapitel 3.2.5**, d.h. auch im Fall der beiden hier besprochenen Dyaden kann eine gezielte Photoanregung des S₁ bei ungefähr 19000 cm^{-1} unabhängig des gewählten Lösungsmittels erfolgen.
- ii) Zudem zeigt die Absorptionsbande des TAA in **TAA-An-PDI** einen hohen-CT Charakter des

angeregten Zustands und somit eine starke elektronische Kopplung zwischen dem Donor und dem donorseitigen Benzolring der Brücke (vgl. **Kapitel 1.2.2**) auf. Entsprechend zeigt auch die Emission der donorhaltigen-Referenz **TAA-An** eine ausgeprägte *Stokes*-Verschiebung und mäßige Fluoreszenzquantenausbeuten von 25 %. Weiterhin unterstreicht auch das Radikalkationenspektrum der nicht-methylierten Verbindungen die effiziente elektronische Kopplung des Donors mit der Brücke in der Dyade **TAA-An-PDI**. iii) Die entsprechenden Untersuchungen im Falle der rotationseingeschränkten Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** weisen auf eine deutlich geringe elektronische Kopplung des TAA zur Brücke hin. Die Absorptionsbanden des **TAA'Me₂-An** sind durch dessen π - π^* -Übergang (HOMO-LUMO+1) geprägt und die Emission aus dem S_1 (HOMO-LUMO) besitzt nur eine Gesamtquantenausbeute von 5 % in Toluol. iv) Im Hinblick auf die Quantenausbeuten der akzeptorhaltigen-Referenzen zeigt die rotationsuneingeschränkte Verbindung **An-PDI** in polaren Lösungsmitteln eine deutliche Verminderung dieser gegenüber dem **PDI** ohne Brücke auf. Dies kann auf einen ersten CSS/CT mit oxidiertem Brücke und reduziertem Akzeptor hindeuten. In der methylierten Analogverbindung **An-Me₂'PDI** muss eine solche CS jedoch deutlich gehindert sein, da auch in PhCN noch hohe Quantenausbeuten der PDI-Fluoreszenz beobachtet wurden. v) In beiden Dyaden kann aufgrund der teilweise gelöschten Fluoreszenz von der erwünschten Ladungstrennung ausgegangen werden. Die möglichen Quantenausbeuten der CS unterscheiden sich in den Dyaden jedoch deutlich, da in **TAA-An-PDI** bis zu 80 % für den CSS nach Photoanregung zu erwarten sind, wohingegen dieser Wert in der rotationseingeschränkten Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** auf gerade einmal < 30 % abfällt. Da die Ratenkonstante der PDI-Fluoreszenz in beiden Dyaden unverändert bleibt, kann auf eine deutlich gehinderte CS durch die Einführung der Methylgruppen geschlossen werden. vi) Diese Hinderung der CS könnte neben der erzwungenen orthogonalen Konformation in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** auch durch die durch Methylierung veränderten Redoxpotentiale erklärt werden. Die erhöhte Elektronendichte des methylierten TAA-Donors führt zu einem leicht stabilisierten CSS, wodurch auch die Ratenkonstanten der CS und CR beeinflusst werden. Allerdings unterscheiden sich die Redoxpotentialdifferenzen zwischen erster Reduktion und erster Oxidation der beiden Dyaden nur um 50 mV, was auf den ersten Blick viel zu gering erscheint, um die starken Unterschiede in der Effizienz der CS in beiden Dyaden zu erklären.

5.3 Ladungstrennung und Rekombination

Die stationären photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Dyaden weisen bereits auf eine mäßig effiziente CS in **TAA-An-PDI** hin, wohingegen von noch geringeren Quantenausbeuten der Ladungstrennung in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** ausgegangen werden muss. In den folgenden Kapiteln soll zunächst die energetische Lage der einzelnen, an der Ladungstrennung beteiligten Zustände betrachtet und eine Einordnung der möglichen CR in die verschiedenen *Marcus*-Regionen des ET vorgenommen werden. So kann bereits aus den elektrochemischen Daten der einzelnen Verbindungen vorhergesagt werden, ob ein CSS in beiden Dyaden energetisch besetzt werden kann und ob im Vergleich der Dyaden große Unterschiede in den Rekombinationspfaden zu erwarten sind. Im Zweiten Teil werden die ultraschnellen Prozesse durch die Auswertung transientser Absorptionsspektren auf der fs-Zeitskala untersucht. Die darauffolgenden, langsameren Prozesse werden anschließend durch ns-transiente Absorptionsspektroskopie untersucht. Des Weiteren wurden die Quantenausbeuten der CS sowie der ³PDI Besetzung durch aktinometrische Messungen abgeschätzt. Alternativ wurden die Quanteneffizienzen der CS ebenfalls durch einen globalen *target* Fit der fs-transienten Absorptionsspektren ermittelt. Abschließend wird ein Energiediagramm mit den beobachteten Zuständen, deren Lebenszeiten und einigen ausgewählten Quantenausbeuten aufgestellt, welches einen umfassenden Einblick auf die CS und CR in den untersuchten Dyaden ermöglicht.

5.3.1 Zustandsenergien

Die Bestimmung der einzelnen Zustandsenergien (**Tabelle 30**) und die folgende Einordnung der CR in die verschiedenen *Marcus*-Regionen (**Tabelle 31**) erfolgt analog zu **Kapitel 3.3.1** und wird hier daher nicht im Detail beschrieben.

Die S₁-Energie des PDI liegt für beide Dyaden in allen untersuchten Lösungsmitteln bei ca. $\Delta E(S_1) = 2.3$ eV. Die Energie des lokalen ³PDI-Zustands wird als $\Delta E(^3PDI) = 1.2$ eV aus der Literatur^[81, 184, 186] entnommen. Die Energien eines CT-Zustands, bestehend aus einem oxidiertem TAA und einer reduzierten Brücke, kann für **TAA-An-PDI** direkt aus der entsprechenden Absorptionsbande in **Kapitel 5.2.1** entnommen werden. Diese liegt lösungsmittelunabhängig mit ungefähr $\Delta E(CT) = 3.2$ eV oberhalb der Anregungsenergie von ca. 2.3 eV. Der entsprechenden CT-Zustand in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** liegt energetisch nochmals höher. Die Bestimmung der relativen Energie eines möglichen CT-Zustandes mit oxidiertem Brücke und reduziertem Akzeptor ist weniger trivial, da aufgrund der starken elektronischen Entkopplung der beiden Bausteine keine CT-Absorptionsbande zu beobachten ist. Weiterhin konnte kein Oxidationsprozess der Brücke in dem untersuchten Potentialfenster in **Kapitel 5.2.3** beobachtet werden, sodass eine Abschätzung der CT-Energie mittels des *Weller*-Ansatzes nicht möglich ist. Lediglich eine untere Grenze kann abgeschätzt werden, indem das obere Ende des

Potentialfensters bei ca. 1.3 V in die *Weller-Gleichung 12* eingesetzt wird. In den Lösungsmitteln Toluol und Anisol liegt der entsprechende CT-Zustand somit energetisch weit oberhalb des S_1 . Ausschließlich in PhCN ergibt sich eine untere energetische Grenze die unterhalb des S_1 liegt, sodass die Besetzung des CT-Zustands in PhCN nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 30: Energien des angeregten Singulett ($\Delta E(S_1)$), des CT mit oxidierte Brücke ($\Delta E(CT)$), des CSS ($\Delta E(CSS)$) und des lokalen 3PDI ($\Delta E(^3PDI)$) in Referenz zu dem Singulett Grundzustand S_0 . Die benötigten Radien und Abstände der Redoxzentren, die für die Berechnung der CT/CSS Energien notwendig sind, sind ebenfalls aufgeführt. Die verwendeten Potentialabstände sind in **Kapitel 5.2.3** aufgeführt.

		r_D	r_A	d_{DA}	r_b	d_{bA}	ΔE (S_1)	ΔE (CT) ^a	ΔE (CSS)	ΔE (3PDI) ^b
		/Å	/Å	/Å	/Å	/Å	/eV	/eV	/eV	/eV
TAA-An-PDI	Toluol						2.32	>2.81	1.89	
	Anisol	4.81	4.64	24.5	5.06	15.2	2.31	>2.42	1.43	1.2
	PhCN						2.30	>2.03	0.96	
TAA-An-PDI (cis)	Toluol						2.32	>2.81	1.87	
	Anisol	4.81	4.64	22.5	5.06	15.2	2.31	>2.42	1.41	1.2
	PhCN						2.30	>2.03	0.95	
TAA'Me₂-An- Me₂'PDI	Toluol						2.32	>2.82	1.84	
	Anisol	4.81	4.64	24.5	5.06	15.1	2.31	>2.43	1.38	1.2
	PhCN						2.30	>2.04	0.91	

^aCT bestehend aus oxidierte Brücke und reduziertem Akzeptor. Da das oxidative Halbstufenpotential der Brücke nicht bekannt ist, kann nur eine untere Grenze definiert werden. ^bAus der Literatur.^[81]

Die genäherten CSS-Energien der Dyade **TAA-An-PDI** liegen in allen drei untersuchten Lösungsmitteln unterhalb des S_1 . In Toluol mit $\Delta E(CSS) = 1.89$ eV und Anisol mit $\Delta E(CSS) = 1.43$ eV liegt der CSS zudem energetisch oberhalb des 3PDI , sodass Triplettrekombination möglich ist. In PhCN liegt der CSS mit $\Delta E(CSS) = 0.96$ eV unterhalb des 3PDI , weshalb die CR ausschließlich über den Singulett-Rekombinationspfad zu erwarten ist. Für die rotationseingeschränkte Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** ergibt sich aufgrund der sehr ähnlichen Radikalradien und -Abstände sowie der vergleichbaren ersten Oxidations- und Reduktionspotentiale ein ähnliches Bild. In Toluol ($\Delta E(CSS) = 1.84$ eV) und Anisol ($\Delta E(CSS) = 1.38$ eV) liegt der CSS energetisch oberhalb des 3PDI und in PhCN ($\Delta E(CSS) = 0.91$ eV) darunter, wobei die Energien jeweils nur ca. 0.03 eV im Vergleich zu **TAA-An-PDI** verschoben sind.

Die Dyade **TAA-An-PDI (cis)**, die sich nur in der relativen Anordnung von Donor und Akzeptor von **TAA-An-PDI** unterscheidet, weist einen leicht verkürzten Donor-Akzeptor Abstand auf. Da keine elektrochemischen Untersuchungen an dieser Dyade durchgeführt wurden, müssen die Halbstufenpotentiale der Verbindung **TAA-An-PDI** ebenfalls zur Berechnung der CSS Energien in **TAA-An-PDI (cis)** herangezogen werden. Aufgrund der starken elektronischen Entkopplung der beiden Benzolringe der Brücke (siehe **Kapitel 1.2.2**) ist jedoch von keiner ausgeprägten Abhängigkeit dieser Potentiale von der Anordnung des jeweils anderen Bausteins an dem anderen Brückenende

auszugehen. Die erhaltenen energetischen Lagen des CSS in allen untersuchten Lösungsmitteln ist somit beinahe identisch zu den beiden bereits vorgestellten Dyaden.

Bei allen Dyaden tritt eine Stabilisierung des CSS in polaren Lösungsmitteln ein, sodass eine CR des ³CSS nur in Toluol und Anisol energetisch möglich ist. Hierbei wird ein Energieunterschied zwischen CSS und ³PDI von $\Delta G_T = \Delta E(\text{CSS}) - \Delta E(^3\text{PDI}) = -0.69$ eV in Toluol und -0.23 eV in Anisol für **TAA-An-PDI** sowie -0.64 eV in Toluol und -0.18 eV in Anisol für **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** erhalten. Um Vorherzusagen welcher der beiden möglichen Rekombinationspfade CR_S oder CR_T dominiert, wird im Folgenden eine Einordnung der CR in die möglichen *Marcus*-Regionen des ET vorgenommen. Die inneren Reorganisationsenergien wurden mittels DFT-Rechnungen⁶⁹ bestimmt, die Äußeren mit Hilfe der *Born-Gleichung 32* (siehe **Kapitel 7.2.11**) abgeschätzt. Die bestimmten Molekül- und Radikalparameter sind bereits in **Tabelle 30** gelistet und die Reorganisationsenergien in **Tabelle 31** aufgeführt.

Steigende Werte der äußeren Reorganisationsenergie von $\lambda_o = 0.06$ eV in Toluol, $\lambda_o = 0.49$ eV in Anisol hin zu $\lambda_o = 0.94$ eV in PhCN wurden für alle drei Dyaden erhalten. Da die inneren Reorganisationsenergien nicht vom Lösungsmittel abhängen, wurde nur ein Wert von $\lambda_i = 0.23$ eV für **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** und ein leicht erhöhter Wert $\lambda_i = 0.29$ eV für **TAA-An-PDI (cis)** ermittelt.

Tabelle 31: Einordnung der Ladungsrekombination über den Singulettpfad (CR_S) und Triplettpfad (CR_T) nach der Marcus Theorie durch Vergleich der gesamten Reorganisationsenergie (λ_{ges}) mit der entsprechenden Reaktionsenthalpie (ΔG^0) wie im Text beschrieben.

		λ_i	λ_o	λ_{ges}	ΔG_S^0	ΔG_T^0	<i>Marcus Region</i>	
		/eV	/eV	/eV	/eV	/eV	CR _S	CR _T
TAA-An-PDI	Toluol		0.06	0.29	-1.89	-0.69	invertiert	invertiert
	Anisol	0.23	0.49	0.72	-1.43	-0.23	invertiert	normal
	PhCN		0.94	1.17	-0.96	-	normal	-
TAA-An-PDI (cis)	Toluol		0.06	0.35	-1.87	-0.67	invertiert	invertiert
	Anisol	0.29	0.49	0.78	-1.41	-0.21	invertiert	normal
	PhCN		0.94	1.23	-0.95	-	normal	-
TAA'Me₂-An-Me₂'PDI	Toluol		0.06	0.29	-1.84	-0.64	invertiert	invertiert
	Anisol	0.23	0.49	0.72	-1.38	-0.18	invertiert	normal
	PhCN		0.94	1.17	-0.91	-	normal	-

Die gesamte Reorganisationsenergie ergibt sich als Summe aus innerer und äußerer Reorganisationsenergie zu $\lambda_{\text{ges, Toluol}} = 0.29$ eV, $\lambda_{\text{ges, Anisole}} = 0.72$ eV und $\lambda_{\text{ges, PhCN}} = 1.17$ eV. Im Falle der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** werden dementsprechend um 0.06 eV höhere Werte erhalten. Falls $\lambda_{\text{ges}} > (-\Delta G^0)$ gilt, so liegt der ET in der *Marcus*-normalen Region, anderenfalls in der *Marcus*-invertierten Region. Für den Spezialfall $\lambda_{\text{ges}} \approx (-\Delta G^0)$ ergibt sich ein barriereloser ET. Im Folgenden wird

⁶⁹ Durchgeführt von Dr. M. Holzapfel.

ausschließlich die Situation für **TAA-An-PDI** in den drei untersuchten Lösungsmitteln beschrieben, da die Auswertung der beiden anderen Dyaden aufgrund der nur marginal verschiedenen Eckdaten analog ausfällt.

In PhCN ist die gesamte Reorganisationsenergie größer als ΔG_S^0 , weshalb die CRs in der *Marcus*-normalen Region stattfindet. Die Rekombination über den Triplett-Rekombinationspfad ist dahingegen ein endergoner Prozess und findet somit nicht statt. Die Produktparabeln schneiden daher die CSS-Parabel in der *Marcus*-normalen Region, wie in **Abbildung 143 A** dargestellt ist. Mit einem Wert von $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_S^0) = 0.21$ eV schneidet die S_0 -Produktparabel die Eduktparabel nahe des Scheitelpunkts, weshalb von einer geringen Aktivierungsbarriere und somit einer relativ schnellen Rekombination ausgegangen werden kann.

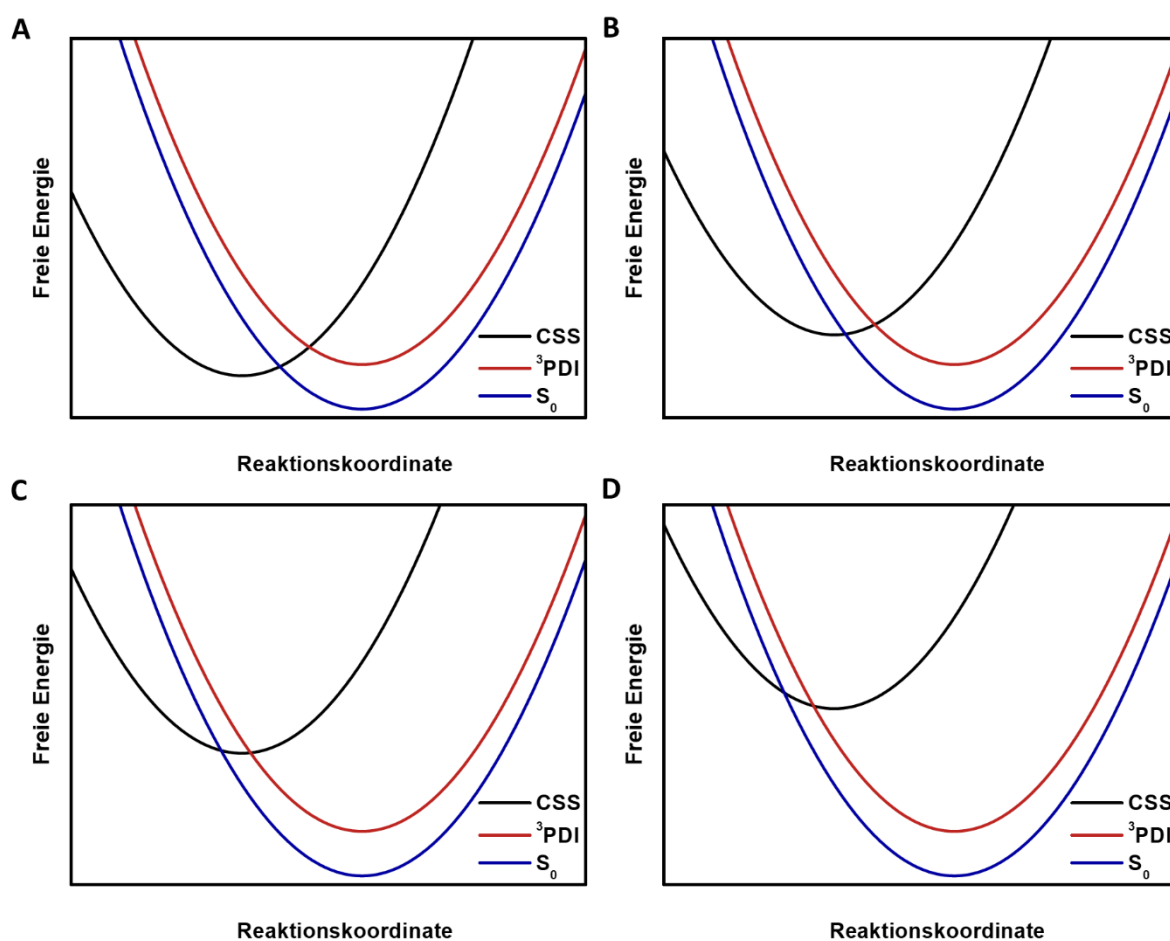


Abbildung 143: Schematische Darstellung der CSS-Edukt (schwarz) und CR-Produkt-Parabeln (S_0 : blau, ^3PDI : rot). In Lösungsmitteln mit abnehmender Polarität von A – D wird die energetische Lage des CSS zunehmend destabilisiert. **A** Der ^3PDI liegt energetisch oberhalb des CSS und kann somit nicht besetzt werden. Die CRs liegt in der *Marcus*-normalen Region. **B** Sowohl CRs als auch CR_T liegen in der normalen Region und sind exergon. Aufgrund der geringeren freien Aktivierungsenthalpie ergibt sich $k_S > k_T$. **C** CRs liegt in der *Marcus*-invertierten Region, CR_T in der *Marcus*-normalen Region. Welcher Rekombinationspfad dominiert, muss hier von Fall zu Fall unterschieden werden. **D** Sowohl CRs als auch CR_T liegen in der invertierten Region. Aufgrund der freien Aktivierungsenthalpie ergibt sich $k_S < k_T$.

Mit sinkender Lösungsmittelpolarität nimmt die Energie der CSS-Eduktparabel zu und die freie Aktivierungsenthalpie beider Prozesse CR_S und CR_T sinkt zunächst. Während sich beide Pfade noch in der *Marcus*-normalen Region befinden, ist nun eine Rekombination der Triplett-Zustände energetisch möglich, wobei jedoch die CR_S effizienter (also mit geringerer freier Aktivierungsenthalpie) abläuft. Dieser Fall, der in keinem der untersuchten Lösungsmitteln beobachtet wurde, ist in **Abbildung 143 B** dargestellt.

In Anisol steigt die Energie der CSS-Parabel weiter an. Die gesamte Reorganisationsenergie ist weiterhin größer als ΔG_T ($\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_T^0) = 0.49 \text{ eV}$), weshalb CR_T in die *Marcus*-normalen Region eingeordnet werden muss. Andererseits ist λ_{ges} nun geringer als ΔG_S ($\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_S^0) = -0.71 \text{ eV}$) wodurch CR_S in die invertierte Region wechselt (**Abbildung 143 C**). Welche Ratenkonstante – k_S oder k_T – dominiert, kann nicht einfach vorhergesagt werden und hängt von der genauen Position und Form aller drei Parabeln ab.

In Toluol ist die CSS-Parabel noch weiter destabilisiert und beide Rekombinationspfade können in die *Marcus*-invertierte Region eingeordnet werden. In diesem Fall besitzt CR_T jedoch die geringere freie Aktivierungsenthalpie verglichen mit CR_S, was in **Abbildung 143 D** schematisch dargestellt ist. Mit $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_T^0) = -0.40 \text{ eV}$ und $\lambda_{\text{ges}} - (-\Delta G_S^0) = -1.60 \text{ eV}$ kann k_T deutlich größer als k_S erwartet werden. Zusammenfassend ist also in allen untersuchten Lösungsmitteln eine CS energetisch möglich, wobei aufgrund der *Marcus*-Theorie kein deutlicher Unterschied der Rekombinationsratenkonstanten im Vergleich aller drei untersuchter Dyaden zu erwarten ist. In PhCN kann so eine effiziente CR über den Singulettpfad hervorgesagt werden, wohingegen in Toluol die Triplettrekombination ($k_T \gg k_S$) dominiert. In Anisol kann keine Vorhersage getroffen werden, welcher Rekombinationspfad effizienter abläuft.

5.3.2 Ladungstrennung und Rekombination

Die ultraschnellen Prozesse beider Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** und der Referenz **OMe-PDI** wurden mittels fs-Anregungs-Abfrage-Experimenten in Toluol und PhCN untersucht. Auf eine Untersuchung der Referenz **An-Me₂'PDI** wurde verzichtet, da die nahezu quantitativen Fluoreszenzquantenausbeuten die effiziente Ausbildung eines von dem S₁ unterschiedlichen Zustand unmöglich machen. Die aufgenommenen transienten Spektren wurden für die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*chirp*) und gestreutes Anregungslicht korrigiert und durch einen globalen, exponentiellen Fit in *Glotaran*^[187] analysiert. Es konnten in jedem Fall eine minimale Anzahl an individuellen Spektren als *evolution associated difference spectra* (EADS) und *decay associated difference spectra* (DADS) erhalten werden. Beide Spektrensammlungen werden jeweils mit den einzelnen Lebenszeiten und je vier transienten Spuren im Folgenden dargestellt. Die Spektren werden

im Vergleich untereinander und mit den abgeschätzten Spektren aus **Kapitel 5.2.4** den möglichen Zuständen zugeordnet. Eine genauere Beschreibung des fs-Anregungs-Abfrage Experiments kann **Kapitel 7.2.7** entnommen werden.

Die Folgeprozesse der Dyaden wurden mittels ns-transienter Absorptionsspektroskopie in entgasten Lösungen von Toluol, Anisol und PhCN untersucht. Um bimolekulare Prozesse ausschließen zu können, wurden alle Messungen bei mindestens zwei unterschiedlichen Konzentration mit optischen Dichten im Absorptionsmaximum zwischen 0.1 und 1.0 durchgeführt. Die erhaltenen transienten Spuren waren im Falle aller untersuchten Verbindungen in dem untersuchten Bereich vollständig konzentrationsunabhängig. Quantenausbeuten der Ladungstrennung und der ^3PDI -Bildung wurden durch aktinometrische Messungen gegen $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ in Wasser abgeschätzt, indem **Gleichung 13** mit den molaren Extinktionskoeffizienten des CSS bzw. ^3PDI und den bekannten Daten des Aktinometers mit $\epsilon_{\text{ref}} = 11300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 22300 cm^{-1} (448 nm)^[188] und $\Phi_{\text{ref}} = 1$ ^[189-190] gelöst wurde.

$$\Phi_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} = \Phi_{\text{ref}} \frac{\Delta OD_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} \epsilon_{\text{ref}} OD_{\text{ref}}}{\Delta OD_{\text{ref}} \epsilon_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} OD_{\text{sam}}} \quad (24)$$

Die Extinktionskoeffizienten des CSS in DCM wurden bereits in **Kapitel 5.2.4** bestimmt. Um die entsprechenden Werte in Toluol oder PhCN zu erhalten, wurde ein relativer Faktor $\epsilon_{\text{max}}(\text{Toluol/PhCN})/\epsilon_{\text{max}}(\text{DCM})$ aus den Maxima der neutralen Absorptionsspektren aus **Kapitel 5.2.1** bestimmt und mit dem Extinktionskoeffizienten des CSS in DCM verrechnet. Die Bestimmung der ^3PDI Extinktionskoeffizienten erfolgte durch eine Addition des neutralen PDI Absorptionsspektrum auf das transiente Spektrum des ^3PDI . Eine genauere Erklärung und eine Auflistung der erhaltenen Extinktionskoeffizienten des CSS und ^3PDI ist in **Kapitel 7.2.8** zu finden. Zu beachten gilt, dass alle bestimmten Extinktionskoeffizienten nur als Näherungen zu verstehen und teilweise mit größeren Fehlern behaftet sind. Dies gilt besonders im Falle des ^3PDI -Extinktionskoeffizienten, dessen erhaltenen Werte dennoch im Bereich der Literaturwerte^[186, 191] (zwischen 15000 und $20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) liegen. Die im folgenden Kapitel aufgezählten Quantenausbeuten des ^3PDI fallen so im Allgemeinen wohl zu hoch aus, können dennoch untereinander verglichen werden. Alternativ wurden die Quanteneffizienzen der CS ebenfalls aus dem globalen *target* Fit der fs-transienten Absorptionsspektren (SADS) ermittelt.

An-PDI

Im Falle der Brücken-Akzeptor-Referenz **An-PDI** konnte ein Absinken der Fluoreszenzquantenausbeuten beim Wechsel von Toluol zu PhCN beobachtet werden. Ein Blick auf die beteiligten ultraschnellen Prozesse zeigt den Unterschied zwischen beiden Lösungsmitteln auf.

Zunächst ist in **Abbildung 144** die Auswertung der fs-transienten Absorptionsspektroskopie in PhCN dargestellt. Diese weist vier Komponenten auf, wovon die ersten drei mit $\tau_1 = 1.4$ ps, $\tau_2 = 39$ ps und $\tau_3 = 826$ ps spektral annähernd identisch sind. Lediglich eine verminderte Intensität der SE und eine minimal intensivere ESA im niederenergetischen Bereich ist für das dritte EADS zu beobachten. Im Vergleich mit den bereits ausgewerteten transienten Spektren in **Kapitel 3.3.2** können die ersten drei EADS also eindeutig den *heißen* und *kalten* S_1 -Zuständen zugeordnet werden. Das vierte EADS, das spektral mit dem letzten DADS übereinstimmt (und dort aufgrund der Normierung vergrößert dargestellt ist) zeigt eine ESA im niederenergetischen Bereich auf, die jedoch kaum Intensität besitzt. Weiterhin ist die bekannte ESA des 3 PDI, überlagert vom GSB des neutralen PDI bei höheren Energien zu erahnen. Mit einer Lebenszeit, die außerhalb des beobachteten Zeitfensters liegt, muss das letzte EADS daher dem lokalen 3 PDI zugeordnet werden.

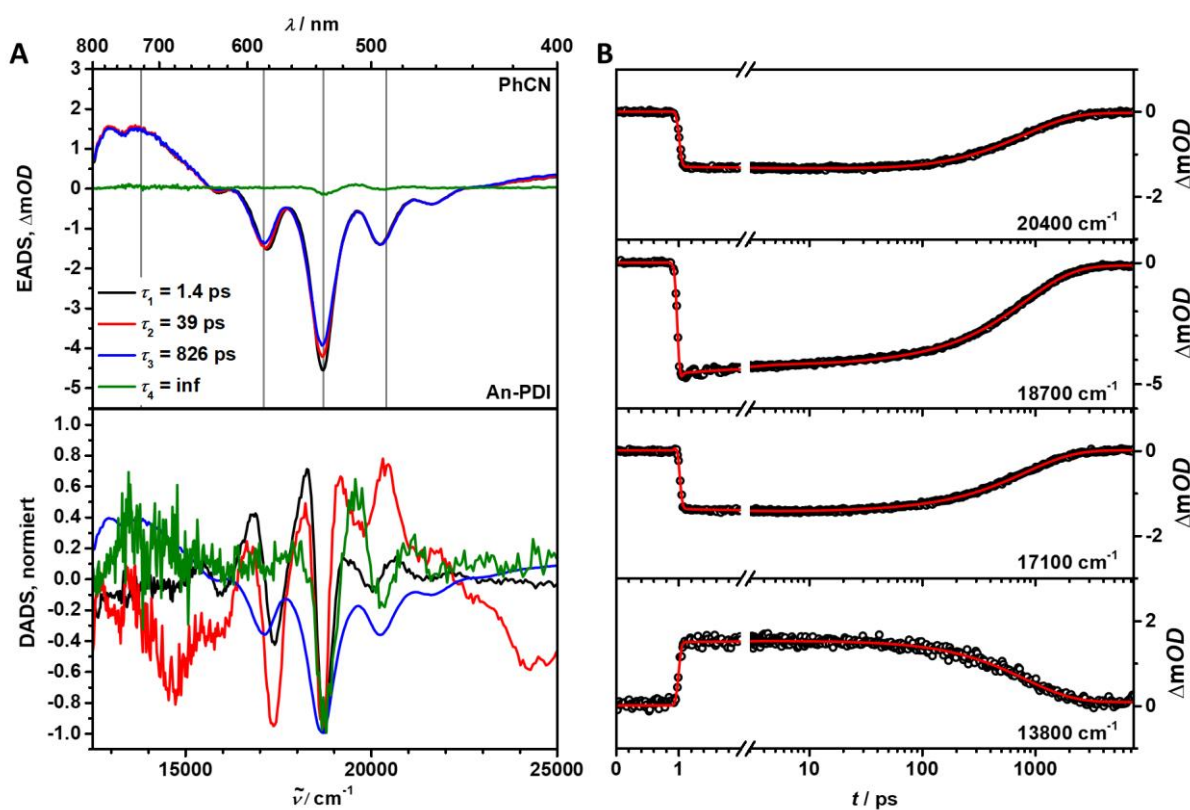


Abbildung 144: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsspektroskopie der Referenz **An-PDI** in PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Anhand der aktinometrischen Abschätzung konnte die Quantenausbeute des 3 PDI in PhCN auf 18 % bestimmt werden (**Tabelle 32**). Mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 24 % bleibt jedoch 58 % der S_1 -Population, die über einen nicht-strahlenden Prozess in den S_0 übergeht.

In Toluol (**Abbildung 145**) zeigt die Auswertung der fs-transienten Spektren sechs Komponenten auf, wovon die ersten fünf spektral fast identisch sind. Die ersten EADS ($\tau_1 = 394$ fs, $\tau_2 = 4.5$ ps, $\tau_3 = 20$ ps,

$\tau_4 = 426$ ps und $\tau_5 = 2.8$ ns) besitzen eine ausgeprägte ESA um 14700 cm^{-1} , die wie in den PhCN-Fall dem S_1 zugeordnet werden können. Ebenso spricht die beobachtete SE und der GSB des neutralen PDI für eine Zuordnung zu den *heißen* und *kalten* S_1 -Zuständen. Die Lebenszeit der fünften Komponente entspricht demnach der bekannten Emissionslebenszeit typischer PDI-Farbstoffe.^[77, 149, 171, 178-180] Das letzte EADS (besser zu erkennen in dem normierten DADS) weist ebenfalls dieselbe Bandenstruktur wie die vorhergehenden auf, liegt mit einer Lebenszeit von $\tau_6 = \text{inf}$ aber außerhalb des zugänglichen Messfensters. Aktinometrische Untersuchungen der Referenz **An-PDI** in Toluol weisen auf eine minimale Besetzung des ^3PDI mit einer QY von ca. 2 % hin (**Tabelle 32**). Das Auftreten der sechsten Komponente, die für einen zufriedenstellenden Fit unbedingt nötig ist, mag somit auf den ^3PDI zurückgeführt werden, wobei in dem gemessenen Zeitfenster jedoch eine zu geringe Konzentration des lokalen Triplets besetzt wird, um ein korrektes Spektrum in **Abbildung 145** zu erhalten.

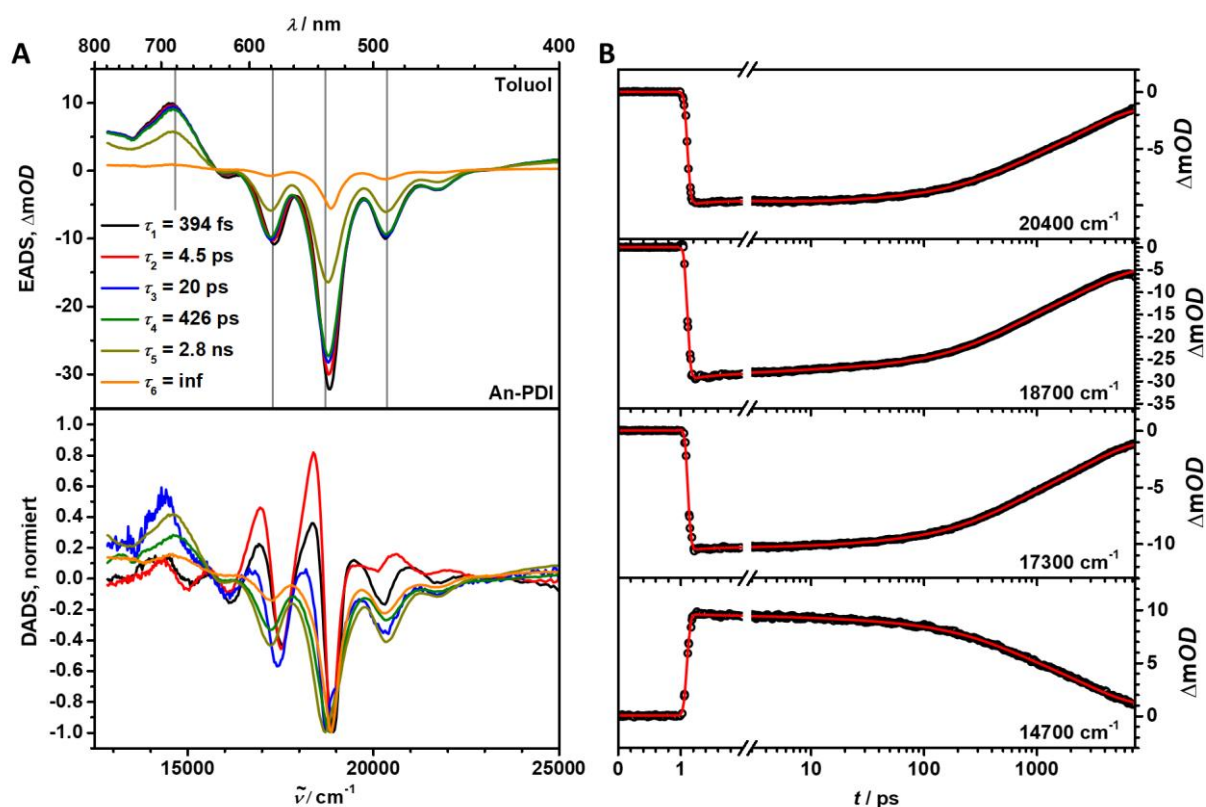


Abbildung 145: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Referenz **An-PDI** in Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

TAA-An-PDI

Die Auswertung der fs-transienten Absorptionsspektroskopie der Dyade **TAA-An-PDI** in PhCN ist in **Abbildung 146** dargestellt und enthält fünf Komponenten. Mit Blick auf die Ergebnisse der Referenz

An-PDI können die ersten drei EADS mit $\tau_1 = 1.9$ ps, $\tau_2 = 33$ ps und $\tau_3 = 546$ ps aufgrund der bekannten ESA um 14700 cm^{-1} und der SE eindeutig dem *heißen* und *kalten* S_1 zugewiesen werden. Die beiden folgenden EADS mit $\tau_4 = 1.7$ ns und $\tau_5 = \text{inf}$ zeigen bereits die charakteristische Absorption des CSS (vgl. **Kapitel 5.2.4**) mit einem Doppelmaximum um 14000 cm^{-1} und den GSB des neutralen PDI auf und mögen dementsprechend dem CSS zugeordnet werden. Ein Vergleich der letzten beiden DADS (grün und gelb) zeigt jedoch erhöhte Banden um 13200 cm^{-1} und 25000 cm^{-1} der letzten Komponente auf. Da in den entsprechenden Bereichen die Absorption des TAA⁺⁺ liegt (vgl. **Kapitel 5.2.4**), kann vermutet werden, dass die CS stufenweise über den CT-Zustand **TAA-An⁺⁺-PDI⁻** erfolgt. In der Referenz **An-PDI** (PhCN) wurde zwar kein CT-Zustand direkt beobachtet, jedoch deuten die vergleichsweise niedrige Fluoreszenzquantenausbeute und hohe ³PDI-Ausbeute auf einen entsprechenden nicht-strahlenden Desaktivierungsprozess hin. Das fünfte DADS zeigt daher möglicherweise die gemischte Entwicklung des kurzlebigen CT und eines spinchemischen Prozesses innerhalb des CSS an.

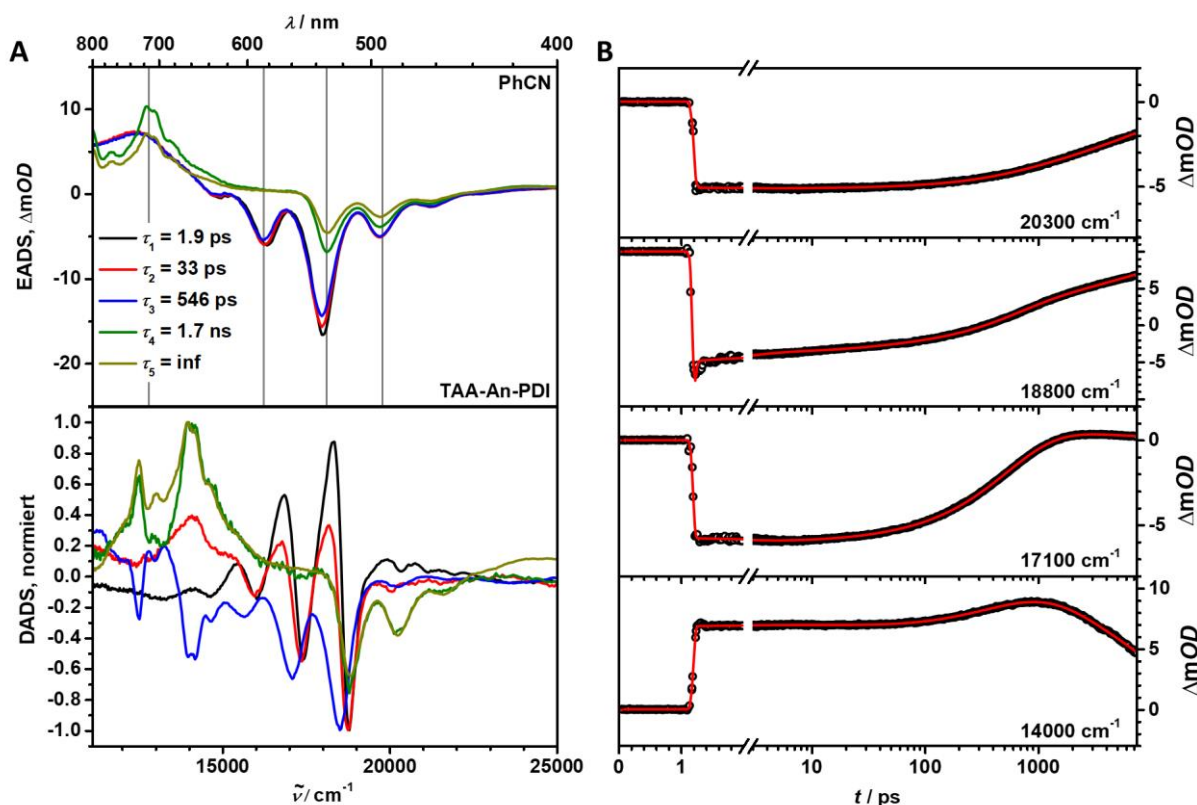


Abbildung 146: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade **TAA-An-PDI** in PhCN nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die Untersuchung der folgenden Prozesse auf der ns-Zeitskala ist in **Abbildung 147 A** und **B** dargestellt. Die Spektren zu jeder Zeit weisen einzig die charakteristischen Banden des CSS mit einem biexponentiellen Abklingen mit $\tau_1 = 17$ ns ($A_1 = 0.41$) und $\tau_2 = 104$ ns ($A_2 = 0.59$) auf. Die ESA des ³PDI,

die den GSB überlagert, ist nicht zu beobachten. Die CS erfolgt daher eindeutig nur über den Singulettpfad, wohingegen die CR_T eine endergone Reaktion darstellt.

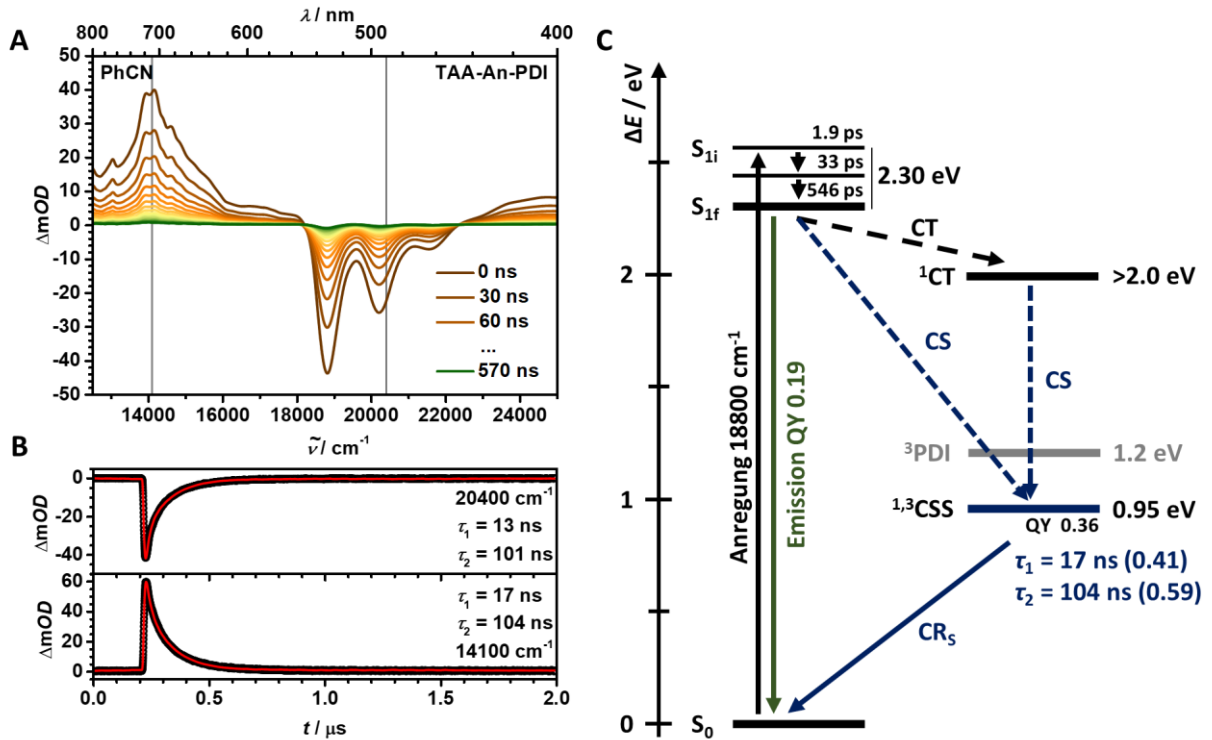


Abbildung 147: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-An-PDI** in PhCN bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren der Dyade **TAA-An-PDI**. Frühe Spektren sind in braun, späte in grün dargestellt. **B** Kinetische Spuren und Entfaltung mit der IRF bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse nach Anregung bei 18800 cm^{-1} mit eingezeichneten Übergängen (Pfeile), Zustandsenergien (siehe **Kapitel 5.3.1**) und ausgewählten Quantenausbeuten. Der mögliche CT-Zustand mit oxidiertem Brücke und reduziertem Akzeptor wurde nicht direkt beobachtet. Seine energetische Lage ist zudem nicht genau bekannt, wobei eine untere Grenze von $\Delta E = 2.0 \text{ eV}$ angenommen werden kann. Die Abstände der initialen und finalen S_1 sind frei gewählt.

In **Abbildung 147 C** sind die erhaltenen Informationen der photophysikalischen Prozesse der Dyade **TAA-An-PDI** in PhCN in Form eines Zustandsdiagramms dargestellt. Durch Anregung des PDI bei 18800 cm^{-1} wird zunächst einer *heißer* S_1 besetzt, der über zwei Schritte in den finalen S_1 übergeht. Ausgehend des S_1 erfolgt entweder die Emission eines Photons in 19 % Quantenausbeute oder ein ET, der den CSS in ca. 36 % (Aktinometrie) bis 54 % (*target* Fit der fs-transienten Spektren) Quantenausbeute liefert. Ein zweistufiger ET über den sehr kurzlebigen CT-Zustand TAA-An^{•+}-PDI^{•-} kann dabei angenommen werden. Der besetzte CSS rekombiniert ausschließlich über seine Singulett-Multiplizität und weist ein biexponentielles Abklingen mit $\tau_1 = 17 \text{ ns}$ ($A_1 = 0.41$) und $\tau_2 = 104 \text{ ns}$ ($A_2 = 0.59$) auf.

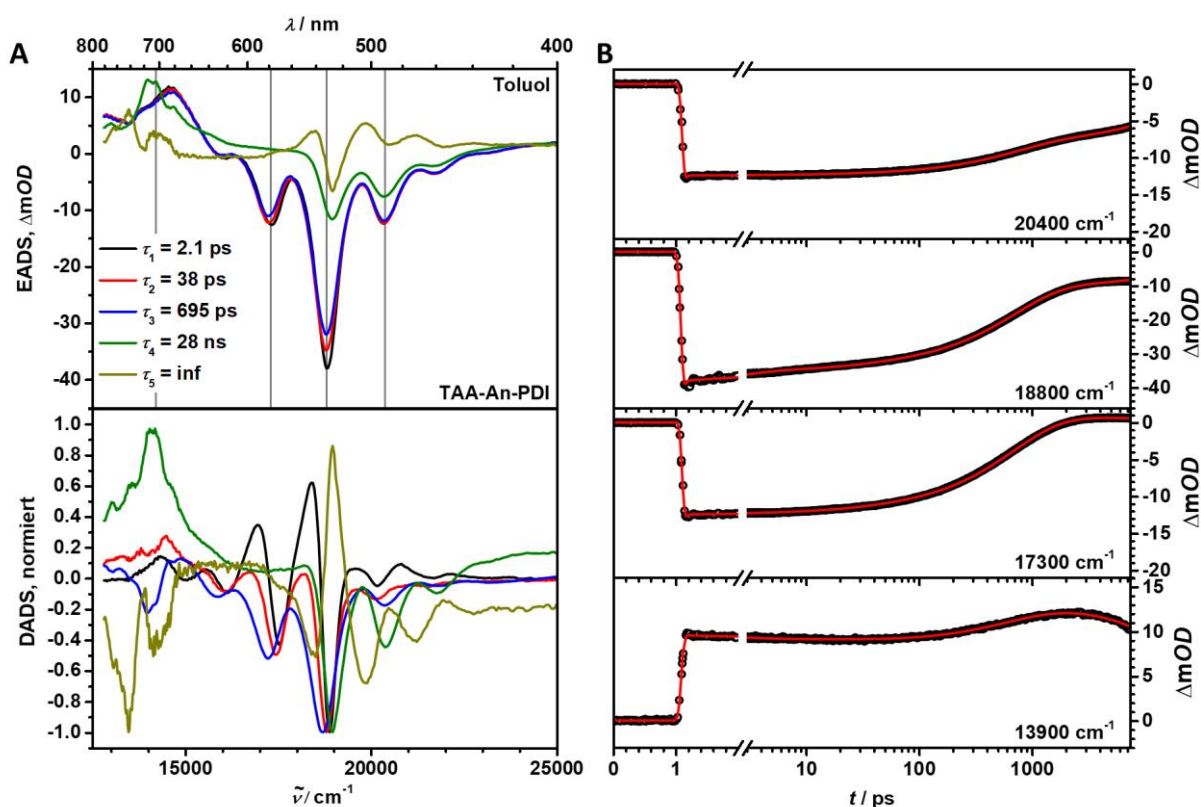


Abbildung 148: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade **TAA-An-PDI** in Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die Auswertung der Ultrakurzzeit-Spektren der Dyade in Toluol ist in **Abbildung 148** gegeben. Wie in dem vorhergehenden Beispiel können die ersten drei EADS ($\tau_1 = 2.1$ ps, $\tau_2 = 38$ ps und $\tau_3 = 695$ ps) eindeutig den heißen und kalten S_1 -Zuständen zugeordnet werden. Das folgende EADS mit $\tau_4 = 28$ ns kann aufgrund der bekannten ESA mit Doppelmaximum um 14100 cm^{-1} und der vergleichsweise langen Lebenszeit bereits dem CSS zugewiesen werden. Ein Hinweis auf einen zweistufigen ET, wie in dem zuvor dargestellten Fall in PhCN, ergibt sich daher nicht. Ein möglicher CT-Zustand wird energetisch von Toluol nicht stabilisiert und liegt somit eindeutig weit oberhalb des S_1 . Das finale EADS mit $\tau_5 = inf$ verhält sich spiegelbildlich zu dem letzten DADS und zeigt deutliche Artefakte auf, da sich der letzte beobachtete Zustand aufgrund der langen Lebenszeit des vorhergehenden Zustands in dem gemessenen Zeitfenster nur zu einem kleinen Anteil aufbaut. Durch die ESA, die den GSB überlagert und die lange Lebenszeit kann die letzte Komponente dem 3PDI zugeordnet werden.

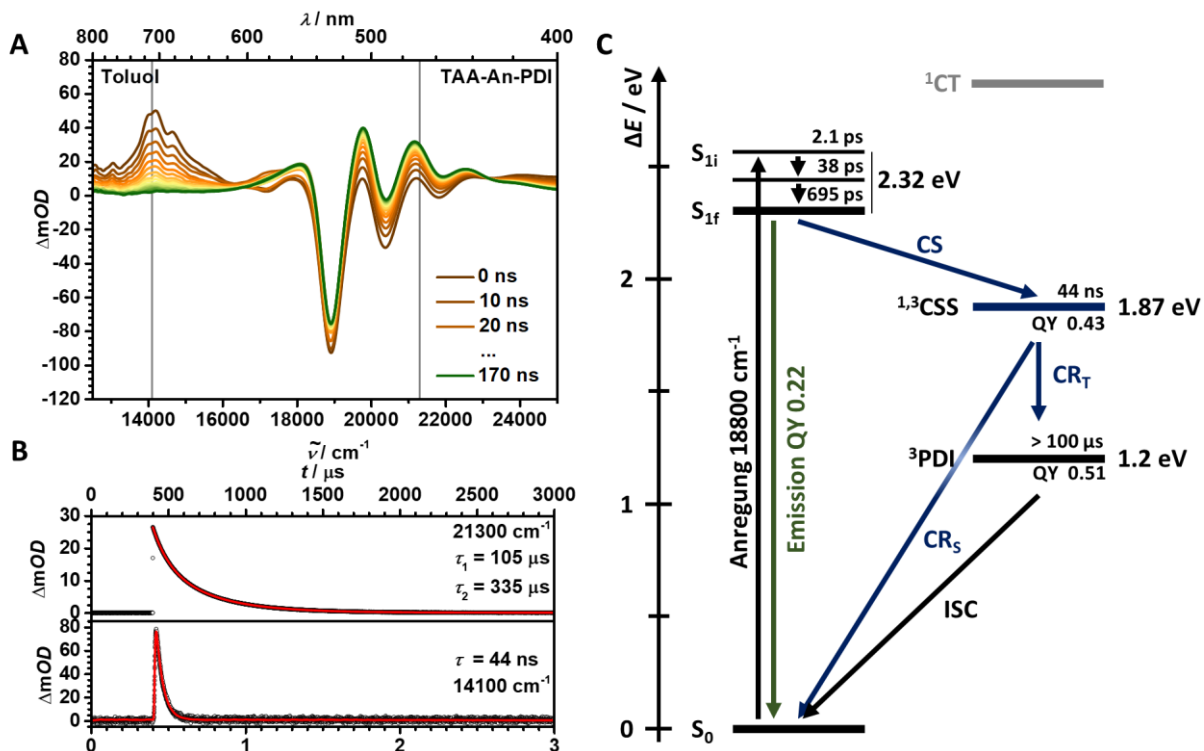


Abbildung 149: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-An-PDI** in Toluol bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Im dargestellten Zeitraum geht der besetzte 3PDI -Zustand nicht vollständig in den Grundzustand zurück. **B** Kinetische Spuren und Entfaltung mit der IRF bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). Es gilt die unterschiedlichen Zeitskalen zu beachten. **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Die zeitabhängigen Spektren auf der ns-Zeitskala sind in **Abbildung 149 A** und zwei zugehörige kinetische Spuren in **Abbildung 149 B** dargestellt. Frühe Spektren weisen wieder die ESA des CSS bei geringeren Energien und den GSB des PDI auf. Die bestimmte Lebenszeit des CSS mit 44 ns fällt höher als die 28 ns des vierten EADS der fs-transienten Absorptionsspektroskopie aus. Aufgrund des eingeschränkten Zeitfensters der Ultrakurzzeitspektroskopie und daraus folgenden geringen Genauigkeit der bestimmten langen Lebenszeiten wird der Wert von 44 ns als korrekt angenommen. Zu späteren Zeiten ist der CSS bereits vollständig rekombiniert und die bekannten Spektren des 3PDI sind zu erkennen.

Ein Zustandsdiagramm mit eingezeichneten photophysikalischen Prozessen ist in **Abbildung 149 C** gegeben. Durch Anregung des Akzeptors bei 18800 cm^{-1} wird zunächst ein *heißer* S_1 besetzt, der in Folge in den finalen S_1 relaxiert. Es folgt die Emission eines Photons mit einer Quantenausbeute von 22 % oder die CS, wobei der gewünschte CSS mit einer Ausbeute von ca. 43 % (Aktinometrie) bis 64 % (*target* Fit) besetzt wird. Da in der Referenz **An-PDI** (Toluol) keine ausgeprägte Ausbildung des 3PDI beobachtet werden konnte, kann auch in der vollständigen Dyade von einem ineffizienten ISC ausgegangen werden. Der gebildete CSS rekombiniert daher hauptsächlich über den Triplett-Pfad, wodurch der 3PDI in hoher Ausbeute (ca. 51 %) besetzt wird.

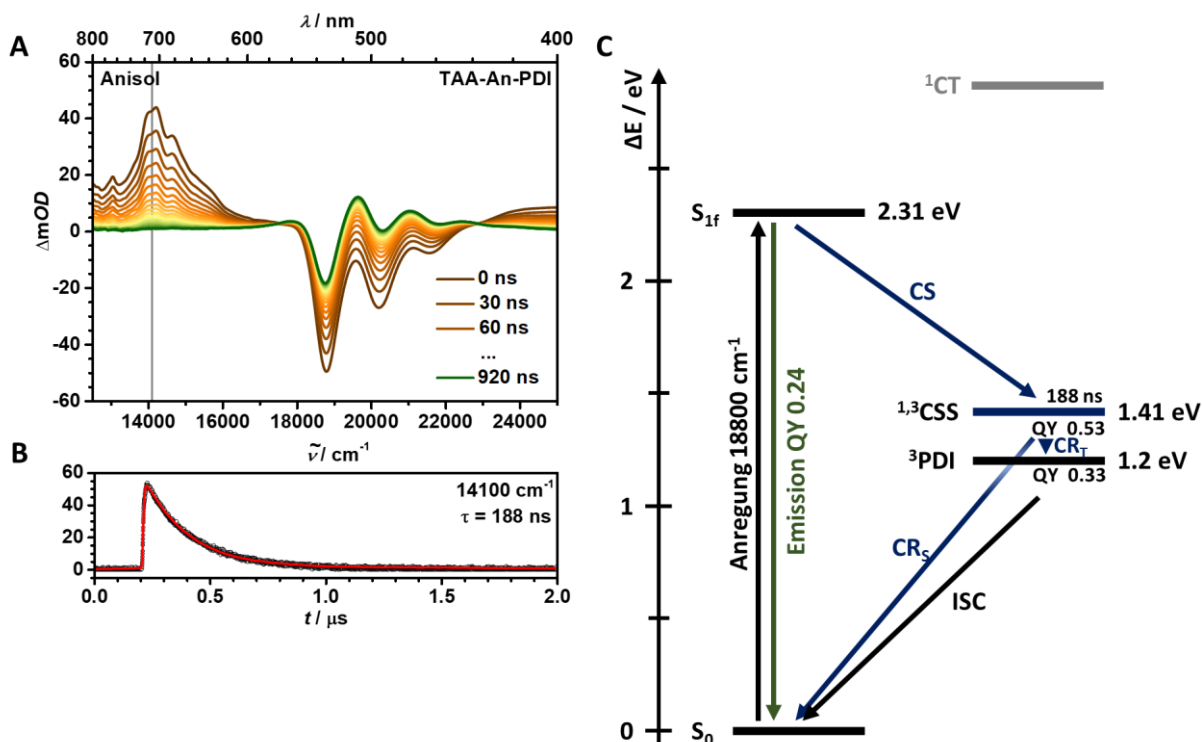


Abbildung 150: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA-An-PDI** in Anisol bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Im dargestellten Zeitraum geht der besetzte ^3PDI -Zustand nicht vollständig in den Grundzustand zurück. **B** Kinetische Spur und Entfaltung mit der IRF bei 14100 cm^{-1} (graue Linie in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse. Die kurzlebigen Zustände wurden nicht weitergehend untersucht und sind daher nicht eingezeichnet.

In den folgenden Kapiteln wird die Spinchemie der Dyade **TAA-An-PDI** ebenfalls in Anisol betrachtet, sodass die grundlegenden Eigenschaften des CSS in Anisol kurz beschrieben werden. Aus den ns-transienten Absorptionsspektren in **Abbildung 150** kann auf die Lebenszeit des CSS mit 188 ns und die Rekombination des ^3CSS in den ^3PDI geschlossen werden. Durch den Vergleich der Quantenausbeuten des CSS mit ca. 53 % (Aktinometrie) und des ^3PDI mit 33 % muss ebenso von einer effizienten Rekombination des ^1CSS in den S_0 ausgegangen werden, wie bereits durch die Betrachtung der *Marcus*-Regionen (**Kapitel 5.3.1**) vorhergesagt wurde.

Tabelle 32: Eigenschaften der langlebigen transienten Zustände: Quantenausbeute und Lebenszeiten des CSS und Quantenausbeuten des ^3PDI der rotationsuneingeschränkten Referenz und Dyade in Toluol, Anisol und PhCN.

Verbindung	Lösungsmittel	QY CSS		Lebenszeit CSS $\tau_{\text{css}} / \text{ns (A)}$	QY ^3PDI
		Aktinometrie	SADS		
An-PDI	Toluol	-	-	-	0.02
	PhCN	-	-	-	0.18
TAA-An-PDI	Toluol	0.43	0.61	44	0.51
	Anisol	0.53	n.b. ^a	188	0.33
	PhCN	0.36	0.54	17 (0.41), 104 (0.59)	-

^anicht bestimmt.

TAA-An-PDI (cis)

Auch in der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** wird ein langlebiger CSS besetzt, der in Toluol zumindest teilweise in den 3 PDI und in PhCN ausschließlich über den Singulett rekombiniert. Mit einer Lebenszeit von 33 ns in Toluol rekombiniert der CSS der *cis*-stelligen Dyade etwas schneller im Gegensatz zu der bereits besprochenen Dyade **TAA-An-PDI**. Auf der anderen Seite erhöht sich die Lebenszeit im Vergleich beider Dyaden in PhCN auf 227 ns in **TAA-An-PDI (cis)**. Da in beiden Dyaden die identischen Bausteine mit nur geringen Unterschieden in den *through bond* Abständen eingesetzt werden und sich somit keine Unterschiede in den Zustandsenergien ergeben, wurden annähernd identische Aktivierungsbarrieren des ET und somit Lebenszeiten des CSS durch die vereinfachte Betrachtung der Marcus-Regionen in **Kapitel 5.3.1** vorhergesagt.

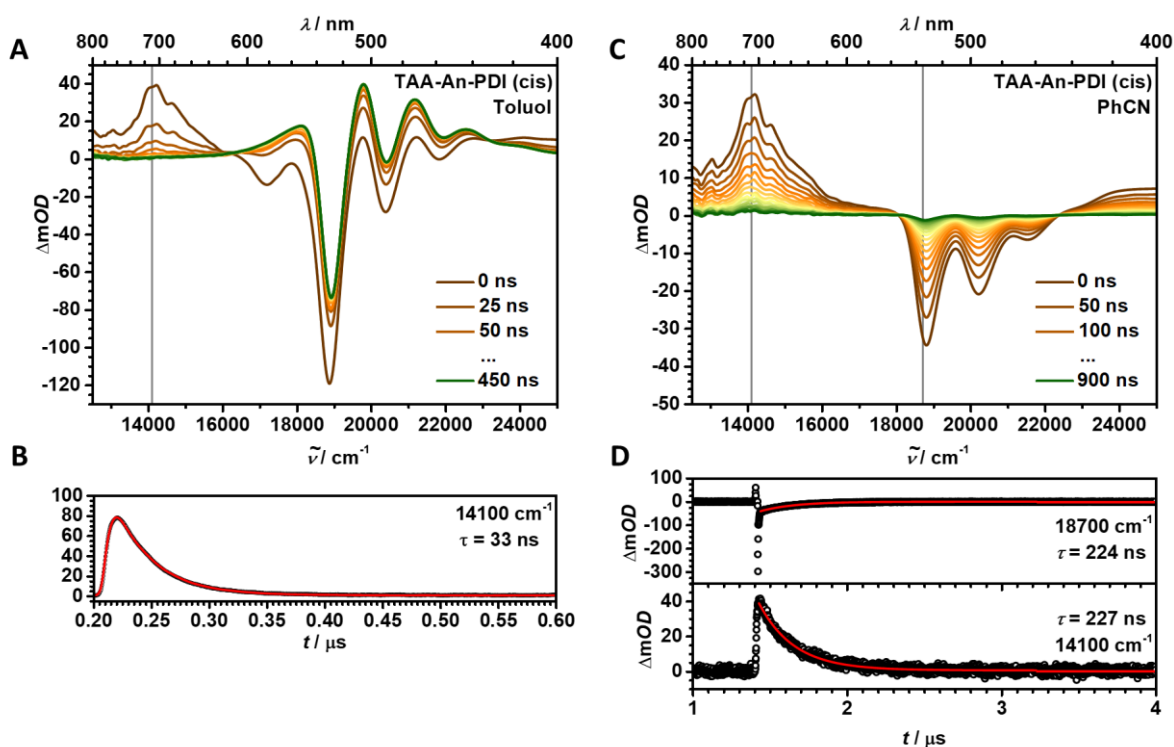


Abbildung 151: ns-Transiente Absorption der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** in Toluol und **C** in PhCN. **B** Kinetisch Spur und Entfaltung mit der IRF bei 14100 cm^{-1} (graue Linie in A). **D** Kinetische Spuren und Tailfits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in C).

TAA'Me₂-An-Me₂'PDI

Zuletzt wird kurz auf die photophysikalischen Prozesse der rotationseingeschränkten Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** eingegangen, wobei die beobachteten Zustände mit denen der Dyade **TAA-An-PDI**

übereinstimmen. Eine Erklärung der einzelnen Spektren kann daher den vorherigen Fällen entnommen werden.

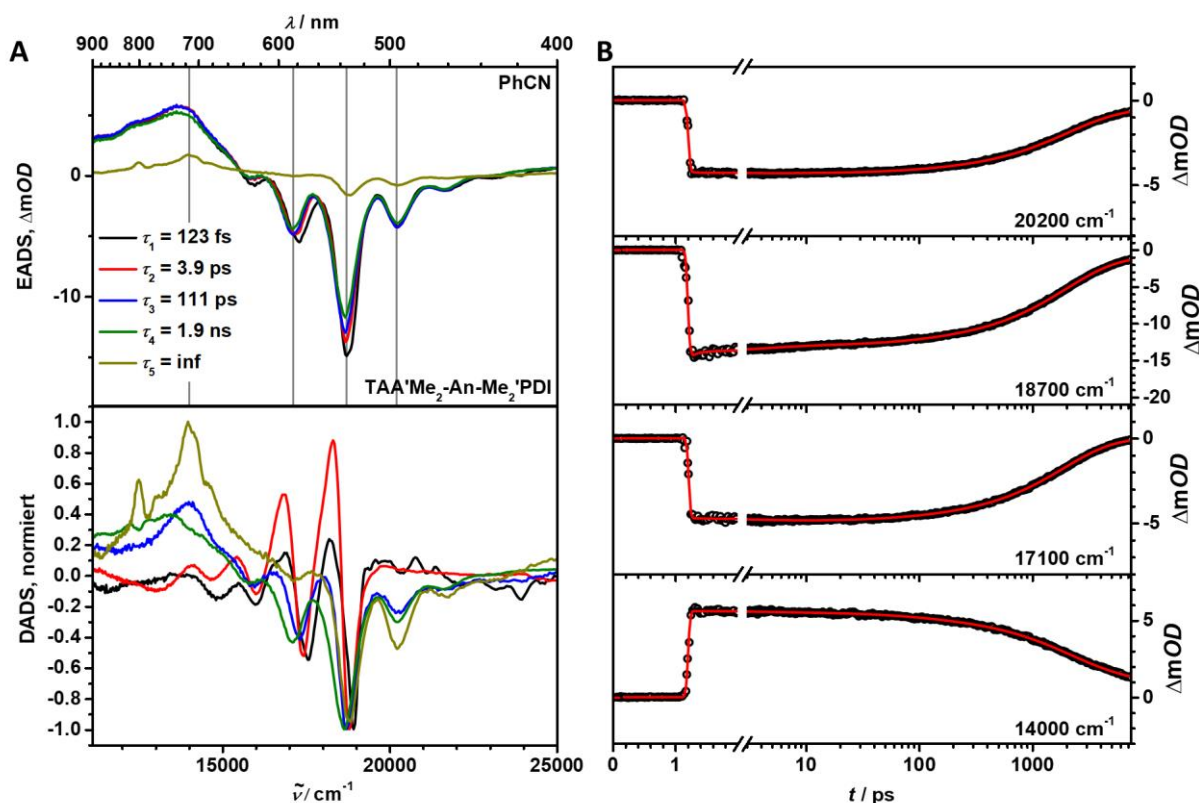


Abbildung 152: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in PhCN nach Anregung bei 18800 cm⁻¹: **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die ersten vier EADS der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in PhCN entsprechen dem heißen und kalten S₁ Zustand mit $\tau_1 = 123$ fs, $\tau_2 = 3.9$ ps, $\tau_3 = 111$ ps und $\tau_4 = 1.9$ ns. Das finale EADS ($\tau_5 = \text{inf}$) kann dem CSS zugeordnet werden. Aufgrund der langen Lebenszeit des vorausgehenden Zustands und der geringen Intensität der ESA und GSB des fünften EADS kann auf eine ineffiziente CS und folglich niedrige Quantenausbeuten des CSS geschlossen werden. Ein Hinweis auf eine stufenweise Ladungstrennung über einen CT-Zustand ergibt sich nicht.

Die Auswertung der ns-transienten Absorptionsspektroskopie (**Abbildung 153 A und B**) liefert eine Lebenszeit von 514 ns und eine Quantenausbeute des CSS von gerade einmal 16 %. Die Zusammenfassung aller Prozesse in einem Zustandsdiagramm ist in **Abbildung 153 C** gegeben. Der angeregte S₁ besitzt eine vergleichsweise lange Lebenszeit und fluoresziert daher mit einer Quantenausbeute von 73 %, wodurch die Ausbeute des erwünschten CSS gering ausfällt. Die Rekombination des CSS erfolgt ausschließlich in den Singulett-Grundzustand, sodass kein ³PDI besetzt wird.

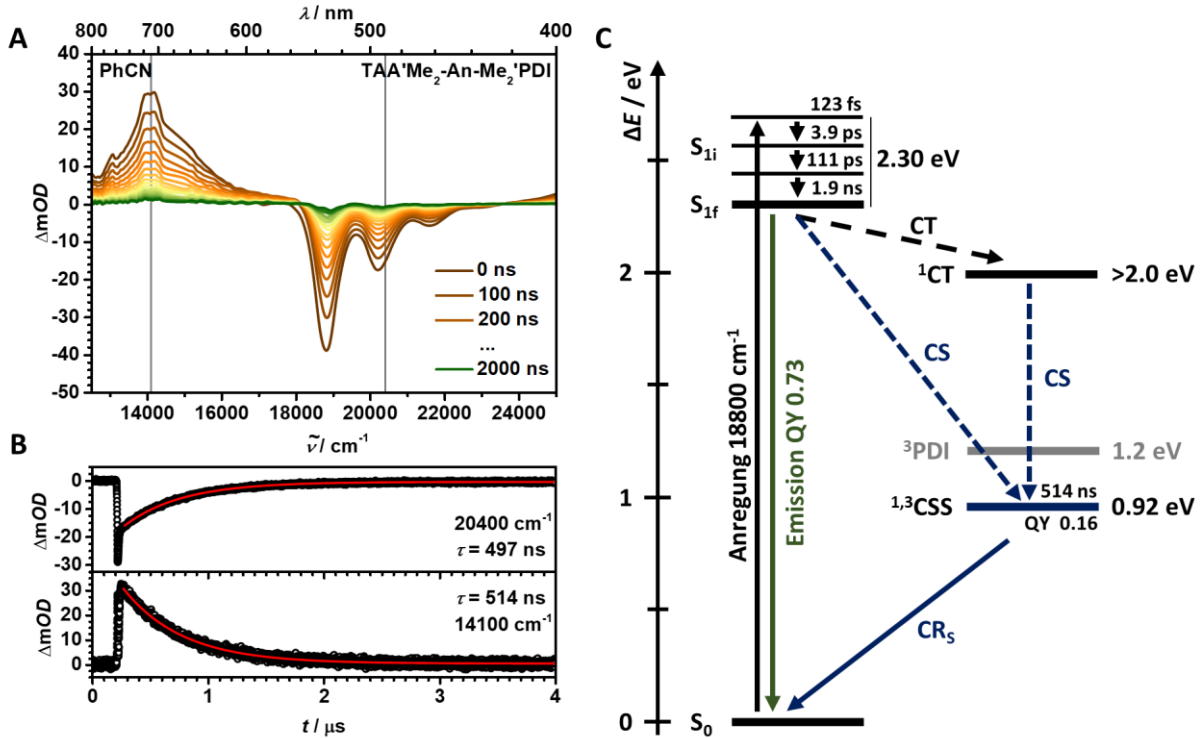


Abbildung 153: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade TAA'Me₂-An-Me₂'PDI in PhCN bei 18800 cm⁻¹: **A** ns-Transiente Absorptionsspektren der Dyade TAA'Me₂-An-Me₂'PDI. **B** Kinetische Spuren und Entfaltung mit der IRF bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

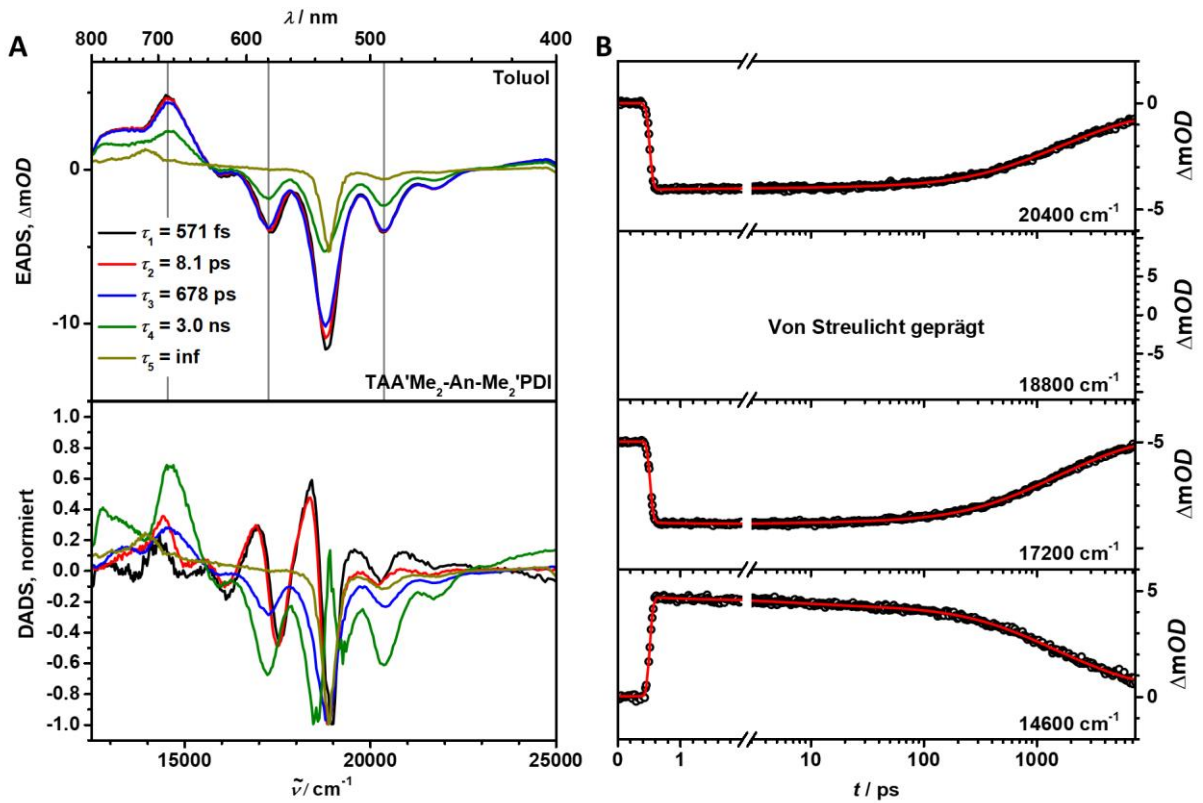


Abbildung 154: Chirp-korrigierte fs-transiente Absorptionsmessungen der Dyade TAA'Me₂-An-Me₂'PDI in Toluol nach Anregung bei 18800 cm⁻¹: **A** Evolution associated difference spectra (EADS) und decay associated difference spectra (DADS) erhalten aus dem globalen Fit der zeitaufgelösten transienten Spektren. **B** Kinetische Spuren und Fits bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A).

Die ultraschnellen Prozesse der rotationsgehinderten Dyade in Toluol sind in **Abbildung 154** dargestellt. Die ersten drei EADS ($\tau_1 = 571$ fs, $\tau_2 = 8.1$ ps und $\tau_3 = 678$ ps) können wieder eindeutig dem heißen S_1 zugeordnet werden. Mit $\tau_4 = 3.0$ ns besitzt der finale S_1 ebenfalls eine lange Lebenszeit, die in der Größenordnung der Fluoreszenz liegt. Eine effiziente Ladungstrennung ist daher nicht zu erwarten. Entsprechend sind die Banden des letzten EADS ($\tau_5 = \text{inf}$) wenig intensiv und von Streulicht überlagert. Aufgrund der ESA bei 14100 cm^{-1} kann das fünfte EADS dennoch auf die Besetzung des CSS zurückgeführt werden.

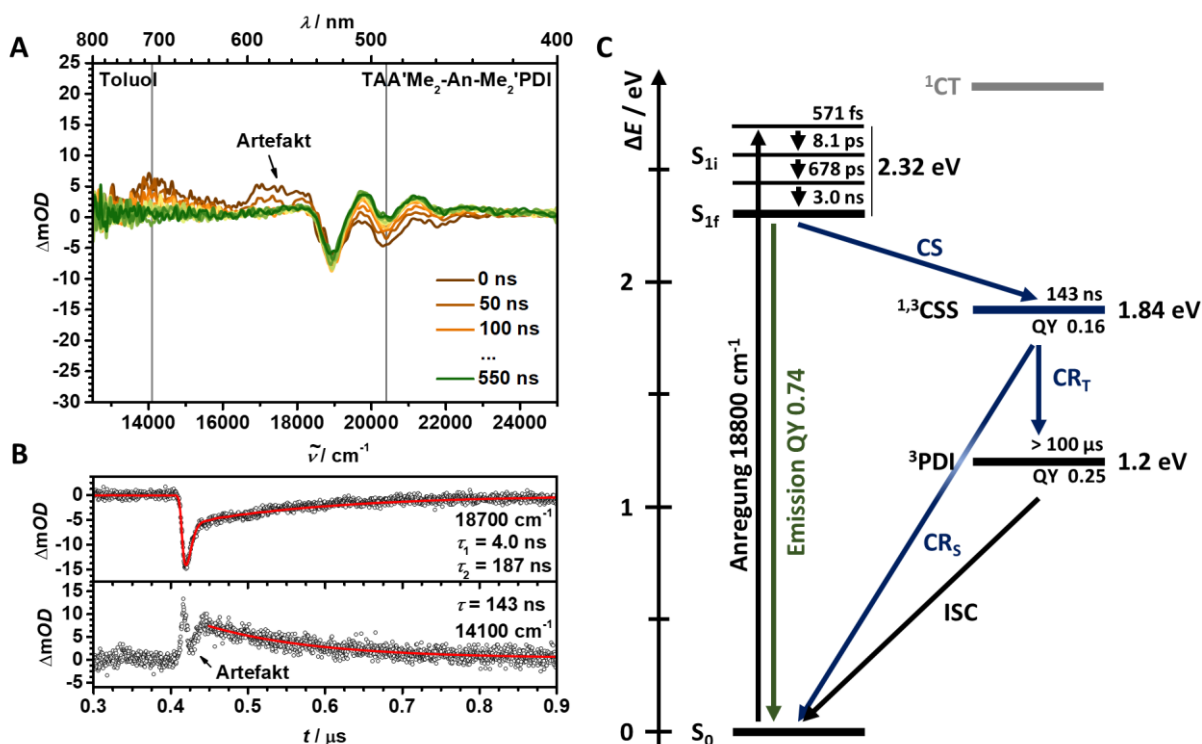


Abbildung 155: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in Toluol bei 18800 cm^{-1} : **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Im dargestellten Zeitraum geht der besetzte ^3PDI -Zustand nicht vollständig in den Grundzustand zurück. Aufgrund der sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeuten funktioniert die angewandte Emissionskorrektur nicht fehlerfrei und ein Messartefakt im Bereich der Fluoreszenz zwischen 16000 und 18000 cm^{-1} ist zu beobachten. **B** Kinetische Spuren und Entfaltung mit der IRF bei ausgewählten Wellenlängen (graue Linien in A). Die inkorrekte Fluoreszenzkorrektur zeigt sich als negativer Peak in der unteren Spur. **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse.

Die ns-transienten Absorptionsspektren (**Abbildung 155**) zu frühen Zeiten können trotz des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis dem CSS mit einer Lebenszeit von 143 ns zugeordnet werden, die Spektren zu späten Zeiten dem ^3PDI . Aufgrund der ineffizienten Ladungstrennung ergibt sich lediglich eine QY des CSS von ca. 0.16 bis 0.19 und eine hohe Quantenausbeute der Emission von 0.74 . Die Ausbeute des ^3PDI wurde auf ungefähr 25% abgeschätzt und liegt somit über der des CSS. Dennoch weist die Entwicklung des GSB, die lange Lebenszeit des S_1 und der Vergleich mit der Referenz **An-PDI** daraufhin, dass der ^3PDI ausschließlich als Rekombinationsprodukt und nicht durch ISC aus dem S_1 gebildet wird.

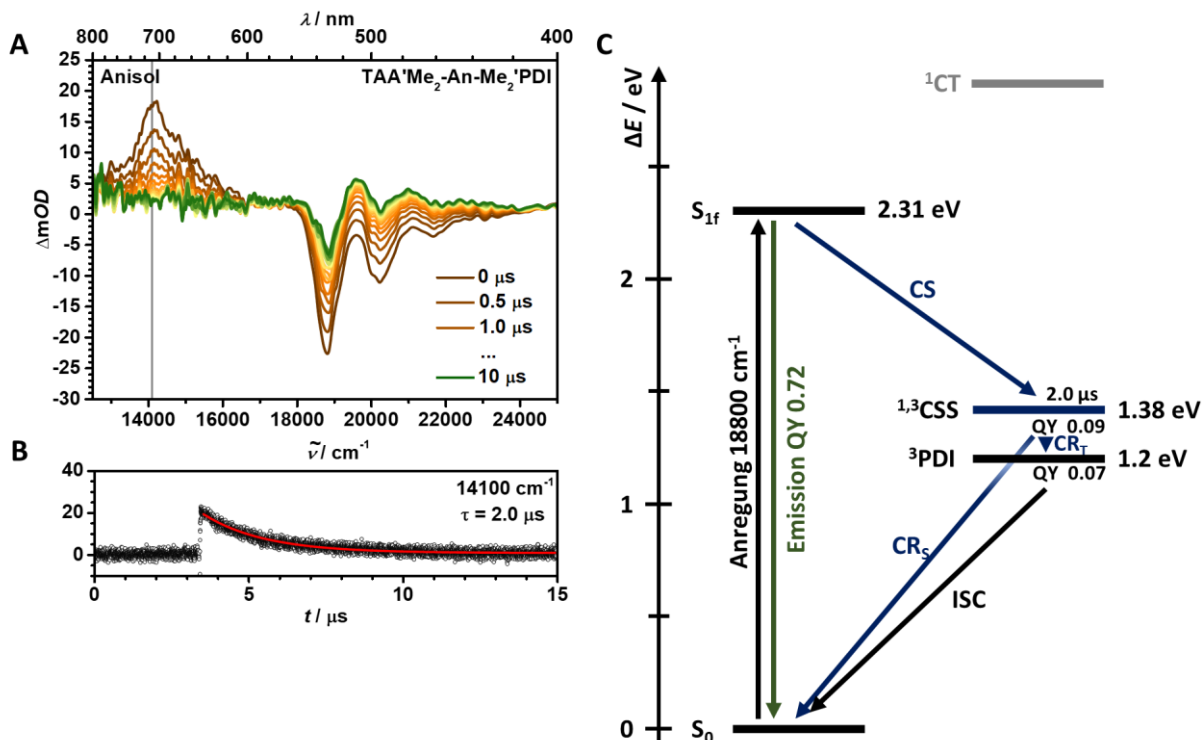


Abbildung 156: Photophysikalische Prozesse nach Anregung der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in Anisol bei 18800 cm⁻¹: **A** ns-Transiente Absorptionsspektren. Im dargestellten Zeitraum geht der besetzte ³PDI-Zustand nicht vollständig in den Grundzustand zurück. **B** Kinetische Spur und Tailfit bei 14100 cm⁻¹ (graue Linie in A). **C** Energieschema der photophysikalischen Prozesse. Die kurzlebigen Zustände wurden nicht weitergehend untersucht und sind daher nicht eingezeichnet.

Auch in Anisol (**Abbildung 156**) kann die Ausbildung eines CSS mit einer langen Lebenszeit von 2 μs beobachtet werden, der zumindest teilweise in den ³PDI rekombiniert. Einer abgeschätzten Quantenausbeute des CSS von ca. 9 % steht die geringere QY des ³PDI von 7 % gegenüber.

Tabelle 33: Eigenschaften der langlebigen transienten Zustände: Quantenausbeute und Lebenszeiten des CSS und Quantenausbeuten des ³PDI der rotationseingeschränkten Referenz und Dyade in Toluol, Anisol und PhCN.

		QY CSS		Lebenszeit CSS	QY
		Aktinometrie	SADS	τ _{CSS} / ns	³ PDI
An-Me₂'PDI	Toluol	-	-	-	< 0.01
	PhCN	-	-	-	0.02
TAA'Me₂-An-Me₂'PDI	Toluol	0.16	0.15 ^a	143	0.25
	Anisol	0.09	n.b. ^b	2.0 μs	0.07
	PhCN	0.16	0.19	514	-

^aKeine vollständig abgeschlossene Besetzung im untersuchten Zeitfenster. ^bnicht bestimmt.

5.3.3 Diskussion und Zusammenfassung

In den Dyaden **TAA-An-PDI**, **TAA-An-PDI (cis)** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** konnte in allen untersuchten Lösungsmitteln die Ausbildung eines CSS nachgewiesen werden, deren Eckdaten in **Tabelle 34**

zusammengefasst sind. Die grundlegenden photophysikalischen Prozesse aller drei Dyaden sind annähernd identisch, unterscheiden sich jedoch je nach Lösungsmittelpolarität.

In PhCN ist eine Ladungstrennung über einen zweistufigen ET nicht auszuschließen, obwohl ein möglicher CT-Zustand aufgrund dessen kurzer Lebenszeit nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Der CSS wird in seiner Singulett-Multiplizität geboren und rekombiniert ebenfalls ausschließlich über den Singulett.

In Toluol ist die energetische Lage des CSS und CT deutlich erhöht, sodass eine CS über einen CT-Zustand als Zwischenstufe nicht möglich ist. Dennoch wurden im Vergleich mit den polaren Lösungsmitteln zumindest ähnliche oder sogar größere Quantenausbeuten des CSS beobachtet. Die Ausbildung des ³PDI-Rekombinationsproduktes und die Betrachtung der *Marcus*-Regionen lässt auf eine dominierende und sehr effiziente Triplett-Rekombination schließen. Die beobachteten Lebenszeiten des CSS fallen daher in unpolaren Lösungsmitteln gering aus.

Das semi-polare Anisol stellt einen gemischten Fall dar, in dem keiner der beiden möglichen Rekombinationspfade den anderen klar dominiert. Da sowohl die CR_S als auch die CR_T vergleichsweise langsam ablaufen ist die Lebenszeit des CSS in Anisol deutlich länger als in Toluol oder PhCN.

Diese Ergebnisse sind mit denen der Dyade **TAA-OMe-PDI** aus **Kapitel 3.3** vergleichbar. Von Interesse sind die Unterschiede in den Lebenszeiten der CS und CR und den daraus folgenden Quantenausbeuten des CSS und ³PDI, die sich im Vergleich der drei hier betrachteten Dyaden ergeben. Da in allen Fällen dieselben Elektronen-Donoren, -Akzeptoren und Brücken verwendet wurden und die *through bond* Abstände der einzelnen Bausteine fast identisch bleiben, konnte durch die alleinige Betrachtung der Zustandsenergien kein Unterschied vorhergesagt werden. Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Kinetiken der CS und CR beeinflusst, ist die elektronische Kopplung der einzelnen Bausteine (siehe auch **Kapitel 1.2**), die in der vereinfachten Betrachtung der *Marcus*-Regionen in **Kapitel 5.3.1** bisher keine Beachtung gefunden hat.^[247] Bisher wurde davon ausgegangen, dass eine geringere Aktivierungsbarriere zu einem schnelleren ET führt, was im Vergleich mehrerer Dyaden mit ähnlichen elektronischen Kopplungen zulässig ist. Die Ratenkonstante des ET k_{ET} kann durch **Gleichung 25** ausgedrückt werden.^[62, 260]

$$k_{ET} = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (25)$$

$$\text{mit } \Delta G^\ddagger = (\lambda_{ges} + \Delta G)^2 / 4\lambda_{ges}$$

Sie hängt nicht nur von der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger ab, sondern auch von der kopplungsabhängigen Ratenkonstante k_0 , die im nicht adiabatischen Fall einer schwacher Kopplung durch **Gleichung 26** beschrieben wird.^[62, 260]

$$k_0 = \frac{2\pi^{3/2} V^2}{h(\lambda_{ges} k_B T)^{1/2}} \quad (26)$$

Die resultierende Ratenkonstante k_{ET} ist daher direkt proportional zu dem Quadrat der elektronischen Kopplung V .

Ein Vergleich der Lebenszeiten des S_1 unterstreicht die Annahme einer deutlich stärkeren elektronischen Kopplung in der rotationsuneingeschränkten Dyade **TAA-An-PDI** im Gegensatz zu **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI**. Mit $\tau = 546$ ps (PhCN) und 695 ps (Toluol) für **TAA-An-PDI** und $\tau = 1.9$ ns (PhCN) und 3.0 ns (Toluol) für **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** unterscheiden sich die Lebenszeiten des S_1 stark und auch die Quantenausbeuten des CSS fallen in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** deutlich geringer aus. Es gilt jedoch zu beachten, dass $k_{ET} \neq 1/\tau(S_1)$, da die Lebenszeit des S_1 im Fall der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** vor allem von der Rate der Emission bestimmt wird. Folglich muss ebenfalls die Effizienz der Ladungstrennung beachtet werden, sodass $k_{ET} = QY_{CSS}/\tau(S_1)$ gilt. Da die benötigten Parameter zur Berechnung der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger bereits in **Kapitel 5.3.1** gegeben sind⁷⁰, kann die elektronische Kopplung V_{CS} für **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in PhCN und Toluol nach **Gleichungen 25** und **26** abgeschätzt werden. Mit einem Wert von 0.23 meV in Tol und 0.28 meV in PhCN ergibt sich die elektronische Kopplung für **TAA-An-PDI** ungefähr dreimal größer als für **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** (0.07 meV in Tol, 0.10 meV in PhCN, **Tabelle 34**).

Tabelle 34: Zusammenfassung aller grundlegenden Eigenschaften der betrachteten Dyaden, die zu dem Verständnis der Spinchemie der entsprechenden RP notwendig sind: Energie der Laseranregung, elektronische Kopplung, Quantenausbeuten der Emission, des CSS und ³PDI, sowie die Lebenszeit des CSS.

		Anregung $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	V_{CS} /meV (cm^{-1})	ΔE (CSS) /eV	QY FI	QY CSS	Lebenszeit CSS $\tau_{CSS} / \text{ns (A)}$	QY ³ PDI
TAA-An-PDI	Toluol	18800	0.23 (1.9)	1.89	0.22	0.43	44	0.51
	Anisol	18800	n.b. ^a	1.43	0.24	0.53	188	0.33
	PhCN	18800	0.28 (2.3)	0.96	0.19	0.36	17 (0.41), 104 (0.59)	-
TAA-An-PDI (cis)	Toluol	18800		1.87			33	
	PhCN	18800		0.95			227	
TAA'Me₂- An-Me₂'PDI	Toluol	18800	0.07 (0.6)	1.84	0.74	0.16	143	0.25
	Ansiol	18800	n.b. ^a	1.38	0.72	0.09	2.0 μs	0.07
	PhCN	18800	0.10 (0.8)	0.91	0.73	0.16	514	-

^anicht bestimmt.

Andererseits kann aus den Lebenszeiten des CSS kein Wert für V errechnet werden, da sich diese Lebenszeit aus der Kombination mehrerer Prozesse – nämlich CR_S , CR_T und Spinevolution – ergibt. Dennoch kann auch der Vergleich der CSS Lebenszeiten eine Einschätzung der elektronischen Kopplungen V_{CR} liefern, da die grundlegende Spinchemie aller hier betrachteter Dyaden vergleichbar

⁷⁰ Da sowohl der S_0 - als auch der S_1 -Zustand unpolar sind, kann von einer näherungsweise identischen Reorganisationsernergie für CS und CR ausgegangen werden.

ist. So ist die Lebenszeit des CSS in **TAA-An-PDI** mit $\tau = 44$ ns (PhCN), 188 ns (Anisol) und 17 ns (0.41), 104 ns (0.59) (PhCN) in allen Lösungsmitteln deutlich geringer als in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** mit $\tau = 143$ ns (PhCN), 2.0 μ s (Anisol) und 514 ns (PhCN). Die dominierende Triplettrekombination in Toluol bleibt dabei in beiden Fällen erhalten, da sowohl CR_S als auch CR_T von der stärkeren elektronischen Kopplung in **TAA-An-PDI** profitieren.

Auf der anderen Seite ist eine Einordnung der elektronischen Kopplung in **TAA-An-PDI (cis)** schwieriger, da die Lebenszeit des CSS in Toluol mit $\tau = 33$ ns die kürzeste aller drei Dyaden ist, in PhCN mit $\tau = 227$ ns jedoch in der Mitte der erhaltenen Werte liegt. In **Kapitel 1.2.2** wurde bereits gezeigt, dass die relative Stellung der Donor- und Akzeptorbausteine an einem verbrückenden Benzolring einen signifikanten Einfluss auf deren elektronische Kopplung und somit auch k_{ET} haben. Eine *meta*-Stellung führt demnach zu einer destruktiven Interferenz.^[105-106, 108, 110-113] Die hier verwendete Brücke besteht allerdings aus zwei Methylen-verbrückten Benzolringen, sodass ein Einfluss auf V durch die relative Stellung zwar erwartet, dessen Auswirkung aber nur schwer vorhergesagt werden kann. Betrachten wir daher zunächst die unterschiedlichen Lebenszeiten des jeweiligen CSS in PhCN. Die mittlere Lebenszeit der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** lässt zunächst auf eine schwächere elektronische Kopplung des CSS mit dem S₀ im Vergleich zu der *trans*-Stellung schließen. Da eine Triplett-Rekombination nicht stattfindet, kann aus der Monoexponentialität der CSS-Rekombination in **TAA-An-PDI (cis)** auf eine Spinevolution geschlossen werden, die deutlich schneller als die Singulett-Rekombination abläuft. Es stellt sich daher ein quasi-stationärer Spinzustand ein. In **TAA-An-PDI** ist die CR_S im Vergleich zur Spinevolution jedoch so schnell, dass eine biexponentielle CR beobachtet wird.⁷¹ Die Unterschiede der CSS-Lebenszeit in PhCN kann so auf unterschiedlich CR_S-Ratenkonstanten zurückgeführt werden, da die Lebenszeit von 227 ns nicht durch eine effiziente Spinevolution erklärt werden kann. Die geringere Singulett-Rekombinationsratenkonstante k_S in **TAA-An-PDI (cis)** weist also tatsächlich auf eine schwächere elektronische Kopplung V hin.

Im Gegensatz dazu scheint die kurze Lebenszeit des CSS in **TAA-An-PDI** und **TAA-An-PDI (cis)** aufgrund der hohen ³PDI-Ausbeuten durch eine extrem schnelle CR_T dominiert zu sein. Die Auswertung der Dyade **TAA-OMe-PDI** (in **Kapitel 3.4**) zeigte eine besondere Abhängigkeit der Lebenszeit von der Spinevolution, wobei die Größe der Ratenkonstante k_T nur als unteres Minimum bestimmt werden konnte, da sie die Rate der Spinevolution deutlich überstieg.⁷² Sollte ein ähnlicher Fall hier vorliegen, so würden geringere Ratenkonstanten der Rekombination k_S und k_T kaum einen Einfluss auf die Lebenszeit des CSS haben und die verkürzte Lebenszeit müsste durch eine gesteigerte Spininterkonversion erklärt werden.

⁷¹ Die Biexponentialität ergibt sich durch einen Anteil des CSS der direkt in den S₀ rekombiniert und einen Anteil der in dem ³CSS „festhängt“. Ist die Spinevolution jedoch deutlich schneller als die Rekombination stellt sich zu jeder Zeit dasselbe ¹CSS : ³CSS Verhältnis ein, sodass in Summe ein monoexponentieller Zerfall beobachtet wird.

⁷² k_S war dabei so gering, dass es keinen ausgeprägten Einfluss spielte.

In Summe kann daher von einer geringeren elektronischen Kopplung und somit einer destruktiven Interferenz der *cis*-Stellung ausgegangen werden, da der Rekombinationsraten-bestimmende Schritt in Toluol in **TAA'-Me₂-An-Me₂'PDI** der Rekombinationsratenkonstante k_s und in **TAA-OMe-PDI** der Spinevolutionsrate zugeschrieben werden kann.

5.4 Spinchemie

In dem vorangegangenen Kapitel wurde bereits die Lebenszeit des CSS der beiden Dyaden in Toluol, Anisol und PhCN ohne den Einfluss eines externen Magnetfelds untersucht. Während in PhCN ausschließlich die Rekombination des ¹CSS möglich ist, steht in Anisol und Toluol ebenso der Rekombinationsweg über die Triplets offen. Eine hohe Ratenkonstante k_S oder k_T führt jedoch nur dann zu einer schnellen CR, wenn der CSS bereits in der benötigten Multiplizität vorliegt oder schnell durch Spininterkonversion in diese umgewandelt werden kann.

Die Magnetfeldabhängigkeit der Spinevolution ist bereits in **Kapitel 1.1** ausführlich beschrieben und ist bestens geeignet, um die Details und die zugrundeliegenden Mechanismen des Spinflips zu untersuchen. Im folgenden Kapitel soll daher der beobachtete MFE in den rotationsuneingeschränkten Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA-An-PDI (cis)** sowie der rotationsgehinderten Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in Toluol phänomenologisch vorgestellt werden. Durch eine klassische Simulation der Spinevolutionsraten soll anschließend ein detaillierter Einblick in die Spinchemie gewonnen werden. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird eine solche Auswertung für PhCN und Anisol wiederholt. Im letzten Teil wird eine neuartige Messmethode zum experimentellen Nachweis der zeitabhängigen Spinmultiplizitäten vorgestellt.

5.4.1 Magnetfeldeffekt in Toluol

Eine Beschreibung der experimentellen Durchführung und Datenbearbeitung ist in **Kapitel 3.4.1** und **7.2.8** gegeben. Bevor eine Auswertung des MFE in der rotationseingeschränkten Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** erfolgen konnte, mussten alle gemessenen Abklingkurven auf einen Zeitpunkt $t = 0$ rückextrapoliert werden. Da die Quantenausbeuten der Ladungstrennung im niedrigen zweistelligen Bereich und Fluoreszenzquantenausbeuten über 70 % liegen, konnte keine korrekte Fluoreszenzkorrektur im Falle der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** durch das experimentelle Setup gewährleistet werden, sodass frühe Zeiten (bis $t \approx 30$ ns) von dem Fluoreszenzsignal überlagert sind. Die im folgenden dargestellten Abklingkurven des CSS sind daher um die ersten 30 ns gekürzt. Für die klassische Simulation der Kurven wurden rückextrapolierte Daten verwendet. Ein Beispiel der nötigen Reextrapolation kann in **Abbildung A13** gefunden werden. Aus dem Grund der niedrigen CSS-Ausbeuten weisen weiterhin alle gemessenen Abklingkurven ein schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis auf.

TAA-An-PDI/Toluol

In **Abbildung 157 A** sind einige Abklingkurven des CSS dargestellt, die den MFE bei ausgewählten Magnetfeldern veranschaulichen. Außerdem ist das CSS-Populationsspektrum über den gesamten Magnetfeldbereich in **Abbildung 157 B** gezeigt.

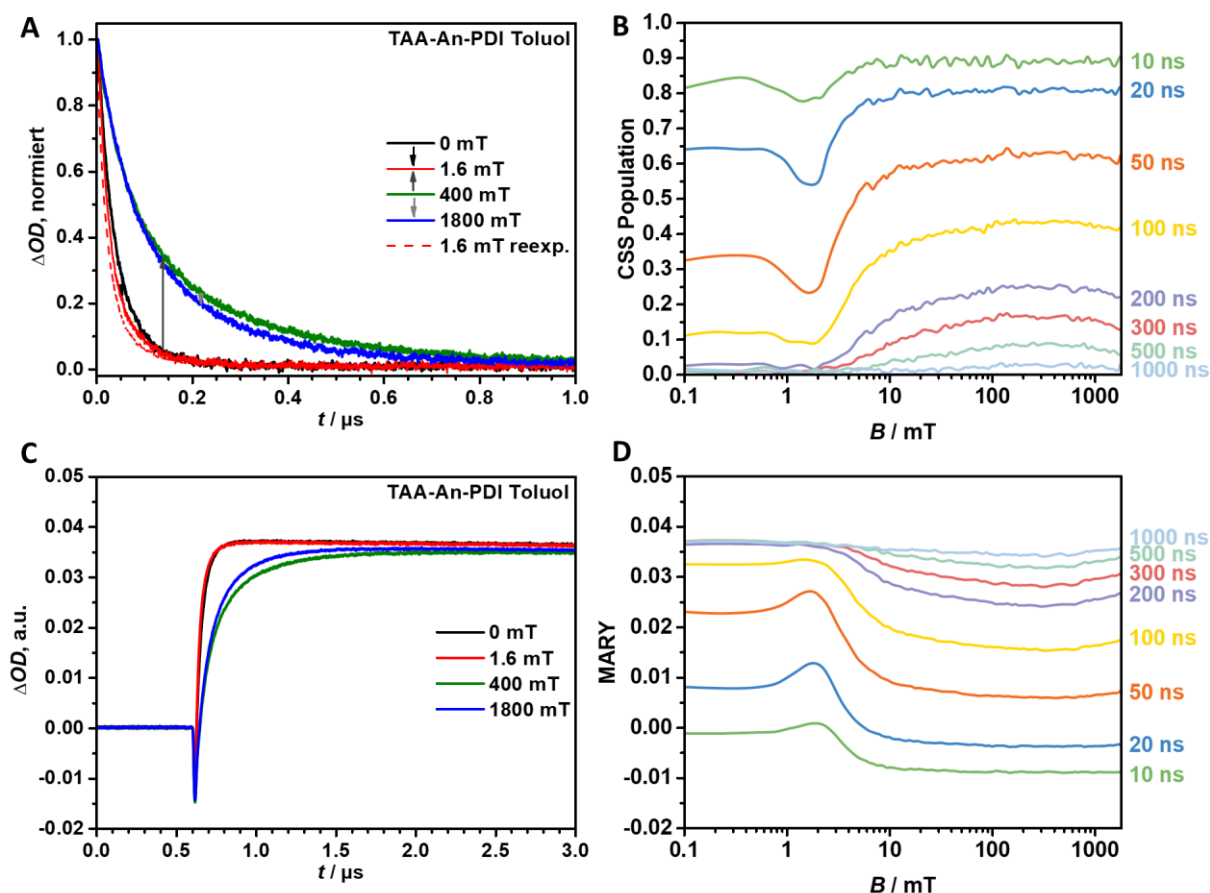


Abbildung 157: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS und das Anklingen des Triplettrekombinationsprodukts in **TAA-An-PDI/Toluol** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 1.6, 400$ und 1800 mT , beobachtet bei 14100 cm^{-1} . Im niedrigen Feldbereich müssen die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden. **B** Experimentelle, geglättete magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500$ und 1000 ns . **C** Anklingskurven des ^3PDI beobachtet bei 21300 cm^{-1} . **D** Experimentelles, geglättetes MARY-Spektrum.

Die Lebenszeit des CSS nimmt zunächst von 0 mT bis zu dem Resonanzfeld von $2J \approx 1.5\text{ mT}$ ab, wobei der Resonanzeffekt nur schwach ausgeprägt ist. Mit steigendem äußerem Magnetfeld nimmt die Lebenszeit des CSS wieder zu, bis ein Maximum bei ca. 400 mT erreicht wird. Anschließend kommt es zu einer Inversion des MFE. In **Abbildung 157 C** und **D** ist weiterhin die analoge Auswertung des ^3PDI -Anklangs dargestellt, wobei sich der MFE lediglich auf die Geschwindigkeit mit der sich das Tripletprodukt ausbildet auswirkt. Die abschließende Amplitude der Anklingskurven bei späten Zeiten, nachdem der CSS bereits vollständig rekombiniert ist, ist nur geringfügig magnetfeldabhängig. D.h. die Quantenausbeute des ^3PDI ergibt sich unabhängig vom äußeren Magnetfeld. Da der CSS initial in

seinem Singulett besetzt wird (Fehlen eines SOC-Effekts) würde eine effiziente Singulett-Rekombination eine magnetfeldabhängige S₀-Ausbeute produzieren. D.h. in höheren Feldern ist die Spininterkonversion verlangsamt, wodurch ein größerer Anteil des CSS in seinem Singulett-Subzustand vorliegt und eine höhere CR_s erzielt wird. Entsprechend wäre die ³PDI-Ausbeute im Hochfeld verringert. Da dies nicht (oder nur minimal) beobachtet werden kann, muss k_s vernachlässigbar gering ausfallen. Die in **Kapitel 5.3.2** bestimmten quantitativen Ausbeuten des ³PDI aus dem CSS unterstreichen diesen Befund.

Im Verlauf der Abkling- und Anklingkurven ergibt sich optisch ein einheitliches Bild ohne Schnittpunkte der einzelnen Kurven über den gesamten Magnetfeldbereich. Entsprechend ergibt sich durch den direkten Fit der Lebenszeiten bei jedem Feld ein durchgehend biexponentieller Zerfall, wie in **Abbildung 158** dargestellt. Einzig die Abklingkurven der Felder unterhalb 0.6 mT können akzeptabel durch einen monoexponentiellen Verlauf beschrieben werden, wie es in **Kapitel 5.3.2** für das Nullfeld angewandt wurde. Um ein zusammenhängendes, schlüssiges Bild zu erhalten, sind hier jedoch die biexponentiellen Fits dargestellt (ein Vergleich beider Fits ist **Abbildung A14** zu entnehmen).

Die erhaltenen effektiven Ratenkonstanten können in vier Bereiche aufgeteilt werden: i) Bei Nullfeld ist keine Unterscheidung der Triplet-CSS möglich. Die Spininterkonversion $S \leftrightarrow T$ ist aufgrund der geringen Austauschwechselwirkung $2J$ in der Theorie vorrangig kohärent (vgl. **Kapitel 1.1.3**). Der Tripletzustand wird daher effizient besetzt und rekombiniert schnell. Beide zugewiesenen Ratenkonstanten sind mit $k_a = 3.0e7$ und $k_b = 1.4e7 \text{ s}^{-1}$ hoch, wobei der größeren effektiven Konstante eine deutlich höhere Amplitude A_a zugeordnet werden kann. ii) Im Bereich kleiner Felder bis ca. 3 mT spaltet der Triplet auf, jedoch bleiben alle Interkonversionen vorrangig kohärent. Bei 1.6 mT kommt es zur Resonanz der $S \leftrightarrow T_{\pm}$ -Zustände, die sich im Anstieg der großen Ratenkonstante (schwarz, **Abbildung 158**) zeigt. Die Amplituden nähern sich in diesem Feldbereich A_a = 0.55 und A_b = 0.45 an und bleiben auch bei höheren Feldern konstant. iii) Im anschließenden Feldbereich bis ca. 400 mT wird die Spininterkonversion zu den T₊- und T₋-Zuständen zunehmend inkohärent. Die kleinere Ratenkonstante (rot) sinkt in diesem Bereich von 1.4e7 auf 3.5e6 s⁻¹ ab. Die größere Ratenkonstante k_a bleibt ab 6 mT konstant bei ca. 1.6e7 s⁻¹. iv) Im Hochfeldbereich steigt die kleinere Ratenkonstante k_b wieder an.

Trotz einer intensiven Suche konnten keine passenden Spinevolutions-Parameter für eine klassische Simulation gefunden werden. Für **TAA-OMe-PDI** in Toluol wurde bereits in **Kapitel 3.4.2** festgestellt, dass keine korrekte Beschreibung des biexponentiellen Verlaufs der Abklingkurven im klassischen Ratenansatz erzielt werden konnte. Dasselbe Problem wurde auch hier beobachtet. Die kurzlebige Komponente des CSS kann simuliert werden, sodass die theoretischen Kurven im niedrigen Feldfall nur leicht von den experimentellen Daten abweichen. Der ausgeprägte Schwanz der Kurven höherer Felder ist jedoch im klassischen Bild nicht beschreibbar, da der komplette ¹CSS mit k_{ST₀} in den T₀ übergehen kann. Im Falle des **TAA-OMe-PDI** konnte eine Erklärung für die Biexponentialität der Abklingkurven im

Bereich um $2J$ durch eine Aufteilung der Hyperfeinzustände in einen mit den Triplets koppelnden und einen nicht-koppelnden Teil gefunden werden. Das Auftreten eines Schwanzes weist zumindest darauf hin, dass eine analoge Erklärung auch hier gegeben werden kann. Im Hochfeld gibt es einen Teil der ^1CSS -Population, der nicht über den kohärenten Prozess mit k_{ST_0} in die Triplets übergehen kann, sondern diesen Weg über einen langsameren Relaxationsprozess beschreiten muss. Dieser Anteil führt somit zu der langsamen effektiven Rate k_b . Im niedrigen Feldbereich steht diesem Anteil die Interkonversion in den T_+ und T_- offen, woraus in Summe eine effizientere Rekombination resultiert. Bei Nullfeld sind jedoch die Triplettzustände ununterscheidbar, sodass es wieder einen Anteil geben müsste, der nicht kohärent in die Triplets übergehen kann. Die Abklingkurve für $B = 0$ mT müsste daher stark biexponentiell bzw. langlebig sein (vgl. LFE in **Kapitel 1.1.2**). Im Inversionsbereich bei hohen äußeren Feldern wird die Lebenszeit der Schwänze verkürzt, da nun auch für das Hyperfeinsubensemble des ^3CSS , das nicht mit dem ^1CSS koppelt, ein effizienter kohärenter Prozess, nämlich der Δg -Mechanismus, möglich ist. In Summe kann keine abschließende Erklärung des beobachteten MFE gegeben werden. Einen detaillierten Einblick in die Spinchemie der Dyade **TAA-An-PDI** in Toluol erlaubt nur eine quantenmechanische Simulation, die nicht Teil dieser Arbeit ist.

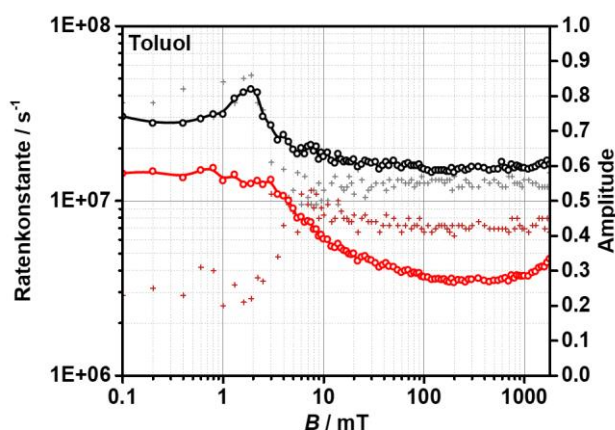


Abbildung 158: Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze und k_b : rote Kreise), die den MFE der Dyade **TAA-An-PDI** in Toluol beschreiben erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven mit entsprechenden Amplituden (A_a : graue und A_b : bordeaux-rote Kreuze). Jeweils die höheren und niedrigeren Datenpunkte wurden als eine Kurve zusammengefasst. Eine alternative Darstellung ergibt sich, wenn von einem Schneiden der schwarzen und roten Kurve bei ca. 3 mT ausgegangen wird, d.h. es ergibt sich eine Ratenkonstante die magnetfeldunabhängig bei $1 - 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ liegt.

TAA-An-PDI (cis)/Toluol

Im Folgenden soll in abgekürzter Form der MFE der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** aufgezeigt werden. Die experimentellen An- und Abklingkurven und ihre transponierten Auswertungen sind in **Abbildung 159** dargestellt, die effektiven Ratenkonstanten der CR in **Abbildung 160**.

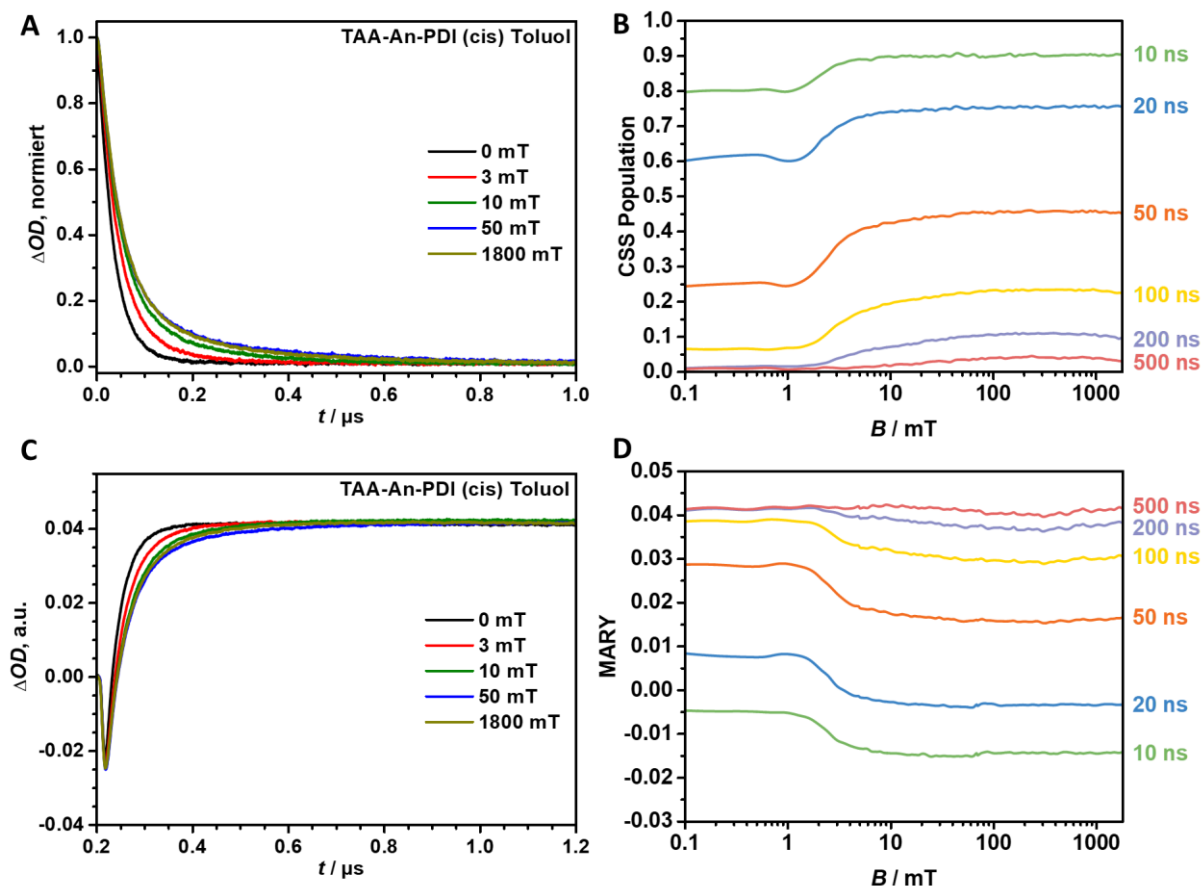


Abbildung 159: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS und das Anklingen des Triplettrekombinationsprodukts in **TAA-An-PDI (cis)**/Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 3, 10, 50$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Experimentelle, geglättete magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 10, 20, 50, 100, 200$, und 500 ns. **C** Anklingkurven des ^3PDI beobachtet bei 21300 cm^{-1} . **D** Experimentelles, geglättetes MARY-Spektrum.

Zunächst fällt ein sehr ähnlicher Verlauf des MFE im Vergleich zu **TAA-An-PDI**/Toluol auf, der weiterhin von einer vollständigen CR_T (magnetfeldunabhängige ^3PDI Ausbeute) geprägt ist. Die effektive Lebenszeit der Abklingkurven ist leicht verkürzt, wobei die Spinevolution aufgrund der sehr schnellen Triplettrekombination k_T den ratenbestimmenden Schritt darstellen mag. Die Spinevolution sollte daher im Vergleich schneller ausfallen, obwohl dieselben Donor- und Akzeptorbausteine und somit identische hfc -Konstanten vorliegen. Für **TAA-An-PDI (cis)** kann jedoch kein Resonanzeffekt beobachtet werden⁷³, sodass von $2J = 0$, also entarteten S- und T_0 -Zuständen ausgegangen werden muss. Entsprechend wird die magnetfeldunabhängige Rate $k_{\text{ST}0}$ nicht durch die Elektronenaustauschwechselwirkung herabgesetzt und liegt möglicherweise geringfügig höher.

⁷³ Eine genaue Betrachtung des CSS-Populations- und MARY-Spektrums scheint zunächst einen Ausschlag der Kurven bei ungefähr 1.0 mT zu zeigen. Es zeigt sich jedoch, dass die CSS-Abkling- und ^3PDI -Anklingkurven bei 0 und 1.0 mT identisch verlaufen. Lediglich die Kurve bei 0.6 mT weist einen im Vergleich langlebigeren CSS auf (**Abbildung A16**). Diese geringen Unterschiede könnten einerseits auf eine Entartung zweier Hyperfeinzustand-Subensembles oder wahrscheinlicher auf eine Messungenauigkeit zurückzuführen sein.

Im Vergleich der direkten Fits ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf der ersten Ratenkonstante k_a von $3e7 \text{ s}^{-1}$ im Nullfeld zu $2e7 \text{ s}^{-1}$ im Hochfeld, wobei kein Ansteigen aufgrund eines Resonanzfeldes zu beobachten ist. Die zweite Ratenkonstante k_b ist mit $6e6 \text{ s}^{-1}$ bei $B = 2 \text{ mT}$ und $3e6 \text{ s}^{-1}$ im Hochfeld etwas kleiner zeigt aber ein vergleichbares Abfallen mit dem äußeren Magnetfeld. Auf der anderen Seite unterscheiden sich die Amplituden der einzelnen Ratenkonstanten im Vergleich der *cis*- und *trans*-Dyade eindeutig. In **TAA-An-PDI (cis)** geht die kleinere Ratenkonstante im Hochfeld nur mit $A_b = 0.15$ ein (ggü. $A_b \approx 0.45$ für **TAA-An-PDI**) und im niedrigen Feldbereich ist keine zweite Ratenkonstante notwendig.⁷⁴ Die beobachtete Verringerung der durchschnittlichen effektiven Lebenszeit des CSS in **TAA-An-PDI (cis)** ggü. **TAA-An-PDI** muss also dem niedrigeren Anteil der langsameren Komponente zugeordnet werden.

Die Biexponentialität der Abklingkurven im hohen Magnetfeld ist dennoch stark ausgeprägt, sodass die klassische Simulation der Ratenkonstanten auch hier fehlschlägt.

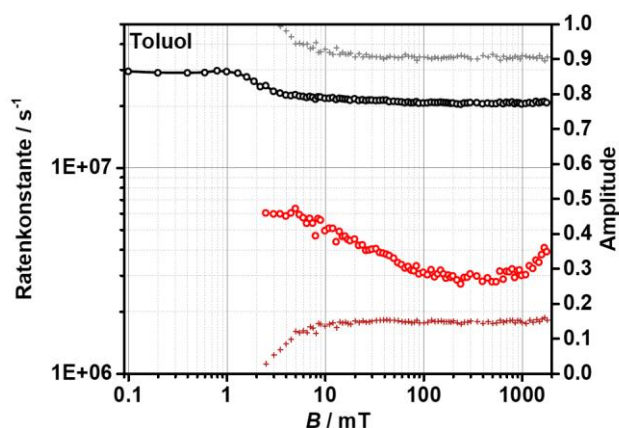


Abbildung 160: Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze und k_b : rote Kreise), die den MFE der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** in Toluol beschreiben, erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven mit entsprechenden Amplituden (A_a : graue und A_b : bordeaux-rote Kreuze).

TAA'Me₂-An-Me₂'PDI/Toluol

Die Auswertung der Abklingkurven des CSS in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI/Toluol** in **Abbildung 161** zeigt nur einen schwach ausgeprägten MFE mit stetig steigenden Lebenszeit hinzu höheren Magnetfeldern auf. Die dargestellten Abklingkurven bei den Feldern 0, 10, 20 und 1800 mT überlagern dabei aufgrund des hohen Rauschens teilweise, der finale Trend ist jedoch eindeutig zu erkennen. Ein Resonanzfeld kann nicht beobachtet werden.

⁷⁴ Der mögliche Hyperfeinkopplungsanteil des ¹CSS der nicht mit dem ³CSS koppelt wäre somit in **TAA-An-PDI (cis)** stark herabgesetzt.

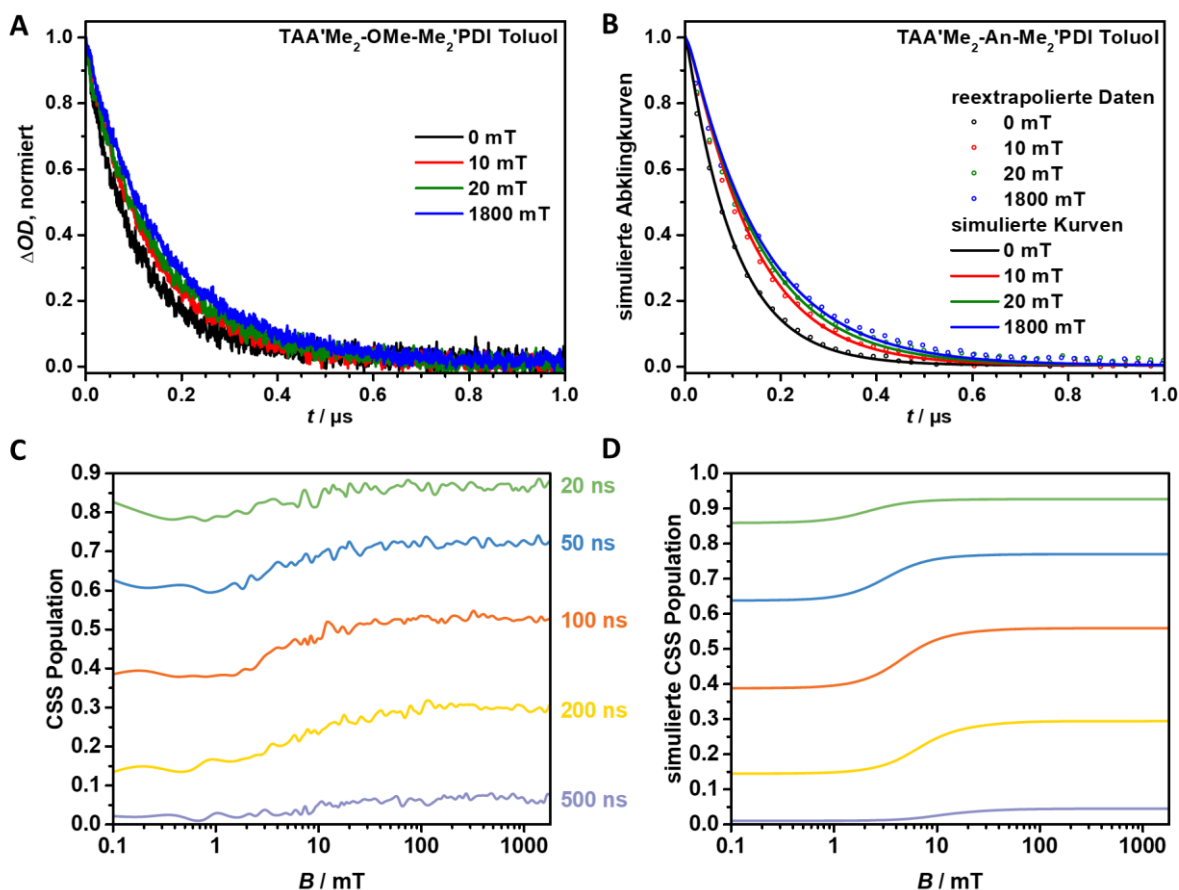


Abbildung 161: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in TAA'Me₂-An-Me₂'PDI/Toluol nach Anregung bei 18800 cm⁻¹: **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 10, 20, 100$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm⁻¹. **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit (Für Parametrisierung siehe Text). **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200$ und 500 ns.

Da die Anklingkurven des Triplettrekombinationsproduktes (**Abbildung 162**) aufgrund des geringen Extinktionskoeffizienten des ³PDI bei der betrachteten Energie von 21300 cm⁻¹ ein noch stärkeres Rauschen aufweisen, ist eine entsprechende Auswertung deutlich komplizierter. Da alle Kurven jedoch um ein identisches Maximum zu späten Zeiten schwingen, kann von einer quantitativen Triplettausbeute im gesamten gemessenen Feldbereich ausgegangen werden, wie es in **Kapitel 5.3.2** mittels Aktinometrie bereits für das Nullfeld bestimmt wurde.

Die effektiven Ratenkonstanten sind in **Abbildung 163** gegeben, wobei die CR über den gesamten Magnetfeldbereich monoexponentiell beschrieben werden kann. Der Verlauf der Ratenkonstanten gleicht bereits deutlich dem Doppellorentz-Verhalten, das die Spinevolution beschreibt. Es gilt dabei zu beachten, dass mögliche Einflüsse einer zweiten Lebenszeit mit geringen Amplituden aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis übersehen werden können. Da die Lebenszeit des CSS in TAA'Me₂-An-Me₂'PDI aber im Allgemeinen länger als in den beiden bisher besprochenen Dyaden ausfällt, mag ein Prozess der in diesen beiden Dyaden zu einer biexponentiellen Rekombination führt hier nicht ins Gewicht fallen.

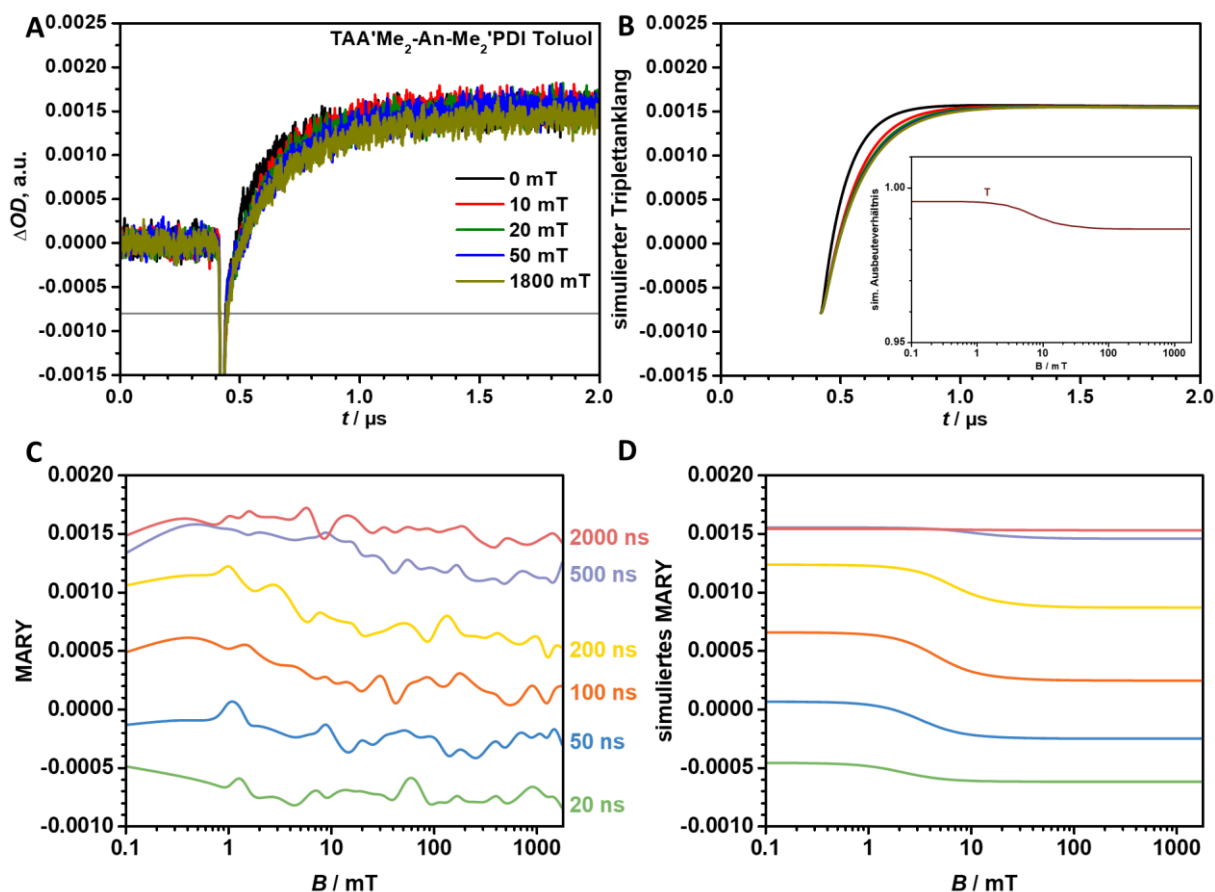


Abbildung 162: Untersuchung des MFE auf das Triplettrekombinationsprodukts des CSS in $\text{TAA}'\text{Me}_2\text{-An-Me}_2'\text{PDI}$ /Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Anklingkurven des ^3PDI bei $B = 0, 10, 20, 50$ und 1800 mT , beobachtet bei 21300 cm^{-1} . Der steile, negative Peak bei $t \approx 0\text{ ns}$ kann dem GSB des S_1 -Zustands zugewiesen werden. Dieses kann beobachtet werden, da die Lebenszeit des S_1 hoch und die Quantenausbeute der CS sehr gering ausfällt. Für die klassische Simulation wurden daher nur die Daten oberhalb des grauen Strichs verwendet. **B** Simulierte Anklingkurven und Ausbeuteverhältnis des Triplettrekombinationsprodukts erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. **C** Experimentelles, geglättetes und **D** simuliertes MARY- entnommen zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 500$ und 2000 ns nach dem Anregungspuls.

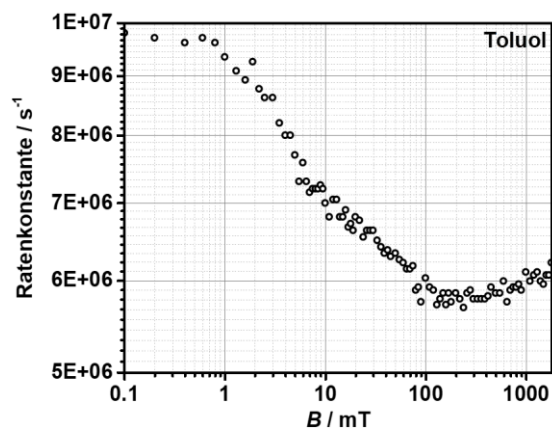


Abbildung 163: Effektive Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade $\text{TAA}'\text{Me}_2\text{-An-Me}_2'\text{PDI}$ in Toluol beschreiben, erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven.

Es stellt sich daher zunächst die Frage, wodurch diese Verlängerung der CSS-Lebenszeit bewirkt wird? Aufgrund der hohen, ersten Ratenkonstante im Nullfeld von ca. $3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ in **TAA-An-PDI** und **TAA-An-PDI (cis)**, die der erwarteten Ratenkonstante der kohärenten Spinevolution k_{ST_0} entspricht (vgl. **TAA-Ir-PDI**, eine Triade mit den identischen Donor- und Akzeptorbausteinen und $2J = 0$ in **Kapitel 3.4.2**) kann von einem MFE ausgegangen werden, dessen Rate von der Spinevolution bestimmt wird, wobei die Singulettrekombination vernachlässigbar gering und die Triplettrekombination sehr schnell ($k_T \gg k_{ST_0}$) ist. Eine in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** verlangsamte Spinevolution kann daher zu verlängerten Lebenszeiten des CSS und den Doppellorentz-förmigen direkten Ratenkonstanten führen, da die Rate der Spinevolution die Lebenszeit des CSS direkt bestimmt. Eine alternative Möglichkeit ergibt sich aus einer großteils unveränderten Spinevolution mit verringerten Rekombinationsratenkonstanten. Beide Möglichkeiten führen zu akzeptablen klassischen Simulationen der An- und Abklingkurven. Die ermittelten Spinevolutionsraten für den ersten Fall einer verlangsamten Spininterkonversion sind in **Abbildung 164 A** dargestellt. Die zugrundeliegenden Parameter (Satz 1) lauten: $k_S = 3.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_T = 5.3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 1.2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 1.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 1.8 \text{ mT}$, $B_2 = 18.6 \text{ mT}$, $k_{ISC} = 1.25 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $\epsilon_{rel} = 1.97$ mit festgehaltenem $\rho_S(0) = 1$ und $2J = 0$.

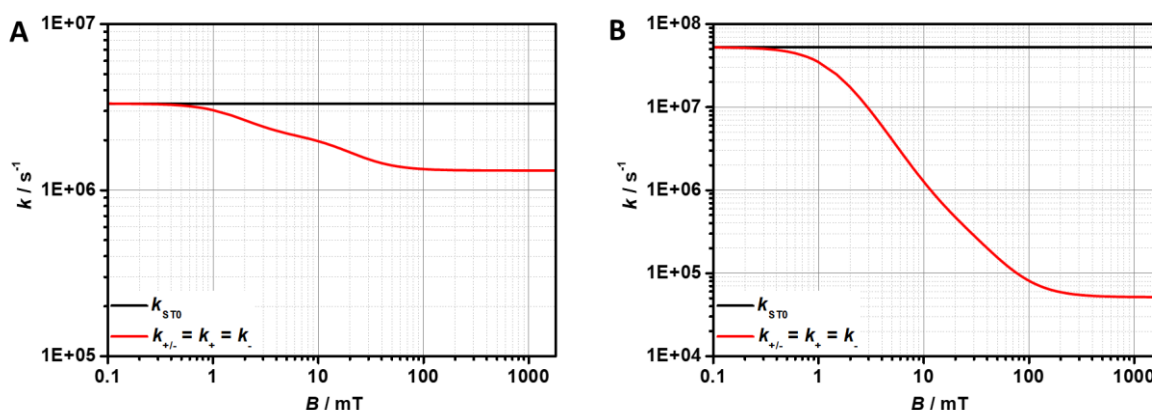


Abbildung 164: Simulierte Ratenkonstanten der Spinevolution die den MFE der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in Toluol beschreiben: **A** Für den Fall einer verlangsamten Spininterkonversion. **B** Für den Fall der verlangsamten Rekombinationsraten. k_0 wurde beispielhaft auf $5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ gesetzt.

Die Spinevolution stellt so den ratenbestimmenden Prozess dar, die im Nullfeld den Wert der effektiven Ratenkonstante von $k_a = 9.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \approx 3k_{ST_0}$ und im Hochfeld von $k_a \approx 5.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \approx k_{ST_0} + 2k_0$ beschreibt. Im Allgemeinen können die beobachteten direkten Ratenkonstanten also durch $k_a \approx k_{ST_0} + 2k_{\pm}$ ausgedrückt werden (**Abbildung A15**), wodurch das Doppellorentz-Verhalten der effektiven Ratenkonstante erklärt werden kann. Diese Simulation erfordert also eine geringe Ratenkonstante der kohärenten $S \leftrightarrow T_0$ Spininterkonversion k_{ST_0} um die Abklingkurven im Nullfeld sowie hohe Ratenkonstanten der inkohärenten $S \leftrightarrow T_+/T_-$ Interkonversion k_0 um das Hochfeld korrekt zu beschreiben. Die Ratenkonstante der Triplettrekombination ist mit $k_T = 5.3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ größer als die

Spininterkonversion, sodass es wie für **TAA-OMe-PDI** in **Kapitel 3.4** beobachtet zu einer instantanen Rekombination der kompletten ^3CSS Population kommt (**Abbildung 165**).

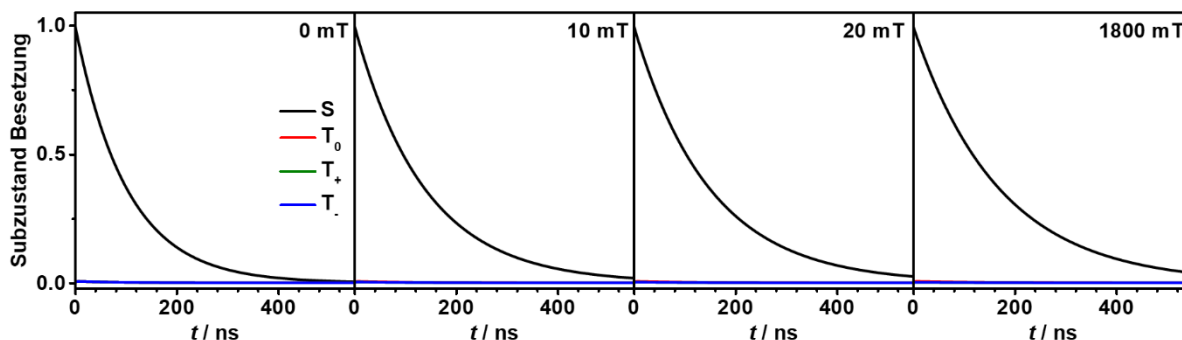


Abbildung 165: Nach Parametersatz 1 simulierte Besetzung der Subzustände S, T_0 , T_+ und T_- bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in Toluol.

Die Spininterkonversionsratenkonstanten der alternativen Simulation sind in **Abbildung 164 A** gegeben. Die dargestellten simulierten Ab- und An Klingkurven in **Abbildung 161** und **Abbildung 162** entsprechen dieser Simulation. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten fällt für diese alternative Simulation schlechter aus. Die Parameter (Satz 2) lauten hier: $k_S < 1\text{e}5\text{ s}^{-1}$, $k_T = 1.3\text{e}7\text{ s}^{-1}$, $k_1 = 5.2\text{e}7\text{ s}^{-1}$, $k_2 = 2.4\text{e}5\text{ s}^{-1}$, $k_0 < 1\text{e}5\text{ s}^{-1}$, $B_1 = 1.4\text{ mT}$, $B_2 = 29.8\text{ mT}$, $k_{\text{ISC}} = 1.25\text{e}4\text{ s}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{rel}} = 1.98$ mit festgehaltenem $p_S(0) = 1$ und $2J = 0$. Die Rate der Singulettrekombination hat keinen Einfluss auf den Verlauf des MFE, weshalb mit $1\text{e}5\text{ s}^{-1}$ nur eine obere Grenze gegeben werden kann. Ebenso ist die Spininterkonversion zu den äußeren Triplettzuständen im hohen Magnetfeld im Vergleich zu k_{ST_0} so langsam, dass die Sättigungsratenkonstante k_0 einen vernachlässigbaren Einfluss aufweist. Es kann daher ebenso nur eine obere Grenze gegeben werden. Die Ratenkonstante der vorwiegend kohärenten $S \leftrightarrow T_0$ Spininterkonversion k_{ST_0} liegt mit $5.2\text{e}7\text{ s}^{-1}$ im bekannten Bereich, der in den vorherigen **Kapiteln 3.4** und **4.4** für ein Radikalpaar mit TAA-Donor und PDI-Akzeptor ohne ausgeprägte Elektronenaustauschwechselwirkung ermittelt und ebenfalls von der Theorie vorhergesagt wurde.^[25, 32, 36] Der Mechanismus auf dem die Sättigungsratenkonstante k_0 beruht ist in der Literatur nur unzureichend untersucht, dennoch konnten weder in dieser Arbeit noch in der Literatur Beispiele gefunden werden, in denen Werte von $k_0 > 1\text{e}6\text{ s}^{-1}$ beobachtet wurden.^[36] Die Ratenkonstanten k_{ST_0} und k_0 liegen für diesen Parametersatz also in einem physikalisch sinnvollen Bereich. In **Kapitel 5.3** wurde zudem bereits gezeigt, dass die Einschränkung der Konformation in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** zu geringeren Raten des ET führt. Ein im Vergleich zu **TAA-An-PDI** verringerter k_T -Wert auf ca. $1\text{e}7\text{ s}^{-1}$ scheint daher ebenfalls plausibel. Anhand des ersten Parametersatzes (bei dem weder k_{ST_0} , noch k_0 oder k_T sinnvoll erscheinen) zeigt sich daher anschaulich, dass eine Simulation, die passende An- und Abklingkurven liefert, nicht unbedingt einer korrekten, physikalisch sinnvollen Beschreibung der Spinevolution entsprechen muss. Der Verlauf der simulierten Spininterkonversionsratenkonstante k_{\pm} zeigt im Fall des zweiten Parametersatzes kein ausgeprägtes

Doppellorentz-Verhalten auf, obwohl dieses bereits in den direkten Ratenkonstanten beobachtet werden kann. Da ein solches Verhalten jedoch nur aus der Spinevolution und nicht der Rekombinationsrate resultieren kann, scheint auch Simulation 2 zumindest teilweise fehlerbehaftet zu sein.

Die simulierten Subzustände in **Abbildung 166** können dennoch einen Einblick in die Spinchemie des RP liefern. Aufgrund der vergleichsweise schnellen Spininterkonversion/ langsamen CR_T stellt sich im niedrigen Feldbereich nach einigen Nanosekunden ein quasi-stationärer Zustand mit 25 % ¹CSS und 75 % ³CSS und im Hochfeld entsprechend in einem Verhältnis von 1 : 1 ein. Im mittleren Feldbereich sinkt die Ratenkonstante k_{\pm} zunehmend ab, sodass auch die resultierende Besetzung der äußeren Subzustände sinkt.

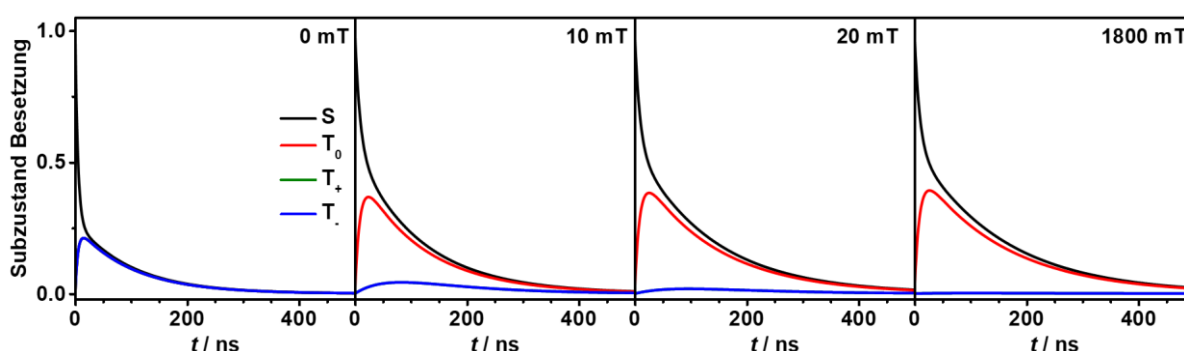


Abbildung 166: Nach Parametersatz 2 simulierte Besetzung der Subzustände S, T₀, T₊ und T₋ bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade TAA'Me₂-An-Me₂'PDI in Toluol.

5.4.2 Magnetfeldeffekt in Benzotrinitril

TAA-An-PDI/PhCN

In **Abbildung 167** sind beispielhaft einige Abklingkurven des CSS in PhCN dargestellt. Die ausgewählten Felder entsprechen den Feld-Extrema 0 und 1800 mT, sowie den Lebenszeit-Extrema 1.3 und 100 mT. Als mittleres Feld wurde 10 mT gewählt. Außerdem dargestellt ist das CSS-Populations-Spektrum zu verschiedenen Zeiten.

Im Allgemeinen führt eine Erhöhung des äußeren Magnetfeldes zu einer Abnahme der mittleren Lebenszeit des CSS. Eine Ausnahme bilden hierbei die Felder um $2J = 1.3$ mT bei denen es zu einem sehr schwach ausgeprägten Resonanzeffekt kommt. Dieser wirkt sich zudem nur bei sehr frühen Zeiten auf den Verlauf der Abklingkurven aus. Im Bereich der mittleren Felder (ca. 8 - 100 mT) verändert sich der Verlauf der Kurven dahingehend so, dass eine weitere Lebenszeit hinzukommt und diese Kurven die Abklingkurve im Nullfeld zu späten Zeiten schneiden. Im CSS-Populationsspektrum zeigt sich dieser

Effekt durch einen zweiten positiven Peak zu späteren Zeiten und höheren Feldern. Oberhalb der 100 mT Marke ist der MFE gesättigt und keine weitere Änderung der Lebenszeiten ist zu beobachten.

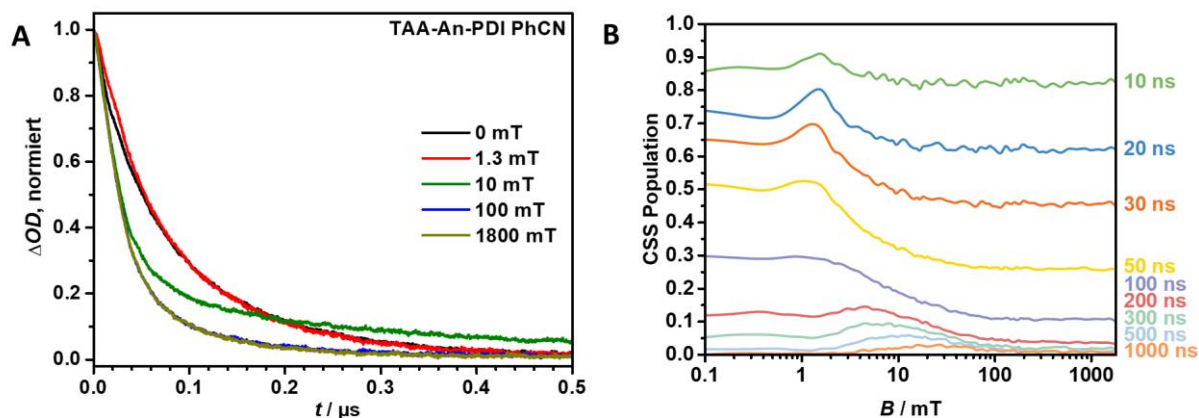


Abbildung 167: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-An-PDI/PhCN** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 1.3, 10, 100$ und 1800 mT , beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Experimentelle, geglättete magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 500$ und 1000 ns .

In **Abbildung 168** ist der direkte Fit der effektiven Ratenkonstanten dargestellt. Wie bereits durch die einfache Betrachtung der Abklingkurven des CSS erkannt werden kann, ist die der mittlere Feldbereich mit einer zusätzlichen Lebenszeit komplexer. Es ergibt sich somit eine triexponentielle Beschreibung im mittleren Feldbereich und eine biexponentielle im niedrigen und hohen Feldbereich. Im Bereich zwischen 3 und 8 mT ist der Verlauf der zweiten Ratenkonstante k_b (roten Datenpunkte) kurz unterbrochen. Hier ähneln sich zweite und dritte Lebenszeit wahrscheinlich noch so stark, dass ein biexponentieller Fit zumindest ähnlich gute Ergebnisse liefert wie die triexponentielle Beschreibung. Mit steigendem Magnetfeld steigt die dritte Lebenszeit, d.h. ihre Ratenkonstante k_c sinkt und ihre Amplitude fällt gegen 0 ab. Der Resonanzeffekt zeigt nur einen Einfluss auf die größere Ratenkonstante k_a (schwarz).

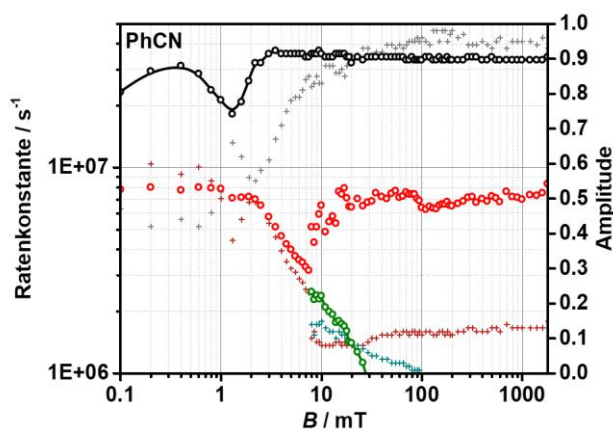


Abbildung 168: Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze k_b : rote und k_c : grüne Kreise), die den MFE der Dyade **TAA-An-PDI** in PhCN beschreiben erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven mit entsprechenden Amplituden (A_a : graue A_b : bordeaux-rote und A_c : türkise Kreuze). Eine alternative Darstellung ergibt sich, wenn von einer magnetfeldunabhängigen Ratenkonstante bei ungefähr $7e6\text{ s}^{-1}$ und einer triexponentiellen Beschreibung bereits ab 3 mT ausgegangen wird.

Der MFE kann also in vier Bereiche eingeteilt werden: i) Bei Nullfeld kann nicht zwischen den Triplettzuständen T_+ , T_0 und T_- unterschieden werden. Da die Austauschwechselwirkung mit 1.3 mT geringer als die effektive Hyperfeinkopplung ist, kommt es zu einer schnellen, kohärenten Spininterkonversion. ii) Im Bereich bis 3 mT ist die Spininterkonversion in alle Triplett-Substates weiterhin effektiv möglich. Im Resonanzfeld von 1.3 mT steigt die Spininterkonversion in den T_+ Zustand leicht an. iii) Im mittleren Feldbereich nimmt die *Zeeman*-Aufspaltung der T_+ und T_- Zustände soweit zu, dass die Spininterkonversion inkohärent erfolgen muss und damit langsam wird. Dies erklärt die zusätzliche Lebenszeit des direkten Fits im mittleren Feldbereich, wie bereits für **TAA-OMe-PDI/PhCN** in **Kapitel 3.4** ausführlich dargestellt wurde. Es kommt daher nicht nur zu einer geringeren Besetzung dieser Zustände (sinkende Amplitude A_c), sondern auch zu einer erhöhten Lebenszeit dieser Besetzung (sinkende Ratenkonstante k_c) mit steigendem Magnetfeld, da die Triplettzustände in PhCN nicht direkt rekombinieren können. iv) Bei hohen Magnetfeldern ab ca. 100 mT wird die Interkonversion in den T_+ und T_- Zustand so langsam, dass diese nicht mehr effektiv besetzt werden. Obwohl die Biexponentialität der niedrigen und hohen Feldkurven in PhCN, also bei unterdrückter CR_T , in der klassischen Simulation beschrieben werden kann – wie es ebenfalls für **TAA-OMe-PDI/PhCN** in **Kapitel 3.4.2** geschah – konnten keine Parameter gefunden werden, die ein zufriedenstellende Beschreibung der CR darstellen.

TAA-An-PDI (cis)/PhCN

Die Auswertung des MFE in **TAA-An-PDI (cis)/PhCN** ist in **Abbildung 169** dargestellt, die dazugehörigen effektiven Ratenkonstanten in **Abbildung 170 A**. Die Abklingkurven im hohen Feldbereich weisen eine längere Lebenszeit verglichen mit dem Nullfeld auf. Die Kurven im mittleren Feldbereich besitzen einen ausgeprägten Schwanz und schneiden die Hochfeldkurven. Im CSS-Populationsspektrum sind die Schwänze der Abklingkurven im mittleren Feldbereich als schwach ausgeprägte, positive Peaks zu erkennen, deren Maxima sich bei späteren Zeiten zu höheren Magnetfeldern hin verschieben. Der allgemeine Verlauf gleicht daher dem MFE in **TAA-An-PDI/PhCN** jedoch mit leicht erhöhten Lebenszeiten.

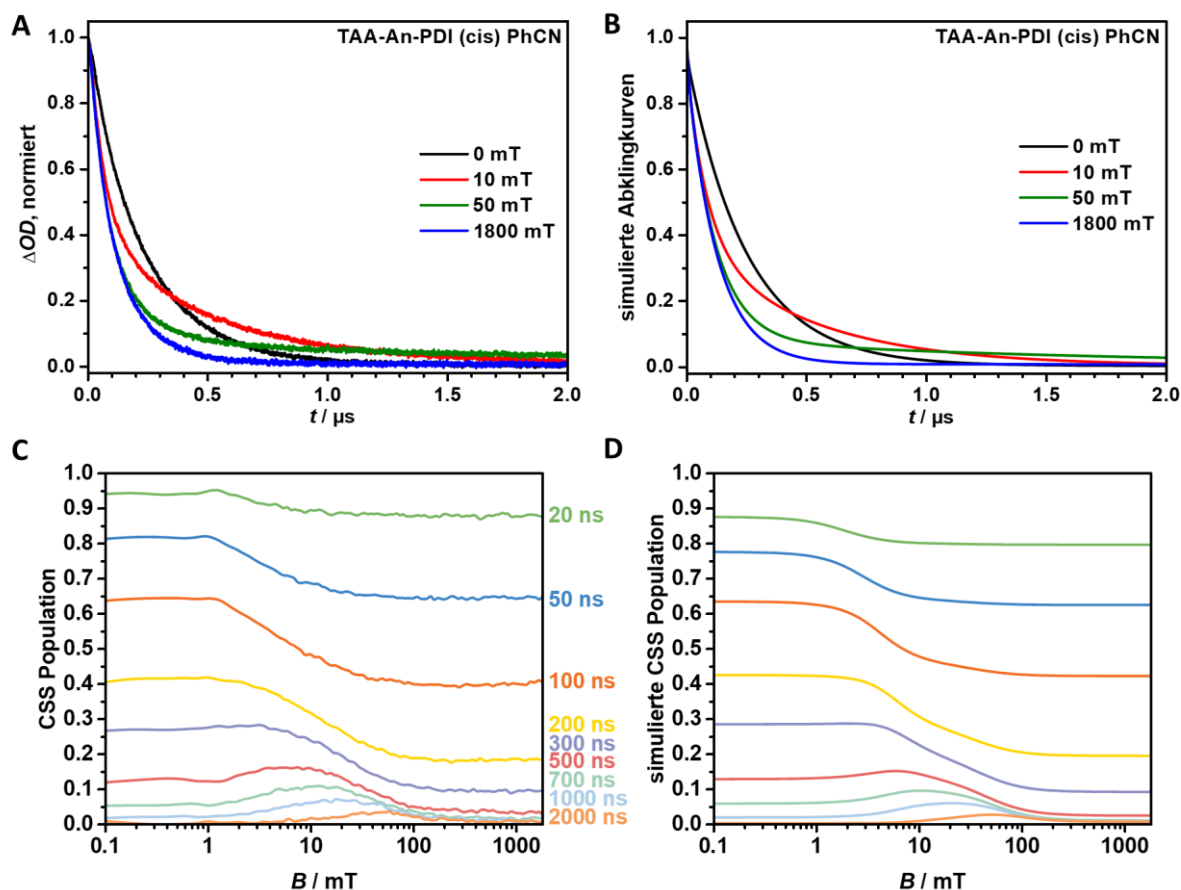


Abbildung 169: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-An-PDI(cis)/PhCN** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 10, 50$ und 1800 mT , beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 300, 500, 700, 1000$ und 2000 ns .

Die effektiven Ratenkonstanten beschreiben so ebenfalls analog zu **TAA-An-PDI/PhCN** eine biexponentielle CR im niedrigen und hohen Magnetfeldbereich und eine triexponentielle CR im mittleren Bereich, jedoch mit leicht erniedrigten Ratenkonstanten und ohne einen negativen Resonanzpeak. Im Gegenteil wird sogar ein leichter Anstieg der Ratenkonstante k_a von ca. $1e7\text{ s}^{-1}$ im Nullfeld auf $1.7e7\text{ s}^{-1}$ im Bereich um 3 mT und ein schließendes Abfallen auf $1.1e7\text{ s}^{-1}$ beobachtet, was jedoch auf eine Ungenauigkeit der Auswertung zurückgeführt wird, da im Nullfeldfall auch ein monoexponentieller Fit zu einer akzeptablen Beschreibung führt. Spätestens ab ca. 1.6 mT ist der Verlauf der Abklingkurven jedoch bereits eindeutig biexponentiell. Die zweite Ratenkonstante bleibt mit $k_b \approx 4e6\text{ s}^{-1}$ im niedrigen und hohen Feldbereich sehr ähnlich. Im mittleren Feldbereich sinkt sie zunehmend ab bis eine triexponentielle Beschreibung ab ca. 15 mT eindeutig notwendig wird. Der MFE kann daher wie bereits für **TAA-An-PDI/PhCN** in vier Feldbereiche eingeteilt werden, wobei der mittlere Feldbereich von einer sinkenden Besetzung und erhöhten Lebenszeiten der äußeren Triplettzustände geprägt ist.

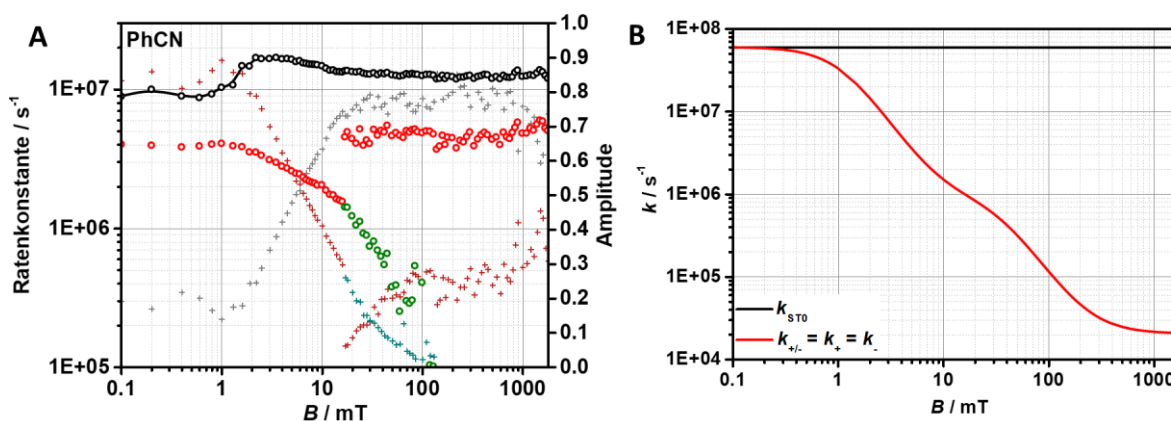


Abbildung 170: Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-An-PDI(cis)** in PhCN beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze k_b : rote und k_c : grüne Kreise) und Amplituden (A_a : graue A_b : bordeaux-rote und A_c : türkise Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. Eine alternative Darstellung ergibt sich, wenn von einer magnetfeldunabhängigen Ratenkonstante bei ungefähr $5e6 \text{ s}^{-1}$ und einer triexponentiellen Beschreibung bereits ab 3 mT ausgegangen wird. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

Die klassische Simulation der magnetfeldabhängigen Abklingkurven konnte mit einem zufriedenstellenden Ergebnis durchgeführt werden, sodass eine genauere Betrachtung der Spinchemie in **TAA-An-PDI (cis)/PhCN** und durch Vergleich somit auch für die *trans*-stellige Dyade möglich wird. Die ermittelten Parameter lauten: $k_S = 1.7e7 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 5.9e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8.4e5 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 2.0e4 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 1.1 \text{ mT}$, $B_2 = 34.4 \text{ mT}$ mit festgehaltenem $p_S(0) = 1$, $k_T = 0$, und $2J = 0$. Die simulierten Abklingkurven sind in **Abbildung 169** dargestellt und zeigen einen qualitativ korrekten Verlauf der Kurven inklusive Schnittpunkt der mittleren- mit den niedrigen- und Hochfeldkurven auf. Die resultierenden Ratenkonstanten der Spininterkonversion in **Abbildung 170 B** decken einen großen Bereich ab. Mit $k_{ST0} = 6e7 \text{ s}^{-1}$ ist die kohärente Spinevolution vergleichsweise schnell, liegt aber auf der bekannten Größenordnung für Systeme bestehend aus einem TAA-Elektronendonator und PDI-Elektronenakzeptor mit vernachlässigbar geringer Elektronenaustauschwechselwirkung $2J$ (z.B. **TAA-Ir-PDI/PhCN** $k_{ST0} \approx 3e7 \text{ s}^{-1}$ siehe **Kapitel 3.4.2**). Die Spinevolution zu den beiden äußeren Triplettzuständen zeigt klar die Doppellorentz-Form auf und sinkt auf die vergleichsweise geringe, limitierende Ratenkonstante $k_0 = 2.0e4 \text{ s}^{-1}$.

Die simulierten Kurven können ebenfalls mittels eines direkten Fits untersucht werden. Der Verlauf der simulierten Kurve im Hochfeld ergibt sich nun jedoch nicht biexponentiell mit zwei ähnlichen Lebenszeiten, wie dies für die Beschreibung der experimentellen Abklingkurven der Fall war. Es muss daher geschlossen werden, dass die Abklingkurven des Experiments eine Komponente enthalten, die durch die klassische Simulation nicht beschrieben werden kann. Der MFE erscheint daher für **TAA-An-PDI (cis)** nicht weniger komplex als für **TAA-An-PDI** auszufallen. Aufgrund der verlängerten Lebenszeit des CSS und der erhöhten kohärenten Spinevolution (da $2J = 0$) in **TAA-An-PDI (cis)** mag der Einfluss

dieser unbekanntenen Komponente jedoch einen geringeren Einfluss haben. Die klassische Simulation ist daher fehlerbehaftet kann jedoch den dominierenden Anteil des MFE akzeptabel beschreiben.

In **Abbildung 171** ist die simulierte Besetzung der Subzustände bei vier Magnetfeldern gegeben. Im Nullfeldfall stellt sich aufgrund der hohen kohärenten Spininterkonversionsrate innerhalb kurzer Zeit ein statistisches Gleichgewicht der beiden Multiplizitäten ein. Mit steigendem Feld sinkt wie bereits bekannt die beobachtete Besetzung der beiden äußeren Tripletzustände, wohingegen deren Lebenszeit ansteigt. Das Gleichgewicht zwischen $S \leftrightarrow T_0$ bleibt aufgrund der konstanten Ratenkonstante k_{ST_0} quasi-stationär, stellt sich jedoch erst zu leicht späteren Zeiten ein. Im hohen äußeren Magnetfeld sinkt die Ratenkonstante der Interkonversion zu den äußeren Triplet-Zuständen auf $k_0 = 2.0e4 \text{ s}^{-1}$ ab, sodass durch die Konkurrenz mit der schnellen Singulett-Rekombinationsratenkonstante k_s keine effektive Besetzung von T_+ und T_- auftritt.

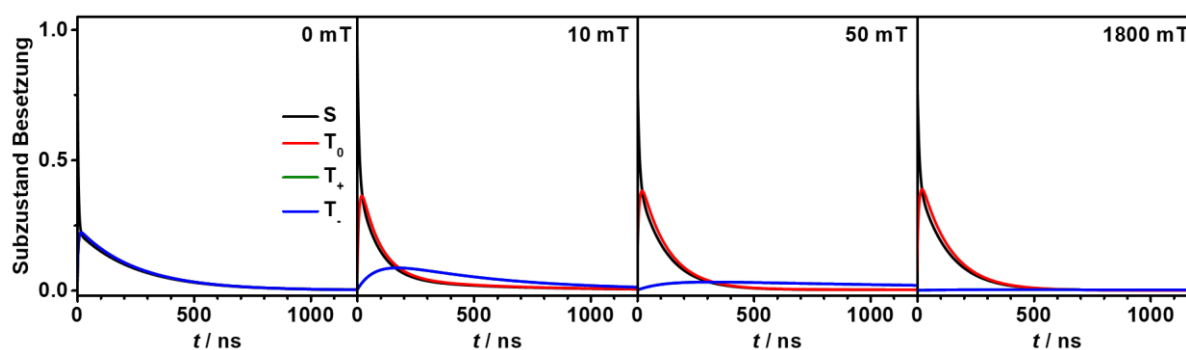


Abbildung 171: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T₀, T₊ und T₋ bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** in PhCN.

Diese Ergebnisse klingen auch im Vergleich mit der Dyade **TAA-OMe-PDI/PhCN** aus **Kapitel 3.4.2** plausibel. Auch dort wurde ein komplexeres Verhalten im mittleren Feldbereich durch die Ausbildung eines Schwanzes auf die Abklingkurven beobachtet, die der sinkenden Besetzung der äußeren Triplets zugewiesen werden konnte. Beide Dyaden unterscheiden sich jedoch stark in ihrer kohärenten Spinevolutionsratenkonstante k_{ST_0} , sodass sich in **TAA-OMe-PDI** kein statistisches Subzustandsgleichgewicht ausbilden konnte.

TAA'Me₂-An-Me₂'PDI/PhCN

Auch für die rotationseingeschränkte Dyade wird ein im qualitativen Verlauf analoger MFE beobachtet. Die Auswertung der CSS-Abklingkurven ist in **Abbildung 172** dargestellt, die zugehörigen effektiven Ratenkonstanten in **Abbildung 173 A**.

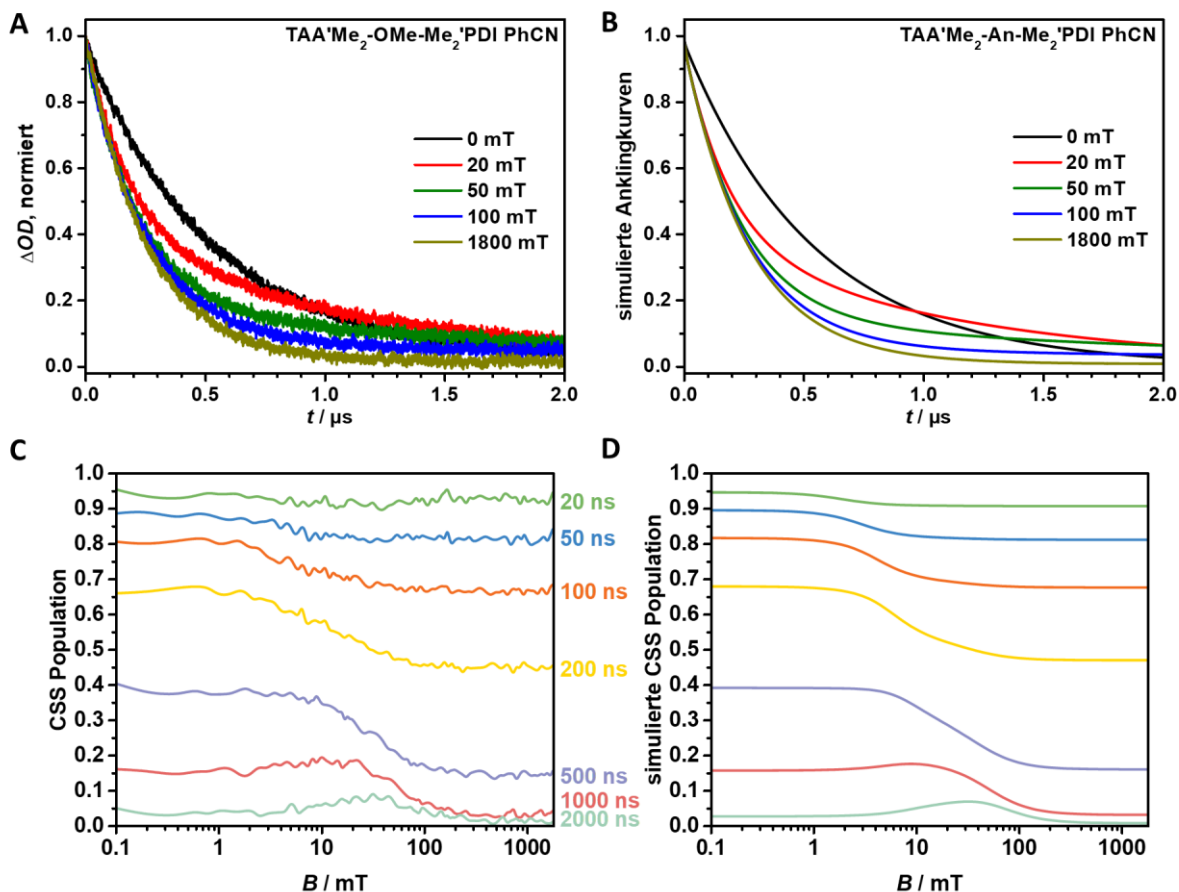


Abbildung 172: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in TAA'Me₂-An-Me₂'PDI/PhCN nach Anregung bei 18800 cm⁻¹: **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 20, 50, 100$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm⁻¹. **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 50, 100, 200, 500, 1000$ und 2000 ns.

Die Abklingkurven im mittleren Feldbereich sind wieder mit einer zusätzlichen Komponente deutlich komplexer und Schnittpunkte der mittleren Feldkurven mit den Abklingkurven im niedrigen und hohen Feld sind zu beobachten. Der Verlauf der Abklingkurven kann so im niedrigen und Hochfeldbereich monoexponentiell beschrieben werden, im mittleren Feldbereich ist er biexponentiell. Die kleinere Ratenkonstante beginnt im Nullfeld bei 1.9×10^6 s⁻¹ und verliert im biexponentiellen Bereich sowohl an Größe als auch an Amplitude. Eine zweite größere Ratenkonstante kommt in diesem Bereich hinzu, die mit steigendem Magnetfeld an Größe verliert, aber in Amplitude hinzugewinnt. Ab ca. 100 mT nimmt sie den Sättigungswert von 4.0×10^7 s⁻¹ an.

Da die Abklingkurven in der rotationsgehinderten Dyade um eine Lebenszeit einfacher ausfallen, konnte eine erfolgreiche klassische Simulation durchgeführt werden. Die simulierten Abklingkurven sind in **Abbildung 172** dargestellt und entsprechen den experimentellen Daten sehr gut. Die Fitparameter lauten: $k_s = 7.5 \times 10^6$ s⁻¹, $k_1 = 7.4 \times 10^7$ s⁻¹, $k_2 = 6.9 \times 10^5$ s⁻¹, $k_0 = 8.7 \times 10^3$ s⁻¹, $B_1 = 1.0$ mT, $B_2 = 32.0$ mT mit festgehaltenem $p_s(0) = 1$, $k_T = 0$, und $2J = 0$. Mit Ausnahme der deutlich herabgesetzten Rekombinationsratenkonstante k_s ergeben sich daher für TAA'Me₂-An-Me₂'PDI und

TAA-An-PDI (cis) beinahe identische simulierte Raten k_1 , k_2 , k_0 und Felder B_1 , B_2 . Die in **Abbildung 173 B** dargestellten Spinevolutionsratenkonstanten verhalten sich daher ebenfalls größtenteils identisch zu den Ratenkonstanten in **TAA-An-PDI (cis)**. Die Ratenkonstante der SQT (k_{\pm}) überstreicht einen großen Bereich von $7e7 \text{ s}^{-1}$ im Nullfeld bis $1e4 \text{ s}^{-1}$ im Hochfeld. Da in beiden Dyaden der kohärente Teil des MFE auf denselben effektiven hfc -Konstanten (gleiche Donor und Akzeptorbausteine, $2J = 0$) beruht, war ein vergleichbares Verhalten beider Dyaden im niedrigen Feldbereich zu erwarten. Die vergleichbaren Raten im inkohärent geprägten Magnetfeldbereich lassen sich folglich durch die identischen $ahfc$ -Konstanten und g -Werte, sowie einer sehr ähnlichen Korrelationszeit τ_c durch Verwendung desselben Lösungsmittels erklären (vgl. **Kapitel 1.1.2**).

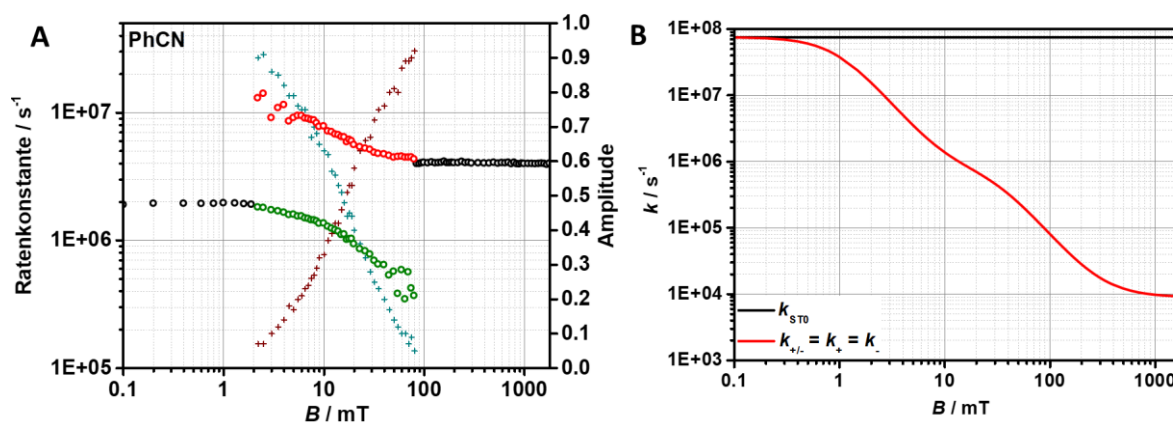


Abbildung 173: Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in PhCN beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze und grüne und k_b : schwarze und rote Kreise) und Amplituden (A_a : türkise und A_b : bordeaux-rote Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

Die Subzustandsbesetzungen sind in **Abbildung 174** gegeben und gleichen wieder dem Fall der Dyade **TAA-An-PDI (cis)**. Wie bereits beschrieben stellt sich bei Nullfeld sehr schnell ein quasi-stationäres Gleichgewicht zwischen dem ^1CSS und ^3CSS ein, da die Spininterkonversion hier kohärent und schnell ist. Der Triplett-Anteil beträgt fast genau 75 %, da die Spininterkonversion mit $k_{\text{STO}} + k_+ + k_- \approx 3k_{\text{STO}} \approx 2.2e8 \text{ s}^{-1}$ die Singulett-Rekombination mit $k_s = 7.5e6 \text{ s}^{-1}$ deutlich dominiert. Dementsprechend stellt sich im Hochfeldfall ein Verhältnis von $^1\text{CSS} : ^3\text{CSS} = 1:1$ ein, da hier die äußeren Triplett-Zustände nur noch vernachlässigbar gering besetzt werden. Auch hier ist die Spininterkonversionsratenkonstante $k_{\text{STO}} \approx 7.5e7 \text{ s}^{-1}$ noch ein Faktor 10 größer als die Rekombination. Betrachtet man die effektiven Ratenkonstanten, die aus dem direkten Fit für den Nullfeld- $k = 1.9e6 \text{ s}^{-1}$ und Hochfeldfall $k = 4.0e6 \text{ s}^{-1}$ erhalten wurden, so stellt man auch hier ein Verhältnis von 1 : 2 fest. Im Hochfeldfall liegt der Singulett-Anteil mit 50 % tatsächlich doppelt so hoch wie im Nullfeldfall mit nur 25 %.

Ab ca. 3 mT fällt die Spininterkonversionsratenkonstante mit $k_{\pm} = 7e6 \text{ s}^{-1}$ erstmals unterhalb die Rekombinationsratenkonstante k_s und der Verlauf der Abkling-Kurven wird biexponentiell. Die T_+ - und T_- -Zustände werden nun vergleichsweise langsam besetzt, können aber nicht direkt rekombinieren.

Dies führt zu stark verlängerten Lebenszeiten dieser Zustände mit steigendem äußeren Magnetfeld, aber auch zu einer geringeren Besetzung. Der so gebildete „Schwanz“ der Abkling-Kurven besteht zu einem großen Anteil aus eben diesen äußeren Triplet-Zuständen.

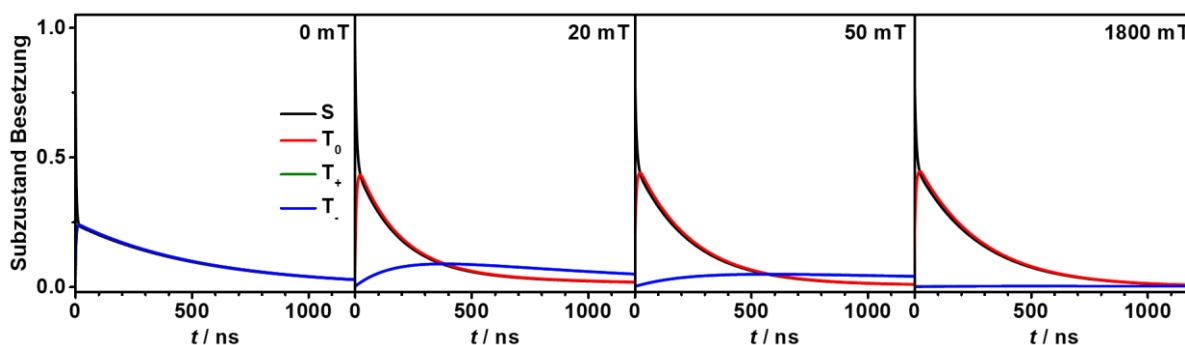


Abbildung 174: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T₀, T₊ und T₋ bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade TAA'Me₂-An-Me₂'PDI in PhCN.

5.4.3 Magnetfeldeffekt in Anisol

TAA-An-PDI/Anisol

Ausgewählte Abklingkurven und das CSS-Populationsspektrum der CR in Anisol sind in **Abbildung 175** zusammen mit den Ergebnissen der klassischen Simulation dargestellt.

Entgegengesetzt zum MFE in Toluol führt eine Erhöhung des äußeren Magnetfeldes in Anisol im Allgemeinen zu einer Verkürzung der Lebenszeiten. Einzig um das Resonanzfeld von 0.9 mT ist der CSS geringfügig länger lebend als bei Nullfeld. Der MFE auf die Lebenszeit des CSS ist in Anisol sogar noch deutlich geringer ausgeprägt als in Toluol und bereits ab ca. 100 mT gesättigt, auch eine Inversion im Hochfeldbereich ist nicht zu beobachten. Jedoch ist eine leichte Änderung im Verlauf der Abklingkurven bei mittleren Feldern (hier 10 mT) zu erkennen. Zu frühen Zeiten folgt die Abklingkurve bei 10 mT dem Verlauf der höheren Feldkurven, bei späteren Zeiten nähert sie sich jedoch dem Nullfeldfall an. Zudem lässt sich aus dem positiven 2J-Peak im MARY-Spektrum und den verkürzten Lebenszeiten im Hochfeld erschließen, dass die Singulett-Rekombinationsratenkonstante k_S die Triplet-Rekombinationsratenkonstante überwiegt, da erhöhte Triplet-Anteile innerhalb des CSS zu längeren Lebenszeiten führen.

Die ³PDI-Anklingkurven und das MARY-Spektrum sind in **Abbildung 176** dargestellt. Die Ausbeute des Tripletrekombinationsprodukt verhält sich analog zu den Lebenszeiten des CSS mit $k_S > k_T$, d.h. es wird ein schwach ausgeprägtes Maximum bei $B = 0.9$ mT und ein Minimum im Hochfeld beobachtet.

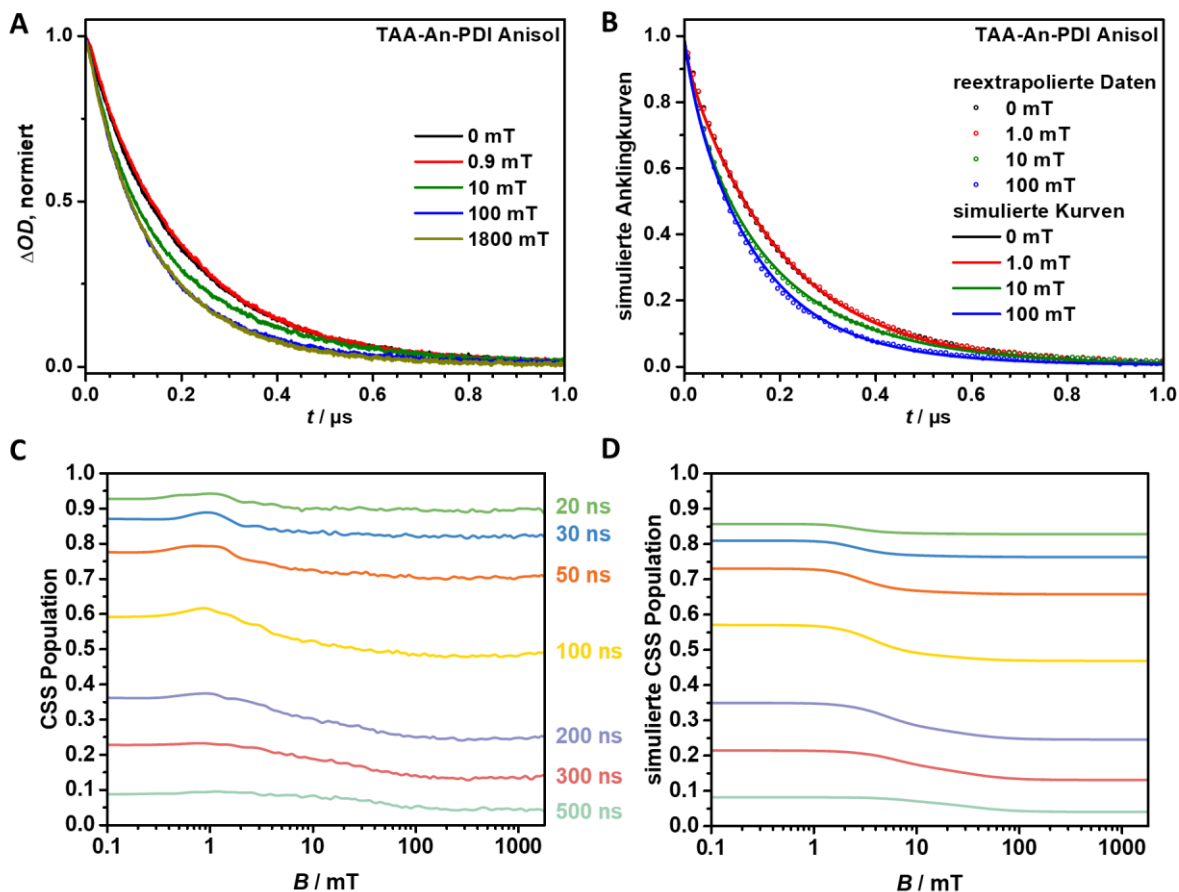


Abbildung 175: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-An-PDI/Anisol** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 0.9, 10, 100$ und 1800 mT , beobachtet bei 14100 cm^{-1} . Im gesamten Magnetfeldbereich müssen die Kurven aufgrund der geringen ersten Lebenszeit reextrapoliert werden. **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 20, 30, 50, 100, 200, 300$ und 500 ns .

In **Abbildung 177** ist der Fit der effektiven Ratenkonstanten dargestellt. Über den gesamten Magnetfeldbereich verläuft die CR biexponentiell, wobei nur ein geringfügiger Einfluss des äußeren Magnetfeldes auf die erhaltenen Ratenkonstanten festgestellt wird.⁷⁵ So bleibt die kleinere Ratenkonstante (rot) relativ konstant um $k_b = 4.7\text{e}6\text{ s}^{-1}$. Auch die höhere Ratenkonstante (schwarz) ändert sich mit $k_a \approx 1.8\text{e}7$ bei Nullfeld und $1.2\text{e}7\text{ s}^{-1}$ im Hochfeld kaum. Die Magnetfeldabhängigkeit der CR wird hier hauptsächlich über die Amplituden erklärt mit denen die beiden magnetfeldunabhängigen Ratenkonstanten eingehen. Auch hier ist eine Einteilung in mehrere Bereiche möglich: i) Bei kleinen Feldern dominiert die kleinere Ratenkonstante (rot) und erreicht im Resonanzfeld annähernd 100%. ii) Daraufhin gewinnt die größere Ratenkonstante (schwarz) jedoch an Amplitude, erreicht bei $B = 24\text{ mT}$ ein Gleichgewicht und überwiegt in den hohen zweistelligen

⁷⁵ Im Nullfeld führt auch ein monoexponentieller Fit zu einer akzeptablen Beschreibung der experimentellen Abklingkurve.

Magnetfeldern. iii) Im Hochfeldbereich über 100 mT ist kein klarer Trend zu erkennen und beide Amplituden schwingen um die 0.5.

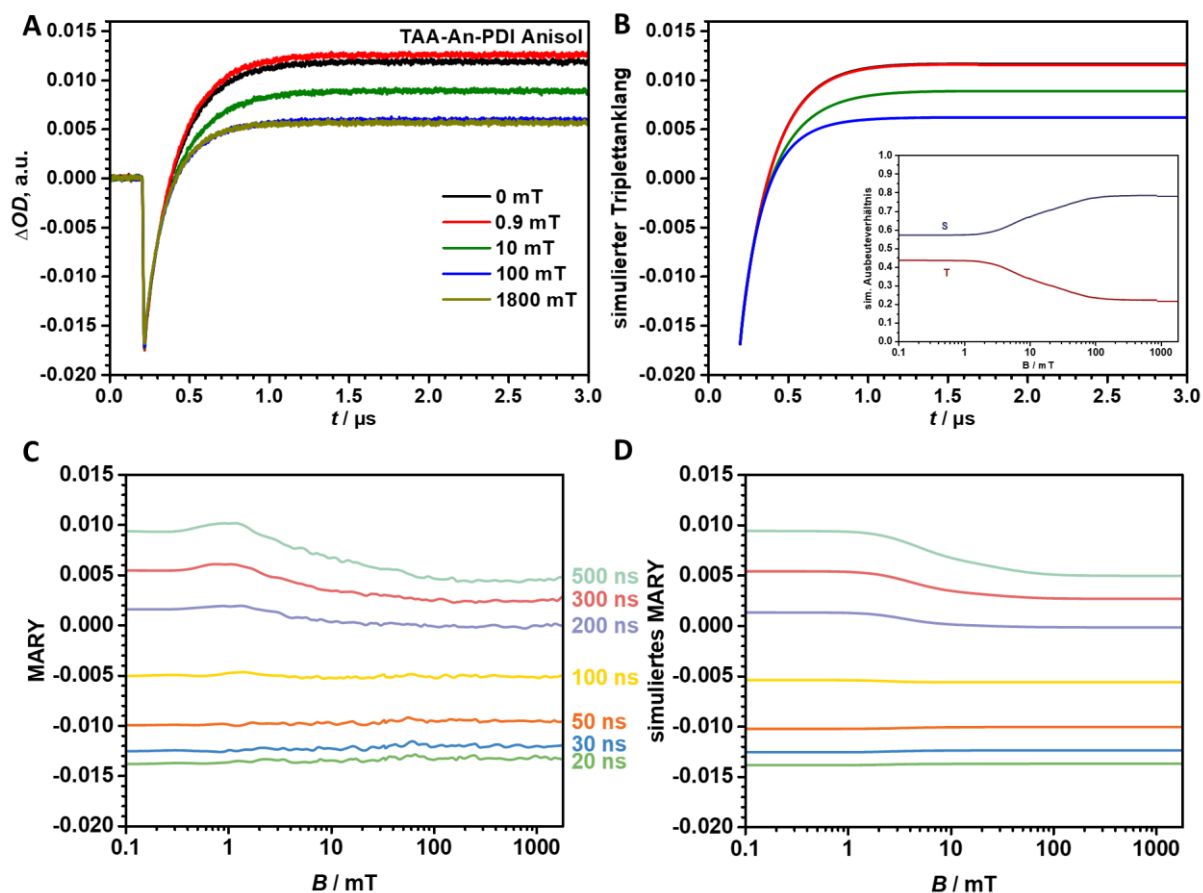


Abbildung 176: Untersuchung des MFE auf das Triplettrekombinationsprodukts des CSS in **TAA-An-PDI/Anisol** nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Anklingkurven des ^3PDI bei $B = 0, 0.9, 10, 100$ und 1800 mT , beobachtet bei 19600 cm^{-1} . **B** Simulierte Anklingkurven und Ausbeuteverhältnis des Singulett- und Triplettrekombinationsprodukts erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. **C** Experimentelles, geglättetes und **D** simuliertes MARY-Spektrum entnommen zu den Zeiten $t = 20, 30, 50, 100, 200, 300$ und 500 ns nach dem Anregungspuls.

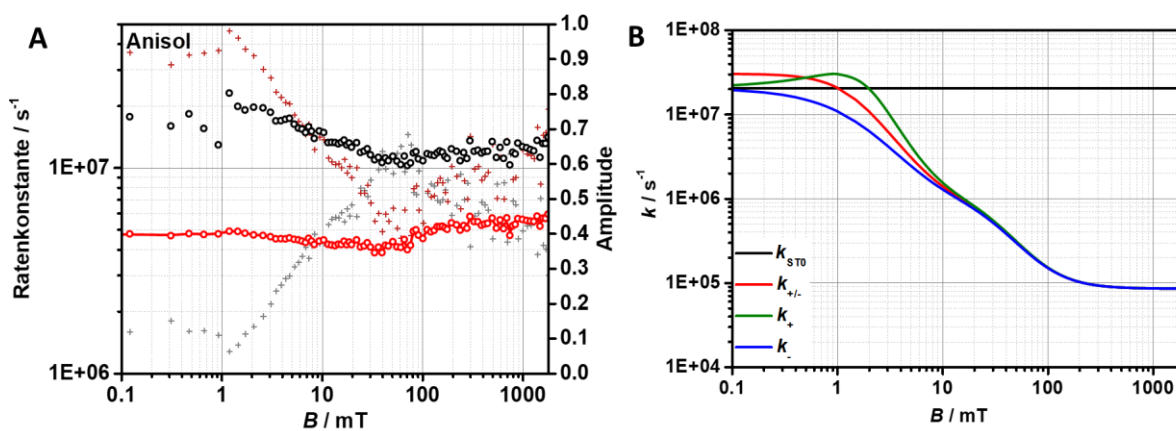


Abbildung 177: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA-An-PDI** in Anisol beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze und k_b : rote Kreise) und Amplituden (A_a : graue und A_b : bordeaux-rote Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zu Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

Die bereits in **Abbildung 175** und **Abbildung 176** dargestellten Simulationen gelangen mit dem folgenden Parametersatz: $k_S = 1.1e7 \text{ s}^{-1}$, $k_T = 3.2e6 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 2.9e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8.1e5 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 8.3e4 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 1.4 \text{ mT}$, $B_2 = 28.2 \text{ mT}$, $k_{ISC} = 1.25e4 \text{ s}^{-1}$ und $\epsilon_{rel} = 1.62$ mit festgehaltenem $p_S(0) = 1$ und $2J = 1.0 \text{ mT}$. Die simulierten An- und Abklingkurven spiegeln die experimentellen Daten über das gesamte Feld sehr gut wieder, wobei der leichte Anstieg der ^3PDI -Ausbeute im 0.9mT -Feld in den simulierten Spektren fehlt.

Die erhaltenen Rekombinationsratenkonstanten weisen auf eine leicht höhere Singulett-Ratenkonstante mit $k_S = 1.1e7 \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zur Triplett-Rekombinationsratenkonstante mit $k_T = 3.2e6 \text{ s}^{-1}$ hin, wie es auch bereits aus dem MARY- und CSS Spektrum entnommen werden konnte. Da k_S jedoch nur ca. dreimal so hoch ist wie k_T , kann keine der beiden Rekombinationsmöglichkeiten vernachlässigt werden. Die Ratenkonstanten der Spinevolution sind in **Abbildung 177 B** gegeben. Die Ratenkonstante der $S \leftrightarrow T_0$ Interkonversion k_{ST_0} liegt mit ca. $2.0e7 \text{ s}^{-1}$ auf der Größenordnung der Rekombinationsratenkonstanten. Diese fällt somit hoch aus, da die energetische Aufspaltung des S und T_0 geringer als die effektive Hyperfeinkopplung ist (siehe **Kapitel 1.1.3**, vgl. **TAA-Ir-PDI in Kapitel 3.4.2**). Entsprechend steigt die Ratenkonstante k_+ im Resonanzfall nur geringfügig auf $3e7 \text{ s}^{-1}$ an. Das simulierte Ausbeuteverhältnis der Rekombinationsprodukte in **Abbildung 176 B** zeigt in jedem Feld ein Überwiegen des Singuletts. Von 57 % Singulettausbeute im Nullfeld ist ein Anstieg auf 78 % im Hochfeld festzustellen.

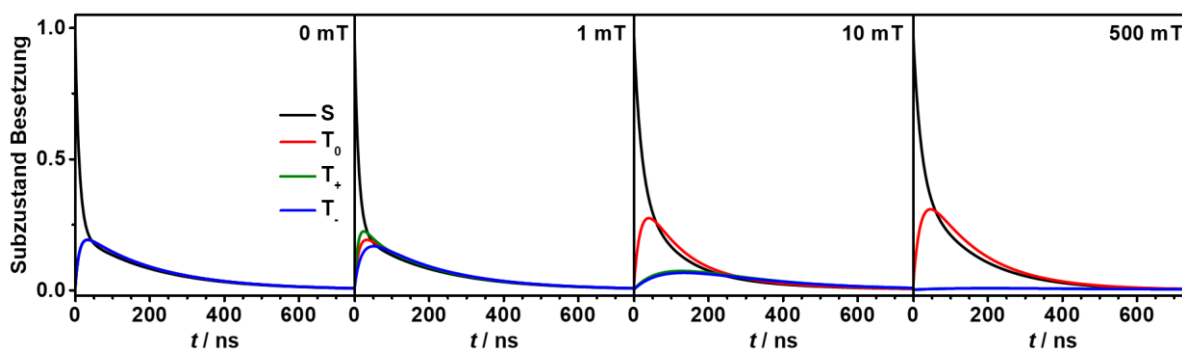


Abbildung 178: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T_0 , T_+ und T_- bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA-An-PDI** in Anisol.

Die relativen Ausbeuten lassen sich mit Blick auf die simulierten Subzustandsbestellungen in **Abbildung 178** erklären: Im Nullfeld stellt sich (im klassischen Bild) innerhalb der ersten ca. 50 ns ein statistisches Gleichgewicht aus 25 % ^1CSS und 75 % ^3CSS ein, das über die gesamte Lebenszeit des CSS erhalten bleibt. Da die Rekombination der 25 % Singuletts ca. dreimal so schnell abläuft wie die Rekombination der Triplets, die eine dreifache Population aufweisen, ergibt sich ein ungefähr ausgeglichenes Produktverhältnis. Mit steigender Aufspaltung der äußeren Triplets nimmt die resultierende Besetzung des T_+ und T_- stark ab bis im Hochfeld keine entsprechende Population mehr beobachtet werden kann. Das Spingleichgewicht liegt nun quasi-stationär bei ungefähr $^1\text{CSS} : ^3\text{CSS} = 1 : 1$. Da der

Singulett weiterhin dreimal so schnell rekombiniert steigt die entsprechende Ausbeute auf 75 % an. Der simulierte Effekt der S/T₊ Resonanz im Feld von ca. 1 mT führt zu einer gestiegenen Besetzung des T₊, die jedoch vollständig von der gesunkenen Besetzung des T₋ ausgeglichen wird.

TAA'Me₂-An-Me₂'PDI/Anisol

Die Auswertung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in TAA'Me₂-An-Me₂'PDI in Anisol ist in **Abbildung 179**, die Auswertung des ³PDI-Anklings in **Abbildung 180** dargestellt.

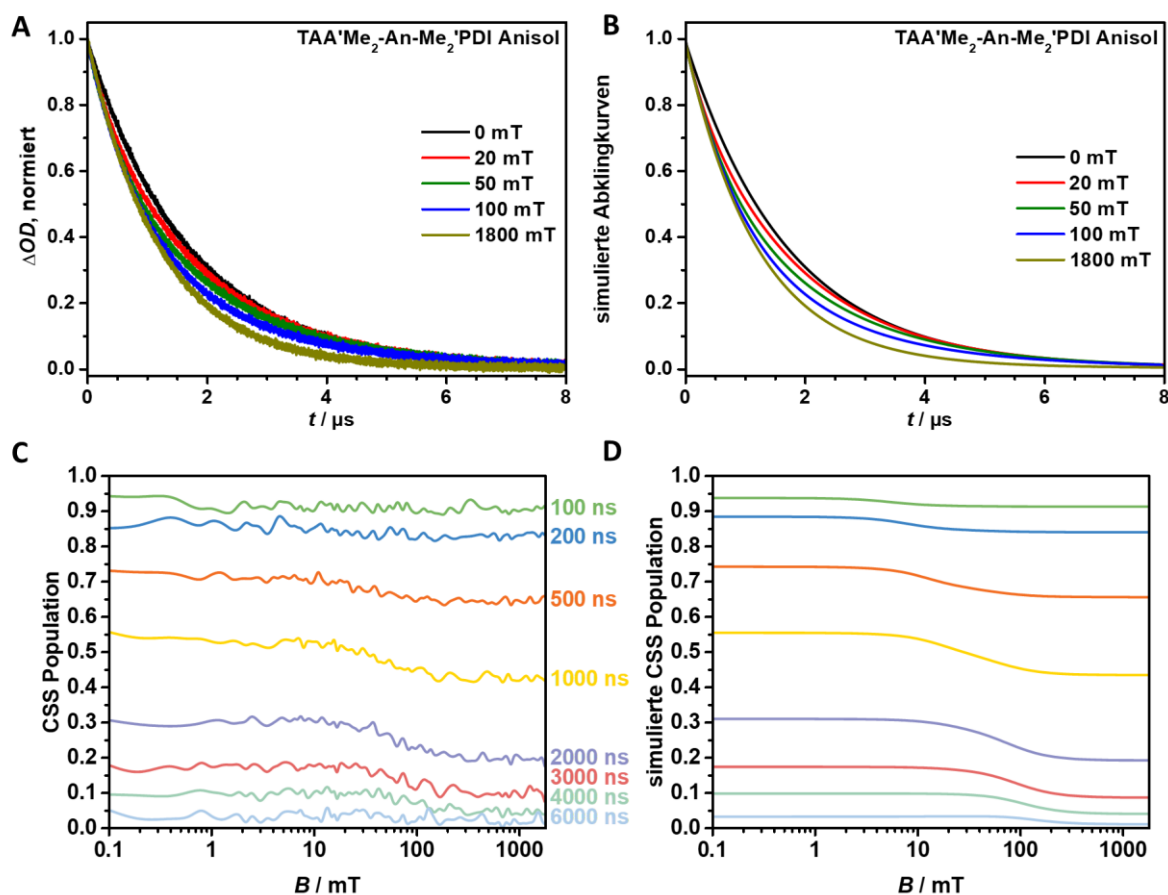


Abbildung 179: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in TAA'Me₂-An-Me₂'PDI/Anisol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 20, 50, 100$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Simulierte Abklingkurven erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. **C** Experimentelle, geglättete und **D** simulierte magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000$ und 6000 ns.

Mit steigendem Magnetfeld ist eine stetige Verkürzung der CSS Lebenszeit zu beobachten, die im Vergleich zu der rotationsungehinderten Dyade um ca. eine Größenordnung größer ausfällt. Der MFE auf die Lebenszeit des CSS ist nur schwach ausgeprägt, wobei sich die Kurven im mittleren Magnetfeldbereich wiederum zu frühen Zeiten an die Kurve des Nullfelds und zu späten Zeiten an die Hochfeldkurven anschmiegen.

Der Verlauf der einzelnen ^3PDI -Anklingkurven ist – aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und dem intensiven GSB des PDI unmittelbar nach der Anregung – von Ungenauigkeiten geprägt. Die Tripletrekombinationsausbeute sinkt mit steigendem Magnetfeld dennoch eindeutig ab.

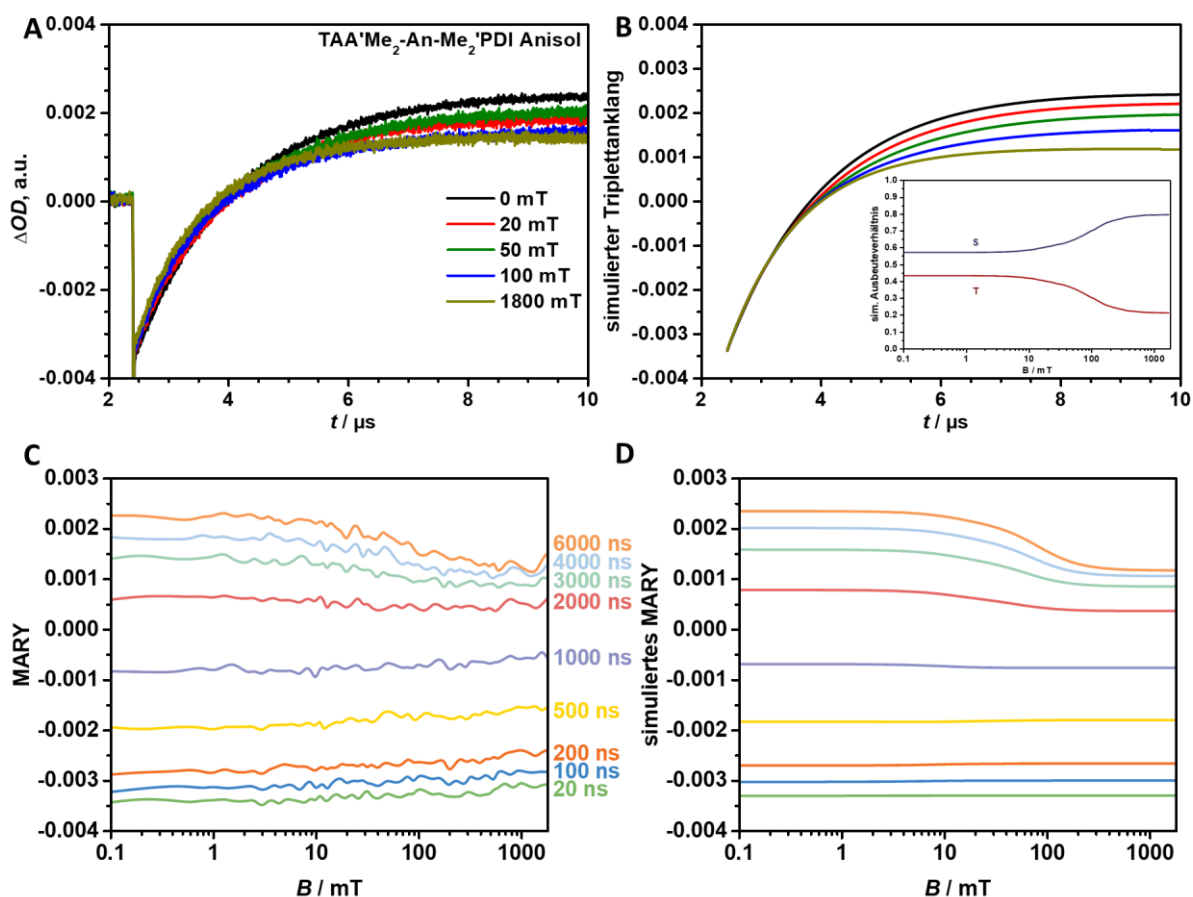


Abbildung 180: Untersuchung des MFE auf das Tripletrekombinationsprodukt des CSS in $\text{TAA}'\text{Me}_2\text{-An-Me}_2'\text{PDI}$ /Toluol nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Anklingkurven des ^3PDI bei $B = 0, 20, 50, 100$ und 1800 mT , beobachtet bei 21300 cm^{-1} . Der steile, negative Peak bei $t \approx 0\text{ ns}$ kann dem GSB des S_1 -Zustands zugewiesen werden. **B** Simulierte Anklingkurven und Ausbeuteverhältnis des Singulett- und Tripletrekombinationsprodukts erhalten aus dem klassischen Ratenfit. Die Parametrisierung ist dem Text zu entnehmen. **C** Experimentelles, geglättetes und **D** simuliertes MARY-Spektrum entnommen zu den Zeiten $t = 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000$ und 6000 ns nach dem Anregungspuls.

Die effektiven Ratenkonstanten (siehe **Abbildung 181 A**) beschreiben im niedrigen und hohen Feldbereich einen monoexponentiellen und im mittleren Bereich einen biexponentiellen Abfall. Im Nullfeld liegt die effektive Ratenkonstante zunächst vergleichsweise niedrig mit $6.0\text{e}5\text{ s}^{-1}$. Im mittleren Feldbereich fällt diese Ratenkonstante leicht ab und auch die zugehörige Amplitude sinkt. Gleichzeitig gewinnt eine zweite Ratenkonstante an Einfluss, die von ca. $5\text{e}6\text{ s}^{-1}$ bei 7 mT auf $9\text{e}5\text{ s}^{-1}$ bei 300 mT sinkt und anschließend gesättigt ist.

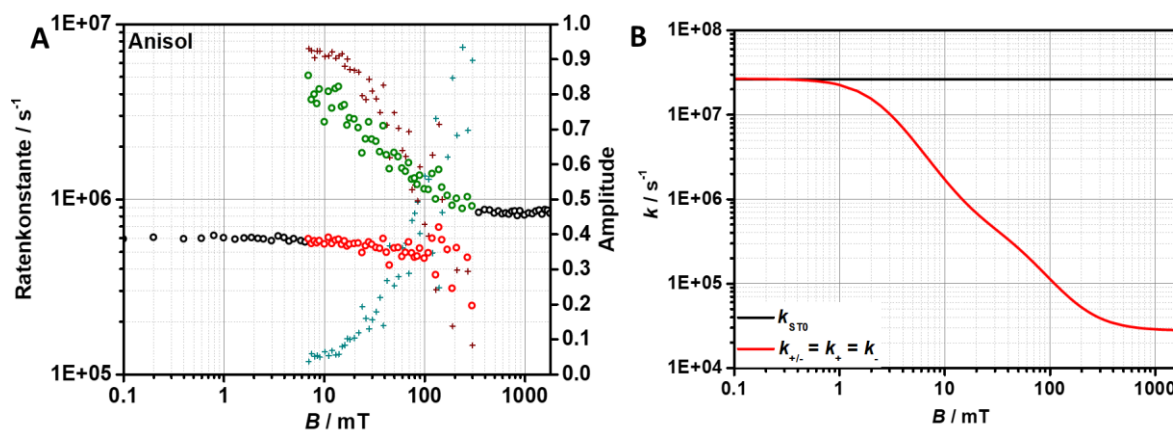


Abbildung 181: Effektive und simulierte Ratenkonstanten, die den MFE der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in Anisol beschreiben: **A** Effektive Ratenkonstanten (k_a : schwarze und rote und k_b : schwarze und grüne Kreise) und Amplituden (A_a : türkise und A_b : bordeaux-rote Kreuze) erhalten aus dem Tailfit der Abklingkurven. **B** Ratenkonstanten zur Beschreibung der Spinevolution. Die gewählten Parameter der klassischen Simulation können dem Text entnommen werden.

Die simulierten Ab- und Anklingkurven sind bereits in der **Abbildung 179** und **Abbildung 180** im Vergleich dargestellt, wobei die simulierten CSS-Abklingkurven den experimentellen Daten gut entsprechen. Die Übereinstimmung der simulierten ³PDI-Anklingkurven mit den entsprechenden experimentellen Gegenstücken ist deutlich schlechter. Dies ist allerdings durch die fehlerbehafteten experimentellen Daten und nicht durch eine unzureichende Simulation zu erklären. Die für die Simulation verwendeten Parameter lauten: $k_S = 1.3e6 \text{ s}^{-1}$, $k_T = 3.4e5 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 2.6e7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 3.5e5 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 2.7e3 \text{ s}^{-1}$, $B_1 = 2.3 \text{ mT}$, $B_2 = 50.6 \text{ mT}$, $k_{ISC} = 1.25e4 \text{ s}^{-1}$ und $\epsilon_{rel} = 1.78$ mit festgehaltenem $p_S(0) = 1$ und $2J = 0$. Im Vergleich mit den Parametern, die für **TAA-An-PDI/Anisol** ermittelt wurden, fallen die deutlich verringerten Rekombinationsratenkonstanten k_S und k_T auf, die eine Größenordnung geringer ausfallen. Da dieser Effekt auf beide Ratenkonstanten gleichermaßen wirkt, bleibt das Verhältnis $k_S \approx 3k_T$ erhalten. Weiterhin liegt die empirische Ratenkonstante k_1 , die die Geschwindigkeit des kohärenten Spinflips beschreibt, in beiden Dyaden identisch, da die selben Donor- und Akzeptorbausteine mit identischen *hfc*-Konstanten verwendet werden. Aufgrund der verschwindenden Elektronenaustauschwechselwirkung in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** liegt die Rate der Spininterkonversion k_{ST_0} mit beinahe $3e7 \text{ s}^{-1}$ minimal höher als in **TAA-An-PDI** (siehe **Abbildung 181 B**). Die weiteren Parameter k_2 , k_0 , B_1 und B_2 unterscheiden sich im Vergleich der beiden Dyaden in größerem Maße. Eine genaue Erklärung für diese Unterschiede kann zunächst nicht gegeben werden, allerdings kann die Rotation um die Achsen, die die einzelnen Bausteine der Dyaden verbinden, zu einer gesteigerten Singulett-Triplett und Triplett-Triplett Dekohärenz in **TAA-An-PDI** führen.^[15-16, 37, 51, 132, 261]

Zuletzt ist in **Abbildung 182** die simulierte Besetzung der Subzustände bei vier ausgewählten Magnetfeldern gezeigt. Bereits für **TAA-An-PDI** in Anisol war die kohärente Spininterkonversion im Vergleich zu den Rekombinationsraten so schnell, dass sich innerhalb kürzester Zeit ein ¹CSS/³CSS

Gleichgewicht mit 1 : 3 im Nullfeld und 1 : 1 im Hochfeld eingestellt hat. Dieses stellt sich auch hier ein und weist aufgrund der verringerten Rekombinationsratenkonstanten anschließend eine längere Lebenszeit auf. Im mittleren Feldbereich ist weiterhin wieder das bekannte Verhalten einer sinkenden Besetzung der äußeren Triplets mit leicht steigender Lebenszeit zu beobachten, wobei die SQT-Ratenkonstante k_{\pm} ab ca. 40 mT unter k_T fällt.

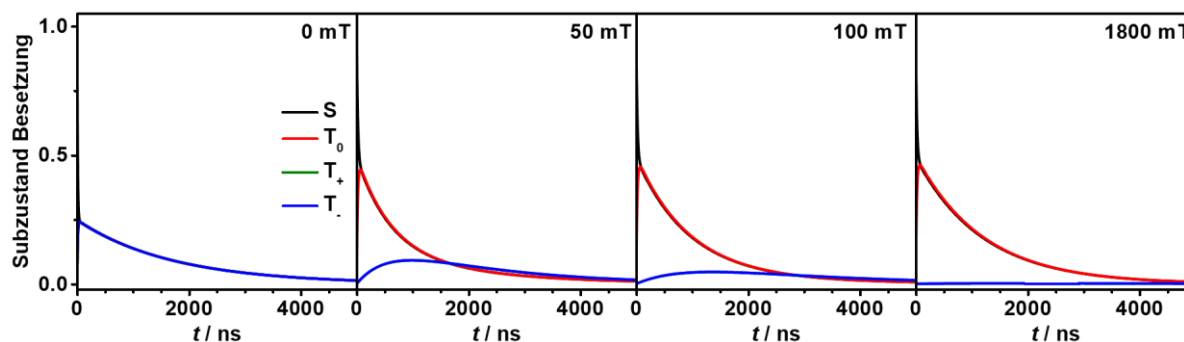


Abbildung 182: Simulierte Besetzung der Subzustände S, T_0 , T_+ und T_- bei vier ausgewählten äußeren Magnetfeldern der Dyade **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in Anisol.

5.4.4 Pump-Push Spektroskopie

Bisher war der Einfluss der Spinevolution auf den CSS experimentell nur durch die Summe aller Multiplizitäten in Form der CSS-Abklingkurven oder als zeitlich integrierte Größe in Form der Triplettrekombinationsausbeute zugänglich. Durch eine klassische Simulation der Spinevolutionsraten konnte jedoch auf die Besetzung jedes einzelnen der vier Subzustände geschlossen werden. Durch den Einsatz eines weiteren Laserpulses innerhalb der transienten-Absorptionsmessung auf der ns-Zeitskala, der die Multiplizität des CSS abfragt, kann auch experimentell das relative Verhältnis $^1\text{CSS}/^3\text{CSS}$ zu jeder Zeit Δt bestimmt werden.

Der Aufbau des ns-transienten Absorptionsspektrometers wurde daher um einen zweiten Laser erweitert, der zeitlich versetzt einen zweiten Laserpuls – im Folgenden *push*-Puls genannt – mit 14300 cm^{-1} einstrahlt. Beide Laserstrahlen treffen ein möglichst identisches Probenvolumen. Die Energie des ersten (*pump*)-Lasers bei 18800 cm^{-1} liegt bei 1.2 nJ, die Energie des *push*-Pulses bei ca. 2.0 nJ und die Konzentration der Probe besaß eine optische Dichte von 0.3 – 0.5 im Maximum der Absorption. Eine genauere Beschreibung des Setups kann **Kapitel 7.2.9** entnommen werden.

Der Grundzustand der untersuchten Dyaden absorbiert im Wellenlängenbereich des *push*-Pulses nicht, sodass gezielt der CSS zu CSS* angeregt werden kann. Entsprechend konnte kein Signal, weder absorptiv noch emissiv, beobachtet werden, solange nur der *push*-Puls verwendet wird. Bei 14300 cm^{-1} weisen sowohl das PDI-Radikalanion und TAA-Radikalkation einen absorptiven Übergang auf, wobei die Anregung des Radikalanions mit einem Extinktionskoeffizienten von ungefähr

$100000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ die Anregung des Kations mit $20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ klar überwiegt (siehe **Kapitel 5.2.4**). Angeregte Dublett-Zustände von PDI- und NDI-Radikalanionen sind in der Literatur bereits bekannt und werden als sehr gute Elektronen-Donoren mit Lebenszeiten des angeregten Zustands von wenigen hundert Pikosekunden beschrieben.^[262-263] Die weitere Anregung durch den *push*-Puls führt daher zu einem schnellen ET des PDI-Radikals in Richtung des TAA und somit zur CR. Je nach energetischer Lage und Multiplizität des CSS* kommen hierbei drei unterschiedliche Endzustände in Frage: i) Liegt der CSS* im Singulett vor, so ist eine CR in den Grundzustand S_0 immer möglich. ii) Ist die Energie des CSS* jedoch ausreichend hoch, kann auch eine Rekombination in einen angeregten S_1 -Zustand in Betracht gezogen werden. Im Fall der betrachteten Dyaden liegt ein entsprechender S_1 -Zustand mit einer Energie von 2.33 eV auf dem PDI lokalisiert. iii) Liegt der CSS* in seiner Triplett-Multiplizität vor, ist eine Rekombination in den bereits beschriebenen lokalen Triplett-Zustand ^3PDI möglich. Dieser ist mit einer Energie von 1.2 eV in allen untersuchten Lösungsmitteln zugänglich. Die beteiligten Zustände und Prozesse in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel können dem Diagramm in **Abbildung 183** entnommen werden. Da die Ladungsrekombination des CSS* ein sehr schneller Prozess ist, kann es zu keiner effektiven Spininterkonversion im angeregten CSS* kommen.

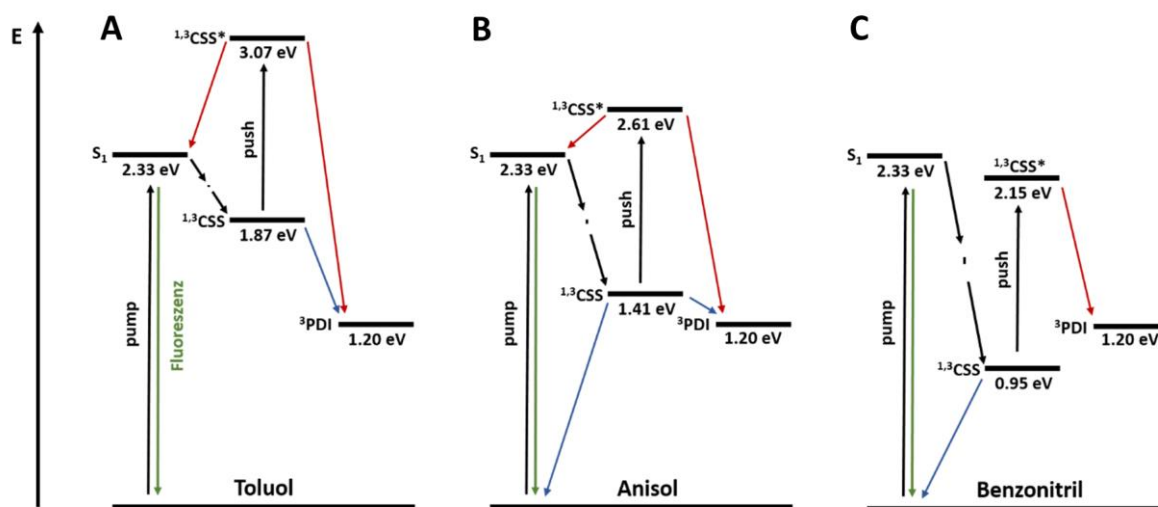


Abbildung 183: Abhängig von der relativen energetischen Lage des CSS kommen verschiedene Rekombinationswege des CSS* in Frage. Schnelle Rekombinationsprozesse nach dem *push*-Puls sind in rot, langsame ohne *push*-Puls in blau dargestellt: **A** In Toluol liegt der CSS energetisch am höchsten, wodurch die Rekombination des CSS* sowohl in den S_1 - als auch ^3PDI -Zustand möglich ist. **B** In Anisol stehen dem CSS* die CR in den S_1 und ^3PDI offen. **C** In PhCN liegt der S_1 oberhalb des CSS*, sodass eine Rekombination des $^1\text{CSS}^*$ nur in den S_0 (nicht eingezeichnet) möglich ist.

Die Energie des angeregten CSS* wurde als Summe aus der Energie des jeweiligen CSS mit der Energie des $\text{PDI}^{\bullet-} \rightarrow (\text{PDI}^{\bullet-})^*$ -Übergangs erhalten. Letztere wurde aus dem energetisch niedrigsten $D_0 \rightarrow D_1$ -Übergang – erhalten aus den SEC-Messungen in **Kapitel 5.2.4** – auf 1.24 eV abgeschätzt und stellt somit eine obere Grenze dar.^[262]

Eine beispielhafte Darstellung der möglichen im Experiment auftretenden Signale ist in **Abbildung 184** gegeben.

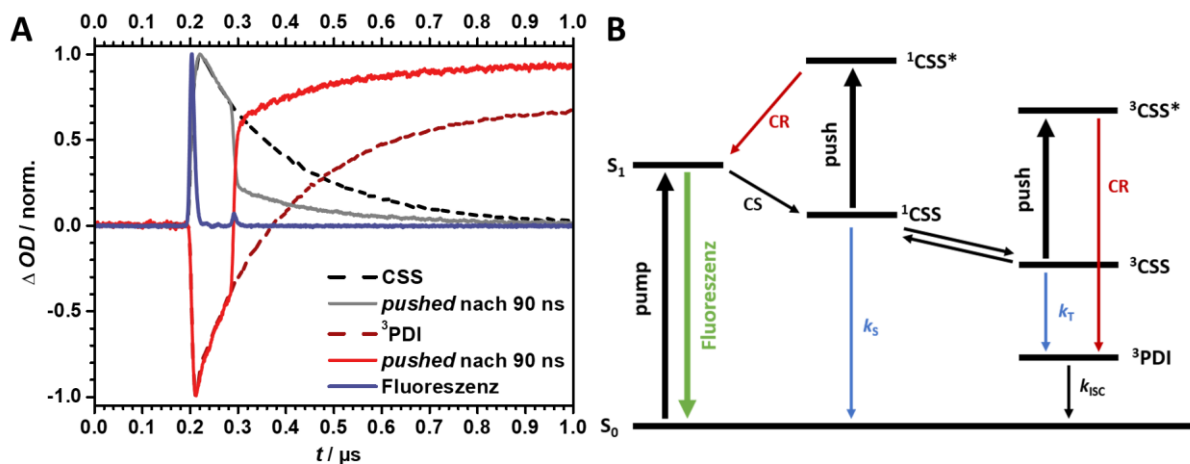


Abbildung 184: Beispielhafte Darstellung der möglichen Prozesse und Messsignale in der *pump-push* Spektroskopie: **A** Vergleich der gemessenen Signale mit ($\Delta t = 90$ ns) und ohne *push*-Puls für den gesamten CSS (14100 cm^{-1} , schwarz), die ^3PDI -Anklingkurven (19600 cm^{-1} , rot) und die Fluoreszenz (17200 cm^{-1} , blau). Im Falle der Fluoreszenz ist nur das Signal mit *push*-Puls angegeben, der zu einem zweiten, schwächer ausgeprägten Peak führt. **B** Schematische Darstellung der Zustände mit eingezeichneten Prozessen, die im Laufe des *pump-push* Experiments stattfinden können. In dem dargestellten Beispiel liegt der CSS* oberhalb des S_1 , wodurch eine zweite Fluoreszenz möglich ist. Der ^3PDI liegt unterhalb des CSS, sodass bereits durch spontane CR, bevor und nachdem der *push*-Puls eintrifft, die CR_T möglich ist.

Während zwei der Rekombinationsprodukte der erzwungenen CR direkt beobachtet werden können, nämlich der S_1 -Zustand anhand seiner charakteristischen Fluoreszenz und der ^3PDI an seiner bekannten ESA, kann der *push*-Prozess in den S_0 -Grundzustand indirekt am GSB beobachtet werden. Im Folgenden werden daher mehrere Prozesse, die auf den *push*-Puls folgen, untersucht: i) Die Intensität der verzögerten Fluoreszenz⁷⁶ beschreibt die relative Besetzung des S_1 -Zustandes. Die Abfrage erfolgt im zweiten Fluoreszenzmaximum bei 17200 cm^{-1} , da hier keine Überlagerung durch die ESA anderer Zustände vorhanden ist. Aus einer erhöhten, durch den *push*-Puls ausgelösten Fluoreszenz kann daher direkt auf eine erhöhte ^1CSS -Population geschlossen werden. Da die erzwungene CR_S auch den S_0 besetzen kann, können Werte, die auf diese Weise erhalten wurden, nur relativ zu Vergleichsmessungen ausgewertet werden. ii) Aus der optische Dichte der ^3PDI -ESA kann die relative Besetzung des ^3CSS zum Zeitpunkt des *push*-Pulses Δt entnommen werden. iii) Die optische Dichte des CSS-ESA wird bei 14100 cm^{-1} in ihrem Maximum abgefragt. Auch sie wird von keinem weiteren Prozess spektral überlagert, ist dennoch komplexer in der Auswertung. Da ^1CSS und ^3CSS dasselbe Spektrum aufweisen, können nur Informationen über den Verlust des gesamten CSS und kein direkter Hinweis auf das Singulett-Triplett Verhältnis innerhalb des CSS erhalten werden. Erschwerend

⁷⁶ Die verzögerte Fluoreszenz entspricht spektral und von der Lebenszeit der spontanen Fluoreszenz und ist daher eindeutig einer Fluoreszenz des PDI S_1 zuzuordnen (vgl. **Abbildung A17**).

kommt hinzu, dass der S_1 -Zustandes nach Besetzung durch den *push*-Puls wieder CS eingeht und somit einen Anteil des CSS als ^1CSS zurückbildet. iv) Die Beobachtung des GSB bei 18900 cm^{-1} liefert Informationen über die erzwungene CR in den S_0 -Zustand, da für die CR in einen der anderen möglichen Produktzustände der GSB des PDI erhalten bleibt. Da der GSB jedoch spektral komplett von der breiten $^3\text{PDI-ESA}$ überlagert wird, ist eine einfache Auswertung nicht möglich. Zusätzlich ist die Fluoreszenz des S_1 -Zustandes so schnell, dass eine Unterscheidung zwischen den Ladungsrekombinationen in die unterschiedlichen Singulett-Zustände unmöglich wird.

Daher liegt der Fokus der folgenden *pump-push* Experimente auf der zweiten Fluoreszenz und der Besetzung des ^3PDI -Zustands, aus denen das Singulett-Triplett-Verhältnis im CSS abgeschätzt werden kann. Je nach gewähltem Lösemittel und somit Energie des CSS und CSS* werden unterschiedliche Ergebnisse erzielt (vgl. **Abbildung 183**), die im Folgenden zunächst für **TAA-An-PDI** in Toluol und PhCN kurz vorgestellt werden. Anschließend folgt eine detaillierte Beschreibung der Experimente in Anisol. Eine direkte Auswertung des Singulett-Triplett-Verhältnisses wäre dabei möglich, falls eine zweite Fluoreszenz – ausgelöst durch den *push*-Puls – beobachtet wird, jedoch keine Triplett-Rekombination des CSS, sodass die beobachtete ^3PDI -Besetzung direkt der erzwungenen CR zugewiesen werden kann. D.h. der CSS* muss energetisch höher als der S_1 liegen und der CSS unterhalb des T_1 . Der CSS muss also in dem schmalen Bereich zwischen 1.1 eV und 1.2 eV liegen, was in den untersuchten Lösungsmitteln Toluol, Anisol und PhCN nicht zutrifft. Mittels der *Wellertyp-Gleichung 12 (Kapitel 5.3.1)* und den literaturbekannten Lösungsmittelparametern kann abgeschätzt werden, dass der CSS der Dyade **TAA-An-PDI** in THF in der gewünschten Größenordnung liegt. Ein kurzer Einblick wird daher im Folgenden auch für diesen Fall gegeben. Aufgrund der zusätzlichen Variablen, nämlich dem zeitlichen Unterschied Δt zwischen den beiden Laserpulsen, sind alle Spektren entweder als Δt -abhängige Spektren⁷⁷ bei demselben äußeren Magnetfeld oder magnetfeldabhängige Spektren bei derselben zeitlichen Verzögerung angegeben. Eine vollständige Messung aller Kombinationen aus zeitlicher Verschiebung und Magnetfeld wurde aufgrund der unverhältnismäßig großen Anzahl der Einzelmessungen nicht durchgeführt.

Toluol

Einige Δt -abhängige Spektren bei Nullfeld sind in **Abbildung 185** dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 900\text{ ns}$ wird der CSS zunächst durch den ersten (*pump*-) Laserpuls besetzt. Kurven mit unterschiedlichen

⁷⁷ Beide Laser sind zeitlich nicht perfekt durch den *Delay*-Generator eingestellt, sodass ein kleiner Fehler (ca. $\pm 2\text{ ns}$) auf der angegebenen Verzögerung liegen kann. Die angegebene zeitliche Verschiebung wurde daher experimentell aus dem Abstand der spontanen und verzögerten Fluoreszenz bestimmt.

Verzögerungszeiten zwischen *pump* und *push* sind in lila und blau für kurze Zeiten und in rot für späte Zeiten eingezeichnet.

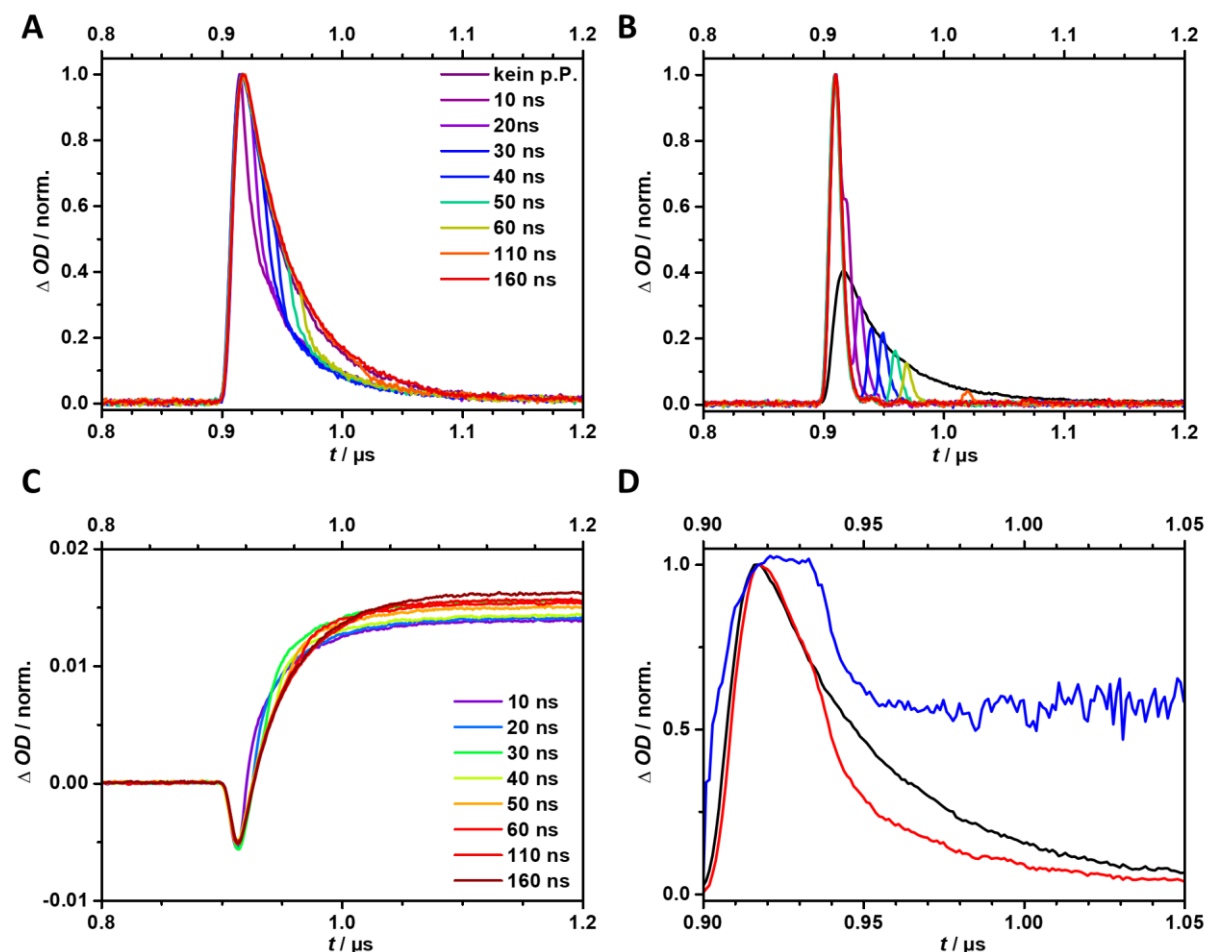


Abbildung 185: *Pump-push* Kurven des CSS in **TAA-An-PDI**/Toluol ohne äußeres Magnetfeld: **A** Abklingkurven des CSS (14100 cm^{-1}), **B** Fluoreszenzen (17200 cm^{-1}) mit Vergleich der CSS-Abklingkurve (schwarz) und **C** ^3PDI -Anklingkurven (21300 cm^{-1}) mit *push*-Puls zu variablen Zeiten. **D** Das Verhältnis der CSS-Abklingkurven (blau) mit und ohne *push*-Puls bleibt konstant.

In den Δt -abhängigen CSS-Abklingkurven lässt sich der Verlust an CSS-Population nach Eintreffen des *push*-Pulses direkt erkennen. Anschließend verbleiben unabhängig von der zeitlichen Verschiebung ca. 60 % der ursprünglichen CSS-Population (vgl. **Abbildung 185 D**). Daraus lässt sich jedoch nicht erschließen, dass nur 40 % der CSS-Population durch den *push*-Puls zu CSS* angeregt wurden. Im Gegenteil ist zu erwarten, dass ein deutlich höherer Anteil angeregt wurde. Jedoch wird ein Teil des CSS zurückgebildet, da durch den *push*-Puls der S_1 -Zustand besetzt wird, der seinerseits wiederum einen Teil des CSS durch CR zurückbildet. Das Verhältnis, mit dem der S_1 fluoresziert oder eine CS eingeht entspricht den Quantenausbeuten, die bereits in den vorhergehenden **Kapiteln 5.2.2** und **5.3.2** bestimmt wurden.

Was passiert also mit der „verlorenen“ Population? Im transienten Emissionsspektrum wird ein Peak der direkten Fluoreszenz nach der Besetzung des S_1 durch den *pump*-Laser zwischen 900 und 920 ns

beobachtet. Nach Eintreffen des *push*-Lasers wird eine zweite Fluoreszenz beobachtet, die eine entsprechend geringere Intensität aufweist. Zum Vergleich ist die Abklingkurve des CSS in schwarz dargestellt, wobei die relative Höhe frei gewählt wurde. Eine direkte Proportionalität der Intensität der zweiten Fluoreszenz mit der Population des CSS kann beobachtet werden, d.h. eine doppelte CSS-Population führt also auch zu einer doppelten Intensität der Fluoreszenz. Ein solches Verhalten war mit Blick auf die zugrundeliegende Spinevolution (vgl. **Kapitel 5.4.1**) auch zu erwarten, da sich innerhalb des CSS in kurzer Zeit ein quasi-stationäres Gleichgewicht des ¹CSS und ³CSS ausbildet.

In den Triplett-Anklingkurven lässt sich die Bildung des ³PDI verfolgen. Es ist ersichtlich, dass durch jeden *push*-Puls nach einer beliebigen Verzögerung Δt weniger ³PDI besetzt wird als dies ohne zweiten Puls der Fall war. Je früher der *push*-Puls eintrifft desto größer ist dessen Einfluss, da mehr CSS übrig ist, der beeinflusst werden kann. Die Anklingkurven zeigen zunächst jedoch ein steil ansteigendes Signal kurz nachdem der *push*-Puls trifft. Die Kurven mit zweitem Puls haben daher eine höhere optische Dichte zu früheren Zeiten. Daraufhin kreuzen die Kurven die Triplett-Anklingkurve, die nicht von einem *Push* beeinflusst wird, und nehmen eine geringere maximale Amplitude zu späten Zeiten an. Der steile Anstieg zu Beginn kann durch eine schnelle Besetzung des ³PDI aus den besetzten Triplett-Subzuständen, überlagert von einem raschen Verlust an GSB-Intensität, erklärt werden. Der Verlust der Amplitude/ maximalen ³PDI-Population wird durch den Verlust an CSS über den Singulett-Pfad erklärt. Zwar befindet sich der CSS zu jeder Zeit zumindest teilweise im ¹CSS, dennoch rekombiniert fast der gesamte CSS über die Triplets (vgl. **Kapitel 5.4.1**). Der *push*-Puls besetzt nun den S₁-Zustand, woraufhin die zweite Fluoreszenz folgt. Es geht also ¹CSS-Population „verloren“, die nicht mehr in den ³CSS übergehen und dann in den ³PDI rekombinieren kann.

Im Folgenden soll die Intensität der zweiten Fluoreszenz genauer betrachtet werden. Mit ausreichend Wissen über das System und einigen Annahmen sollte es möglich sein, die Intensität der *push*-Fluoreszenz (I_2) als Funktion der *pump*-Fluoreszenz (I_1) zu beschreiben:

$$I_2(t) = I_1(0) \frac{I_{\text{CSS},1}(t)}{I_{\text{CSS},1}(0)} p_S(t) \times x \times QY \quad (27)$$

Die Fluoreszenzintensitäten gehen als I_1 und I_2 ein und können beispielsweise durch Integration der beobachteten Peaks bestimmt werden. Da die zweite Fluoreszenz von der CSS-Population abhängt, wird die aktuelle CSS-Population als Anteil der maximalen Population ausgedrückt und beschreibt somit, wie weit die CR bereits vorangeschritten ist. Der ³CSS-Anteil führt zu keiner Besetzung des S₁-Zustands, daher geht der Singulett-Anteil als $p_S(t)$ ebenfalls ein. Ebenfalls muss die Tatsache bedacht werden, dass der *push*-Puls nicht exakt dasselbe Probenvolumen anregt wie der *pump*-Puls und daher nicht der komplette CSS in den CSS* übergeht. Der Faktor x beschreibt daher den Anteil des CSS, der vom *push*-Puls angeregt wird, und liegt zwischen 0 und 1. Zuletzt wird I_2 noch von der Effizienz der Ladungstrennung beeinflusst, da Verluste auf dem Weg S₁ → CSS zu weniger CSS* und somit zu einer geringeren Besetzung des S₁-Zustandes führen. Die Rekombination ¹CSS* → S₀ ist in diesem Ansatz

weiterhin vernachlässigt. Die Rechnung liefert daher nur sinnvolle Ergebnisse, wenn der komplette CSS* in den S_1 übergeht und ist deshalb in ihrer Anwendung sehr eingeschränkt. Weiterhin ist anzumerken, dass der Parameter QY selbst nur abgeschätzt wurde und daher vergleichsweise große Fehlergrenzen aufweist. Die Werte für I_1 , I_2 , $I_{CSS}(t)$ und $I_{CSS}(0)$ können direkt aus den Spektren entnommen werden. Die Größen x und $p_s(t)$ sind allerdings unbekannt, wodurch **Gleichung 27** nicht analytisch gelöst werden kann. Sie zeigt dennoch anschaulich, von welchen Parametern die beobachtete Intensität der verzögerten Fluoreszenz abhängt, wobei die Intensität der ersten Fluoreszenz I_1 selbst von der Konzentration der Probe, der absorbierten Photonenzahl und der Quantenausbeute der Fluoreszenz abhängt.

Eine entsprechende **Gleichung 28** lässt sich auch für das Verhältnis des CSS vor und nach dem *push*-Puls aufstellen:

$$I_{CSS,2}(t) = I_{CSS,1}(t) - x \times I_{CSS,1}(t) + x \times I_{CSS,1}(t) \times p_s(t) \times QY \quad (28)$$

$I_{CSS,2}$ bezeichnet die optische Dichte des CSS direkt nach dem *push*-Puls und $I_{CSS,1}$ direkt vor dem Puls. Die Population des CSS nach dem *Push* ergibt sich aus der Menge vor dem *push*-Puls abzüglich des Anteils der durch den *push*-Puls rekombiniert, also x multipliziert mit der Besetzung des CSS. Da der Singulett-Anteil des CSS in den S_1 rekombiniert, der wiederum Ladungstrennung aufweist, muss ein entsprechender Term für die Rückbesetzung des CSS addiert werden. Er besteht aus dem Anteil des gebildeten S_1 – charakterisiert durch x , $I_{CSS,1}$ und p_s – multipliziert mit der Quantenausbeute der Ladungstrennung. Da das Verhältnis $p_s(t)$ nach der schnellen Einstellung eines quasi-stationären CSS zeitlich konstant bleibt, geht mit jedem *push* Puls zu beliebigen Δt ein konstanter Anteil des CSS verloren. Die Abklingkurven in **Abbildung 185 A** fallen daher nach dem *Push* auf eine identische Kurve ab. Zuletzt ist auch der weitere Verlauf der Abklingkurven des CSS nach dem *Push* von Interesse. Dafür wurde in **Abbildung 185 D** eine Kurve mit *push*-Puls durch die Kurve ohne *push*-Puls geteilt, sodass das Verhältnis beider Kurven erhalten wird. Aus dem konstanten Wert mit ca. 0.6 kann erschlossen werden, dass der *push*-Puls keinen Einfluss auf die weitere Entwicklung des „überlebenden“ CSS hat, obwohl der ^1CSS Anteil aufgrund des zurückgebildeten CSS nach dem *Push* höher ausfallen sollte. Dieser Effekt ist stärker je größer der ^1CSS -Anteil direkt vor dem Eintreffen des zweiten Pulses ist, da mehr S_1 ausgebildet werden kann. Allerdings fällt der Einfluss auf den überlebenden CSS in diesem Fall auch geringer aus, da der ^1CSS -Anteil bereits vor dem *Push* überwiegt. Hinzu kommt die schnelle Einstellung des quasi-stationären Gleichgewichts auch nach der Rückbesetzung des CSS.

PhCN

Die Δt -abhängigen *pump-push* Abklingkurven des CSS und Anklingkurven des ^3PDI in PhCN sind in **Abbildung 186** dargestellt. Der *pump*-Puls besetzt bei $t = 200$ ns zunächst den CSS. Aufgrund der

niedrigeren energetischen Lage des CSS und CSS* in PhCN ist keine Besetzung des S₁ durch den *push*-Puls und somit keine zweite Fluoreszenz zu beobachten (nicht dargestellt).

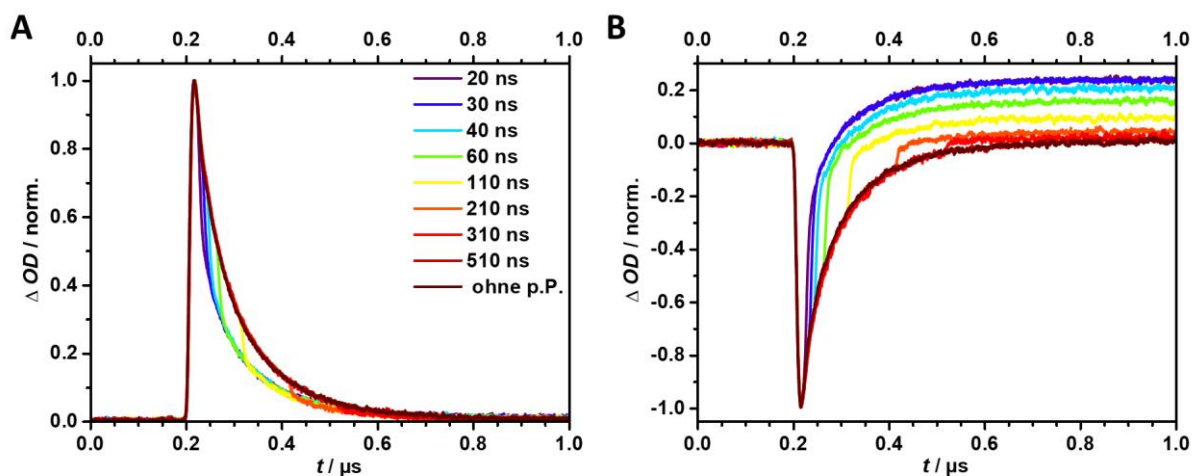


Abbildung 186: Pump-push Kurven des CSS in TAA-An-PDI/PhCN ohne äußeres Magnetfeld: **A** Abklingkurven des CSS und **B** ³PDI Anklingkurven mit *push*-Puls zu variablen Zeiten.

Zunächst ergibt sich für die Abklingkurven des CSS ein sehr ähnliches Bild wie es bereits in Toluol beobachtet wurde. Beim Eintreffen des *push*-Laserpulses geht ein gewisser Anteil des CSS verloren, wobei dieser Anteil und der Verlauf der Kurven nach dem *Push* nicht von der gewählten Verzögerungszeit abhängen. Alle Kurven liegen nach dem *Push* wieder übereinander. In PhCN kann ein solches Verhalten erklärt werden, obwohl die Auswertung in **Kapitel 5.4.2** keinen endgültigen Aufschluss gibt, ob sich ein quasi-stationäres Gleichgewicht der einzelnen Subzustände einstellt. Selbst eine Änderung der Singulett-Triplett-Verhältnisse in PhCN mag dennoch keinen Einfluss auf die Intensität/Effektivität des *Push*-Prozesses haben, da der S₁-Zustand nicht besetzt wird. Die erzwungene Rekombination in den S₀- oder ³PDI-Zustand führen daher bei Betrachtung des CSS zu einem identischen Signalverlust.

Bei der Rekombination des CSS ohne weiteren Puls wurde keine Besetzung des ³PDI beobachtet. Durch den *push*-Puls kann dieser allerdings besetzt werden. Die positiven Signale in **Abbildung 186 B** sind daher eine direkte Folge des *Push*s und eine direkte Auswertung der relativen ³CSS-Population ist aus der maximalen ESA des ³PDI zu späten Zeiten möglich. Bei Nullfeld gilt daher, dass sich das ¹CSS zu ³CSS Verhältnis mit der Zeit nicht deutlich ändert und lediglich die gesamte Population des CSS sinkt. Zu frühen Zeiten wird also deutlich mehr ³PDI besetzt und der Verlauf der Triplett-Ausbeute entspricht ungefähr dem Verlauf des CSS-Abklingens.

THF

Bisher war eine einfache Auswertung der zweiten Fluoreszenz und somit des Singulett-Anteils des CSS nur in Toluol möglich. Eine entsprechend einfache Auswertung der Triplett-Rekombination war in

PhCN durchführbar. Die Auswertung der jeweils anderen Multiplizität war in jedem Fall erschwert oder unmöglich. In der Einleitung dieses Kapitels wurde bereits gezeigt, dass eine entsprechend einfache Auswertung für beide Rekombinationswege im THF-Fall möglich sein sollte, da eine zweite Fluoreszenz energetisch möglich ist und der ^3PDI lediglich durch den *Push* gebildet werden kann. Es wurden daher einige Testspektren aufgenommen, die in **Abbildung 187** dargestellt sind. Die Kinetiken des CSS verhalten sich hierbei qualitativ ähnlich wie im PhCN-Fall, da keine Triplet-Rekombination möglich ist.

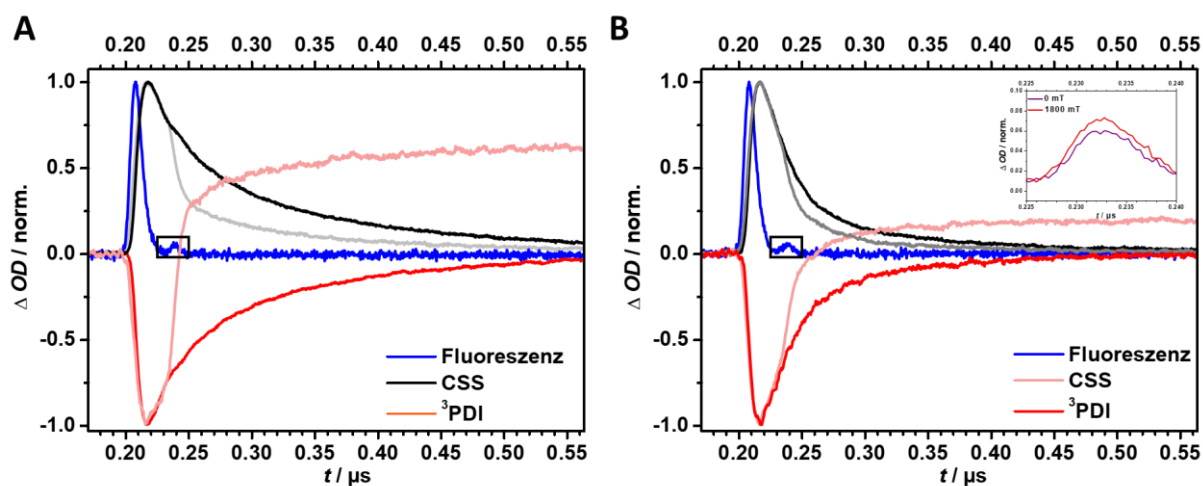


Abbildung 187: *Pump-push* Kurven des CSS in **TAA-An-PDI/THF** bei $\Delta t = 30$ ns: **A** Abklingkurven des CSS, Anstiegskurven des ^3PDI und Fluoreszenz mit *push*-Puls bei Nullfeld und **B** bei 1800 mT. Im *Inset* ist ein vergrößerter Ausschnitt der zweiten Fluoreszenz für den Vergleich der beiden äußeren Magnetfelder dargestellt.

In der Tat verhalten sich die *pump-push* Spektren zunächst wie erwartet. Es tritt eine Besetzung des ^3PDI nur durch den *push*-Puls auf, wie es auch in PhCN der Fall war. Außerdem ist eine zweite Fluoreszenz wie in Toluol zu beobachten. Leider ist die zweite Fluoreszenz weniger stark ausgeprägt als erhofft, wodurch das Signal-Rauschen-Verhältnis deutlich verschlechtert wird. Auch wenn eine Rekombination des CSS* in den S_1 energetisch möglich ist, scheint dennoch ein gewisser Teil des ^1CSS einen alternativen Pfad zu nehmen. Die Rekombination in den S_0 -Grundzustand scheint hierbei die wahrscheinlichste Möglichkeit zu sein.

Aufgrund der trotzdem einfacheren Auswertung der Kurven erfolgt hier eine erste Untersuchung des MFE auf die *pump-push*-Spektroskopie. Beim Vergleich der *push*-Kurven mit geringen Verzögerungszeiten $\Delta t = 30$ ns bei 0 mT und 1800 mT fällt ein deutlicher Unterschied auf: Das gebildete Tripletprodukt weist bei 0 mT eine deutlich höhere Ausbeute auf. Ein genauer Vergleich ist nicht sofort möglich, da im 1800 mT Fall der CSS etwas schneller rekombiniert und daher nach 30 ns bereits weniger CSS-Population übrig ist, was zu einem geringeren absoluten Einfluss des *push*-Pulses führt. So liegen bei Nullfeld noch ca. 75 % des CSS nach den ersten 30 ns vor; bei 1800 mT sind es nur noch 62 %. Es ergibt sich also ein Verhältnis $I_{\text{CSS}}(1800 \text{ mT})/I_{\text{CSS}}(0 \text{ mT}) = 0.83$. Im Vergleich dazu beträgt das Verhältnis der Triplettausbeuten $OD_{^3\text{PDI}}(1800 \text{ mT})/OD_{^3\text{PDI}}(0 \text{ mT})$ jedoch nur 0.38. Der *push*-Puls führt

also bei 1800 mT zu deutlich weniger Tripletprodukt, nämlich ca. 46 % ($0.38/0.83 = 0.46$). Im *Inset* der **Abbildung 187 B** ist zu erkennen, dass die Intensität der zweiten Fluoreszenz im Hochfeldfall höher ausfällt, obwohl der Anteil des CSS geringer ist. Verhältnismäßig liegt daher im Hochfeld ein höherer Singulettanteil im CSS vor als dies im Nullfeld der Fall ist. Dies deckt sich mit der Aufspaltung der äußeren Tripletzustände im Hochfeld, wobei das genaue Verhältnis ¹CSS zu ³CSS nicht nur von der Spinevolution, sondern auch der CR abhängt. Weiterhin gilt zu bedenken, dass es sich bei der Spinevolution um einen zumindest teilweise kohärenten, quantenmechanischen Prozess handelt und daher Quantenoszillationen zu frühen Zeiten, wie den hier verwendeten $\Delta t = 30$ ns, auftreten können. Das tatsächliche, gemessene Verhältnis kann daher nicht mit dem vorhergesagten Verhältnis aus der klassischen Simulation verglichen werden, sondern lediglich mit quantendynamischen Simulationen.

Anisol

Anisol kann als Kompromiss zwischen den Fällen Toluol und THF angesehen werden. Der CSS rekombiniert teilweise über die Triplets, aber die CR_s bleibt schneller. In den Δt -abhängigen *pump-push*-Spektren bei Nullfeld, die in **Abbildung 188 A-C** dargestellt sind, lässt sich eine intensive zweite Fluoreszenz und ein Anwachsen der ³PDI-Ausbeute mit dem zweiten Puls beobachten.

Aufgrund der vergleichsweise guten Auflösung der CSS-Abklingkurven lässt sich gut erkennen, dass der *push*-Puls bei fast allen zeitlichen Verschiebungen dieselbe Auswirkung hat. Bei Verzögerungszeiten von ca. 40 ns scheint jedoch eine geringere Menge des CSS verloren zu gehen, was nur durch eine erhöhte Singulett-Subpopulation erklärt werden kann. Die transienten *pump-push*-Emissionskurven weisen einen sinkenden Verlauf auf, der jedoch nicht der CSS-Abklingkurve (in schwarz dargestellt) folgt, sondern im frühzeitigen Bereich vergleichsweise höher liegt. Bei der Betrachtung der Triplet-Rekombination und ihrer Ausbeute in **Abbildung 188 C** ist ein erhöhter Triplet-Rekombinationsanteil im Vergleich zur Messung ohne *push*-Puls zu beobachten.

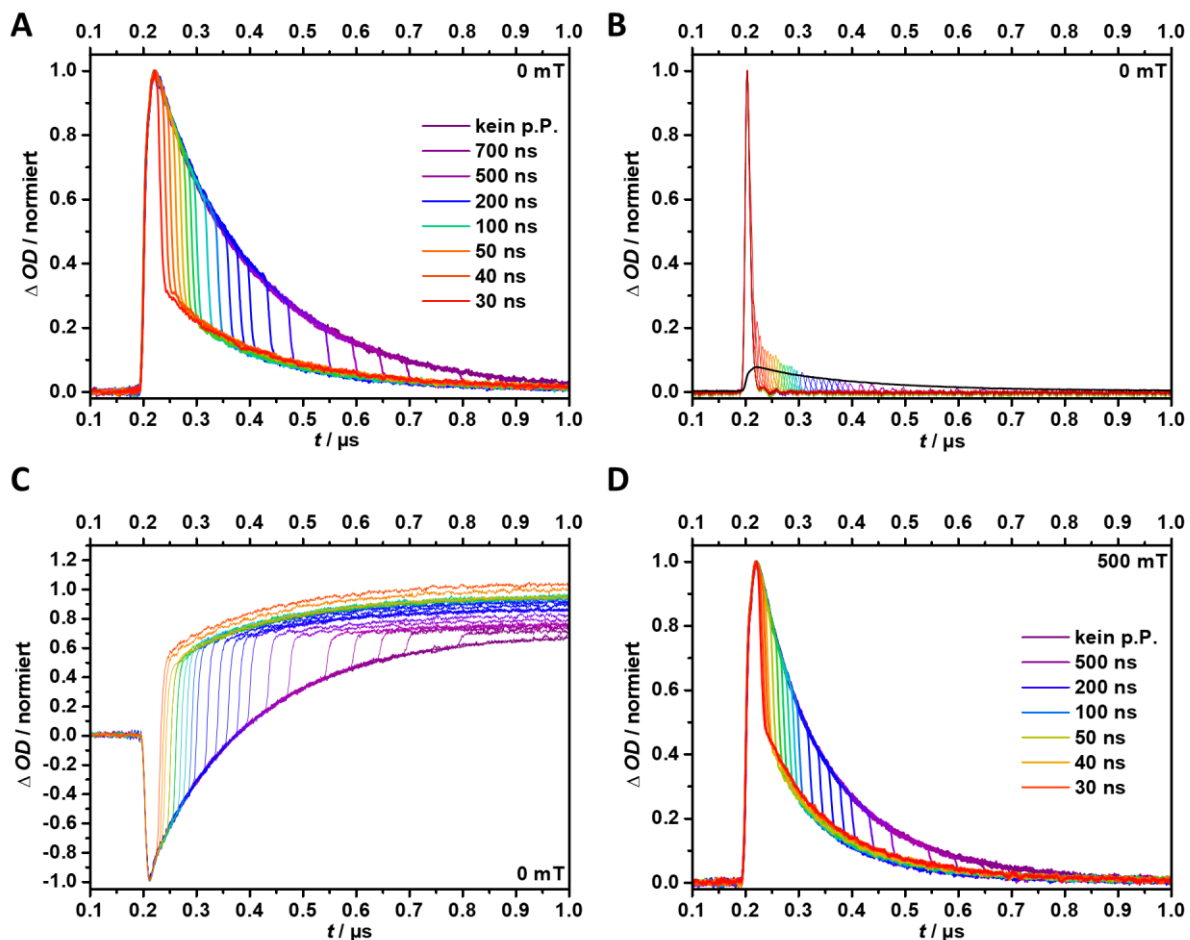


Abbildung 188: *Pump-push* Kurven des CSS in TAA-An-PDI/Ansiol: **A** Abklingkurven des CSS (14100 cm^{-1}), **B** Fluoreszenzen (17200 cm^{-1}) mit Vergleich der CSS-Abklingkurve (schwarz) und C^3PDI Anklingkurven (21300 cm^{-1}) mit *push*-Puls zu variablen Zeiten. **D** Abklingkurven des CSS mit *push*-Pulsen bei 500 mT.

Im Folgenden sollen die Auswirkungen des MFE auf die *pump-push*-Experimente vorgestellt werden. In **Abbildung 188 C** sind bereits die CSS-Abklingkurven mit variablen *push*-Pulsen im Bereich der Sättigung des MFE bei 500 mT dargestellt. Aufgrund des erhöhten ^1CSS -Anteils und somit der erhöhten Menge des CSS, der nach dem *push*-Puls wieder zurückgebildet wird, fällt die beobachtete Wirkung des *Push* geringer aus. Die Messungen der Fluoreszenz- und Triplettanklingkurven in **Abbildung 189 A** und **B** wurden bei einer konstanten zeitlichen Verschiebung von $\Delta t = 40\text{ ns}$ mit unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern durchgeführt. Die Zeit Δt wurde dabei so kurz gewählt, dass der CSS vor Eintreffen des *push*-Pulses nur in sehr geringen Mengen rekombiniert. Der beobachtete MFE ist daher nicht auf unterschiedliche Lebenszeiten des CSS, sondern tatsächlich auf ein verändertes Verhältnis der Multiplizitäten innerhalb des CSS zurückzuführen.

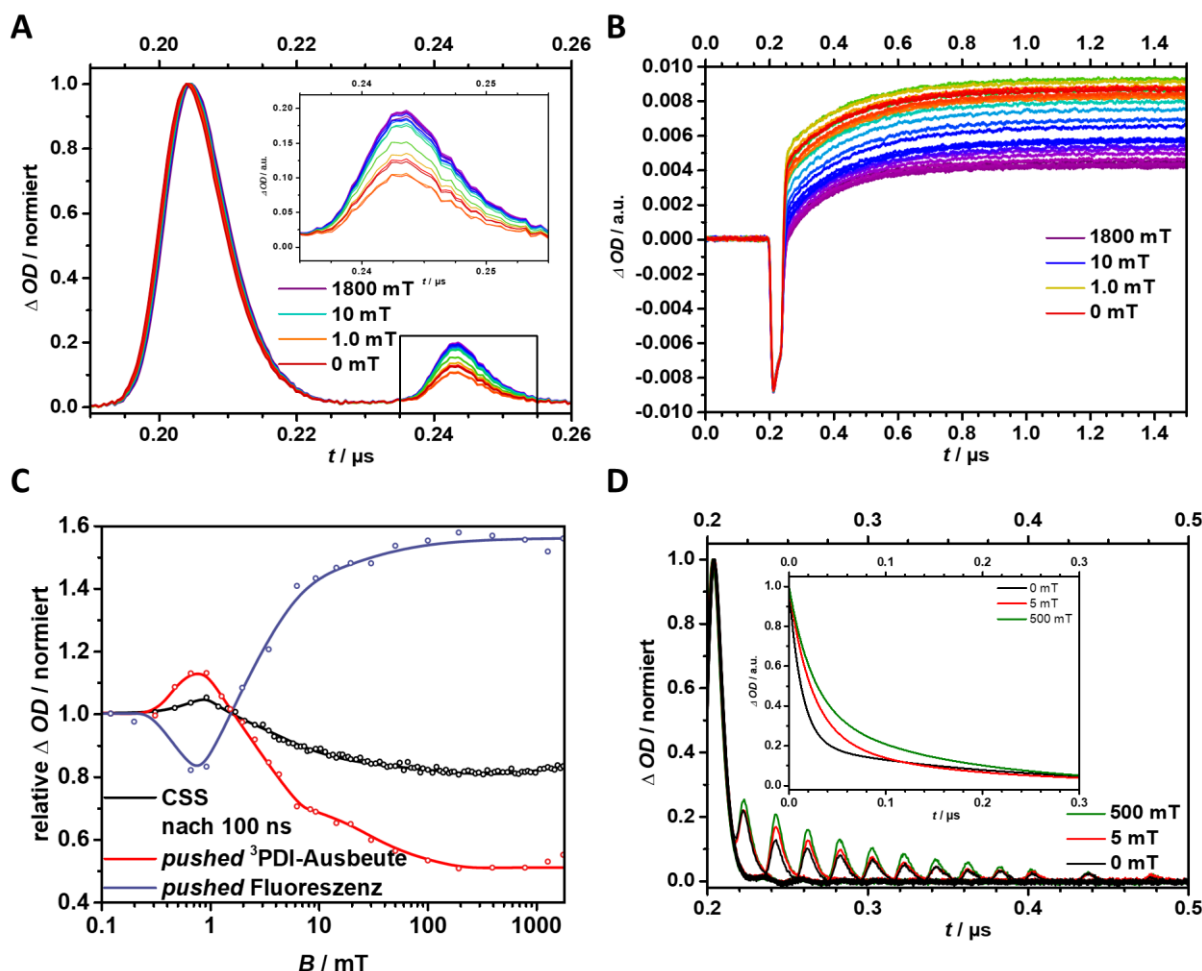


Abbildung 189: MFE auf die *pump-push*-Kurven des CSS in **TAA-An-PDI/Ansiol** mit $\Delta t = 40$ ns: **A** Fluoreszenzen (17200 cm^{-1}) **B** ³PDI Anklingkurven (21300 cm^{-1}) **C** Relativer MFE (in Bezug auf das Nullfeld) auf die ³PDI-Ausbeuten und die Fluoreszenzen nach dem *push*-Puls. Zum Vergleich ist der MFE auf die CSS-Anklingkurven ohne *push*-Puls bei $t = 100$ ns gegeben. Die eingezeichneten Kurven dienen lediglich der optischen Führung und basieren nicht auf einer mathematischen Auswertung. **D** Durch zeitlich variable *push*-Pulse ausgelöste Fluoreszenzen bei den äußeren Magnetfeldern $B = 0, 5, 500$ mT. Im *Inset* sind die Subzustandspopulationen des ¹CSS eingefügt, die aus der klassischen Simulation in **Kapitel 5.4.3** erhalten wurden.

Um den MFE anschaulich in **Abbildung 189 C** darstellen zu können, wurden zunächst die Maxima der zweiten Fluoreszenz und die Ausbeute des ³PDI zu späten Zeiten aus den magnetfeldabhängigen Fluoreszenz- und Triplettanklingkurven entnommen. Diese sind relativ zu den erhaltenen Werten im Nullfeld als Datenpunkte eingezeichnet. Um die durch den *push*-Puls ausgelösten Effekte mit dem „normalen“ MFE vergleichen zu können, ist auch die CSS-Population 100 ns nach seiner Besetzung (der Punkt der größten Magnetfeldabhängigkeit) ohne *push*-Puls in schwarz dargestellt. Die Triplettausbeute nach einem *push*-Puls bei $\Delta t = 40$ ns verhält sich analog zur CSS-Population mit einem schwach ausgeprägten Maximum bei ungefähr 1 mT und einem folgenden Abfallen zu höheren Feldern. Besonders auffällig ist der ausgeprägte Doppellorentz-förmige Verlauf des MFE im Falle der Triplettausbeuten. Unterschiedliche Ausprägungen des MFE im Vergleich zwischen den *pump-push*- und *push*-freien Messungen können sich ergeben, da im Falle der normalen ns-TA-Messungen die

Rekombinationsausbeuten nur in integrierter Form betrachtet werden können. Die Unterschiede im Verhältnis ^1CSS zu ^3CSS innerhalb des CSS können jedoch besonders zu frühen Zeiten deutlich höher ausfallen als das relative Ausbeuteverhältnis der beiden möglichen Rekombinationsprodukte. Die *pump-push*-Methode kann so die Feinheiten des untersuchten MFE trotz einer komplexeren Durchführung häufig detaillierter aufdecken.

Der MFE auf die Intensität der verzögerten Fluoreszenz zeigt ein spiegelbildliches Verhalten zu den beiden bisher besprochenen Kurven auf, d.h. es wird ein Minimum bei ca. 1 mT und ein anschließender Anstieg beobachtet. In einer neueren Arbeit konnten *Buck* und *Mani* ebenfalls einen MFE auf die Fluoreszenz in einem ähnlichen System untersuchen. Durch das spezielle Design ihrer Dyade konnten Sie einen CSS realisieren, der energetisch nur minimal unterhalb des S_1 liegt, wodurch eine CR zurück in den initialen S_1 ermöglicht wurde. Der so beobachtete MFE auf die Fluoreszenzintensität zeigte dabei jedoch einen identischen Verlauf zu dem MFE auf den CSS.^[264]

Um einen tieferen Einblick in den umgekehrten Verlauf des Fluoreszenz-MFE zu erhalten wurden daher die verzögerten Fluoreszenzen bei drei äußeren Magnetfeldern und zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten gemessen (siehe **Abbildung 189 D**). Im *Inset* dieser Abbildung sind die klassisch simulierten Besetzungen des ^1CSS bei den gewählten Magnetfeldern im Vergleich gezeigt. Es zeigt sich, dass sowohl die gemessenen zweiten Fluoreszenzen als auch die berechnete Singulettpopulation im Hochfeld höher ausfallen, obwohl die Besetzung des gesamten CSS dort niedriger ist.

Bisher wurde die quantenmechanische Natur der Spinevolution in der Betrachtung der *pump-push*-Spektren vernachlässigt und deren Ergebnisse wurden mit den klassischen Simulationen verglichen. Besonders zu früheren Zeiten ist jedoch mit den sog. Quantenoszillationen auf den einzelnen Multiplizitäten innerhalb des CSS zu rechnen, da sich diese durch den kohärenten *hfc*-Mechanismus ineinander umwandeln. Da im Hochfeldlimit nur der $S \leftrightarrow T_0$ Spinflip kohärent bleibt, wohingegen die beiden äußeren Tripletzustände nur durch Relaxationsprozesse zugänglich sind, fällt die Schwingungsperiode hier am längsten aus. Eine Überprüfung, ob diese Spinquantenoszillationen mittels des *pump-push*-Ansatzes nachweisbar sind, gelingt daher am ehesten im Hochfeld bei $B = 500$ mT. Entsprechend wurden die ^3PDI -Anklingkurven und Fluoreszenzen mit *push*-Pulsen mit je 2 ns Verzögerung zueinander aufgenommen. In **Abbildung 190 A** sind einige ausgewählte Rohdaten dargestellt, die bereits leicht bearbeitet wurden.

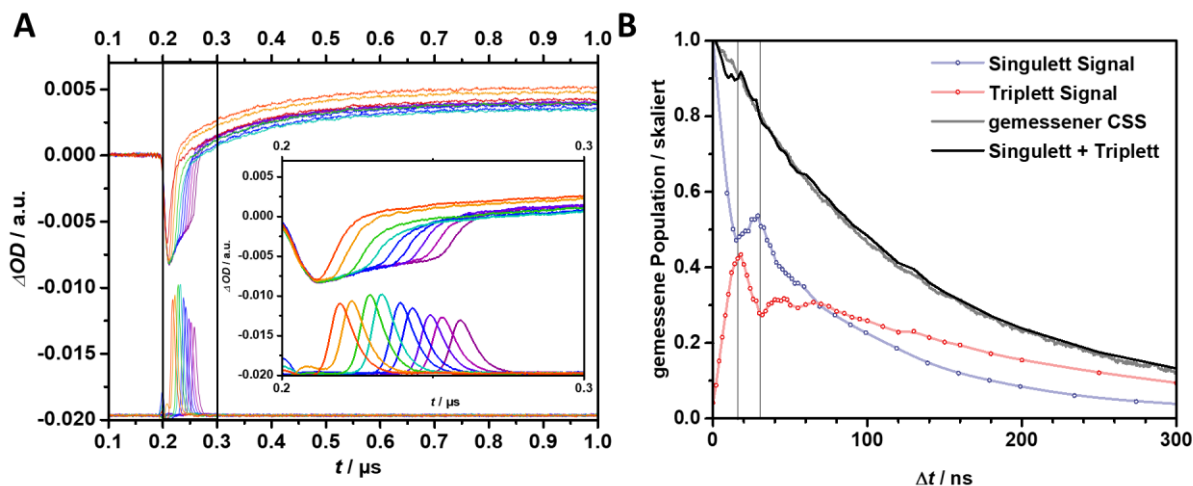


Abbildung 190: Messung der Quantenoszillationen des CSS in **TAA-An-PDI**/Anisol bei 500 mT: **A** Vergleich einiger ausgewählter Rohdaten, die bereits Schwingungen auf die ³PDI-Ausbeute und verzögerte Fluoreszenz erkennen lassen. **B** Ausgewertete Intensitäten der verzögerten Fluoreszenz und ³PDI-Ausbeute in Abhängigkeiten von den Verzögerungszeiten zwischen *pump*- und *push*-Puls. Die erhaltenen Kurven wurden frei skaliert um in Summe die CSS-Abklingkurve wiederzugeben. Alternativ könnten die Kurven auch anhand der Ergebnisse der klassischen Simulation in **Kapitel 5.4.3** skaliert werden, wodurch ein annähernd identisches Bild erhalten wird. Der erste Datenpunkt der Fluoreszenz ($\gamma = 1$, $\Delta t = 0$) ist experimentell nicht zugänglich und wurde hinzugefügt, um auch bei sehr kurzen Verzögerungszeiten ein vollständiges Bild zu ermöglichen.

Bereits an diesem Punkt können Schwankungen auf beiden Kurven erkannt werden, die sich spiegelbildlich zueinander verhalten. Die einzelnen Fluoreszenzkurven wurden um die spontane Fluoreszenz ohne *push*-Puls korrigiert, um auch Verzögerungszeiten auswerten zu können, bei denen die beiden Fluoreszenzen überlappen. Zudem konnten so die Baseline-Schwabungen korrigiert werden, die durch das verwendete Setup verursacht werden. Die Integration der so erhaltenen verzögerten Fluoreszenzpeaks liefert die relative Population des S_1 , der durch den *push*-Puls besetzt wird, und somit indirekt Informationen über die relative Besetzung des ¹CSS-Subzustands.

Um Informationen über die relative Besetzung der Triplettmultiplizität zu erhalten, wurden die optischen Dichten der ³PDI-Anklingkurven zu späten Zeiten, d.h. die relative Triplettausbeute, verwendet. In diesen Werten inbegriffen ist daher ein Anteil des ³PDI, der vor und nach dem *push*-Puls direkt aus dem CSS durch CR gebildet wird. Eine in der Theorie genauere, jedoch auch deutlich aufwändigere Auswertung ergibt sich aus der Sprunghöhe, die die Triplettanklingkurve durch den *push*-Puls erfährt. Allerdings trägt auch hier der Verlust des GSB aufgrund der Reaktion $\text{CSS}^* (\rightarrow S_1) \rightarrow S_0$ zum Signal bei, sodass zumindest in dem semi-polaren Anisol der alleinige Beitrag aufgrund der Triplettts nicht bestimmt werden kann. Eine weitere alternative Auswertungsmethode ergibt sich, indem die ³PDI-Ausbeuten direkt nach dem *push*-Puls ausgelesen werden, wodurch zumindest die Rekombination des CSS-Anteils, der den *Push* überlebt, nicht in das Ergebnis einfließt.

In allen Fällen ergeben sich jedoch qualitativ identische Populationskurven, die deutlich die Quantenoszillationen aufzeigen (**Abbildung 190 B**). Wie erwartet verhalten sich die Populationen des ¹CSS und ³CSS komplementär und weisen entsprechend ein erstes Maximum/Minimum bei $\Delta t \approx 16$ ns

auf. Die erste Oszillationsperiode ist nach ca. 32 ns abgelaufen, eine zweite Oszillation deutet sich zumindest an. Die relative Höhe der Singulett- und Triplett-Kurve wurde hier frei gewählt, sodass sie sich zum gemessenen Signal des CSS addieren. Da die Kurve der Triplets wie bereits beschrieben vom GSB und der CR des CSS beeinflusst wird, muss die erhaltene Abbildung mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden. Im Vergleich mit den klassisch simulierten Besetzungen der Subzustände⁷⁸ in **Abbildung 178** zeigt sich dennoch eine sinnvolle qualitative Übereinstimmung mit einer Kreuzung der beiden Populationen um ca. 75 ns, woraufhin die Triplettkurve oberhalb des Singuletts verläuft. Weiterhin kann die experimentell gemessene Triplettpopulation somit beinahe ausschließlich dem T_0 zugeschrieben werden.

Die Messung der Quantenoszillationen auf das ^3PDI -Rekombinationsprodukt wurde ebenfalls für die Felder 0, 1 und 7 mT wiederholt, wie in **Abbildung 191** dargestellt (für unbearbeitete Daten siehe **Abbildung A18**). Im mittleren Feldbereich bei 7 mT ist bereits eine analoge Oszillationsperiode wie im Hochfeldfall zu beobachten, allerdings liegt die relative Triplettausbeute deutlich höher, da die Besetzung der äußeren Triplettzustände einen weiteren Beitrag liefert. Im Nullfeldfall ist der Spinflip (keine Aufspaltung zwischen T_0 , T_+ und T_-) kohärent, wodurch die resultierende Schwingung ihre erste Oszillation bereits nach weniger als 20 ns durchlaufen hat. Lediglich im Resonanzfall bei $B = 1$ mT ist keine Quantenschwingung zu beobachten.

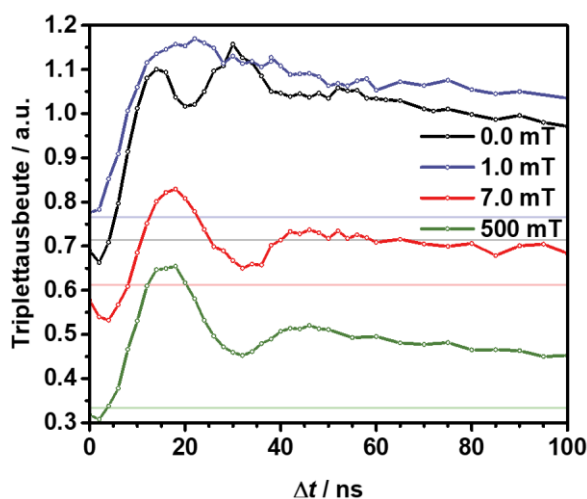


Abbildung 191: Messung der Quantenoszillationen auf die Triplettausbeute des CSS in **TAA-An-PDI**/Anisol bei den Feldern $B = 0, 1, 7$ und 500 mT. Die Triplettausbeuten ohne den Einfluss des *push*-Pulses sind als horizontale Linien eingezeichnet.

Abschließend lässt sich also der zeitliche Verlauf der beiden CSS-Multiplizitäten durch die *pump-push*-Spektroskopie bei allen beliebigen äußeren Magnetfeldern auslesen und liefert so im Vergleich das relative $^1\text{CSS} : ^3\text{CSS}$ -Verhältnis.

⁷⁸ Die klassische Beschreibung kann nur nach dem Abklingen der Quantenoszillationen den CSS korrekt beschreiben. Ein Vergleich der ersten 70 ns macht daher keinen Sinn.

5.4.5 Diskussion und Zusammenfassung

In allen untersuchten Dyaden – **TAA-An-PDI**, **TAA-An-PDI (cis)** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** – konnte in allen Lösungsmitteln ein MFE auf die Lebenszeit des CSS nachgewiesen werden. Besonders in Toluol und Anisol war dieser jedoch vergleichsweise schwach ausgeprägt. Ebenso konnte ein sehr schwach ausgeprägter Resonanzeffekt in dem MFE der Dyade **TAA-An-PDI** beobachtet werden. Der erwünschte Vergleich zwischen den einzelnen Dyaden fällt jedoch schwierig aus, da nur in einigen Fällen eine Beschreibung innerhalb des klassischen Ratensystems möglich war. In diesen Fällen wurde eine annähernd gleichbleibende Spinevolution in den untersuchten Dyaden festgestellt. Die in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** gestiegenen Lebenszeiten des CSS konnten durch verlangsamte Rekombinationsratenkonstanten k_s und k_t aufgrund der elektronischen Entkopplung der einzelnen Bausteine erklärt werden. Aufgrund der elektronischen Entkopplung konnte auch für **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** und **TAA-An-PDI (cis)** kein Resonanzfeld (d.h. $J \approx 0$) festgestellt werden. Da auch in **TAA-An-PDI** der Einfluss des Niveau-Kreuzungsmechanismus gering ausfällt, eignen sich die untersuchten Dyaden kaum für das angestrebte Ziel der Untersuchung der $S \leftrightarrow T$ Dekohärenz aufgrund einer rotationsabhängigen Modulation des $2J$ -Wertes. Des Weiteren ist der Verlauf der CSS-Abklingkurven in **TAA-An-PDI** im Allgemeinen komplexer im Vergleich zu der rotationseingeschränkten Dyade, wodurch die klassische Simulation in Toluol aus rein physikalischen Gründen nicht möglich war. Diese erhöhte Komplexität kann nicht direkt der freien Rotation um die verbrückenden C-C-Bindungen zugeschrieben werden, da auch die verlängerten Lebenszeiten in **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** bereits zu einer Vereinfachung des resultierenden MFE führen kann. Eine Antwort mag nur eine quantendynamische Simulation liefern, welche jedoch nicht Teil dieser Dissertation ist.

Zur genauen Untersuchung des Einflusses der intramolekularen Rotation auf den MFE bietet sich daher die Betrachtung ähnlicher Dyaden/Systeme an, die über eine größere Elektronenaustauschwechselwirkung verfügen. Ein solcher Ansatz (siehe **Abbildung 192**) wird bereits in der Arbeitsgruppe von *Prof. C. Lambert* verfolgt.

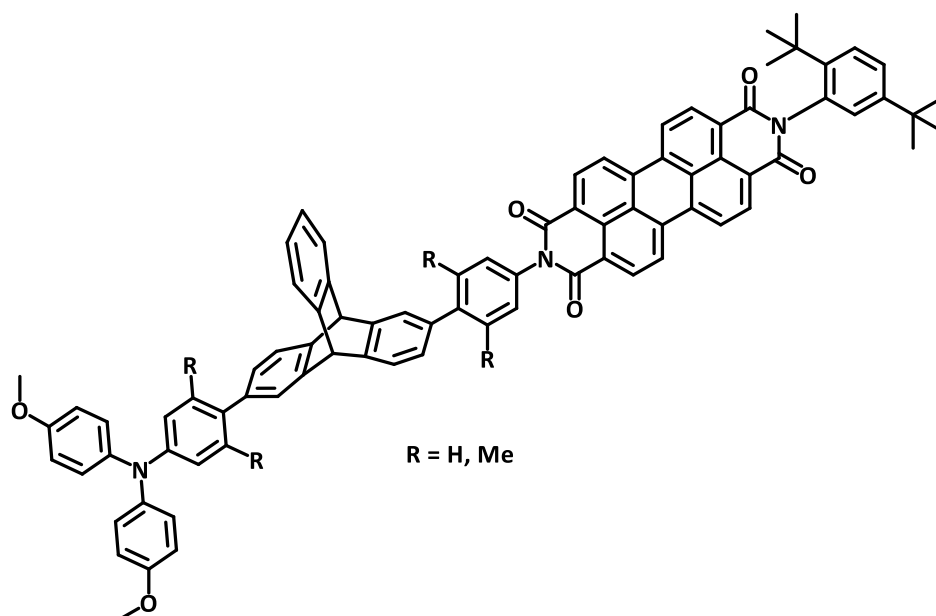


Abbildung 192: Die Dyade der Art **TAA-TTC-PDI**, die momentan von *Lambert* et al. untersucht wird. Durch die Triptycenbrücke ergibt sich eine stärkere Kopplung zwischen Donor und Akzeptor (vgl. **Kapitel 1.2.2**).

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurde eine optische Methode entwickelt um die Multiplizitäten innerhalb des CSS experimentell zugänglich zu machen. Im Folgenden soll eine kurze Einordnung dieser neuen Methoden in das Set der bereits literaturbekannten Methoden erfolgen. Der erste Nachweis von Quantenoszillationen in einem RP erfolgte durch die Radiolumineszenz-Methode, bei der zunächst das Lösungsmittel ionisiert wird, woraufhin die Ladung auf das untersuchte Molekül übertragen wird. Auf die folgende Rekombinationsfluoreszenz konnten Quantenoszillationen beobachtet werden.^[265-267] Die meisten modernen Studien der Spinchemie arbeiten jedoch mit RPs, die durch Photoanregung erzeugt werden. Da durch Radiolumineszenz weiterhin nur Systeme untersucht werden können, deren Rekombinationszustand (mit kurzen Lebenszeiten) fluoreszierend ist und nur unpolare Lösungsmittel einsetzbar sind, ist diese Methode in ihrer Anwendung begrenzt.^[266]

Die RYDMR-Technik erlaubt es die Spinbewegung durch den Einsatz eines resonanten Mikrowellenpulses zu beeinflussen.^[268-269] In der zeitaufgelösten EPR-Spektroskopie können daher Spinquantenoszillationen in oszillierende Magnetisierungen durch die Kombination eines äußeren Feldes mit resonanter Mikrowellenstrahlung umgewandelt werden.^[270-271] Da nur Magnetfelder angewendet werden können zu denen die entsprechenden resonanten Mikrowellenstrahlungsbanden verfügbar sind, ist diese Methode ebenfalls in ihrer Anwendung eingeschränkt.

In der Literatur ist nur ein Beispiel bekannt, in dem Quantenoszillationen in einem rein optischen TA-Experiment beobachtet werden konnten, wobei ein metallorganisches RP mit einer CSS Lebenszeit auf der Pikosekundenzeitskala untersucht wurde.^[126]

Die hier vorgestellte, rein optische *pump-push*-Methode ist in einem weiteren Bereich einsetzbar, wobei alle äußeren Magnetfelder und alle Lösungsmittel theoretisch offenstehen. Zudem stellen die

Quantenoszillationen bzw. Ihre Perioden nicht die einzigen Informationen dar, die aus der *pump-push*-Spektroskopie gewonnen werden können. Durch den Vergleich der Intensitäten der Singulett- und Triplett-Signale bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern kann weiterhin auf das relative Verhältnis zwischen ¹CSS und ³CSS im RP geschlossen werden. Die Kinetik der einzelnen Prozesse, die innerhalb des *pump-push*-Experimentes ablaufen, stellt jedoch eine Einschränkung dar. So muss die Rekombination des CSS* in mindestens einen optisch verfolgbaren Zustand gelingen, d.h. es muss ein lokaler Triplettzustand oder fluoreszierender Singulettzustand energetisch erreichbar sein. Zudem muss die Rekombination in einen dieser Zustände schneller oder zumindest auf einer ähnlichen Zeitskala wie mögliche Konkurrenzprozesse (z.B. CSS* → S₀) ablaufen. Eine größere Einschränkung stellt das hier verwendete Setup mit zwei Laserpulsen dar, die je einige Nanosekunden Halbwertsbreite aufweisen. Die zeitliche Auflösung des Experiments ist daher gering und gerade gut genug, um die Beobachtung längerer Quantenschwingungsperioden zu ermöglichen. Ein optimierter experimenteller Aufbau würde daher von zwei ps-Laserpulsen Gebrauch machen. Ein entsprechendes Lasersystem stand in dieser Arbeit jedoch aufgrund der hohen Kosten nicht zur Verfügung.

Durch eine Kooperation mit *U. E. Steiner* und *N. N. Lukzen* konnten die experimentell ermittelten Quantenoszillationen auf die Triplettausbeute quantendynamisch simuliert werden (Ergebnisse nicht dargestellt), wodurch die Validität dieser neuen Methode weiter untermauert werden konnte. So konnte beispielsweise aufgezeigt werden, weshalb keine Quantenoszillationen im Resonanzfeld bei $B = 1$ mT beobachtet werden. Hier ergibt sich eine Überlagerung mehrere kohärenter Spinflips zu den unterschiedlichen Triplettzuständen, die je eine unterschiedliche Periode aufweisen. Die verfügbare experimentelle Auflösung reicht jedoch nicht aus, um diese aufzutrennen. Weiterhin konnte aufgezeigt werden, dass die Position der Spinquantenoszillationen deutlich von dem Vorzeichen von $2J$ abhängt, sodass auf einen positiven Wert geschlossen werden konnte, d.h. der ³CSS liegt energetisch unterhalb des ¹CSS. Die korrekte Größe der Elektronenaustauschwechselwirkung konnte ebenfalls mit $2J = 0.35$ mT bestimmt werden. Diese entspricht nicht direkt dem beobachteten Resonanzfeld, da dessen Lage ebenfalls von der effektiven Hyperfeinkopplung der Radikale beeinflusst wird. Nur im Fall hoher Resonanzfelder ist dieser Einfluss so gering, dass die Näherung $B_{\max} = 2J$ zulässig ist. Diese Beobachtungen zeigen somit weiterhin, dass es sich bei dem beobachteten Resonanzeffekt tatsächlich um den Niveau-Kreuzungsmechanismus und nicht um einen LFE handelt.

Zuletzt ist in **Abbildung 193** eine analoge Untersuchung der möglichen Spinquantenoszillationen auf den CSS in Toluol und PhCN dargestellt. Im Fall des Toluols können bei den gewählten Feldern keine klaren Oszillationen beobachtet werden, da die Rekombination der Triplets ein solches Verhalten unterdrückt (vgl. auch **Abbildung 69** in **Kapitel 3.4.3**). In PhCN ist lediglich im Nullfeld eine klare Oszillation zu beobachten.

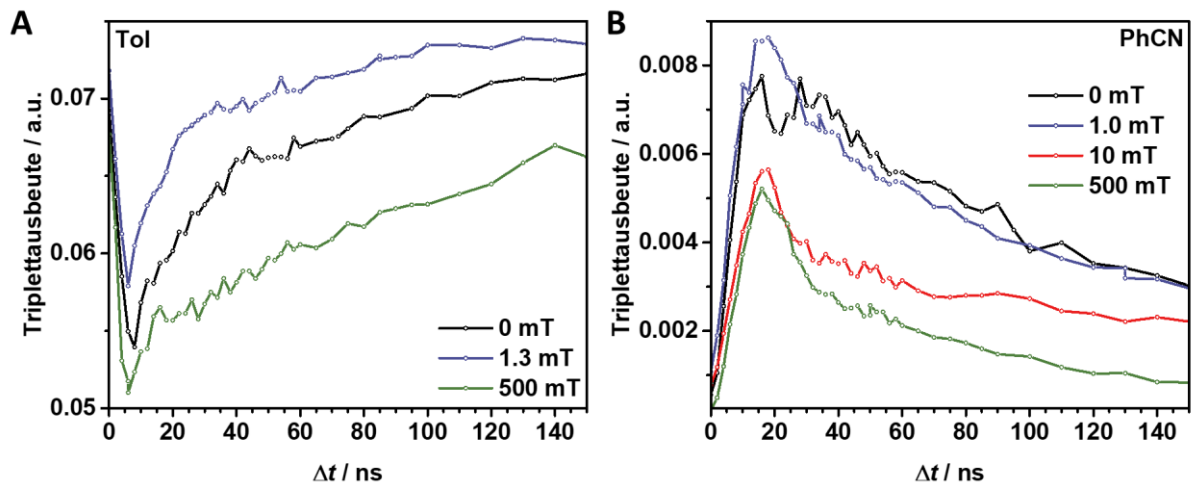


Abbildung 193: Messung der Quantenoszillationen auf die Triplettausbeute des CSS in TAA-An-PDI in **A** Toluol und **B** PhCN bei ausgewählten äußeren Magnetfeldern.

6 Zusammenfassung

6.1 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten einige Donor-Akzeptor-Dyaden und Triaden erfolgreich synthetisiert werden, die durch Photoanregung ein Radikationenpaar ausbilden. Die Untersuchung der magnetfeldabhängigen Lebenszeit eines solchen ladungstrennten Zustands lieferte im folgenden neue Einblicke in das Feld der Spinchemie.

Alle Dyaden und Triaden verwendeten den selben Triarylamin-Donor und einen Perylendimid-Akzeptor, der durch Substitution maßgeschneidert in seinen Eigenschaften angepasst werden konnte. Als Brücke wurde entweder ein *bis*-Methoxybenzol, ein Iridiumkomplex-Photosensibilisator (**Kapitel 3** und **4**) oder ein Tetramethyldihydroanthracen-Derivat (**Kapitel 5**) eingesetzt. Die Dyaden in **Kapitel 5** unterscheiden sich zudem in der Freiheit ihrer intramolekularen Rotation durch den gezielten Einbau mehrerer Methylsubstituenten.

Nach der erfolgreichen Synthese der gewünschten Dyaden und Triaden konnten deren photophysikalischen Eigenschaften inklusive Absorption- und Emissions- und elektrochemischen Eigenschaften bestimmt werden. Durch die Aufnahme fs-transienter Absorptionsspektren konnte die Prozesse, die zu einer CS führen, aufgeklärt werden, wohingegen die Rekombination des CSS mittels magnetfeldabhängiger ns-transienter Absorptionsspektroskopie untersucht wurden. Die beobachteten Prozesse konnten inklusive einiger aussagekräftiger Quantenausbeuten in einem Zustandsdiagramm mit eingezeichneten Prozessen zusammengefasst werden. Eine Auswertung der Spinchemie des langlebigen CSS erfolgte zunächst durch eine phänomenologische Betrachtung der magnetfeldabhängigen CSS-Lebenszeiten, anschließend durch die Auswertung der effektiven Rekombinationsratenkonstanten, die aus einem direkten Fit der CSS-Abklingkurven erhalten wurden und zuletzt innerhalb eines klassischen Ratengleichungsansatzes, der alle Spinevolutions- und Rekombinationsprozesse beinhaltet. In einigen untersuchten Fällen war ein rein klassischer Ansatz allerdings ungenügend, um die komplexe, quantenmechanische Spinevolution korrekt beschreiben zu können. Einer dieser Fälle wurde bereits in einer quantendynamischen Betrachtung durch *Prof. U. E. Steiner* eingehend untersucht. In den anderen Fällen steht eine entsprechende Untersuchung noch offen, um ein vollständiges Bild der Spinchemie zu erhalten. Eine tiefgreifende Analyse der quantendynamischen Kinetik der in **Kapitel 5** vorgestellten Dyade **TAA-An-PDI** mag so weitere bisher wenig untersuchte oder unbekanntes Gesichtspunkte des MFE aufzeigen.

Bereits die stationären photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Dyaden und Triaden ließen auf mögliche Besetzungen des CSS schließen, wobei deren relative Lebenszeiten durch die

Betrachtung der Zustandsenergien innerhalb der *Marcus*-Theorie erfolgreich vorhergesagt werden konnten.

Die Ladungstrennung erfolgte in den meisten Fällen über einen zweistufigen ET, jedoch gelang ein direkter Nachweis des intermediären CT-Zustands nur in einigen Fällen. In den in **Kapitel 5** vorgestellten Dyaden **TAA-An-PDI** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** musste dahingegen zumeist von einer einstufigen Ladungstrennung ausgegangen werden. Der CT-Zustand kann hier nur einen virtuellen Zustand darstellen, da er energetisch oberhalb des S₁ liegt. Letztendlich konnten durch den Vergleich der vorhergesagten transienten Spektren des CSS, die aus den spektroelektrochemischen Messungen erhalten werden konnten, mit den experimentellen Spektren die Ausbildung eines RIP in den meisten untersuchten Systemen eindeutig nachgewiesen werden. Lediglich im Falle der Triade **TAA-Ir-PDI** in unpolaren Lösungsmitteln gelang ein entsprechender Nachweis nicht.

Die Lebenszeit des RIP erwies sich vor allem im Falle der Dyade **TAA-OMe-PDI (Kapitel 3)** extrem stark von einem äußeren Magnetfeld abhängig, sodass ein ausgeprägtes Niveau-Kreuzungsfeld beobachtet werden konnte. Die Lage des Resonanzfeldes sowie die effektive Lebenszeit des CSS hingen dabei stark von der Polarität des gewählten Lösungsmittels ab, sodass zwei unterschiedliche paradigmatische Fälle des MFE in Toluol und PhCN zugänglich wurden. In Toluol rekombinierte der CSS beinahe ausschließlich über seine Triplett-Multiplizität, die zunächst durch Spinevolution aus dem photoangeregten ¹CSS besetzt werden musste. Die Spinevolution konnte im Resonanzfeldbereich durch eine Aufteilung des ¹CSS in zwei Hyperfeinzustands-Gruppen, wovon nur eine mit dem T₊-Subzustand koppelt und somit effektiv über den *hfc*-Mechanismus in die Triplets übergehen konnte, beschrieben werden. Die zweite Gruppe musste über die langsamere Relaxation übergehen. In PhCN rekombinierte dahingegen fast der komplette CSS unmittelbar nach seiner Anregung über den Singulettpfad und nur ein kleiner Anteil der ¹CSS-Population ging in die langlebigen Triplets über, die so einen magnetfeldabhängigen Schwanz auf die Abklingkurven des CSS bildeten. Die Substitution der organischen Brücke durch einen Iridiumkomplex-Photosensibilisator führte bereits zu einer initialen Besetzung des CSS in einem statistischen Gleichgewicht der vier Spinsubzustände. Aufgrund der vergleichsweise langsamen Ladungsrekombination und somit schnellen Spinevolution blieb das statistische Gleichgewicht im Nullfeldfall quasi-stationär über die komplette Lebenszeit des CSS erhalten. Im Hochfeld wiesen die beiden äußeren Triplettzustände eine deutlich verlängerte Lebenszeit auf, da ihr Spinflip in den rekombinierenden ¹CSS stark gehindert wurde.

Im folgenden **Kapitel 4** dieser Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Substituenten auf die Spinchemie der Dyade und Triade aus **Kapitel 3** untersucht. Während der MFE der fluorierten Dyade **TAA-OMe-PDI'F₂** eine ähnliche Spinevolution und Rekombination wie die Stammverbindung aufzeigte, wurden im Falle der cyanierten Dyade **TAA-OMe-PDI'CN₂** teilweise deutlich verringerte Rekombinationsratenkonstanten beobachtet. Die Substitution durch die schweren Bromatome in der

Dyade (**TAA-OMe-PDI'Br₂**) führte zu einer ausgeprägten Inversion des MFE in sehr hohen Magnetfeldern, die dem Δg -Mechanismus zugeordnet werden konnten. Im Falle der bromierten Triade (**TAA-Ir-PDI'Br₂**) konnte keine beschleunigte Rekombination bei sehr hohen Feldern zwischen 400 und 1800 mT im Vergleich mit ihrer Stammverbindung beobachtet werden, da bereits die kohärente Spinfliprate k_{ST_0} aufgrund des *hfc*-Mechanismus ausreichend schnell ist, um das Einstellen eines quasi-stationären Gleichgewicht zwischen S und T₀ zu bewirken. Der zukünftige Einsatz noch höherer Feldstärken kann jedoch eine Inversion des MFE in **TAA-Ir-PDI'Br₂** nach sich ziehen, da die langlebigen äußeren Triplettzustände durch den *gta*-Mechanismus beeinflusst werden.

In **Kapitel 5** wurde der Einfluss der elektronischen Entkopplung von Donor und Akzeptor in den Dyaden **TAA-An-PDI (cis)** und **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** im Vergleich zu der Dyade **TAA-An-PDI** untersucht. Die erhöhte elektronische Kopplung innerhalb der Dyade **TAA-An-PDI** ermöglichte die Beobachtung eines Resonanzeffektes auf die Lebenszeit des CSS, wohingegen der ¹CSS nur eine vernachlässigbar geringe energetische Aufspaltung ggü. dem ³CSS in den beiden anderen Dyaden aufwies. Die resultierende Spinevolution war somit für die Dyade **TAA-An-PDI** außerhalb des Resonanzbereichs leicht verlangsamt. Dahingegen wurde eine deutlich beschleunigte Rekombination für **TAA-An-PDI** beobachtet. Eine Beschreibung des MFE innerhalb des klassischen Ratenansatzes war jedoch nur im Falle langlebiger CSS möglich. Der Einfluss einer möglichen S/T-Dekohärenz aufgrund einer stochastischen Modulation der Austauschwechselwirkung $2J$ (durch intramolekulare Rotationen) konnte nicht im Detail untersucht werden.

Zuletzt konnte eine neuartige, rein optische Methode zur experimentellen Untersuchung der einzelnen Spinmultiplizitäten innerhalb des CSS sehr erfolgreich entwickelt werden. Die sog. *pump-push*-Spektroskopie ermöglichte ein gezieltes Auslesen der relativen ¹CSS- oder ³CSS-Population zu jeder Zeit und in jedem technisch verfügbaren äußeren Magnetfeld. So konnten nicht nur Informationen über das relative ¹CSS : ³CSS-Verhältnis gewonnen werden, sondern auch die Spinquantenoszillationen, ausgelöst durch die kohärente Spinevolution, nachgewiesen werden. Die hier vorgestellte *pump-push*-Spektroskopie könnte daher sogar zu neuen Anwendungen innerhalb der Quanteninformationstechnologie führen.

6.2 Summary and Outlook

In this thesis, a number of donor-acceptor dyads and triads, which show efficient charge separation after photoexcitation, were successfully synthesized. New insights into the field of spin chemistry were obtained by a thorough examination of the magnetic field dependent lifetimes of the charge separated states.

All dyads and triads consisted of an identical triaryl amine electron donor and a perylene diimide electron acceptor, whose properties were modified by substitution of two of the four hydrogen atoms in the *bay* position of the PDI core. Bridging of these two moieties was achieved either by a *bis*-methoxybenzene derivative or an iridium complex photosensitizer in **chapters 3** and **4** and a tetramethyl-dihydroanthracene derivative in **chapter 5**. Adding methyl substituents to the donors and acceptors (**chapter 5**), allowed to vary the freedom of intramolecular rotations.

Following the successful synthesis, the photophysical properties of all dyads and triads including their absorption, emission and electrochemistry were investigated. The processes leading to the desired charge separation were investigated using fs-transient absorption spectroscopy. The charge recombination was examined by magnetic field dependent transient absorption spectroscopy on the ns-timescale. All observed processes were summarized in a state diagram, including respective quantum yields. Evaluation of the spin chemistry was achieved by a phenomenological approach as a first step. Subsequently, the effective rate constants of the charge recombination were obtained by a direct exponential fit of the experimental decay curves and the spin evolution rate constants were obtained by solving a set of classical rate equations. However, this classical approach did not yield a correct description of the coherent spin evolution, which is a quantum mechanical process by nature. In cases where the classical approach failed either a quantum dynamical simulation was performed by *Prof. U. E. Steiner* (**chapter 3**) or their investigation was left open for the future. Thus, a thorough analysis of the quantum dynamical kinetics of the dyads investigated in **chapter 5** might lead to new insights into their MFE.

The steady state photophysical properties of the investigated dyads and triads already indicated charge separation. The relative lifetimes of such CSSs were successfully predicted by considering the respective state energies within the *Marcus* theory.

In most cases the charge separation occurred via a two-step ET, although no direct evidence of the intermediate CT state was found in a few examples. In contrast, a single-step charge separation had to be assumed for the dyads **TAA-An-PDI** and **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** presented in **chapter 5**. Due to the high energy of the respective CT state it might only be involved as a virtual state. Finally, by comparing the predicted transient absorption spectra of the CSS (which were obtained by spectroelectrochemical measurements) with the experimental spectra, the formation of a RIP could be clearly demonstrated

in most investigated systems. However, no detection of a CSS was possible for **TAA-Ir-PDI** in non-polar solvents.

The lifetime of the RIP turned out to be extremely dependent on an external magnetic field, which was especially true in the case of the dyad **TAA-OMe-PDI** (**chapter 3**), where a pronounced level crossing field was observed. The position of the resonance field and the effective lifetime of the CSS strongly depended on the polarity of the chosen solvent, so that two different paradigmatic cases of the MFE became accessible; one in toluene and the other in PhCN. In toluene, the CSS recombined almost exclusively via its triplet multiplicity, which first had to be occupied by spin evolution from the photoexcited ^1CSS . The spin evolution in and close to the resonance field was characterized by a separation of the ^1CSS into two groups of hyperfine substates, of which only one was able to couple with the T_+ . While the first part of the ^1CSS was able to interconvert into the T_+ , using the fast *hfc*-mechanism, the second part had to proceed along the slower relaxation route. In contrast, almost the complete CSS population in PhCN recombined immediately after excitation via the singlet pathway and only a small fraction of the ^1CSS transitioned into the long-lived triplets, which formed a magnetic field dependent tail on the CSS decay curves. Substitution of the organic bridge by an iridium complex photosensitizer led to an initial occupation of the CSS in a statistical equilibrium of the four spin-substates. Due to the comparatively slow charge recombination and thus fast spin evolution, the statistical equilibrium remained quasi-stationary over the entire lifetime of the CSS in the zero field. In high field, the two outer triplet states showed a significantly elongated lifetime, since their respective spinflip into the recombining ^1CSS was severely hindered.

In the following **chapter 4** the influence of different substituents on the spin chemistry was investigated. While the MFE of the fluorinated dyad **TAA-OMe-PDI'F₂** showed a comparable spin evolution and recombination compared to its parent compound, significantly reduced recombination rate constants were observed in the case of the cyanated dyad **TAA-OMe-PDI'CN₂**. Substitution of two hydrogen atoms by bromine resulted in a pronounced inversion of the MFE at very high fields for **TAA-OMe-PDI'Br₂**, which was assigned to the Δg mechanism. In case of the brominated triad (**TAA-Ir-PDI'Br₂**) no accelerated recombination was observed at very high fields between 400 and 1800 mT, since the coherent spinflip rate constant k_{STO} , based on the *hfc*-mechanism is already fast enough to bring about a quasi-stationary equilibrium between S and T_0 . The planned application of even higher external magnetic fields in the near future might lead to an inversion of the MFE even in **TAA-Ir-PDI'Br₂**, since the long-lived outer triplet states are influenced by the *gta*-mechanism.

In **chapter 5**, the influence of the electronic decoupling between donor and acceptor in the dyads **TAA-An-PDI (cis)** and **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in comparison to **TAA-An-PDI** was investigated. The increased electronic coupling within **TAA-An-PDI** led to the observation of a resonance effect on the CSS lifetime, which was not observed for both of the other dyads with $2J \approx 0$. Thus, the resulting spin evolution rate

outside the resonance range was slightly slowed down for **TAA-An-PDI**. On the other hand, a significantly accelerated recombination was observed for **TAA-An-PDI**. A correct description of the MFE within the classical approach was only possible in case of long-lived CSSs and the influence of a possible *S/T* decoherence due to stochastic modulation of the exchange interaction (based on intramolecular rotations) could not be investigated in detail.

Last but not least, a novel, purely optical method for the experimental investigation of the individual spin multiplicities within the CSS was developed. The so-called *pump-push* spectroscopy enabled a selective readout of the relative ^1CSS or ^3CSS population at any time and in any technically available external magnetic field. Thus, not only information about the relative $^1\text{CSS} : ^3\text{CSS}$ ratio were obtained, but also the detection of spin quantum beats, caused by the coherent spin evolution, was possible. The *pump-push* spectroscopy presented here might therefore even lead to new applications within the field of quantum information technologies.

7 Experimental Section

Due to the wider general appeal of the experimental sections the following chapter will be given in English.

7.1 Classical Simulations

Theoretical Background

As has been shown in **chapter 1.1.1**, all processes describing the fate of the RIP can be approximated by classical first order rate equations. The required rate constants are k_S and k_T for the singlet and triplet recombination of the CSS, k_{ST_0} for the magnetic field independent⁷⁹ ZQT, k_+ for the $S \leftrightarrow T_+$, k_- for the $S \leftrightarrow T_-$ and k_{\pm} for the identically fast $T_0 \leftrightarrow T_+$ and $T_0 \leftrightarrow T_-$ interconversions (**Figure 194**).^[31, 36-37, 39, 45]

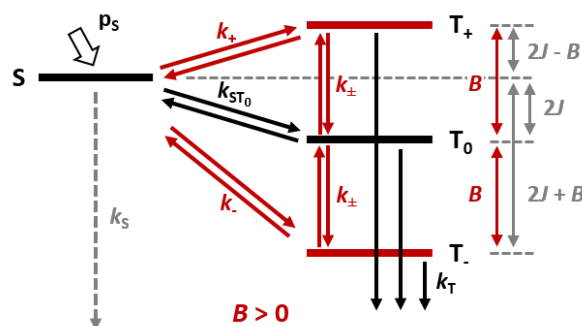


Figure 194: Energy scheme of a RIP with a non-zero electron exchange interaction $2J$: Magnetic field dependent rate constants are given in red, the independent ones are given in black. The resulting energy gaps between the S and respective T are show as grey arrows.

Thus, the classical rate equations can be written for each spin substate as given in **equation 29**. Since the experimentally observed overall population of the CSS combines to the sum of all four spin substates ($[CSS] = [S] + [T_-] + [T_0] + [T_+]$), the solution of all four differential equations at the same time is needed.^[31, 36-37, 39, 45]

$$\begin{aligned}
 \frac{d[S]}{dt} &= - (k_S + k_{ST_0} + k_+ + k_-) [S] + k_{ST_0} [T_0] + k_+ [T_+] + k_- [T_-] \\
 \frac{d[T_0]}{dt} &= k_{ST_0} [S] - (2k_{\pm} + k_{ST_0} + k_T) [T_0] + k_{\pm} [T_+] + k_{\pm} [T_-] \\
 \frac{d[T_+]}{dt} &= k_+ [S] + k_{\pm} [T_0] - (k_T + k_{\pm} + k_+) [T_+] \\
 \frac{d[T_-]}{dt} &= k_- [S] + k_{\pm} [T_0] - (k_T + k_{\pm} + k_-) [T_-]
 \end{aligned} \tag{29}$$

⁷⁹ Disregarding a possible Δg -mechanism.

Additionally, the initial spin populations $p_S(0)$ and $p_T(0)$ are required magnetic field independent parameters with $p_S(0) = 1 - p_T(0)$. Due to the nature of the CS (see **chapter 1.2**) we can safely assume, that the initial triplet population is evenly distributed over all three substates, i.e. $p_{T_0}(0) = p_{T_+}(0) = p_{T_-}(0) = 1/3 p_T(0)$.^[31, 36-37, 45]

As pointed out in **chapter 1.1.2**, the spin evolution rate can be described by a double Lorentzian type equation given in **equation 14**, where the first term accounts for the coherent spin motion. The second term therefore accounts for the incoherent spin flip. Finally, the last part describes the saturation of the MFE due to the incoherent spin motion, i.e. at high magnetic fields the spin evolution will be governed by the magnetic field independent saturation rate constant k_0 .^[36-37, 45]

$$k_{\text{spin}}(B_{\text{eff}}) = \frac{k_1}{1 + (B_{\text{eff}}/B_1)^2} + \frac{k_2}{1 + (B_{\text{eff}}/B_2)^2} + k_0 \quad (14)$$

Steiner et al. were able to show, that the respective spin interconversion rate constants (k_+ , k_- , k_{\pm} and k_{ST_0}) can be expressed by the different energy gaps of their associated energy levels. E.g. to arrive at the expression for the spin interconversion rate constant k_+ ($S \leftrightarrow T_+$) the energy gap $\Delta E_{\text{ST}_0} = 2J - B$ is inserted into **equation 14** as B_{eff} ⁸⁰, yielding **equation 30**:^[37]

$$k_+ = \frac{k_1}{1 + (2J - B/B_1)^2} + \frac{k_2}{1 + (2J - B/B_2)^2} + k_0 \quad (30)$$

This way all magnetic field dependent spin flip rate constants can be given by the field independent parameters k_1 , k_2 , B_1 , B_2 and k_0 , which are identical for all spin interconversion rate constants, the electron exchange interaction J , which often can be taken directly from the MARY spectrum (see **chapter 1.1.3**), and the applied magnetic field B . Thus, inserting all double Lorentzian type equations into the **equation 29** yields a system of coupled differential rate equations including seven global unknowns (k_S , k_T , k_1 , k_2 , B_1 , B_2 and k_0), of which none are dependent on the external magnetic field. This allows the experimental results to be fitted numerically, using non-linear least-square curve fitting approaches like the Levenberg-Marquardt or trust-region-reflective algorithms in MATLAB, as described in the following.^[37, 204]

However, it needs to be emphasized that such a phenomenological approach cannot account for each possible aspect of the spin evolution. In particular, only the incoherent spin motion (relaxation) is described correctly within a classical approach, while the coherent contributions cannot be rigorously described. For example, the classical approach cannot account for oscillations of spin substate populations (**Figure 195**) or the LFE (see **chapter 1.1.2**).^[31, 36-37, 45, 130] Nevertheless, examples from the literature have shown that quite often an acceptable quality of the fit can even be reached for

⁸⁰ for k_- : $\Delta E_{\text{ST}_0} = 2J + B$; k_{\pm} : $\Delta E_{\text{ST}_0} = B$; k_{ST_0} : $\Delta E_{\text{ST}_0} = 2J$.

predominantly coherent spin interconversion processes, especially at later times when the quantum oscillations have become damped.^[36-37, 39, 45, 106]

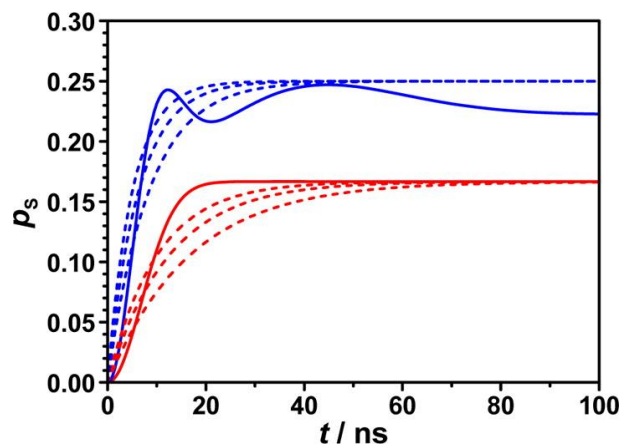


Figure 195: Schematic representation of the time dependent S population at two magnet fields (red and blue): In the quantum world oscillations appear between the S and T states (solid lines), which are not accounted for by a classical simulation (dashed lines).⁸¹

Finally, in a recent paper, *Fay and Manolopoulos* were able to obtain an expression similar to the empirical **equation 14** from a perturbative approximation to the solution of an appropriate *Nakajima-Zwanzig* equation proving the validity of the classical approach at least in the incoherent regime.^[130]

Implementation in MATLAB

The implemented MATLAB code requires the following toolboxes: *curve fitting*, *optimization*, *global optimization* and *parallel computing toolbox* (recommended). It uses the “lsqnonlin” solver in combination with either the *trust-region-reflective* or *Levenberg-Marquardt* algorithm to find a local minimum of 16 combined decay curves (over the whole magnetic field range) starting from a specified set of initial parameters. However, the global minimum, i.e. the real solution, is required. In a coupled system of 7 unknowns it is not trivial to find this global minimum among a plethora of local ones. Therefore, only a tiny set of starting parameters will result in acceptable fits of the experimental data and either the starting values have to be close to the optimum⁸² even before the fitting starts or a huge amount of random starting values has to be tried, which is extremely time consuming.^[204, 272]

In this work a large amount of start points was used to repeatedly run the solver. These start points were not fully random, but restricted by logical bounds. For example, k_T might be set to zero reducing

⁸¹ Reprinted with permission from:

[36] J. H. Klein, D. Schmidt, U. E. Steiner, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11011-11021. Copyright 2015 American Chemical Society.

⁸² Though even starting parameters close to the real solution can lead to a local minimum and therefore an incorrect fit.

[272] MATLAB, *Global Optimization Toolbox: User's Guide (r2021b)*, The Mathworks, Inc., Natick, Massachusetts, **2021**.

the problem to six unknowns, k_0 is normally in the region between $1e4$ and $1e6 \text{ s}^{-1}$ and so on.⁸³ It is important to note that a restricted starting values does not lead to a restricted outcome for said parameter, i.e. a starting value of $1e4$ to $1e6 \text{ s}^{-1}$ can still lead to every outcome including negative values. Since such negative rate constants and field values are nonsensical, the allowed results were restricted in the MATLAB code, too. Furthermore, it's important to bear in mind, that the choice of starting points can nevertheless greatly influence the outcome of a run.

The procedure described above might lead to zero, one or a few possible solutions for all seven unknowns, depending on the complexity of the respective MFE and the signal to noise ratio of its data. In case no possible solution can be found, even for a multitude of runs with different starting points, one might expect that no classical fit will be possible. This might be due to coherent spin flip processes being dominant or an additional level crossing being present, which has not been accounted for, e.g. a LFE. Furthermore, no revision of the MFE at high fields based on the Δg - or gta-mechanism is incorporated into the classical fit.^[37] In case of a less complex MFE nearly all runs might result in the global minimum, which then might be taken as the real solution. If more than one plausible solution was found, the fit had to be further optimized by hand, for example by fitting only one or a few unknown parameters at each time.

In addition to the simulation of the CSS decay curves one can also calculate the ^3PDI product rise curves. Here the overall experimental data is not a sum of the four spin substates, but a new fifth differential equation has to be added (**equation 31**):

$$\frac{d[{}^3\text{PDI}]}{dt} = k_T ([T_+] + [T_0] + [T_-]) - k_{\text{ISC}} [{}^3\text{PDI}] \quad (31)$$

Doing so will also incorporate a new unknown rate constant k_{ISC} for the inter system crossing $^3\text{PDI} \rightarrow S_0$. This rate constant is normally small in comparison to the lifetime of the CSS and therefore the fit is only lightly affected in most cases. Thus, k_{ISC} can be directly estimated from the transient data of the ^3PDI state and will be used as such. On the other hand, the relative molar extinction coefficient of the S_0 and ^3PDI is needed, since the measured triplet rise curves are overlapped by the GSB, which itself is caused by the CSS and ^3PDI states ($\Delta TA \propto -d[\text{CSS}]/dt + \epsilon^{3\text{PDI}}/\epsilon_{\text{CSS}} d[{}^3\text{PDI}]/dt$). Unfortunately, accessing exact extinction coefficients of transient species is not easily possible^[273], so that the ratio $\epsilon^{3\text{PDI}}/\epsilon_{\text{CSS}}$ was left an open parameter for fitting.

Data Preparation

Before fitting of the CSS decays was started, the transient data had to be prepared carefully. In all cases the decay curves were normalized to one in order to account for fluctuations in laser power. Beforehand some decay curves had to be back-extrapolated to the rise of the excitation pulse. In cases

⁸³ Such bounds were decided on empirically for every investigated compound.

where the CR is fast, the width of ns laser pulse and the finite instrument response time lead to a flattening of decay curves shortly after the excitation pulse (see **Figure 196 A**).^[36, 39]

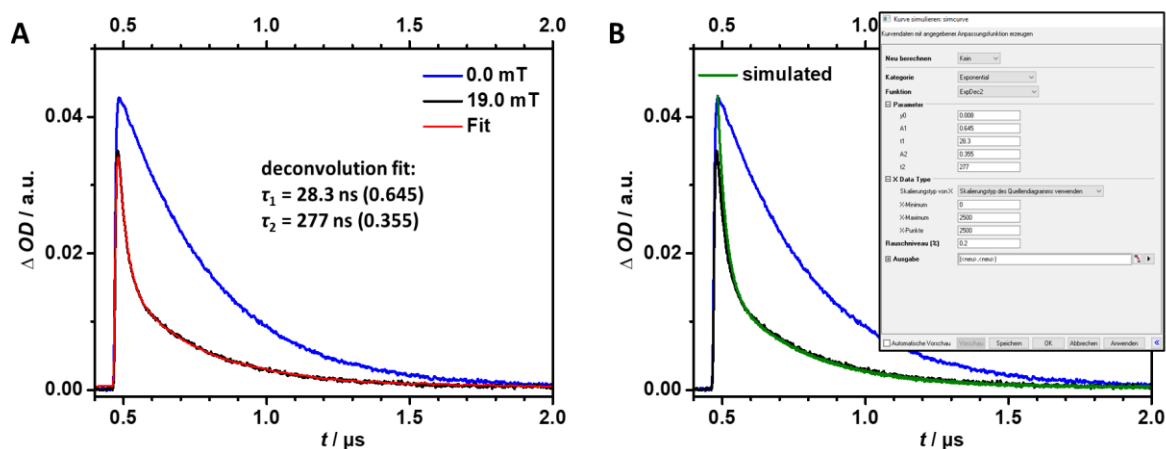


Figure 196: Preparation of data for short lived CSS. Example given is **TAA-OMe-PDI** in toluene, which exhibits a fast CR at $B = 2J = 19$ mT (black curve): **A** A deconvolution fit (red curve) yields lifetimes and amplitudes, which characterize the individual decay. **B** Given this data the theoretical decays without the finite IRF and CS can be simulated (green) using the appropriate function in OriginPro.

Such curves were deconvoluted with the IRF using DecayFit 1.4^[274] for MATLAB^[204] to obtain the exponential lifetimes and corresponding amplitudes. Using this information, the theoretical decay curves with a delta shaped rise and artificial noise were simulated in OriginPro (see **Figure 196 B**). The data of the ³PDI rise curves was used without prior processing.

Finally, the amount of data points was reduced to a few hundred per decay/ rise curve in order to reduce computation time.

Fit Results

If a successful simulation of the experimental MFE data is achieved, a multitude of insights into the spin evolution processes can be obtained. First of all, the fit directly yields the rate constants k_S and k_T , describing the CR. Furthermore, the values of k_1 , k_2 , k_0 and B_1 and B_2 are obtained as well. These can either be interpreted by separation of the individual terms of **equation 14**, thus yielding information on the coherent and incoherent spinflip rates or they can be used to calculate the spinflip rate constants k_+ , k_- , k_{ST_0} and k_{\pm} via **equation 30** and the corresponding equations defined by the energy gap approach. In addition, the field and time dependent populations of the individual spin substates can be estimated, since every substate is calculated individually by the respective differential **equation 29**. This yields only a rough approximation at early times and cannot account for the quantum oscillations, but gives a satisfactory estimate at later times, as seen in **Figure 195**.

7.2 Materials and Methods⁸⁴

7.2.1 General

Commercially available compounds and standard solvents were purchased from either Acros, Chempur, Fluka, Honeywell, Merck or TCI and used without further purification. DCM, ethyl acetate and hexanes were distilled prior to usage. Ir(III)Cl₃·nH₂O was received from Heraeus (Hanau, Germany). Reactions under a nitrogen atmosphere (dried with Sicapent[®] / Merck and deoxygenated by a copper oxide catalyst R3-11 / BASF) were performed using dry solvents obtained by a solvent purification system from Inert. Solvents used in the measurements were of spectroscopic grade and degassed by at least five freeze pump thaw cycles if needed.

Microwave reactions were performed either in a μ CHEMIST microPREP Microwave Digestion System ATC-FO 300 from MLS equipped with a fiber optical thermometer (ATC-FO, 0–270 °C) and integrated IR-temperature sensor or an Anton Paar Monowave 400 regulated by an internal IR-temperature sensor using the respective appropriate pressure quartz vessels.

Purification by flash column chromatography was performed on silica gel (60 Å, 40 – 63 μ m from Merck) or on pre-packed columns using an Interchim Puriflash 450. Thin layer chromatography (TLC) was performed on pre-coated TLC sheets ALUGRAM[®] Xtra SIL G/UV254 from Macherey Nagel. Preparative thin layer chromatography was performed on Analtech UNIPLATE[™] Silica Gel GF UV254 plates. Gel permeation chromatography (GPC) was accomplished using a JASCO System including an interface box (LC-NetII ADC), HPLC pump (PU-2080 plus), in-line degasser (DG-2080-53), solvent selection valve unit (LV-2080-03) and a multi wavelength UV/Vis detector (UV-2077) on two preparative columns (styrene-divinylbenzene-copolymer, 50 and 500 Å, 600 x 20.8 mm from PSS). All final products were dried in high vacuum (1·10⁻⁶ mbar) achieved by a Vacuubrand high vacuum pumping unit equipped with a Papst Motoren molecular pump.

7.2.2 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

Measuring of lower resolution NMR spectra was carried out either at a Bruker Avance III HD 400 FT-Spectrometer (¹H: 400.13 MHz, ¹³C: 100.61 MHz) with a Bruker Ultrashield Magnet or a Bruker Avance

⁸⁴ Parts of this chapter and chapter 7.3 (Synthesis) were already published in *Magnetic field effect in rigidly linked D-A dyads: Extreme on-resonance quantum coherence effect on charge recombination*, David Mims, Alexander Schmiedel, Marco Holzapfel, Nikita N. Lukzen, Christoph Lambert and Ulrich E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **2019**, 151, 244308, DOI: 10.1063/1.5131056 and *Readout of spin quantum beats in a charge-separated radical pair by pump-push spectroscopy*, David Mims, Jonathan Herpich, Nikita N. Lukzen, Ulrich E. Steiner and Christoph Lambert, *Science* **2021**, 374, 1470 – 1474, DOI: 10.1126/science.abl4254. Reproduced with permission.

III HD 400 FT-Spectrometer (^1H : 400.03 MHz, ^{13}C : 100.59 MHz, ^{19}F : 376.40 MHz) with a Bruker Ascend Magnet. Higher resolution NMR spectra were recorded either on a Bruker Avance III HD 600 FT-Spectrometer (^1H : 600.13 MHz, ^{13}C : 150.90 MHz) equipped with an Oxford Instruments magnet and a cryoprobe unit or a Bruker Avance III HD 600 FT-Spectrometer (^1H : 600.43 MHz, ^{13}C : 150.98 MHz) equipped with a Bruker Ascend Magnet. Chemical shifts (in ppm) are referenced in respect to the residual signal of the respective deuterated solvents for proton and carbon measurements. Fluorine measurements are uncorrected. The proton signals and their coupling patterns are given as follows: s (singlet), d (doublet), dd (doublet of doublets), t (triplet), m' (overlapping signals of chemically non-equivalent protons that could not be assigned to first order couplings) and m (multiplet). The carbon signals are given as: C_q (quaternary), CH (tertiary), CH₂ (secondary), CH₃ (primary).

7.2.3 Mass Spectrometry

Mass spectra were recorded on a Bruker Daltonic microTOF focus (ESI, APCI) or a Bruker MALDI UltrafleXtreme (MALDI). In case of the MALDI spectra, DCTB (trans-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) was used as a matrix. In case of the high resolution spectra, the respective theoretical masses were calculated using the software Bruker Daltonics IsotopePattern. Calculated and found values correspond to the most intense peak of the isotopic distribution.

7.2.4 Microanalysis (CHN)

Elemental analyses were either carried out on a vario MICRO cube CHNS instrument or an Euro EA for halogenated compounds. In order to enhance the combustion process V₂O₅ was added. Measurements were performed by the Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg.

7.2.5 Steady-State Absorption and Emission Spectroscopy

Absorption spectra were recorded with a JASCO V-670 UV/Vis/NIR spectrometer in 10 x 10 mm quartz cuvettes from Starna. A cuvette containing neat solvent was used as reference. In the examined concentration range of 10⁻⁷ – 10⁻⁵ M no concentration dependent effect was observed.

Similarly, emission spectroscopy was measured in 10 x 10 mm quartz cuvettes from Starna with an Edinburgh Instruments FLS980 fluorescence lifetime spectrometer equipped with a 450 W Xenon lamp and the single photon counting photomultiplier R928P. Samples used to measure emission and excitation spectra exhibited an OD below 0.05 at the wavelength of maximum absorption of the respective compound. All emission spectra were reduced by division by $\tilde{\nu}^2$. Spectra of weakly emissive

species were corrected by the solvent background in order to eliminate the *Raman* scattered excitation light. Fluorescence quantum yields were determined as an average of three measurements (OD \approx 1, 0.5, 0.25) using a calibrated integrating sphere and corrected for self-absorption.^[175] All quantum yield measurements were tested with argon purged samples to exclude emission quenching by dissolved oxygen.

7.2.6 Electrochemistry and Spectroelectrochemistry (SEC)

Cyclic Voltammetry, Square Wave Voltammetry and Differential Pulse Voltammetry were performed with a Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA (v. 6.2.2) using a conventional three-electrode setup (platinum disc working electrode $\varnothing = 1$ mm, Ag/AgCl 'LEAK FREE' reference electrode, platinum wire as counter electrode). The respective measurements (with and without reference) were carried out under an argon atmosphere at an unspecified sample concentration of a few mM and a scan rate of 100 mV s⁻¹. Chemical and electrochemical reversibility was checked by multi thin-layer experiments at a scan rate of 5 or 10 mV s⁻¹. All measurements were performed in dry CH₂Cl₂ including 0.2M TBAHFP⁸⁵ as a supporting electrolyte and are referenced against the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) redox couple.

UV/Vis/NIR electrochemical spectra were recorded in a custom-built three electrodes (platinum disc working electrode $\varnothing = 6$ mm, platinum plate counter electrode $\varnothing = 1$ mm, Ag/AgCl pseudo-reference electrode) quartz-cell sample compartment with a sapphire window using an Agilent Technologies Cary 5000 spectrometer and Princeton Applied Research Model 283 potentiostat or the above mentioned Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA (v. 6.2.2)⁸⁶. Measurements were performed under argon atmosphere in reflection mode with a path length of 100 μ m and a concentration of \sim 1 mM.

7.2.7 fs-Transient Absorption

The fs-transient absorption setups consisted of a Newport-Spectra-Physics Solstice one box amplified Ti:Sapphir laser system (chirped pulse amplification - CPA) with a fundamental wavenumber of 12500 cm⁻¹ (800 nm), a pulse length of 100 fs and a repetition rate of 1 kHz. Its beam was split and one part was used to seed a self-built NOPA (non-collinear optical parametrical amplifier) to generate a nearly bandwidth-limited pump pulse at 18800 cm⁻¹ (532 nm) with a length shorter than 40 fs and an energy between 20 and 80 nJ. The second part was used to generate the white light continuum (WLC).

⁸⁵ TBAHFP was thankfully received from Michael Moos.

⁸⁶ Using a custom LabView program written by Michael Moos.

There were two ways to generate the WLC, first using a part of the fundamental Solstice output and second using the 1150 nm generated from a LightConversion *TOPAS-C*. Depending on the required setup, one of them was focused onto a moving calcium fluoride-plate producing a WLC between 29400 cm^{-1} (340 nm) and 1180 cm^{-1} (850 nm) in order to generate a horizontally polarized probe pulse. Optical filters (colored glass and/or dielectric) were used to set the desired wavelength range of the probe spectrum and suppress, if necessary, the residual pump beam. All measurements were carried out under magic angle conditions. A variable temporal delay between pump and probe pulse was achieved by use of a computer-controlled linear stage in 20 fs steps from 0 fs to 4 ps and in logarithmic steps from 4 ps to 8 ns with the biggest stepsize of 200 ps. Detection of the probe pulse was achieved by an Ultrafast Systems Helios transient absorption spectrometer with a CMOS sensor. The typical instrument response function was about 150 – 350 fs depending on the used excitation wavelength and solvent.

GLOTARAN (v. 1.2) was used to analyze the recorded time resolved spectra using a sequential model to yield evolution associated difference spectra (EADS), a parallel model to yield decay associated difference spectra (DADS) or a target model to yield species associated difference spectra (SADS).^[187] By fitting a third order polynomial to the cross-phase modulation signal of the pure solvent the white light dispersion (chirp) was corrected.⁸⁷

7.2.8 ns-Transient Absorption

ns-Transient absorption spectroscopy was carried out with an Edinburgh LP 920 laser flash spectrometer using an EKSPLA NT340 Nd:YAG laser with integrated optical parametric oscillator. For probing of the individual decays a 450 W Xe arc flash lamp was used. For timescales over 100 ns the flashlamp was used in continuous wave mode. The pump and probe beams were perpendicular to each other. All solvents were of spectroscopic grade and degassed by at least 5 freeze pump thaw cycles. Sample preparation in 10 x 10 mm quartz-cuvettes equipped with a *Young's* valve was carried out in a nitrogen filled glovebox in a concentration range of 10^{-6} to 10^{-5} M, where no bimolecular processes were observed. The samples were excited with ca. 5 ns laser pulses (ca. 1.2 mJ pulse energy) at a 10 Hz repetition rate and excitation at the maximum absorption of the respective PDI moiety. Transient maps were obtained by measuring temporal decay profiles in 2 or 4 nm steps between 25000 cm^{-1} (400 nm) and 12500 cm^{-1} (800 nm) and corrected for fluorescence. Decay curves were tail fitted with OriginPro 2016G or reconvolution fitted using DecayFit 1.4 from FluorTools⁸⁸ based on their lifetime. The

⁸⁷ All fs-measurements were performed by Alexander Schmiedel and processing of the raw data was carried out by Dr. Marco Holzapfel.

⁸⁸ DecayFit - Fluorescence Decay Analysis Software 1.4, FluorTools, www.fluortools.com.

instrument response function (IRF) was determined by measuring the scattered light using a LUDOX AS-30 colloidal silica suspension in water.

Quantum yields of CSS and ^3PDI formation were determined by actinometry at 21700 cm^{-1} (460 nm) vs. $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ using the following **equation 13**:

$$\Phi_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} = \Phi_{\text{ref}} \frac{\Delta OD_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} \epsilon_{\text{ref}} OD_{\text{ref}}}{\Delta OD_{\text{ref}} \epsilon_{\text{CSS}/^3\text{PDI}} OD_{\text{sam}}} \quad (13)$$

with $\epsilon_{\text{ref}} = 11300\text{ L M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ for $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ at 22300 cm^{-1} (448 nm)^[188] and $\Phi_{\text{ref}} = 1$ ^[189-190]. ϵ_{CSS} values were estimated from the respective SEC measurements (see maintext). $\epsilon_{^3\text{PDI}}$ values were estimated by addition of the ^3PDI 's transient spectrum to the absorption spectrum of the neutral compound.

The final transient ^3PDI spectra of **TAA-OMe-PDI** is given as an example in **Figure 197** and the determined values ϵ_{CSS} and transient $\epsilon_{^3\text{PDI}}$ for all investigated dyads and triads are summarized in **Table 35**.

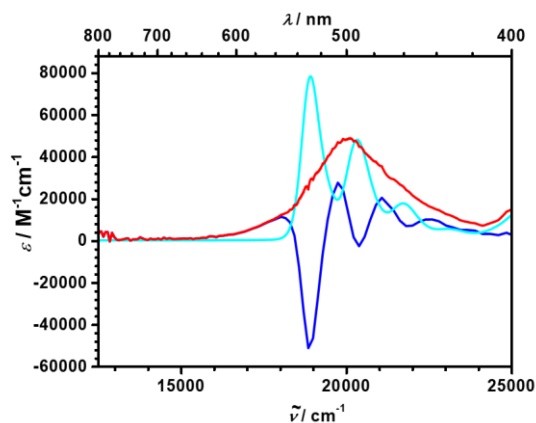


Figure 197: Molar triplet-triplet extinction coefficient (red) for **TAA-OMe-PDI** in toluene obtained by summation of the transient spectrum of the ^3PDI state (blue) and the neutral PDI spectrum (cyan) in order to account for the GSB.

$\Delta OD_{\text{CSS}/^3\text{PDI}}$ and ΔOD_{ref} values were measured at four different laser intensities to ensure a linear dependence of ΔOD with the laser intensity.

Table 35: Determined extinction coefficients of transient species (i.e. including GSB): ϵ_{CSS} and ϵ_{3PDI} of several dyads and triads in different solvents at the respective wavelength, which were used in the actinometrical measurements.

compound	solvent	ϵ_{CSS}	ϵ_{3PDI}
		$\tilde{\nu}$ [ε] /cm ⁻¹ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [ε] /cm ⁻¹ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
TAA-OMe-PDI	toluene	14100 [107300]	21300 [19000] ^a
	PhCN	14100 [107000]	-
TAA-Ir-PDI	toluene	14100 [95000]	21300 [19000] ^a
	PhCN	14100 [102800]	21300 [8900]
TAA-An-PDI	toluene	14100 [98800]	21300 [19000] ^a
	anisole	14100 [92300]	21300 [15100]
	PhCN	14100 [106100]	21300 [8300]
TAA'Me ₂ -An-Me ₂ 'PDI	toluene	14100 [112000]	21300 [19000] ^a
	anisole	14100 [104900]	21300 [15100] ^b
	PhCN	14100 [115200]	21300 [8300] ^b
TAA-OMe-PDI'Br ₂	toluene	14100 [72400]	19600 [11600]
	PhCN	14100 [73200]	-
TAA-Ir-PDI'Br ₂	toluene	14100 [65700]	18100 [25200]
	PhCN	14100 [66900]	-
TAA-OMe-PDI'F ₂	toluene	14100 [119200]	20300 [22400]
	PhCN	14100 [119900]	-
TAA-OMe-PDI'CN ₂	toluene	14100 [69900]	21300 [19700]
	PhCN	14100 [76600]	-

^aThe average of three measurements of TAA-OMe-PDI, TAA-Ir-PDI, TAA-An-PDI was taken. The value of TAA'Me₂-An-Me₂'PDI was disregarded due to the bad signal to noise ratio. ^bDue to the bad S/N ratio the extinction coefficient of the dyad TAA-An-PDI was taken.

In order to measure the magnetic field effect on the CSS, a GMW Associates C-frame electromagnet 5403 (pole diameter = 76 mm, pole face = 38 mm, axial hole in poles 6.35 mm, pole gap = 12 mm) was implemented in the aforementioned laser setup. The field strength was controlled either by a Single-Axis Magnetic Field Transducer YM12-2-5-5T Hall-sensor (SENIS GmbH), which was placed at the side of the pole face and corrected by a previously determined calibration curve, or a calibrated FM 302 Teslameter (Projekt Elektronik GmbH Berlin), which was embedded in a neutral cuvette.

Stability of all samples and exclusion of O₂ was checked by repeatedly testing selected magnetic fields and by comparing steady-state absorption spectra recorded at the beginning and end of all measurements.

7.2.9 Pump-Push ns-Transient Spectroscopy

The ns-TA setup was equipped with a second ns-Nd:YAG laser, i.e. a Continuum Minilite II at the excitation wavelength of 18800 cm⁻¹ (532 nm). The integrated OPO of the EKSPLA laser was set to 14300 cm⁻¹ (700 nm) in order to deliver the *push* pulse. The *pump* laser is operating at an energy of

about 1.2 nJ (10 Hz) and the *push* laser at about 2.0 nJ with a pulse width of around 7 ns each. Their beam paths were superimposed by a dielectric beam splitter and adjusted to irradiate the same area of the sample. The diameter of the *push* pulse was slightly bigger compared to the pump pulse ensuring an efficient overlap of both pulses within the cuvette. A variable delay time Δt between these pulses was achieved by a Stanford Research Systems, Inc. Model DG535 four channel digital delay/ pulse generator.

No signal (neither emissive nor absorptive) was observed when only using push pulses. Therefore, all changes produced by the *push* pulse have to originate from an interaction of the CSS with the second excitation pulse.

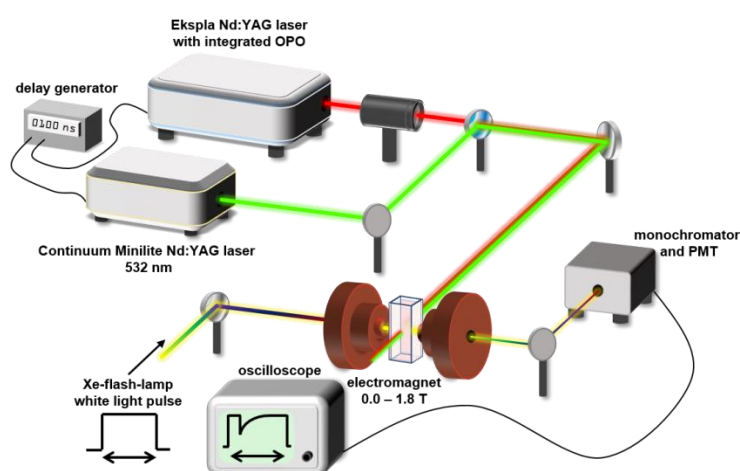


Abbildung 198: Schematic experimental setup incorporating a pump and a *push* Nd:YAG laser. The relative time delay between the two types of pulses is set by an electronic delay generator.

7.2.10 Electron Paramagnetic Spectroscopy (EPR)

A Bruker ELEXSYS E-580 CW/FT X-band (9.86 GHz) spectrometer was used for temperature dependent EPR measurements at either 70 K (± 0.5 K) or rt. Samples (ca. 1 mM) were reduced using cobaltocene under nitrogen atmosphere and frozen in liquid nitrogen for measurement of the g -value anisotropy. The g values were referenced to 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH, $g = 2.0036 \pm 0.0002$).^[275] Spectral simulation were done using MATLAB and the EasySpin toolbox.^{[276]⁸⁹}

⁸⁹ EPR measurements and fitting was performed by Dr. Ivo Krummenacher of the Braunschweig group, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg.

7.2.11 DFT and Weller-Type Calculations

Energies of the CS states ($\Delta G_{(CS \rightarrow S_0)}^0$) were determined using a Weller^[67] type approach, as described by **equation 12**.

$$\Delta G_{(CS \rightarrow S_0)}^0 = \frac{N_A z e}{1000} * [E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A/A^-)] - \frac{N_A z e}{1000 4\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) + \frac{1}{\epsilon_s d_{DA}} \right] \quad (12)$$

The donor (E_{ox}) and acceptor (E_{red}) potentials were obtained by cyclic voltammetry. Radical radii were estimated using Connolly molecular surface calculations (ChemBio3D Ultra) and the donor acceptor distance were calculated via Gaussian09^[8] using the hybrid density functional B3LYP functional with a 6-31G* basis set. Differences in solvation energies between DCM ($\epsilon_s = 8.93$, cyclic voltammetry), toluene ($\epsilon_r = 2.38$), benzonitrile ($\epsilon_r = 25.2$) and anisole ($\epsilon_r = 4.33$) were accounted for in the Coulomb term.

The desired internal reorganization energy λ_i of CR ($CS \rightarrow S_0$) was calculated using Gaussian09^[8] via the NICG (neutral in cation geometry) method⁹⁰ (or a respective method for the anions), while outer reorganization energies λ_o were estimated based on the Born model **(32)**.

$$\lambda_o = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{d_{DA}} \right) \left(\frac{1}{n_D^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (32)$$

⁹⁰ The Weller-type calculations including radical radii and internal reorganization energies were performed by Dr. Marco Holzapfel.

7.3 Synthesis

7.3.1 General Procedures

General procedure for the imidization of perylene monoanhydride derivatives according to ref.^[74, 143, 277] (GP I)

The perylene mono anhydride (1.0 eq.), appropriate amine (1.5 – 2.0 eq.) and 4-dimethylaminopyridine (1.0 eq.) or zinc acetate dihydrate (0.5 eq.) were added to 1*H*-imidazole under a nitrogen atmosphere and heated to 100 °C until a homogenous solution was obtained. The reaction was stirred at 130 or 140 °C for 4 h and, after cooling, deionized water or 2 M aqueous HCl was added and stirred until all 1*H*-imidazole was dissolved. The red solid was collected by vacuum suction and dried *in vacuo* (ca. 5 mbar, 40 °C). The crude product was purified by column chromatography on silica gel to obtain the desired compound which was then dried *in vacuo* (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar for intermediates or $1 \cdot 10^{-6}$ mbar for final compounds).

General procedure for the *Sonogashira-Hagihara* coupling according to ref.^[144] (GP II)

The aryl halide (1.0 – 2.0 eq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4 mol%) and CuI (2 mol%) were dissolved in NEt₃ under nitrogen. Subsequently a solution of the appropriate alkyne (1 eq.) in THF was added and the suspension was stirred at the given temperature and time.

After cooling to rt the reaction mixture was concentrated *in vacuo*, dissolved in CH₂Cl₂, washed with water three times, dried over Na₂SO₄ and concentrated again. The crude product was purified by column chromatography on silica gel to obtain the desired compound which was then dried *in vacuo* (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar for intermediates or $1 \cdot 10^{-6}$ mbar for final compounds).

General procedure for the *Sonogashira-Hagihara* coupling using the *solution principle apparatus* according to ref.^[144, 278] (GP III)

Under nitrogen atmosphere the aryl halide (1.05 – 3.0 eq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4 mol%) and CuI (2 mol%) were suspended in a mixture of THF and NEt₃. Using the solution principle apparatus, a solution of the appropriate alkyne (1.0 eq.) in THF was added slowly to the refluxing reaction mixture. The suspension was then stirred for further 4 h at reflux.

After cooling to rt the mixture was concentrated *in vacuo*, dissolved in CH₂Cl₂, washed with water three times, dried over Na₂SO₄ and concentrated again. The crude product was purified by column

chromatography on silica gel to obtain the desired compound which was then dried *in vacuo* (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar).

General procedure for the *Suzuki-Miyaura* coupling according to ref.^[237-238] (GP IV)

The appropriate aryl halide (1.0 eq.), aryl boronic ester (1.0 – 3.0 eq.), Pd(PPh₃)₄ (5 mol%) and Na₂CO₃ (3.0eq.) were added to a carefully degassed mixture of THF and water (4 : 1) and heated to 66 °C in a sealed *Schlenk* tube or 80 °C in the microwave. After cooling to rt the reaction mixture was washed with water (3 x 20 ml), the organic layer was concentrated *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography. The desired compound was then dried *in vacuo* (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar for intermediates or $1 \cdot 10^{-6}$ mbar for final compounds).

General procedure for the synthesis of binuclear cyclometalated μ -dichloro bridged iridium(III) dimers according to ref.^[118] (GP V)

Under nitrogen atmosphere Ir(III)Cl₃·*n*H₂O (1.0 eq.) and an appropriate 1-phenylpyrazole (2.25 eq.) were stirred in a mixture of 2-ethoxyethanol and water (3 : 1) at 100 °C for the given time. After cooling to rt water was added and the precipitate was collected by vacuum suction. The off-white to grey solid was washed with water (3 x 20 ml) and hexane (3 x 20 ml). After drying *in vacuo* (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) the complexes were used without further purification.

General procedure for the synthesis of neutral cyclometalated iridium(III) dipyrinato complexes according to ref.^[125] (GP VI)

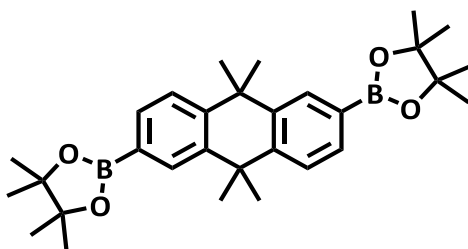
The appropriate acceptor compound (1.0 eq.) was dissolved in THF and 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (1.1 eq.) was added under nitrogen. The suspension was stirred for 90 min at rt. After addition of K₂CO₃ (20.0 eq.) stirring was continued for further 15 min. Subsequently the iridium dimer (1.0 eq.) was added and the reaction mixture was heated to 70 °C for 24 h.

After cooling to rt celites were added and the suspension was filtered. Rinsing with CH₂Cl₂ was maintained until no more red-colored product was eluted. Purification was achieved by repeated column chromatography on silica and precipitation by dropping a concentrated CH₂Cl₂ solution into hexane. Sufficiently pure product was obtained after drying *in vacuo* (ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar) at 40 °C.

7.3.2 Synthesis of the bridging units

3,7-Dibromo-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*][7]annulene (**19**)^[114], 1-(7-bromo-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*][7]annulen-3-yl)-1*H*-pyrazole (**20**)^[114], 9,10-dihydro-9,9,10,10-tetramethylantracene (**41**)^[248], 1,3-diiodo-2,5-dimethoxybenzene (**14**)^[108] and 1-iodo-2,5-dimethoxybenzene (**15**)^[279] were synthesized following reported procedures.

9,9,10,10-tetramethyl-9,10-dihydroanthracene-2,6-diboronic acid bis(pinacol) ester (**42**)



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[280]

Under nitrogen atmosphere 9,10-dihydro-9,9,10,10-tetramethylantracene **41** (2.00 g, 8.46 mmol), bis(pinacolato)diboron (6.45 g, 25.4 mmol), 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine (227 mg, 846 μ mol) and (1,5-cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer (214 mg, 423 μ mol) were dissolved in dry THF (15 ml). The solution was heated to reflux for 24 h. The reaction mixture was concentrated *in vacuo* and purified by column chromatography (silica, eluent: CH₂Cl₂ \rightarrow CH₂Cl₂ : MeOH = 95 : 5) to yield 3.32 g (6.76 mmol, 80 %) of a 1 : 1 mixture of the 2,6- and 2,7- substituted regioisomers.

In order to separate the isomers, the colorless solid was dissolved in a minimum of warm CH₂Cl₂ to which 20 times the amount of MeCN was added. After crystallization for 3 d at -35 °C the enriched 2,6- isomer was obtained by vacuum suction. Over 99 % purity was achieved by repeating the step at least four times.

Yield: 832 mg (1.70 mmol, 20 %) colorless needles.

C₃₀H₄₂B₂O₄ [488.28]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

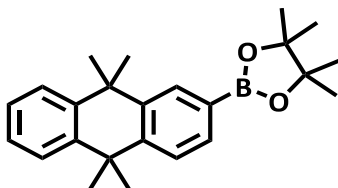
δ [ppm] = 7.95 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 2H), 7.69 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H), 7.54 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 1.71 (s, 12H), 1.35 (s, 24H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 145.5 (C_q), 141.0 (C_q), 133.8 (CH), 132.5 (CH), 126.3 (CH), 83.8 (C_q), 37.5 (C_q), 35.1 (CH₃), 25.0 (CH₃).⁹¹

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₃₀H₄₂B₂O₄Na [M+Na]⁺ 511.32, found 511.34.

9,9,10,10-tetramethyl-9,10-dihydroanthracene-2-boronic acid pinacol ester (43)



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[280]

Under nitrogen atmosphere 9,10-dihydro-9,9,10,10-tetramethylanthracene (1.30 g, 5.50 mmol), bis(pinacolato)diboron (1.40 g, 5.51 mmol), 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine (89.0 mg, 332 μmol) and (1,5-cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer (84.0 mg, 127 μmol) were dissolved in dry MTBE (10 ml) in a sealed microwave tube. The solution was heated to 60 °C for 14 h. The reaction mixture was concentrated *in vacuo* and purified by column chromatography (silica, eluent: CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂ : MeOH = 95 : 5).

Yield: 605 mg (1.67 mmol, 30 %) colorless needles.

C₂₄H₃₁BO₂ [362.31]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.99 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 1H), 7.70 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H), 7.56 – 7.48 (m', 3H), 7.28 – 7.24 (m', 2H), 1.71 (s, 6H), 1.67 (s, 6H), 1.35 (s, 12H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 145.2 (C_q), 142.1 (C_q), 141.6 (C_q), 141.2 (C_q), 133.8 (CH), 132.4 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.28 (CH), 126.27 (CH), 126.2 (CH), 83.8 (C_q), 37.5 (C_q), 37.3 (C_q), 35.2 (CH₃), 35.0 (CH₃), 25.0 (CH₃).⁹²

APCI-HRMS (pos.): m/z calc. for C₂₄H₃₂BO₂ [M+H]⁺ 363.24942, found 363.24912 (Δ = 0.83 ppm).

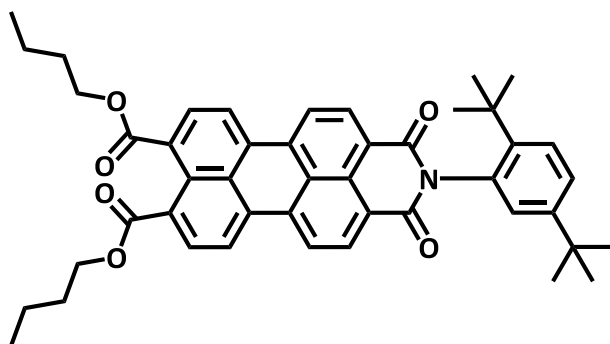
⁹¹ The carbon next to the Bpin group was not observed.

⁹² The carbon next to the Bpin group was not observed.

7.3.3 Synthesis of the acceptor units

N,N'(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylene diimide (**5**)^[151], 3,4-anhydride-9,10-di(butylcarboxylate) perylene (**8**)^[142], regioisomerically pure 1,7-dibromo-3,4-anhydride-9,10-di(butylcarboxylate) perylene (**29**)^[101], 5-(4-nitrophenyl)dipyrromethane^[159] (**22**) and 5-(4-aminophenyl)dipyrromethane (**23**)^[161] were synthesized following reported procedures.

N-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-9,10-di(butylcarboxylate)perylene imide (**9**)



CA: [-]

Synthesis according to GP I:

Compound **8** (4.00 g, 7.65 mmol), 2,5-di-*tert*-butylaniline (2.36 g, 11.5 mmol), DMAP (935 mg, 7.65 mmol) and 1*H*-imidazole (40 g); flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂).

Yield: 4.23 g (5.96 mmol, 78 %) of a bright red solid.

C₄₆H₄₇NO₆ [709.88]

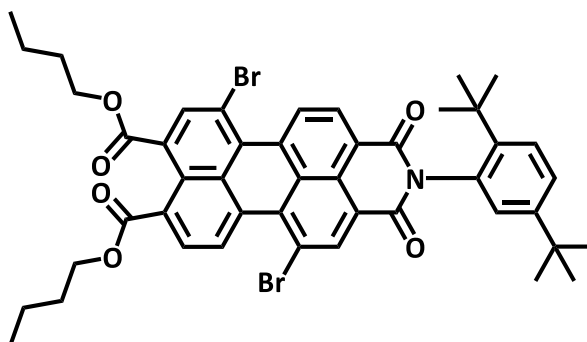
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8.67 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 8.51 – 8.41 (m, 4H), 8.08 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H), 7.60 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.47 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.03 (d, ²J = 2.2 Hz, 1H), 4.42 - 4.31 (m, 4H), 1.86 – 1.78 (m, 4H), 1.56 – 1.45 (m, 4H), 1.34 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), 1.01 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 168.4 (C_q), 164.8 (C_q), 150.2 (C_q), 143.9 (C_q), 136.0 (C_q), 132.9 (C_q), 132.3 (C_q), 132.0 (C_q), 131.9 (CH), 130.5 (CH), 129.9 (C_q), 129.3 (C_q), 129.2 (C_q), 128.9 (CH), 127.9 (CH), 126.5 (C_q), 126.4 (CH), 122.9 (CH), 122.6 (C_q), 122.1 (CH), 65.7 (CH₂), 35.7 (C_q), 34.4 (C_q), 31.9 (CH₃), 31.4 (CH₃), 30.8 (CH₂), 19.4 (CH₂), 14.0 (CH₃).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₄₆H₄₇NO₆ 709.340, found 709.266.

***N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,7-dibromo-9,10-di(butylcarboxylate)perylene imide (30)**

CA: [-]

Synthesis based on lit.^[101]

Regioisomerically pure 1,7-dibromo-3,4-anhydride-9,10-di(butyl carboxylate) perylene **29** (1.40 g, 2.06 mmol), 2,5-di-*tert*-butylaniline (634 mg, 3.09 mmol) and acetic acid (700 μ l, 12.2 mmol) were dissolved in NMP (13 ml) under a nitrogen atmosphere and stirred for 2 d at 120 °C.

After cooling to rt aqueous HCl (2 M) was added and stirred until all 1*H*-imidazole was dissolved. The red solid was collected by vacuum suction and dried *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (eluent: CH₂Cl₂).

Yield: 1.33 g (1.53 mmol, 74 %) of a bright red solid.

C₄₆H₄₅Br₂NO₆ [867.66]

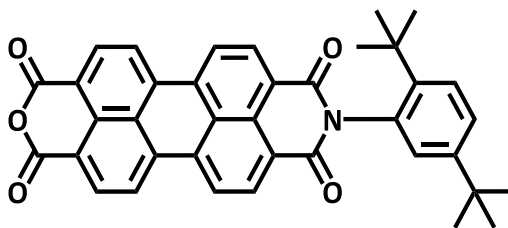
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 9.28 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1H), 9.25 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 1H), 8.93(s, 1H), 8.72 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.16 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1H), 7.60 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H), 7.47 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H), 6.99 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 4.39 – 4.31 (m', 4H), 1.85 - 1.74 (m', 4H), 1.54 – 1.45 (m', 4H), 1.32 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), 1.03 – 0.97 (m', 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 167.9 (C_q), 167.1 (C_q), 164.3 (C_q), 163.8 (C_q), 150.3 (C_q), 143.9 (C_q), 138.3 (CH), 137.0 (CH), 134.4 (C_q), 133.9 (C_q), 132.6 (C_q), 132.1 (C_q), 131.9 (C_q), 131.7 (C_q), 131.0 (C_q), 130.7 (C_q), 130.5 (CH), 129.4 (C_q), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 127.2 (C_q), 127.0 (C_q), 126.6 (CH), 122.6 (C_q), 122.4 (C_q), 120.4 (C_q), 119.6 (C_q), 66.2 (CH₂), 65.9 (CH₂), 35.7 (C_q), 34.4 (C_q), 31.9 (CH₃), 31.3 (CH₃), 30.7 (CH₂), 30.7 (CH₂), 19.4 (CH₂), 19.3 (CH₂), 13.9 (2x CH₃).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₄₆H₄₅Br₂NO₆ 867.16, found 867.19.

***N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4-anhydride perylene imide (6)**

CA: [118560-99-9]

Synthesis based on lit.^[101]

Compound **9** (4.00 g, 5.63 mmol) was stirred in toluene (200 ml) at 100 °C until all starting material went into solution. *p*-Toluene sulfonic acid monohydrate (5.36 g, 28.2 mmol) was added and stirring was continued for 6 h. Meanwhile the solution darkened and the product started to precipitate. After cooling to rt, the solvent was evaporated and the residue dissolved in CH₂Cl₂, washed with water three times and the aqueous phases were extracted with CH₂Cl₂. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent evaporated. Purification was done using column filtration (eluent: CH₂Cl₂ : acetone = 9 : 1). Yield: 3.01 g (5.19 mmol, 92 %) of a dark red solid.

or

Synthesis based on lit.^[152]

Compound **5** (200 mg, 261 μmol) was suspended in *t*BuOH (5 ml) and KOH (50.0 mg, 891 μmol) was added, after which the mixture was refluxed for 4 h. After cooling to rt glacial acetic acid (5 ml) and 2N HCl (2.5 ml) was added and stirred over night at rt. The red solid was collected, washed with water and suspended in 10 % K₂CO₃ in water (10 ml). The suspension was refluxed for 30 min. After cooling to rt solid was collected by vacuum suction and washed with warm 10 % K₂CO₃. 2N HCl was added and stirred for 30 min. The solid was collected and washed with water. Finally, the solid was dissolved in 10 % NEt₃ in water and the unreacted compound **5** was filtered off. After acidifying the desired product was collected.

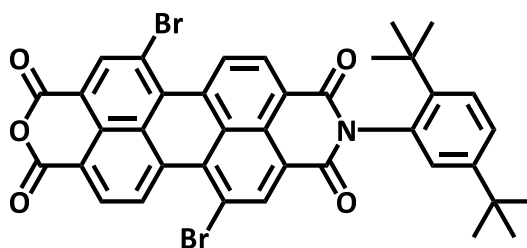
Yield: 14.7 mg (25.4 μmol, 10 %) of a semi-pure dark red solid.

C₃₈H₂₉NO₅ [579.65]¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8.82 - 8.67 (m, 8H), 7.61 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.03 (d, $^2J = 2.2$ Hz, 1H), 1.34 (s, 9H), 1.29 (s, 9H).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for $C_{34}H_{20}NO_5$ [M - t Bu] $^+$ 522.134, found 522.085.

***N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,7-dibromo-3,4-anhydride perylene monoimide (31)**



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[101]

Compound **30** (1.00 g, 1.15 mmol) and *p*-toluene sulfonic acid (1.10 g, 5.76 mmol) were dissolved in toluene (8 ml) and stirred at 90 °C for 18 h.

After cooling to rt the solvent was removed *in vacuo*, the moist residue was grounded and dispersed in water to remove formed *n*-butanol. The red solid was filtered off and purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2).

Yield: 700 mg (949 μ mol, 83 %) of a bright red solid.

$C_{38}H_{27}Br_2NO_5$ [737.43]

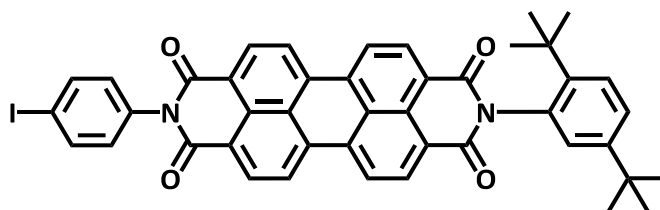
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 9.58 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H), 9.56 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 8.80 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 8.76 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 7.62 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 6.99 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 1.33 (s, 9H), 1.31 (s, 9H)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 163.9 (C_q), 163.4 (C_q), 159.3 (C_q), 159.0 (C_q), 150.50 (C_q), 143.90 (C_q), 140.00 (CH), 138.6 (CH), 134.9 (C_q), 134.7 (C_q), 132.8 (C_q), 132.7 (C_q), 132.3 (CH), 132.2 (C_q), 130.7 (CH), 129.9 (C_q), 129.7 (C_q), 129.3 (CH), 129.3 (C_q), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (C_q), 126.8 (CH), 124.2 (C_q), 123.7 (C_q), 121.9 (C_q), 120.9 (C_q), 119.1 (C_q), 118.8 (C_q), 35.7 (C_q), 34.4 (C_q), 31.9 (CH_3), 31.3 (CH_3).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for $C_{38}H_{27}Br_2NO_5$ 737.02, found 737.04.

***N*-(4-iodophenyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene diimide (4)**

CA: [359857-37-7]

Synthesis according to GP I:

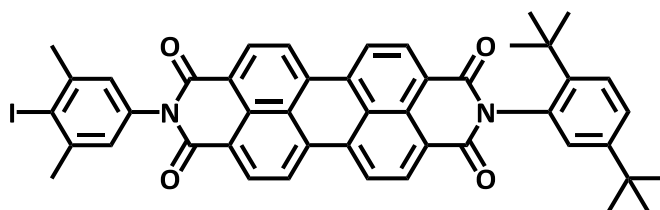
Compound **6** (1.00 g, 1.73 mmol), 4-iodoaniline (756 mg, 3.45 mmol), ZnOAc·2H₂O (189 mg, 863 μmol) and 1*H*-imidazole (15 g); flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂ containing 3.0 % EtOAc).

Yield: 1.21 g (716 μmol, 90 %) of a bright red solid.

C₄₄H₃₃IN₂O₄ [780.66]¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8.80 – 8.65 (m', 8H), 7.94 – 7.88 (AA', 2H), 7.61 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.48 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.15 – 7.10 (BB', 2H), 7.05 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 1.33 (s, 9H), 1.29 (s, 9H).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₅₃H₄₂N₄O₄ 780.149, found 780.043,
m/z calc. for C₄₉H₃₃N₄O₄ [M-^tBu]⁺ 723.078, found 723.050.

***N*-(4-iodo-2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene diimide (40)**

CA: [-]

Synthesis according to GP I:

Compound **6** (300 mg, 518 μmol), 4-iodo-3,5-dimethylaniline (256 mg, 1.04 mmol), ZnOAc·2H₂O (56.8 mg, 259 μmol) and 1*H*-imidazole (6 g); flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂ containing 2.0 % EtOAc).

Yield: 328 mg (406 μmol , 78 %) of a bright red solid.

$\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{IN}_2\text{O}_4$ [808.70]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

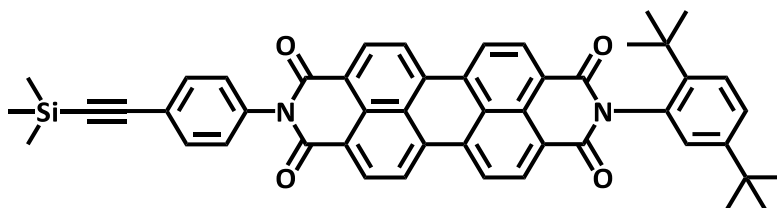
δ [ppm] = 8.75 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.70 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.65 – 8.60 (m', 4H), 7.60 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H), 7.47 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.09 (m', 3H), 2.54 (s, 6H), 1.31 (s, 9H), 1.29 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 164.4 (C_q), 163.6 (C_q), 150.4 (C_q), 143.8 (C_q), 143.7 (C_q), 135.2 (C_q), 134.8 (C_q), 134.6 (C_q), 132.6 (C_q), 131.95 (CH), 131.93 (CH), 129.9 (C_q), 129.8 (C_q), 128.9 (CH), 128.0 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (C_q), 126.7 (C_q), 126.5 (CH), 124.0 (C_q), 123.5 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (C_q), 109.4 (C_q), 35.7 (C_q), 34.4 (C_q), 31.9 (CH_3), 31.3 (CH_3), 29.9 (CH_3).

APCI-MS (pos.): m/z calc. for $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{IN}_2\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 809.19, found 809.18.

***N*-[4-(trimethylsilyl)ethynylphenyl]-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene diimide (10)**



CA: [2408052-16-2]

Synthesis based on lit.^[281]

Under nitrogen compound **4** (900 mg, 1.15 mmol), ethynyltrimethylsilane (3.19 ml, 2.27 g, 23.1 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (138 mg, 196 μmol), CuI (26.3 mg, 138 μmol) and triphenylphosphane (36.3 mg, 138 μmol) were dissolved in dry THF (60 ml) and NEt_3 (23 ml) was added dropwise. The solution was degassed for 15 min and stirred overnight under exclusion of light. In the following HCl (2N, 85 ml) was added, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 and dried over MgSO_4 . Purification was done using column chromatography (eluent: CH_2Cl_2 containing 0.5 % \rightarrow 1.0 % EtOAc).

Yield: 793 mg (984 μmol , 85 %) of a bright red solid.

$\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ [750.97]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

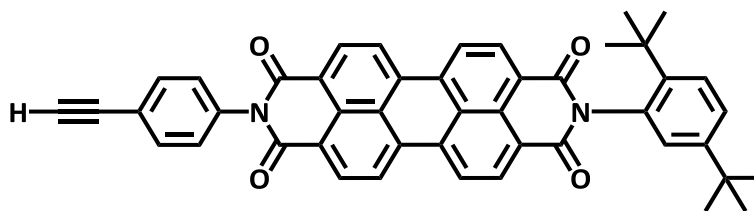
δ [ppm] = 8.80 – 8.74 (m', 4H), 8.71 (dd, ³J = 8.2 Hz, J = 2.3 Hz, 4H), 7.68 – 7.64 (AA', 2H), 7.61 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.48 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.33 – 7.29 (BB', 2H), 7.04 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 1.33 (s, 9H), 1.30 (s, 9H), 0.28 (s, 9H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 164.5 (C_q), 163.5 (C_q), 150.4 (C_q), 143.8 (C_q), 135.3 (C_q), 135.1 (C_q), 134.9 (C_q), 133.1 (CH), 132.6 (C_q), 132.0 (2x CH), 130.0 (C_q), 129.9 (C_q), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 127.9 (CH), 126.9 (C_q), 126.8 (C_q), 126.6 (CH), 124.1 (C_q), 124.0 (C_q), 123.5 (CH), 123.4 (CH), 123.4 (C_q), 104.4 (C_q), 95.5 (C_q), 35.7 (C_q), 34.4 (C_q), 31.9 (CH₃), 31.3 (CH₃), 0.1 (CH₃).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₄₉H₄₂N₂O₄Si 750.291, found 750.277,
m/z calc. for C₄₅H₃₃N₂O₄Si [M-^tBu]⁺ 693.221, found 693.212.

***N*-(4-ethynylphenyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene diimide (11)**



CA: [2408052-17-3]

Synthesis according to lit.^[281]

Compound **10** (550 mg, 732 μ mol) was dissolved in THF (45 ml) under ambient conditions and tetrabutylammonium fluoride (1.10 ml, 1M in THF, 1.10 mmol) was added. After stirring for 2 h water (100 ml) was added, the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ three times and the combined organic phases were dried using MgSO₄. Purification was achieved *via* column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ containing 0.5 \rightarrow 1.0 % EtOAc).

Yield: 343 mg (505 μ mol, 69 %) of a bright red solid.

C₄₆H₃₄N₂O₄ [678.79]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

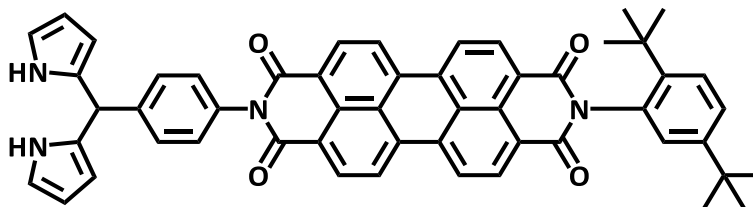
δ [ppm] = 8.76 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 8.72 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 8.68 – 8.61 (m', 4H), 7.72 – 7.67 (AA', 2H), 7.60 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.48 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.38 – 7.32 (BB', 2H), 7.08 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 3.16 (s, 1H), 1.32 (s, 9H), 1.29 (s, 9H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 164.5 (C_q), 163.5 (C_q), 150.4 (C_q), 143.8 (C_q), 135.5 (C_q), 135.3 (C_q), 134.9 (C_q), 133.4 (CH), 132.6 (C_q), 132.0 (C_q), 132.0 (CH), 131.97 (CH), 129.9 3(C_q), 129.86 (C_q), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.0 (CH), 126.8 (C_q), 126.8 (C_q), 126.5 (CH), 124.0 (C_q), 123.5 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (C_q), 123.1 (C_q), 83.1 (C_q), 78.4 (CH), 35.6 (C_q), 34.4 (C_q), 31.9 (CH₃), 31.3 (CH₃).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₄₆H₃₄N₂O₄ 678.252, found 678.170,
m/z calc. for C₄₂H₂₅N₂O₄ [M-^tBu]⁺ 621.181, found 621.115.

***N*-(4-dipyrromethylphenyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene diimide (**24**)**



CA: [-]

Synthesis according to GP I:

Compound **6** (500 mg, 863 μ mol), 5-(4-aminophenyl)dipyrromethane **23** (307 mg, 1.29 mmol), DMAP (105 mg, 859 μ mol) and 1*H*-imidazole (7 g); flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ containing 0.5 % MeOH).

Yield: 572 mg (724 μ mol, 84 %) of a purple solid.

C₅₃H₄₂N₄O₄ [789.94]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 8.72 – 8.53 (m', 8H), 8.23 (br, 2H), 7.61 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.50 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.43 – 7.38 (AA', 2H), 7.36 – 7.30 (BB', 2H), 7.16 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 6.75 – 6.72 (m, 2H), 6.20 – 6.14 (m, 2H), 6.01 – 5.96 (m, 2H), 5.60 (s, 1H), 1.32 (s, 9H), 1.26 (s, 9H).⁹³

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₅₃H₄₂N₄O₄ 798.320, found 798.326.

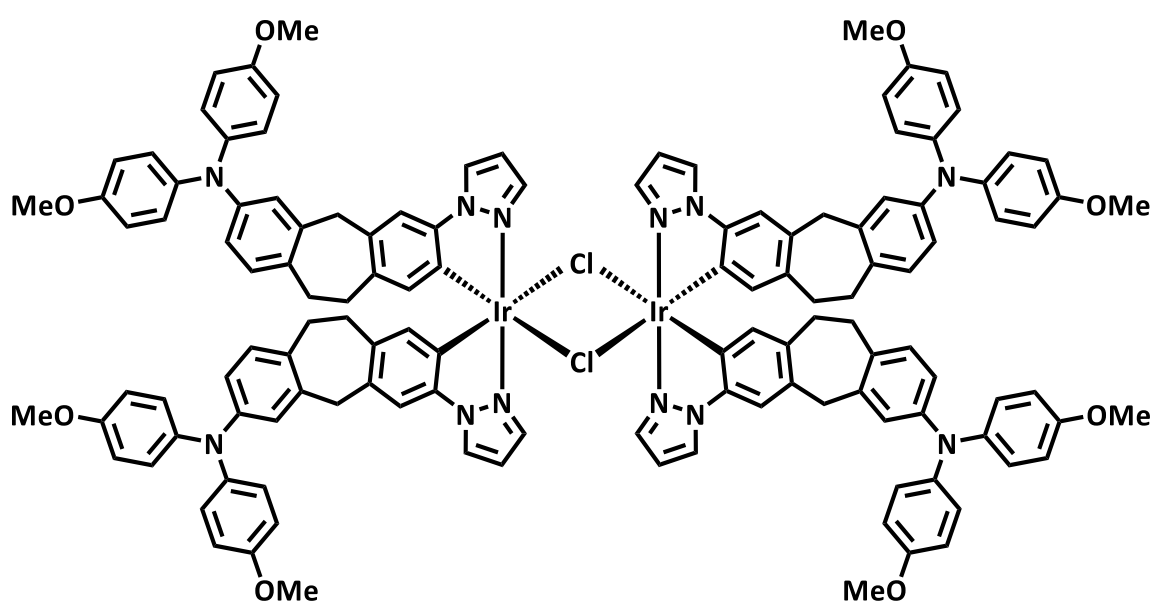
⁹³ Due to the poor stability of compound **24** no ¹³C-NMR was measured.

7.3.4 Synthesis of the donor units

4-Ethynyl-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)aniline (**3**)^[137], 4-bromo-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-aniline (**1**)^[137], 4-bromo-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3,5-dimethylaniline (**39**)^[247] and *N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-7-(1*H*-pyrazol-1-yl)-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*][7]annulen-3-amine (**21**)^[114] were synthesized following reported procedures.

7.3.5 Synthesis of the iridium dimers

Compound (25)



CA: [1151886-25-7]

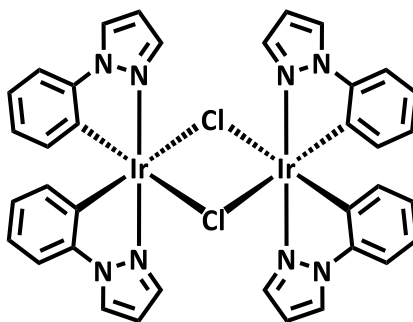
Synthesis according to GP V:

Compound **21** (623 mg, 1.28 mmol), IrCl₃·*n*H₂O (200 mg, 568 μmol), 2-ethoxyethanol and water (3 : 1, 30 ml), 100 °C, 24 h.

Yield: 673 mg (280 μmol, 99 %) of a grey solid.

C₁₂₈H₁₁₂Cl₂Ir₂N₁₂O₈ [2401.68]

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₆₄H₅₆ClIrN₆O₄ 1200.368 [M/2]⁺⁺, found 1200.346,
m/z calc. for C₆₄H₅₆IrN₆O₄ 1165.400 [M/2-Cl]⁺, found 1165.336.

Compound (26)

CA: [57175-14-1]

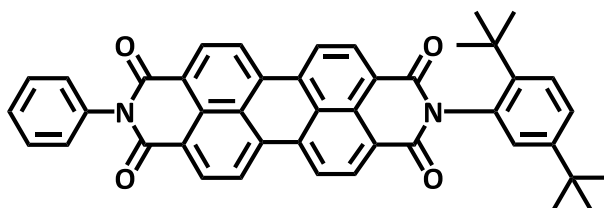
Synthesis according to GP V:

1-Phenyl-1*H*-pyrazole (275 mg, 1.91 mmol), IrCl₃·*n*H₂O (200 mg, 568 μmol), 2-ethoxyethanol and water (3 : 1, 8 ml), 100 °C, 2 d.

Yield: 255 mg (248 μmol, 87 %) of a grey solid.

C₃₆H₂₈Cl₂Ir₂N₈ [1028.00]

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₃₆H₂₈Cl₂Ir₂N₈ 1028.105, found 1028.303,
m/z calc. for C₁₈H₁₄ClIrN₄ 514.052 [M/2]⁺, found 514.123.

7.3.6 Synthesis of the reference compounds**PDI**

CA: [-]

Synthesis according to GP I:

Compound **6** (240 mg, 414 μmol), aniline (75.3 μl, 77.0 mg, 826 μmol), ZnOAc·2H₂O (22.7 mg, 104 μmol) and 1*H*-imidazole (5 g), 140 °C; flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH₂Cl₂ into hexane.

Yield: 153 mg (234 μmol, 56 %) of a bright red solid.

Or:

Compound **9** (180 mg, 254 μmol), aniline (46.2 μl , 47.2 mg, 507 μmol), ZnOAc \cdot 2H₂O (25.5 mg, 127 μmol) and 1*H*-imidazole (3 g), 180 °C; flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH₂Cl₂ into hexane.

Yield: 99.0 mg (151 μmol , 60 %) of a bright red solid.

C₄₄H₃₄N₂O₄ [654.77]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

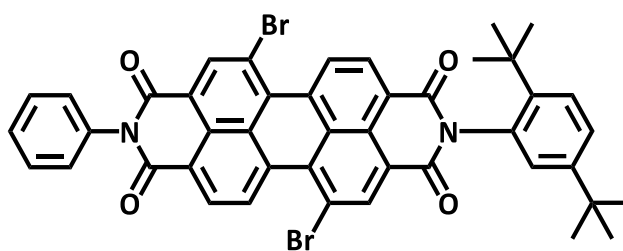
δ [ppm] = 8.76 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 8.72 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 8.66 – 8.59 (m, 4H), 7.62 – 7.55 (m', 3H), 7.55 – 7.50 (m, 1H), 7.48 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz 1H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.10 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 1.32 (s, 9H), 1.29 (s, 9H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 164.5 (C_q), 163.7 (C_q), 150.4 (C_q), 143.8 (C_q), 135.2 (C_q), 135.1 (C_q), 134.9 (C_q), 132.6 (C_q), 132.0 (CH), 131.9 (CH), 129.9 (C_q), 129.7 (C_q), 129.6 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.0 (CH), 126.8 (C_q), 126.7 (C_q), 126.5 (CH), 123.9 (C_q), 123.5 (C_q), 123.4 (CH), 123.4 (CH), 35.7 (C_q), 34.4 (C_q), 31.9 (CH₃), 31.3 (CH₃).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₄₄H₃₄N₂O₄ 654.252, found 654.139.

PDI'Br₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[101]

Under nitrogen atmosphere compound **31** (100 mg, 136 μmol), aniline (27.0 μl , 27.8 mg 299 μmol) and acetic acid (43.0 μl , 746 μmol) was added to NMP (0.5 ml) and stirred for 4 h at 80 °C.

After cooling to rt water was added and stirred for 30 min. The red solid was collected by vacuum suction and dried *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH₂Cl₂ into hexane.

Yield: 104 mg (128 μmol , 94 %) of a bright red solid.

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ [812.54]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

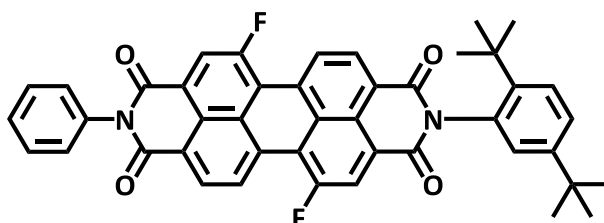
δ [ppm] = 9.56 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H), 9.00 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.78 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 8.77 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 7.63-7.57 (-, 3H), 7.54 (m, 1H), 7.49 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.37-7.33 (m', 2H), 7.02 (d, $^3J = 2.2$ Hz, 1H), 1.33 (s, 9H), 1.31 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 164.1 (C_q), 163.6 (C_q), 163.3 (C_q), 162.7 (C_q), 150.5 (C_q), 143.9 (C_q), 138.54 (CH), 138.49 (CH), 134.8 (C_q), 133.6 (C_q), 133.5 (C_q), 133.4 (C_q), 133.3 (C_q), 132.3 (C_q), 130.7 (CH), 130.6 (CH), 129.72 (CH), 129.71 (C_q), 129.66 (C_q), 129.3 (CH), 129.1 (CH), 128.91 (CH), 128.87 (CH), 128.6 (CH), 127.7 (CH), 127.54 (C_q), 127.52 (C_q), 126.8 (CH), 123.7 (C_q), 123.4 (C_q), 123.3 (C_q), 123.0 (C_q), 121.3 (C_q), 121.1 (C_q), 35.7 (C_q), 34.4 (C_q), 31.9 (CH_3), 31.4 (CH_3).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 835.0606, found 835.0598 ($\Delta = 0.96$ ppm).

PDI'F₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[213]

Under nitrogen **PDI'Br₂** (25.0 mg, 30.8 μmol), 18-crown-6 (3.25 mg, 12.3 μmol) and KF (53.6 mg, 923 μmol) were added to dry sulfolane (1 ml) and the mixture was stirred at 160 °C for 5.5 h under exclusion of light. After cooling to rt, water was added to the mixture and the orange precipitate was collected. The crude product was purified by column chromatography (eluent: CH_2Cl_2) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH_2Cl_2 into hexane.

Yield: 8.10 mg (11.7 μmol , 38 %) of an orange solid.

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4$ [690.73]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 9.26 – 9.22 (m', 2H), 8.79 – 8.75 (m', 2H), 8.64 – 8.56 (m', 2H), 7.61–7.51 (m', 5H), 7.38 – 7.36 (m, 2H), 7.07 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 1.34 (s, 9H), 1.27 (s, 9H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

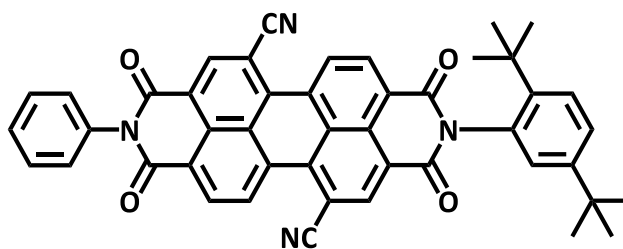
δ [ppm] = 164.4 (C_q), 163.7 (d, J_{CF} = 2.4 Hz, C_q), 163.5 (C_q), 162.8 (d, J_{CF} = 2.3Hz, C_q), 160.8 (d, J_{CF} = 261 Hz, C_q), 160.7 (d, J_{CF} = 261 Hz, C_q), 150.9 (C_q), 144.5 (C_q), 135.5 (C_q), 133.1 (C_q), 132.9 – 132.7 (m, 2x C_q), 131.46 (CH), 131.35 (CH), 129.74 (CH), 129.71 (d, J_{CF} = 32.3Hz, CH) 129.66 (d, J_{CF} = 31.5Hz, CH), 129.29 (CH), 129.28 (CH), 129.1 (d, J_{CF} = 3.6Hz, C_q), 129.0 (d, J_{CF} = 3.7 Hz, C_q), 129.0 (CH), 128.1 (CH), 126.7 (CH), 126.6 (C_q), 126.5 (C_q), 125.6 (d, J_{CF} = 9.5 Hz, C_q), 125.4 (d, J_{CF} = 9.7 Hz, C_q), 123.8 (m, C_q), 123.6 (m, C_q), 122.2 (d, J_{CF} = 31.6 Hz, CH), 122.1 (d, J_{CF} = 31.6 Hz, CH), 121.6 (d, J_{CF} = 6.0 C_q), 121.5 (d, J_{CF} = 7.0 C_q), 35.8 (C_q), 34.6(C_q), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -102.69 (d, ³J_{HF} = 3.9 Hz, 1F), -102.71 (d, ³J_{HF} = 3.9 Hz, 1F).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for C₄₄H₃₂F₂N₂NaO₄ [M+Na]⁺ 713.2222, found 713.2227 (Δ = 0.70 ppm).

PDI'CN₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[92]

Under nitrogen atmosphere a mixture of **PDI'Br₂** (70.0 mg, 86.1 μ mol), Zn(CN)₂ (76.0 mg, 647 μ mol), Pd₂(dba)₃ (11.8 mg, 12.9 μ mol) and dppf (7.16 mg, 12.9 μ mol) in dioxane (5 ml) was heated to reflux for 24 h. After cooling to rt, CH₂Cl₂ (20 ml) was added, the mixture was filtered with celite, washed with aq. NaHCO₃ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ : PE = 2 : 1) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH₂Cl₂ into hexane.

Yield: 31.5 mg (44.7 μmol , 52 %) of a red to purple solid.

$\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ [704.77]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2):

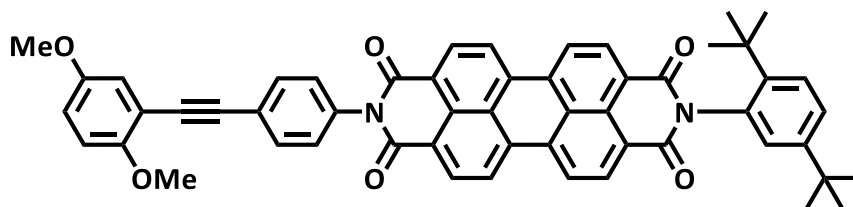
δ [ppm] = 9.784 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 9.778 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 9.08 (s, 1H), 9.06 (s, 1H), 9.03 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 9.02 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 7.68 – 7.61 (m', 3H), 7.58 (m, 1H), 7.53 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.40 – 7.37 (m', 2H), 7.03 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 1.36 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 163.3 (C_q), 162.8 (C_q), 162.4 (C_q), 162.0 (C_q), 150.7 (C_q), 143.9 (C_q), 136.7 (C_q), 136.59 (CH), 136.58 (C_q), 136.5 (CH), 134.3 (C_q), 134.02 (CH), 133.99 (CH), 132.7 (C_q), 132.6 (C_q), 131.8 (C_q), 130.09 (C_q), 130.05 (C_q), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 129.24 (CH), 129.21 (CH), 129.1 (CH), 128.5 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (C_q), 127.3 (C_q), 127.0 (CH), 125.3 (C_q), 125.1 (C_q), 124.4 (C_q), 124.2 (C_q), 119.19 (C_q), 119.17 (C_q), 108.9 (C_q), 108.8 (C_q), 35.7 (C_q), 34.5 (C_q), 31.9 (CH_3), 31.3 (CH_3).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 727.2316, found 727.2305 ($\Delta = 1.51$ ppm).

OMe-PDI



CA: [-]

Synthesis according to GP II:

2-Iodo-1,4-dimethoxybenzene **15** (46.7 mg, 177 μmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2.48 mg, 3.53 μmol) and CuI (337 μg , 1.77 μmol) in NEt_3 (2 ml); compound **11** (60.0 mg, 88.4 μmol) in THF (2 ml) 60 $^\circ\text{C}$, 24 h; flash column chromatography (eluent: CH_2Cl_2 containing 0.5 % \rightarrow 2.0 % EA); GPC (CHCl_3) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH_2Cl_2 into hexane.

Yield: 26.0 mg (31.9 μmol , 36 %) of a red solid.

$\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ [814.92]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

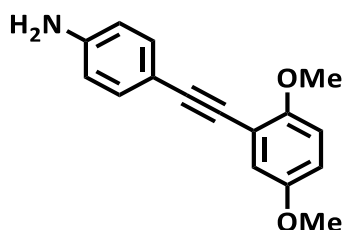
δ [ppm] = 8.71 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H), 8.64 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H), 8.61 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 8.56 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.74 - 7.71 (AA', 2H), 7.61 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H), 7.50 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.41 - 7.36 (BB', 2H), 7.17 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.07 (dd, ⁴J = 2.8 Hz, J = 0.4 Hz, 1H), 6.91 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1H), 6.88 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 1.31 (s, 9H), 1.26 (s, 9H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 164.7 (C_q), 163.6 (C_q), 155.0 (C_q), 153.7 (C_q), 150.9 (C_q), 144.4 (C_q), 135.6 (C_q), 135.2 (C_q), 135.1 (C_q), 133.5 (C_q), 132.7 (CH), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 130.1 (C_q), 129.8 (C_q), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 126.9 (C_q), 126.8 (C_q), 126.5 (CH), 124.4 (C_q), 124.1 (C_q), 123.8 (CH), 123.8 (CH), 123.6 (C_q), 118.4 (CH), 116.3 (CH), 112.9 (C_q), 112.6 (CH), 92.7 (C_q), 87.3 (C_q), 56.8 (CH₃), 56.1 (CH₃), 35.8 (C_q), 34.6 (C_q), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for C₅₄H₄₂N₂NaO₆ [M+Na]⁺ 837.29351, found 837.29410 (Δ = 0.70 ppm).

Compound (33)



CA: [2573915-76-9]

Synthesis according to GP II:

2-Iodo-1,4-dimethoxybenzene **15** (800 mg, 3.03 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (85.0 mg, 121 μ mol) and CuI (11.5 mg, 60.4 μ mol) in NEt₃ (15 ml); 4-ethynylaniline (355 mg, 3.03 mmol) in THF (15 ml), rt, 2 d; flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂)

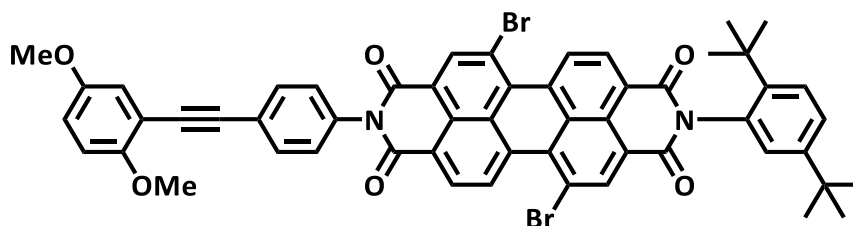
Yield: 646 mg (2.55 mmol, 84 %) of a yellow solid.

C₁₆H₁₅NO₂ [253.30]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.40 – 7.34 (AA', 2H), 7.06 – 7.00 (m, 1H), 6.83 – 6.81 (m', 2H), 6.65 – 6.61 (BB', 2H), 3.87 (s, 3H), 3.78 (s, 3H).⁹⁴

OMe-PDI'Br₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[101]

Under nitrogen atmosphere compound **31** (450 mg, 610 μ mol), compound **33** (175 mg, 691 μ mol) and acetic acid (174 μ l, 3.05 mmol) were added to NMP (5 ml) and stirred for 3 d at 80 °C.

After cooling to rt the reaction mixture was washed with water three times and dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography (toluene \rightarrow toluene : EtOAc = 95 : 5) and precipitation by dropping a concentrated CH₂Cl₂ solution into *n*-hexane.

Yield: 152 mg (156 μ mol, 26 %) of a bright red solid.

C₅₄H₄₀Br₂N₂O₆ [972.71]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 9.570 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 9.569 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.96 (s, 1H), 8.75 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 8.74 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 7.75 – 7.71 (AA', 2H), 7.62 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.51 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.37 – 7.34 (BB', 2H), 7.07 (d, ⁴J = 2.8 Hz, 1H), 7.04 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 6.91 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1H), 6.88 (d, ⁴J = 9.1 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 1.33 (s, 9H), 1.27 (s, 9H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

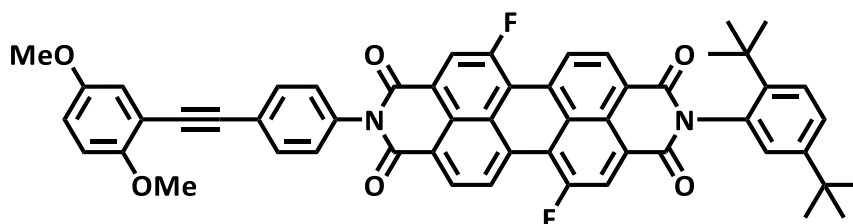
δ [ppm] = 164.4 (C_q), 163.9 (C_q), 163.3 (C_q), 162.8 (C_q), 155.0 (C_q), 153.7 (C_q), 150.9 (C_q), 144.6 (C_q), 138.6 (CH), 138.5 (CH), 135.2 (C_q), 133.9 (C_q), 133.8 (C_q), 133.7 (C_q), 133.6 (C_q), 133.2 (C_q), 132.7 (CH), 130.6 (2x CH), 130.0 (C_q), 129.9 (C_q), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 129.24 (CH), 129.16 (CH), 128.2 (CH),

⁹⁴ The NH₂ protons were not observed.

127.8 (C_q), 127.7 (C_q), 126.8 (CH), 124.6 (C_q), 123.9 (C_q), 123.6 (C_q), 123.5 (C_q), 123.2 (C_q), 121.5 (C_q), 121.3 (C_q), 118.4 (CH), 116.4 (CH), 112.8 (C_q), 112.6 (CH), 92.6 (C_q), 87.4 (C_q), 56.8 (CH₃), 56.1 (CH₃), 35.9 (C_q), 34.6 (C_q), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for C₅₄H₄₀Br₂N₂NaO₆ [M+Na]⁺ 995.11324, found 995.11541 (Δ = 2.18 ppm).

OMe-PDI'F₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[211]

Under nitrogen atmosphere **OMe-PDI'Br₂** (40.0 mg, 41.1 μmol), KF (14.3 mg, 246 μmol) and 18-crown-6 (2.17 mg, 8.21 μmol) were dissolved in dry sulfolane (1 ml) and stirred at 140 °C for 2.5 h. After cooling to rt water was added and the precipitate was filtered and washed with water to get rid of the remaining sulfolane. The crude product was purified *via* column chromatography (eluent: toluene : EtOAc = 98 : 2), pTLC (eluent: CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂ containing 0.5 % EtOAc), GPC (eluent: CH₂Cl₂) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH₂Cl₂ into hexane.

Yield: 4.20 mg (4.94 μmol, 12 %) of an orange solid.

C₅₄H₄₀F₂N₂O₆ [850.90]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 9.26 – 9.23 (m, 2H), 8.74 – 8.76 (m, 2H), 8.62 – 8.54 (m, 2H), 7.78 – 7.72 (AA', 2H), 7.63 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.52 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.40 – 7.36 (BB', 2H), 7.09 (d, ⁴J = 2.8 Hz, 1H), 7.07 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 6.92 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 2.8 Hz, 1H), 6.89 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 1.34 (s, 9H), 1.28 (s, 9H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 164.4 (C_q), 163.8 (d, J_{CF} = 2.3 Hz, C_q), 163.4 (C_q), 162.8 (d, J_{CF} = 2.1 Hz, C_q), 160.9 (d, J_{CF} = 260.3 Hz, C_q), 160.9 (d, J_{CF} = 260.3 Hz, C_q), 155.0 (C_q), 153.7 (C_q), 150.9 (C_q), 144.5 (C_q), 135.2 (C_q), 133.1 (C_q), 133.0 - 132.9 (m, C_q), 132.9 - 132.8 (m, C_q), 132.8 (CH), 131.5 (2x CH),

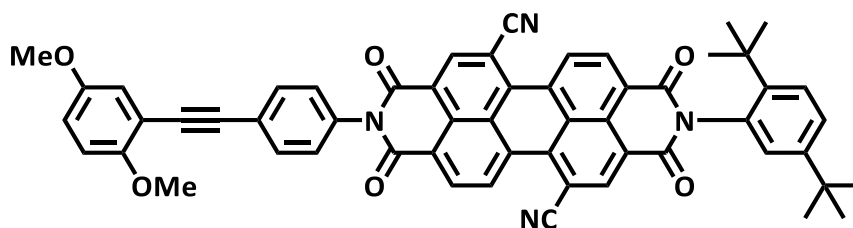
129.8 (d, $J_{CF} = 31.7$ Hz, CH), 129.7 (d, $J_{CF} = 32.0$ Hz, CH), 129.35 (CH), 129.26 (CH), 129.24 (d, $J_{CF} = 3.5$ Hz, C_q), 129.19 (d, $J_{CF} = 3.5$ Hz, C_q), 128.1 (CH), 126.8 (CH), 126.64 (C_q), 126.58 (C_q), 125.6 (d, $J_{CF} = 9.6$ Hz, C_q), 125.3 (d, $J_{CF} = 9.9$ Hz, C_q), 124.6 (C_q), 123.9 (m, C_q), 123.5 (m, C_q), 122.3 (d, $J_{CF} = 31.6$ Hz, CH), 122.2 (d, $J_{CF} = 31.5$ Hz, CH), 121.8 (d, $J_{CF} = 7.33$ Hz, C_q), 121.6 (d, $J_{CF} = 7.0$ Hz, C_q), 118.4 (CH), 116.4 (CH), 112.8 (C_q), 112.6 (CH), 92.6 (C_q), 87.4 (C_q), 56.8 (CH₃), 56.2 (CH₃), 35.8 (C_q), 34.6 (C_q), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = -102.65 (d, $^3J_{HF} = 3.7$ Hz, 1F), -102.69 (d, $^3J_{HF} = 3.7$ Hz, 1F).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for C₅₄H₄₀F₂N₂NaO₆ [M+Na]⁺ 873.2747, found 873.2759 ($\Delta = 1.37$ ppm).

OMe-PDI'CN₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[92]

Under nitrogen atmosphere a mixture of **OMe-PDI'Br₂** (40.0 mg, 41.1 μ mol), Zn(CN)₂ (48.3 mg, 411 μ mol), Pd₂(dba)₃ (5.65 mg, 6.17 μ mol) and dppf (3.42 mg, 6.17 μ mol) in dioxane (5 ml) was heated to reflux for 24 h. After cooling to rt, CH₂Cl₂ (20 ml) was added, the mixture was filtered with celite, washed with aq. NaHCO₃ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (eluent: toluene : EtOAc = 95 : 5), pTLC (eluent: CH₂Cl₂ containing 0.5 % EtOAc) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH₂Cl₂ into hexane.

Yield: 6.30 mg (7.28 μ mol, 18 %) of a red to purple solid.

C₅₆H₄₀N₄O₆ [864.94]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

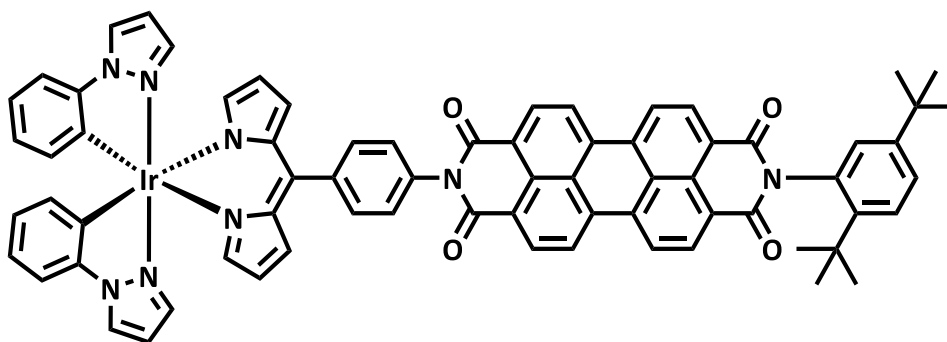
δ [ppm] = 9.76 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 9.75 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 9.05 (s, 1H), 9.04 (s, 1H), 8.98 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.78 – 7.74 (AA', 2H), 7.65 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.41 – 7.36 (BB', 2H), 7.08 (d, $^3J = 2.9$ Hz, 1H), 7.06 (d, $^3J = 2.2$ Hz, 1H), 6.92 (dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 1H), 6.89 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.28 (s, 9H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 163.7 (C_q), 163.3 (C_q), 162.7 (C_q), 162.2 (C_q), 155.0 (C_q), 153.7 (C_q), 151.0 (C_q), 144.5 (C_q), 137.1 (C_q), 137.0 (C_q), 136.8 (CH), 136.7 (CH), 134.7 (C_q), 133.98 (CH), 133.97 (CH), 133.1 (C_q), 133.0 (C_q), 132.8 (CH), 132.6 (C_q), 130.3 (C_q), 130.1 (C_q), 129.49 (CH), 129.47 (CH), 129.36 (CH), 129.2 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (C_q), 127.6 (C_q), 127.0 (CH), 125.5 (C_q), 125.2 (C_q), 124.9 (C_q), 124.5 (C_q), 124.3 (C_q), 119.56 (C_q), 119.55 (C_q), 118.4 (CH), 116.4 (CH), 112.7 (C_q), 112.6 (CH), 109.2 (C_q), 109.1 (C_q), 92.5 (C_q), 87.6 (C_q), 56.9 (CH₃), 56.1 (CH₃), 35.9 (CH₃), 34.6 (CH₃), 31.8 (C_q), 31.3 (C_q).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for C₅₆H₄₀N₄NaO₆ [M+Na]⁺ 887.28401, found 887.28524 (Δ = 1.39 ppm).

Ir-PDI



CA: [-]

Synthesis according to GP VI:

Compound **24** (150 mg, 188 μ mol), DDQ (46.9 mg, 207 μ mol), K₂CO₃ (519 mg, 3.76 mmol) and compound **26** (97.0 mg, 94.4 μ mol), THF (20 ml), 70 °C; flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ containing 0.3 % NEt₃) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH₂Cl₂ into hexane.

Yield: 110 mg (86.3 μ mol, 46 %) of a red solid.

C₇₁H₅₃IrN₈O₄ [1274.45]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 8.74 – 8.65 (m, 4H), 8.63 – 8.53 (m, 4H), 8.09 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 2H), 7.69 – 7.65 (AA', 2H), 7.61 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H), 7.49 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.49 – 7.43 (BB', 2H), 7.29 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H), 7.21 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.07 (dd, ³J = 2.2 Hz, ⁴J = 0.4 Hz, 2H), 7.02 (m, 2H), 7.00 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H), 6.83 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H),

6.66 (dd, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H), 6.56 (dd, $^3J = 2.6$ Hz, $^3J = 2.6$ Hz, 2H), 6.42 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H), 6.31 (dd, $^3J = 4.2$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2H), 1.33 (s, 9H), 1.26 (s, 9H).

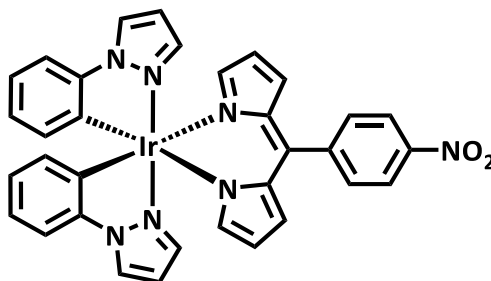
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2):⁹⁵

δ [ppm] = 164.64 (C_q)[‡], 164.63 (C_q)[‡], 163.65 (C_q)[‡], 163.64 (C_q)[‡], 152.6 (CH), 150.8 (C_q), 147.8 (C_q), 144.4 (C_q), 144.3 (C_q), 140.2 (C_q), 138.2 (C_q), 138.1 (CH), 135.5 (C_q), 135.2 (C_q), 135.1 (C_q), 135.0 (C_q), 134.4 (CH), 133.4 (C_q), 131.83 (CH)[‡], 131.81 (CH)[‡], 131.72 (CH), 131.69 (CH), 131.64 (CH), 131.5 (CH), 130.0 (C_q), 129.8 (C_q), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 127.9 (CH), 126.8 (C_q), 126.7 (C_q), 126.5 (CH), 126.1 (CH), 126.0 (CH), 123.99 (C_q), 123.98 (C_q), 123.75 (CH)[‡], 123.74 (C_q), 123.73 (CH)[‡], 123.69 (CH), 121.9 (CH), 117.2 (CH), 111.1 (CH), 107.5 (CH), 35.8 (C_q), 34.6 (C_q), 31.8 (CH_3), 31.3 (CH_3).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for $\text{C}_{71}\text{H}_{52}\text{IrN}_8\text{O}_4$ $[\text{M-H}]^+$ 1273.37417, found 1273.37568 ($\Delta = 1.19$ ppm).⁹⁶

Microanalysis (CHN): calc. for $\text{C}_{71}\text{H}_{53}\text{IrN}_8\text{O}_4$ C-%: 66.91 H-%: 4.19 N-%: 8.79
found. for $\text{C}_{71}\text{H}_{53}\text{IrN}_8\text{O}_4$ C-%: 66.72 H-%: 4.38 N-%: 8.57

Compound (35)



CA: [-]

Synthesis according to GP VI:

Compound **22** (146 mg, 546 μmol), DDQ (136 mg, 599 μmol), K_2CO_3 (1.50 g, 10.9 mmol) and compound **26** (280 mg, 272 μmol), THF (25 ml), 70 $^\circ\text{C}$; flash column chromatography (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$ containing 1 % EtOAc) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH_2Cl_2 into hexane.

Yield: 345 mg (464 μmol , 85 %) of a light red solid.

$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{IrN}_7\text{O}_2$ [742.81]

⁹⁵ Signals marked with “‡” are unique to one diastereomere (see chapter **3.1.2**).

⁹⁶ Overlapped by $(\text{M}_2)^{2+}$.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

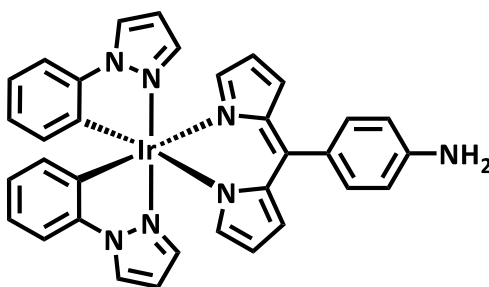
δ [ppm] = 8.30 – 8.25 (AA', 2H), 8.10 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 2H), 7.67 – 7.62 (BB', 2H), 7.28 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H), 7.05 (dd, ³J = 2.2 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 2H), 7.01 – 6.96 (m', 4H), 6.82 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H), 6.55 (dd, ³J = 2.8 Hz, ³J = 2.1 Hz, 2H), 6.39 (m', 4H), 6.26 (dd, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H)

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 153.2 (CH), 148.1 (C_q), 146.6 (C_q), 145.7 (C_q), 144.3 (C_q), 138.1 (CH), 137.7 (C_q), 134.40 (C_q), 134.38 (CH), 131.8 (CH), 130.90 (CH), 126.2 (CH), 126.1 (CH), 122.7 (CH), 122.1 (CH), 117.7 (CH), 111.2 (CH), 107.6 (CH).

APCI-MS (pos.): m/z calc. for C₃₃H₂₄IrN₇O₂ 743.16, found 743.16.

Compound (37)



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[219]

Under nitrogen compound **35** (300 mg, 404 μ mol) and Pd/C (60.0 mg) were dispersed in THF (50 ml) after which a drop of NEt₃ was added. The resulting suspension was repeatedly saturated with H₂, while stirring at rt for 5 d. After completion, the reaction mixture was filtered through a pad of celites and the celites were washed with CH₂Cl₂. The product was concentrated *in vacuo* and used in the next step without further purification.⁹⁷

Yield: 271 mg (380 μ mol, 94 %) of a light red solid.

C₃₃H₂₆IrN₇ [712.82]

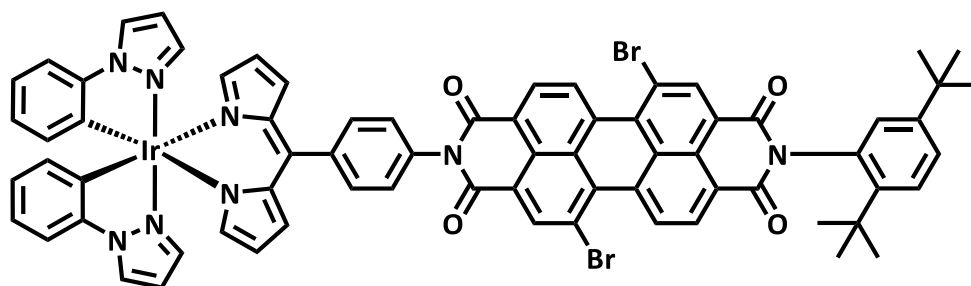
⁹⁷ Due to the low stability of compound **37** no purification and therefore no ¹³C NMR was achieved.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 8.08 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 2H), 7.28 – 7.24 (m', 4H), 6.98 – 6.95 (m', 6H), 6.80 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H) 6.73 – 6.69 (BB', 2H), 6.63 (dd, ³J = 4.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H), 6.52 (dd, ³J = 2.8 Hz, ³J = 2.2 Hz, 2H), 6.39 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.4 Hz, 2H), 6.24 (dd, ³J = 4.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H), 3.90 (s, 2H).

APCI-MS (pos.): m/z calc. for C₃₃H₂₇IrN₇ [M+H]⁺ 714.20, found 714.19.

Ir-PDI'Br₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[220]

Under nitrogen compound **37** (155 mg, 217 μ mol) and compound **31** (240 mg, 325 μ mol) were added to a mixture of 1*H*-imidazole (500 mg) in toluene (10 ml) and stirred at 80 °C for 1 d under exclusion of light. The mixture was concentrated in vacuo, the resulting solid dissolved in CH₂Cl₂ and washed with water (2 x 50 ml). The crude product was purified *via* GPC (eluent: CHCl₃) and precipitation by dropping a concentrated CH₂Cl₂ solution into *n*-hexane.

Yield: 223 mg (156 μ mol, 72 %) of a red solid.

C₇₁H₅₁Br₂IrN₈O₄ [1432.24]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 9.61 (m, 2H), 9.02 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.79 (m, 2H), 8.11 (dd, ³J = 4.3 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 2H), 7.71 – 7.66 (AA', 2H), 7.65 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.53 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.46 – 7.42 (BB', 2H), 7.29 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H), 7.09 (dd, ³J = 2.2 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 2H), 7.06 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.03 (m, 2H), 7.00 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H), 6.83 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H), 6.66 (dd, ³J = 4.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H), 6.56 (dd, ³J = 2.8 Hz, ³J = 2.3 Hz, 2H), 6.42 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H), 6.31 (dd, ³J = 4.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H), 1.35 (s, 9H), 1.30 (s, 9H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 164.4 (C_q), 163.9 (C_q), 163.4 (C_q), 162.9 (C_q), 152.7 (CH), 150.9 (C_q), 147.7 (C_q), 144.6 (C_q), 144.4 (C_q), 140.5 (C_q), 138.6 (CH), 138.5 (CH), 138.2 (CH), 138.1 (C_q), 135.3 (C_q), 135.2 (C_q), 134.4 (CH), 133.9 (C_q), 133.8 (C_q), 133.6 (C_q), 133.6 (C_q), 133.2 (C_q), 131.8 (CH), 131.5 (CH), 130.7 (CH), 130.6 (CH), 130.0 (C_q), 129.9 (C_q), 129.4 (CH), 129.23 (CH), 129.19 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 127.79 (C_q), 127.75 (C_q), 126.8 (CH), 126.2 (CH), 126.1 (CH), 123.9 (C_q), 123.8 (C_q), 123.5 (C_q), 123.4 (C_q), 122.0 (CH), 121.42 (C_q), 121.35 (C_q), 117.3 (CH), 111.2 (CH), 107.6 (CH), 35.9 (C_q), 34.6 (C_q), 31.9 (CH₃), 31.3 (CH₃).

Microanalysis (CHN):

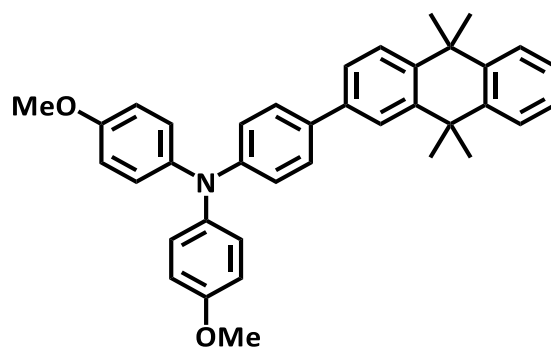
calc. for C₇₁H₅₁Br₂IrN₈O₄ C-%: 59.54 H-%: 3.59 N-%: 7.82

found. for C₇₁H₅₁Br₂IrN₈O₄ C-%: 59.75 H-%: 3.72 N-%: 7.463

ESI-MS (high resolution):

m/z calc. for C₇₁H₅₁Br₂IrN₈NaO₄ [M+Na]⁺ 1455.19068, found 1455.18875 (Δ = 1.33 ppm).

TAA-An



CA: [-]

Synthesis according to GP IV:

Compound **43** (50.0 mg, 138 μmol), compound **1** (66.3 mg, 173 μmol), Pd(PPh₃)₄ (7.97 mg, 6.90 μmol) and Na₂CO₃ (43.9 mg, 414 μmol) in a mixture of THF (4.0 ml) and water (1.0 ml), 66 °C, 20 h; flash column chromatography (silica, eluent: CH₂Cl₂ : hexanes = 3 : 2) and GPC (eluent: CHCl₃).

Yield: 33.9 mg (62.8 μmol, 46 %) of a colorless solid.

C₃₈H₃₇NO₂ [539.71]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

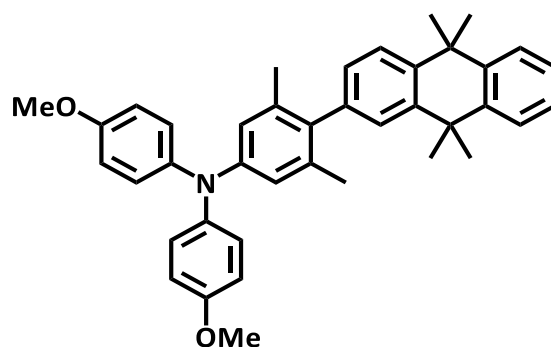
δ [ppm] = 7.68 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.58 – 7.50 (m', 3H), 7.47 – 7.41 (m', 3H), 7.28 – 7.22 (m', 2H), 7.11 – 7.04 (AA', 4H), 7.00 – 6.94 (AA', 2H), 6.88 – 6.82 (BB', 4H), 3.79 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 1.68 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 156.4 (C_q), 148.5 (C_q), 142.5 (C_q), 142.22 (C_q), 142.17 (C_q), 141.2 (C_q), 140.6 (C_q), 138.9 (C_q), 133.4 (C_q), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 127.15 (CH), 127.08 (CH), 127.00 (CH), 126.5 (2x CH), 125.1 (CH), 124.8 (CH), 120.9 (CH), 115.0 (CH), 55.8 (CH₃), 37.7 (C_q), 37.3 (C_q), 35.2 (CH₃), 35.1 (CH₃).

ESI-HRMS (pos.): m/z calc. for C₃₈H₃₇NO₂ 539.2819, found 539.2824 (Δ = 0.93 ppm).

TAA'Me₂-An



CA: [-]

Synthesis according to GP IV:

Compound **43** (50 mg, 138 μ mol), compound **39** (71.1 mg, 172 μ mol), Pd(PPh₃)₄ (7.97 mg, 6.90 μ mol) and Na₂CO₃ (43.9 mg, 414 μ mol) in a mixture of THF (4.0 ml) and water (1.0 ml), 66 °C, 28 h; flash column chromatography (silica, eluent: CH₂Cl₂ : hexanes = 1 : 2) and GPC (eluent: CHCl₃).

Yield: 30.2 mg (53.2 μ mol, 39 %) of a colorless solid.

C₄₀H₄₁NO₂ [567.76]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

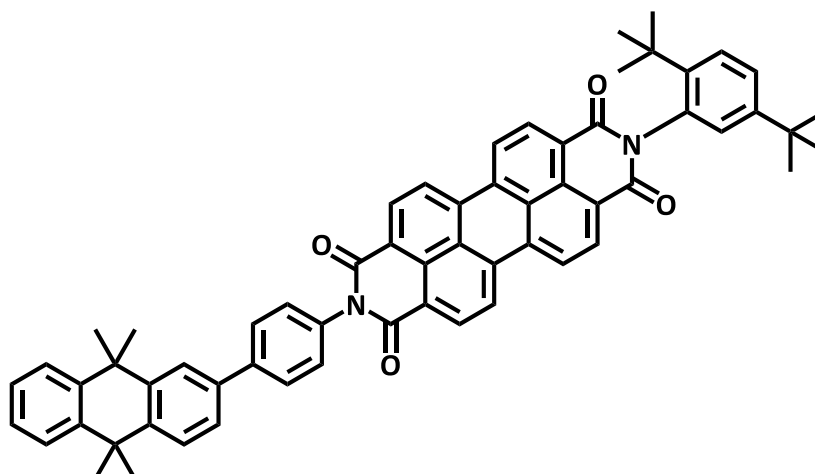
δ [ppm] = 7.57 – 7.50 (m', 3H), 7.30 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H), 7.28 – 7.22 (m', 2H), 7.08 – 7.02 (m', 5H), 6.88 – 6.82 (BB', 4H), 6.68 (m, 2H), 3.79 (s, 6H), 1.95 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 1.65 (s, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 156.0 (C_q), 147.6 (C_q), 142.38 (C_q), 142.36 (C_q), 141.9 (C_q), 141.6 (C_q), 140.0 (C_q), 138.7 (C_q), 137.2 (C_q), 135.3 (C_q), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 126.39 (CH), 126.38 (CH), 120.2 (CH), 114.9 (CH), 55.8 (CH₃), 37.5 (C_q), 37.4 (C_q), 35.2 (CH₃), 35.1 (CH₃), 21.2 (CH₃).

ESI-HRMS (pos.): m/z calc. for C₄₀H₄₁NO₂ 567.3132, found 567.3135 (Δ = 0.53 ppm).

An-PDI



CA: [-]

Synthesis according to GP IV:

Compound **43** (30.0 mg, 82.8 μmol), compound **4** (64.6 mg, 82.8 μmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4.78 mg, 4.14 μmol) and Na_2CO_3 (26.3 mg, 248 μmol) in a mixture of THF (4.0 ml) and water (1.0 ml) 66 °C, 20 h; flash column chromatography (silica, eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{EtOAc} = 99 : 1$), GPC (eluent: CHCl_3) and precipitation by dropping a concentrated CH_2Cl_2 solution into *n*-hexane.

Yield: 40.4 mg (45.4 μmol , 55 %) of a bright red solid.

$\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$ [889.09]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8.79 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.78 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.74 – 8.68 (m', 4H), 7.84 – 7.78 (AA', 2H), 7.79 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1H), 7.64 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H), 7.61 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H), 7.59 – 7.53 (m', 3H), 7.48 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.48 – 7.44 (BB', 2H), 7.32 – 7.27 (m', 2H), 7.06 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 1.77 (s, 6H), 1.74 (s, 6H), 1.34 (s, 9H), 1.31 (s, 9H).

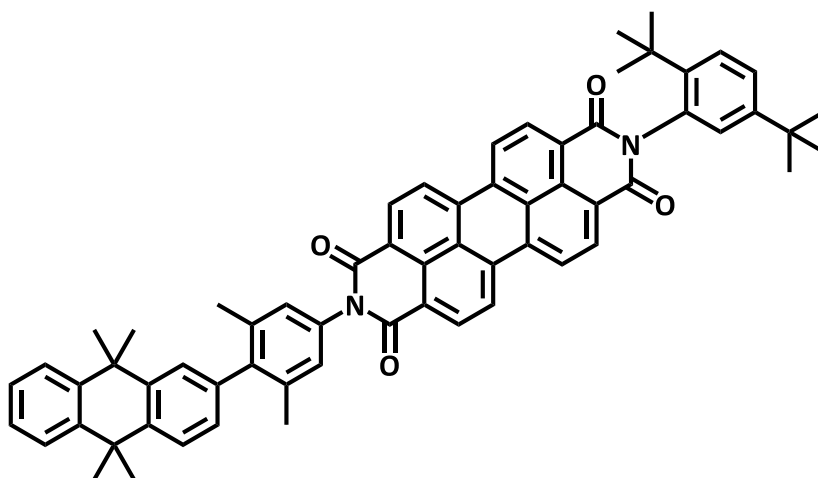
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):⁹⁸

δ [ppm] = 164.5 (C_q), 163.8 (C_q), 150.4 (C_q), 143.8 (C_q), 142.4 (C_q), 142.3 (C_q), 141.83 (C_q), 141.80 (C_q), 141.5 (C_q), 138.4 (C_q), 135.2 (C_q), 135.0 (C_q), 134.1 (C_q), 132.6 (C_q), 132.02 (CH), 132.01 (CH), 130.0 (C_q), 129.9 (C_q), 128.97 (CH), 128.95 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.5 (CH), 126.94 (CH), 126.88 (CH), 126.84 (C_q), 126.78 (C_q), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 126.1 (CH), 125.4 (CH), 123.9 (C_q), 123.6 (CH), 123.5 (CH), 123.4 (CH), 37.6 (C_q), 37.3 (C_q), 35.7 (C_q), 35.3 (CH_3), 35.2 (CH_3), 34.4 (C_q), 31.9 (CH_3), 31.4 (CH_3).

⁹⁸ The expected peak of one additional C_q was not observed.

ESI-HRMS (pos.): m/z calc. for $C_{62}H_{52}N_2NaO_4$ $[M+Na]^+$ 911.3819, found 911.3834 ($\Delta = 1.65$ ppm).

An-Me₂'PDI



CA: [-]

Synthesis according to GP IV:

Compound **43** (30.0 mg, 82.8 μ mol), compound **40** (60.0 mg, 74.2 μ mol), $Pd(PPh_3)_4$ (4.78 mg, 4.14 μ mol) and Na_2CO_3 (26.3 mg, 248 μ mol) in a mixture of THF (4.0 ml) and water (1.0 ml) 66 °C, 3 d; flash column chromatography (silica, eluent: CH_2Cl_2) and precipitation by dropping a concentrated CH_2Cl_2 solution into *n*-hexane.

Yield: 63.5 mg (69.2 μ mol, 93 %) of a bright red solid.

$C_{64}H_{56}N_2O_4$ [917.14]

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 8.80 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.79 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.74 – 8.69 (m', 4H), 7.61 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H), 7.60 – 7.53 (m', 3H), 7.48 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.40 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 1H), 7.32 – 7.27 (m', 2H), 7.16 – 7.11 (m', 3H), 7.05 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 2.17 (s, 6H), 1.74 (s, 6H), 1.69 (s, 6H), 1.34 (s, 9H), 1.31 (s, 9H).

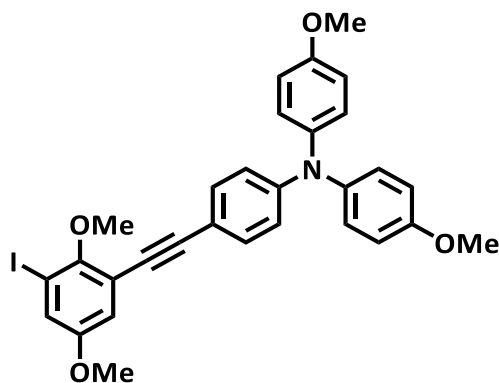
¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 164.6 (C_q), 164.0 (C_q), 150.3 (C_q), 143.9 (C_q), 142.9 (C_q), 142.13 (C_q), 142.07 (C_q), 141.97 (C_q), 140.3 (C_q), 138.2 (C_q), 137.8 (C_q), 135.2 (C_q), 135.1 (C_q), 133.5 (C_q), 132.7 (C_q), 132.1 (2x CH), 130.03 (CH), 129.97 (C_q), 129.0 (C_q), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (C_q), 126.93 (CH), 126.889 (CH), 126.89 (C_q), 126.86 (CH), 126.85 (CH), 126.6 (CH), 126.2 (2x CH), 123.9 (C_q), 123.7 (C_q), 123.51 (CH), 123.47 (CH), 37.5 (C_q), 37.3 (C_q), 35.7 (C_q), 35.2 (CH_3), 35.2 (CH_3), 34.4 (C_q), 31.9 (CH_3), 31.4 (CH_3), 21.4 (CH_3).

ESI-HRMS (pos.): m/z calc. for $C_{64}H_{57}N_2O_4$ $[M+H]^+$ 917.4313, found 917.4303 ($\Delta = 1.09$ ppm).

7.3.7 Synthesis of the donor acceptor compounds

Compound (16)



CA: [2250307-74-3]

Synthesis according to GP II:

1,3-diiodo-2,5-dimethoxybenzene **14** (1.37 g, 3.51 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (32.9 mg, 46.9 μ mol), CuI (4.47 mg, 23.5 μ mol) and compound **3** (386 mg, 1.17 mmol) in THF (20 ml) and NEt_3 (20 ml), 22 h, 66 °C; flash column chromatography (eluent: CH_2Cl_2 : PE = 2 : 1).

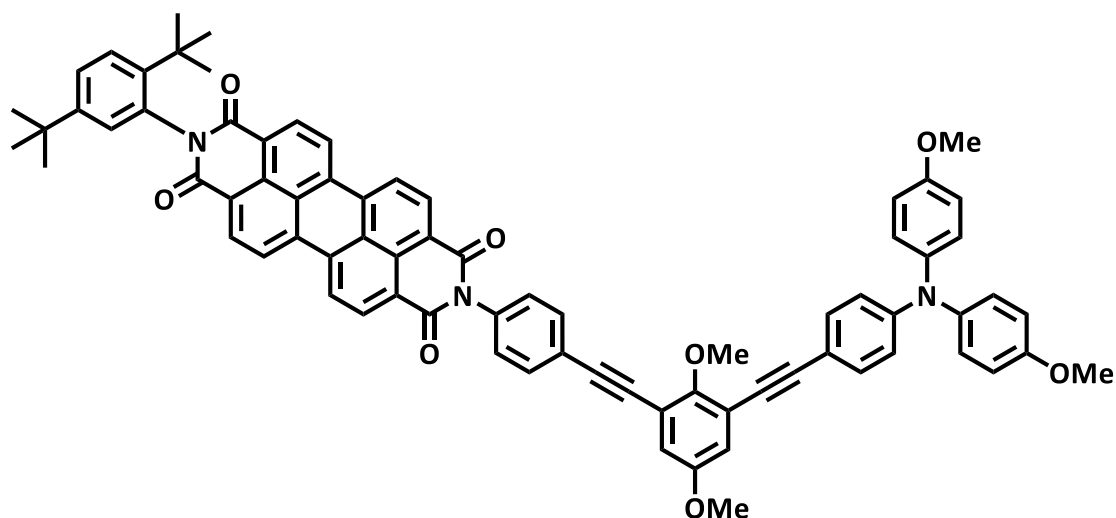
Yield: 610 mg (1.03 mmol, 88 %) of a slightly yellow solid.

$C_{30}H_{26}INO_4$ [591.44]

1H -NMR (400 MHz, $CD_3(CO)CD_3$):

δ [ppm] = 7.37 – 7.33 (AA', 2H), 7.33 (d, $^4J = 3.0$ Hz, 1H), 7.14 – 7.09 (AA', 4H), 7.03 (d, $^4J = 3.0$ Hz, 1H), 6.97 - 7.92 (BB', 4H), 6.81 - 6.76 (BB', 2H), 3.90 (s, 3H), 3.80 (m', 9H).

TAA-OMe-PDI



CA: [2408052-18-4]

Synthesis according to GP II:

Compound **16** (84.0 mg, 141 μmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (3.31 mg, 4.71 μmol) and CuI (449 μg , 2.36 μmol) in NEt_3 (2 ml); compound **11** (80.0 mg, 118 μmol) in THF (2 ml), 24 h, 60 $^\circ\text{C}$; flash column chromatography (eluent: CH_2Cl_2) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH_2Cl_2 into hexane.

Yield: 46.2 mg (40.4 μmol , 34 %) of a bright red solid.

$\text{C}_{76}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_8$ [1142.30]

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2):

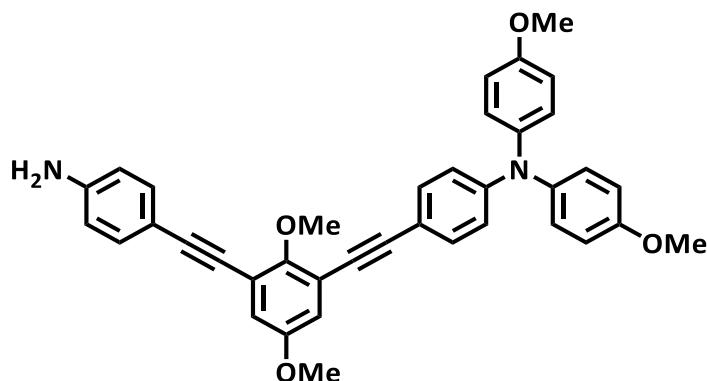
δ [ppm] = 8.72 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 8.65 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 8.63 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H), 8.58 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H), 7.77 - 7.74 (AA', 2H), 7.61 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H), 7.50 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.44 - 7.39 (BB', 2H), 7.35 - 7.32 (AA', 2H), 7.16 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.11 - 7.07 (AA', 4H), 7.02 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1H), 7.01 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1H), 6.89 - 6.85 (BB', 4H), 6.85 - 6.82 (BB', 2H), 4.06 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 6H), 1.31 (s, 9H), 1.26 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 164.71 (C_q), 163.65 (C_q), 157.0 (C_q), 156.2 (C_q), 155.4 (C_q), 150.9 (C_q), 149.6 (C_q), 144.4 (C_q), 140.3 (C_q), 135.9 (C_q), 135.3 (C_q), 135.1 (C_q), 133.5 (C_q), 132.8 (CH), 132.7 (CH), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 130.1 (C_q), 129.9 (C_q), 129.5 (CH), 129.1 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (C_q), 126.8 (C_q), 126.5 (CH), 124.1 (C_q), 124.1 (C_q), 123.8 (2x CH), 123.6 (C_q), 119.2 (C_q), 119.0 (CH), 118.9 (CH), 118.3 (CH), 118.2 (C_q), 115.2 (CH), 113.54 (C_q), 94.9 (C_q), 93.0 (C_q), 86.6 (C_q), 84.0 (C_q), 61.8 (CH_3), 56.2 (CH_3), 55.8 (CH_3), 35.8 (C_q), 34.6 (C_q), 31.8 (CH_3), 31.3 (CH_3).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for $C_{76}H_{59}N_3O_8$ 1141.42967, found 1141.42614 ($\Delta = 3.09$ ppm).

Compound (32)



CA: [-]

Synthesis according to GP II:

Compound **16** (750 mg, 1.27 mmol), 4-ethynylaniline (149 mg, 1.27 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (35.6 mg, 50.7 μ mol) and CuI (4.83 mg, 25.4 μ mol) were dissolved in a mixture of NEt_3 (15 ml) and THF (15 ml) under nitrogen atmosphere. The mixture was heated to 66 °C for 1 h, after which a second portion of 4-ethynylaniline (75.0 mg, 640 μ mol) was added and the mixture was stirred for an additional 1 h. After cooling to rt the reaction mixture was concentrated *in vacuo*, dissolved in CH_2Cl_2 , washed with water three times, dried over Na_2SO_4 and concentrated again. The crude product was purified by column chromatography (eluent: toluene \rightarrow toluene : EA = 9 : 1).

Yield: 400 mg (689 μ mol, 54 %) of a light yellow solid.

$C_{38}H_{32}N_2O_4$ [580.67]

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

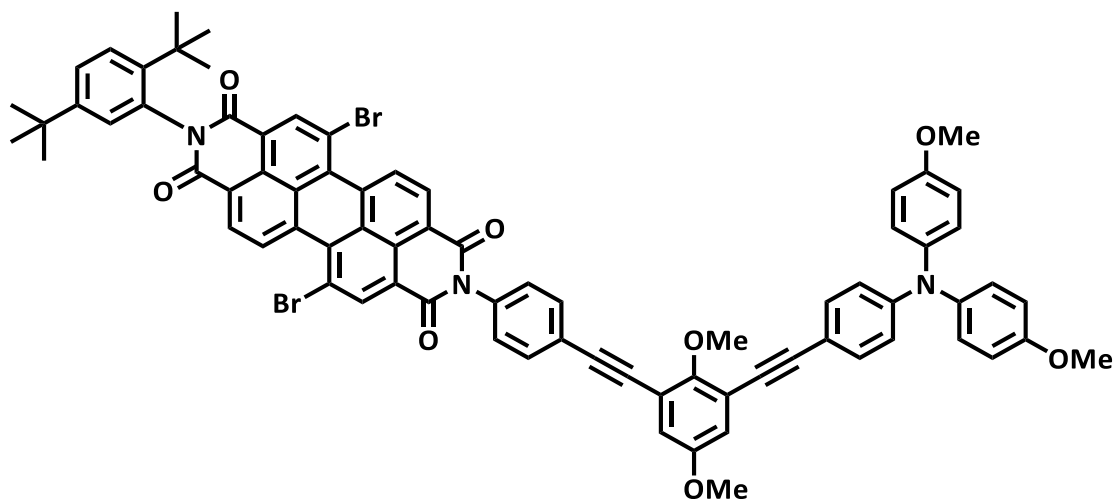
δ [ppm] = 7.36 – 7.33 (AA', 2H), 7.33 – 7.30 (BB', 2H), 7.11 – 7.06 (AA', 4H), 6.95 – 6.92 (m', 2H), 6.89 – 6.84 (BB', 4H), 6.84 – 6.80 (AA', 2H), 6.68 – 6.63 (BB', 2H), 4.00 (s, 3H), 3.94 (br, 2H), 3.79 (s, 6H), 3.78 (s, 3H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 157.0 (C_q), 155.8 (C_q), 155.4 (C_q), 149.6 (C_q), 147.8 (C_q), 140.3 (C_q), 133.3 (CH), 132.7 (CH), 127.7 (CH), 119.1 (C_q), 119.00 (CH), 118.99 (C_q), 118.0 (CH), 117.9 (CH), 115.2 (CH), 114.9 (CH), 113.7 (C_q), 112.3 (C_q), 94.7 (C_q), 94.6 (C_q), 84.2 (C_q), 83.4 (C_q), 61.6 (CH_3), 56.1 (CH_3), 55.8 (CH_3).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for $C_{38}H_{32}N_2O_4$ 580.2357, found 580.2353 ($\Delta = 0.69$ ppm).

TAA-b-PDI-Br₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[101]

Under nitrogen atmosphere compound **31** (41.9 mg, 56.8 μ mol), compound **32** (30.0 mg, 51.7 μ mol) and acetic acid (16.3 μ l, 284 μ mol) were added to NMP (0.5 ml) and stirred for 3 d at 80 °C.

After cooling to rt water was added and stirred for 30 min. The red solid was collected by vacuum suction and dried *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (eluent: CH_2Cl_2) and precipitation by dropping a concentrated CH_2Cl_2 solution into *n*-hexane.

Yield: 36.2 mg (27.8 μ mol, 54 %) of a bright red solid.

$C_{76}H_{57}Br_2N_3O_8$ [1300.09]

¹H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 9.582 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 9.580 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 8.984 (s, 1H), 8.976 (s, 1H), 8.760 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 8.755 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H), 7.78 – 7.75 (AA', 2H), 7.63 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H), 7.52 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.40 - 7.38 (BB', 2H), 7.35 – 7.32 (AA', 2H), 7.11 – 7.07 (AA', 4H), 7.06 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.03 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1H), 7.01 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1H), 6.89 – 6.85 (BB', 4H), 6.85 – 6.82 (BB', 2H), 4.06 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 6H), 1.34 (s, 9H), 1.268 (s, 9H).

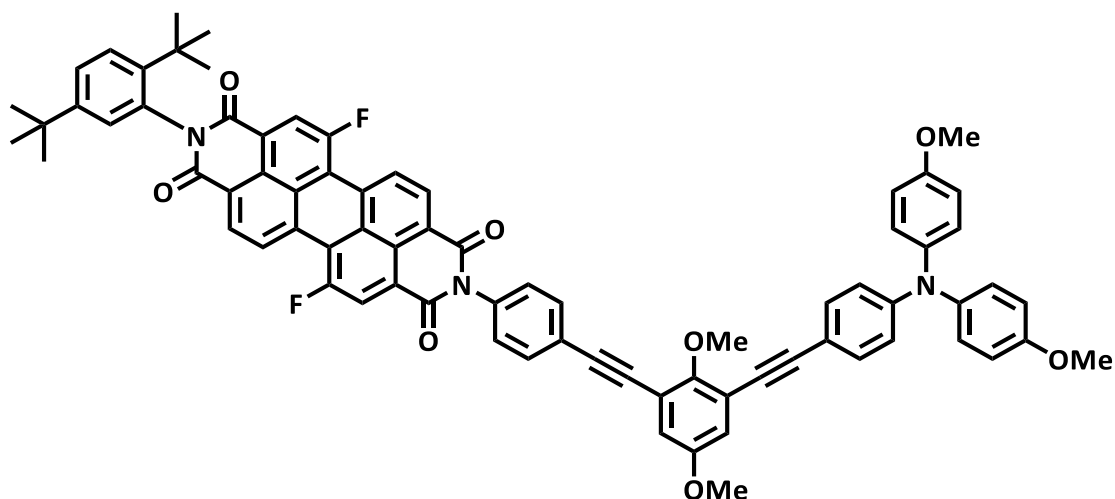
¹³C-NMR (150 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 164.4 (C_q), 163.9 (C_q), 163.3 (C_q), 162.8 (C_q), 157.0 (C_q), 156.2 (C_q), 155.4 (C_q), 150.9 (C_q), 149.6 (C_q), 144.6 (C_q), 140.3 (C_q), 138.6 (CH), 138.5 (CH), 135.5 (C_q), 134.0 (C_q), 133.79 (C_q),

133.74 (C_q), 133.6 (C_q), 133.2 (C_q), 132.8 (CH), 132.7 (CH), 130.66 (CH), 130.65 (CH), 130.0 (C_q), 129.9 (C_q), 129.37 (CH), 129.35 (CH), 129.25 (CH), 129.16 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (C_q), 127.73 (CH), 127.72 (C_q), 126.7 (CH), 124.3 (C_q), 123.9 (C_q), 123.6 (C_q), 123.5 (C_q), 123.2 (C_q), 121.5 (C_q), 121.3 (C_q), 119.2 (C_q), 119.0 (2x CH), 118.3 (CH), 118.2 (C_q), 115.2 (CH), 113.5 (C_q), 94.9 (C_q), 92.8 (C_q), 86.8 (C_q), 84.0 (C_q), 61.8 (CH₃), 56.2 (CH₃), 55.8 (CH₃), 35.9 (C_q), 34.6 (C_q), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for C₇₆H₅₇Br₂N₃O₈ 1299.25000, found 1299.25089 (Δ = 0.69 ppm).

TAA-OMe-PDI'F₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[213]

Under nitrogen atmosphere **TAA-OMe-PDI'Br₂** (50.0 mg, 38.5 μmol) and KF (112 mg, 1.93 mmol) were added to dry DMF (3 ml) and heated to 100 °C for 22 h. The reaction mixture was concentrated in vacuo and the crude product was purified by column chromatography (eluent: toluene : EtOAc = 97 : 3) and (eluent: DCM containing 1% EtOAc) precipitation by dropping a concentrated CH₂Cl₂ solution into *n*-hexane.

Yield: 19.2 mg (16.3 μmol, 42 %) of an orange red solid.

C₇₆H₅₇F₂N₃O₈ [1178.28]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 9.22 – 9.18 (m', 2H), 8.77 – 8.73 (m', 2H), 8.62 – 8.54 (m', 2H), 7.77 (AA', 2H), 7.63 (d, ³J = 8.68 Hz, 1H), 7.52 (dd, ³J = 8.66 Hz, ⁴J = 2.26 Hz, 1H), 7.40 (BB', 2H), 7.33 (AA', 2H),

7.10 – 7.08 (m', 5H), 7.03 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1H), 7.00 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1H), 6.87 (BB', 4H), 6.83 (BB', 2H), 4.06 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 3.79 (s, 6H), 1.33 (s, 9H), 1.27 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2):

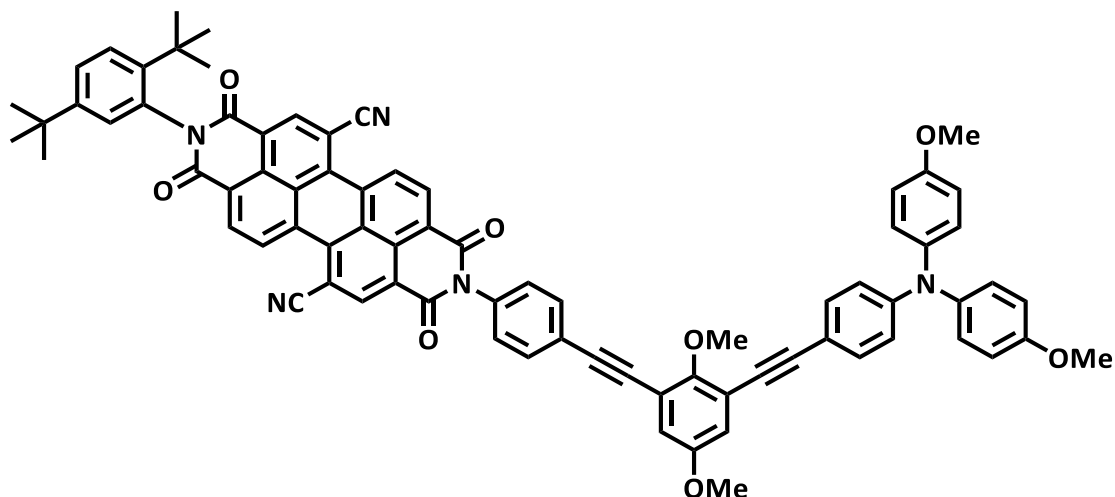
δ [ppm] = 164.4 (C_q), 163.7 (d, $J_{\text{CF}} = 2.1$ Hz, C_q), 163.3 (C_q), 162.7 (d, $J_{\text{CF}} = 2.1$ Hz, C_q), 160.8 (d, $J_{\text{CF}} = 260.7$ Hz, C_q), 160.7 (d, $J_{\text{CF}} = 260.4$ Hz, C_q), 157.0 (C_q), 156.2 (C_q), 155.4 (C_q), 151 (C_q), 149.6 (C_q), 144.5 (C_q), 140.3 (C_q), 135.4 (C_q), 133.1 (C_q), 133.0 – 132.8 (m, C_q), 132.8 (CH), 132.8 – 132.6 (m, C_q), 132.7 (CH), 131.5 (2x CH), 129.8 (d, $J_{\text{CF}} = 31.8$ Hz, CH), 129.7 (d, $J_{\text{CF}} = 31.6$ Hz, CH), 129.33 (CH), 129.32 (CH), 129.2 – 129.0 (m', 2x C_q), 128.2 (CH), 127.7 (CH), 126.7 (CH), 126.6 (C_q), 126.5 (C_q), 125.6 (d, $J_{\text{CF}} = 10.0$ Hz, C_q), 125.2 (d, $J_{\text{CF}} = 9.9$ Hz, C_q), 124.3 (C_q), 123.9 – 123.8 (m, C_q), 123.5 – 123.4 (m, C_q), 122.2 (d, $J_{\text{CF}} = 32.2$ Hz, CH), 122.1 (d, $J_{\text{CF}} = 31.7$ Hz, CH), 121.7 (d, $J_{\text{CF}} = 7.1$ Hz, C_q), 121.6 (d, $J_{\text{CF}} = 6.6$ Hz, C_q), 119.2 (C_q), 119.0 (2x CH), 118.3 (CH), 118.2 (C_q), 115.2 (CH), 113.5 (C_q), 94.9 (C_q), 92.8 (C_q), 86.8 (C_q), 84.0 (C_q), 61.8 (CH_3), 56.2 (CH_3), 55.8 (CH_3), 35.8 (C_q), 34.6 (C_q), 31.8 (CH_3), 31.3 (CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = -102.69 (d, $^3J_{\text{HF}} = 3.7$ Hz, 1F), -102.76 (d, $^3J_{\text{HF}} = 3.8$ Hz, 1F).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for $\text{C}_{76}\text{H}_{57}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_8$ 1177.4108, found 1177.4087 ($\Delta = 1.78$ ppm).

TAA-OMe-PDI'CN₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[92]

Under nitrogen atmosphere a mixture of **TAA-OMe-PDI'Br₂** (50.0 mg, 38.5 μmol), $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (33.9 mg, 289 μmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5.28 mg, 5.77 μmol) and dppf (3.20 mg, 5.77 μmol) in dioxane (6 ml) was heated

to reflux for 48 h. After cooling to rt, CH₂Cl₂ (20 ml) was added, the mixture was filtered with celite, washed with aq. NaHCO₃ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ : EtOAc = 98 : 2), GPC (eluent: CH₂Cl₂), pTLC (eluent: CH₂Cl₂ containing 1.5 % EtOAc) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH₂Cl₂ into hexane.

Yield: 17.0 mg (14.3 μmol, 37 %) of a red to purple solid.

C₇₈H₅₇N₅O₈ [1192.32]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

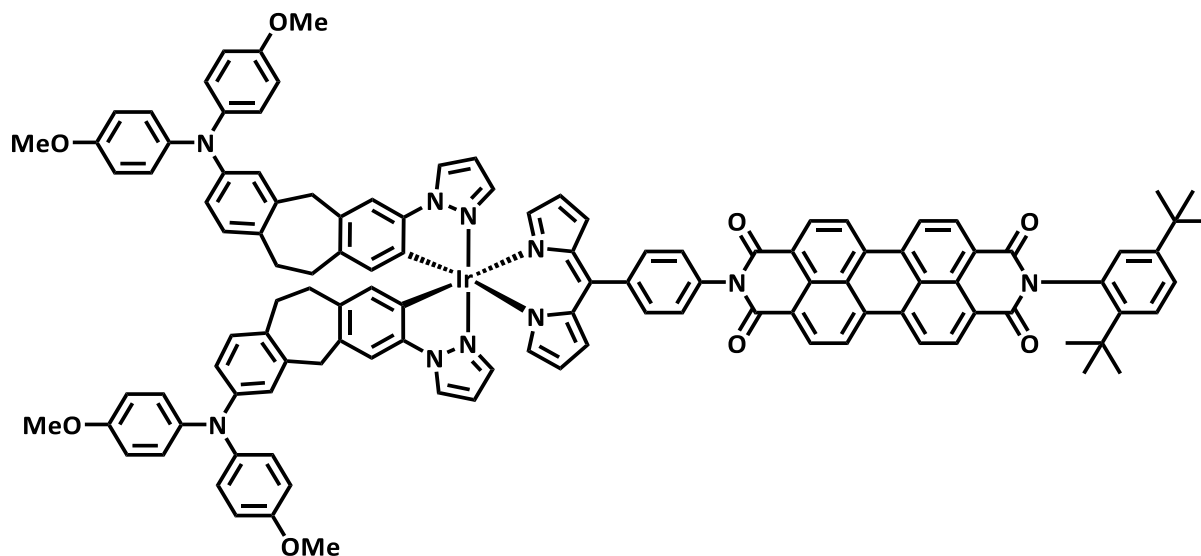
δ [ppm] = 9.75 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 9.04 (s, 1H), 9.03 (s, 1H), 8.973 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 8.969 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 7.79 – 7.75 (AA', 2H), 7.64 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 7.54 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.44 – 7.39 (BB', 2H), 7.34 – 7.28 (AA', 2H), 7.12 – 7.08 (AA', 4H), 7.07 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.02 (d, ⁴J = 3.1 Hz, 1H), 6.98 (d, ⁴J = 3.1 Hz, 1H), 6.90 – 6.85 (BB', 4H), 6.85 – 6.80 (BB', 2H), 4.04 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 6H), 1.35 (s, 9H), 1.28 (s, 9H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 163.7 (C_q), 163.3 (C_q), 162.7 (C_q), 162.2 (C_q), 157.1 (2x C_q), 156.2 (C_q), 155.4 (C_q), 151.0 (C_q), 149.7 (C_q), 144.5 (C_q), 140.3 (C_q), 137.1 (C_q), 134.0 (C_q), 136.74 (CH), 136.66 (CH), 135.0 (C_q), 134.0 (CH), 133.9 (CH), 133.1 (C_q), 133.0 (C_q), 132.9 (CH), 132.7 (CH), 132.6 (C_q), 130.3 (C_q), 130.2 (C_q), 129.49 (CH), 129.45 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.0 (CH), 127.8 (CH), 127.65 (C_q), 127.60 (C_q), 127.0 (CH), 125.4 (C_q), 125.2 (C_q), 124.5 (C_q), 124.4 (C_q), 124.2 (C_q), 119.6 (C_q), 119.2 (C_q), 119.0 (CH), 118.9 (CH), 118.2 (CH), 118.1 (C_q), 115.2 (CH), 113.4 (C_q), 109.2 (C_q), 109.1 (C_q), 95.0 (C_q), 92.7 (C_q), 86.9 (C_q), 83.9 (C_q), 61.8 (CH₃), 56.2 (CH₃), 55.8 (CH₃), 35.9 (CH₃), 34.6 (CH₃), 31.8 (C_q), 31.3 (C_q).

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for C₇₈H₅₇N₅O₈ 1191.42017, found 1191.42241 (Δ = 1.88 ppm).

TAA-Ir-PDI



CA: [-]

Synthesis according to GP VI:

Compound **24** (200 mg, 250 μmol), DDQ (62.5 mg, 275 μmol), K_2CO_3 (692 mg, 5.01 mmol) and compound **25** (301 mg, 125 μmol), THF (25 ml), 70 $^\circ\text{C}$, 17 h; flash column chromatography (eluent: CH_2Cl_2 containing 0.3 % NEt_3 or 0.5 % EtOAc) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH_2Cl_2 into hexane.

Yield: 430 mg (219 μmol , 88 %) of a red solid.

$\text{C}_{117}\text{H}_{95}\text{IrN}_{10}\text{O}_8$ [1961.29]

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 8.75 – 8.66 (m', 4H), 8.65 – 8.56 (m', 4H), 7.94 (s, 2H), 7.68 – 7.63 (AA', 2H), 7.61 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.47 – 7.42 (BB', 2H), 7.18 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 7.05 – 6.98 (m', 6H), 6.98 – 6.94 (AA', 8H), 6.89 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H), 6.80 – 6.74 (m', 10H), 6.68 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 2H), 6.60 (dd, $^4J = 4.3$ Hz, $^5J = 1.3$ Hz, 2H), 6.49 – 6.44 (m, 2H), 6.23 (d, $^4J = 3.8$ Hz, 2H), 6.11 (s, 2H), 3.88 (s, 4H), 3.74 (s, 12H), 3.05 – 2.85 (m', 8H), 1.32 (s, 9H), 1.26 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2):⁹⁹

δ [ppm] = 164.72 (C_q)[‡], 164.67 (C_q)[‡], 163.75 (C_q)[‡], 163.71 (C_q)[‡], 155.9 (C_q), 152.6 (CH), 150.9 (C_q), 147.6 (C_q), 147.0 (C_q), 144.4 (C_q), 142.5 (C_q), 141.8 (C_q), 140.4 (C_q), 140.2 (C_q), 137.8 (CH), 137.4 (C_q),

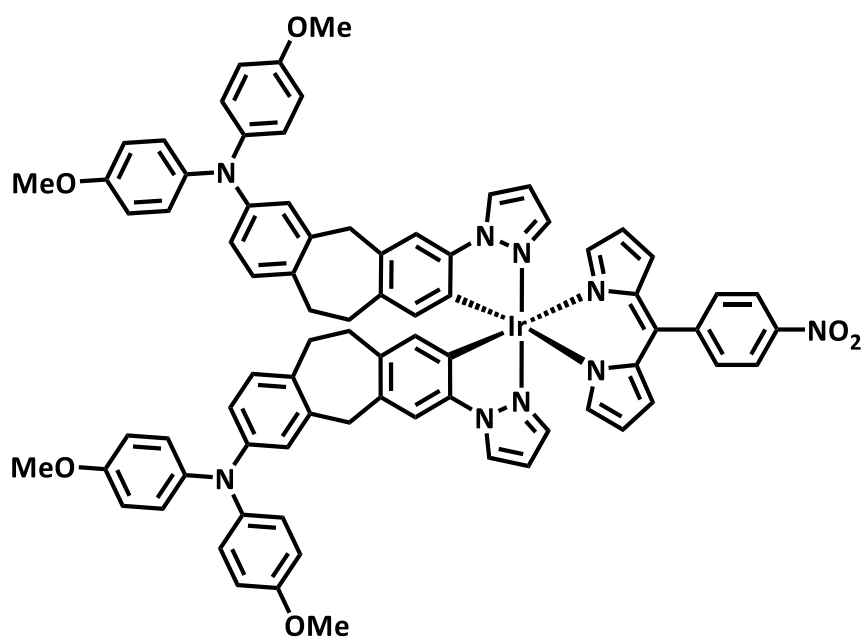
⁹⁹ Signals marked with “‡” are unique to one diastereomere (see chapter 3.1.2).

135.5 (C_q), 135.4 (C_q), 135.20 (CH), 135.19 (C_q), 135.16 (C_q), 135.11 (C_q), 133.5 (C_q), 132.57 (C_q), 132.55 (C_q), 131.9 (CH)[‡], 131.84 (CH), 131.80 (CH)[‡], 131.6 (CH), 131.3 (CH), 130.6 (CH), 130.0 (C_q), 129.9 (C_q), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 127.9 (CH), 126.9 (C_q), 126.8 (C_q), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 125.6 (CH), 124.06 (C_q)[‡], 124.01 (C_q)[‡], 123.85 (C_q)[‡], 123.84 (CH)[‡], 123.78 (C_q)[‡], 123.77 (CH), 123.75 (CH)[‡], 122.2 (CH), 120.1 (CH), 117.1 (CH), 114.9 (CH), 111.7 (CH), 107.2 (CH), 55.8 (CH₃), 41.2 (CH₂), 35.8 (C_q), 34.6 (C_q), 32.8(CH₂), 32.4 (CH₂), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃).

Microanalysis (CHN): calc. for C₁₁₇H₉₅IrN₁₀O₈ C-%: 71.65 H-%: 4.88 N-%: 7.14
found. for C₁₁₇H₉₅IrN₁₀O₈ C-%: 71.11 H-%: 5.11 N-%: 7.14

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for C₁₁₇H₉₅IrN₁₀NaO₈ [M+Na]⁺ 1983.6856963, found 1983.68125 (Δ = 2.88 ppm).

Compound (34)



CA: [-]

Synthesis according to GP VI:

Compound **22** (45.0 mg, 168 μmol), DDQ (42.0 mg, 185 μmol), K₂CO₃ (460 mg, 3.33 mmol) and compound **25** (200 mg, 83.3 μmol), THF (20 ml), 70 °C, 20 h; flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ : PE = 3 : 1).

Yield: 173 mg (121 μmol, 73 %) of a red solid.

$C_{79}H_{66}IrN_9O_6$ [1429.65]

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):

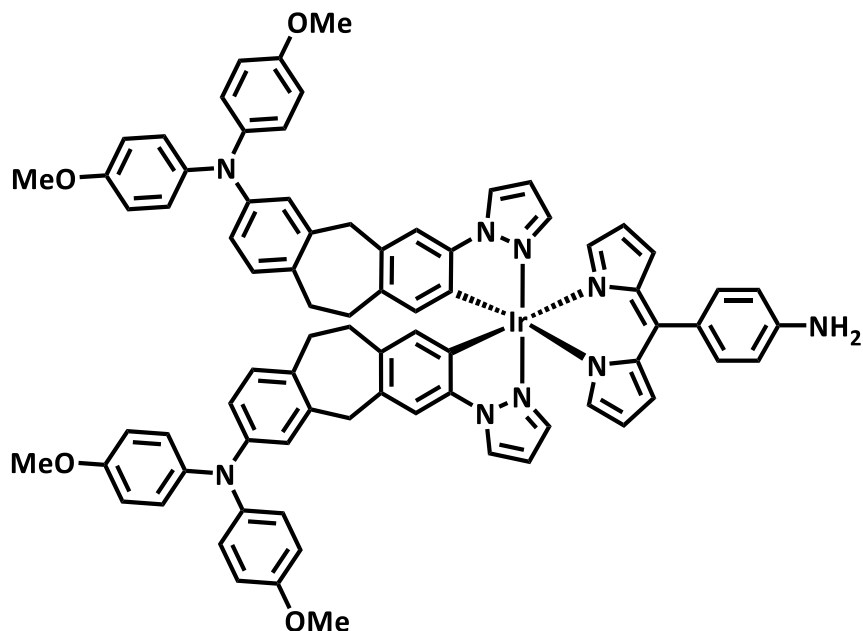
δ [ppm] = 8.29 – 8.24 (AA', 2H), 8.00 (dd, $^3J = 2.8$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, 2H), 7.66 – 7.61 (BB', 2H), 7.03 – 7.00 (m', 4H), 6.98 (dd, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, 2H), 6.99 – 6.94 (AA', 8H), 6.89 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H), 6.82 – 6.75 (BB', 8H), 6.75 (d, $^3J = 2.3$ Hz, 2H), 6.67 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 2H), 6.49 (dd, $^3J = 2.8$ Hz, $^3J = 2.2$ Hz, 2H), 6.36 (dd, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H), 6.24 (dd, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H), 6.09 (s, 2H), 3.89 (s, 4H), 3.76 (s, 12H), 3.03 – 2.88 (m', 8H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 155.9 (C_q), 153.2 (CH), 148.1 (C_q), 147.0 (C_q), 146.6 (C_q), 145.6 (C_q), 142.5 (C_q), 141.8 (C_q), 140.2 (C_q), 137.7 (CH), 137.5 (C_q), 135.2 (CH), 134.8 (C_q), 134.3 (C_q), 132.8 (C_q), 132.5 (C_q), 131.8 (CH), 130.8 (CH), 130.6 (CH), 126.4 (CH), 125.7 (CH), 122.7 (CH), 122.1 (CH), 120.1 (CH), 117.6 (CH), 114.9 (CH), 111.7 (CH), 107.3 (CH), 55.8 (CH₃), 41.2 (CH₂), 32.8 (CH₂), 32.4 (CH₂).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for $C_{79}H_{66}IrN_9O_6$ 1429.48, found 1429.53.

Compound (36)



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[219]

Under nitrogen compound **34** (910 mg, 637 μ mol) and Pd/C (150 mg) were dispersed in THF (50 ml) after which a drop of NEt_3 was added. The resulting suspension was repeatedly saturated with H_2 ,

while stirring at rt for 5 d. After completion, the reaction mixture was filtered through a pad of celites and the celites were washed with CH_2Cl_2 . The product was concentrated *in vacuo* and used in the next step without further purification.

Yield: 800 mg (572 μmol , 90 %) of a light red solid.

$\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{IrN}_9\text{O}_4$ [1399.66]

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2):

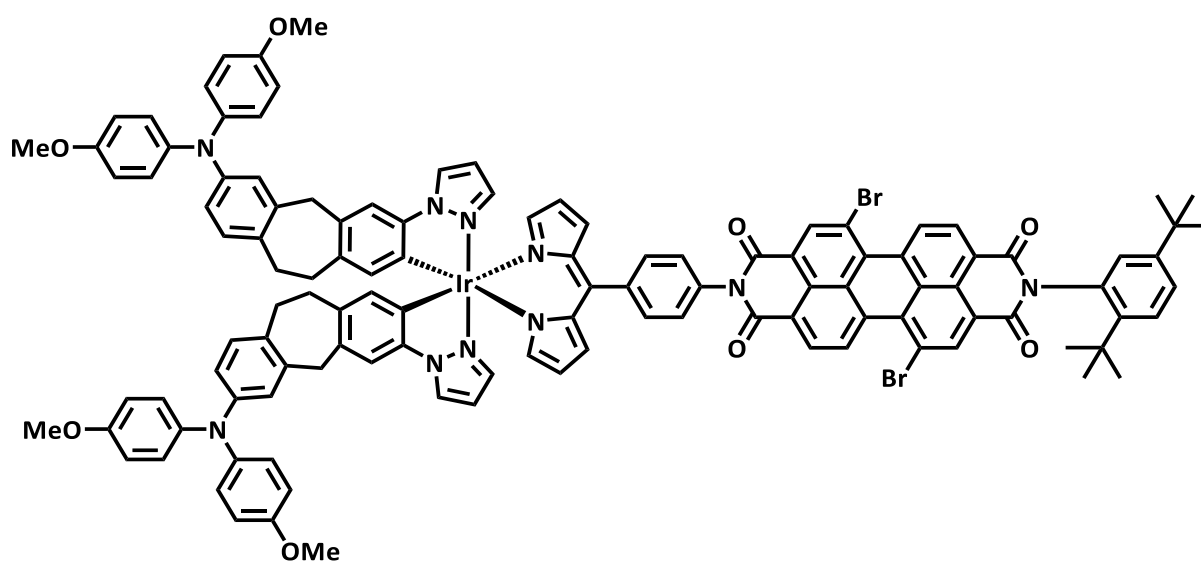
δ [ppm] = 7.99 (dd, $^3J = 2.9$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 2H), 7.26 – 7.21 (AA', 2H), 7.01 (s, 2H), 6.99 – 6.96 (m', 10H), 6.92 (dd, $^3J = 2.5$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz, 2H), 6.89 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H), 6.81 – 6.76 (AA', 8H), 6.76 (d, $^3J = 2.4$, 2H), 6.72 – 6.69 (BB', 2H), 6.67 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 2H), 6.60 (dd, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H), 6.46 (dd, $^3J = 2.8$ Hz, $^3J = 2.3$ Hz, 2H), 6.22 (dd, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H), 6.09 (s, 2H), 3.92 – 3.84 (m', 6H), 3.76 (s, 12H), 3.04 – 2.89 (m', 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 155.9 (C_q), 151.8 (CH), 149.6 (C_q), 147.4 (C_q), 147.0 (C_q), 142.5 (C_q), 141.8 (C_q), 140.3 (C_q), 137.7 (CH), 137.4 (C_q), 135.8 (C_q), 135.6 (C_q), 135.2 (CH), 132.6 (C_q), 132.5 (C_q), 132.4 (CH), 131.2 (CH), 130.6 (CH), 130.0 (C_q), 126.4 (CH), 125.5 (CH), 122.2 (CH), 120.1 (CH), 116.5 (CH), 114.9 (CH), 113.5 (CH), 111.6 (CH), 107.2 (CH), 55.8 (CH_3), 42.2 (CH_2), 32.8 (CH_2), 32.4 (CH_2).

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for $\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{IrN}_9\text{O}_4$ 1399.50, found 1399.50.

TAA-Ir-PDI'Br₂



CA: [-]

Synthesis based on lit.^[80]

Under nitrogen atmosphere compound **36** (30.0 mg, 21.4 μmol) and compound **31** (20.6 mg, 27.9 μmol) were dissolved in a degassed mixture of NMP (0.5 ml) and acetic acid and stirred at 80 °C for 2d. The solution was poured into water (20 ml) and the precipitate was filtered off. The crude product was purified by column chromatography (eluent: CH_2Cl_2), GPC (eluent: CHCl_3) and precipitation by dropping a concentrated solution in CH_2Cl_2 into *n*-hexane.

Yield: 35.0 mg (16.5 μmol , 77 %) of a red solid.

$\text{C}_{117}\text{H}_{93}\text{Br}_2\text{IrN}_{10}\text{O}_8$ [2119.08]

¹H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 9.59 (m', 2H), 8.99 (m', 2H), 8.77 (m', 2H), 7.99 (d, ⁴J = 2.9 Hz, 2H), 7.70 – 7.65 (AA', 2H), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H), 7.52 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.45 – 7.40 (BB', 2H), 7.07 (m, 1H), 7.05 – 7.01 (m', 6H), 7.00 – 6.95 (AA', 8H), 6.89 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H), 6.81 – 6.75 (m', 10H), 6.68 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 2H), 6.61 (dd, ³J = 4.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H), 6.49 (m, 2H), 6.27 (m, 2H), 6.12 (s, 2H), 3.89 (m, 4H), 3.75 (s, 12H), 3.04 – 2.89 (m', 8H), 1.34 (s, 9H), 1.28 (s, 9H).

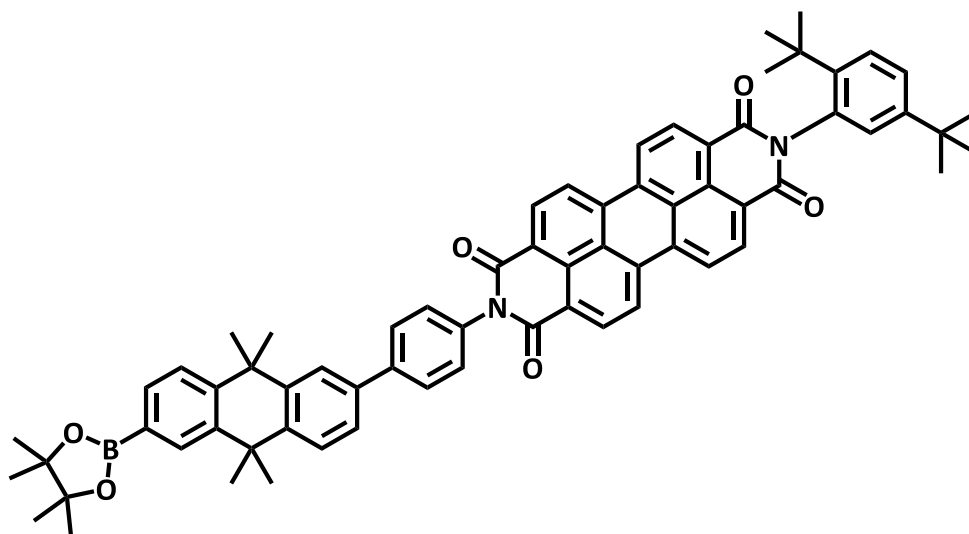
¹³C-NMR (150 MHz, CD_2Cl_2):¹⁰⁰

δ [ppm] = 164.369 (C_q)[‡], 164.360 (C_q)[‡], 163.88 (C_q)[‡], 163.87 (C_q)[‡], 163.41 (C_q)[‡], 163.40 (C_q)[‡], 162.89 (C_q)[‡], 162.88 (C_q)[‡], 155.9 (C_q), 153.0 (CH), 150.9 (C_q), 147.5 (C_q), 147.0 (C_q), 144.6 (C_q), 142.5 (C_q), 141.8 (C_q), 140.6 (C_q), 140.3 (C_q), 138.59 (CH)[‡], 138.55 (CH)[‡], 138.52 (CH)[‡], 138.48 (CH)[‡], 137.8 (CH), 137.4 (C_q), 135.3 (CH), 135.2 (C_q), 135.1 (C_q), 133.87 (C_q)[‡], 133.83 (C_q)[‡], 133.65 (C_q)[‡], 133.61 (C_q)[‡], 133.2 (C_q), 132.62 (C_q), 132.57 (C_q), 131.7 (CH), 131.3 (CH), 130.7 (CH), 130.64 (CH), 130.61 (CH), 130.0 (C_q), 129.9 (CH), 129.3 (CH)[‡], 129.23 (CH)[‡], 129.20 (CH)[‡], 129.18 (CH)[‡], 128.19 (CH), 127.82 (CH), 127.79 (C_q)[‡], 127.78 (C_q)[‡], 127.75 (C_q)[‡], 127.73 (C_q)[‡], 126.7 (CH), 126.4 (CH), 125.6 (CH), 123.91 (C_q)[‡], 123.90 (C_q)[‡], 123.79 (C_q), 123.76 (C_q), 123.5 (C_q), 123.40 (C_q), 123.39 (C_q), 122.2 (CH), 121.45 (C_q), 121.40 (C_q), 121.38 (C_q), 121.3 (C_q), 120.1 (CH), 117.2 (CH), 114.9 (CH), 111.7 (CH), 107.3 (CH), 55.8 (CH₃), 41.2 (CH₂), 35.9 (C_q), 34.6 (C_q), 32.8 (CH₂), 32.4 (CH₂), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃).

Microanalysis (CHN):	calc. for $\text{C}_{117}\text{H}_{93}\text{Br}_2\text{IrN}_{10}\text{O}_8$	C-%: 66.31	H-%: 4.42	N-%: 6.61
	found. for $\text{C}_{117}\text{H}_{93}\text{Br}_2\text{IrN}_{10}\text{O}_8$	C-%: 66.90	H-%: 4.55	N-%: 6.74

ESI-MS (high resolution): m/z calc. for $\text{C}_{117}\text{H}_{94}\text{Br}_2\text{IrN}_{10}\text{O}_8$ [M+H]²⁺ 1059.262885, found 1059.26427 (Δ = 1.31 ppm).

¹⁰⁰ Signals marked with “‡” are unique to one diastereomere (see chapter 3.1.2).

pinB-An-PDI (44)

CA: [-]

Synthesis according to GP IV:

Compound **42** (394 mg, 807 μmol), compound **4** (210 mg, 269 μmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15.5 mg, 13.4 μmol) and Na_2CO_3 (86.0 mg, 811 μmol) in THF (6.2 ml) and water (1.6 ml), 66 °C, 22 h; flash column chromatography (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$ containing 5 % EA).

Yield: 119 mg (117 μmol , 43 %) of a bright red solid.

$\text{C}_{68}\text{H}_{63}\text{BN}_2\text{O}_6$ [1015.07]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8.81 – 8.77 (m', 4H), 8.74 – 8.69 (m', 4H), 8.03 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 1H), 7.82 (AA', 2H), 7.78 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1H), 7.73 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H), 7.66 – 7.54 (m', 4H), 7.48 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.46 (BB', 2H), 7.06 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 1.78 (s, 6H), 1.76 (s, 6H), 1.37 (s, 12H), 1.34 (s, 9H), 1.30 (s, 9H).

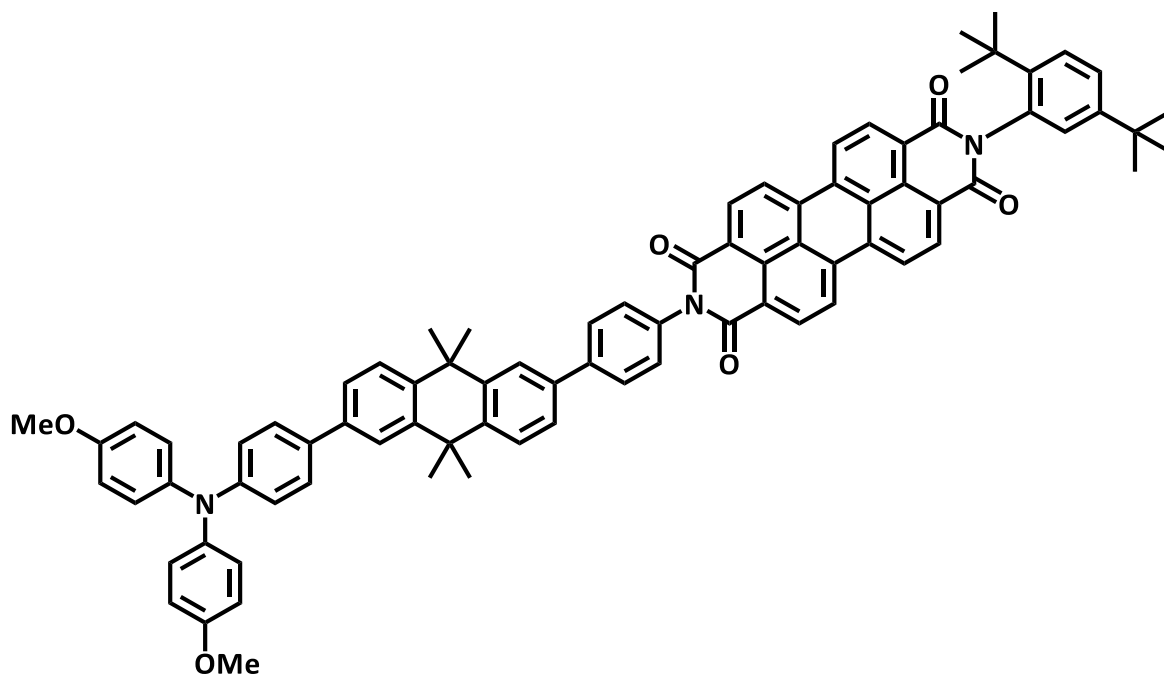
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 164.8 (C_q), 164.0 (C_q), 150.8 (C_q), 145.4 (C_q), 144.5 (C_q), 142.6 (C_q), 142.3 (C_q), 142.1 (C_q), 141.4 (C_q), 138.5 (C_q), 135.4 (C_q), 135.3 (C_q), 134.9 (C_q), 133.8 (CH), 133.6 (C_q), 132.6 (CH), 132.0 (CH), 131.9 (CH), 130.2 (C_q), 130.1 (C_q), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.41 (CH), 128.37 (CH), 127.9 (CH), 127.1 (C_q), 127.0 (C_q), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 125.6 (CH), 124.1 (C_q), 123.85 (C_q), 123.84 (2x CH),

84.1 (C_q), 38.0 (C_q), 37.4 (C_q), 35.8 (C_q), 35.2 (CH₃), 35.1 (CH₃), 34.6 (C_q), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃), 25.1 (CH₃).¹⁰¹

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for C₆₈H₆₄BN₂O₆ [M+H]⁺ 1015.49, found 1015.49.

TAA-An-PDI



CA: [-]

Synthesis according to GP IV:

PinB-TAA-PDI 44 (100 mg, 98.5 μ mol), compound **1** (114 mg, 297 μ mol), Pd(PPh₃)₄ (5.69 mg, 4.92 μ mol) and Na₂CO₃ (31.3 mg, 295 μ mol) in a mixture of THF (4 ml) and water (1 ml), 4 d, 66 °C; flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂ containing 3 % EA) and precipitation by dropping a concentrated CH₂Cl₂ solution into *n*-hexane.

Yield: 37.8 mg (31.7 μ mol, 32 %) of a bright red solid.

C₈₂H₆₉N₃O₆ [1192.44]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 8.77 – 8.63 (m', 8H), 7.89 – 7.81 (m', 3H), 7.71 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 7.68 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H), 7.64 – 7.59 (m', 3H), 7.50 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.50 – 7.45 (m', 5H),

¹⁰¹ The Carbon next to the Bpin group was not observed.

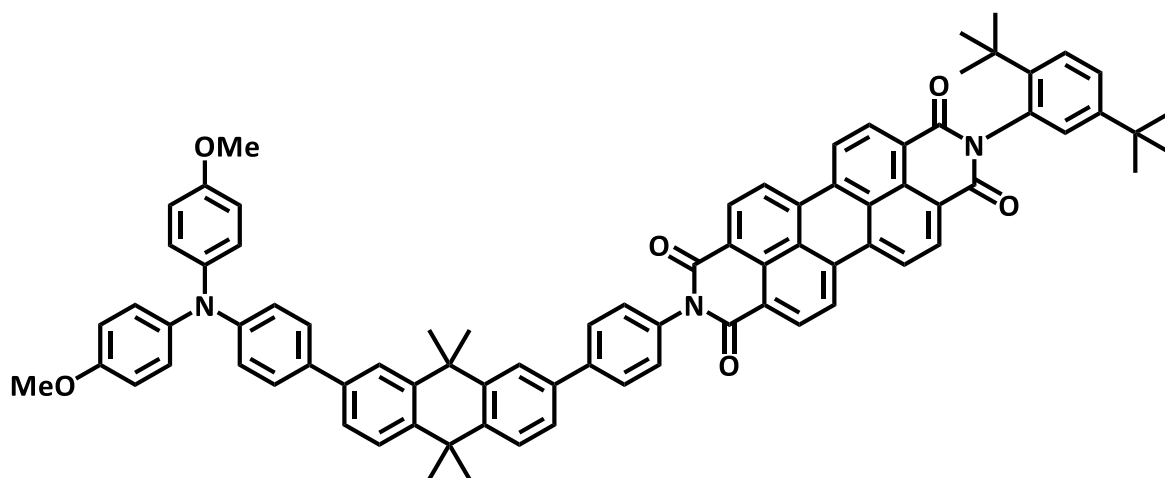
7.14 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.13 – 7.07 (AA', 4H), 7.02 – 6.97 (BB', 2H), 6.90 – 6.84 (BB', 4H), 3.79 (s, 6H), 1.79 (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 1.32 (s, 9H), 1.27 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 164.8 (C_q), 164.0 (C_q), 156.5 (C_q), 150.8 (C_q), 148.6 (C_q), 144.5 (C_q), 142.8 (C_q), 142.4 (C_q), 142.3 (C_q), 142.0 (C_q), 141.2 (C_q), 140.6 (C_q), 139.0 (C_q), 138.5 (C_q), 135.39 (C_q), 135.34 (C_q), 135.0 (C_q), 133.6 (C_q), 133.4 (C_q), 132.02 (CH), 131.95 (CH), 130.2 (C_q), 130.1 (C_q), 129.5 (CH), 129.3 (C_q), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.10 (C_q), 127.05 (C_q), 127.0 (CH), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 125.6 (CH), 125.1 (CH), 124.9 (CH), 124.1 (C_q), 123.872 (CH), 123.869 (CH), 121.0 (CH), 115.0 (CH), 55.8 (CH_3), 37.69 (C_q), 37.65 (C_q), 35.8 (C_q), 35.3 (CH_3), 35.2 (CH_3), 34.6 (C_q), 31.8 (CH_3), 31.3 (CH_3).

ESI-HRMS (pos.): m/z calc. for $\text{C}_{82}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{NaO}_6$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1214.5079, found 1214.5065 ($\Delta = 1.15$ ppm).

TAA-An-PDI (cis)



CA: [-]

Based on a mixture of both regioisomers of compound **42** the synthesis of a stereoisomeric mixture of the final dyad was carried out according to the afore mentioned synthetic process. Separation of the two regioisomers was carried out by HPLC (eluent: toluene : EtOAc = 98 : 2), which led to rapid decomposition. Hence, only a miniscule amount of regioisomeric pure isomers (*cis* and *trans*) was achieved and synthesis of larger product amounts has to be carried out starting with pure **42**.

Yield: 1.60 mg (1.34 μmol , 3 % in the last step) of a red solid.

$\text{C}_{82}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_6$ [1192.44]

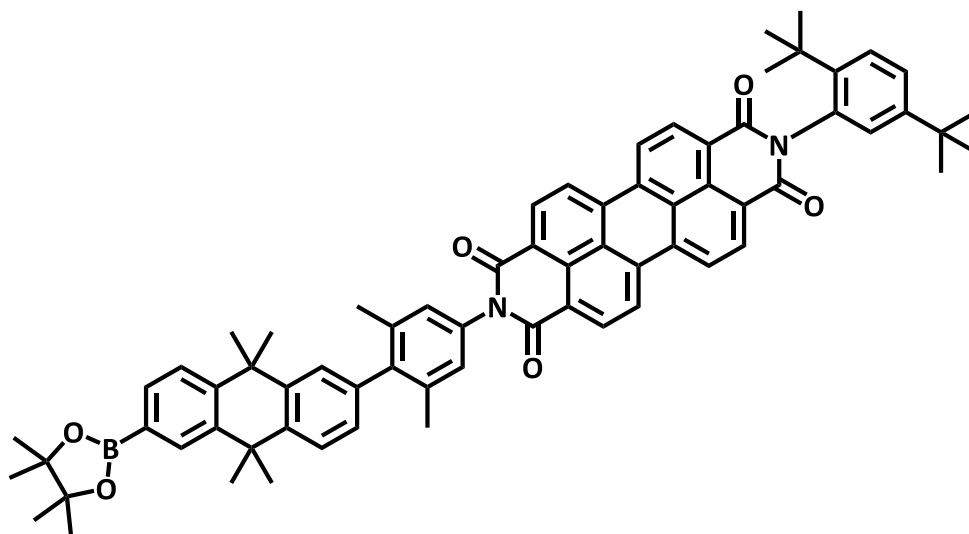
¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 8.78 – 8.73 (m', 8H), 7.88 – 7.84 (m', 3H), 7.73 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.69 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H), 7.65 – 7.58 (m', 3H), 7.51 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.50 – 7.45 (AA', 4H), 7.46 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 7.11 – 7.07 (m', 5H), 7.01 – 6.97 (BB', 2H), 6.89 – 6.83 (BB', 4H), 3.80 (s, 6H), 1.81 (s, 6H), 1.75 (s, 6H), 1.33 (s, 9H), 1.28 (s, 9H).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 164.8 (C_q), 164.0 (C_q), 156.4 (C_q), 150.8 (C_q), 148.5 (C_q), 144.6 (C_q), 142.9 (C_q), 142.5 (C_q), 142.3 (C_q), 141.9 (C_q), 141.2 (C_q), 140.5 (C_q), 139.0 (C_q), 138.5 (C_q), 135.5 (C_q), 135.4 (C_q), 135.0 (C_q), 133.6 (C_q), 133.4 (C_q), 132.1 (CH), 132.0 (CH), 130.23 (C_q), 130.15 (C_q), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (C_q), 127.1 (C_q), 127.0 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 125.6 (CH), 125.2 (CH), 124.9 (CH), 124.1 (C_q), 123.902 (CH), 123.897 (C_q), 123.896 (CH), 120.9 (CH), 115.0 (CH), 55.8 (CH₃), 38.0 (C_q), 37.4 (C_q), 35.8 (C_q), 35.4 (CH₃), 35.1, (CH₃), 34.6 (C_q), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃).

pinB-An-Me₂'PDI (45)



CA: [-]

Synthesis according to GP IV:

Compound **42** (260 mg, 532 μ mol), compound **40** (144 mg, 178 μ mol), Pd(PPh₃)₄ (10.3 mg, 8.91 μ mol) and Na₂CO₃ (56.4 mg, 532 μ mol) in a mixture of THF (6.2 ml) and water (1.6 ml), 3 h, 80 °C, mw; flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂ containing 3 % EA)

Yield: 93.2 mg (89.3 μ mol, 50 %) of a bright red solid.

$C_{70}H_{67}BN_2O_6$ [1043.10]

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

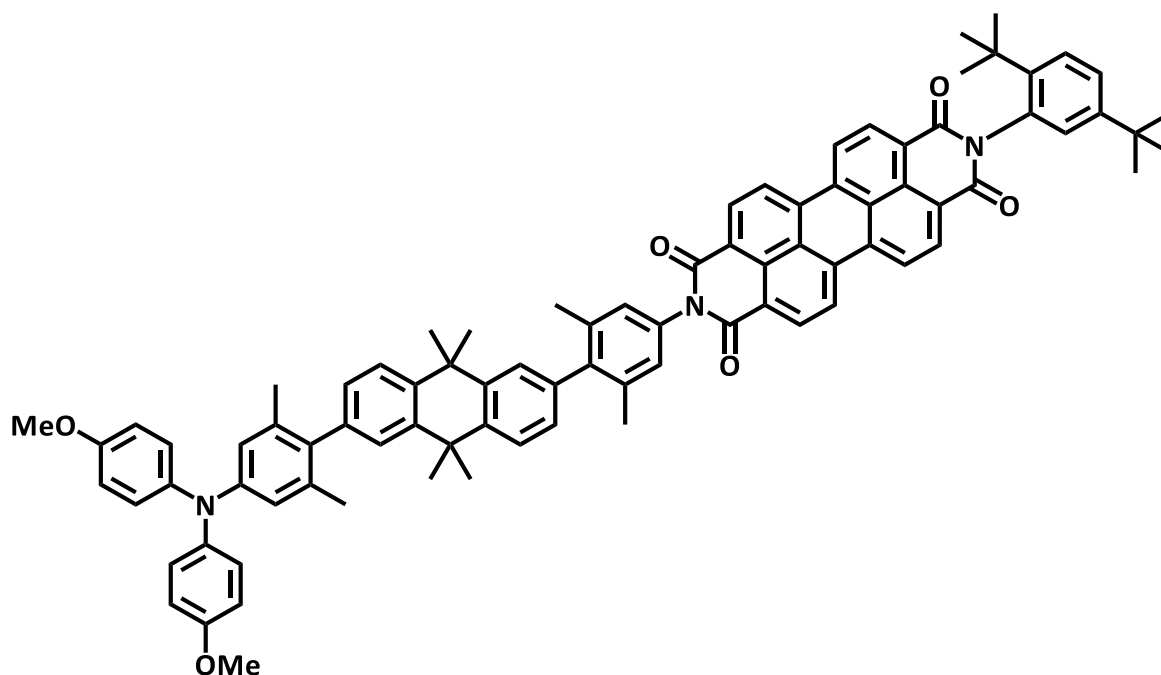
δ [ppm] = 8.82 – 8.77 (m', 4H), 8.75 – 8.70 (m', 4H), 8.03 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 1H), 7.73 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H), 7.65 – 7.54 (m', 3H), 7.48 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H), 7.38 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1H), 7.16 – 7.10 (m', 3H), 7.04 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H), 2.16 (s, 6H) 1.77 (s, 6H), 1.69 (s, 6H), 1.37 (s, 12H), 1.34 (s, 9H), 1.31 (s, 9H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 164.6 (C_q), 164.0 (C_q), 150.3 (C_q), 145.4 (C_q), 143.9 (C_q), 142.9 (C_q), 141.7 (C_q), 141.4 (C_q), 140.5 (C_q), 138.2 (C_q), 137.8 (C_q), 135.2 (C_q), 135.1 (C_q), 133.8 (CH), 133.5 (C_q), 132.7 (C_q), 132.4 (CH), 132.1 (2x CH), 130.04 (C_q), 129.99 (C_q), 129.0 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (C_q), 126.93 (CH), 126.89 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 123.9 (C_q), 123.7 (C_q), 123.52 (CH), 123.48 (CH), 83.8 (C_q), 37.7 (C_q), 37.3 (C_q), 35.7 (C_q), 35.3 (CH_3), 35.0 (CH_3), 34.4 (C_q), 31.9 (CH_3), 31.4 (CH_3), 25.0 (CH_3), 21.4 (CH_3).¹⁰²

MALDI-MS (pos.): m/z calc. for $C_{70}H_{68}BN_2O_6$ $[M+H]^+$ 1043.52, found 1043.52.

TAA'Me₂-An-Me₂'PDI



CA: [-]

¹⁰² The Carbon next to the Bpin group was not observed. One additional carbon, which was observed at δ [ppm] = 142.2 in the *cis/trans* mixture of the respective compound, is not observed here.

Synthesis according to GP IV:

PinB-TAA-Me₂*PDI 45 (110 mg, 105 μ mol), compound **39** (65.2 mg, 157 μ mol), Pd(PPh₃)₄ (6.09 mg, 5.27 μ mol) and Na₂CO₃ (33.5 mg, 316 μ mol) in a mixture of THF (4 ml) and water (0.7 ml), 80 °C, mw, 3 h; flash column chromatography (eluent: CH₂Cl₂ \rightarrow CH₂Cl₂ containing 3 % EtOAc) and precipitation by dropping a concentrated CH₂Cl₂ solution into *n*-hexane.

Yield: 65.3 mg (52.3 μ mol, 50 %) of a bright red solid.

C₈₆H₇₇N₃O₆ [1248.55]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] = 8.76 – 8.67 (m', 8H), 7.67 – 7.61 (m', 2H), 7.58 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 7.51 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.49 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H), 7.35 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H), 7.20 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H), 7.13 (m, 2H), 7.11 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 7.10 – 7.05 (m', 5H), 6.87 – 6.83 (BB', 4H), 6.69 (m, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.20 (s, 6H), 1.98 (s, 6H), 1.75 (s, 6H), 1.74 (s, 6H), 1.34 (s, 9H), 1.28 (s, 9H).

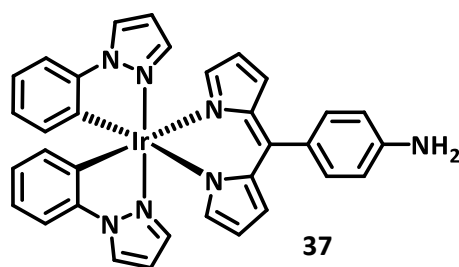
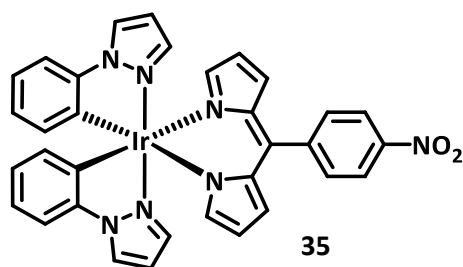
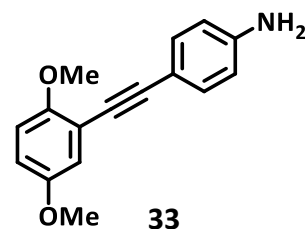
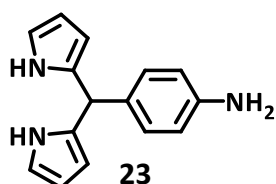
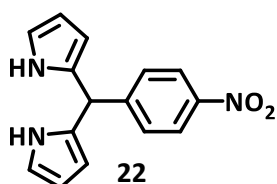
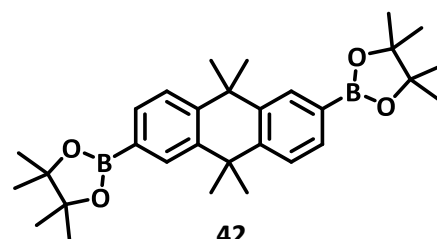
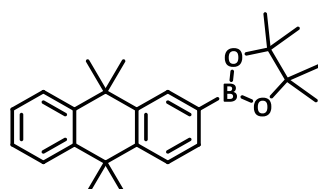
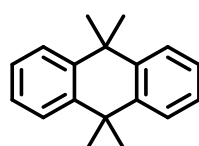
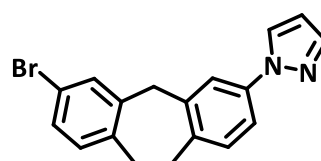
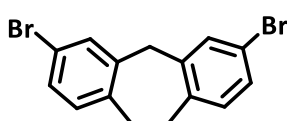
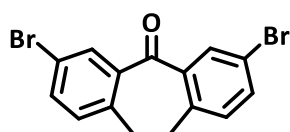
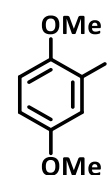
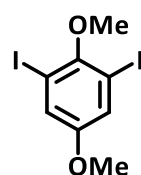
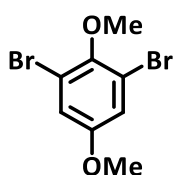
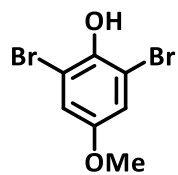
¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂):

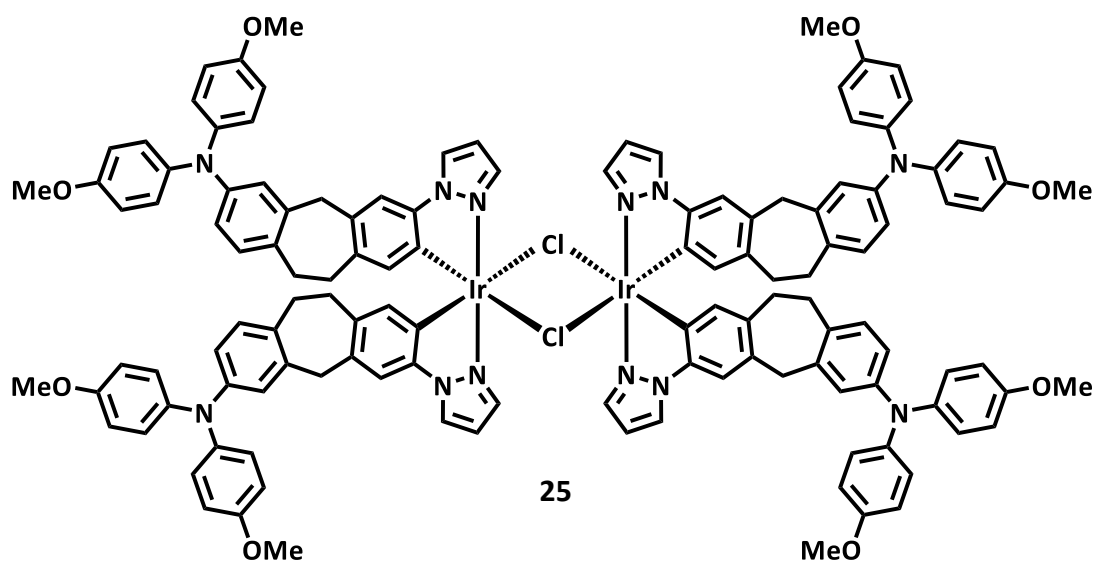
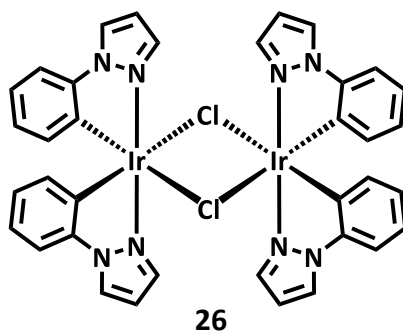
δ [ppm] = 164.8 (C_q), 164.1 (C_q), 156.1 (C_q), 150.8 (C_q), 147.7 (C_q), 144.6 (C_q), 143.1 (C_q), 142.7 (C_q), 142.2 (C_q), 141.7 (C_q), 140.9 (C_q), 140.3 (C_q), 138.8 (C_q), 138.3 (C_q), 138.0 (C_q), 137.3 (C_q), 135.5 (C_q), 135.42 (C_q), 135.35 (C_q), 134.5 (C_q), 133.6 (C_q), 132.1 (CH), 132.0 (CH), 130.3 (C_q), 130.2 (C_q), 129.3 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 127.27 (CH), 127.24 (C_q), 127.17 (C_q), 127.15 (CH), 126.9 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (CH), 124.07 (C_q), 124.04 (C_q), 123.91 (CH), 123.88 (CH), 120.3 (CH), 114.9 (CH), 55.8 (CH₃), 37.62 (C_q), 37.59 (C_q), 35.8 (C_q), 35.18 (CH₃), 35.17 (CH₃), 34.6 (C_q), 31.8 (CH₃), 31.3 (CH₃), 21.28 (CH₃), 21.23 (CH₃).

ESI-HRMS (pos.): m/z calc. for C₈₆H₇₇N₃NaO₆ [M+Na]⁺ 1270.5705, found 1270.5721 (Δ = 1.26 ppm).

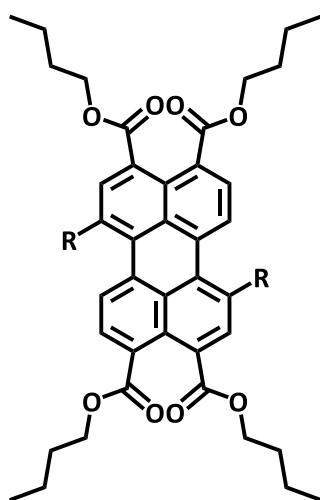
8 Table of Formulas

Bridges

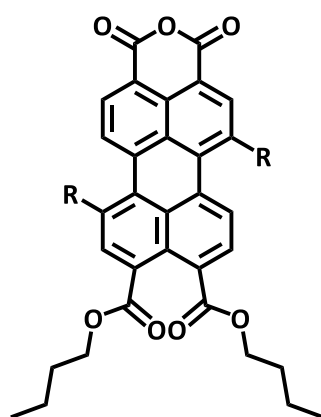




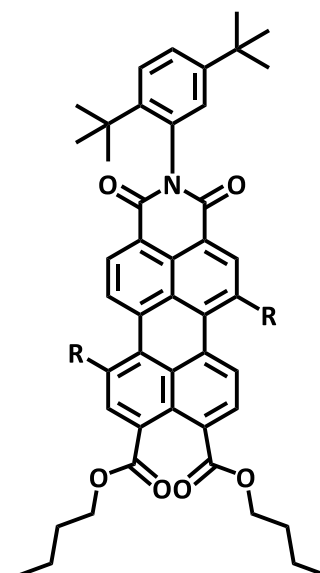
Acceptors



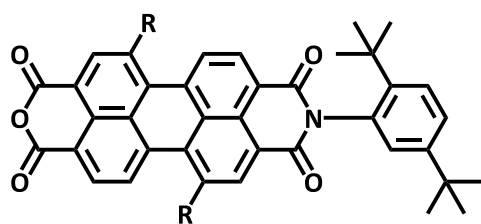
H: 7
Br: 28



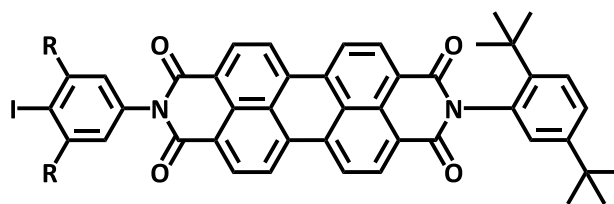
H: 8
Br: 29



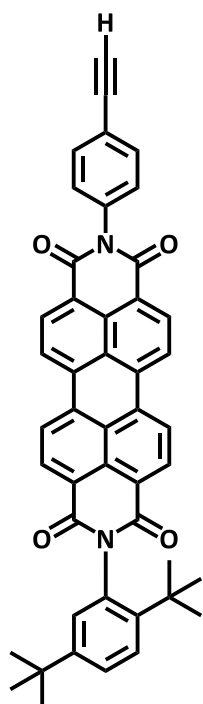
H: 9
Br: 30



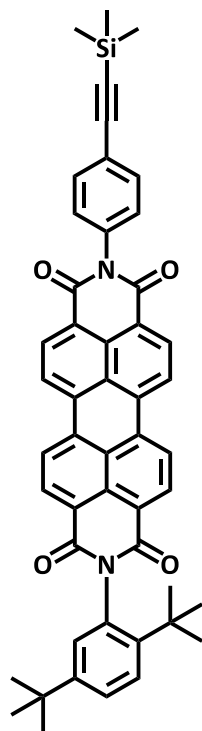
H: 6
Br: 31



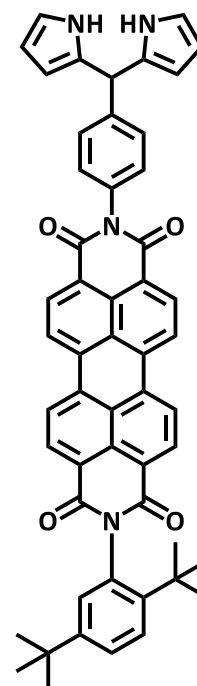
H: 4
Me: 40



11

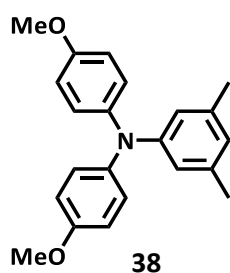


10

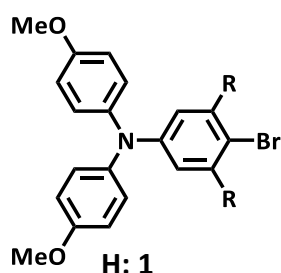


24

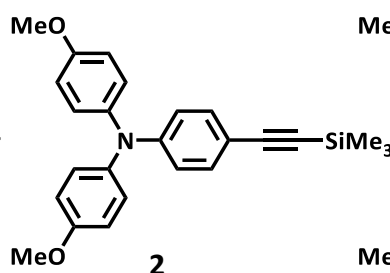
Donors



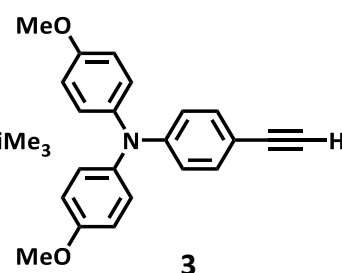
38



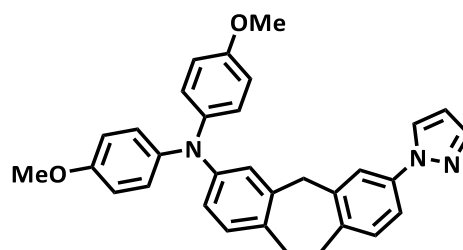
H: 1
Me: 39



2

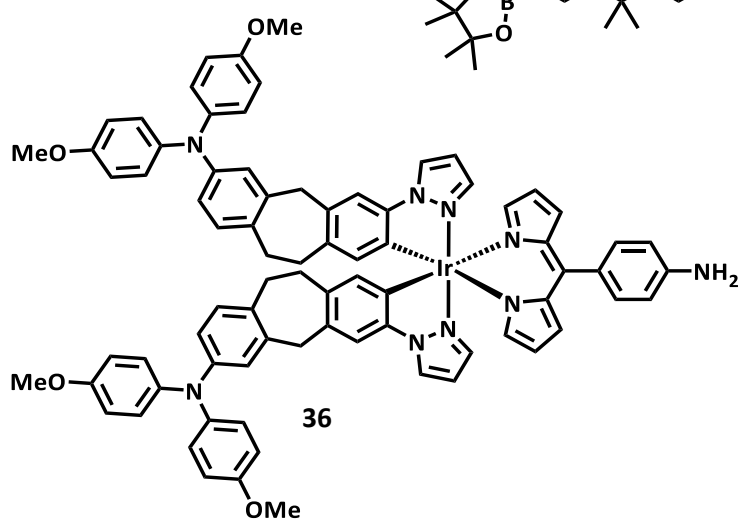
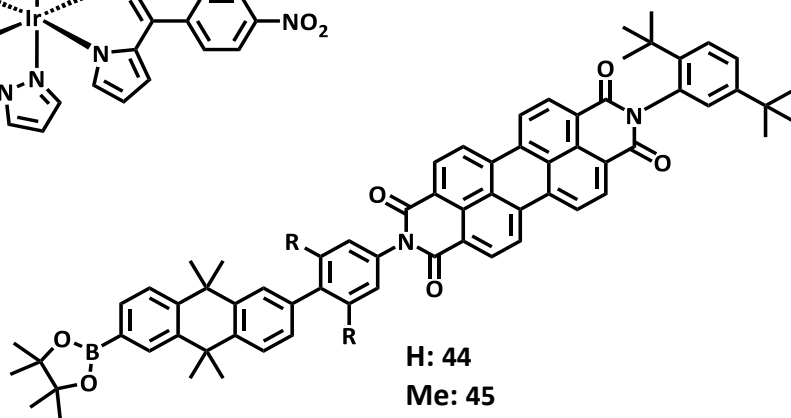
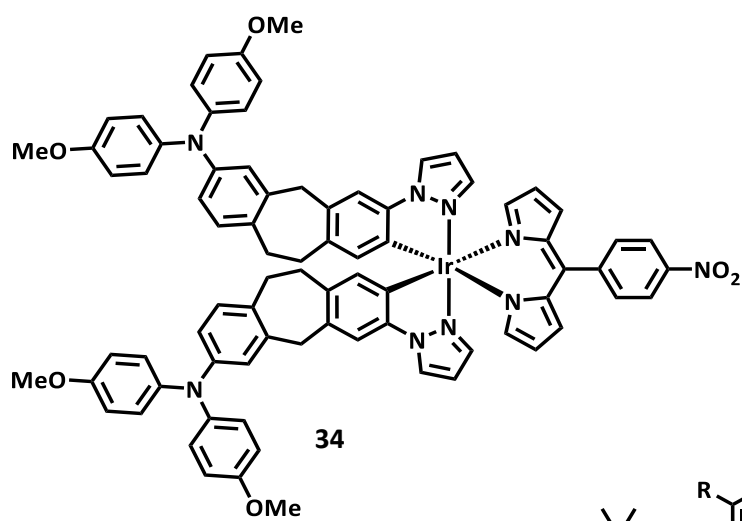
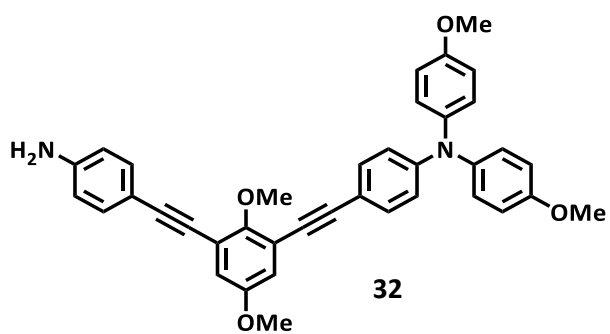
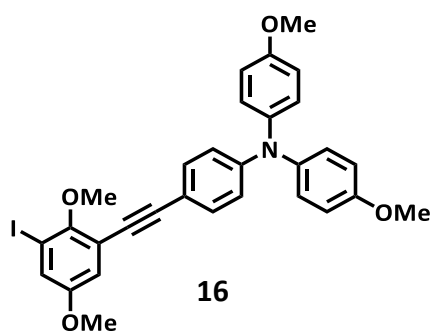


3

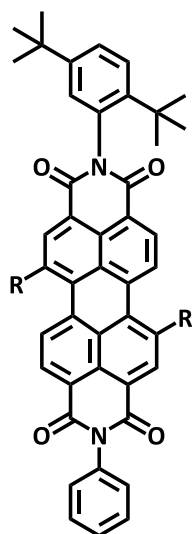


21

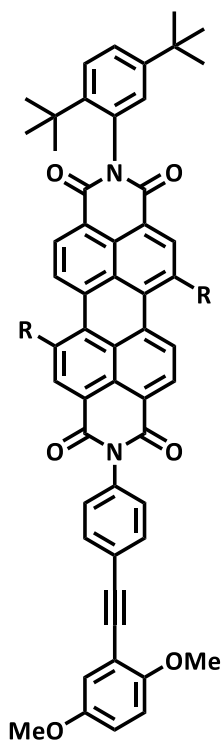
Donor-Bridge and Acceptor-Bridge Compounds



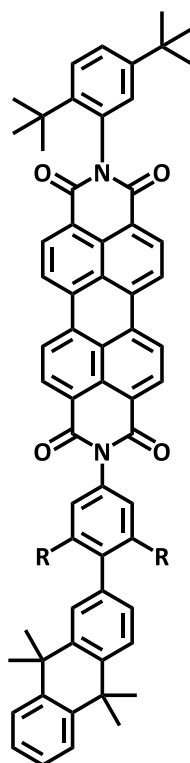
References



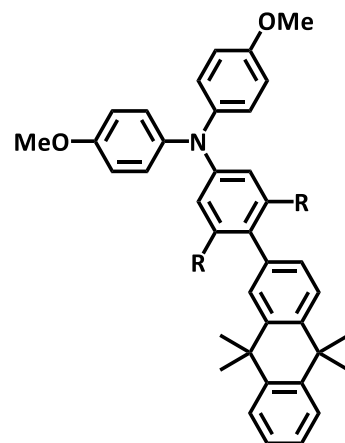
H: PDI
 Br: PDI'Br₂
 F: PDI'F₂
 CN: PDI'CN₂



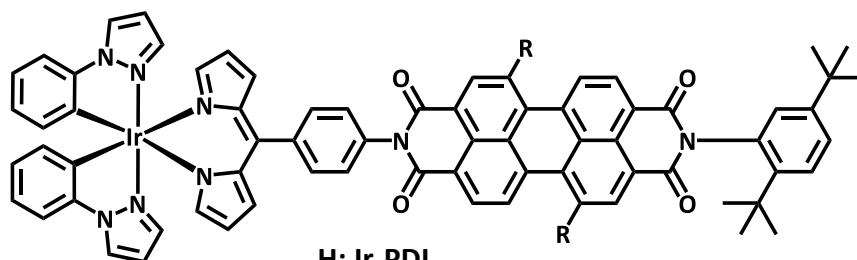
H: OMe-PDI
 Br: OMe-PDI'Br₂
 F: OMe-PDI'F₂
 CN: OMe-PDI'CN₂



H: An-PDI
 Me: An-Me₂'PDI

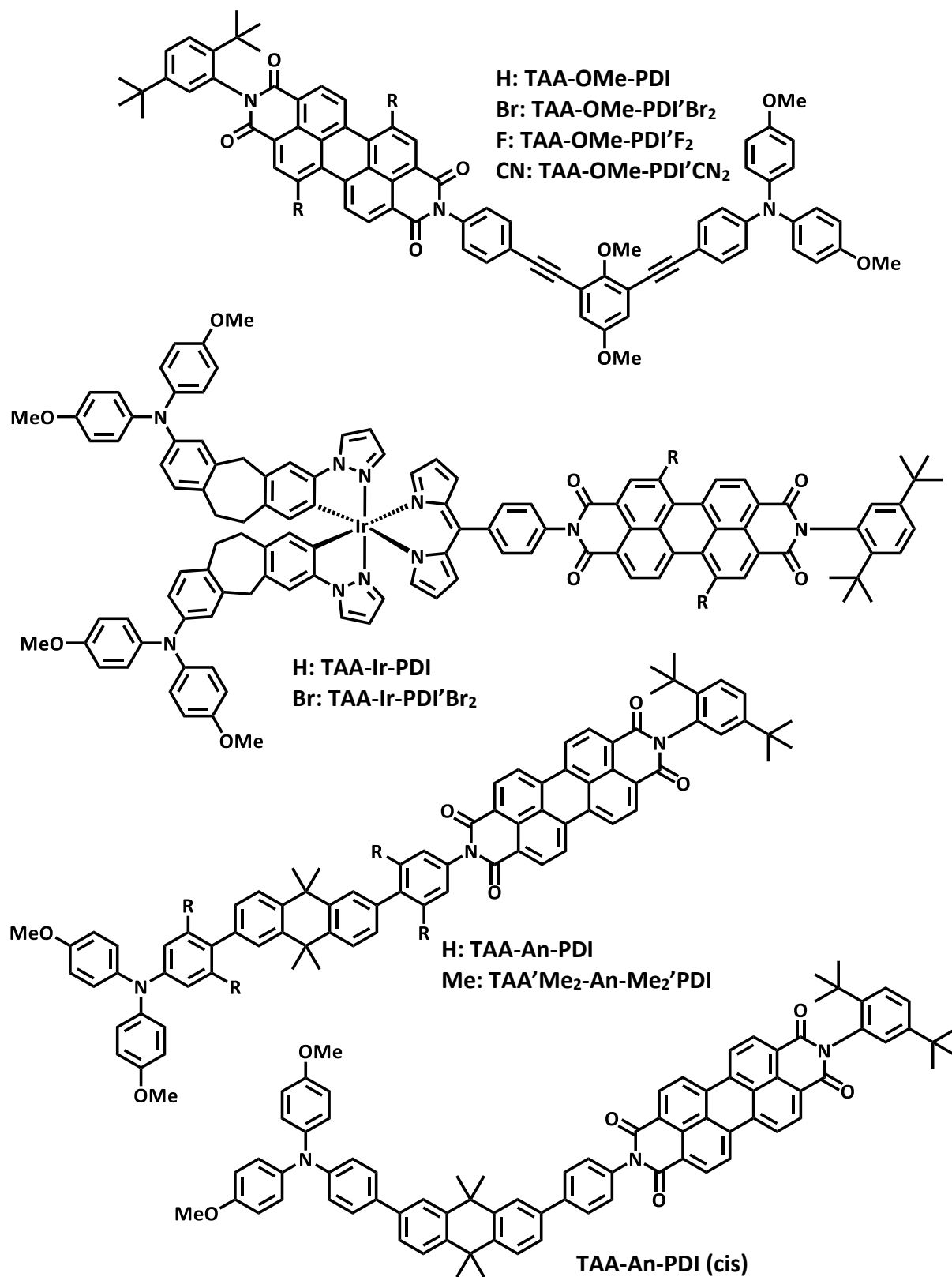


H: TAA-An
 Me: TAA'Me₂-An



H: Ir-PDI
 Br: Ir-PDI'Br₂

Dyads and Triads



9 Literatur

- [1] Bundesregierung, *Bund fördert Quantentechnologien*, Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, Berlin **2021**.
- [2] S. Filipp, P. Leibinger, *Roadmap Quantencomputing*, VDI Technologiezentrum GmbH, Berlin **2021**.
- [3] M. Kremp, *Bundesregierung stellt zwei Milliarden Euro für Quantencomputer bereit*, Der Spiegel, Hamburg **2021**.
- [4] R. Emmerich, *Innovationen für das Quantencomputing*, Julius-Maximilians Universität, Würzburg **2021**.
- [5] T. Takui, L. Berliner, G. Hanson, *Electron spin resonance (ESR) based quantum computing, Vol. 31*, Springer, **2016**.
- [6] F. Jazaeri, A. Beckers, A. Tajalli, J.-M. Sallese, *A review on quantum computing: From qubits to front-end electronics and cryogenic MOSFET physics in 2019 MIXDES-26th International Conference "Mixed Design of Integrated Circuits and Systems"*, IEEE **2019**, 15-25.
- [7] M. R. Wasielewski, M. D. Forbes, N. L. Frank, K. Kowalski, G. D. Scholes, J. Yuen-Zhou, M. A. Baldo, D. E. Freedman, R. H. Goldsmith, T. Goodson, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 490-504.
- [8] B. Rost, B. Jones, M. Vyushkova, A. Ali, C. Cullip, A. Vyushkov, J. Nabrzyski, *Noisy simulation of quantum beats in radical pairs on a quantum computer*, Preprint **2020**, Preprint at <https://arxiv.org/abs/2001.00794>
- [9] M. Atzori, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11339-11352.
- [10] B. M. Terhal, *Nat. Phys.* **2018**, *14*, 530-531.
- [11] J. N. Nelson, J. Zhang, J. Zhou, B. K. Rugg, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 014503.
- [12] M. S. Fataftah, D. E. Freedman, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13773-13781.
- [13] D. P. DiVincenzo, D. Loss, *Superlattices Microstruct.* **1998**, *23*, 419-432.
- [14] J. N. Nelson, M. D. Krzyaniak, N. E. Horwitz, B. K. Rugg, B. T. Phelan, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 2241-2252.
- [15] J. N. Nelson, J. Zhang, J. Zhou, B. K. Rugg, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 9392-9402.
- [16] Y. Wu, J. Zhou, J. N. Nelson, R. M. Young, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13011-13021.
- [17] B. K. Rugg, M. D. Krzyaniak, B. T. Phelan, M. A. Ratner, R. M. Young, M. R. Wasielewski, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 981-986.
- [18] S. Nakazawa, S. Nishida, T. Ise, T. Yoshino, N. Mori, R. D. Rahimi, K. Sato, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kaitgawa, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, T. Takui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9860-9864.
- [19] P. Ball, *Nature* **2011**, *474*, 272-274.
- [20] I. Kominis, *Phys. Rev. Res.* **2020**, *2*, 023206.
- [21] P. J. Hore, H. Mouritsen, *Ann. Rev. Biophys.* **2016**, *45*, 299-344.
- [22] Y. Zhang, G. P. Berman, S. Kais, *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115*, 1327-1341.
- [23] H. Hayashi, *J. Chin. Chem. Soc.* **2002**, *49*, 137-160.
- [24] J. Woodward, T. Foster, A. Jones, A. Salaoru, N. Scrutton, *Biochem. Soc. Trans.* **2009**, *37*, 358-362.
- [25] K. L. Ivanov, A. Wagenpfahl, C. Deibel, J. Matysik, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 1427-1445.
- [26] B. Brocklehurst, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 301-311.
- [27] I. K. Kominis, *Mod. Phys. Lett. B* **2015**, *29*, 1530013.
- [28] U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 51-147.
- [29] G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4552-4554.
- [30] R. Kaptein, L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *4*, 214-216.
- [31] H. Hayashi, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 322-328.

- [32] B. Brocklehurst, K. A. McLauchlan, *Int. J. Radiat. Biol.* **1996**, *69*, 3-24.
- [33] A. M. Lewis, D. E. Manolopoulos, P. Hore, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 044111.
- [34] E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5577-5584.
- [35] J. Woodward, *Prog. Reac. Kinet.* **2002**, *27*, 165-207.
- [36] J. H. Klein, D. Schmidt, U. E. Steiner, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11011-11021.
- [37] U. E. Steiner, J. Schäfer, N. N. Lukzen, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11701-11708.
- [38] K. A. McLauchlan, U. Steiner, *Mol. Phys.* **1991**, *73*, 241-263.
- [39] S. Riese, L. Mungenast, A. Schmiedel, M. Holzapfel, N. N. Lukzen, U. E. Steiner, C. Lambert, *Mol. Phys.* **2018**, 1-13.
- [40] M. T. Rawls, G. Kollmannsberger, C. M. Elliott, U. E. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3485-3496.
- [41] J. Q. Wu, D. Baumann, U. E. Steiner, *Mol. Phys.* **1995**, *84*, 981-994.
- [42] O. Efimova, P. Hore, *Biophys. J.* **2008**, *94*, 1565-1574.
- [43] A. R. O'Dea, A. F. Curtis, N. J. Green, C. R. Timmel, P. Hore, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 869-873.
- [44] C. R. Timmel, K. B. Henbest, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2004**, *362*, 2573-2589.
- [45] N. N. Lukzen, J. H. Klein, C. Lambert, U. E. Steiner, *Z. Phys. Chem.* **2017**, *231*, 197.
- [46] A. Weller, H. Staerk, R. Treichel, *Faraday Discuss.* **1984**, *78*, 271-278.
- [47] F. J. Adrian, *Rev. Chem. Intermed.* **1979**, *3*, 3-43.
- [48] J. W. Verhoeven, *J. Photochem. Photophys. C* **2006**, *7*, 40-60.
- [49] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, CRC press, **2006**.
- [50] A. S. Lukas, P. J. Bushard, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3921-3930.
- [51] T. Miura, A. M. Scott, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20370-20379.
- [52] I. Zhukov, N. Fishman, A. Kiryutin, N. Lukzen, M. Panov, U. Steiner, H.-M. Vieth, J. Schäfer, C. Lambert, A. Yurkovskaya, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 014203.
- [53] M. D. Forbes, S. R. Ruberu, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13223-13233.
- [54] E. A. Weiss, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3639-3647.
- [55] A. M. Scott, A. Butler Ricks, M. T. Colvin, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2904-2908.
- [56] T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner, E. Vauthey, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10826-10939.
- [57] N. R. Kestner, J. Logan, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2148-2166.
- [58] M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 715-726.
- [59] M. Bixon, J. Jortner, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 467-481.
- [60] T. Miura, D. Fujiwara, K. Akiyama, T. Horikoshi, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, T. Ikoma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 661-665.
- [61] M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051-5066.
- [62] J. W. Verhoeven, H. J. van Ramesdonk, M. M. Groeneveld, A. C. Benniston, A. Harriman, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2251-2260.
- [63] K. Maeda, K. B. Henbest, F. Cintolesi, I. Kuprov, C. T. Rodgers, P. A. Liddell, D. Gust, C. R. Timmel, P. J. Hore, *Nature* **2008**, *453*, 387-390.
- [64] S. Suzuki, R. Sugimura, M. Kozaki, K. Keyaki, K. Nozaki, N. Ikeda, K. Akiyama, K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10374-10375.
- [65] E. A. Weiss, M. J. Tauber, R. F. Kelley, M. J. Ahrens, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11842-11850.
- [66] E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 147-155.
- [67] A. Weller, in *Z. Phys. Chem., Vol. 133*, **1982**, p. 93.
- [68] J. H. Klein, *Electron Transfer and Spin Chemistry in Iridium-Dipyrrin Dyads and Triads*, Dissertation, Julius-Maximilians Universität (Würzburg), **2015**.
- [69] S. Riese, *Photophysics and Spin Chemistry of Donor-Acceptor substituted Dipyrrinato-Metal-Complexes*, Dissertation, Julius-Maximilians Universität (Würzburg), **2019**.

- [70] J. Schäfer, *Synthesis and Photophysical Investigation of Donor-Acceptor-Substituted meta- and para-Benzene Derivatives*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität (Würzburg), **2017**.
- [71] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962-1052.
- [72] S. V. Bhosale, C. H. Jani, S. J. Langford, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331-342.
- [73] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268-284.
- [74] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641-4645.
- [75] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* **1988**, *44*, 1189-1193.
- [76] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386-2407.
- [77] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.
- [78] J. Kelber, H. Bock, O. Thiebaut, E. Grelet, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**.
- [79] N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225-4237.
- [80] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933-7939.
- [81] W. E. Ford, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6373-6380.
- [82] W. Ford, H. Hiratsuka, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6692-6696.
- [83] J. E. Rogers, L. A. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3854-3861.
- [84] S. Guo, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3933-3943.
- [85] G. Andric, J. F. Boas, A. M. Bond, G. D. Fallon, K. P. Ghiggino, C. F. Hogan, J. A. Hutchison, M. A.-P. Lee, S. J. Langford, J. R. Pilbrow, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1011-1019.
- [86] A. Nowak-Król, F. Würthner, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1272-1318.
- [87] R. Schmidt, M. M. Ling, J. H. Oh, M. Winkler, M. Könemann, Z. Bao, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692-3695.
- [88] J. Salbeck, H. Kunkely, H. Langhals, W. Saalfrank, J. Daub, *Chimia* **1989**, 6-9.
- [89] A. S. Lukas, Y. Zhao, S. E. Miller, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1299-1306.
- [90] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245-2253.
- [91] Y. Li, Y. Li, J. Li, C. Li, X. Liu, M. Yuan, H. Liu, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8378-8385.
- [92] M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684-2686.
- [93] V. A. Sannikova, M. P. Davydova, P. S. Sherin, S. V. Babenko, V. V. Korolev, A. A. Stepanov, P. V. Nikul'shin, E. V. Kalneus, S. F. Vasilevsky, E. Benassi, A. R. Melnikov, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 505-516.
- [94] E. V. Kalneus, D. V. Stass, K. L. Ivanov, Y. N. Molin, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1751-1763.
- [95] V. I. Borovkov, I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva, S. V. Blinkova, D. A. Ovchinnikov, L. Y. Gurskaya, V. D. Shteingarts, V. A. Bagryansky, Y. N. Molin, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8443-8451.
- [96] O. Anisimov, V. Grigoryants, S. Kiyarov, K. Salikhov, S. A. Sukhenko, Y. N. Molin, *Theor. Exp. Chem.* **1983**, *18*, 256-261.
- [97] P. Osswald, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14319-14326.
- [98] H.-Y. Tsai, C.-W. Chang, K.-Y. Chen, *Molecules* **2014**, *19*, 327-341.
- [99] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 1-17.
- [100] A. Keerthi, S. Valiyaveetil, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4603-4614.
- [101] S. Sengupta, R. K. Dubey, R. W. M. Hoek, S. P. P. van Eeden, D. D. Gunbaş, F. C. Grozema, E. J. R. Sudhölter, W. F. Jager, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6655-6662.
- [102] P. Rajasingh, R. Cohen, E. Shirman, L. J. W. Shimon, B. Rybtchinski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5973-5979.
- [103] M. E. Ozser, *Mat. Today Commun.* **2021**, *27*, 102446.
- [104] E. Hussain, H. Zhou, N. Yang, S. A. Shahzad, C. Yu, *Dyes and Pigments* **2017**, *147*, 211-224.
- [105] M. V. Ivanov, S. H. Wadumethrige, D. Wang, R. Rathore, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15639-15643.
- [106] J. Schäfer, M. Holzapfel, A. Schmiedel, U. E. Steiner, C. Lambert, *PCCP* **2018**, *20*, 27093-27104.

- [107] H. Marciniak, N. Auerhammer, S. Ricker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 3426-3432.
- [108] J. Schäfer, M. Holzapfel, B. Mladenova, D. Kattinig, I. Krummenacher, H. Braunschweig, G. Grampp, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6200-6209.
- [109] P. W. Rabideau, J. L. Mooney, K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8130-8134.
- [110] N. Gorczak, N. Renaud, S. Tarkuç, A. J. Houtepen, R. Eelkema, L. D. Siebbeles, F. C. Grozema, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4196-4206.
- [111] G. C. Solomon, D. Q. Andrews, T. Hansen, R. H. Goldsmith, M. R. Wasielewski, R. P. Van Duyne, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 054701.
- [112] Y. Tsuji, A. Staykov, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5955-5965.
- [113] H. C. Schmidt, M. Spulber, M. Neuburger, C. G. Palivan, M. Meuwly, O. S. Wenger, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 595-602.
- [114] J. H. Klein, T. L. Sunderland, C. Kaufmann, M. Holzapfel, A. Schmiedel, C. Lambert, *PCCP* **2013**, *15*, 16024-16030.
- [115] E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2661-2670.
- [116] A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723-8732.
- [117] J. Griffith, L. Orgel, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 381-393.
- [118] M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 767-768.
- [119] C. Bronner, M. Veiga, A. Guenet, L. De Cola, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, S. A. Baudron, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4041-4050.
- [120] E. Baranoff, H. J. Bolink, E. C. Constable, M. Delgado, D. Häussinger, C. E. Housecroft, M. K. Nazeeruddin, M. Neuburger, E. Ortí, G. E. Schneider, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1073-1087.
- [121] P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591-616.
- [122] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377-7387.
- [123] Y. You, W. Nam, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7061-7084.
- [124] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970-7977.
- [125] K. Hanson, A. Tamayo, V. V. Diev, M. T. Whited, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6077-6084.
- [126] P. Gilch, F. Pöllinger-Dammer, C. Musewald, M. E. Michel-Beyerle, U. Steiner, *Science* **1998**, *281*, 982-984.
- [127] R. Baková, M. Chergui, C. Daniel, A. Vlček, S. Zálaiš, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 975-989.
- [128] K. A. Hötzer, A. Klingert, T. Klumpp, E. Krissinel, D. Bürssner, U. E. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2207-2217.
- [129] A. Hamasaki, T. Yago, M. Wakasa, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14185-14192.
- [130] T. P. Fay, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 151102.
- [131] P. P. Levin, E. E. Batova, V. Y. Shafirovich, *Chem. Phys.* **1990**, *142*, 279-289.
- [132] T. Miura, K. Maeda, Y. Oka, T. Ikoma, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 12173-12183.
- [133] E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9510-9511.
- [134] C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434-8442.
- [135] S. Amthor, B. Noller, C. Lambert, *Chem. Phys.* **2005**, *316*, 141-152.
- [136] C. Lambert, J. Schelter, T. Fiebig, D. Mank, A. Trifonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10600-10610.
- [137] F. Zieschang, M. H. Schreck, A. Schmiedel, M. Holzapfel, J. H. Klein, C. Walter, B. Engels, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27698-27714.
- [138] A. Nowak-Król, K. Shoyama, M. Stolte, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13763-13772.
- [139] H. Langhals, A. Obermeier, Y. Floredo, A. Zanelli, L. Flamigni, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12733-12744.
- [140] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309-1343.
- [141] Y. Nagao, *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31*, 43-49.

- [142] J. E. A. Webb, K. Chen, S. K. K. Prasad, J. P. Wojciechowski, A. Falber, P. Thordarson, J. M. Hodgkiss, *PCCP* **2016**, *18*, 1712-1719.
- [143] C. Xue, R. Sun, R. Annab, D. Abadi, S. Jin, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 853-856.
- [144] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, *1980*, 627-630.
- [145] A. Issac, R. Hildner, C. Hippus, F. Würthner, J. r. Köhler, *ACS nano* **2014**, *8*, 1708-1717.
- [146] A. P. Demchenko, *Methods Appl. Fluoresc.* **2020**, *8*, 022001.
- [147] C. Lambert, G. Nöll, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2129-2135.
- [148] H. B. Goodbrand, N.-X. Hu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670-674.
- [149] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 2927-2934.
- [150] S. Prathapan, S. I. Yang, J. Seth, M. A. Miller, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8237-8248.
- [151] H. Langhals, F. Leonhard, *Vol. 0657436A2*, Ciba-Geigy A.-G., **1995**.
- [152] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 529-535.
- [153] Y. Li, C. Wang, C. Li, S. Di Motta, F. Negri, Z. Wang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5278-5281.
- [154] C. Lambert, R. Wagener, J. Klein, G. Grelaud, M. Moos, A. Schmiedel, M. Holzapfel, T. Bruhn, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11350-11353.
- [155] L. Hammarström, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 840-850.
- [156] M. Holzapfel, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1227-1243.
- [157] Y. Wei, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7478-7479.
- [158] B. Geiß, C. Lambert, *Chem. Commun.* **2009**, 1670-1672.
- [159] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
- [160] C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2182-2193.
- [161] N. Malatesti, R. Hudson, K. Smith, H. Savoie, K. Rix, K. Welham, R. W. Boyle, *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 746-749.
- [162] M. T. Ashby, G. N. Govindan, A. K. Grafton, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3803-3804.
- [163] S. M. Mostafanejad, J. B. Bodapati, S. Özkar, H. Icil, *Opt. Mater.* **2018**, *82*, 30-38.
- [164] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 450-465.
- [165] J. Föllner, D. H. Friese, S. Riese, J. M. Kaminski, S. Metz, D. Schmidt, F. Würthner, C. Lambert, C. M. Marian, *PCCP* **2020**, *22*, 3217-3233.
- [166] D. Inan, R. K. Dubey, N. Westerveld, J. Bleeker, W. F. Jager, F. C. Grozema, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4633-4644.
- [167] X.-y. Wua, M. Jin, J.-c. Xie, D.-c. Wan, J. P. Malval, *Chin. J. Polym. Sci.* **2016**, *34*, 1456-1468.
- [168] N. Yin, L. Wang, Y. Lin, J. Yi, L. Yan, J. Dou, H.-B. Yang, X. Zhao, C.-Q. Ma, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1788-1797.
- [169] S. Namuangruk, R. Fukuda, M. Ehara, J. Meeprasert, T. Khanasa, S. Morada, T. Kaewin, S. Jungsuttiwong, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25653-25663.
- [170] N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, L. Wang, K. Robeyns, W. Qin, X. Tang, D. Beljonne, C. Tonnele, J. M. Paredes, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9621-9631.
- [171] J. M. Kauffman, P. T. Litak, J. A. Novinski, C. J. Kelley, A. Ghiorghis, Y. Qin, *J. Fluoresc.* **1995**, *5*, 295-305.
- [172] J. Kong, W. Zhang, G. Li, D. Huo, Y. Guo, X. Niu, Y. Wan, B. Tang, A. Xia, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 10329-10339.
- [173] X. Yang, X. Xu, H.-F. Ji, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7196-7202.
- [174] C. A. Fuller, C. E. Finlayson, *PCCP* **2017**, *19*, 31781-31787.
- [175] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1535.
- [176] S. Takahashi, K. Nozaki, M. Kozaki, S. Suzuki, K. Keyaki, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2533-2542.
- [177] E. Pomarico, M. Silatani, F. Messina, O. Braem, A. Cannizzo, E. Barranoff, J. H. Klein, C. Lambert, M. Chergui, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16459-16469.
- [178] M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7988-7996.
- [179] A. C. B. Rodrigues, J. S. S. de Melo, *Top. Curr. Chem.* **2021**, *379*, 1-38.

- [180] A. Ogunsipe, *J. Solution Chem.* **2018**, *47*, 203-219.
- [181] D. Veldman, S. M. A. Chopin, S. C. J. Meskers, M. M. Groeneveld, R. M. Williams, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5846-5857.
- [182] D. Veldman, S. M. Chopin, S. C. Meskers, R. A. Janssen, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8617-8632.
- [183] R. D. Costa, F. J. Céspedes-Guirao, H. J. Bolink, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, E. Orti, J. Gierschner, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19292-19297.
- [184] K. Nagarajan, A. R. Mallia, V. S. Reddy, M. Hariharan, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8443-8450.
- [185] H.-X. Gong, Z. Cao, M.-H. Li, S.-H. Liao, M.-J. Lin, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2296-2302.
- [186] Z. Yu, Y. Wu, Q. Peng, C. Sun, J. Chen, J. Yao, H. Fu, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4717-4722.
- [187] I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen, R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2004**, *1657*, 82-104.
- [188] P. Müller, K. Brettel, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 632-636.
- [189] G. A. Crosby, J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7262-7270.
- [190] I. Carmichael, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 1-250.
- [191] T. Kircher, H. G. Löhmannsröben, *PCCP* **1999**, *1*, 3987-3992.
- [192] E. O. Danilov, A. A. Rachford, S. Goeb, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5763-5768.
- [193] A. Prodi, C. Chiorboli, F. Scandola, E. Iengo, E. Alessio, R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1454-1462.
- [194] M. Ghirelli, C. Chiorboli, C.-C. You, F. Würthner, F. Scandola, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3376-3385.
- [195] B. R. Nielsen, K. Jørgensen, L. H. Skibsted, *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *112*, 127-133.
- [196] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190-7202.
- [197] W. Binder, M. Einzmann, M. Knapp, G. Koehler, *Monatsh. Chem.* **2004**, *135*, 13-21.
- [198] M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.* **1993**, *57*, 1-37.
- [199] Z. Wang, A. Toffoletti, Y. Hou, J. Zhao, A. Barbon, B. Dick, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2829-2840.
- [200] A. A. Rachford, S. Goeb, F. N. Castellano, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2766-2767.
- [201] C. Hippus, I. H. van Stokkum, E. Zangrando, R. M. Williams, F. Würthner, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13988-13996.
- [202] P. Ganesan, J. Baggerman, H. Zhang, E. J. R. Sudhölter, H. Zuilhof, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6151-6156.
- [203] G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, T. Galili, H. Levanon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9715-9722.
- [204] MATLAB, version 9.7.0.1190202 (R2019b), The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, **2019**.
- [205] OriginLab, *OriginPro ver. 2016*, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2016**.
- [206] D. Mims, A. Schmiedel, M. Holzapfel, N. N. Lukzen, C. Lambert, U. E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 244308.
- [207] E. W. Knapp, K. Schulten, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1878-1883.
- [208] K. Schulten, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1312-1316.
- [209] K. Schulten, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3292-3297.
- [210] L. Yong, J. Harbridge, R. W. Quine, G. A. Rinard, S. S. Eaton, G. R. Eaton, C. Mailer, E. Barth, H. J. Halpern, *J. Magn. Reson.* **2001**, *152*, 156-161.
- [211] F. Würthner, P. Osswald, R. Schmidt, T. E. Kaiser, H. Mansikkamäki, M. Könemann, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3765-3768.
- [212] M. Queste, C. Cadiou, B. Pagoaga, L. Giraudet, N. Hoffmann, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2537-2545.
- [213] L. Perrin, P. Hudhomme, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5427.
- [214] V. Sivamurugan, K. Kazlauskas, S. Jursenas, A. Gruodis, J. Simokaitiene, J. Grazulevicius, S. Valiyaveetil, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1782-1789.
- [215] X. Zhan, Z. a. Tan, E. Zhou, Y. Li, R. Misra, A. Grant, B. Domercq, X.-H. Zhang, Z. An, X. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5794-5803.
- [216] C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, J. Jiang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2402-2410.

- [217] B. A. Llewellyn, A. G. Slater, G. Goretzki, T. L. Easun, X.-Z. Sun, E. S. Davies, S. P. Argent, W. Lewis, A. Beeby, M. W. George, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 85-94.
- [218] M. Franceschin, A. Alvino, G. Ortaggi, A. Bianco, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 9015-9020.
- [219] C. Brückner, Y. Zhang, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 263, 279-286.
- [220] P. E. Hartnett, C. M. Mauck, M. A. Harris, R. M. Young, Y.-L. Wu, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 749-756.
- [221] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1434-1437.
- [222] Á. J. Jiménez, M.-J. Lin, C. Burschka, J. Becker, V. Settels, B. Engels, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 608-619.
- [223] R. Schmidt, P. Osswald, M. Koenemann, F. Wuerthner, *Z. Naturforsch. B* **2009**, 64, 735-746.
- [224] M. Kubista, R. Sjöback, S. Eriksson, B. Albinsson, *Analyst* **1994**, 119, 417-419.
- [225] A. V. Fonin, A. I. Sulatskaya, I. M. Kuznetsova, K. K. Turoverov, *PloS one* **2014**, 9, e103878.
- [226] Y. Wu, Y. Zhen, Y. Ma, R. Zheng, Z. Wang, H. Fu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2499-2502.
- [227] M. Wakasa, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, *Mol. Phys.* **1994**, 83, 613-618.
- [228] S. Mishra, G. Neilson, M. Symons, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 605-606.
- [229] H. Muto, L. Kispert, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 81-86.
- [230] R. Picone, M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 4814-4819.
- [231] M. C. Symons, *Free Radical Res.* **2000**, 32, 25-29.
- [232] A. Weller, F. Nolting, H. Staerk, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 96, 24-27.
- [233] I. Morino, M. Wakasa, H. Hayashi, *Mol. Phys.* **2002**, 100, 1283-1289.
- [234] M. Wakasa, K. Nishizawa, H. Abe, G. Kido, H. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10565-10566.
- [235] M. Wakasa, K. Nishizawa, H. Abe, G. Kido, H. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9191-9197.
- [236] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [237] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- [238] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- [239] R. M. G. Roberts, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, 23, 52-54.
- [240] A. J. Grumadas, D. P. Poshkus, A. V. Kiselev, *Faraday Trans. 2* **1982**, 78, 2013-2023.
- [241] S. Tsuzuki, K. Tanabe, Y. Nagawa, H. Nakanishi, E. Osawa, *J. Mol. Struct.* **1988**, 178, 277-285.
- [242] M. Akiyama, T. Watanabe, M. Kakihana, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1752-1755.
- [243] A. d'Annibale, L. Lunazzi, A. C. Boicelli, D. Macciantelli, *Perkin Trans. 2* **1973**, 1396-1400.
- [244] A. Littlejohn, J. Smith, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1954**, 2552-2556.
- [245] A. Göller, U.-W. Grummt, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 321, 399-405.
- [246] M. Rubio, M. Merchán, E. Ortí, *Theor. Chim. Acta* **1995**, 91, 17-29.
- [247] K. Hu, A. D. Blair, E. J. Piechota, P. A. Schauer, R. N. Sampaio, F. G. L. Parlane, G. J. Meyer, C. P. Berlinguette, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 853-859.
- [248] J. Kamatani, T. Takiguchi, S. Okada, *Vol. US 2008/0007161A1*, **2008**.
- [249] B. Y. Kim, J. B. Ahn, J. S. Lee, J. S. Kang, D. H. Ahn, S. M. Chin, N. G. Park, K. H. Han, D. K. Lee, S. M. Si, *Vol. WO 2011/053035 A2*, CS Elsolar Co.,Ltd., **2011**.
- [250] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaoura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 390-391.
- [251] D. Dallinger, *Chem. unserer Zeit* **2013**, 47, 356-366.
- [252] M. G. Vivas, D. L. Silva, J. Malinge, M. Boujtita, R. Zalesny, W. Bartkowiak, H. Ågren, S. Canuto, L. De Boni, E. Ishow, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 1-11.
- [253] R. Huang, J. S. Ward, N. A. Kukhta, J. Avó, J. Gibson, T. Penfold, J. C. Lima, A. S. Batsanov, M. N. Berberan-Santos, M. R. Bryce, F. B. Dias, *J. Mat. Chem. C* **2018**, 6, 9238-9247.
- [254] R. S. Nobuyasu, J. S. Ward, J. Gibson, B. A. Laidlaw, Z. Ren, P. Data, A. S. Batsanov, T. J. Penfold, M. R. Bryce, F. B. Dias, *J. Mat. Chem. C* **2019**, 7, 6672-6684.
- [255] Y. J. Chang, T. J. Chow, *Tetrahedron* **2009**, 65, 9626-9632.
- [256] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann.* **1963**, 661, 1-37.

- [257] J. Wan, A. Ferreira, W. Xia, C. H. Chow, K. Takechi, P. V. Kamat, G. Jones II, V. I. Vullev, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *197*, 364-374.
- [258] Y.-Y. Wu, Y. Chen, G.-Z. Gou, W.-H. Mu, X.-J. Lv, M.-L. Du, W.-F. Fu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5226-5229.
- [259] F. Lahmani, E. Breheret, A. Zehnacker-Rentien, C. Amatore, A. Jutand, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *70*, 39-49.
- [260] J. Wiberg, L. Guo, K. Pettersson, D. Nilsson, T. Ljungdahl, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 155-163.
- [261] K. Maeda, T. Miura, T. Arai, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1779-1788.
- [262] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545-6551.
- [263] M. Fujitsuka, S. S. Kim, C. Lu, S. Tojo, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7275-7282.
- [264] J. T. Buck, T. Mani, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20691-20700.
- [265] O. A. Anisimov, V. L. Bizyaev, N. N. Lukzen, V. M. Grigoryants, Y. N. Molin, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 131-135.
- [266] D. Stass, B. Tadjikov, Y. N. Molin, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 511-516.
- [267] V. A. Bagryansky, V. I. Borovkov, Y. N. Molin, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 493.
- [268] Y. Sakaguchi, A. V. Astashkin, B. M. Tadjikov, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 481-488.
- [269] H. Murai, *J. Photochem. Photophys. C* **2003**, *3*, 183-201.
- [270] G. Kothe, S. Weber, E. Ohmes, M. C. Thurnauer, J. R. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7729-7734.
- [271] V. R. Gorelik, K. Maeda, H. Yashiro, H. Murai, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8011-8017.
- [272] MATLAB, *Global Optimization Toolbox: User's Guide (r2021b)*, The Mathworks, Inc., Natick, Massachusetts, **2021**.
- [273] R. Bensasson, E. Land, *Faraday Trans.* **1971**, *67*, 1904-1915.
- [274] S. Preus, *DecayFit - Fluorescence Decay Analysis Software 1.4*, FluorTools, **2014**.
- [275] N. Yordanov, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *10*, 339-350.
- [276] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55.
- [277] W. E. Benjamin, D. R. Veit, M. J. Perkins, E. Bain, K. Scharnhorst, S. McDowall, D. L. Patrick, J. D. Gilbertson, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1291-1293.
- [278] E. Vögtle, *Chem. Ztg.* **1972**, *96*, 396-403.
- [279] S. Ciampi, T. Böcking, K. A. Kilian, J. B. Harper, J. J. Gooding, *Langmuir* **2008**, *24*, 5888-5892.
- [280] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864-873.
- [281] H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16777-16782.
- [282] B. Brocklehurst, *Nature* **1969**, *221*, 921-923.

10 Anhang

10.1 Abbildungen

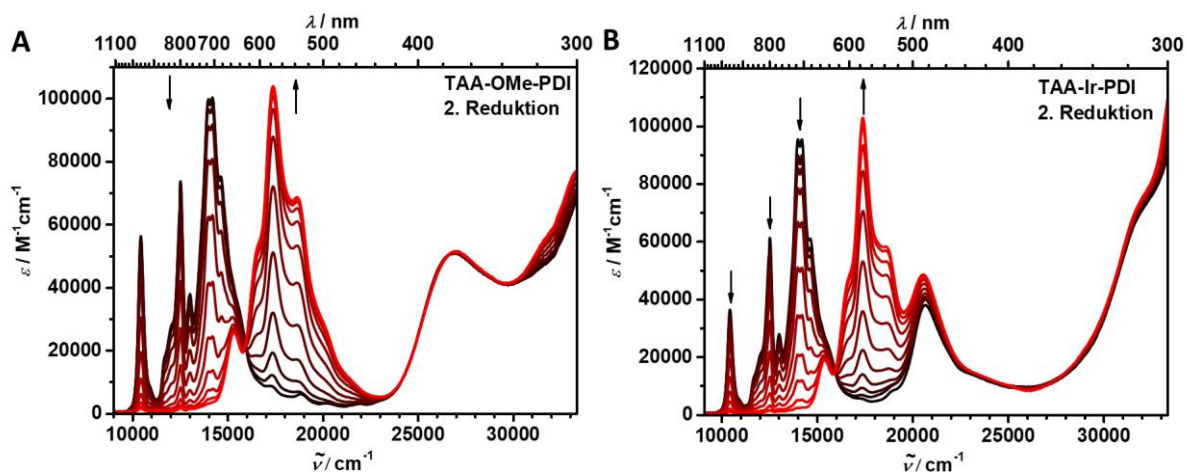


Abbildung A1: Absorptionsspektren der zweiten Reduktion des PDI in **A TAA-OMe-PDI** und **B TAA-Ir-PDI** in DCM.

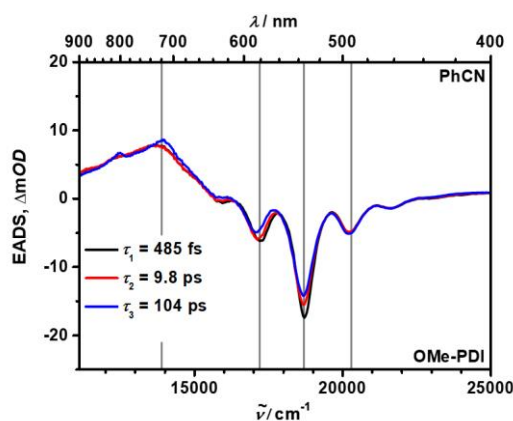


Abbildung A2: Auswertung der fs- transienten Absorptionsspektroskopie der Referenz **OMe-PDI** in PhCN: EADS mit durchgehend steigenden Lebenszeiten.

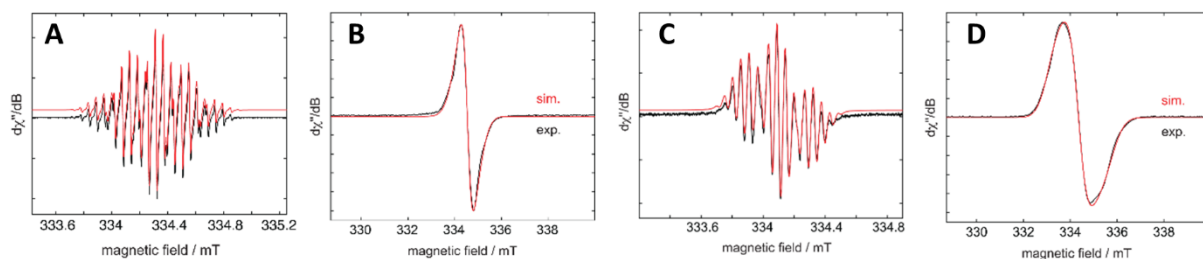


Abbildung A3: EPR-Spektren: **A PDI** in THF bei rt. **B PDI** in glasförmigem THF bei 70 K. Ermittelte Parameter: $g_{\text{iso}} = 2.0035$; $g_1 = 2.0057$, $g_2 = 2.0035$, $g_3 = 2.0015$; $2x a_N = 1.57$ MHz (0.56 G), $4x a_H = 1.57$ MHz (0.56 G), $4x a_H = 5.15$ MHz (1.84 G). **C PDI'Br₂** in THF bei rt. **D PDI'Br₂** in glasförmigem THF bei 70 K. Ermittelte Parameter: $g_{\text{iso}} = 2.0048$; $g_1 = 2.0104$, $g_2 = 2.0047$, $g_3 = 1.9987$; $2x a_N = 1.45$ MHz (0.52 G), $2x a_H = 1.50$ MHz (0.53 G), $2x a_H = 5.07$ MHz (1.81 G), $2x a_H = 1.46$ MHz (0.52 G).

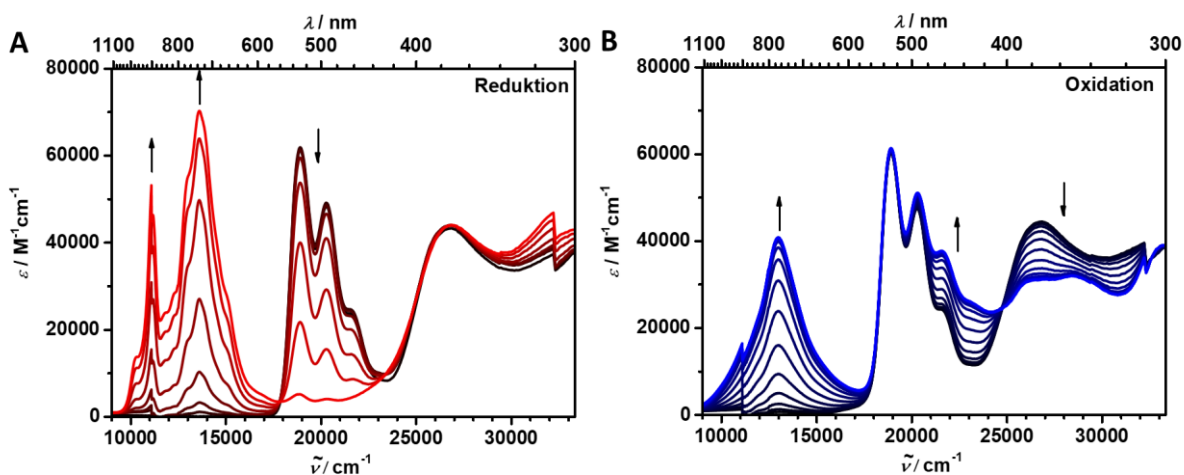


Abbildung A4: Absorptionsspektren des Radikalanion und Kation in **TAA-OMe-PDI'Br₂** erhalten durch elektrochemische Reduktion bzw. Oxidation in DCM.

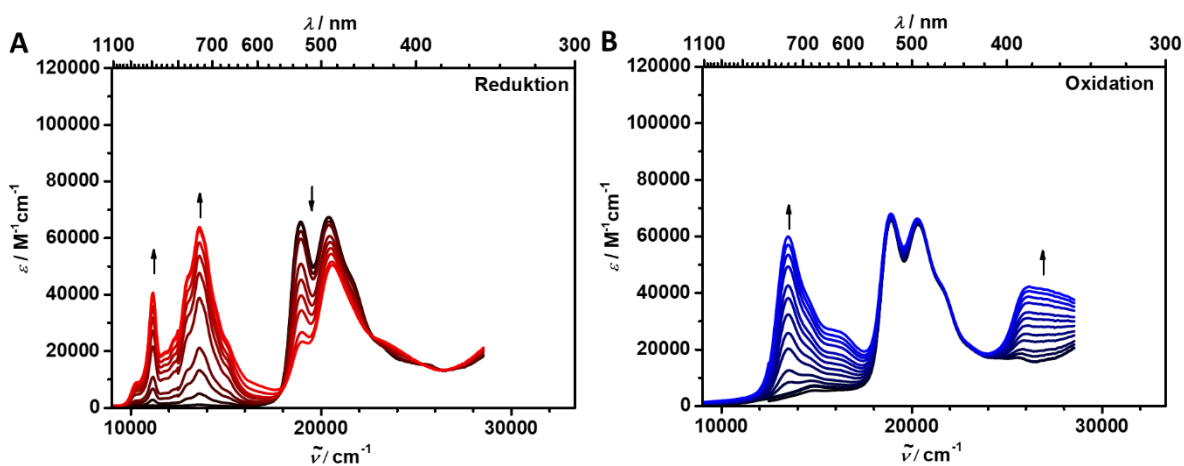


Abbildung A5: Absorptionsspektren des Radikalanion und Kation in **TAA-Ir-PDI'Br₂** erhalten durch elektrochemische Reduktion bzw. Oxidation in DCM.

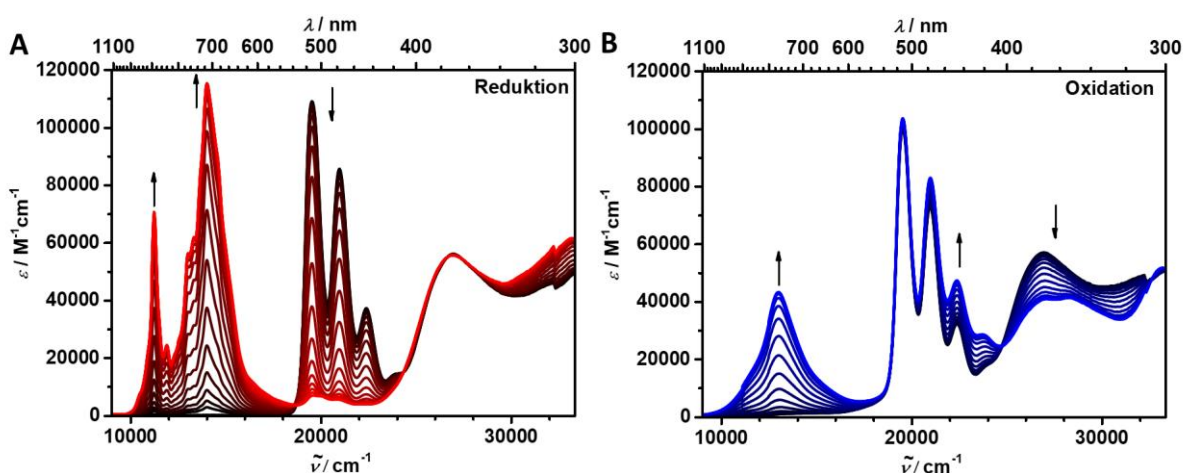


Abbildung A6: Absorptionsspektren des Radikalanion und Kation in **TAA-OMe-PDI'F₂** erhalten durch elektrochemische Reduktion bzw. Oxidation in DCM.

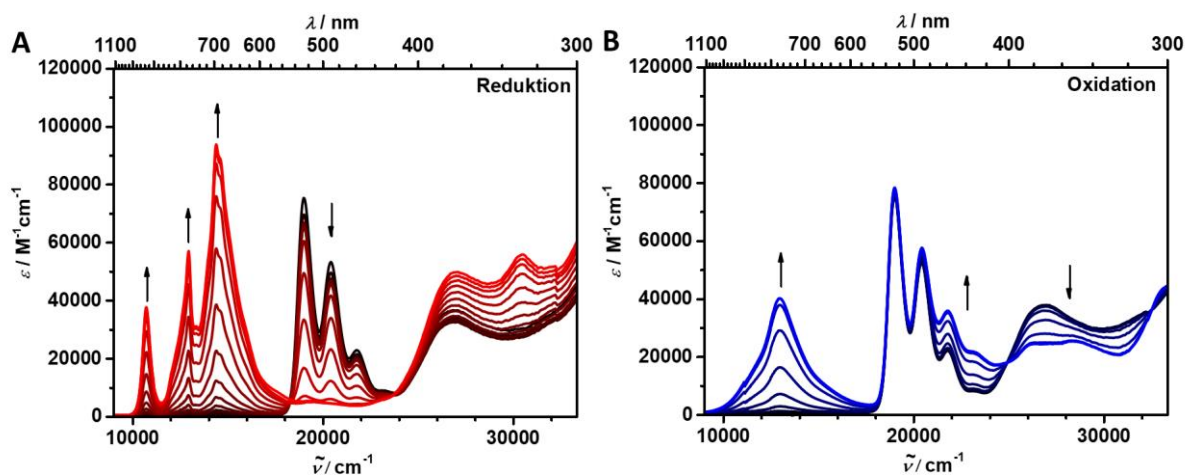


Abbildung A7: Absorptionsspektren des Radikalanion und Kation in **TAA-OMe-PDI'CN₂** erhalten durch elektrochemische Reduktion bzw. Oxidation in DCM.

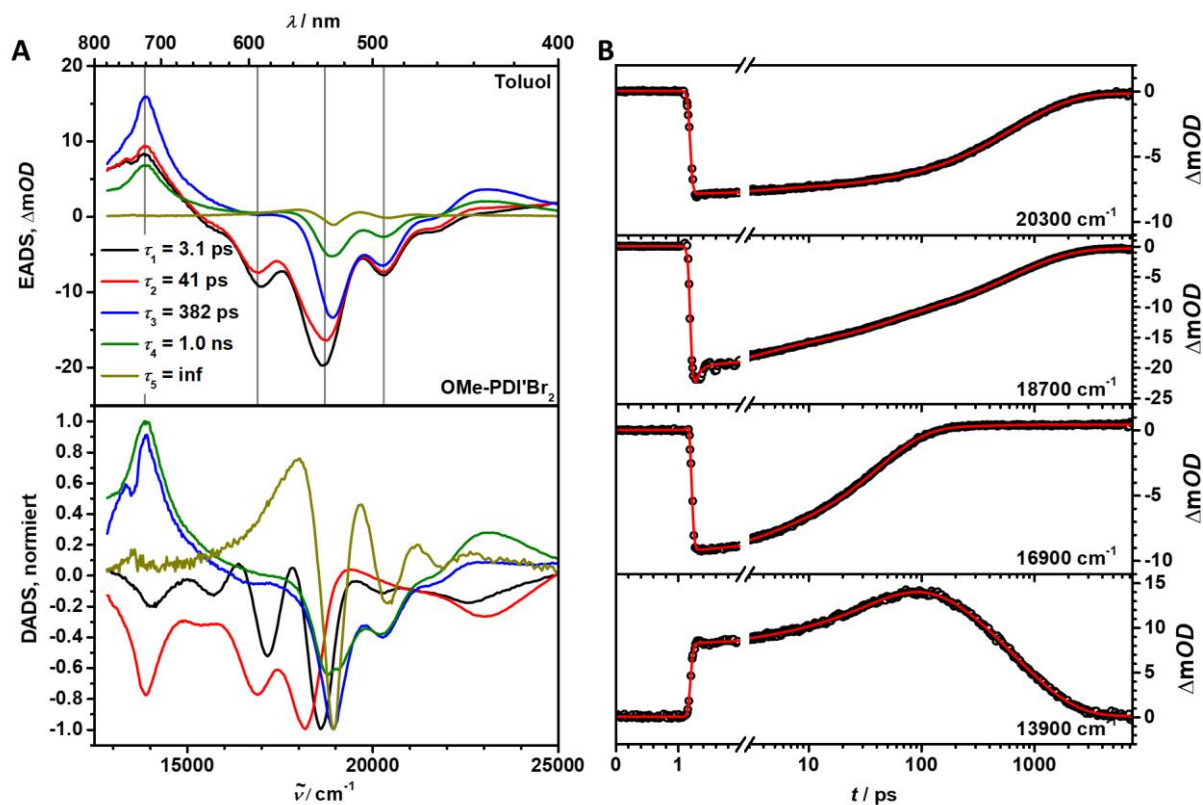


Abbildung A8: Auswertung der fs- transienten Absorptionsspektroskopie der Referenz **OMe-PDI'Br₂** in Toluol. Dargestellt sind die EADS und normierten DADS in **A** und ausgewählte kinetische Spuren in **B**. EADS drei und vier können aufgrund der intensiven ESA um 13900 cm⁻¹ und dem Fehlen einer SE dem CT-Zustand OMe^{•+}-PDI'Br₂^{•-} zugeschrieben werden. Siehe im Vergleich **PDI'Br₂** in **Abbildung A9**.

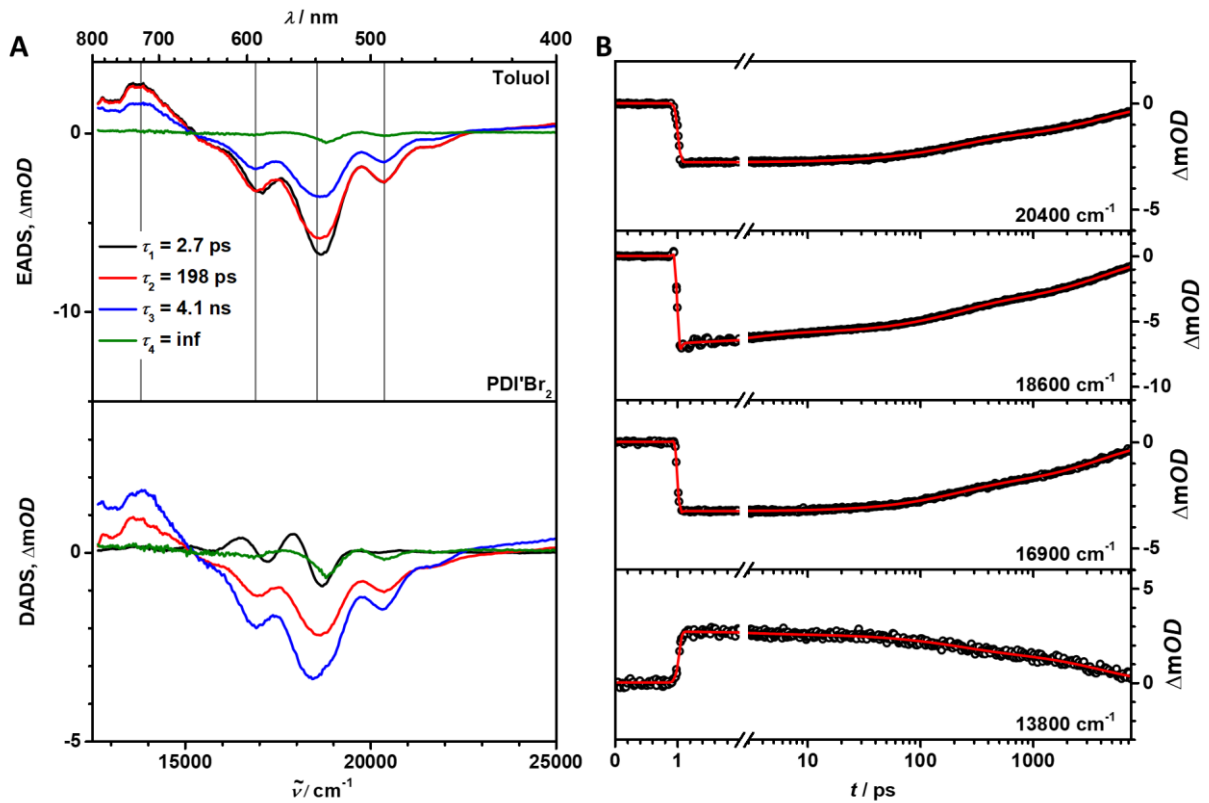


Abbildung A9: Auswertung der fs- transienten Absorptionsspektroskopie der Referenz **PDI'Br₂** in Toluol. Dargestellt sind die EADS und normierten DADS in **A** und ausgewählte kinetische Spuren in **B**. Die ersten drei EADS sind dem S_1 zuzuordnen. Ein CT-Zustand kann nicht beobachtet werden.

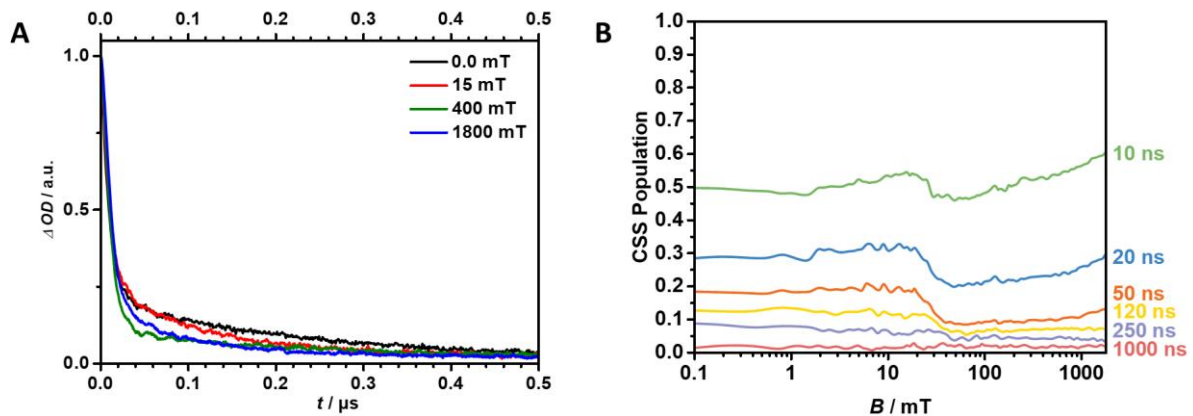


Abbildung A10: Untersuchung des MFE auf die Lebenszeit des CSS in **TAA-OMe-PDI'Br₂**/poly-THF nach Anregung bei 18800 cm^{-1} : **A** Experimentelle Abklingkurven des CSS bei $B = 0, 15, 400$ und 1800 mT, beobachtet bei 14100 cm^{-1} . **B** Experimentelle magnetfeldabhängige CSS Population zu den Zeiten $t = 10, 20, 50, 120, 250, 1000$ ns.

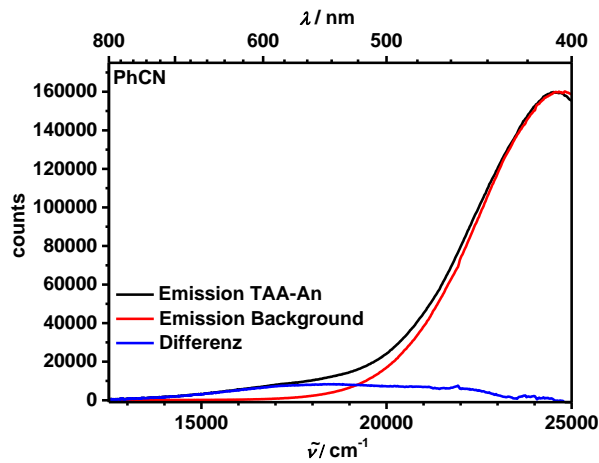


Abbildung A11: Emissionsspektrum von TAA-An in PhCN.

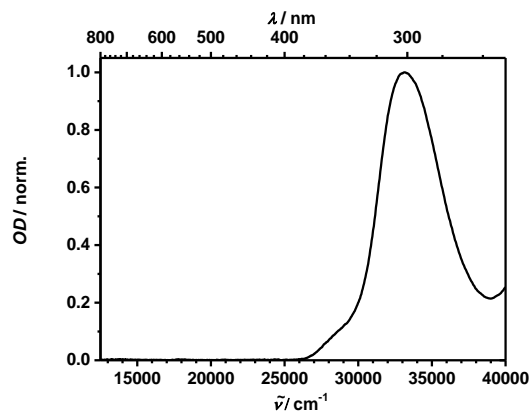


Abbildung A12: Normalisiertes Absorptionsspektrum des *N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-3,5-dimethylanilin in DCM.

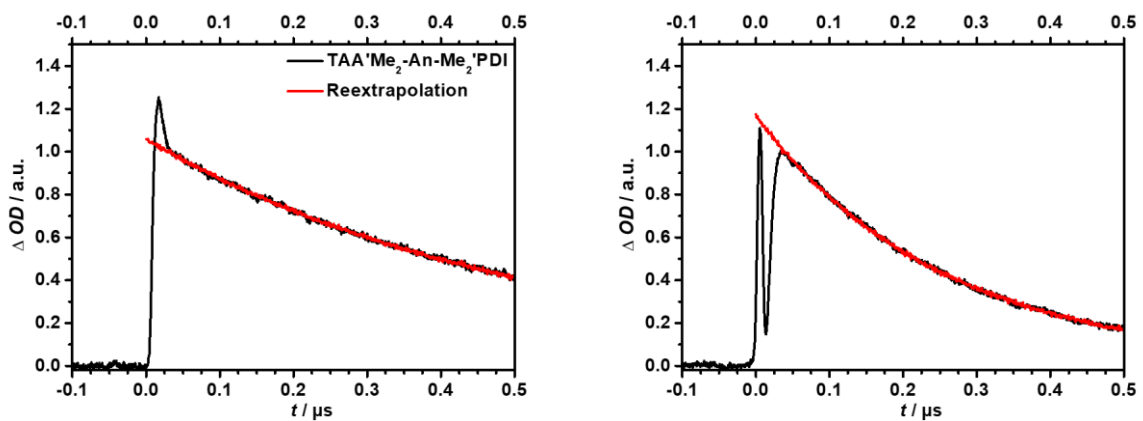


Abbildung A13: Zwei Beispiele der gemessenen Abklingkurven des CSS der Dyade TAA'Me₂-An-Me₂'PDI mit Reextrapolation.

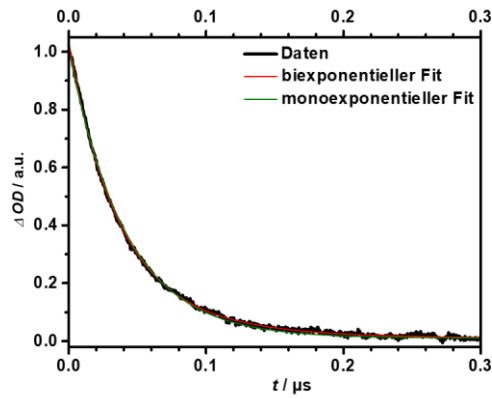


Abbildung A14: Vergleich des mono- und biexponentiellen direkten Fits des CSS in **TAA-An-PDI**/Toluol im Nullfeld.

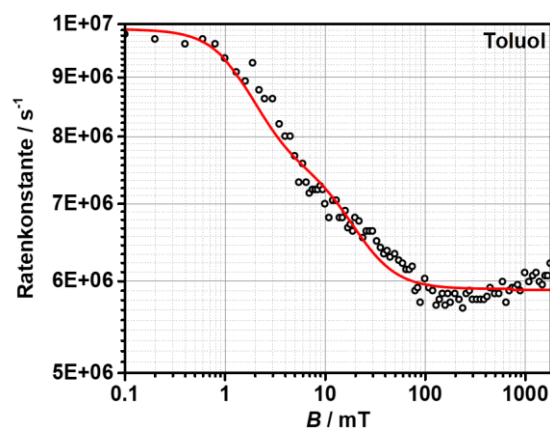


Abbildung A15: Vergleich der effektiven Ratenkonstanten mit der Spinevolutionsrate $k_{ST_0} + 2k_{\pm}$ für **TAA'Me₂-An-Me₂'PDI** in Toluol.

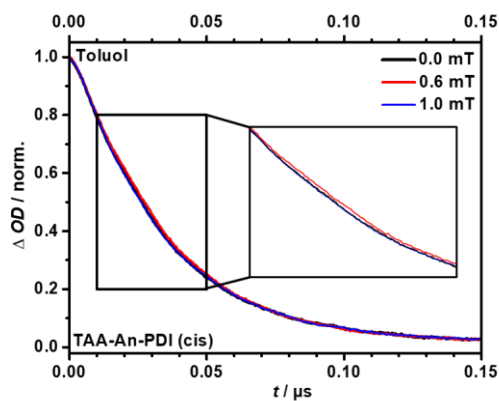


Abbildung A16: CSS-Abklingkurven der Dyade **TAA-An-PDI (cis)** in Tol bei $B = 0, 0.6$ und 1.0 mT aufgenommen bei 14100 cm^{-1} .

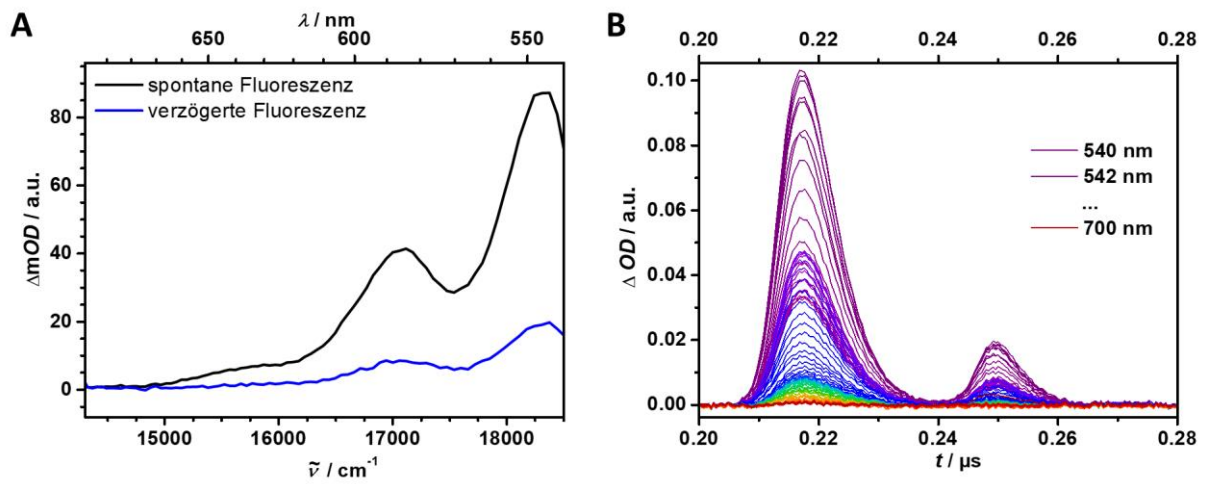


Abbildung A17: Vergleich der spontanen und verzögerten Fluoreszenz: **A** Vergleich des spektralen und **B** des zeitlichen Verlaufs.

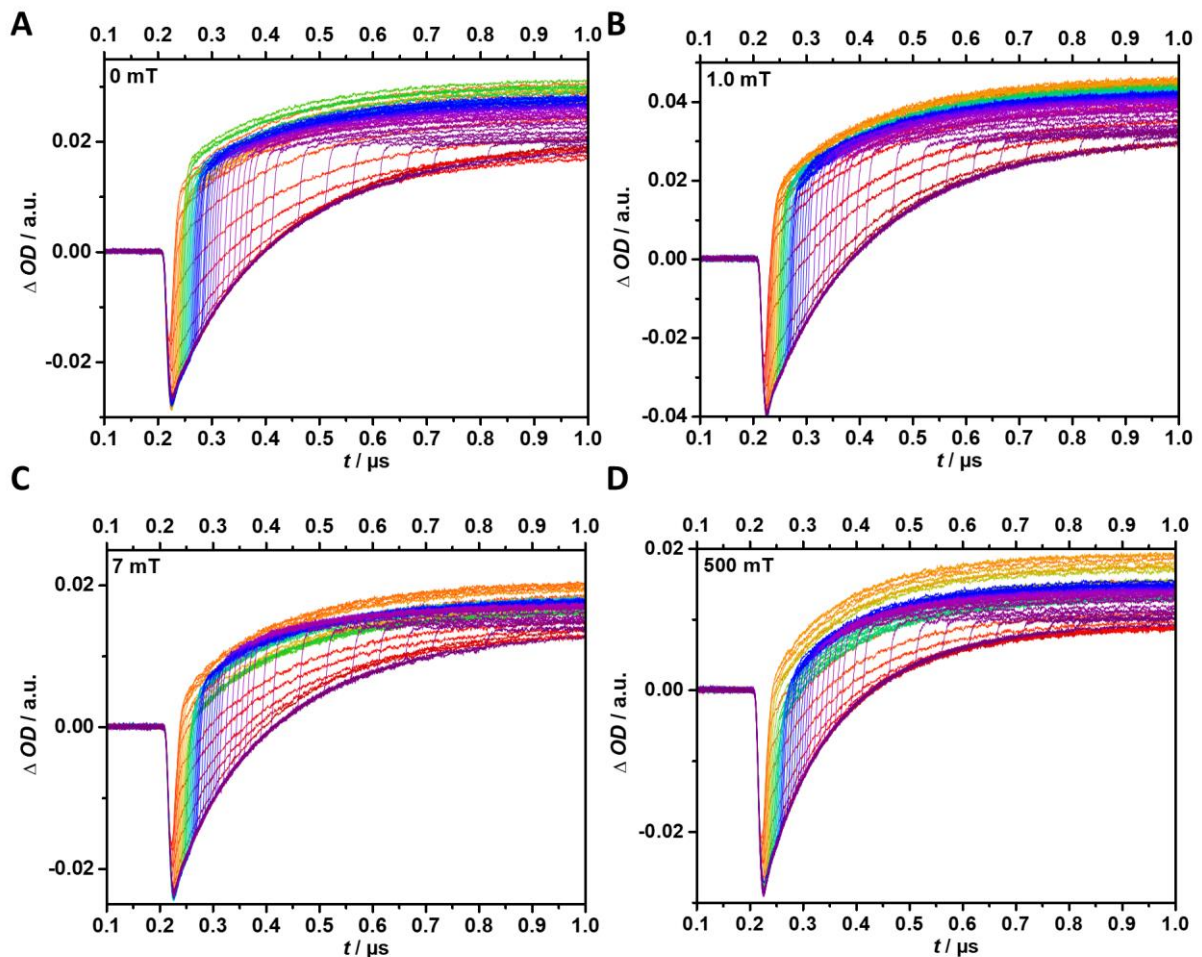


Abbildung A18: Δt -Abhängige pump-push 3PDI -Anklingkurven der Verbindung **TAA-An-PDI** in Anisol bei **A** 0 mT, **B** 1.0 mT, **C** 7.0 mT und **D** 500 mT.

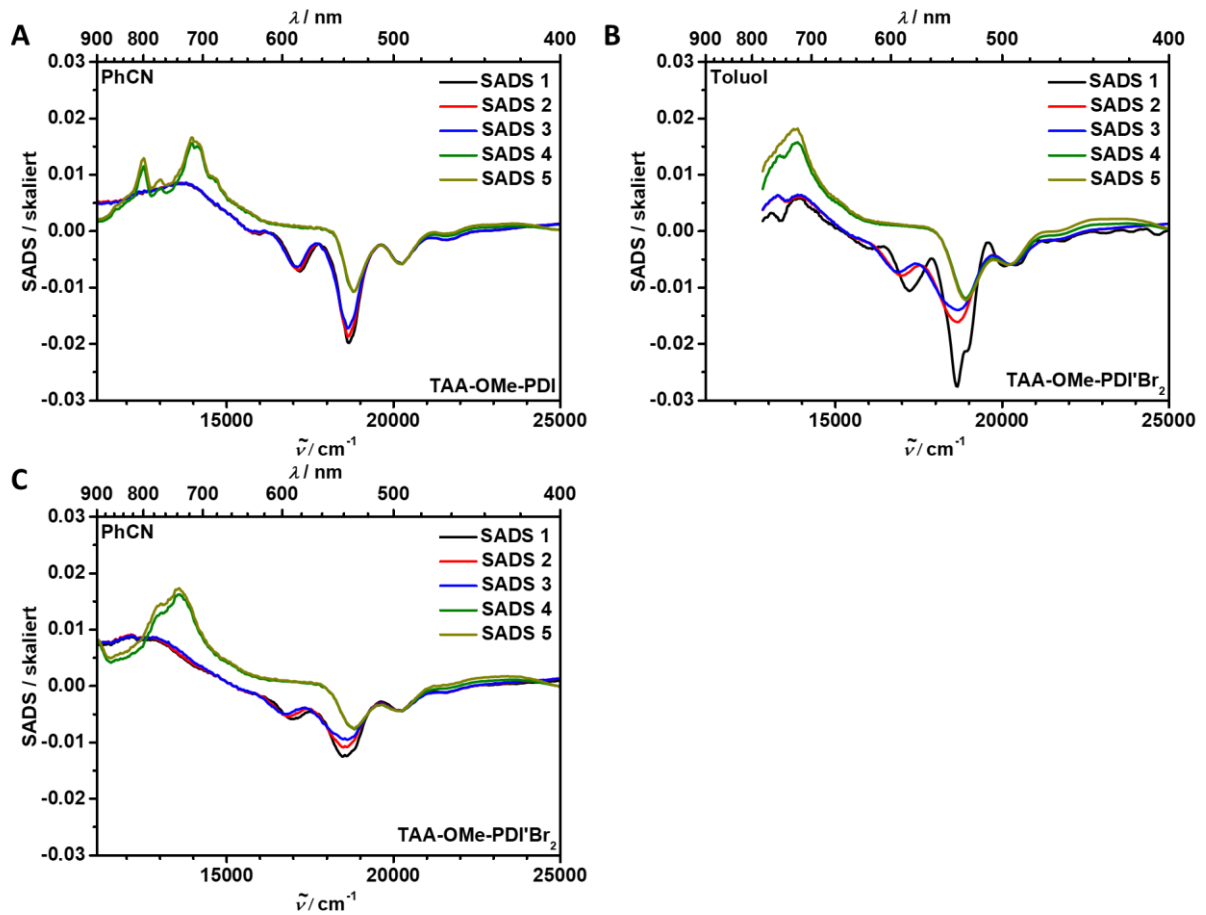


Abbildung A19: Species associated difference spectra (SADS) normiert bei 20400 cm^{-1} : **A** TAA-OMe-PDI in PhCN, **B** TAA-OMe-PDI'Br₂ in Toluol und **C** TAA-OMe-PDI'Br₂ in PhCN.

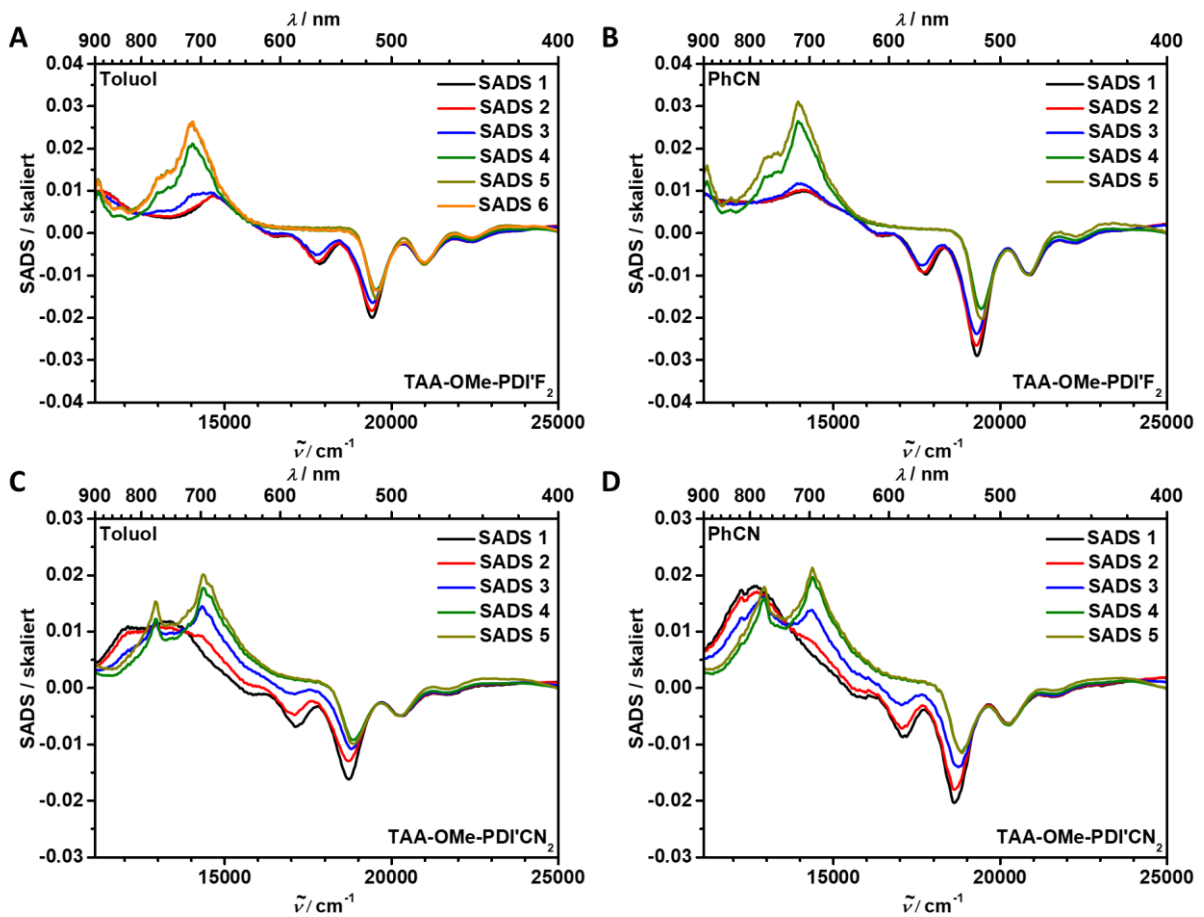


Abbildung A20: Species associated difference spectra (SADS) normiert bei 20400 cm^{-1} : **A** TAA-OMe-PDI'F₂ in Toluol, **B** TAA-OMe-PDI'F in PhCN, **C** TAA-OMe-PDI'CN₂ in Toluol und **D** TAA-OMe-PDI'CN₂ in PhCN.

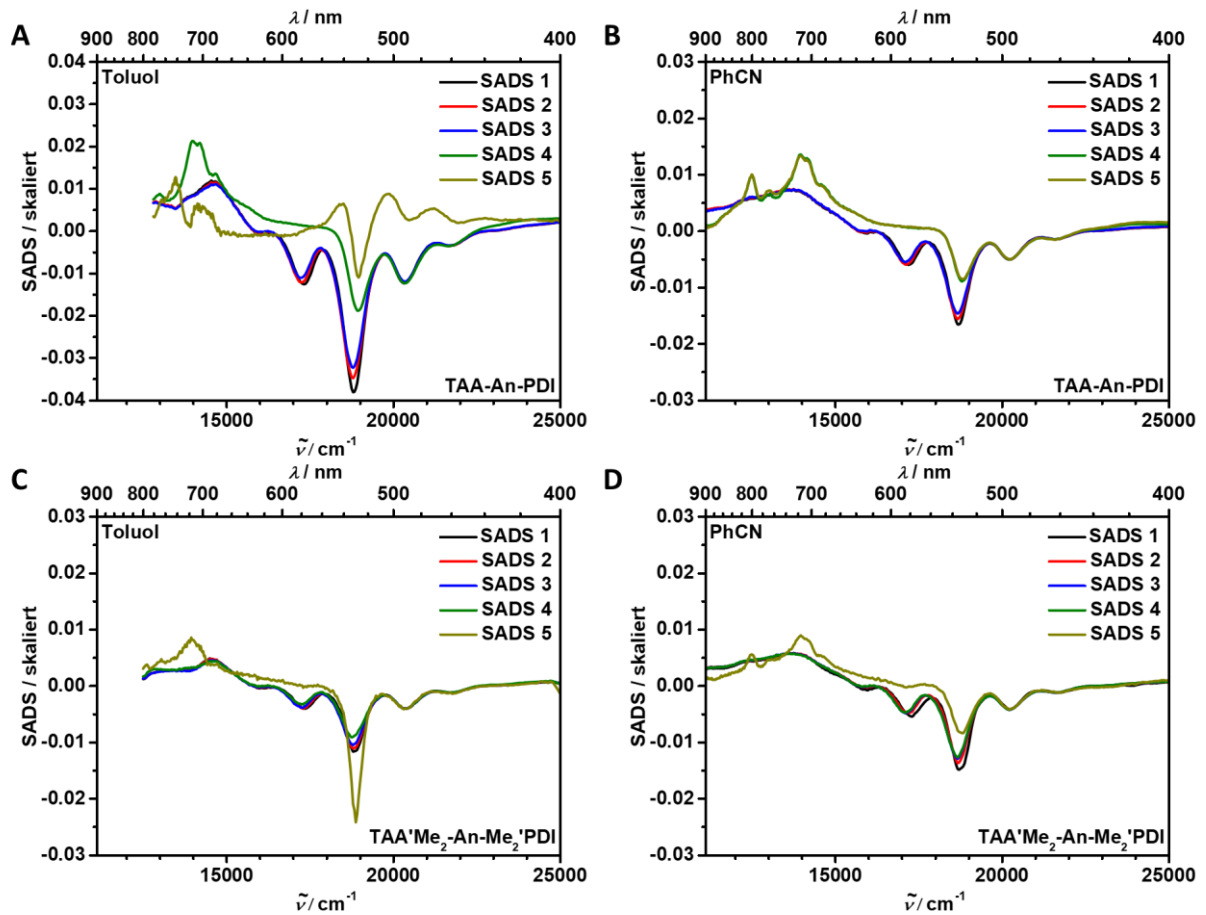


Abbildung A21: Species associated difference spectra (SADS) normiert bei 20400 cm^{-1} : **A** TAA-An-PDI in Toluol, **B** TAA-An-PDI in PhCN, **C** TAA'Me₂-OMe-Me₂'PDI in Toluol und **D** TAA'Me₂-OMe-Me₂'PDI in PhCN.

10.2 Konferenzbeiträge und Beiträge zu weiteren Publikationen

Konferenzbeiträge

1. Vorträge:

- 1.1 GRK 2112 – Molekulare Biradikale, Workshop, Sep. **2017**, Niederstetten, Deutschland.
- 1.2 Bunsen-Tagung, Mai/Juni **2019**, Jena, Deutschland.
- 1.3 Spin Chemistry Meeting, Aug. **2019**, St. Petersburg, Russland.
- 1.4 Solar Technologies Go Hybrid, 8th Workshop, Sep./Okt. **2019**, Nürnberg, Deutschland.

2. Poster:

- 2.1 Solar Technologies Go Hybrid, 6th Workshop, Okt. **2017**, München, Deutschland.
- 2.2 GRK 2112 – Molekulare Biradikale, Symposium, Feb. **2018**, Würzburg, Deutschland.

Weitere Publikationen

1. *Giant magnetic field effects in donor–acceptor triads: On the charge separation and recombination dynamics in triarylamine–naphthalenediimide triads with bis-diylprinato-palladium(II), porphodimethenato-palladium(II), and palladium(II)–porphyrin photosensitizers*, Stefan Riese, Jessica S. Brand, David Mims, Marco Holzapfel, Nikita N. Lukzen, Ulrich E. Steiner und Christoph Lambert, *J. Chem. Phys.* **2020**, 153, 054306, DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0013941>
2. *Synthesis, photophysical and electronic properties of tetra-donor- or acceptor-substituted ortho-perylenes displaying four reversible oxidations or reductions*, Julia Merz, Andreas Steffen, Jörn Nitsch, Julian Fink, Claudia B. Schürger, Alexandra Friedrich, Ivo Krummenacher, Holger Braunschweig, Michael Moos, David Mims, Christoph Lambert und Todd B. Marder, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7516 – 7534, DOI: 10.1039/C9SC02420D
3. *Synthesis, Photophysical and Electronic Properties of Mono-, Di-, and Tri-Amino-Substituted Ortho-Perylenes, and Comparison to the Tetra-Substituted Derivative*, Julia Merz, Lena Dietrich, Jörn Nitsch, Ivo Krummenacher, Holger Braunschweig, Michael Moos, David Mims, Christoph Lambert und Todd B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 52, 12050 – 12059, DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202001475>

10.3 Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle recht herzlich bei allen Personen bedanken, die zu dem Gelingen dieser Arbeit weiterhin beigetragen haben.

Mein Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis Prof. Dr. Lambert inklusive aller ehemaligen, aktuellen und auch zukünftigen Mitgliedern. Im Besonderen möchte ich mich bedanken bei:

Dr. Marco Holzapfel für die globale Auswertung der fs-transienten Spektren und die Berechnung einiger Molekülparameter.

Alexander Schmiedel für die Aufnahme der fs-transienten Spektren und den mehrfachen Umbau des ns-transienten Absorptionssetups.

Michael Moos für die Instandhaltung der verschiedenen Laborgeräte, die Lösung jedweder bürokratischen Probleme und die allgemeine Organisation des AKs.

Christel Wendinger und Felix Mitesser für die Durchführung einer Vielzahl an Synthesen.

Paul Mentzel und Jonathan Herpich für die erfolgreiche Durchführung ihrer Bachelorarbeiten unter meiner Aufsicht.

Bei meinen Praktikanten: L. Lummel, S. Trimble, C. Roger, M. Gerlach, E. Freytag, P. Schmitt, M. Michel, C. Keck, L. Martin.

Und allen Doktoranden, Masteranden und Bacheloranden für die angenehme Stimmung in der Gruppe und viele hilfreiche Gespräche.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. U. E. Steiner und Prof. Dr. N. Lukzen für die erfolgreiche Kooperation inklusive zweier Publikationen und die Erläuterung der theoretischen Hintergründe der Spinchemie.

Prof. Dr. F. Würthner für seinen Einsatz als Zweitbetreuer im Rahmen des GRK2112 und dem tiefen Einblick in die Chemie der PDI-Farbstoffe.

Dr. Ivo Krummenacher für die Aufnahme der EPR-Spektren.

Abschließend danke ich:

Dr. Matthias Grüne sowie dem Service-Team der Analytik mit Dr. Juliane Adelman, Patricia Altenberger und Stefanie Schmitt.

Joachim Ultsch, Bernd Brunner, Markus Braun, Jonathan Landeck, Bálint Klink, Michael Ramold, Matthias Fromm und dem gesamten Technischen Betrieb.

Dr. Christian Stadler, Dr. Alfons Ledermann, Dr. Michael Büchner, Christiana Toussaint, Anette Krug, Eleonore Kraus und Uschi Rüppel für die verwaltungstechnischen Aufgaben.