

Untersuchung von Zn(II)-Komplexen als preisgünstige Triplett-Emitter

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Julia Marie Kuhnt, M. Sc.

geboren am 24.03.1994 in Lüneburg

Dortmund 2023

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am: 25. August 2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Henke

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Prüfer: Prof. Dr. Sebastian Henke

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Norbert Krause

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 03. November 2023

Für Jutta

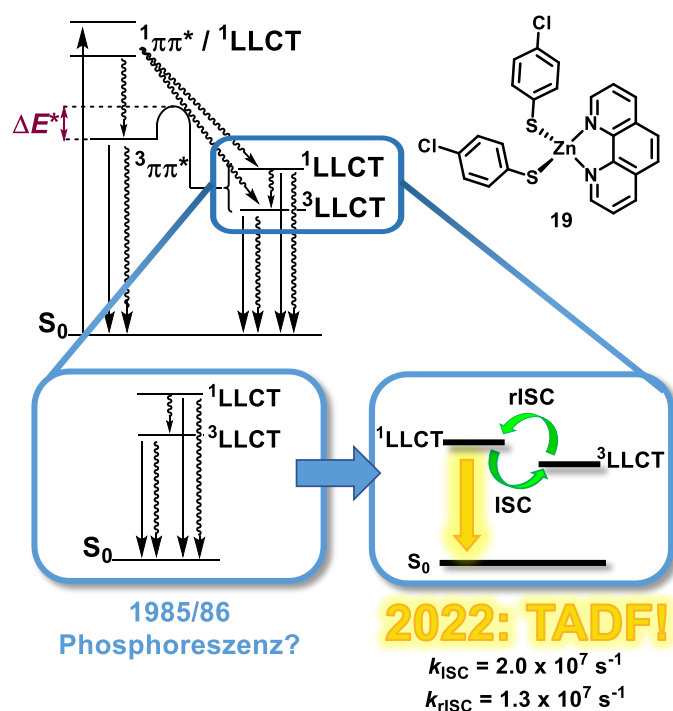
Ich vermisse dich.

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants.”

Isaac Newton

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Entwicklung nachhaltiger Alternativen zu etablierten Emittermaterialien basierend auf Iridium(III) und Platin(II) stellt eine aktuelle Herausforderung dar. Zink(II) bietet aufgrund der hohen Verfügbarkeit eine vielversprechende Möglichkeit, den Schutz seltener Metalle und damit die Verfügbarkeit aller chemischen Elemente für zukünftige Generationen zu garantieren. Allerdings erschwert die hohe Redox-Stabilität von Zink(II) das Design effizienter Emitters, sodass nur ein geringes Forschungsinteresse auf diesem Gebiet besteht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden literaturbekannte Zn(II)-Emitters erneut untersucht und deren verstecktes Potential, in Kooperation mit dem Arbeitskreis von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN der HHU Düsseldorf, herausgearbeitet. Hierfür lag der Fokus auf zwei Photolumineszenzstudien zu Zn(II)-Emitters. Die Studie von CROSBY und Mitarbeitern^[1-4] befasste sich mit einer Reihe heteroleptischer Zn(II)-Komplexe, die aufgrund ihrer Donor-Akzeptor-Struktur eine duale Emission zeigen. Neben einer ligandenbasierten $^3\pi\pi^*$ -Emission des Phenanthrolins, wurde die Phosphoreszenz eines LLCT-Übergangs vom Thiophenolat zum Phenanthrolin beobachtet. Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen wurde ein Energiediagramm postuliert, in dem der $^1\text{LLCT}$ - und der $^3\text{LLCT}$ -Zustand energetisch nah beieinander liegen. Obwohl dies die ideale Voraussetzung für das Auftreten von TADF darstellt, wurde die Emission als Phosphoreszenz identifiziert. Dies bildete den Anstoß für eine Wiederholung und Erweiterung dieser Photolumineszenzstudie zur Untersuchung des Emissionsmechanismus.



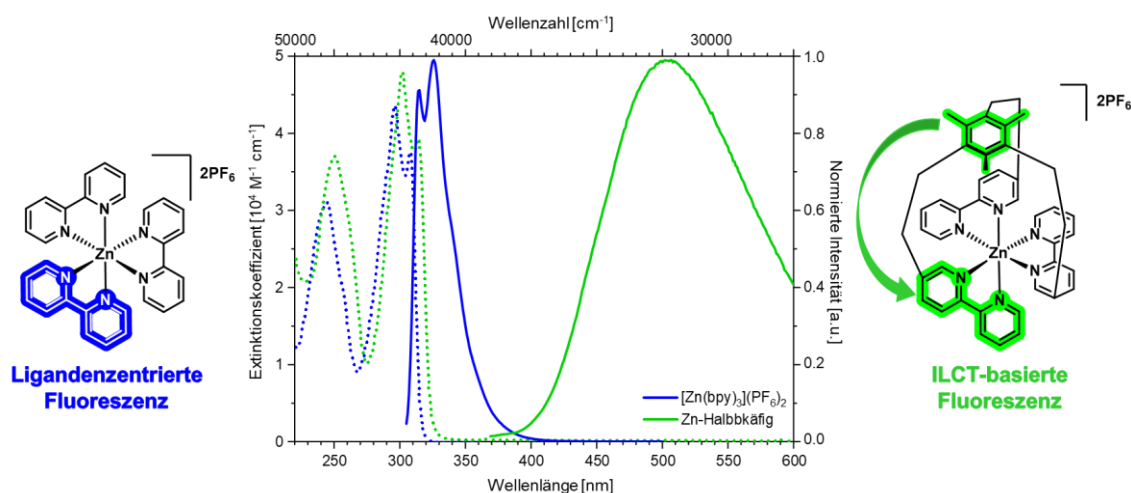
Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte photophysikalische Untersuchung der Verbindung $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** beinhaltete Studien der Absorption, Emission, Lebenszeiten und Quantenausbeuten. Zudem wurde zum ersten Mal das temperaturabhängige Verhalten der strahlenden Ratenkonstante für einen Zn(II)-Komplex betrachtet. Die Ergebnisse legen nahe, dass es

sich bei der beobachteten Emission um TADF und nicht, wie bisher angenommen, um Phosphoreszenz handelt. Die Resultate der DFT-Rechnungen unterstützen diese Zuordnung und zeigen zudem, dass der S_1 -Zustand sogar bei 77 K über Rückinterkombination populiert wird.

Für diese Untersuchung war es unabdingbar, auf die Komplexität multiexponentieller Zerfälle einzugehen und es wurde eine Vorgehensweise für die Analysen basierend auf gemittelten Lebenszeiten herausgearbeitet. Hierfür wurden drei Annahmen formuliert und validiert, die die Beteiligung der einzelnen Lebenszeitkomponenten in demselben Emissionsmechanismus, die Unabhängigkeit von der Anregungswellenlänge und die Temperaturunabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten beinhalteten. Mithilfe der photophysikalischen Daten wurden zudem kinetische Methoden angewendet, um strahlende und strahlungslose Ratenkonstanten für einen ineffizienten Emitter abzuschätzen und so Emissionsmechanismen vorherzusehen. Die Verfahren nach WU, WONG und Mitarbeitern^[6] und die exakte Methode^[7] nach TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL, ADACHI und Mitarbeitern erwiesen sich als geeignet.

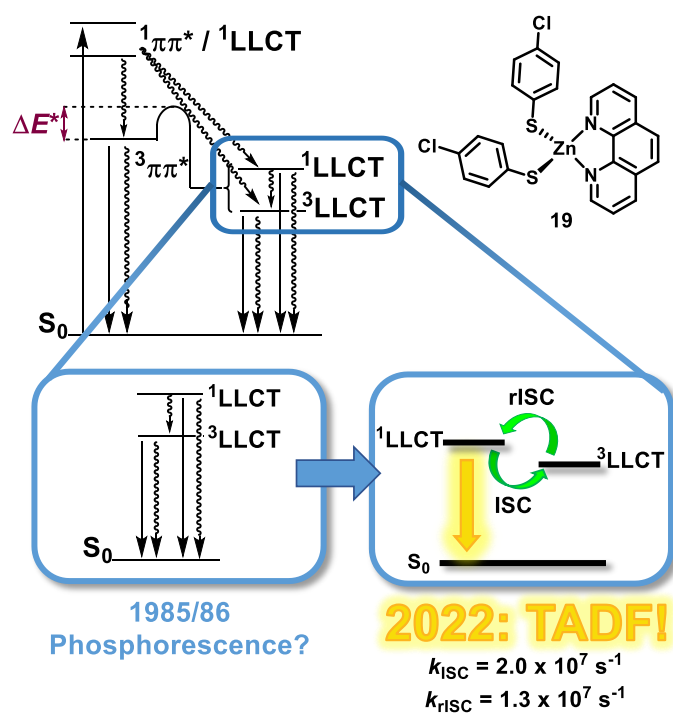
In der Studie von BERNHARD und Mitarbeitern^[8] wurde ein Zn(II)-Halbkäfig untersucht und mithilfe eines Vergleichs der photophysikalischen Eigenschaften mit $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ die Emission als Phosphoreszenz identifiziert. Die erhaltene intrinsische Lebenszeit von 1.3 μs ist für Phosphoreszenz äußerst kurz, sodass ein hohes Maß an SOC wirksam sein müsste. Dies ist für einen Zn(II)-Komplex jedoch unwahrscheinlich. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Photolumineszenzstudie und der DFT-Rechnungen sprechen für Fluoreszenz aus einem $^1\text{ILCT}$ -Zustand mit dem π -System der aromatischen Brücke als Donor und einem Bipyridin als Akzeptor als zugrunde liegenden Emissionsmechanismus.



Die Untersuchung in Lösung und die DFT-Rechnungen führen allerdings beide zu einer intrinsischen Lebenszeit von ca. 1 μs , die bei Betrachtung der Auswahlregeln mit einem Überlapp- und Symmetrieverbot der beteiligten Grenzorbitale begründet wird. Dieser Zn(II)-Halbkäfig stellt aufgrund der Langlebigkeit der Fluoreszenz eine besondere Ausnahme dar.

ABSTRACT

The development of sustainable alternatives to currently used emitter materials based in Iridium(III) and Platinum(II) is a current challenge. Due to its high earth abundance, Zinc(II) is a promising option to guarantee the protection of rare metals and thus the elemental sustainability for future generations. However, the high redox stability of Zinc(II) makes it difficult to design efficient emitters, to there is little research interest in this area. In this work, known Zn(II) emitters were re-examined and their hidden potential was elaborated in cooperation with the working group of PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN of the HHU Düsseldorf. For this purpose, the focus was on two photoluminescence studies of Zn(II) emitters. The study by CROSBY and co-workers^[1-4] dealt with a series of heteroleptic Zn(II) complexes that show dual emission due to their donor-acceptor structure. Besides a phenanthroline-based $^3\pi\pi^*$ emission, a phosphorescence of an LLCT transition from the thiophenolate to the phenanthroline was observed. Based on the results, an energy diagram was postulated in which the $^1\text{LLCT}$ and the $^3\text{LLCT}$ states are energetically close to each other. Although this is the ideal condition for TADF, the emission was identified as phosphorescence. This provided the impetus to repeat and extend this photoluminescence study to investigate the emission mechanism.



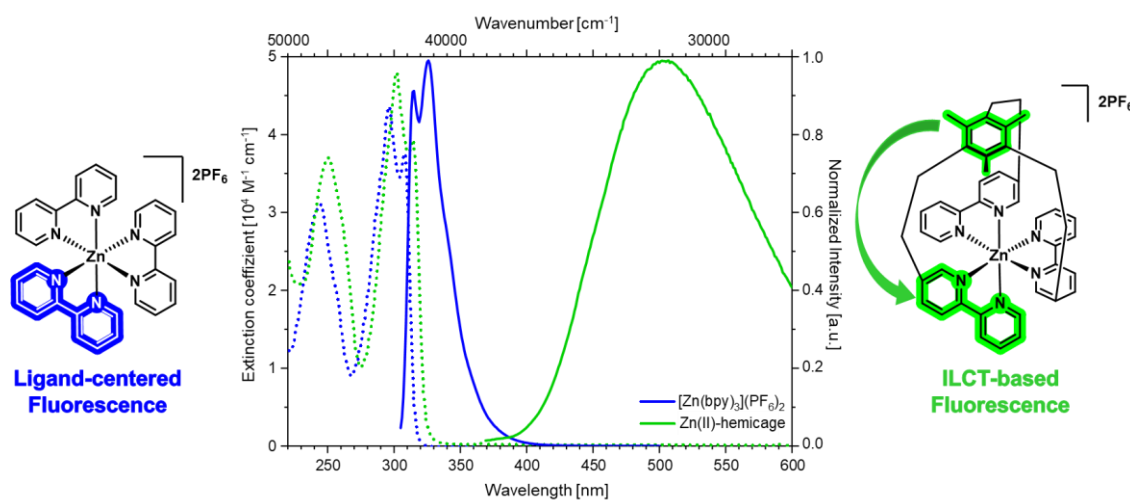
Adapted with permission from reference [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

The photophysical investigation of the compound $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** carried out in this work included studies of absorption, emission lifetimes and quantum yields. In addition, the temperature-dependent behavior of the radiative rate constant for a Zn(II) complex was considered for the first time. The results indicate that the observed emission is TADF and not phosphorescence as previously

thought. The results of the DFT calculations support this assignment and also show that the S_1 state is populated by rISC even at 77 K.

For this study, it was essential to address the complexity of multiexponential decays and a procedure for the analyses based on average lifetimes was developed. For this purpose, three assumptions were formulated and validated, which included the involvement of the individual lifetime components in the same emission mechanism, the independence of the excitation wavelength and the temperature independence of the extinction coefficient. Using the photophysical data, kinetic methods were also applied to estimate radiative and non-radiative rate constants for an inefficient emitter to predict emission mechanisms. The approach of WU, WONG and co-workers^[6] and the exact method^[7] of TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL, ADACHI and co-workers proved to be suitable.

In the study of BERNHARD and co-workers^[8], a Zn(II) hemicage was investigated and by comparing the photophysical properties with $[Zn(bpy)_3](PF_6)_2$ the emission was identified as phosphorescence. The obtained intrinsic lifetime of 1.3 μs is extremely short for phosphorescence, so that a high degree of SOC must be effective. However, this is unlikely for a Zn(II) complex. The results of the photoluminescence study and DFT calculations performed in this work argue for fluorescence from a ¹LLCT state with the π -system of the aromatic bridge as donor and the bipyridine as acceptor as the underlying emission mechanism.



Nevertheless, the investigation in solution and the DFT calculations both lead to an intrinsic lifetime of approximately 1 μs , which is justified by an overlap and symmetry prohibition of the involved orbitals. This Zn(II) hemicage is a special exception due to the longevity of its fluorescence.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von PROF. DR. ANDREAS STEFFEN in der Zeit von Januar 2019 bis August 2023 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

Diese Arbeit wurde von vielen Menschen begleitet und geprägt und wäre ohne deren Unterstützung nicht möglich gewesen.

Zu Beginn möchte ich PROF. DR. ANDREAS STEFFEN danken. Danke, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast, an diesem spannenden Thema zu arbeiten und sowohl bei wissenschaftlichen als auch persönlichen Problemen ein offenes Ohr hattest. Es war eine herausfordernde, aber sehr lehrreiche Erfahrung, die ich nicht missen möchte.

Ich danke PROF. DR. SEBASTIAN HENKE für die Übernahme des Zweitgutachtens und – auch wenn es schon etwas zurückliegt – die tolle Betreuung während meiner Masterarbeit.

Vielen Dank an PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN und DR. NORA LÜDTKE für die Kooperation auf der die beiden Projekte beruhen und durch die ein tiefgehendes Verständnis der Photophysik ermöglicht wurde.

Ich möchte mich bei der DEUTSCHEN BUNDESSTIFTUNG UMWELT (DBU) für die finanzielle und die persönliche Förderung bedanken. Hierbei danke ich vor allem DR. HANS-CHRISTIAN SCHAEFER. Danke, dass Sie sich so viel Zeit für mich und meine Sorgen genommen haben.

Ein großer Dank geht an DR. BENJAMIN HUPP. Vielen Dank für die zahlreichen fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen, das unermüdliche Korrigieren von Postern, Anträgen und Präsentationen, die hilfreichen Tipps und die Zeit, die du dir genommen hast, wenn grad mal wieder die Welt unterging. Durch unsere Gespräche habe ich gemerkt, dass meine Probleme gar nicht so groß sind und ich einfach mal durchatmen muss. Vielen Dank!

A big thanks goes out to the current and former members of the STEFFEN Group. Thank you for the unforgettable time, *Social Club* Evenings, beer and absinth tastings and many funny (and strange) discussions.

First of all, I would like to thank STEFAN KOOP, LARS JANIAC und HENDRIK BUSEN from the bottom of my heart – I couldn't have done it without you.

My current office mates MOUSREE MITRA and PAUL RUER: Thank you for our gossip sessions, the shared obsession for a certain Twitter account and the mutual scaring. Mou, thanks for the laughs and the great conversations – I will miss them. Paul, thank you for answering my countless questions, giving me lots of advice and for proofreading. And thank you to my former office mate DR. ANDRÉ MUTHIG. I admire your patience and curiosity which have been a great inspiration to me.

Thanks to my former bachelor's student TABEA HEIL for the scientific contributions to this thesis, your perseverance in the synthesis of the hemicage, the never-ending time at the spectrometer and for proofreading. Through your questions and our discussions I've often gained a different perspective

for which I am very grateful. Thanks to DR. ONDŘEJ MRÓZEK for your help with scientific problems, funny evenings and, of course, the good Czech beer. Thanks to ANAHITA EMMINGHAUS, JUSTIN WIELAND, LILITH ÜNAL, ANDREAS PRÜFER and PHILIPP RALLE for proofreading this thesis and for making everyday life in the lab – together with INDRANIL SEN, ALEKSANDAR RADOJCIC and SABYASACHI MAITY – sunnier!

Ein großer Dank geht an PEGGY SIEG, HELGA SCHULTE, JANA NOLTE und MICHAELA SCHULTE-VIERLING. Ohne euch würde dieser Arbeitskreis nicht funktionieren. Danke Michaela für die Unterstützung bei der Synthese des Halbkäfigs, ohne die ich wahrscheinlich immer noch am Abzug stehen würde. Peggy, dir möchte ich auch noch einmal im Einzelnen für dein offenes Ohr und deine vielen Ratschläge danken. Unsere Gespräche haben mich durch so manchen grauen Tag gebracht.

Weiterhin möchte ich den gemeinsamen Einrichtungen der CCB danken. Vielen Dank an die gesamte NMR-Abteilung unter der Leitung von PROF. DR. WOLF HILLER für die Messung der NMR-Proben und MARKUS HÜFFNER für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ich möchte mich außerdem bei PROF. DR. CHRISTIAN STRASSETT und seiner Arbeitsgruppe für die Möglichkeit, spektroskopische Messungen durchzuführen, bedanken. Ich danke PROF. DR. STEFAN BERNHARD für die Tipps und Ratschläge ohne die die Synthese des *Facehuggers* nicht möglich gewesen wäre.

Abseits des Arbeitskreises möchte ich mich bei einer Reihe von Personen bedanken, die mich während der Studienzeit und weit darüber hinaus begleitet haben. Lieber STEFAN KOOP, vielen Dank für deine Unterstützung, die zahlreichen Gespräche, Corona-Abende und die grandiose Zeit auf dem Deichbrand. KRISTINA EBBERT und MAGILINY MANISEGARAN, danke, dass ihr euch immer Zeit für meine Sorgen genommen und mir gezeigt habt, dass ich mit meinen Problemen nicht alleine bin. Unsere *Sharknado-Chardonnay*-Abende waren immer wie ein kleiner Urlaub. Danke an LARS JANIAK und ANDRÉ PLATZEK für die witzigen Urlaube und Geburtstage. Dir, PHILANA KRUSE, möchte ich für die schöne Zeit im Meitnerweg, während des gesamten Studiums und danach danken. Ohne dich hätte ich den langen Weg über den Parkplatz nicht immer geschafft. Danke an JUSTUS REITZ für deine Freundschaft und Unterstützung (gerade während der Masterarbeit). Vielen Dank an VANESSA GANTER für 17 Jahre Freundschaft – mögen noch viele weitere Jahre dazu kommen.

Ein riesiges Dankeschön geht an JONATHAN WATTENBERG. Ach Jonathan, ich weiß gar nicht, wo ich anfangen soll. Du hast nicht nur diese Arbeit von vorne bis hinten korrigiert, sondern auch alle meine Höhen und Tiefen mitgemacht. Egal, welche Krise ich mir mal wieder gebaut habe, du hast mich immer wieder zurück auf den Teppich geholt – und für diese Unterstützung kann ich dir gar nicht genug danken.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken. Allen voran meiner Mutter MARTINA LERSCH, die mich immer unterstützt, jede meiner Krisen mit mir bewältigt und jeden Erfolg mit mir feiert. Danke für alles! Und meiner Tante JUTTA DOLLING, die die Fertigstellung dieser Arbeit leider nicht mehr miterleben kann. Ich hoffe, du weißt, wie dankbar ich dir bin.

Vollständige Publikationsliste

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits in Fachjournalen und im Rahmen von Konferenzen veröffentlicht.

Zeitschriftenartikel

N. Lüttke, J. Kuhnt, T. Heil, A. Steffen, C. M. Marian, *ChemPhotoChem*, **2023**, 7, e202200142.

A. M. T. Muthig, O. Mrózek, T. Ferschke, M. Rödel, B. Ewald, J. Kuhnt, C. Lenczyk, J. Pflaum, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 4438–4449.

Poster

J. Kuhnt, M. Gernert, N. Lüttke, C. M. Marian, A. Steffen, *13. Tag der Chemie*, Dortmund, **2020**.

J. Kuhnt, T. Heil, N. Lüttke, C. M. Marian, A. Steffen, *Symposium SPP 2102: Light controlled reactivity of metal complexes*, Jena, **2022**.

J. Kuhnt, T. Heil, N. Lüttke, C. M. Marian, A. Steffen, *Young Chemists Symposium Ruhr*, Dortmund, **2023**.



ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

A	Akzeptor	Et	Ethyl
Ac	Acetyl	F	Fluoreszenz
ac	<i>avoided crossing</i> , vermiedene Kreuzung	FCWD	FRANCK-CONDON- <i>weighted density of states</i> , nach FRANCK-CONDON-Faktoren gewichtete Zustandsdichte
Äq.	Äquivalente	et al.	(lat.) <i>et alii</i> , und andere
Bu	Butyl	\hat{H}	Hamiltonoperator
bpy	2,2'-Bipyridin	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
br	breit	HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
c	<i>crossing</i> , Kreuzung	HRMS	<i>High-resolution mass spectrometry</i> , Hochaufgelöste Massenspektrometrie
cAAC	cyclisches Alkylaminocarben	IC	<i>internal conversion</i> , interne Umwandlung
cps	<i>counts per second</i>	ILCT	<i>interligand charge transfer</i> , Interligand Ladungstransfer
CT	<i>charge transfer</i> , Ladungstransfer	IRF	<i>instrument response function</i>
d	Dublett	(r)ISC	<i>(reverse) intersystem crossing</i> , (Rück)Interkombination
d	<i>delayed</i> , verzögert	ITCT	<i>interligand trans-metallic charge transfer transition</i> ; transmetallischer Interligand-Ladungstransferübergang
D	Donor	k	Ratenkonstante
DCM	Dichlormethan	LC	<i>ligand centered</i> , ligandenzentriert
DFT	Dichtefunktionaltheorie	LDA	Lithiumdiisopropylamid
dmphen	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin	LLCT	<i>ligand-to-ligand charge transfer</i> , Ligand-zu-Ligand Ladungstransfer
DMSO	Dimethylsulfoxid	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
DZS	Drei-Zustandssystem	MC	<i>metal-centered</i> , metallzentriert
EQE	externe Quanteneffizienz	Me	Methyl
ESI	Elektronenspray-Ionisation	MeCN	Acetonitril

Mes	Mesityl	TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i> , thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i> , Metall-zu-Ligand Ladungstransfer	TD	<i>time dependent</i> , zeitabhängig
MRCI	<i>multireference configuration interaction</i> , Multireferenzkonfigurationswechselwirkung	THF	Tetrahydrofuran
MRSOCI	<i>multireference spin-orbit configuration interaction method</i> , Multireferenz-Spin-Bahn-Konfigurationsinteraktionsmethode	TME	<i>thermally modulated emission</i> , thermisch modulierte Emission
n.b.	nicht berechnet	UV	Ultraviolett
n.d.	nicht detektiert	Vis	<i>visible light</i> , sichtbares Licht
NMR	Kernspinresonanz	VR	<i>vibrational relaxation</i> , Vibrationsrelaxation
OLED	<i>organometallic light emitting diode</i> , organometallische, Licht emittierende Diode	χ^2	Güte des mathematischen Fits
p	prompt	Z_{eff}	Effektive Kernladung
PCM	<i>polarizable continuum model</i> , Polarisierbares Kontinuumsmodell		
Ph	Phosphoreszenz		
phen	Phenanthrolin		
PMMA	Polymethylmethacrylat		
RT	Raumtemperatur		
s	Singulett		
S₀	Singulett Grundzustand		
S_n	<i>n</i> -ter angeregter Singulett Zustand		
SOC	<i>spin-orbit coupling</i> , Spin-Bahn-Kopplung		
SOCME	<i>spin-orbit coupling matrix element</i> , Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente		
SSA	<i>steady-state approximation</i>		
t	Triplet		
T_m	<i>m</i> -ter angeregter Triplet Zustand		

INHALT

1	Einleitung	1
1.1	Grundlagen der Photoanregung.....	1
1.1.1	Auswahlregeln	2
1.2	Spinverbotene Prozesse.....	6
1.2.1	Interkombination.....	8
1.2.2	Phosphoreszenz	13
1.2.3	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz	15
1.3	Anforderungen an einen Emitter	18
1.3.1	Emitter basierend auf Zink(II)	20
1.4	Zielsetzung dieser Arbeit	24
2	Ergebnisse und Diskussion	27
2.1	Photolumineszenzstudie zu Zink(II)phenanthrolin-bis(thiophenolat)komplexen.....	27
2.1.1	Synthese und Charakterisierung.....	31
2.1.2	Photolumineszenzstudie in Lösung und im Festkörper	33
2.1.3	DFT/MRCI-Rechnungen der $^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Zustände	45
2.1.4	Untersuchung des Emissionsmechanismus	49
2.1.5	Zusammenfassung.....	92
2.2	Photolumineszenzstudie eines Zn(II)-Halbkäfigs.....	95
2.2.1	Einführung und Zielsetzung.....	95
2.2.2	Synthese und Charakterisierung.....	97
2.2.3	Photolumineszenzstudie.....	101
2.2.4	Ergebnisse der DFT-Rechnungen	122
2.2.5	Zusammenfassung.....	127
3	Experimentalteil.....	131
3.1	Allgemeine Ausführungen	131
3.2	Synthese und Charakterisierung.....	134
4	Literaturverzeichnis	139
5	Anhang	149



1 EINLEITUNG

Photoaktive Übergangsmetallkomplexe sind von großem Forschungsinteresse, da sie Anwendung in der Photokatalyse,^[9] Bildgebungsverfahren in der Medizin^[10] und Sensorik^[11] finden. Des Weiteren sind sie vielversprechende Emittmaterialien für organische lichtemittierende Dioden (engl. *organic light emitting diode*, OLED). Aufgrund vieler Vorteile, wie der hohen Helligkeit, Designflexibilität und geringer Verlustleistung stellen OLEDs eine attraktive und zukunftsweisende Alternative zu bisher eingesetzten Emittersystemen für Displays und Beleuchtungstechnologie dar.^[12-14] Für ein breites Anwendungsgebiet sind vor allem ökologisch nachhaltige und effiziente Emittmaterialien gefragt, die den Schutz seltener Metalle und damit das Prinzip der *Elemental Sustainability*, dass alle chemischen Elemente auch für die kommenden Generationen verfügbar sind, aufrechterhalten.^[15,16] Der Einsatz von 3d-Übergangsmetallen, wie Zn(II), kann hier eine aussichtsreiche Lösung darstellen. Allerdings ist das Design von effizienten Triplett-Emitttern aufgrund der hohen Redox-Stabilität von Zn(II) eine Herausforderung. Diese Problematik sowie die Grundlagen der Photophysik und die bisherigen Forschungsfortschritte im Bereich der Emittter auf Basis von Zn(II) werden im folgenden Kapitel beleuchtet.

1.1 GRUNDLAGEN DER PHOTOANREGUNG

Die Photophysik beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Materie mit Licht. Befindet sich ein Molekül im Grundzustand Ψ_0 und absorbiert ein Photon, so wird die Elektronendichteverteilung verändert und das Molekül befindet sich in einem elektronisch angeregten Zustand Ψ^* .^[17] Die Abhängigkeit der Absorption A von der Konzentration c , dem Extinktionskoeffizient ε der Verbindung und der Pfadlänge b der Probe wird im LAMBERT-BEERSchen Gesetz zusammengefasst (Gleichung (1)).^[18,19]

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot b \quad (1)$$

Hierbei stehen I_0 für die Intensität des einfallenden Lichtes und I für die Intensität des transmittierten Lichtes. Der Extinktionskoeffizient ist eine molekulare Eigenschaft und ein Maß dafür, wie stark Photonen bestimmter Wellenlänge von einer Verbindung absorbiert werden. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Moleküls sind abhängig von der elektronischen Struktur. Der elektronische Grundzustand ist beispielsweise verantwortlich für die Absorption und damit für die Farbe einer Verbindung. Die Absorption eines Photons verursacht eine Änderung der Elektronendichteverteilung, der Bindungslängen und -winkel und damit auch eine Änderung der Eigenschaften. Das Molekül im angeregten Zustand muss demnach wie eine neue chemische Spezies betrachtet werden.^[17] Der Übergang vom Grundzustand Ψ_0 in den angeregten Zustand Ψ^* lässt sich, wie in Abbildung 1.1, durch Potentialflächen darstellen mit der x-Achse als Kernkoordinate, sodass die Form der Potentialfläche die Energieänderung bei Änderung der Kernabstände widerspiegelt.

Neben den beiden angesprochenen elektronischen Zuständen kann das Molekül innerhalb dieser verschiedene Schwingungs- und Rotationsniveaus einnehmen.^[17,20,21] Welche Zustände vom Molekül bei der Photoanregung mit welcher Wahrscheinlichkeit besetzt werden, kann über die Auswahlregeln bestimmt werden. Diese werden im nächsten Unterkapitel detailliert behandelt.

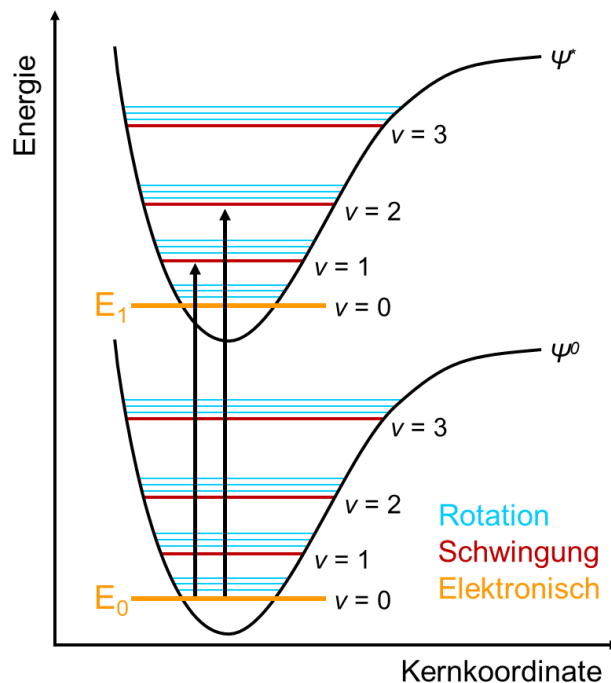


Abbildung 1.1: Darstellung der Potentialflächen des Grund- und angeregten Zustands mit den elektronischen, Rotations- und Schwingungsniveaus. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenzen [17,20-22].

1.1.1 AUSWAHLREGELN

In einer klassischen Betrachtung kann Licht als harmonisch oszillierende, elektromagnetische Welle verstanden werden und Verbindungen können mit Licht einer bestimmten Frequenz wechselwirken. Das Maß für die Wahrscheinlichkeit dieser Wechselwirkung und damit das Auftreten eines elektronischen Übergangs zwischen dem Grundzustand 0 und dem angeregten Zustand 1 ist die Oszillatorstärke $f_{1,0}$. Diese kann als Verhältnis der Polarisierbarkeit p eines Systems zur Polarisierbarkeit des freien Elektrons im Vakuum p_0 definiert werden (Gleichung (2)) und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.^[22]

$$f_{1,0} = \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

Je größer der Wert für $f_{1,0}$, desto wahrscheinlicher ist dieser Übergang und desto höher ist der Extinktionskoeffizient. Die Oszillatorstärke ist abhängig vom Übergangsdipolmoment $\mu_{1 \leftarrow 0}$ ($f_{1,0} \propto \mu_{1 \leftarrow 0}^2$). Kommt es zur Wechselwirkung eines Moleküls mit einem elektromagnetischen Feld und damit zur Änderung der Elektronendichteverteilung, so bilden sich ein positiver und ein negativer Ladungsschwerpunkt und das Molekül wird polarisiert. Da sich das Molekül durch die Wechselwirkung und die Veränderung der Ladungsdichteverteilung in einem angeregten Zustand

befindet, also ein Übergang zwischen zwei Zuständen stattgefunden hat, wird das induzierte Dipolmoment Übergangsdipolmoment $\mu_{1\leftarrow 0}$ genannt. Dieses wird nach Gleichung (3) berechnet, indem der Operator $\hat{\mu}$ auf die Wellenfunktionen des Anfangszustands Ψ_0 angewendet wird.

$$\mu_{1\leftarrow 0} = \langle \Psi_1 | \hat{\mu} | \Psi_0 \rangle = \int \chi_0 \chi_1 d\tau_N \int S_0 S_1 d\tau_S \int \phi_0 \hat{\mu} \phi_1 d\tau_{El} \quad (3)$$

Gleichung (3) zeigt drei Terme: Der erste Term ist das FRANCK-CONDON-Integral und beinhaltet die Kernkoordinaten im Raum, der zweite Term die Spinkomponenten und der dritte Term ist das elektronische Übergangsmoment und enthält die elektronischen Wellenfunktionen beider Zustände. Ist einer der Terme null, wird die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang null und der Übergang damit vollständig verboten. Je größer das Übergangsdipolmoment, umso größer ist die Oszillatorstärke und desto wahrscheinlicher ist der Übergang.^[17,20,22] Im Folgenden soll nun auf die drei Terme aus Gleichung (3) im Detail eingegangen werden.

FRANCK-CONDON-Faktoren

Um den Einfluss des FRANCK-CONDON-Integrals zu erläutern, ist es notwendig, noch einmal auf die Potentialflächen einzugehen. In Abbildung 1.2 sind zwei Potentialflächen mit verschiedenen Schwingungsniveaus gezeigt. Das FRANCK-CONDON-Prinzip beruht auf der Annahme, dass die Bewegung der Elektronen auf einer deutlich schnelleren Zeitskala erfolgt als die Kernbewegung (BORN-OPPENHEIMER-Näherung^[23]), sodass ein Übergang zwischen diesen beiden Zuständen nur vertikal erfolgen kann, wie es in Abbildung 1.2 dargestellt wird. Es kommt demnach zu einer Änderung der Elektronendichteverteilung, während die Kernkonfiguration erhalten bleibt.

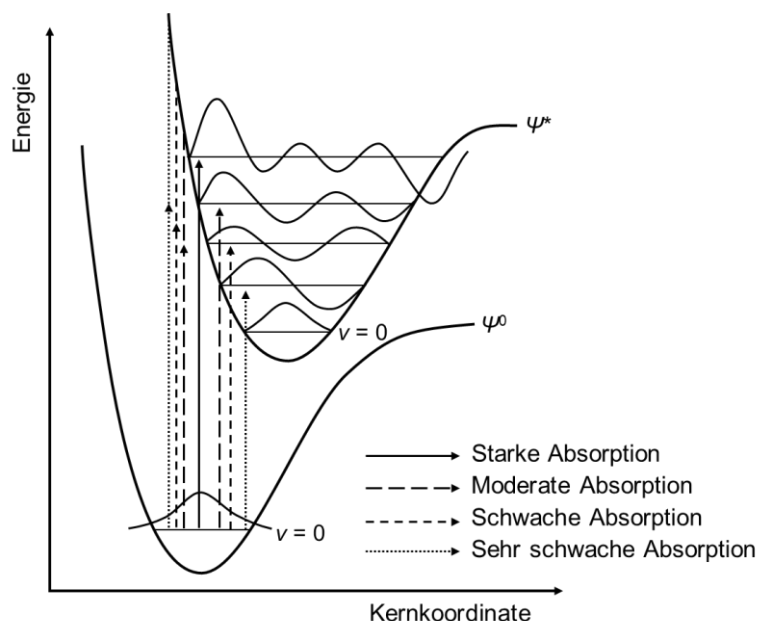


Abbildung 1.2: Darstellung des FRANCK-CONDON-Prinzips des vertikalen Übergangs vom Grundzustand in den angeregten Zustand durch die Absorption eines Photons. Abbildung in Anlehnung an Referenz [22] erstellt.

Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, wird durch die Veränderung der elektronischen Struktur eine Verzerrung des Moleküls verursacht, sodass der angeregte Zustand eine andere

Gleichgewichtsgeometrie als der Grundzustand einnimmt. Dies wird durch die Verschiebung der Potentialflächen entlang der Kernkoordinate ausgedrückt (Abbildung 1.2). Für die Übergangswahrscheinlichkeit ist der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der Schwingungsniveaus der beiden Zustände entscheidend, der durch das Franck-Condon-Integral $\langle \chi_1 | \chi_0 \rangle$ gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang zwischen den beiden Zuständen steht in direktem Zusammenhang mit dem Quadrat des Integrals $\langle \chi_1 | \chi_0 \rangle^2$ (FRANCK-CONDON-Faktoren). Je höher die FRANCK-CONDON-Faktoren, desto größer ist das Übergangsdipolmoment, sodass der Übergang erlaubt wird. Dies spiegelt sich in einer hohen Absorption wider.^[17,20-22]

Spin-Auswahlregel

Nun wird auf den zweiten Term in Gleichung (3) eingegangen und der Einfluss des Spins auf die Übergangswahrscheinlichkeit beleuchtet. Für die Spin-Auswahlregel müssen zunächst die Terme „Singulett-Zustand“ und „Triplett-Zustand“ erläutert werden. Singulett und Triplett bezeichnet die Multiplizität M eines Zustands, welche in Gleichung (4) mit der Spinquantenzahl S definiert wird.

$$M = 2S + 1 \quad (4)$$

Die Werte der magnetischen Quantenzahl m_s ergeben sich in Abhängigkeit der Spinquantenzahl durch $m_s = -S, -S + 1, \dots, 0, \dots, S - 1, S$. Sind alle Spins gepaart, ergibt sich ein Gesamtspin von null und eine Multiplizität von $M = 1$ mit einer magnetischen Quantenzahl $m_s = 0$. Dies wird als Singulett-Zustand bezeichnet. Sind zwei Elektronen ungepaart, ergibt sich ein Gesamtspin von 1, eine Multiplizität von $M = 3$ und $m_s = -1, 0, 1$. Es liegt ein Triplett-Zustand vor.^[22,24] Abbildung 1.3 zeigt die dazugehörige Vektordarstellung.

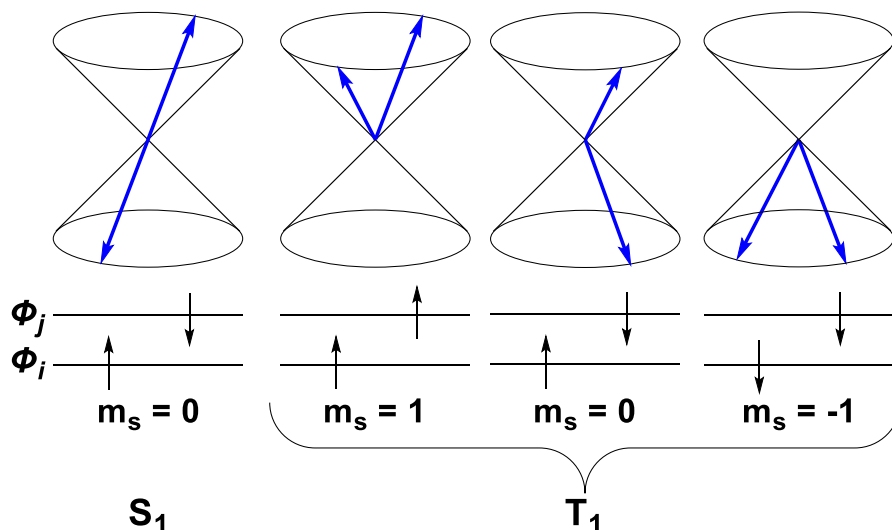


Abbildung 1.3: Vektorielle Darstellung der Elektronenspins (blaue Pfeile) der Singulett- und Triplett-Zustände mit zugehöriger magnetischer Quantenzahl m_s und Spinquantenzahl S , die sich aus der Addition der beiden Anteile ergibt. Die Abbildung wurde erstellt in Anlehnung an Referenz [22].

Das Integral $\int S_0 S_1 d\tau_S$ gibt an, wie ähnlich sich Anfangs- und Endzustand sind und nur wenn $\int S_0 S_1 d\tau_S \neq 0$ ist der Übergang zwischen den beiden Zuständen erlaubt. Das Integral wird null, wenn der Übergang mit einer Änderung des Gesamtspins einhergeht, sodass nur Übergänge

zwischen Zuständen gleicher Multiplizität erlaubt sind, da hier die Impulserhaltung gewährleistet ist.^[17,22]

Symmetriefaktoren

Nun steht der dritte Term in Gleichung (3) im Mittelpunkt, der den Einfluss des Überlapps und der Symmetrie der Orbitale auf das elektronische Übergangsdipolmoment beinhaltet. Der Einfluss des Orbitalüberlapps soll am Beispiel von Aceton besprochen werden.

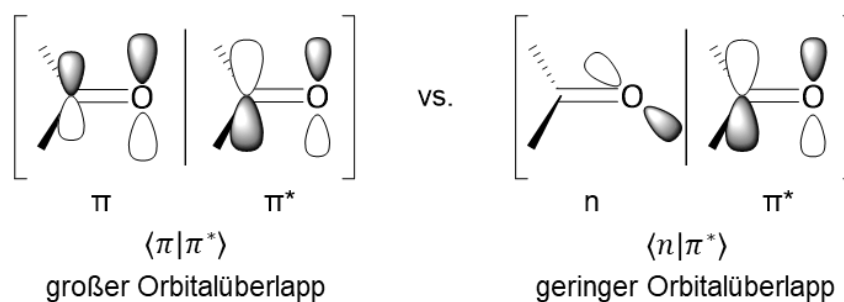


Abbildung 1.4: Darstellung des Orbitalüberlapps zwischen den Grenzorbitalen von Aceton. Im Falle eines $\pi\pi^*$ -Übergangs ergibt sich ein hoher Überlapp der beiden Orbitale (links), während der Überlapp zwischen dem n- und dem π^* -Orbital aufgrund der orthogonalen Ausrichtung gering ist (rechts). Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [22].

In Abbildung 1.4 sind die Molekülorbitale, die an einem $\pi\pi^*$ - und einem $n\pi^*$ -Übergang beteiligt sind, dargestellt. Das π - und π^* -Orbital im linken Beispiel teilen sich den gleichen Raum und weisen daher ein großes Überlappungsintegral auf. Der $\pi\pi^*$ -Übergang ist also erlaubt. Im rechten Beispiel stehen das n- und π^* -Orbital orthogonal zueinander, sodass das Überlappungsintegral klein und der Übergang verboten ist. Das Überlappverbot wird also durch geringen Überlapp zwischen den am Übergang involvierten Orbitalen verursacht.^[17,20-22]

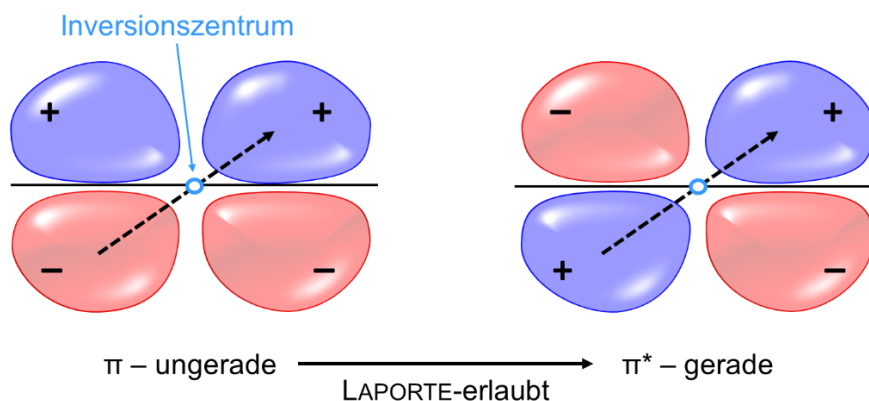


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des bindenden π - und antibindenden π^* -Orbitals. Der Pfeil zeigt, dass das π -Orbital eine ungerade und das π^* -Orbital eine gerade Parität hat. Ein $\pi\pi^*$ -Übergang ist daher nach der LAPORTE-Regel erlaubt. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Referenz [19] erstellt.

Nun steht der Einfluss der Symmetrie der Orbitale auf das elektronische Übergangsdipolmoment im Vordergrund. Grundsätzlich gilt, dass die Parität des Systems bei einem Übergang erhalten bleiben muss. Der in Gleichung (3) definierte Übergangsdipolmomentoperator hat jedoch einen ungeraden Charakter, der beim Übergang berücksichtigt werden muss. Als Konsequenz resultiert die LAPORTE-

Regel für zentrosymmetrische Moleküle,^[25] die besagt, dass Übergänge nur erlaubt sind, wenn sich die Parität ändert. Nach dieser Regel sind nur Übergänge zwischen geraden und ungeraden Orbitalen und umgekehrt erlaubt. Um die Parität eines Orbitals zu ermitteln, werden die Vorzeichen der zum Inversionszentrum gegenüberliegenden Orbitallappen miteinander verglichen. Ändert sich das Vorzeichen der Orbitallappen unter Inversion nicht, so liegt ein gerades Orbital vor. Kommt es zu einer Änderung des Vorzeichens, besitzt das Orbital eine ungerade Parität. In Abbildung 1.5 sind ein π - und π^* -Orbital gezeigt. Es wird deutlich, dass das π -Orbital ungerade und das π^* -Orbital gerade ist. Demnach ist ein Übergang zwischen diesen beiden Orbitalen nach der LAPORTE-Regel erlaubt. Insgesamt müssen die beteiligten Orbitale einen bestimmten Überlapp und eine bestimmte Symmetrie teilen, damit das Integral $\int \phi_0 \hat{\mu} \phi_1 d\tau_{EI}$ nicht null wird und der Übergang erlaubt ist.^[20]

Bisher wurden die Photoanregung eines Moleküls und die verschiedenen Kriterien für einen Übergang beleuchtet. Es ist jedoch wichtig darauf hinzuweisen, dass die hier vorgestellten Auswahlregeln nicht nur für die Absorption, sondern auch die Emission gültig sind. Aus diesem Grund soll nun der Fokus auf den verschiedenen Prozessen liegen, die ablaufen können, wenn sich das Molekül in einem angeregten Zustand befindet.

1.2 SPINVERBOTENE PROZESSE

Die Photoanregung und die weiteren möglichen Prozesse können in einem JABLONSKI-Diagramm veranschaulicht werden (Abbildung 1.6).

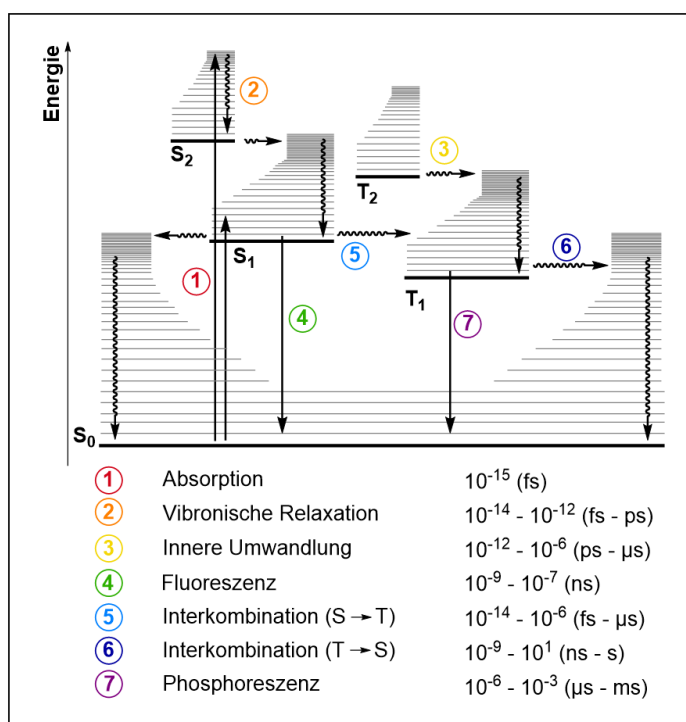


Abbildung 1.6: Ausschnitt eines JABLONSKI-Diagramms zur Darstellung strahlender (durchgezogene Pfeile) und strahlungsloser (gewellte Pfeile) Prozesse. Erstellt in Anlehnung an Referenz [17].

Durch die Absorption eines Photons wird das Molekül vom Grundzustand S_0 in eines der Schwingungsniveaus eines angeregten Singulett-Zustands S_n/S_2 promoviert. Über strahlungslose Schwingungsrelaxation (engl. *vibrational relaxation*, VR) wird der Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands S_n/S_2 erreicht und über strahlungslose innere Umwandlung (engl. *internal conversion*, IC) wird der niedrigste angeregte Zustand S_1 erreicht. Liegen S_1 und S_0 energetisch nah beieinander kann es erneut zur IC und anschließender VR in den Grundzustand kommen. Ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Zustände groß, so werden andere Prozesse zur IC kompetitiv. Eine Möglichkeit ist die Abgabe der Energie durch das Aussenden eines Photons. Die strahlende Desaktivierung unter Erhalt der Multiplizität wird Fluoreszenz genannt und läuft auf der Zeitskala von Nanosekunden ab. Neben Fluoreszenz kann auch eine Interkombination (engl. *intersystem crossing*, ISC) in den niedrigsten Triplett-Zustand T_1 und anschließenden VR in den Schwingungsgrundzustand stattfinden. Von hier aus kann das Molekül erneut über ISC oder über Phosphoreszenz, die strahlende Desaktivierung unter Änderung der Multiplizität, in den Grundzustand zurückkehren. Aufgrund der verbotenen Spinumkehr läuft Phosphoreszenz im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden und damit im Vergleich zur Fluoreszenz deutlich langsamer ab.^[17,26] In den höher angeregten Zuständen laufen die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse mit hohen Raten ab, während die Emission von Photonen aus dem niedrigsten angeregten Zustand erfolgt. Letzteres ist als die KASHA-Regel bekannt.^[27] Die Rate mit der ein strahlende oder nicht-strahlender Prozess abläuft, wird über die Ratenkonstante k in Zerfällen pro Sekunde angegeben. Hierbei werden die Beiträge der Emission in der strahlenden Ratenkonstante k_r und die Beiträge von IC und ISC in der Ratenkonstante für strahlungslose Desaktivierung k_{nr} zusammengefasst. Aus beiden Ratenkonstanten ergibt sich die experimentell bestimmbare, observierte Lebenszeit τ (Gleichung (5)).^[17,18,22]

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (5)$$

Die im JABŁOŃSKI-Diagramm (Abbildung 1.6) dargestellten Prozesse beinhalten ebenfalls Übergänge, die unter Spinumkehr ablaufen und damit laut Auswahlregeln verboten sind. Die Relevanz dieser spinverbotenen Prozesse wird bei Betrachtung der Spinstatistik für OLEDs deutlich. In einer OLED erfolgt die Anregung des Moleküls durch Rekombination eines negativ geladenen Elektrons und eines positiv geladenen Lochs zu einem Exziton, sodass sich vier unterschiedliche Kombinationen mit statistischer Verteilung ergeben: 25% der Moleküle befindet sich im Singulett-Zustand, 75% im Triplett-Zustand (Abbildung 1.3).^[13] Ist die Emission nur aus dem S_1 -Zustand möglich, so sind große Effizienzeinbußen die Folge, da 75% der Exzitonen in Form von Wärme abgegeben werden. Durch ISC können die Singulett-Exzitonen in Triplett-Exzitonen überführt werden, die anschließend via Phosphoreszenz strahlend zerfallen, sodass eine Effizienzsteigerung von bis zu 300% möglich ist.^[13,28] Aufgrund der hohen Relevanz der strahlungslosen und strahlenden Prozesse, die unter Spinumkehr ablaufen, ist es wichtig auf diese Prozesse detailliert einzugehen und Faktoren vorzustellen, die die in Kapitel 1.1.1 erläuterten Auswahlregeln aufweichen und das Auftreten dieser spinverbotenen Prozesse ermöglichen.

1.2.1 INTERKOMBINATION

Interkombination ist der nicht-strahlende Übergang zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, z.B. die strahlungslose Umwandlung des niedrigsten angeregten Singulett-Zustand in den Triplett-Zustand $S_1 \rightarrow T_1$.^[20,29,30] Dieser Übergang verläuft unter Spinumkehr und ist daher nach den Auswahlregeln streng verboten. Bevor im folgenden Kapitel wichtige Effekte und Regeln vorgestellt werden, die das Auftreten von ISC ermöglichen und deren Übergangswahrscheinlichkeit beeinflussen, soll zuerst das Prinzip der Spinumkehr anhand des Vektormodells in Abbildung 1.7 kurz erläutert werden. Hierfür wird zuerst der reine Singulett-Zustand mit den präzessierenden Elektronen 1 und 2 betrachtet (links). Die Vektoren α und β sind im 180° -Winkel zueinander orientiert ($S = 0$, $m_s = 0$). Erfährt Elektron 1 nun ein leicht unterschiedliches magnetisches Drehmoment in z -Richtung, so präzessiert es schneller als Elektron 2. Die exakt entgegengesetzte Orientierung im reinen Singulett-Zustand wird dadurch aufgehoben, sodass die beiden Vektoren allmählich in-Phase zueinanderstehen, wie es im reinen Triplett-Zustand der Fall ist. Während der Rephasierung des Spins durch das magnetische Drehmoment, das auf Elektron 1 wirkt, erhält der Singulett-Zustand also eine Triplett-Beimischung bis am Ende ein reiner Triplett-Zustand vorliegt ($S = 1$, $m_s = 0$). Wirkt nun ein magnetisches Drehmoment senkrecht zu der z -Achse, so kann eine Spinumkehr auftreten ($S = 1$, $m_s = 1$).^[21]

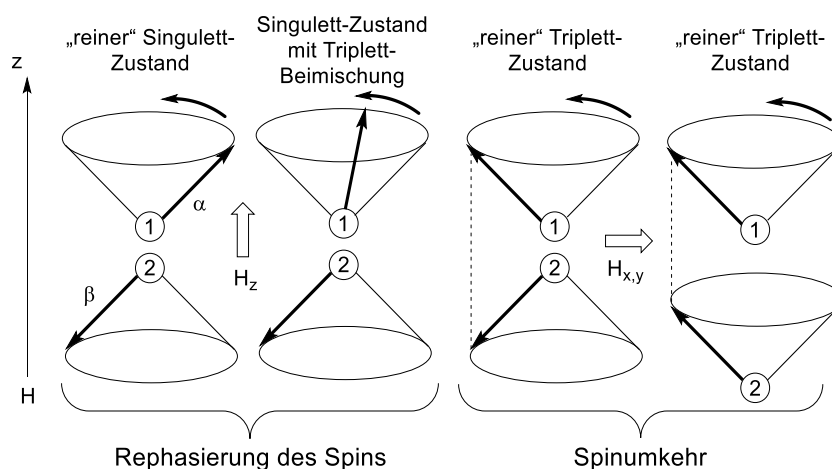


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung einer Spinrephasierung durch eine unterschiedliche Präzessionsrate der beiden Elektronen um die betrachtete z -Achse. Ein magnetisches Feld senkrecht zur z -Achse erzeugt ein magnetisches Drehmoment, das zu einer Spinumkehr führt. Abbildung wurde in Anlehnung an Referenz [21] erstellt.

Nun soll erläutert werden, wie ein magnetisches Drehmoment, das die Elektronen unterschiedlich stark beeinflusst und zur Spinumkehr führt, im Molekül selbst erzeugt werden kann. Nach Störungstheorie nullter Ordnung werden die Freiheitsgrade von Elektronen, Kernen und Spin mathematisch getrennt, also auch Spin- und Orbitalbahndrehimpuls. Da ISC die Impulserhaltung verletzt, wird das Spin-Überlappungsintegral $\langle S_1 | S_2 \rangle = 0$ und der Prozess ist verboten.^[17,22] In der Störungstheorie höherer Ordnung wird die Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls zu dem Gesamtdrehimpuls ermöglicht, sodass diese beiden miteinander magnetisch wechselwirken. Diese Wechselwirkung wird als Spin-Bahn-Kopplung, (engl. *spin-orbit coupling*, SOC) bezeichnet.^[20] SOC

ist ein relativistischer Effekt, der zur Kopplung zwischen reinen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität führt und bewirkt, dass die Interkombination trotz des Spinverbots stattfindet.^[20,29,30] SOC wird durch einen Störungsoperator eingeführt, der in Gleichung (6) definiert wird.^[30]

$$\hat{H}_{SO}^{\text{eff}} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_I \sum_i \frac{Z_I^{\text{eff}}}{r_{iI}^3} \hat{l}_i \hat{s}_i \quad (6)$$

Dabei stehen \hat{l}_i für den Orbitaldrehimpulsoperator, \hat{s}_i für den Spinoperator, Z_I^{eff} für die effektive Kernladung und r_{iI} für den Abstand des Elektrons i zum Kern I . Die Konstanten, wie die Masse des Elektrons m_e sowie die effektive Kernladung können zu der atomspezifischen Spin-Bahn Kopplungskonstante ζ zusammengefasst werden (Gleichung (7)).

$$\zeta = \frac{Z_I^{\text{eff}}}{2m_e^2 c^2 r^3} \quad (7)$$

Aus der Abhängigkeit der Kopplungskonstante ζ von der effektiven Kernladung resultiert der Schweratom-Effekt (engl. *heavy atom effect*). Die Anwesenheit eines Atoms mit einer hohen Ordnungszahl führt zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der ISC. Hierbei kann das Schweratom ein Teil des angeregten Moleküls sein (interner Schweratom-Effekt) oder sich außerhalb dieses befinden (externer Schweratom-Effekt).

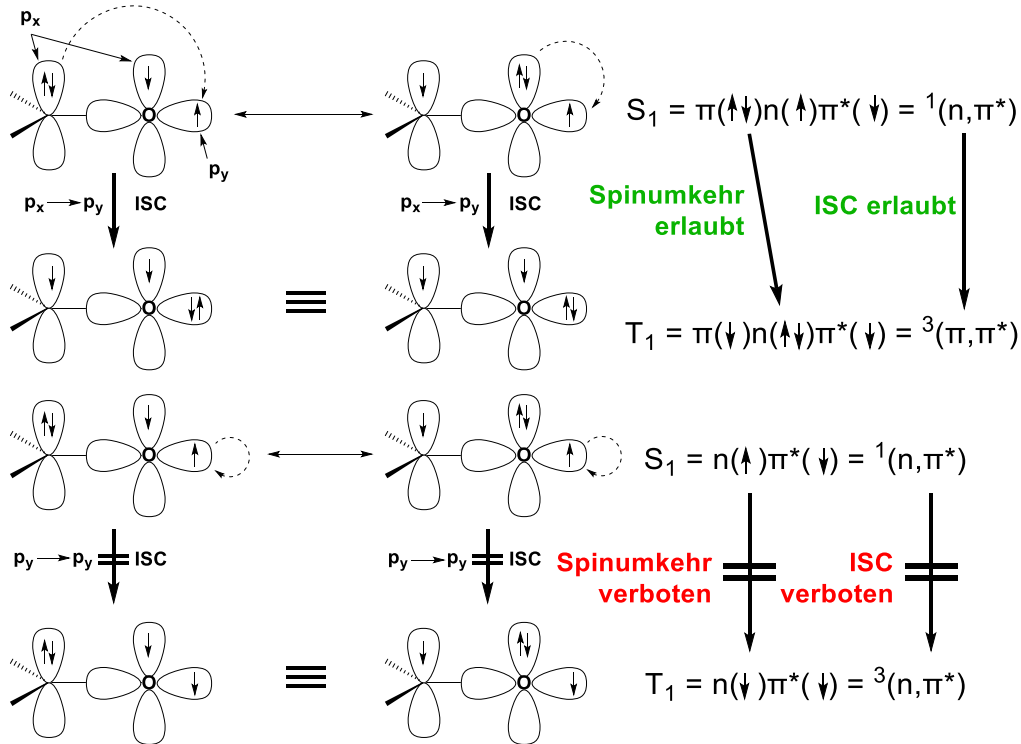


Abbildung 1.8: Darstellung der Regeln nach EL-SAYED anhand der erlaubten (${}^1(n,\pi)^* \rightarrow {}^3(\pi,\pi)^*$, oben) und der verbotenen (${}^1(n,\pi)^* \rightarrow {}^3(n,\pi)^*$, unten) Rückinterkombination. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [22].

Die Abhängigkeit der SOC und damit auch ISC vom Schweratom-Effekt ist eine grobe Näherung und berücksichtigt nicht die beteiligten Zustände. Der Einfluss der Beschaffenheit der beteiligten Orbitale auf die Ratenkonstante für ISC wird durch die EL-SAYED-Regeln beschrieben.^[31,32] Diese besagen, dass sich für den Erhalt des Gesamtdrehimpulses bei ISC neben dem Spin- auch der Bahndrehimpuls

ändern muss.^[31] Wenn eine Änderung der Natur der beteiligten Singulett- und Triplett-Zustände involviert ist, läuft ISC mit einer höheren Rate ab. Diese Regeln sollen nun anhand der elektronischen Übergänge von Aceton erläutert werden (Abbildung 1.8). Die Übergänge ${}^1n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ und ${}^3n\pi^* \rightarrow {}^1\pi\pi^*$ sind EL-SAYED-erlaubt, da die Spinumkehr durch einen Orbitalwechsel ausgeglichen und die Impulserhaltung gewährt wird. Im Falle von ${}^1n\pi^* \rightarrow {}^3n\pi^*$ und ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ findet zwar eine Änderung des Gesamtspins statt, allerdings bleibt die Beschaffenheit der beteiligten Orbitale erhalten, sodass diese Übergänge verboten sind.

Die Regeln nach EL-SAYED sind ebenfalls auf Übergangsmetallkomplexe anwendbar.^[33] Für eine hohe Ratenkonstante der ISC ist die Beteiligung der d-Orbitale des Metalls wichtig, da durch einen hohen Metall-zu-Ligand-Ladungstransfercharakter (engl. *metal-to-ligand charge transfer*, MLCT) der beteiligten Singulett- und Triplett-Zustände die SOC-Konstante des Metalls wirksam ist und die ISC beschleunigt wird. Wie bei dem hier besprochenen Beispiel ist aber auch die Natur der beteiligten Orbitale im Sinne der Impulserhaltung ausschlaggebend. Für die Herleitung der Regel wird davon ausgegangen, dass der Hauptkanal für ISC zwischen dem energetisch niedrigsten S_n -Zustand mit wesentlichem ${}^1d\pi^*$ -Charakter und einem höheren T_m -Charakter stattfindet. Die Kopplung zwischen den beteiligten Zuständen S_n und T_m via SOC kann durch Gleichung (8) beschrieben werden.

$$\langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_m \rangle = \sum_k a_i a_j' c_k c_k' \zeta_c \langle {}^1d_k \pi^* | \hat{l} \cdot \hat{s} | {}^3d_k' \pi^{*'} \rangle \quad (8)$$

Hierbei beschreiben $a_i a_j'$ die normierten Konfigurationsinteraktionskoeffizienten der Anregung in den Zustand S_n bzw. T_m und $c_k c_k'$ die Atomorbitalkoeffizienten des d_k - bzw. d_k' -Orbitals der Molekülorbitale, die die Beteiligung am S_n - bzw. T_m -Zustand ausdrücken. Der Term $\langle {}^1d_k \pi^* | \hat{l} \cdot \hat{s} | {}^3d_k' \pi^{*'} \rangle$ kann weiter vereinfacht werden, sodass als Endresultat das SOC-Integral nur dann bestehen bleibt, wenn $d_k \neq d_k'$ und $\pi^* = \pi^{*'}$ gilt. Die Wirksamkeit der SOC ist demnach besonders hoch, wenn die Zustände ${}^1d\pi^*$ und ${}^3d'\pi^*$ einen hohen MLCT-Charakter besitzen und $d_k \neq d_k'$ ist. Für das Design von effizienten Emittlern ist jedoch auch zu beachten, dass beim Einsatz schwerer Metalle eine Kontraktion der d-Orbitale vorliegt und damit die Beteiligung des Metalls abnimmt. Bei einem großen konjugierten π -System der Liganden wird der MLCT-Charakter ebenfalls reduziert und die Ratenkonstante für ISC nimmt ab. Dies veranschaulicht die feine Balance zwischen einem wirksamen Schweratom-Effekt und der elektronischen Struktur der Zustände, die die Rate der ISC stark beeinflussen.^[33] Die verschiedenen Effekte und Regeln, die die Übergangswahrscheinlichkeit der Interkombination beeinflussen können in FERMIS Goldener Regel veranschaulicht werden. Die Ratenkonstante $k_{i \rightarrow f}$ für ISC wird in Gleichung (9) beschrieben.

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle^2 \varrho_E \quad (9)$$

Ψ_f, Ψ_i stehen für die Wellenfunktionen des energetisch höheren Anfangszustands i und des energetisch niedrigeren Endzustands f , \hat{H}' für den Störungsoperator, der die SOC beinhaltet und auch als $\hat{H}_{SO}^{\text{eff}}$ bezeichnet wird (Gleichung (6)) und ϱ_E für die Zustandsdichte. Die Zustandsdichte ist

die Anzahl der Schwingungsniveaus des energetisch niedrigeren Endzustands, die mit dem energetisch höherliegenden Anfangszustand koppeln können.^[20]

Bislang lag der Fokus vor allem auf Verbindungen mit schweren Atomen, die eine hohe SOC-Konstante aufweisen. Da jedoch auch ISC in organischen Molekülen auftritt, die nur aus leichten Atomen, wie Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, aufgebaut sind, oder in Übergangsmetallkomplexen mit schwacher SOC, wie Zn(II)-Komplexen, soll der dort wirkende Kopplungsmechanismus im nächsten Unterkapitel beleuchtet werden.

Spinvibronische Kopplung

Es wurde lange Zeit angenommen, dass spinverbotene, strahlungslose Übergänge in rein organischen Molekülen oder Verbindungen ohne Schweratom-Effekt langsamer ablaufen als die erlaubten Übergänge. Allerdings haben verschiedene Untersuchungen gezeigt, dass ISC in diesen Molekülen auf der Skala von Subpikosekunden ablaufen können.^[34] SOC ist also nicht der einzige Effekt, der zur Kopplung zwischen zwei Zuständen führt. Im Folgenden soll die spinvibronische Kopplung erläutert werden. Gleichung (6) stellt den SOC-Operator in der Ein-Zentrum-Näherung dar und ist nur für eine spezifische Kernkonfiguration gültig. Für diesen Fall greift demnach die BORN-OPPENHEIMER-Näherung,^[23] die darauf basiert, dass die Bewegung der Elektronen auf einer deutlich kürzeren Zeitskala abläuft als die der Kerne. Es findet also eine Trennung zwischen den Kernbeiträgen, die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade beinhalten, und den elektronischen Beiträgen statt. Wenn jedoch die Bewegung der Kerne und der Elektronen auf ähnlicher Zeitskala ablaufen, führt dies zu dem Versagen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung. Als Folge wird die Trennung der Kern- und Elektronenbeiträge aufgehoben und eine Kopplung zwischen den elektronischen und Vibrationsfreiheitsgraden (spinvibronische Kopplung) tritt auf. Dies führt zur Kopplung von elektronischen Zuständen und damit zum Auftreten von ISC. Am Beispiel von Aceton soll nun erläutert werden, wie der nach EL-SAYED-verbotene Übergang zwischen dem S_1 -Zustand mit ${}^1\pi\pi^*$ -Charakter und dem T_1 -Zustand mit ${}^3\pi\pi^*$ -Charakter trotz fehlendem Schweratom-Effekt ermöglicht wird. Hierfür wird der Einfluss der spinvibronischen Kopplung auf die Geometrie der Zustände und den Charakter der elektronischen Übergänge beleuchtet. In Abbildung 1.9 sind die Potentialflächen des S_1 - und T_1 -Zustands und die Streck- und Biegeschwingung anhand der Strukturformel dargestellt.

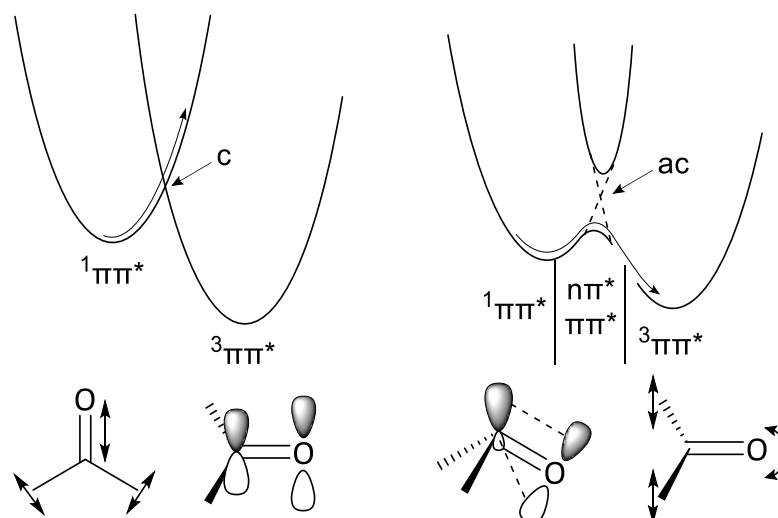


Abbildung 1.9: Darstellung der spinvibronischen Kopplung am Beispiel von Aceton mit einem Zustandsdiagramm der Streckschwingung (links) und der Biegeschwingung (rechts) sowie den zugehörigen Grenzorbitale. Bei der Streckschwingung kommt es zu einer Kreuzung (engl. *crossing*, c) und bei der Biegeschwingung zu einer vermiedenen Kreuzung (engl. *avoided crossing*, ac) zwischen den Potentialkurven. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [28].

Nun soll Einfluss von zwei verschiedenen Molekülschwingungen auf die Geometrie betrachtet werden. Die Streckschwingung verzerrt zwar Kernkoordinaten, allerdings bleibt die Geometrie und damit die Natur der Grenzorbitale erhalten, da diese senkrecht zur Schwingungsebene stehen (Abbildung 1.9, links). Im Fall der Biegeschwingung wird die planare Geometrie des Moleküls aufgehoben und die Hybridisierung des Carbonylkohlenstoffatoms geändert. Durch die Beimischung des s-Orbitals verliert das p-Orbital seinen reinen Charakter und das Carbonylkohlenstoffatom liegt nicht mehr in der sp^2 -Hybridisierung vor. Als Folge der Änderung der Hybridisierung kann nun die Beimischung energetisch höherer $n\pi^*$ -Zustände erfolgen, die sich durch eine vermiedene Kreuzung (engl. *avoided crossing*, ac) der Potentialflächen zeigt. Durch diese Beimischung ist ISC zwischen den beiden Zuständen mit $^1n\pi^*$ - und $^3\pi\pi^*$ -Charakter nach den EL-SAYED-Regeln erlaubt und kann trotz fehlendem Schweratom-Effekt stattfinden.^[22,35] Die EL-SAYED-Regeln basieren auf der BORN-OPPENHEIMER-Näherung, sodass auch hier die Kopplung der Zustände zum Zusammenbruch der Regeln führt und spinvibronische Kopplung nach EL-SAYED verbotene ISC deutlich beschleunigen kann.^[22,28-30,36,37]

In Gleichung (9) wurde die Übergangswahrscheinlichkeit für ISC durch FERMIS Goldene Regel beschrieben, die wiederum auf der Ein-Zentrum-Näherung und damit auf der BORN-OPPENHEIMER-Näherung basiert. Für rigide Moleküle mit lokalisierten elektronischen Zuständen kann die Ratenkonstante in guter Näherung abgeschätzt werden. Problematisch wird es für flexible Moleküle, da die BORN-OPPENHEIMER-Näherung nicht gültig und somit die Trennung von Kern- und Elektronenanteile der Wellenfunktion nicht möglich ist. Da hier die direkte SOC in der Ein-Zentrum-Näherung nicht anwendbar ist, wird der Störungsoperator nach Gleichung (10) um zusätzliche Terme erweitert, die von den Kernkoordinaten unabhängig sind.

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{SO} = & \langle \Psi_{S_1} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_1} \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\delta \langle \Psi_{S_1} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_1} \rangle}{\delta Q_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{\delta^2 \langle \Psi_{S_1} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_1} \rangle}{\delta Q_{\alpha} \delta Q_{\beta}} Q_{\alpha} Q_{\beta} \\
 & + \sum_n \frac{\langle \Psi_{S_1} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_n} \rangle \langle \Psi_{T_n} | \hat{T}_N | \Psi_{T_1} \rangle}{E_{T_2} - E_{S_1}} + \sum_m \frac{\langle \Psi_{S_1} | \hat{T}_N | \Psi_{S_m} \rangle \langle \Psi_{S_m} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_1} \rangle}{E_{S_2} - E_{T_1}}
 \end{aligned} \tag{10}$$

Hierbei steht \hat{T}_N für den Operator der vibronischen Kopplung. Der blaue Term beschreibt die direkte SOC (Gleichung (6)), die unabhängig von den Kernkoordinaten ist. Der grüne Term beschreibt die direkte spinvibronische Kopplung, der orange Term die SOC mit vibronischer Kopplung von höheren Triplet-Zuständen und der rote Term die SOC mit vibronischer Kopplung von höheren Singulett-Zuständen. Die letzten drei Terme sind abhängig von den Kernkoordinaten und ergeben die Beschreibung der spinvibronischen Kopplung, die zur Mischung von reinen elektronischen Zuständen führt. Da die letzten beiden Terme die Kopplung mit zusätzlichen Zuständen beinhalten, wird FERMIS Goldene Regel ebenfalls erweitert. Es ergibt sich Gleichung (11).

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\langle \Psi_f | \hat{H}_{SO} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{T}_N | \Psi_i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_f - E_i) \tag{11}$$

In diesem Fall werden der Anfangszustand Ψ_i und der Endzustand Ψ_f über einen Zwischenzustand Ψ_n gekoppelt.^[30,35]

1.2.2 PHOSPHORESENZ

Nachdem nun gezeigt wurde, wie trotz des Spinverbots der T_1 -Zustand bevölkert werden kann, wird nun die Phosphoreszenz vorgestellt.

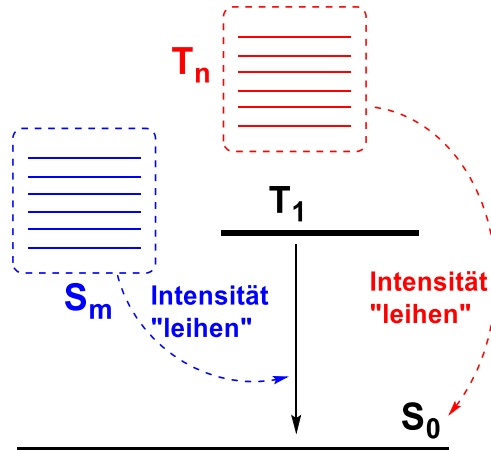


Abbildung 1.10: Veranschaulichung der Kopplung zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität. Durch die Singulett-Beimischung zum T_1 und die Triplet-Beimischung zum S_0 kann Intensität von spinerlaubten Übergängen „geliehen werden“ und die strahlende Ratenkonstante der Phosphoreszenz steigt. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [38].

Phosphoreszenz ist der strahlende Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, sodass für diesen Desaktivierungsprozess zur Drehimpulserhaltung die SOC wirksam sein muss. Da SOC immer zur Kopplung der beteiligten Zustände führt, erhält im Falle der Phosphoreszenz der Singulett-Zustand Beimischung vom Triplet-Zustand und umgekehrt (Abbildung 1.10). Für diesen

Fall lässt sich die Wellenfunktion des gestörten Grundzustands \tilde{S}_0 als Summe des reinen Grundzustands nach nullter Ordnung und der Beimischung der Wellenfunktion des T_m -Zustands beschreiben (Gleichung (12)). Analog kann dies auch auf den gestörten Triplett-Zustand \tilde{T}_1 angewendet werden. Hier erfolgt die Beimischung der Wellenfunktion des S_n -Zustands (Gleichung (13)).

$$\tilde{S}_0 = S_0 + \sum_n \delta_m T_m \quad (12)$$

$$\tilde{T}_1 = T_1 + \sum_n \delta_n S_n \quad (13)$$

Der Beimischungskoeffizient $\delta_{n,m}$ kann über Gleichung (14) mathematisch beschrieben werden. Je größer das Integral $\langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$ und je kleiner die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen, desto größer ist $\delta_{n,m}$.^[38]

$$\delta_n = \frac{\langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle}{E(T_1) - E(S_n)} \quad (14)$$

Die Relevanz der Kopplung zwischen den Singulett- und Triplett-Zuständen für die Ratenkonstante der Phosphoreszenz k_P wird in Gleichung (15) ersichtlich.^[28,39]

$$k_P(i) = \frac{4e^2}{3c^2\hbar^4} (E(T_1) - E(S_0))^3 \cdot \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\langle S_m | \hat{H}_{SO} | T_{1,i} \rangle \langle S_0 | \sum_j e\vec{r}_j | S_m \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_{n,i} \rangle \langle T_{n,i} | \sum_j e\vec{r}_j | T_{1,i} \rangle}{E(T_n) - E(S_0)} \right]^2 \quad (15)$$

Die Gleichung (15) setzt sich aus drei Termen zusammen. Der blaue Term beschreibt die Energielücke zwischen T_1 und S_0 . Je größer die Energiedifferenz, desto größer ist die strahlende Ratenkonstante. Der rote Term steht für die Singulett-Beimischung zum T_1 -Zustand. Damit der Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ eine hohe Oszillatorstärke besitzt, wird durch die Beimischung im zweiten Term Intensität von energetisch höherliegenden angeregten Singulett-Zuständen geliehen. Der grüne Term beschreibt die Triplett-Beimischung zum S_0 -Zustand. Die Triplett-Beimischung verhält sich analog zum zweiten Term. Das Ausmaß der Beimischung ist abhängig von unterschiedlichen Faktoren. Damit SOC wirksam sein kann, muss sich die Natur der beteiligten Orbitale der koppelnden Zustände unterscheiden. Die Energielücke zwischen den koppelnden Zuständen und die Zustandsdichte sind ebenfalls entscheidend. Je geringer die Energiedifferenz ist, desto stärker ist die Kopplung und damit die Beimischung. Eine hohe Zustandsdichte erhöht zudem die Wahrscheinlichkeit für eine Kopplung.^[28]

Phosphoreszenz kann zwar in einigen organischen Molekülen auftreten, ist jedoch mit einer Lebenszeit im Bereich von Millisekunden bis Sekunden sehr ineffizient. Wird jedoch ein Übergangsmetall in die Struktur eingeführt, so erhalten die Zustände einen MLCT-Charakter durch die Beteiligung der d-Orbitale des Metalls. Zusammen mit dem internen Schweratom-Effekt und der Vielzahl an möglichen Übergängen zwischen dem Metall und den Liganden wird eine Erhöhung der strahlenden Ratenkonstante und eine Lebenszeit im Mikrosekundenbereich erreicht.^[28] Die

genannten Aspekte haben zu einem hohen Forschungsinteresse an Komplexen mit schweren Übergangsmetallen geführt, sodass bereits eine Vielzahl an effizienten Emittlern basierend auf Iridium(III)^[40,41,42] und Platin(II)^[43,42,43,44] in der Literatur bekannt sind.

1.2.3 THERMISCH AKTIVIERTE VERZÖGERTE FLUORESZENZ

In den vorherigen Kapiteln wurde beleuchtet, wie durch ISC die Singulett-Exzitonen in Triplett-Exzitonen umgewandelt werden. Das sogenannte *triplet harvesting* kann also zu einer Quanteneffizienz von 100% führen. Bei einer geringen Energielücke zwischen S_1 und T_1 kann es nach einer Interkombination zu einer Rückinterkombination (engl. *reversed intersystem crossing*, rISC) vom T_1 in den S_1 kommen. Dieser Prozess ist bei Raumtemperatur thermisch aktiviert, sodass die Energiedifferenz für rISC in den S_1 im Bereich von 1500 cm^{-1} liegen sollte.^[28] Die Temperaturabhängigkeit von rISC wird über eine BOLTZMANN-Verteilung in Gleichung (16) beschrieben.

$$k_{\text{rISC}} \propto \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (16)$$

Hier stehen k_{B} für die BOLTZMANN-Konstante, T für die Temperatur und ΔE_{ST} für die Energielücke zwischen S_1 und T_1 . Der spinerlaubte Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ hat eine deutlich höhere Oszillatorstärke als der spinverbotene $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang, sodass die Emission verzögert aus dem S_1 stattfindet (Abbildung 1.11, links). Aus diesem Grund wird der Emissionsprozess thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz genannt (engl. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF). Wie beim *triplet harvesting* können auch hier sowohl Singulett- als auch Triplett-Exzitonen zur Emission beitragen. Da jedoch die Emission aus dem S_1 -Zustand erfolgt, wird dieser Prozess als *singlet harvesting* bezeichnet.^[45] Durch TADF können also die spinverbotene Phosphoreszenz umgangen und aufgrund der Emission aus dem spinerlaubten Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ hohe strahlende Ratenkonstanten erreicht werden.^[28] Die strahlende Ratenkonstante ist in Gleichung (17) als die inverse intrinsische Lebenszeit τ_{int} definiert und abhängig von der Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand sowie der Temperatur. Die intrinsische Lebenszeit ist die Lebenszeit bei einer Quantenausbeute von 100%.

$$k_{\text{r}} = \frac{1}{\tau_{\text{int}}} = \frac{\left[3k_{\text{r}}(T_1) + k_{\text{r}}(S_1) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right)\right]}{\left[3 + \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right)\right]} \quad (17)$$

Die Temperaturabhängigkeit von k_{r} kann, wie in Abbildung 1.11 (rechts) ersichtlich ist, als sigmoidaler Verlauf dargestellt werden. Zusammen mit dem Ausschnitt aus dem JABŁOŃSKI-Diagramm (Abbildung 1.11, links) soll dieser Verlauf erläutert werden. Bei ausreichend hohen Temperaturen findet die Emission vor allem aus dem S_1 -Zustand statt, sodass sich eine hohe strahlende Ratenkonstante ergibt (Abschnitt III). Kommt es zu einer Abnahme der Temperatur, so nimmt die Rate der Rückinterkombination ab und der S_1 -Zustand wird weniger stark populiert. Da nun auch die Emission aus dem T_1 -Zustand auftritt, nimmt die strahlende Ratenkonstante ab

(Abschnitt II). Bei tiefen Temperaturen ist die thermische Energie sehr gering, sodass die Energiebarriere nicht überwunden werden kann, rISC sehr langsam abläuft und die Phosphoreszenz konkurrenzfähig wird (Abschnitt I).^[28,45]

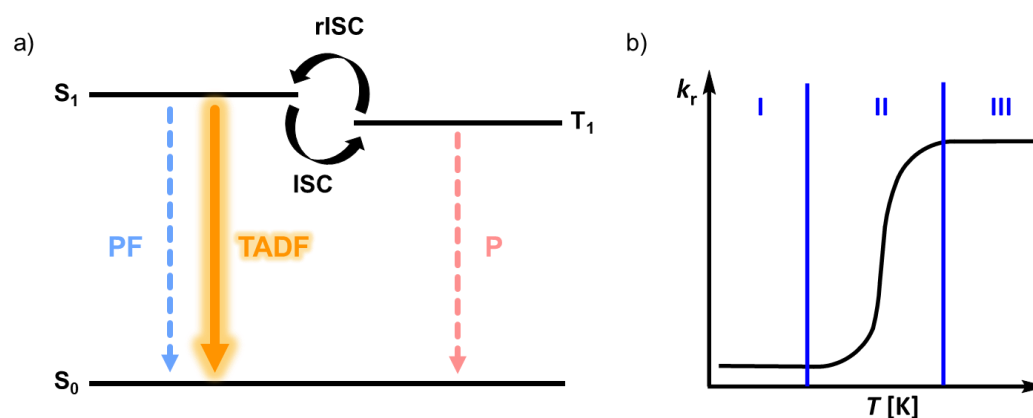


Abbildung 1.11: a) Ausschnitt aus einem JABLONSKI-Diagramm zur Darstellung von TADF, prompter Fluoreszenz (PF) und Phosphoreszenz (P); b) Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der strahlenden Ratenkonstante k_r bei TADF. Die Abbildungen wurde in Anlehnung an Referenz [28] erstellt.

In den Anfängen der Forschung wurde TADF eher als Kuriosität und weniger als Konkurrenz zu bis *dato* etablierten Triplett-Emittern angesehen.^[28] Im folgenden Unterkapitel soll daher ein kurzer Überblick über die ersten Meilensteine der Forschung (Abbildung 1.12) und damit den Wandel der Relevanz von TADF-Emittern gegeben werden.

Geschichte und Designkriterien von TADF-Emittern

Der Emissionsmechanismus der TADF wurde erstmal 1961 von PARKER und HATCHARD bei den Lumineszenzstudien des organischen Moleküls Eosin **1** beschrieben. Bei dieser Verbindung wurde neben der Phosphoreszenzbande eine zweite langlebige Emissionsbande mit gleicher Bandenstruktur wie prompte Fluoreszenz beobachtet. Diese wurde als eine verzögerte Fluoreszenz aus dem gleichen angeregten Singulett-Zustand identifiziert.^[46] 1980 schlugen MCMILLIN und Mitarbeiter basierend auf Studien von Cu(I)-Komplexen einen neuen Emissionsmechanismus zweier angeregter, energetisch nahbeieinander liegender Zustände im thermischen Gleichgewicht vor. Beiden Zuständen wurde MLCT-Charakter zugewiesen. Der energetisch tieferliegende Zustand wurde als Triplett-Zustand und der höherliegende Zustand als Singulett-Zustand eingeordnet.^[47] Ergebnisse der photophysikalischen Studien an Fullerenderivaten von BERBERAN-SANTOS und GARCIA 1996 führten zur mathematischen Beschreibung der Ratenkonstante für zeitaufgelöste Prozesse des TADF-Mechanismus.^[48] Da jedoch keines dieser genannten Systeme aufgrund der hohen Energiedifferenz zwischen S_1 und T_1 (2984 cm^{-1} für Eosin) eine ausreichende Effizienz aufwies und keine Designkriterien für das Auftreten von TADF bekannt waren, wurde die Anwendungsrelevanz dieser Emitter als gering eingeschätzt. Dies änderte sich jedoch als durch weitere Forschungsarbeiten von ADACHI und Mitarbeitern im Jahre 2009 ein Zinn(IV)porphyrin-Komplex **4** als Emittermaterial in einer OLED verwendet wurde.^[49] Zudem stellten PETERS und Mitarbeiter im Jahre 2010 eine OLED

mit einer externen Quanteneffizienz (engl. *external quantum efficiency*, EQE) von 16.1% mit einem Kupfer (I)-Komplex **5** als Emmitter her.^[50]

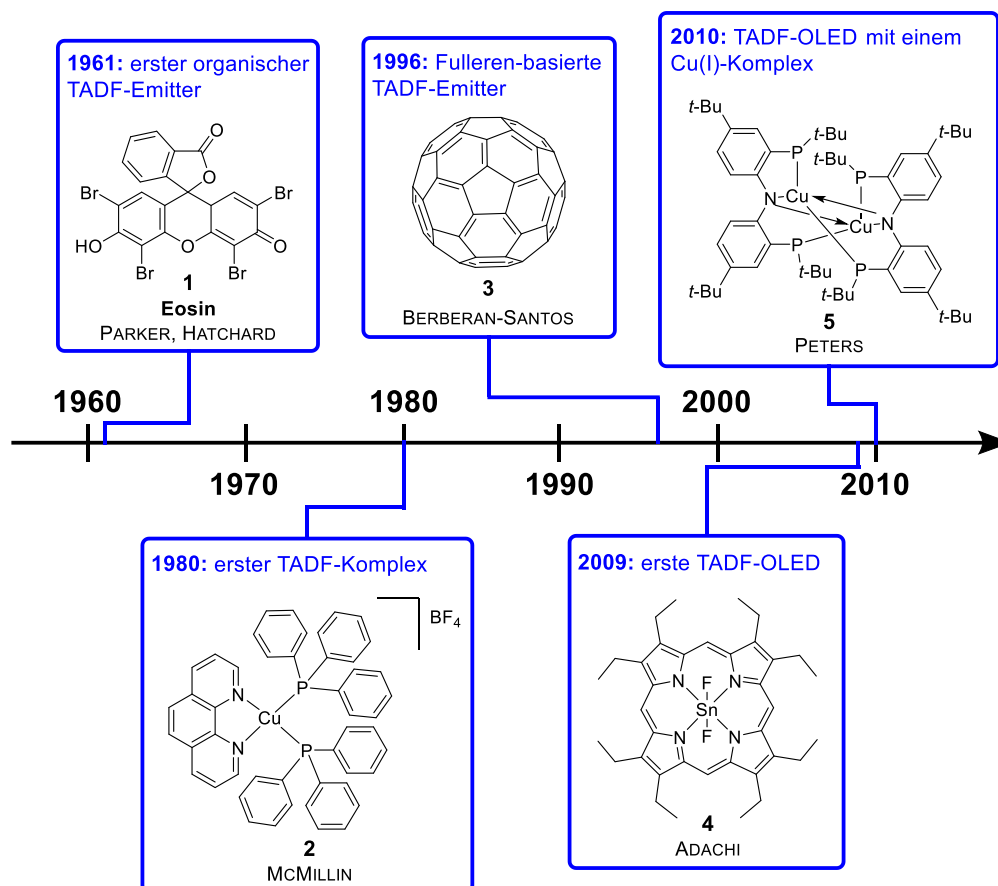


Abbildung 1.12: Meilensteine in der Forschung und Entwicklung von TADF-Emittermaterialien. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [51].

Der Durchbruch gelang ADACHI und Mitarbeitern, die die Abhängigkeit der Energielücke von dem Molekülorbitalüberlapp zwischen HOMO und LUMO erkannten.^[49] Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, ist für einen schnellen rISC-Prozess eine geringe Energielücke zwischen den S₁- und T₁-Zuständen notwendig (Gleichung (16)). Diese Energiedifferenz ist wiederum abhängig von dem Austauschintegral J und kann nach Gleichung (18) beschrieben werden.

$$\Delta E_{ST} = 2J = 2 \int \int \phi_H(r_1) \phi_L(r_2) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \phi_H(r_2) \phi_L(r_1) dr_1 dr_2 \quad (18)$$

Dabei stehen r_1, r_2 für die Koordinaten der Elektronen in HOMO und LUMO und ϕ_H, ϕ_L für die Wellenfunktionen des HOMO und LUMO. Aus Gleichung (18) wird ersichtlich, dass aufgrund der COULOMB-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen die Energielücke zwischen S₁ und T₁ gering ist, wenn HOMO und LUMO räumlich voneinander getrennt sind, also ein kleines Überlappungsintegral $\langle \phi_H | \phi_L \rangle$ aufweisen.^[49,51,52] Das Verständnis dieses Zusammenhangs ermöglichte nun das gezielte Design von TADF-Emittern mit ausgeprägtem Ladungstransfercharakter basierend auf einem Elektronen-Donor-Akzeptor-System. In diesem strukturellen Aufbau ist das HOMO auf dem Donor (D) und das LUMO auf dem Akzeptor (A) lokalisiert, sodass eine große räumliche Trennung und

damit ein geringes Überlappungsintegral vorliegt.^[45] Bei einer Anregung wird dementsprechend ein Ladungstransfer von der Donoreinheit auf den Akzeptor verursacht. Neben einer kleinen Energielücke ist eine hohe strahlende Ratenkonstante für den Einsatz als Emittermaterial unabdingbar. Diese optimalen Bedingungen sind jedoch nicht einfach zu erreichen. Da die strahlende Ratenkonstante vom Übergangsdipolmoment abhängig ist, führt zwar ein kleines Überlappungsintegral zu einer geringen Energiedifferenz, minimiert aber gleichzeitig das Übergangsdipolmoment. Es muss demnach ein Überlapp zwischen HOMO und LUMO vorhanden sein, damit der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ an Oszillatorstärke gewinnt.^[53,54] Diese Zusammenhänge verdeutlichen die Herausforderungen beim Design von effizienten TADF-Emittern. Die Forschungsarbeiten der letzten Jahre zeigen jedoch auch, dass Übergangsmetalle vorteilhafte Eigenschaften für TADF mitbringen, wie eine hohe Zustandsdichte oder eine stärkere Kopplung der beteiligten Zustände durch wirksame SOC und damit eine höhere Rate für die rISC.^[28]

In den vorherigen Kapiteln wurden die Grundlagen der Photophysik vorgestellt und verschiedene Emissionsmechanismen miteinander verglichen. Basierend auf diesen theoretischen und allgemeinen Konzepten sollen nun konkrete Anforderungen an einen Emittter für den Einsatz in OLEDs hausgearbeitet werden.

1.3 ANFORDERUNGEN AN EINEN EMITTER

Für die Anwendung in OLEDs muss ein Emittter verschiedene Eigenschaften mitbringen. Um die Effizienz der OLED zu garantieren, ist die *Performance* des Emitters wichtig, die durch die strahlende Ratenkonstante und die Quantenausbeute wiedergegeben wird. Die Quantenausbeute Φ beschreibt das Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen und der Anzahl der absorbierten Photonen und wird in Gleichung (19) über die Ratenkonstanten für strahlende und nicht-strahlende Übergänge definiert.

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (19)$$

Die Quantenausbeute nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Für einen effizienten Emittter gilt $k_{nr} \ll k_r$, sodass $\Phi \approx 1$ und die observierte Lebenszeit τ möglichst kurz ist.^[13] Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Prozessierbarkeit. Das Emittermaterial sollte eine hohe thermische und chemische Stabilität sowie eine gute Löslichkeit für die Herstellung der OLED aufweisen.^[15,44,55]

Ein starker Forschungsfokus liegt auf phosphoreszierenden Metallkomplexen basierend auf 4d- und 5d-Übergangsmetallen, da der Schweratom-Effekt zu einer starken Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen und damit zu einer hohen Effizienz durch das *triplet harvesting* führt.^[12,41] Vor allem Ir(III)-Komplexe haben sich hier als erfolgsversprechende Emittermaterialien etabliert, da der Einsatz von Iridium(III) zu attraktiven Eigenschaften führt: Durch die hohe SOC-Konstante von Iridium (3909 cm^{-1})^[26] und die Beteiligung der d-Orbitale, die wiederum einen ausgeprägten MLCT-Charakter der Zustände herbeiführt, werden strahlende Ratenkonstanten im Bereich von 10^5 – 10^6 s^{-1}

erreicht. Neben den kurzen Lebenszeiten und hohen Quantenausbeuten, zeichnen sich Ir(III)-Komplexe durch eine hohe chemische, thermische und Photostabilität, ein vielseitiges Ligandendesign und eine einfache Farbeinstellung des emittierten Lichts durch Modifikation der Liganden aus.^[42,56] Neben Ir(III)-Verbindungen haben sich auch viele Pt(II)-Komplexe durch die hohe SOC-Konstante von Platin (4481 cm^{-1})^[26] hervorgetan.

Eine dritte Eigenschaft neben der *Performance* und Prozessierbarkeit ist die Verfügbarkeit. Mit einem Anteil von 10^{-7} Massenprozent der Erdkruste für Iridium und 10^{-6} Massenprozent für Platin ist deren Verfügbarkeit sehr gering.^[57] Bei der Verwendung dieser seltenen Metalle müssen nicht nur geopolitische Herausforderungen aufgrund der wenigen Bergbau- und Förderländer beachtet werden: Infolge der energie- und ressourcenintensiven Gewinnung und Förderung unter Einsatz von hochtoxischen Substanzen, wie z.B. Cyaniden und Quecksilber, entstehen eine Vielzahl an Umweltproblemen.^[58] Hierbei ist ebenfalls zu bedenken, dass nur ein kleiner Teil der optoelektronischen Geräte für Recycling gesammelt wird.^[59] 2009 wurden nur 29% der Computerdisplays, 17% der Fernsehgeräte und 8% der Mobilgeräte, die als Auslaufmodelle galten, für Recyclingzwecke gesammelt; die Mehrheit der genannten Geräte wurde überwiegend auf Mülldeponien entsorgt.^[15,60] Zudem werden beim Einsatz in OLEDs diese Rohstoffe in der emittierenden Schicht in ein Hostmaterial dotiert und damit „verdünnt“. Dies, in Kombination mit der geringen Schichtdicke, macht ein Recycling mit den heutigen Methoden unmöglich. Die breiten Anwendungsgebiete, wie *smart-packaging*, sind aufgrund der Verfügbarkeit und dem Stand der Recyclingmöglichkeiten ohne nachhaltigere Alternativen nicht realisierbar.^[15,60] Um die künftige Versorgung aufrechtzuerhalten, müssen seltene Rohstoffe durch verfügbarere Elemente ersetzt werden, sodass die *Elemental Sustainability* garantiert wird.^[15]

Rein organische Emittier und leichte Übergangsmetalle sind aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit ein attraktiver Ersatz.^[57,58,61] Auch wenn 3d-Übergangsmetalle eine deutlich geringere SOC aufweisen, wodurch ISC-Prozesse gehemmt werden, haben vor allem Metallkationen mit einer $3d^0$ - oder $3d^{10}$ -Elektronenkonfiguration das Interesse der Forschung geweckt. Hierfür haben sich Cu(I)-Komplexe als vielversprechende Alternative zu bisherigen Triplett-Emittern hervorgehoben. So hat Kupfer(I) eine d^{10} -Elektronenkonfiguration, die strahlungslose, metallzentrierte dd^* -Übergänge unterdrückt, und zeigt eine flexible Koordinationsgeometrie, sodass bereits viele lineare,^[62,63-66] trigonale^[67,68] und tetraedrische^[68,69] Emittier bekannt sind. Hierunter fallen auch Cu(I)-Komplexe, die TADF zeigen, sodass das *singlet harvesting* ausgenutzt, die spinverbotene Phosphoreszenz umgangen und die Bedeutung von SOC verringert werden können.^[63-65,70] Im Zuge dessen konnten bereits strahlende Ratenkonstanten im Bereich von $k_r > 10^6 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden.^[71]

Obwohl der Einsatz von Kupfer(I) die Anforderung der Verfügbarkeit erfüllt, stellt die Handhabung und Prozessierbarkeit eine Herausforderung dar. Häufig zeigen Cu(I)-Komplexe in Lösung eine geringe Stabilität^[72] oder zersetzen sich unter oxidativen Bedingungen.^[73] Die Verwendung eines zu Kupfer(I) isoelektronischen Übergangsmetalls kann die genannten Probleme umgehen. Obwohl

Zink(II) ebenfalls eine d^{10} -Elektronenkonfiguration besitzt, wurden Zn(II)-Verbindungen als Emittermaterialien bislang wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Im nächsten Kapitel soll sowohl das Potential als auch die Probleme von Zn(II)-basierten Emittern beleuchtet sowie ein Überblick über bisherige Lumineszenzstudien gegeben werden.

1.3.1 EMITTER BASIEREND AUF ZINK(II)

Im Vergleich zu Iridium und Platin ist der Anteil von Zink an der Erdkruste mit ca. 10^{-1} – 10^{-2} Massenprozent außerordentlich hoch.^[74] Diese hohe Verfügbarkeit macht den Einsatz von Zink(II) ökologisch nachhaltig und preisgünstig. So sind Zn(II)-Salze für die Synthese 1400 mal günstiger als $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und 1000 mal günstiger als Platin-Salze.^[75] Trotz der d^{10} -Elektronenkonfiguration und der hohen Verfügbarkeit, wurde die Forschung an Zn(II)-basierten Emittern nur wenig vorangetrieben. Grund dafür liegt in der hohen Redox-Stabilität von Zink(II), die das Auftreten von MLCT-Zuständen unterdrückt. Das Metallzentrum nimmt daher nur eine passive und strukturgebende Rolle ein, sodass häufig nur die Fluoreszenz der Liganden beobachtet wird.^[57,60,76] Der Großteil der Literatur beschränkt sich daher auf fluoreszierende Komplexe,^[77,78] OLEDs mit Zn(II)-basierten Singlet-Emittern sowie als Host-Material,^[79,80,81–83] die Erzeugung von Weißlicht oder als Elektrontransportmaterial in OLEDs.^[81,83,84]

Um die Nachteile von Zink(II) zu umgehen, lag der Fokus im Emitterdesign vor allem auf Strukturen mit Intraligand-Ladungstransfer (engl. *intraligand charge transfer*, ILCT), Ligand-zu-Ligand-Ladungstransfer (engl. *ligand-to-ligand charge transfer*, LLCT) und ligandenzentrierten (engl. *ligand-centered*, LC) Übergängen. Dennoch sind Triplett-Emitter basierend auf Zink(II) eine Seltenheit.^[85] Abbildung 1.13 zeigt ausgewählte Emitter basierend auf Zink(II), die im folgenden Abschnitt detailliert beleuchtet werden. Eine Zusammenfassung der photophysikalischen Kenndaten ist am Ende des Kapitels in Tabelle 1.1 zu finden.

2015 synthetisierten ADACHI und Mitarbeiter^[86] Zn(II)-Komplexe **7** und **8**, die effiziente TADF mit Quantenausbeuten zwischen 50–60% zeigen. Verbindung **7** erreicht zudem als Emittermaterial in einer OLED eine Quanteneffizienz η_{ext} von 19.6%. Um die Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand zu minimieren und einen ILCT zu ermöglichen, wurde Ligand **6** eingesetzt, der sich aus Phenylbenzoxazol als Akzeptor- und Phenoxazin als Donoreinheit zusammensetzt. Die photophysikalischen Messergebnisse zeigen, dass die Energiedifferenz durch die Komplexierung verglichen mit Ligand **6** minimiert wird (**6**: 2500 cm^{-1} , **7**: 484 cm^{-1} , **8**: 1452 cm^{-1}). Quantenchemische Berechnungen bestätigen sowohl die geringe Energielücke (**7**: 140 cm^{-1} , und **8**: 299 cm^{-1}) als auch einen ILCT als strahlenden Übergang. Die Ergebnisse der Studie verdeutlichen, dass zwar die Metallorbitale keinen Einfluss auf die strahlenden Übergänge nehmen, aber die Komplexierung zu einer Minderung der Energielücke zwischen den S_1 - und T_1 -Zuständen führt, indem der Winkel zwischen Donor und Akzeptor verändert und so die Ratenkonstante für rISC erhöht wird.

ROESKY und Mitarbeiter^[78] untersuchten 2021 die Zn(II)-Komplexe **9** und **10**, die je nach strukturellem Aufbau TADF (**9**) oder prompte Fluoreszenz (**10**) zeigen. Ursache hierfür ist die Geometrie der Struktur: In Verbindung **9** sind die Liganden zueinander stark verdreht, wodurch ISC und rISC aufgrund der resultierenden Energielücke von 1000 cm^{-1} ermöglicht werden. Der TADF-Prozess beruht hier auf einem ILCT. Die planare Struktur von **10** führt hingegen zum Auftreten von Fluoreszenz. Trotz der kleinen Energielücke ist die Quantenausbeute von Verbindung **9** mit 3% bei Raumtemperatur sehr gering, da der S_1 -Zustand vor allem strahlungslos deaktiviert wird (*thermally activated phosphorescence quenching*). Diese Studie demonstriert anschaulich die Herausforderungen bei der Entwicklung von TADF-Emittern basierend auf Zink(II).

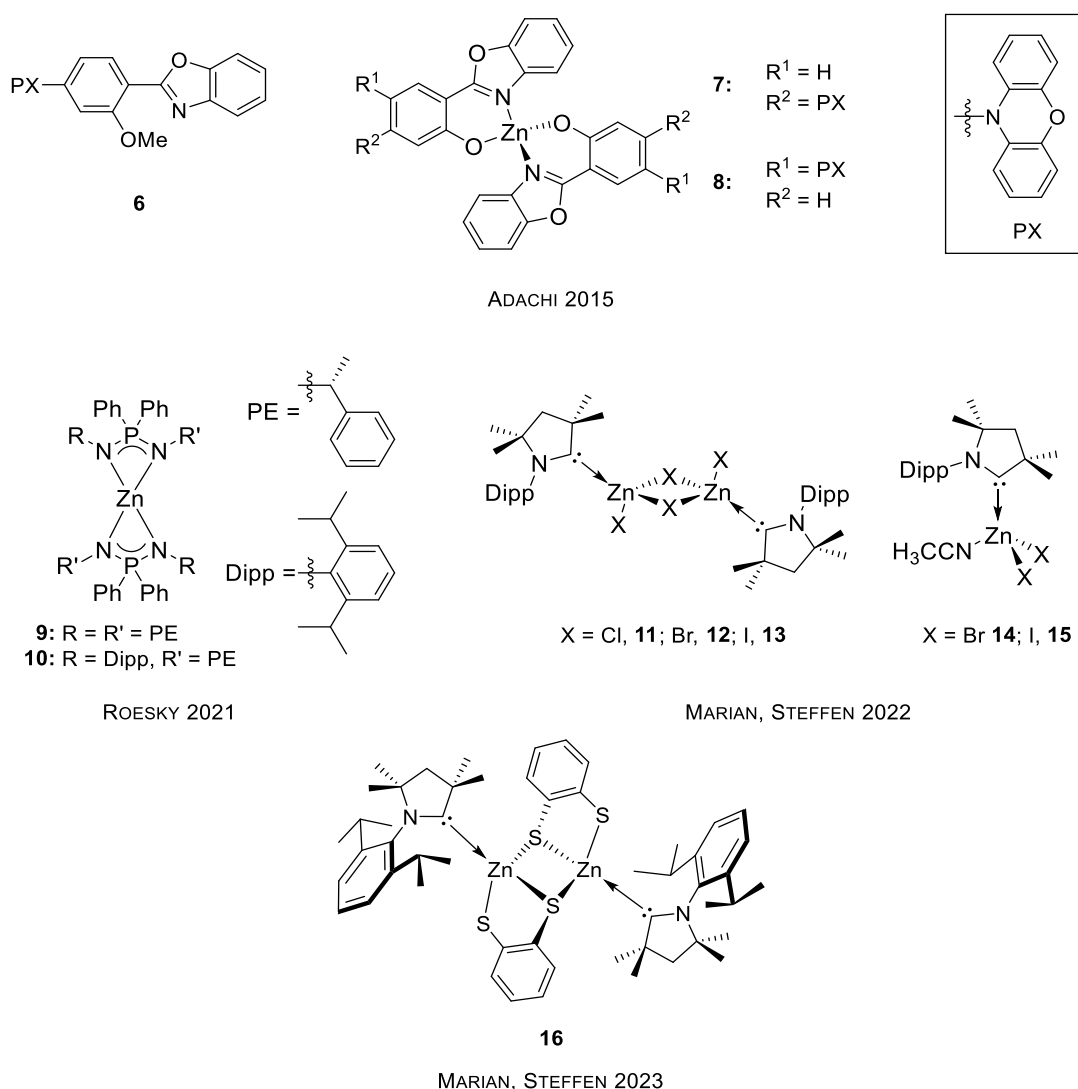


Abbildung 1.13: Ausgewählte Emitter basierend auf Zn(II).

Neben diesen Beispielen für TADF-Emitter, sind Zn(II)-Komplexe, die Phosphoreszenz zeigen, noch seltener. 2022 veröffentlichten MARIAN, STEFFEN und Mitarbeiter^[76] eine Studie zu Zn(II)-Komplexen **11–15**, die ebenfalls auf einem Donor-Akzeptor-System mit einem cyclischen Alkylaminocarben (^{Me}cAAC) als Donor basieren. Die Studie umfasst sowohl dimere Komplexe mit verbrückenden Halogenid-Liganden als auch Monomere mit koordinierendem Acetonitril. Die Bromid- und Iodid-

Komplexe wechseln in Abhängigkeit von Lösungsmittel oder Konzentration zwischen der monomeren und dimeren Struktur. Alle untersuchten Komplexe zeigen Photolumineszenz im sichtbaren Bereich mit $\{(\text{Me}_6\text{AAC})\text{Zn}\}$ -Einheit als Chromophor und ultralangen Lebenszeiten im ms-Bereich, die als Phosphoreszenz charakterisiert wird. Jedoch ist im angeregten Zustand eine reversible photochemische Umwandlung beobachtbar.

Um die Stabilität zu erhöhen und die Bildung niederenergetischer LLCT-Zustände zu fördern, wurden ebenfalls von MARIAN, STEFFEN und Mitarbeiter^[87] chelatisierende 1,2-Dithiolat-Liganden als Donoreinheit eingesetzt. Der dimere Donor-Akzeptor-Komplex **16** emittiert in Lösung, im Festkörper und in Polymermatrix im Bereich von 577-657 nm. Des Weiteren weist die Verbindung $^1/3\text{LLCT}$ -Zustände mit einer niedrigen Energielücke von 637 cm^{-1} auf, die zum Auftreten von TADF und einer für Triplett-Emitter basierend auf Zn(II) ungewöhnlich hohen strahlenden Ratenkonstante von $k_r = 1.5 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ führen. Die langlebigen Triplett-Zustände in Lösung zusammen mit der außergewöhnlich hohen Stabilität gegenüber Wasser und Luft sind vielversprechende Eigenschaften für den Einsatz in der Photokatalyse.

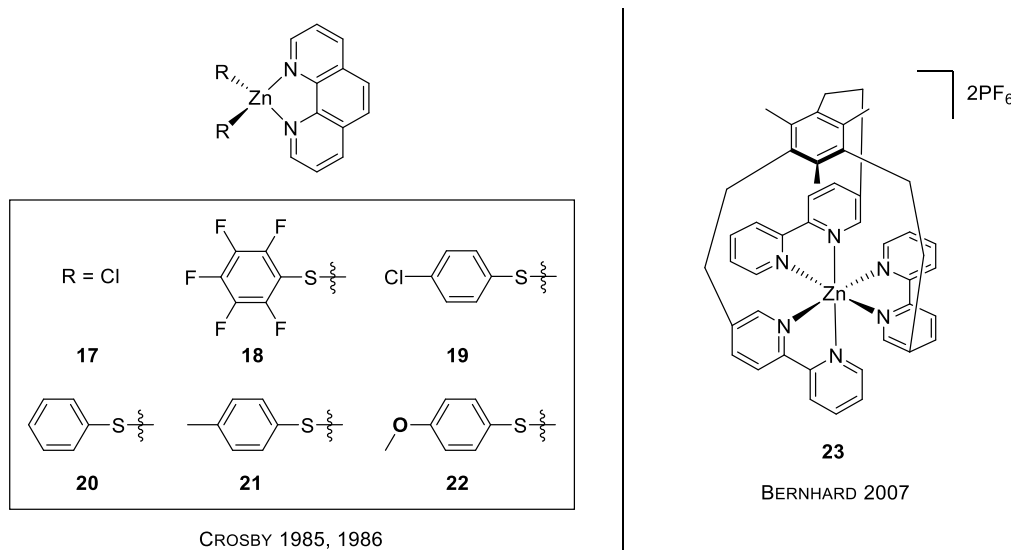


Abbildung 1.14: Ausgewählte Emitter basierend auf Zn(II) von der Arbeitsgruppe um CROSBY^[1-4] und BERNHARD.^[8]

Eine der ersten ausführlichen Photolumineszenzstudien wurde in den Jahren 1985 und 1986 von CROSBY und Mitarbeitern durchgeführt (Abbildung 1.14).^[1-4] Untersucht wurde eine Reihe heteroleptischer Zn(II)-Komplexe **17-22** mit Phenanthrolin als Akzeptor und verschiedenen Thiophenolaten als Donoren. Während Komplex **17** ohne Thiophenolat nur die Phenanthrolin-basierte Phosphoreszenz eines $^3\pi\pi^*$ -Übergangs zeigt, kann durch die Einführung der Thiophenolat-Liganden (**18-22**) eine duale Emission beobachtet werden. Neben der $^3\pi\pi^*$ -Emission tritt eine breite LLCT-Bande im niederenergetischen Bereich auf, deren Intensität mit steigender Donorstärke des Thiophenolats zunimmt bis die Phenanthrolin-basierte Bande nicht mehr detektiert wird. Die Emission der LLCT-Bande zeigt einen biexponentiellen Zerfall mit einer kurzen Lebenszeitkomponente im unteren Nanosekundenbereich und eine langlebige Komponente im

Millisekundenbereich. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die Emission des S₁- und T₁-Zustands überlagern und beide energetisch nah beieinander liegen.

BERNHARD und Mitarbeiter^[8] synthetisierten 2007 den Zn(II)-Halbkäfig **23**, in dem drei 2,2'-Bipyridin-Einheiten (bpy) über eine aromatische Brücke miteinander verbunden werden (Abbildung 1.14) und eine für Zn(II)-Emitter hohe strahlende Ratenkonstante aufweist. Die photophysikalischen Eigenschaften von **23** wurden mit dem Fluoreszenz-Emitter [Zn(bpy)₃](PF₆)₂ **24** verglichen. Die Lebenszeit von 0.089 μs ($\Phi = 0.069$) und die Auslöschung der Emission in Anwesenheit von Sauerstoff lassen darauf schließen, dass es sich bei der Emission von **23** um Phosphoreszenz handelt. Es wird angenommen, dass durch die aromatische Verbrückung ein zusätzlicher Triplett-Zustand eingeführt wird.

Tabelle 1.1: Photophysikalische Eigenschaften der hier präsentierten Zn(II)-Emitter.

Verbindung	Medium	λ_{\max}	τ	Φ	k_r [10^5 s^{-1}] ^a	Ref.
7	mCBP (6 Gew.-%)	542	12.8 ns, 37.8 ns	0.78	–	[86]
8	mCBP (6 Gew.-%)	523	Keine Angabe	0.58	–	[86]
9	Festkörper	448	24.5 μs	0.03	0.012	[78]
10	Festkörper	520	<5 ns	–	–	[78]
11^b	Festkörper	480	^c	–	–	[76]
12^b	Festkörper	460	^d	–	–	[76]
13^b	Festkörper	570	^e	–	–	[76]
14^b	Festkörper	470	^f	–	–	[76]
15^b	Festkörper	480	^g	–	–	[76]
16	Toluol	657	194 ns	0.02	1.0	[87]
17^h	Kristall	500	³ ππ*: 0.81 s	–	–	[4]
19^h	Kristall	598	LLCT: 8 ms ⁱ ; ³ ππ*: 0.39 s	–	–	[2,4]
21^h	Kristall	510	LLCT: 7 ms ⁱ ; ³ ππ*: 0.34 s	–	–	[4]
22^h	Kristall	575	LLCT: 0.1 ms ⁱ ; ³ ππ*: n.d.	–	–	[4]
23	Acetonitril	485	89 ns	0.069	7.75	[8]

^a Berechnet mit $k_r = \Phi/\tau$, sofern nicht in der Referenz angegeben. ^b Bei 77 K. ^c triexponentieller Zerfall: 6.98(-151.2), 30.20(613), 80.13(109.3) ms. ^d triexponentieller Zerfall: 491.12(-5230), 2121.60(8490), 7597.20(54) μs. ^e triexponentieller Zerfall: 6.96(96), 44.79(62), 155.05(62) μs. ^f triexponentieller Zerfall: 687.78(-4803), 3014.88(12597), 8314.44(993) μs. ^g triexponentieller Zerfall: 25.22(2457), 80.83(5478), 169.51(449) μs. ^h Bei 6.5 K. ⁱ Fluoreszenz mit einer Lebenszeit von <15 ns; mCP = 19-(3-Carbazol-9-ylphenyl)carbazol; n.d. = nicht detektierbar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen zum einen die Herausforderungen, die das Design von effizienten Triplett-Emittern basierend auf Zink(II) mit sich bringen, aber zum anderen auch das Potential dieser Verbindungsklasse für zukünftige Anwendungen. Durch den Einsatz von Zink(II) können nicht nur phosphoreszierende Emitter, sondern auch TADF-Emitter synthetisiert werden. Zudem können Quantenausbeuten bis 0.8 erreicht und weite Teile des sichtbaren Spektrums abgedeckt werden (Tabelle 1.1). Auch wenn das Metallzentrum durch die hohe Redox-Stabilität von Zink(II) nicht an den strahlenden Prozessen beteiligt ist, führt die strukturgebende Funktion dennoch zu einem positiven Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften.

1.4 ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT

Zink(II) basierte, effiziente Emitter sind ökologisch nachhaltige Alternativen zu Verbindungen mit seltenen Metallen und bieten die Möglichkeit, in diversen Anwendungen, wie z.B. OLEDs, einen wertvollen Beitrag zum Umweltschutz zu leisten. Gleichzeitig stellen die Eigenschaften von Zink(II) das Design von Triplett-Emittern vor Herausforderungen: Aufgrund der hohen Redox-Stabilität sind die d-Orbitale des Metalls nicht an den photophysikalischen Prozessen beteiligt, sodass das Metallzentrum eine passive, strukturegebende Rolle einnimmt.

Trotz dieser inhärenten Schwierigkeiten gibt es einige wenige, vielversprechende Studien, die auf das hohe Potential der Verbindungsklasse hinweisen. Die Lumineszenzstudien von CROSBY und Mitarbeitern^[1-4] decken ein äußerst komplexes Emissionsverhalten der heteroleptischen Zn(II)-Komplexe **17–22** auf. Aufgrund der interessanten photophysikalischen Eigenschaften und der einfachen Modifikationsmöglichkeiten wurden weiterführende Studien zu den Zn(II)-Verbindungen mit Diimin- und Thiolatliganden durchgeführt, die unter anderem die Resultate von CROSBY und Mitarbeitern als Interpretationsbasis nutzen.^[88] Doch die Schlussfolgerungen dieser Studien müssen kritisch hinterfragt werden: Obwohl in den Arbeiten eine geringe Energiedifferenz zwischen dem S₁- und T₁-Zustand postuliert wird, was eine ideale Voraussetzung für TADF ist, wird die beobachtete Emission als Phosphoreszenz identifiziert. Um die zugrunde liegende Natur der emittierenden Zustände festzustellen und Designkriterien zukünftiger Emitter zu definieren, wird im Rahmen dieser Arbeit in enger Kooperation mit dem Arbeitskreis der Theoretischen Chemie und Computerchemie von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf eine weiterführende Untersuchung dieser Verbindungsklasse durchgeführt. Der Fokus wird auf Verbindung [Zn(4-SC₆H₄Cl)₂(phen)] **19** gelegt, da hier die größte Datenlage in der Literatur vorliegt. Um die bisherigen Resultate zu erweitern, werden ausführliche photophysikalische Studien durchgeführt, die unter anderem temperaturabhängige Untersuchungen der Emission, Lebenszeit und Quantenausbeute beinhalten. Diese geben einen detaillierten Einblick in ablaufende Desaktivierungsprozesse, da mithilfe dieser Ergebnisse die strahlende Ratenkonstanten in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden können. Letzteres wurde bislang für Zn(II)-Komplexe nicht berichtet, ist jedoch für die Aufklärung des Emissionsmechanismus von essentieller Bedeutung. Die erhaltenen Ergebnisse sollen als Anhaltspunkt für eine ausführliche Untersuchung zu multiexponentiellen Lebenszeiten dienen. Treten multiple Lebenszeiten auf, deutet dies auf unterschiedliche Konformationen bzw. Geometrien der untersuchten Verbindung hin. Dies beeinflusst in großem Maße die Analyse der Lebenszeitdaten: Zum einen bietet die Literatur keine generelle Antwort auf die Frage, welche der unterschiedlichen gemittelten Lebenszeiten sich besser zur Verwendung eignet und zum anderen kann auf den ersten Blick nicht geklärt werden, ob die vorliegenden Konformationen Teil desselben Emissionsmechanismus sind. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf ebensolchen aktuellen und für die Aufklärung von Emissionsmechanismen hochrelevanten Fragestellungen bezüglich des Auftretens multiexponentieller Zerfälle^[89] und der Ausarbeitung eines möglichen Lösungswegs für die Analyse dieser komplexen Daten. Des Weiteren

sollen die Ergebnisse der photophysikalischen Messungen die Grundlage für weiterführende kinetische Analysen bilden. In der Literatur wurden unterschiedliche Methoden vorgestellt, um mithilfe der Lebenszeiten und Quantenausbeuten strahlende und strahlungslose Ratenkonstanten von organischen, meist effizienten TADF-Emittern zu berechnen, die bislang vor allem durch DFT-Rechnungen zugänglich sind.^[6,7,90–92,93,94–98] Besonders geeignete Methoden werden auf die hier untersuchte Zn(II)-Verbindung **19** angewendet und die Ergebnisse miteinander verglichen. Diese kinetischen Analysemethoden sollen abschließend als zukünftiges Mittel zur Vorhersage wichtiger Kenngrößen und Emissionsmechanismen für ineffiziente Emitter evaluiert werden.

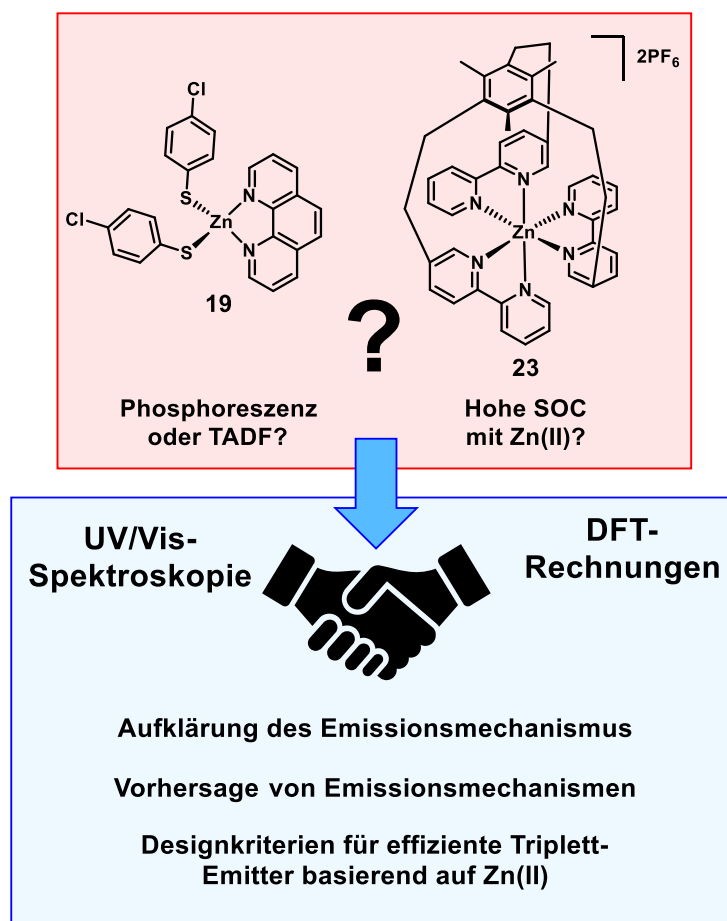


Abbildung 1.15: Übersicht des Forschungsvorhabens.

Auch die Studie von BERNHARD und Mitarbeitern^[8] aus dem Jahr 2007 stellt eine vielversprechende photophysikalische Untersuchung lumineszenter Zn(II)-Emitter dar, die den drastischen Einfluss struktureller Modifikationen auf die Emissionseigenschaften hervorhebt. Allerdings werfen auch diese Ergebnisse Fragen hinsichtlich des Emissionsmechanismus auf. Die publizierten Ergebnisse ergeben eine hohe strahlende Ratenkonstante für Phosphoreszenz, die vor allem durch eine wirksame SOC erreicht wird. Für einen Zn(II)-Komplex ist das Auftreten einer hohen SOC jedoch sehr unwahrscheinlich. Um diesem Widerspruch auf den Grund zu gehen, beschäftigt sich der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit, ebenfalls in Kooperation mit dem Arbeitskreis von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN, mit einer ausführlichen Untersuchung der Halbkäfigverbindung **23** und $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24**. Diese Studie soll zur Aufklärung der photophysikalischen Prozesse beitragen, den Einfluss der

strukturellen Modifikation durch die Einführung der aromatischen Brücke beleuchten und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herausstellen.

Diese Arbeit leistet durch die Kombination aus experimentellen Ergebnissen und DFT-Rechnungen einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften von Zn(II)-Verbindungen. Die detaillierte Aufklärung des Emissionsmechanismus ist für die zukünftige Forschung an Emittermaterialien auf Basis von Zn(II)-Komplexen von großer Bedeutung, da infolgedessen die Identifizierung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und die Festlegung verbindlicher Designkriterien ermöglicht wird. Dadurch eröffnen sich neue Möglichkeiten für die zukünftige Verwendung von Zn(II)-Verbindungen als preiswerte und umweltschonende Alternative zu bisherigen Emittermaterialien.

2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1 PHOTOLUMINESZENZSTUDIE ZU ZINK(II)PHENANTHROLIN-BIS(THIOPHENOLAT)KOMPLEXEN

Einige der hier präsentierten Ergebnisse wurden bereits im Journal *ChemPhotoChem* des Wiley-VCH-Verlags publiziert^[5] und in der Doktorarbeit von DR. NORA LÜDTKE veröffentlicht.^[99]

In diesem Kapitel steht die Photolumineszenzstudie von Zink(II)phenanthrolin-bis(thiophenolat)komplexen im Mittelpunkt. Ähnliche heteroleptische Komplexe wurden 1975 von KOESTER^[100] und anschließend Verbindungen **17–22** detailliert von CROSBY und Mitarbeitern untersucht. Die von CROSBY und Mitarbeitern veröffentlichten Photolumineszenzstudien zeigen ein komplexes photophysikalisches Verhalten dieser Zn(II)-Verbindungen^[1-4] und sind eine der ausführlichsten Studien zu Zn(II)-Emittlern. Das untersuchte System besteht aus Phenanthrolin als Akzeptor und verschiedenen substituierten Thiophenolaten als Donorliganden (Abbildung 2.1).

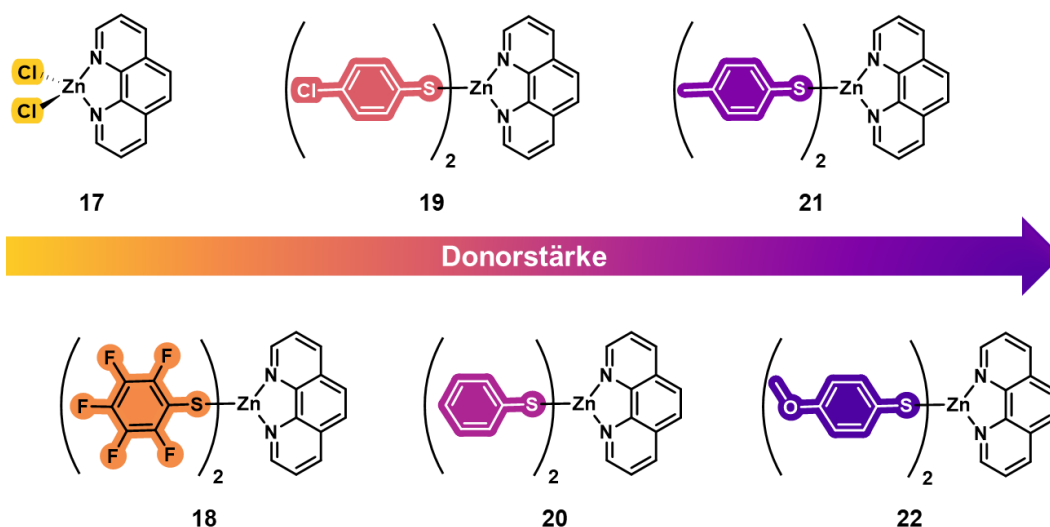


Abbildung 2.1: Strukturformeln der untersuchten Zn(II)-Komplexe **17–22**.

Während Verbindung **17** nur die Emission des Phenanthrolins zeigt, wird durch Einführung aromatischer Thiophenolat-Liganden eine duale Emission für Komplexe **18–22** beobachtet. Neben der hochenergetischen, ligandenzentrierten $^3\pi\pi^*$ -Bande des Phenanthrolins im blauen Bereich wird eine breite, unstrukturierte Bande im gelben Bereich detektiert. Diese zweite, niederenergetische Emissionsbande wird einem LLCT-Übergang vom Thiophenolat zum Phenanthrolin zugesprochen. Durch die Variation der Substituenten wird die Donorstärke des Thiophenolat-Liganden verändert. Dies wirkt sich auf die photophysikalischen Eigenschaften aus: Je stärker der Donor-Charakter des Substituenten, desto weiter verschiebt sich das Intensitätsverhältnis auf Seiten der LLCT-Bande bis die $^3\pi\pi^*$ -Bande für Verbindung **22** nicht mehr detektiert werden kann. Die photophysikalischen Eigenschaften wurden im Bereich von 6.5 K bis 77 K untersucht und es konnte eine Temperaturabhängigkeit der Banden beobachtet werden: Bei zunehmender Temperatur steigt die

Intensität der LLCT-Bande, während die $^3\pi\pi^*$ -Bande an Intensität verliert und ab 35 K nicht mehr auftritt. Die LLCT-Bande zeigt einen biexponentiellen Zerfall mit einer kurzlebigen (<15 ns) und einer langlebigen Komponente im Millisekundenbereich. Vertiefende Untersuchungen des temperaturabhängigen Verhaltens durch ein *delayed heat pulse experiment* bei 6.5 K zeigten bei Anregung mit UV-Strahlung das Auftreten einer kurzlebigen, gelben Emission. Nach 50 ms konnte nur noch eine blaugrüne Emission beobachtet werden. Durch den Einsatz eines Hitzepulses kam es zum erneuten Aufleuchten der gelben Emission bei gleichzeitigem Löschen der blaugrünen Emission. Das gegensätzliche temperaturabhängige Verhalten der beiden Banden und das Ergebnis des Hitzepuls-Experiments deuten darauf hin, dass die beiden emittierenden Zustände in einem thermischen Gleichgewicht miteinander stehen. Diese Beobachtungen führten zu einem postulierten Energieschema, das eine verzweigte Tripletts-Populationskinetik zeigt (Abbildung 2.2).

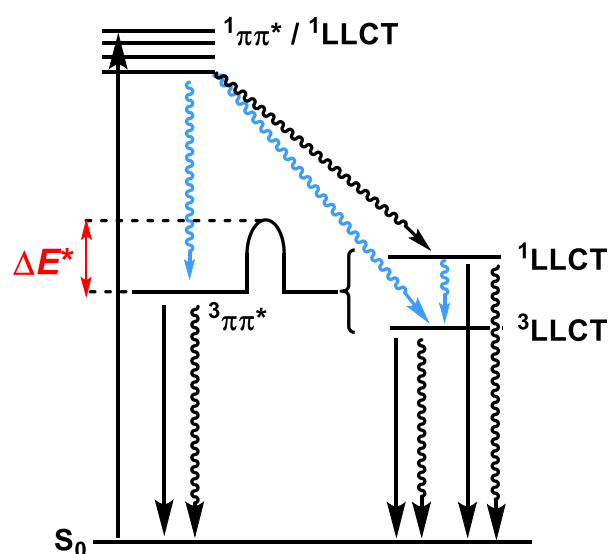


Abbildung 2.2: Postuliertes JABLOŃSKI-Diagramm der ablaufenden strahlenden (gerade Pfeile) und strahlungslosen (gewellte Pfeile) Prozesse. Die blauen Pfeile veranschaulichen die Prozesse, die zur Population der beiden emittierenden $^3\pi\pi^*$ - und 3LLCT -Zustände führen. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Referenz [4] erstellt.

Nach Anregung und anschließender Besetzung des $^3\pi\pi^*$ - oder der beiden LLCT-Zustände kann die Rückkehr in den Grundzustand S_0 entweder aus dem ligandenzentrierten $^3\pi\pi^*$ -Zustand via Phosphoreszenz oder aus einem der beiden LLCT-Zustände via Fluoreszenz oder Phosphoreszenz erfolgen. Aufgrund der Beobachtung des Hitzepuls-Experiments wird von einer thermischen Aktivierungsbarriere zwischen dem $^3\pi\pi^*$ - und den LLCT-Zuständen ausgegangen, sodass sich bei thermischer Anregung das Besetzungsverhältnis zugunsten der LLCT-Zustände ändert. Die LLCT-Zustände werden demnach aus dem $^3\pi\pi^*$ -Zustand repopuliert.^[1-4] Aufgrund des biexponentiellen Zerfalls der LLCT-Bande wurde von einer Überlagerung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz ausgegangen. Dies spiegelt sich in der geringen Energiedifferenz zwischen dem 1LLCT - und dem 3LLCT -Zustand wider. In den Jahren 1991 und 1994 wurde von der Arbeitsgruppe um CROSBY der Einfluss der Raumgruppe auf das photophysikalische Verhalten von $[Zn(4-SC_6H_4Cl)_2(dmphen)]$ ($dmphen = 2,9$ -Dimethyl-1,10-phenanthrolin) in Polymethylmethacrylat (PMMA) bei 5 K untersucht. Diese Verbindung kann in zwei Raumgruppen auftreten. Liegt die Verbindung in der Raumgruppe

$P2_1/n$ vor, wird eine strukturierte Emissionsbande mit einem Maximum bei 452 nm und eine unstrukturierte Bande bei 540 nm beobachtet. Die hochenergetische Bande wird einer ligandenzentrierten Phosphoreszenz eines $^3\pi\pi^*$ -Zustands am dmphen-Liganden und die niederenergetische einem LLCT zugeordnet. In der Raumgruppe $P2_1/c$ wird nur die unstrukturierte Bande bei 570 nm detektiert. Die Abwesenheit der $^3\pi\pi^*$ -Bande lässt darauf schließen, dass die Energiedifferenz zwischen den $^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Zuständen sehr gering oder nicht vorhanden ist, sodass nur die LLCT-Zustände populiert werden. Die Energiebarriere ist daher abhängig von der molekularen Umgebung, die durch die Raumgruppe beeinflusst wird.^[101,102] In diesen Studien wurde das äußerst komplexe Lumineszenzverhalten von Zn(II)-basierten Triplett-Emittern mit einer Donor-Akzeptor-Struktur ausführlich beleuchtet.

Fragestellung und Motivation

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf dem im Vorfeld vorgestellten heteroleptischen Zn(II)-Komplex **19** von CROSBY und Mitarbeitern.^[1-4] In dem vorgeschlagenen Energieschema ist die energetische Lage der aufgeführten $^1\text{LLCT}$ - und $^3\text{LLCT}$ -Zustände besonders auffällig: Aufgrund des biexponentiellen Zerfalls der LLCT-Bande, der eine kurzlebige Komponente von <15 ns und eine langlebige Komponente im Millisekundenbereich beinhaltet, wird davon ausgegangen, dass sich die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz der LLCT-Zustände überlagern. Aufgrund der Lebenszeitmessung wurden die untersuchten Zn(II)-Komplexe als Phosphoreszenz-Emitter eingeordnet. Die geringe Energielücke zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand stellt jedoch eine ideale Voraussetzung für das Auftreten von TADF dar.

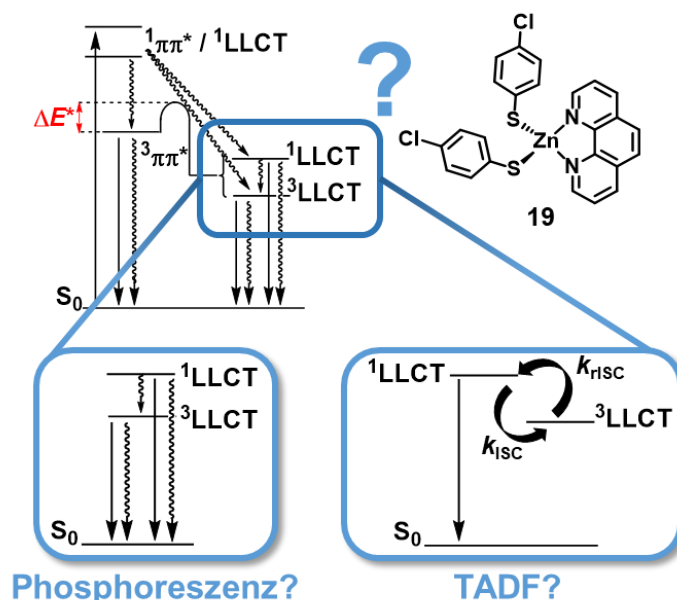


Abbildung 2.3: Darstellung des postulierten Energiediagramms von CROSBY und Mitarbeitern^[4] und der daraus resultierenden Fragestellung, welcher der zugrunde liegende Emissionsmechanismus der untersuchten Zn(II)-Verbindung **19** ist. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Diesbezüglich gibt es bislang keine vertiefenden Studien. Da es bereits verschiedene Beispiele von heteroleptischen TADF-Emittern basierend auf Zink(II) gibt, wird die Frage aufgeworfen, ob es sich bei dieser Reihe heteroleptischer Zn(II)-Systeme mit Thiophenolat-Liganden nicht ebenfalls um TADF-Emitter handelt (Abbildung 2.3).^[86,87]

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine vertiefende Lumineszenzstudie durchgeführt, um den zugrunde liegenden Emissionsmechanismus aufzuklären. Dies geschieht in enger Kooperation mit dem Arbeitskreis der Theoretischen Chemie und Computerchemie von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Im Mittelpunkt steht hierfür der Komplex $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19**, da aufgrund der umfangreichen Datenlage der beste Literaturvergleich möglich ist. Die Lumineszenzstudie umfasst Absorptionmessungen in Lösung, Messungen der Emission in Lösung und im Festkörper sowie in einem Temperaturbereich von 6,5 K bis Raumtemperatur. Außerdem sollen temperaturabhängige Lebenszeiten und Quantenausbeuten bestimmt werden, die einen Aufschluss über den temperaturabhängigen Verlauf der strahlenden Ratenkonstante gibt. Letzteres wurde für Zn(II)-Emitter bislang nicht durchgeführt. Die Lebenszeitmessungen werden zudem für die Aufklärung des Emissionsmechanismus eine zentrale Rolle einnehmen. Diese Daten liefern die Grundlage für die mathematische Berechnung verschiedener TADF-Parameter, wie der Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand, um die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von TADF abzuschätzen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse sollen einen wichtigen Beitrag zur Forschung an Emittermaterialien leisten. Durch die detaillierte Aufklärung des Emissionsmechanismus ist es möglich, durch Modifikation des bekannten heteroleptischen Donor-Akzeptor-Systems, die photophysikalischen Eigenschaften zu beeinflussen.

Ein weiterer Schwerpunkt soll sich mit dem Umgang multiexponentieller Zerfälle beschäftigen. Das Auftreten mehrerer Lebenszeitkomponenten wirkt sich auf die Absorption, Emission und Quantenausbeuten aus und beeinflusst die Analyse der spektroskopischen Daten in hohem Maße. Dennoch gibt es in der Literatur bislang keinen allgemeingültigen Leitfaden, wann welche gemittelte Lebenszeit verwendet werden sollte. Daher soll ein möglicher Lösungsweg für die Handhabung multiexponentieller Zerfälle herausgearbeitet werden, der die Analyse dieser Daten und die darauf aufbauende Aufklärung des Emissionsmechanismus vereinfacht.

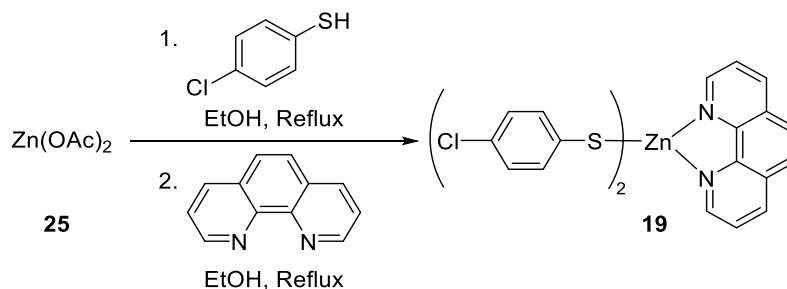
Ein zusätzlicher wichtiger Fokus betrifft die Berechnung strahlungsloser Ratenkonstanten. Diese sind bislang nur durch DFT-Berechnungen zugänglich. Daher sollen geeignete, literaturbekannte Analysemethoden auf den hier untersuchten Emitter **19** angewendet werden, um strahlungslose Ratenkonstanten abzuschätzen und gegebenenfalls Emissionsmechanismen vorherzusagen. Mithilfe der Lebenszeit und Quantenausbeute bei Raumtemperatur sollen die kinetischen Analysen einen detaillierten Einblick in die Emissionskinetik geben, sodass schon früh das Potential eines Emitters eingeschätzt und gegebenenfalls strukturelle Modifikationen getroffen werden können.

Im ersten Unterkapitel werden die Synthese und Charakterisierung von $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** sowie die photophysikalischen Eigenschaften in Lösung und im Festkörper bei Raumtemperatur

vorge stellt, interpretiert und anschließend mit den Literaturwerten verglichen. Danach erfolgt eine ausführliche temperaturabhängige Studie der Verbindung **19**. Hierbei werden das Temperaturverhalten der Emissionsbanden, der Lebenszeiten sowie der Quantenausbeuten diskutiert und die mathematische Analyse der TADF-Parameter vorgestellt. Abschließend werden die literaturbekannten kinetischen Analysemethoden thematisiert. Diese werden ausführlich beschrieben, die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen und die Validität dieser Methoden für die Vorhersage wichtiger Kenngrößen für einen ineffizienten Emitter beurteilt.

2.1.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

In diesem Unterkapitel werden die Synthese und die Charakterisierung der Verbindung **19** erläutert, die bereits 1985 und 1986 publiziert wurde.^[1-4] Diese wurde nach bekannter Vorschrift^[2] durch Umsetzung von Zink(II)acetat (**25**) als Dihydrat mit 4-Chlorthiophenol und Phenanthrolin in siedendem Ethanol hergestellt (Schema 2.1).



Schema 2.1: Syntheseroute des untersuchten Zn(II)-Komplexes **19** nach Referenz [2].

Anders als in der Synthesevorschrift, wurde der Komplex **19** über ein Diffusionsexperiment unter inerter Atmosphäre zur Aufreinigung umkristallisiert. Durch die Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung in Dichlormethan kristallisierte das gewünschte Produkt langsam aus. Die Reinheit wurde durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt.

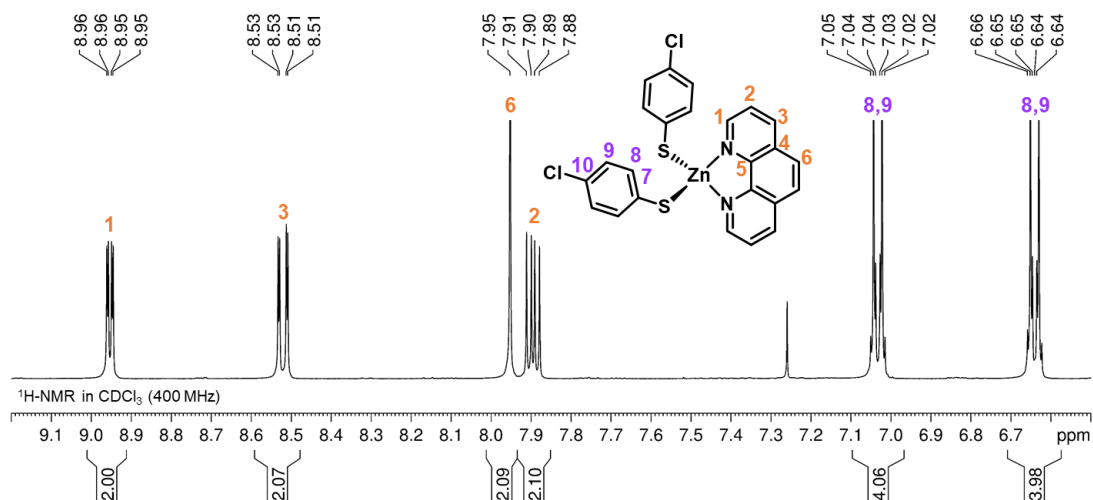


Abbildung 2.4: Ausschnitt des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums von **19** in CDCl₃.

Abbildung 2.4 zeigt den aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Komplex **19** in CDCl_3 . Die beiden Multipletts im Bereich von 6.64–6.66 ppm und 7.02–7.05 ppm, deren Integral jeweils vier Protonen entspricht, können den jeweils chemisch äquivalenten Protonen der Thiophenolat-Liganden zugeordnet werden ($\text{C}^{8,9}\text{H}$).

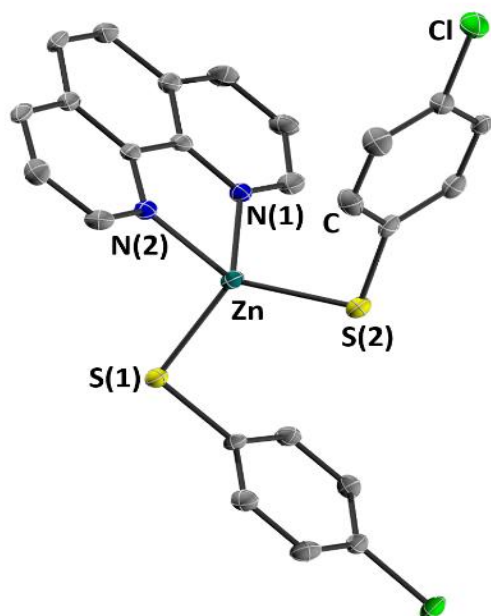


Abbildung 2.5: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** im Festkörper. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Alle Signale im Bereich zwischen 7.80 – 9.10 ppm wurden dem Phenanthrolin zugeordnet und ergeben jeweils ein Integral von zwei Protonen. Das Dublett vom Dublett bei 7.90 ppm wird den Protonen in *meta*-Position zum Stickstoff (C^2H) zugeordnet und das Singulett bei 7.95 ppm den Protonen am Rückgrat des Phenanthrolins (C^6H). Die zwei Dubletts vom Dublett bei 8.52 ppm und 8.95 ppm werden den Protonen in *para*- und *ortho*-Position (C^3H , C^1H) vom Stickstoff zugewiesen.

Die molekulare Struktur im Festkörper wurde über Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 2.5). Die Verbindung **19** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$. Dies wird ebenfalls für vergleichbare Zn(II)-

Verbindungen mit Phenanthrolin und Thiophenolat-Liganden mit unterschiedlichen Donorgruppen in der Literatur beobachtet.^[102–104] Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Bindungswinkel zeigen eine verzerrte, tetraedrische Geometrie um das Zinkatom, die durch eine hohe Flexibilität der Thiophenolate erklärt werden kann. Einer der beiden Thiophenolat-Liganden ist zum Phenanthrolin orientiert.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von Verbindung **19**.

	Bindungslänge [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]
Zn-N(1)	2.089(2)	N(1)-Zn-N(2)	79.72(9)
Zn-N(2)	2.098(2)	S(1)-Zn-S(2)	113.97(3)
Zn-S(1)	2.2722(9)	N(1)-Zn-S(1)	119.65(7)
Zn-S(2)	2.2585(9)	N(1)-Zn-S(2)	108.65(7)
		N(2)-Zn-S(1)	102.78(7)
		N(2)-Zn-S(2)	128.91(7)

2.1.2 PHOTOLUMINESZENZSTUDIE IN LÖSUNG UND IM FESTKÖRPER

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Photolumineszenzstudie vorgestellt. Hierbei liegt der Fokus auf $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19**, da hier aufgrund der umfangreichen Datenlage der beste Literaturvergleich möglich ist. Zu Beginn stehen die Messungen bei Raumtemperatur im Mittelpunkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Absorptionsmessungen in Lösung und Emissionsmessungen in Lösung und im Festkörper durchgeführt. Anschließend werden die temperaturabhängigen Messungen thematisiert. Hierbei werden zuerst die Emissionseigenschaften und anschließend die Lebenszeiten und Quantenausbeuten behandelt. Mithilfe der Lebenszeiten wurde ein mathematischer Fit durchgeführt durch den die intrinsischen Lebenszeiten des S_1 - und T_1 -Zustands sowie die Energielücke zwischen diesen beiden Zuständen erhalten werden. Dies bietet einen ersten Anhaltspunkt, ob die Bedingungen für eine Rückinterkombination und damit für TADF gegeben sind. Um die Daten besser einzuordnen, wird die Komplexität von multiexponentiellen Zerfällen und gemittelten Lebenszeiten miteinbezogen. Diese führen zu einer Reihe an Näherungen, die für die Verwendung der gemittelten Lebenszeiten bestätigt werden müssen. Unter Voraussetzung der getroffenen Näherungen und der erhaltenen TADF-Parameter, kann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von TADF eingeschätzt werden. Abschließend werden weitere kinetische Analysen zur Berechnung von strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten vorgestellt und deren Werte miteinander verglichen. Diese beruhen auf unterschiedlichen Näherungen und bilden daher nur eine grobe Einschätzung der Ratenkonstanten. Diese literaturbekannten Methoden wurden bislang nur auf organische und meist effiziente TADF-Emitter angewendet. Daher ist die Anwendung aufgrund der fehlenden Datenlage für einen ineffizienten Emitter basierend auf einem Übergangsmetallkomplex wesentlich für die Evaluierung dieser Methoden.

Im Folgenden werden Resultate der Literatur kurz wiederholt, die neu durchgeführten experimentellen Ergebnisse vorgestellt und interpretiert. Zudem werden die Ergebnisse der DFT-Rechnungen zur vertiefenden Analyse herangezogen und deren Resultate mit der Literatur verglichen. Alle DFT-Berechnungen wurden von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN und DR. NORA LÜDTKE der HHU Düsseldorf durchgeführt.

Absorptionseigenschaften

In diesem Unterkapitel stehen die Absorptionseigenschaften von $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** in Lösung im Vordergrund. Diese Messungen geben Aufschluss über Übergänge einzelner Moleküle. Außerdem können durch die hohe Verdünnung Aggregationseffekte ausgeschlossen werden. In der Literatur wurden die Absorptionseigenschaften verschiedener heteroleptischer Zn(II)-Komplexe in Chloroform/Ethanol (1:19) untersucht.^[3,100] Die publizierten Absorptionsspektren zeigen eine breite Bande im Bereich von 250–300 nm mit einem Maximum bei ca. 260–270 nm, die sich mit zunehmender Donorstärke des Thiophenolat-Liganden bis 500 nm erstreckt. Zudem ist eine Schulter bei ca. 320–350 nm zu erkennen. Alle untersuchten Zn(II)-Komplexe **17–22** haben demnach ähnliche Absorptionseigenschaften. Der einzige Unterschied kommt durch die Donorstärke der Thiophenolat-

Liganden und die damit verbundene bathochrome Verschiebung der niederenergetischen Bande zustande. Diese Bande ist verantwortlich für die intensive Gelbfärbung der Komplexe mit stärkeren Donor-Liganden. Die niederenergetische Bande wurde einem transmetallischen Interligand-Landungstransferübergang (engl. *interligand trans-metallic charge transfer*, ITCT) zwischen dem Thiophenolat-Donor und N-heterozyklischen Akzeptor zugeordnet^[100], der in dieser Studie und in der aktuellen Literatur als LLCT bezeichnet wird.

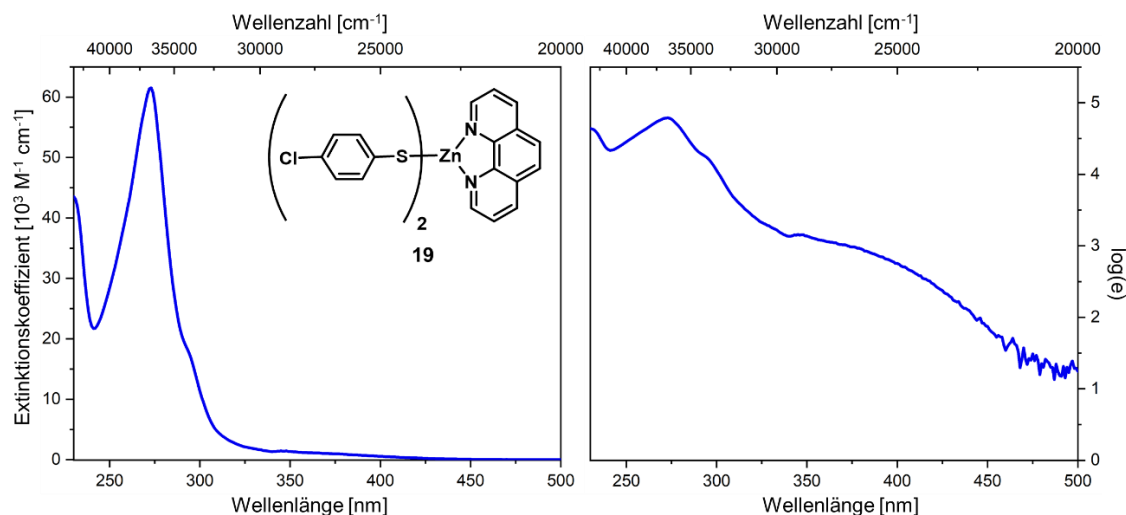


Abbildung 2.6: Extinktionskoeffizient ϵ in THF von $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** in linearer Auftragung (links) und als $\log(\epsilon)$ (rechts).

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse der Absorptionsmessungen präsentiert, diskutiert und anschließend mit der Literatur verglichen werden. Es wurden die Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von $2 \mu\text{M}$ bis $22 \mu\text{M}$ aufgenommen und der Extinktionskoeffizient bestimmt (Abbildung 5.2 a), Anhang). Im Gegensatz zur Literatur wurden die Messungen in THF statt Chloroform/Ethanol (1:19) durchgeführt, da in dem Lösungsmittelgemisch eine Zersetzung beobachtet wurde. Zu diesem Stabilitätsproblem gibt es jedoch keine Informationen in der Literatur. In Abbildung 2.6 ist der Extinktionskoeffizient von $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** sowohl linear als auch logarithmisch aufgetragen. Das Spektrum zeigt eine intensive Bande zwischen 240–300 nm mit einem Maximum bei 273 nm und einem Extinktionskoeffizienten von $55000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einer Schulter bei 290 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $15000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der Werte von ϵ handelt es sich um erlaubte Übergänge. Des Weiteren tritt eine niederenergetische, breite Bande bei 310–450 nm mit geringer Intensität auf. Mit einem Extinktionskoeffizienten im Bereich von $1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zählt dies als teilweise erlaubter Übergang. Aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten der Bande im Bereich von 250 – 300 nm kann diese Bande einem ligandenzentrierten Übergang zugeordnet werden. Hierbei kann aufgrund der Struktur der Verbindung und der energetischen Lage der Bande von einem $\pi\pi^*$ -Übergang am Phenanthrolin ausgegangen werden. Zink(II) nimmt in Literaturbeispielen nur eine passive, strukturgebende Rolle ein, sodass keine wirksame SOC vorliegt, sondern nur die ligandenzentrierte Fluoreszenz beobachtet wird.^[79,82,105] Aus diesem Grund wird keine verbotene

$S_1 \rightarrow T_1$ -Absorption im Spektrum erwartet. Dies wird ebenfalls durch die logarithmische Auftragung des Extinktionskoeffizienten (Abbildung 2.6, rechts) unterstützt. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt eine gute Übereinstimmung: das absolute Maximum liegt sowohl in der Literatur als auch in den hier vorgestellten Messungen im Bereich von 270 nm. Des Weiteren ist eine Schulter bei ca. 290 nm sichtbar und die Absorption deckt den Bereich bis 450 nm ab. Im Hinblick auf die Zuordnung in der Literatur kann die niederenergetische Bande ebenfalls einem LLCT vom Thiophenolat-Liganden zum Phenanthrolin zugeordnet werden. Das Lösungsmittel scheint auf die Bandenform und damit die Übergänge keinen Einfluss zu nehmen.

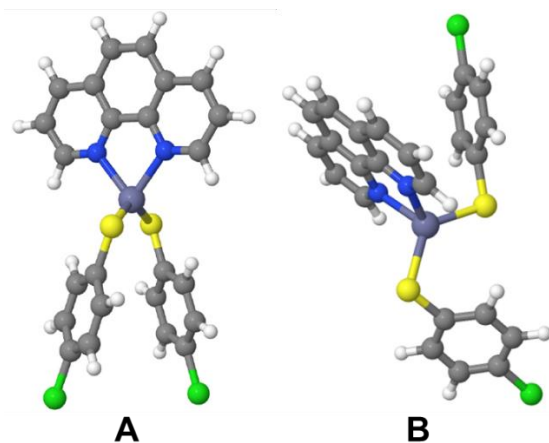


Abbildung 2.7: Durch computergestützte Untersuchung erhaltene Konformere **A** und **B** der Verbindung $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19**. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Um einen noch detaillierteren Einblick in die Natur der Übergänge zu erhalten, wurden DFT/MRCI-Rechnungen von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN und DR. NORA LÜDTKE der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Bevor jedoch auf die Ergebnisse der Rechnungen eingegangen wird, muss zuvor noch darauf hingewiesen werden, dass die experimentelle Messung der Absorption ein Mittel über alle möglichen Konformationen darstellt. Wie bereits im vorherigen Unterkapitel beschrieben, können die untersuchten, heteroleptischen Zn(II)-Verbindungen in zwei Raumgruppen

vorliegen.^[101] In Lösung ist die Flexibilität deutlich erhöht, sodass verschiedene Konformationen durch Rotation der Liganden eingenommen werden und zur Absorption beitragen können. Diese strukturelle Flexibilität wird auch durch DFT-Rechnungen in Ethanol wiedergegeben, die zwei Hauptkonformere im Grundzustand identifizieren: eine offene Form **A** in der beide Thiophenolat-Liganden zueinander orientiert sind und eine gefaltete Form **B** in der einer der Thiophenolat-Liganden in Richtung des Phenanthrolins orientiert ist (Abbildung 2.7). In der Form **B** wird aufgrund der Rotation des einen Liganden der Grundzustand zwar leicht destabilisiert, diese Konformation sollte in Lösung jedoch zugänglich sein. Durch günstige COULOMB-Wechselwirkungen zwischen den Donor- und Akzeptoreinheiten nach dem Ladungstransfer (engl. *charge transfer*, CT) ist die gefaltete Konformation **B** in den LLCT-Zuständen bevorzugt. Sowohl die offene^[103] als auch die gefaltete^[102,104] Molekülstruktur wurden bereits publiziert. Die hier vorgestellte Strukturaufklärung durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt die gefaltete Form (Abbildung 2.5).

Im Folgenden sollen das berechnete Absorptionsspektrum der beiden Konformationen **A** und **B** und die dazugehörigen Zustände besprochen werden. Letztere zeigen, welche Änderungen in der Elektronendichteverteilung bei diesem Übergang entstehen. Dies gibt Hinweise darauf, welche

Bereiche des Moleküls involviert sind. Beispielsweise kann durch die Beteiligung von Orbitalen des Metallzentrums eingeschätzt werden, ob SOC wirksam ist.

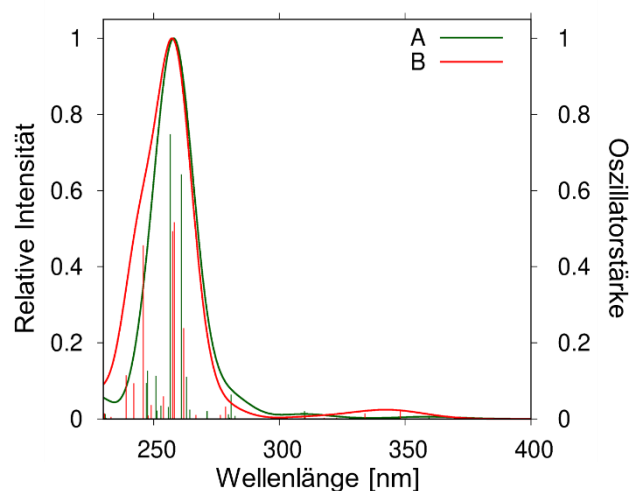


Abbildung 2.8: Berechnetes Absorptionsspektrum der Konformationen **A** und **B** von $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** in impliziter Ethanol-Umgebung. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Abbildung 2.8 zeigt das berechnete Absorptionsspektrum der beiden Konformationen. Im hochenergetischen Bereich wird eine breite, intensive Bande mit einem Maximum zwischen 250-260 nm und im niederenergetischen Bereich werden zwischen 300-400 nm schwächere Übergänge beobachtet. Die für die Banden verantwortlichen Übergänge können Abbildung 2.9 entnommen werden. Die Übergänge S_{13} und S_{17} sind für die hochenergetische Bande verantwortlich. Sie besitzen einen LC-Charakter und sind entweder auf dem Thiophenolat (S_{13}) oder auf dem Phenanthrolin (S_{17}) lokalisiert. Bei beiden Übergängen sind immer Ladungstransfer-Beiträge der freien Orbitale am Schwefel involviert, während die Beiträge des Zink(II) vernachlässigbar sind.

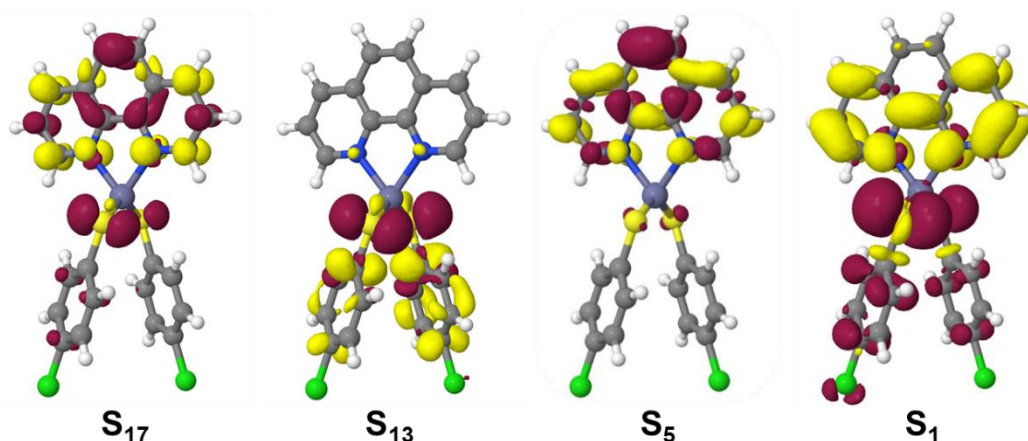


Abbildung 2.9: Elektronendichtedifferenzen der wichtigsten, angeregten Singulett-Zustände der Konformation **A** von Verbindung **19** in der S_0 -Geometrie in Ethanol. Die Bereiche, die Elektronendichte verlieren, sind in rot und Bereiche, die an Elektronendichte gewinnen, in gelb dargestellt. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die Absorption im niederenergetischen Bereich ist deutlich schwächer (Abbildung 2.10, links). Es zeigt sich, dass gerade in diesem Bereich Unterschiede zwischen der offenen und gefalteten Form auftreten. Das Maximum des niederenergetischen LC-Zustands am Phenanthrolin ist bei 305–310 nm (S_5). Dieser Zustand ist konformationsabhängig: Die Oszillatorstärke ist in der offenen Form um eine Größenordnung höher als in der gefalteten.

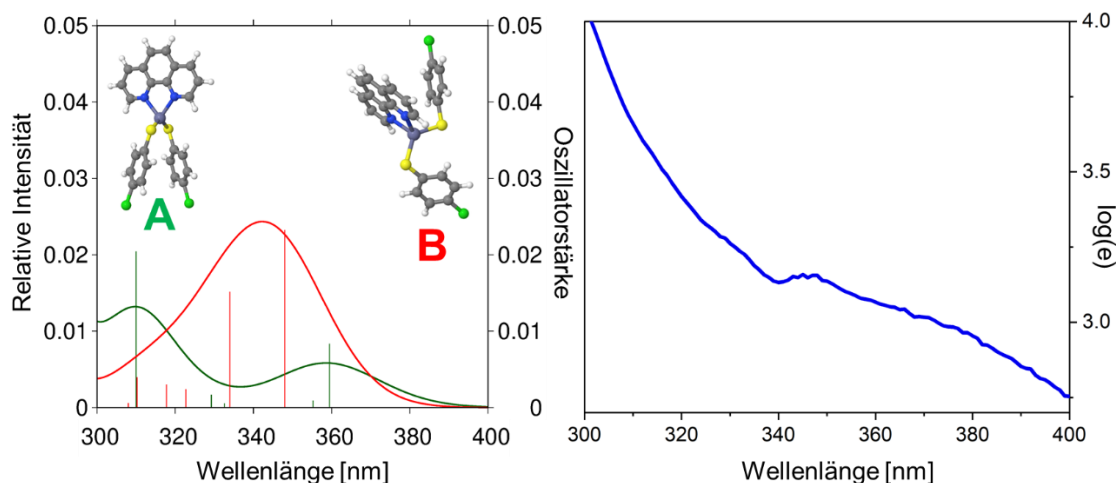


Abbildung 2.10: Vergleich des berechneten Absorptionsspektrums der beiden Konformationen (links) mit dem experimentellen Spektrum von Verbindung **19** in einem Wellenlängenbereich von 300–400 nm (rechts). Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang besitzt 1 LLCT-Charakter (S_1 , Abbildung 2.9) und tritt bei 359 nm in der offenen Form (**A**) und bei 348 nm in der gefalteten Form (**B**) auf. Der Übergang ist ebenfalls konformationsabhängig und besitzt im Gegensatz zu dem LC-Zustand am Phenanthrolin in der offenen Form eine drei- bis fünffach geringere Oszillatorstärke als in der gefalteten Form. Auch hier ist Zink(II) nicht an den Übergängen beteiligt. Welche Form letztendlich im Experiment überwiegt (Abbildung 2.10, rechts), ist schwierig abzuwägen, da die Zustände in der offenen Form zwar eine höhere Oszillatorstärke aufweisen, die gefaltete Form aufgrund günstiger COULOMB-Wechselwirkungen jedoch in LLCT-Zuständen bevorzugt ist. Ein Vergleich der niederenergetischen Banden zeigt eine Schulter im experimentellen Spektrum bei 340 nm, die mit dem berechneten Spektrum der gefalteten Form übereinstimmt (Abbildung 2.10). Der Verlauf im Bereich von 360–400 nm könnte jedoch auch von der offenen Form stammen. Der Einfluss der beiden Konformationen auf das experimentelle Spektrum lässt sich nicht einschätzen, da das experimentelle Spektrum ein Mittel über die verschiedenen Konformationen ist.

In der Literatur wurde die duale Emission der Verbindung **19** einem ligandenzentrierten ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand am Phenanthrolin und einem 3 LLCT-Zustand zwischen dem Thiophenolat und dem Phenanthrolin zugeordnet, welche beide in einem thermischen Gleichgewicht miteinander stehen. Aufgrund der Lebenszeitmessung wird die Energiedifferenz zwischen dem 1 LLCT- und dem 3 LLCT-Zustand in dem vorgestellten Energiediagramm (Abbildung 2.2) als gering eingeschätzt.^[4] Die DFT-Rechnungen zeigen, dass sich in der Nähe des berechneten 1 LLCT-Zustands mindestens ein 3 LLCT-Zustand (T_1) und ein 3 LC-Zustand (T_2) befinden (Abbildung 2.11). Dies unterstützt das postulierte

Energiediagramm von CROSBY und Mitarbeitern. Bei T_1 und T_2 sind die Orbitale des Zinks nicht involviert. Der 3LC -Zustand zeigt einen deutlichen Ladungstransferbeitrag der Schwefelatome zum Phenanthrolin, der auch bei 1LLCT - und 3LLCT -Übergängen beobachtet werden kann. Dieser Schweratom-Effekt vom Schwefel führt zu einem wirksamen SOC-Beitrag.

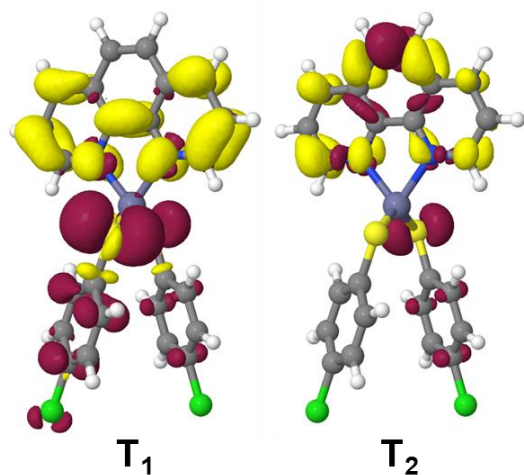


Abbildung 2.11: Elektronendichtedifferenzen der energetisch niedrigsten, angeregten Triplett-Zustände an der S_0 -Geometrie der Konformation A von Verbindung **19** in Ethanol. Die Bereiche, die Elektronendichte verlieren, sind in rot und Bereiche, die an Elektronendichte gewinnen, in gelb dargestellt. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Zusammen mit der energetischen Nähe der Zustände tritt eine deutliche Kopplung der verschiedenen Zustände auf und liefert damit eine Erklärung für die verzweigte Triplett-Populationskinetik, die in dem Energiediagramm^[4] von CROSBY und Mitarbeitern dargestellt wird.

Insgesamt wurden in diesem Kapitel die Absorptionseigenschaften von Verbindung **19** untersucht. Ein Vergleich mit den Daten der Literatur bestätigt eine umfassende Übereinstimmung mit den hier präsentierten experimentellen Daten. Zusammen mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen zeigt sich, dass die Absorption im hochenergetischen Bereich ligandenzentrierten Übergängen zugewiesen

werden kann und im niederenergetischen Bereich vor allem LLCT-Übergänge stattfinden. Die Elektronendichteverteilung nach Anregung zeigt, dass sich sowohl 1LLCT -, 3LLCT - und 3LC -Zustände in energetischer Nähe befinden, die aufgrund des Schweratom-Effekts des Schwefels deutlich miteinander koppeln. Dies liefert einen Anhaltspunkt für das in der Literatur^[4] vorgeschlagene Zustandsdiagramm.

Emissionseigenschaften bei Raumtemperatur

In diesem Kapitel werden die Emissionseigenschaften von **19** bei Raumtemperatur untersucht. Die Emissionseigenschaften werden in unterschiedlichen Medien vorgestellt. Die Messungen in Lösung geben aufgrund der hohen Verdünnung Aufschluss über die elektronischen Übergänge am einzelnen Molekül, während im Festkörper quenchende Effekte, wie strukturelle Verzerrungen, unterdrückt werden.

Abbildung 2.12 zeigt die gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren in THF und im Pulver. In Lösung erstreckt sich eine breite Emissionsbande von 400 nm bis 750 nm mit einem Maximum bei 500 nm. Die Bande weist keine Feinstruktur oder eine Schulter auf und kann daher einem Ladungstransfer zugeordnet werden. Die STOKES-Verschiebung beträgt 16630 cm^{-1} , sodass durch Anregung eine große Geometrieänderung verursacht wird. Hierbei könnte es sich beispielsweise um

eine Konformationsänderung durch die Rotation eines der Thiophenolat-Liganden handeln. In Lösung liegt eine hohe Flexibilität vor, sodass neben der offenen Form **A** auch die gefaltete Form **B** eingenommen werden kann. Da die Konformation **B** zu günstigen COULOMB-Wechselwirkungen führt, ist diese Konformation vor allem bei LLCT-Übergängen begünstigt. Zusammen mit der Bandenform kann die Emission einem LLCT-Übergang zugeordnet werden. Da keine hochenergetische Bande mit einer Schwingungsprogression beobachtet wird, findet in Lösung keine Emission eines LC-Übergangs statt. Sollte das vorgeschlagene Zustandsdiagramm^[4] mit der verzweigten Triplett-Populationskinetik ein reales Bild des Emissionsmechanismus widerspiegeln, so würde die Abwesenheit der hochenergetischen LC-Bande dafür sprechen, dass bei Raumtemperatur die Energiedifferenz zwischen dem $^3\pi\pi^*$ - und den LLCT-Zuständen überwunden wurde. Damit würde die Emission nur aus den LLCT-Zuständen erfolgen. Die ligandenzentrierte Emission am Phenanthrolin wird demnach vollständig ausgelöscht. Zudem haben die DFT-Rechnungen ergeben, dass der S_1 -Zustand eine LLCT-Geometrie aufweist, sodass die beobachtete Emission aus diesem Zustand erfolgt (Abbildung 2.9).

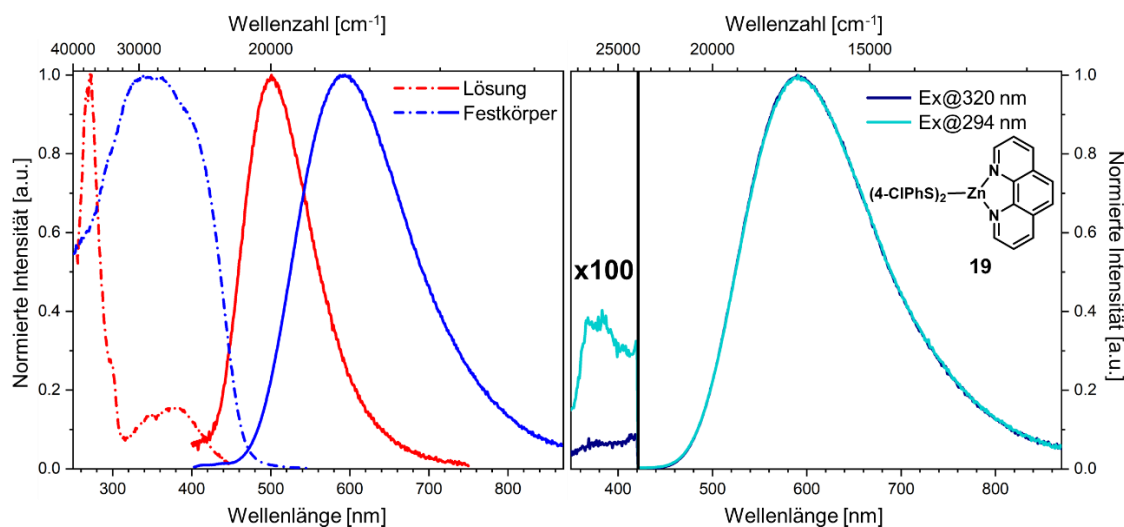


Abbildung 2.12: links: Anregungsspektren (gestrichelte Linie) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie) von [Zn(4-SC₆H₄Cl)₂(phen)] **19** in THF (rot) und im Pulver (blau); rechts: Emissionsspektren im Festkörper bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen mit 100-fach vergrößertem, hochenergetischen Bereich. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Im Festkörper wird eine Emissionsbande im Bereich von 400-850 nm mit einem Maximum bei 594 nm detektiert. Auch diese Bande zeigt aufgrund ihrer Form und Breite typische Merkmale einer Ladungstransferbande. Die Emissionsbande im Festkörper zeigt eine bathochrome Verschiebung im Gegensatz zur Lösung. Dies könnte auf stabilisierende Effekte des angeregten Zustands durch die Umgebung zurückgeführt werden. Da sich der Beginn der Emissionsbande in Lösung und im Festkörper nicht verändert, erfolgt die Emission aus dem gleichen angeregten Zustand. Die Emission im Festkörper kommt daher ebenfalls durch einen LLCT-Übergang zustande. Die Abbildung 2.12 (rechts) zeigt das normierte Emissionsspektrum im Festkörper bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Der hochenergetische Bereich ist 100-fach vergrößert. Es wird ersichtlich, dass bei Anregung mit Licht der Wellenlänge von 294 nm eine schwache, hochenergetische Bande

im Bereich von 350–420 nm beobachtbar ist. Dies könnte einem ligandenzentrierten ${}^3\pi\pi^*$ -Übergang am Phenanthrolin zugesprochen werden. Allerdings ist aufgrund der geringen Intensität die Zuordnung nicht eindeutig möglich. Die Lebenszeit im Festkörper bei Raumtemperatur zeigt einen biexponentiellen Zerfall mit einer amplitudengewichteten Lebenszeit von 80 ns. Zusammen mit einer Quantenausbeute von 2.83% ergibt sich eine strahlende Ratenkonstante von $k_r = 3.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und eine intrinsische Lebenszeit von 2.84 μs . Die Ursachen für das Auftreten der zwei Lebenszeitkomponenten sind vielseitig. Beispielsweise kann die Existenz von mehreren Konformationen aufgrund der Flexibilität der Thiophenolat-Liganden zu einem multiexponentiellen Zerfall führen, da jede dieser Konformationen eine eigene Lebenszeit aufweist. Eine intrinsische Lebenszeit im unteren Mikrosekundenbereich ist sehr kurzlebig für reine Phosphoreszenz. Um dies zu erreichen, wäre ein hohes Maß an wirksamer SOC notwendig, das in einem Zn(II)-Komplex mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit auftritt. Daher legt die intrinsische Lebenszeit eine Emission aus einem Singulett-Zustand nahe, wie es beispielsweise bei TADF der Fall ist. Dies spricht dafür, dass der ${}^1\text{LLCT}$ -Zustand der emittierende Zustand ist. Ob ein Triplett-Zustand involviert ist, kann erst durch temperaturabhängige Messungen aufgeklärt werden. Ein Vergleich mit der Literatur ist aufgrund der fehlenden Datenlage nicht möglich. Es wird zwar darauf hingewiesen, dass die ${}^3\pi\pi^*$ -Emission je nach Medium bis 77 K beobachtet wird, jedoch sind keine Daten bei höheren Temperaturen veröffentlicht worden.^[4] In der Literatur sind nur Daten zu den Emissionseigenschaften im organischen Glas (Chloroform/Ethanol, 1:19)^[1,3] oder im kristallinen Zustand^[2] bei 77 K vorhanden. Da sich hier sowohl das Medium und damit die Umgebung als auch die Temperatur deutlich unterscheiden, ist ein Vergleich nicht sinnvoll.

Temperaturabhängige Lumineszenzstudien

Im Folgenden werden die temperaturabhängigen Daten besprochen. Diese Studie konzentriert sich ebenfalls nur auf Verbindung **19**. Alle Messungen wurden im Pulver durchgeführt und jede Probe wurde unter inerter Atmosphäre vorbereitet. Durch die temperaturabhängigen Messungen lassen sich das in der Literatur beschriebene Verhalten, die postulierte Energielücke und die Kinetik untersuchen. Des Weiteren sind die temperaturabhängigen Lebenszeiten und Quantenausbeuten ein wichtiger Anhaltspunkt für die Aufklärung des Emissionsmechanismus. Dieses Unterkapitel dient vor allem dazu, die beobachteten Emissionsbanden aufgrund der Bandenform zu interpretieren und mithilfe der Lebenszeiten die Natur der Emission zu identifizieren. Anschließend wird ein Vergleich mit der Literatur gezogen, um die Validität der verzweigten Triplett-Populationskinetik innerhalb des aufgestellten Zustandsdiagramms zu beurteilen. Zu Beginn liegt der Fokus auf den Emissionseigenschaften der Verbindung **19** bei 6.5 K, dem Punkt mit der niedrigsten Temperatur, und der temperaturabhängigen Entwicklung der Emission. Das Emissionsspektrum bei 6.5 K zeigt drei Banden bei 365–450 nm, 455–480 nm und 490–860 nm mit einem Maximum bei 587 nm (Abbildung 2.13). Die beiden hochenergetischen Banden weisen eine Schwingungsprogression auf, während es sich bei der niederenergetischen um eine breite, unaufgelöste Bande handelt. Alle Banden

zeigen einen multiexponentiellen Zerfall mit amplitudengewichteten Lebenszeiten von $\langle \tau \rangle_{\text{amp}} < 15 \text{ ns}$, 274 ms und $394 \mu\text{s}$.

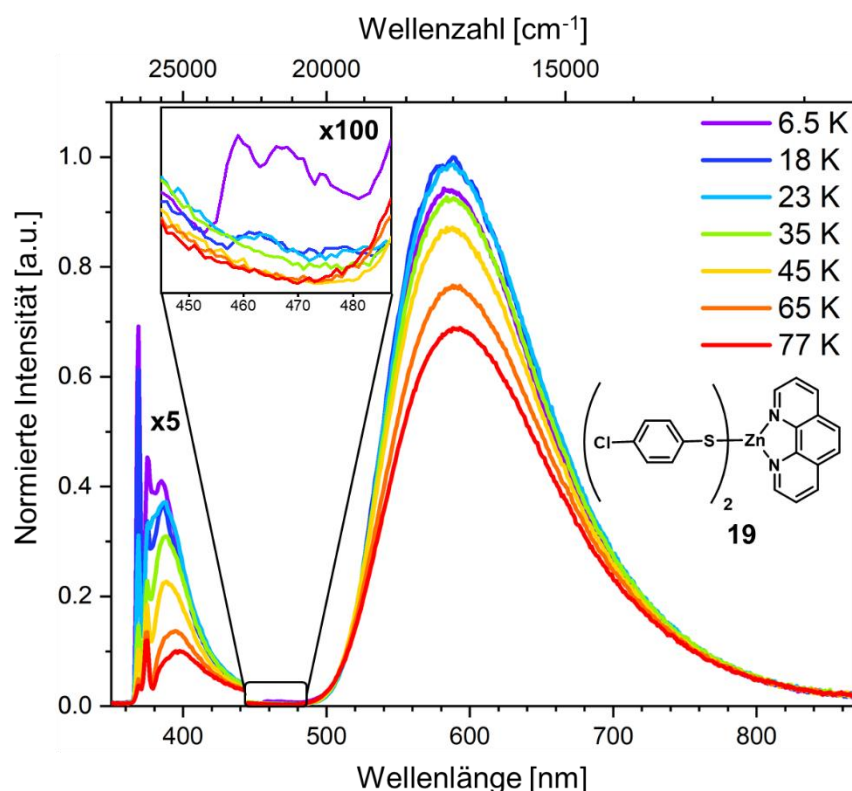


Abbildung 2.13: Temperaturabhängige, normierte Emissionsspektren der Verbindung **19** mit einer 5-fachen Vergrößerung des Bereiches zwischen 360-440 nm und einer 100-fachen Vergrößerung des Bereiches zwischen 440-490 nm. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die Schwingungsprogression der beiden hochenergetischen Banden spricht daher für lokal angeregte Zustände der Liganden. Aufgrund der Lebenszeit im Nanosekundenbereich kann die Emission zwischen 365-450 nm als Fluoreszenz charakterisiert werden, während die Lebenszeit der Bande zwischen 455-480 nm von 274 ms für Phosphoreszenz spricht. Letzteres könnte die Emission aus dem $^3\pi\pi^*$ -Zustand am Phenanthrolin sein. Die niederenergetische Bande mit einem Maximum bei 587 nm ist unaufgelöst und verglichen mit den anderen beiden Banden sehr breit. Dies ist charakteristisch für eine Ladungstransferbande. Die Lebenszeit von 394 μs spricht für die Beteiligung von Triplett-Zuständen, sodass hier eine reine Fluoreszenz ausgeschlossen wird. Aufgrund der Bandenform und der Lebenszeit kann hier von einer Emission aus einem LLCT-Zustand ausgegangen werden. Nun wird das Temperaturverhalten der drei Banden behandelt. Hierfür wurde das Emissionsspektrum bei verschiedenen Temperaturen zwischen 6.5 K und 77 K aufgenommen und in Abbildung 2.13 dargestellt. Die hochenergetische Bande zwischen 365-450 nm nimmt mit steigender Temperatur an Intensität ab. Es ist außerdem eine Veränderung des Intensitätsverhältnis der einzelnen Schwingungsprogressionen sowie eine Verschiebung des Maximums von 369 nm auf 375 nm zu beobachten. Die Phosphoreszenzbande zwischen 455-480 nm kann nur bei 6.5 K detektiert werden, da schon ein Temperaturanstieg auf 18 K zu einem

vollständigen Auslöschung der Emission führt. Die breite, niederenergetische Bande zeigt bei dem Temperatursprung von 6.5 K auf 18 K einen Intensitätsanstieg, gefolgt von einer Abnahme der Intensität ab einer Temperatur von 23 K. Ein erster Erklärungsansatz für das Temperaturverhalten der beiden hochenergetischen Banden liegt in der Zunahme der strahlungslosen Desaktivierung bei Temperaturerhöhung. Durch zunehmende molekulare Bewegung wird ein Teil der aufgenommenen Energie strahlungslos als Wärme abgegeben, sodass der Anteil der strahlenden Desaktivierung abnimmt. Der Intensitätsanstieg der CT-Bande kann ebenfalls auf eine zunehmende Reorganisation zurückgeführt werden. Bei der Anregung des Moleküls kommt es zu einer Änderung der Elektronendichteverteilung, die mit einer strukturellen Änderung des Moleküls einhergeht. Diese ist bei sehr niedrigen Temperaturen, wie 6.5 K, gehemmt. Wird dem System durch eine Temperaturerhöhung mehr Energie zugefügt, so kann diese Reorganisation effizienter ablaufen und die Intensität nimmt zu. Wird die Temperatur weiter erhöht, laufen auch strahlungslose Relaxationsprozesse einfacher ab, sodass die Intensität wieder abnimmt. Die temperaturabhängige Entwicklung der Lebenszeiten und Quantenausbeuten wird in einem späteren Unterkapitel ausführlich besprochen.

Für den Vergleich mit den Literaturdaten wird zunächst das Emissionsspektrum mit zugehörigen Lebenszeiten bei 6.5 K und anschließend das Temperaturverhalten betrachtet. Hierbei ist wichtig zu erwähnen, dass die Messungen in der Literatur sowohl im mikrokristallinen Material als auch im rigiden Glas durchgeführt wurden. Es werden nun die Ergebnisse der Literatur wiederholt. Das Spektrum der Verbindung **19** bei 6.5 K zeigt sowohl im rigiden Glas als auch im kristallinen Material zwei Banden: eine hochenergetische Bande zwischen 455–480 nm und eine niederenergetische im Bereich von 500–700 nm. Die hochenergetische Bande zeigt eine Schwingungsprogression sowie eine Lebenszeit von 390 ns im mikrokristallinen Material und wird daher der Phosphoreszenz eines ligandenzentrierten $^3\pi\pi^*$ -Übergangs am Phenanthrolin zugeordnet. Bei der niederenergetischen Bande handelt es sich um eine unaufgelöste Bande mit einem Maximum bei 598 nm im mikrokristallinen Material und einem Maximum bei ungefähr 580 nm im rigiden Glas. Die Bande zeigt im mikrokristallinen Material einen biexponentiellen Zerfall mit einer Komponente von <15 ns und einer langlebigen von 8 ms. Die fehlende Feinstruktur weist auf eine CT-Bande hin, sodass diese Emission einen LLCT vom Thiophenolat zum Phenanthrolin zugeordnet wird. Aufgrund der großen Differenz der beiden Lebenszeitkomponenten, wird davon ausgegangen, dass hier sowohl die Fluoreszenz aus dem $^1\text{LLCT}$ -Zustand als auch die Phosphoreszenz aus dem $^3\text{LLCT}$ -Zustand überlagern. Bei Betrachtung der temperaturabhängigen Messungen wird ein gegensätzliches Verhalten der beiden Banden deutlich: Die hochenergetische $^3\pi\pi^*$ -Bande nimmt mit steigender Temperatur an Intensität ab und ist im mikrokristallinen Material ab 35 K vollständig erloschen, während die Bande im rigiden Glas auch noch bei 77 K detektiert wird. Die niederenergetische LLCT-Bande nimmt bei Temperaturerhöhung bis 35 K an Intensität zu. Durch dieses gegensätzliche Temperaturverhalten der beiden Banden wurde eine thermische Repopulation vom $^3\pi\pi^*$ -Zustand in die LLCT-Zustände angenommen, was durch das *delayed heat pulse experiment* unterstützt wurde.

Bei Letzterem konnte nach Abklingen der gelben LLCT-Emission nur noch die blaugrüne Emission des ${}^3\pi\pi^*$ -Zustands beobachtet werden. Durch einen kurzen Hitzepuls, leuchtete jedoch wieder die gelbe Emission auf.

Nun sollen die hier vorgestellten Daten mit den Daten in der Literatur verglichen werden. Hierfür werden zuerst die beiden Emissionsspektren bei 6,5 K besprochen. Die in der Literatur beschriebenen Banden bei 455–480 nm und 500–700 nm können beide reproduziert werden. In beiden Fällen stimmen die energetischen Lagen und die Schwingungsprogression bzw. die nichtaufgelöste Struktur überein. Das Maximum der niederenergetischen Bande unterscheidet sich jedoch leicht. Während das Maximum in der Literatur bei 598 nm im mikrokristallinen Material bzw. ca. 580 nm im rigiden Glas liegt, zeigen die hier dargestellten Messungen ein Maximum von 587 nm. Dieser Unterschied könnte auf die unterschiedliche Probenpräparation zurückzuführen sein. Im Pulver liegen unterschiedliche Packungseffekte als im mikrokristallinen Material oder rigidem Glas vor, die sich auf die photophysikalischen Eigenschaften auswirken können. Der Vergleich der Lebenszeiten stellt sich als deutlich komplexer heraus. In der Literatur wird für die hochenergetische Bande ein monoexponentieller Zerfall mit einer Lebenszeit von 390 ms erhalten. Die hier vorgestellten Daten zeigen einen triexponentiellen Zerfall mit einer amplitudengewichteten Lebenszeit von 274 ms. Ob ein mono- oder ein multiexponentieller Zerfall vorliegt, hängt von den Gegebenheiten der Probe ab. Liegen alle Moleküle beispielsweise in der gleichen Konformation vor und haben alle die gleiche Umgebung, so zerfallen die angeregten Zustände auf der gleichen Zeitskala und es wird ein monoexponentieller Zerfall detektiert. Wenn jedoch eine inhomogene Umgebung vorliegt, kann dies zu einer unterschiedlichen Rigidität führen. Bei einem Teil der Moleküle kann dies die strukturelle Flexibilität mindern und bei anderen die notwendige molekulare Reorganisation bei Anregung fördern. Dies führt wiederum dazu, dass die angeregten Zustände auf unterschiedlichen Zeitskalen zerfallen und ein multiexponentieller Zerfall vorliegt. Die Unterschiede der Lebenszeitmessungen können ebenfalls auf die unterschiedliche Probenpräparation zurückgeführt werden. Unterscheidet sich die Rigidität der Medien, kann eine Verbindung unterschiedliche Konformationen einnehmen, die jeweils eine eigene Lebenszeit aufweisen. Außerdem kann ein unterschiedliches Maß an Flexibilität in den verschiedenen Umgebungen ebenfalls zu einer Hemmung oder Förderung der strahlungslosen Desaktivierung führen. Ein Blick auf die Lebenszeiten für die CT-Banden zeigt das gleiche Problem: Während es sich bei den Literaturdaten um einen biexponentiellen Zerfall handelt mit einer kurzlebigen Komponente von <15 ns und einer langlebigen Komponente von 8 ms, wird hier ein triexponentieller Zerfall beobachtet mit einer amplitudengewichteten Lebenszeit von 394 μ s. Problematisch ist hierbei, dass in der Literatur die Amplitudenwerte der einzelnen Komponenten nicht angegeben sind. Daher ist die Berechnung einer gemittelten Lebenszeit nicht möglich. Die Unterschiede der Lebenszeiten können ebenfalls durch die Probenpräparation verursacht werden. Im mikrokristallinen Festkörper liegt verglichen mit einer amorphen Probe ein höherer Ordnungsgrad vor, sodass die Moleküle zum einen eine ähnlichere Umgebung haben und zum anderen die strukturelle Flexibilität und damit die strahlungslose

Desaktivierung unter Umständen eingeschränkt wird. Dies kann die Anzahl der verschiedenen Lebenszeitkomponenten verringern und zu längeren Lebenszeiten führen. Aufgrund der Komplexität multiexponentieller Zerfälle und der unterschiedlichen Präparationsmethoden sind die Werte der Literatur und die hier präsentierten Lebenszeiten nur bedingt miteinander vergleichbar.

Als nächstes wird das Temperaturverhalten betrachtet. Sowohl in der Literatur als auch in den hier vorgestellten Messungen kann ein gegensätzliches Temperaturverhalten der beiden Banden beobachtet werden: Während die Intensität der hochenergetischen Bande mit steigender Temperatur sinkt, nimmt die Intensität der niederenergetischen CT-Bande zu. Ein Unterschied liegt jedoch in dem Temperaturbereich für den dies beobachtet werden kann. In der Literatur kann die hochenergetische Bande im mikrokristallinen Feststoff bis 35 K und im rigiden Glas bis 77 K beobachtet werden, während die Bande im hier beschriebenen Spektrum bereits bei einer Temperaturerhöhung auf 18 K vollständig erloschen ist. Auch hier kann wieder die Probenpräparation als Ursache angeführt werden. Durch eine rigidere Umgebung nimmt die strahlungslose Desaktivierung bei einer Temperaturerhöhung langsamer zu als bei einer höheren Flexibilität. Dies führt zu einer späteren Abnahme der Intensität. Die Rigidität der Umgebung beeinflusst außerdem die Energiebarriere zwischen den ${}^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Zuständen. Dies wurde von CROSBY und Mitarbeitern^[101] mithilfe einer Photolumineszenzstudie zu $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{dmphen})]$ untersucht. Diese Verbindung kann in PMMA bei 5 K in den zwei Raumgruppen $P2_1/n$ und $P2_1/c$ vorliegen. In $P2_1/n$ wird eine strukturierte Emissionsbande mit einem Maximum bei 452 nm und eine breite, nicht strukturierte Bande bei 540 nm beobachtet. Die hochenergetische Bande wird einer ligandenzentrierten Phosphoreszenz aus einem ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand am Phenanthrolin und die niederenergetische Bande einem LLCT zugeordnet. In der Raumgruppe $P2_1/c$ zeigt sich nur eine unstrukturierte Bande bei 570 nm. Die Abwesenheit einer ${}^3\pi\pi^*$ -Emissionsbande wird auf eine sehr geringe oder nicht vorhandene Energielücke zwischen den ${}^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Zuständen zurückgeführt. Die Energiebarriere ist demnach abhängig von der molekularen Geometrie, die durch die Raumgruppe beeinflusst wird.^[101] Die hier präsentierten Messungen wurden verglichen zur Literatur im Pulver durchgeführt. Im Pulver liegt eine weniger rigide Umgebung vor, die die strukturelle Flexibilität erhöht und zu einer schnelleren Population der ${}^1/3\text{LLCT}$ Zustände führt. Daher wird eigentlich eine Intensitätszunahme erwartet. Da die hohe strukturelle Flexibilität allerdings auch eine Erhöhung nicht-strahlender Prozesse verursacht, kann eine Intensitätsabnahme bei geringerer Temperatur als im Kristall beobachtet werden. Der Vergleich der Emissionsspektren und des Temperaturverhaltens zeigt viele Gemeinsamkeiten, sodass die Zuordnung, die in der Literatur getroffen wurde, auch hier angewendet werden kann. Es handelt sich also bei der hochenergetischen Bande um die Emission aus dem ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand und bei der breiten, niederenergetischen Bande um die LLCT-Bande.

Bei einer Betrachtung der Emissionsspektren (Abbildung 2.13) wird ersichtlich, dass neben der ${}^3\pi\pi^*$ -Bande bei 455–480 nm und der niederenergetischen LLCT-Bande bei 490–860 nm noch eine dritte,

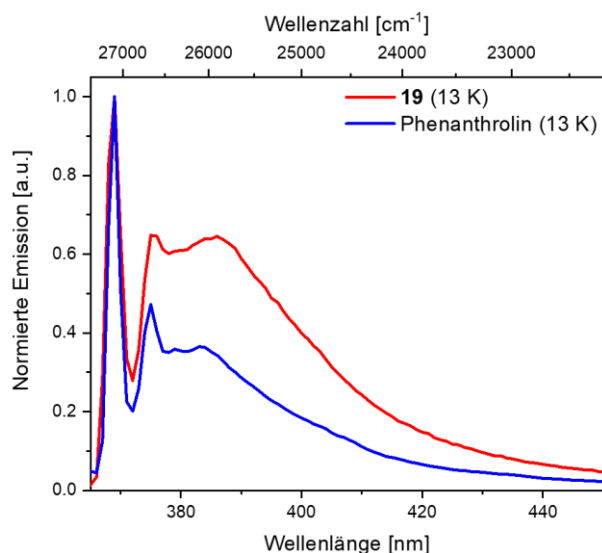


Abbildung 2.14: Vergleich der Emissionsspektren im Festkörper von freiem Phenanthrolin (blau) und Verbindung **19** (rot) bei 13 K. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

hochenergetische Bande im Bereich von 365–450 nm detektiert wurde. Diese wurde in der Literatur nicht beobachtet. Die hochenergetische Bande kann einem lokal angeregten Singulett-Zustand am Phenanthrolin zugeordnet werden, wie ein Vergleich mit dem Emissionsspektrum von freiem Phenanthrolin zeigt (Abbildung 2.14). Die Anwesenheit von freiem Phenanthrolin kann aufgrund der analytischen Charakterisierung und der Unterschiede der relativen Intensitäten ausgeschlossen werden. Außerdem wäre die Lebenszeit deutlich länger als <15 ns.

Der Vergleich mit der Literatur hat die Zuordnung der Emissionsbanden ermöglicht und die Probenpräparation konnte als Ursache für auftretende Abweichungen identifiziert werden. Jedoch kann aufgrund der hier präsentierten Daten keine Aussage über eine mögliche thermische Barriere zwischen den beiden Zuständen getroffen werden. Hierfür sind Informationen über die elektronische Struktur der einzelnen Zustände und die elektronische Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen erforderlich. Diese sollen im Folgenden mithilfe von DFT/MRCI-Rechnungen besprochen werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird zuerst im Detail auf die ${}^3\pi\pi^*$ -Emission und anschließend auf die LLCT-Zustände eingegangen, um abschließend die Analyse der Energiebarriere vorzustellen. Für die weitere Diskussion ist wichtig zu erwähnen, dass sich weder der Beginn noch das Ende der Emissionsbande ändern, wenn die Temperatur bis 77 K steigt.

2.1.3 DFT/MRCI-RECHNUNGEN DER ${}^3\Pi\Pi^*$ - UND LLCT-ZUSTÄNDE

Berechnete Feinstruktur und Lebenszeit der ${}^3\pi\pi^*$ -Emission

Dieses Kapitel thematisiert die ${}^3\pi\pi^*$ -Emission. Es werden zu Beginn noch einmal die wichtigsten Details wiederholt, anschließend die Natur der Feinstruktur durch einen Vergleich des experimentellen Spektrums mit dem berechneten Spektrum identifiziert und die gemessenen Lebenszeit mit berechneten Werten verglichen. Alle Rechnungen wurden von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN und DR. NORA LÜDTKE der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die hochenergetische Bande zwischen 455–480 nm zeigt bei 6,5 K eine Schwingungsprogression mit einer Lebenszeit von 274 ns und wird der ${}^3\pi\pi^*$ -Emission vom Phenanthrolin zugeordnet. Die Emission kann nur bei 6,5 K beobachtet werden, da eine Temperaturerhöhung zu einer vollständigen Auslöschung dieser Bande führt. Sowohl die energetische Lage als auch die Bandenform stimmen

mit der Literatur^[2-4] überein. Es konnten jedoch Unterschiede im Temperaturverhalten und der Lebenszeit festgestellt werden, die auf eine unterschiedliche Probenpräparation zurückgeführt werden. In Abbildung 2.15 sind die berechneten vibronischen $^3\pi\pi^*$ -Spektren von **19** in der offenen Konformation **A** dargestellt. Der Beginn der berechneten Bande bei 21900 cm^{-1} (2.71 eV) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Der zweite Peak bei etwa 20000 cm^{-1} stellt das Maximum des berechneten Phosphoreszenzspektrums dar. Für einen Vergleich wurde das Emissionsspektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{phen})]$ **17** hinzugezogen, da für diese Verbindung nur die ligandenzentrierte $^3\pi\pi^*$ -Phosphoreszenz auftritt, die nicht mit der LLCT-Bande überlagert. Sowohl die Form als auch die Position des Peaks stimmen mit dem experimentellen Spektrum bei tiefen Temperaturen überein.^[3]

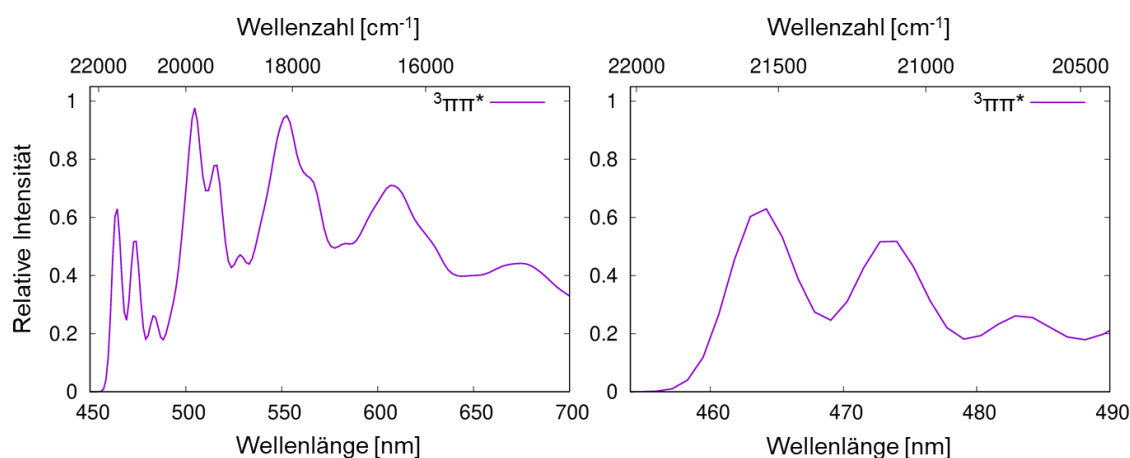


Abbildung 2.15: Berechnete $^3\pi\pi^*$ -Emission von **19** in der offenen Konformation **A** (links) mit einer vergrößerten Darstellung des Bereichs von $450\text{--}490\text{ nm}$ (rechts). Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die zeitaufgelöste Untersuchung dieser Emissionsbande zeigt einen triexponentiellen Zerfall mit einer gemittelten Lebenszeit von $\langle\tau\rangle_{\text{amp}} = 274\text{ ms}$ bei 6.5 K . Da jedoch nur bei dieser Temperatur eine Lebenszeit aufgenommen werden konnte, kann keine Aussage über das temperaturabhängige Verhalten getroffen werden. Die gemittelte Lebenszeit von $\langle\tau\rangle_{\text{amp}} = 274\text{ ms}$ ist kürzer als die in der Literatur angegebenen $\tau = 390\text{ ms}$ des monoexponentiellen Zerfalls.^[4] Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Auslöschung dieser Bande: Während in den hier präsentierten Daten nur bei 6.5 K die Intensität ausreichend hoch war, werden in der Literatur sogar Werte bei 23 K ($40\text{--}45\text{ ms}$) berichtet. Die Probenpräparation wurde bereits im vorangegangenen Kapitel als Ursache identifiziert. Ein unterschiedliches Medium und damit eine weniger starre Umgebung können zu einer niedrigeren Energiebarriere für den $^3\pi\pi^* \rightarrow \text{LLCT}$ -Übergang führen. Dadurch wird eine schnellere Population der LLCT-Zustände bei niedrigeren Temperaturen gewährleistet. Die berechnete, intrinsische Lebenszeit der $^3\pi\pi^*$ -Phosphoreszenz liegt für **19** bei 3 s . Dies ist zwar ein typischer Wert für eine reine $^3\pi\pi^*$ -Emission, jedoch um eine Größenordnung größer als der experimentell bestimmte Wert bei 6.5 K . Da bei den experimentellen Werten ebenfalls nicht-strahlende Prozesse miteinfließen und auf die Lebenszeit Einfluss nehmen, kann dies die Abweichung der Lebenszeiten verursachen.

Bevor auf die Energiebarriere zwischen den $^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Zuständen eingegangen wird, müssen zuerst die Konformationsänderungen der LLCT-Zustände beleuchtet werden. Dies erfolgt im nächsten Unterkapitel.

Konformationsänderungen der LLCT-Zustände

Der untersuchte Komplex **19** erfährt bei der Geometrie-Relaxation im jeweiligen LLCT-Zustand eine ausgeprägte Verschiebung der Thiophenolate (Abbildung 2.16). Im Vorfeld wurde bereits auf die beiden möglichen Konformationen **A** (offen) und **B** (gefaltet) eingegangen. Die gefaltete Struktur

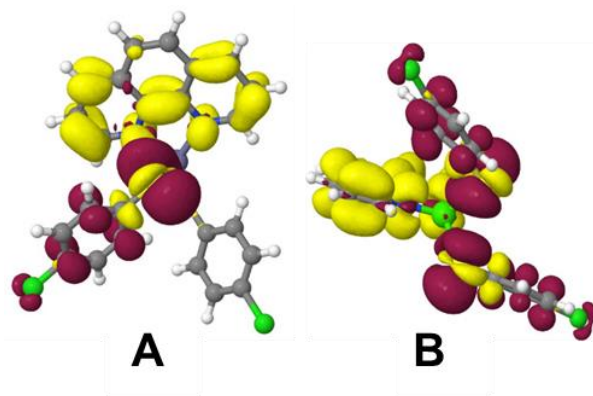


Abbildung 2.16: Elektronendichtedifferenzen der T_{LLCT} -Minima an der optimierten T_{LLCT} -Geometrie der Konformation **A** und **B** von Verbindung **19** in Ethanol. Die Bereiche, die Elektronendichte verlieren, sind in rot und Bereiche, die an Elektronendichte gewinnen, in gelb dargestellt. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

scheint die bevorzugte Kernanordnung zu sein. Diese Struktur stellt die Potentialmulde dar, in die die S_1 -Zustände der gefalteten Konformer **B** nach elektronischer Anregung relaxieren. Hierbei wird die Elektronendichte von beiden Thiophenolat-Liganden auf das Phenanthrolin übertragen. Für die entsprechenden T_{LLCT} -Minima wird ausgehend von den optimierten S_{LLCT} -Geometrien nach dem niedrigsten angeregten Triplett-Zustand gesucht. Jedoch konnte hier kein Minimum für die Ausrichtung der Thiophenolate in der offenen Form **A** gefunden werden. Der

durch die Anregung verursachte Ladungstransfer von den Thiophenolaten auf das Phenanthrolin führt zu einem positiven Ladungsschwerpunkt auf den Donoreinheiten und einem negativen Ladungsschwerpunkt auf dem Akzeptor. Hierdurch kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung der positiven Ladungsschwerpunkte der Thiophenolate, sodass einer der Thiophenolat-Liganden um die Zn-S-Bindung rotiert und sich auf das negativ geladene Phenanthrolin zubewegt. Die Anregung wird dann lokalisiert und nur eines der Thiophenolate ist an der LLCT-Anregung beteiligt (Abbildung 2.16). In dieser Ausrichtung ist die Zn-S-Bindung des rotierenden Liganden signifikant verlängert (2.83 Å für **A**) verglichen mit 2.31 Å im jeweiligen elektronischen Grundzustand. In dicht gepackten Umgebungen wie dem kristallinen Zustand oder starren Gläsern wird eine ausgeprägte Torsions- und Biegebewegungen der Thiophenolate durch benachbarte Moleküle behindert.^[106] Basierend auf diesen Ergebnissen kann angenommen werden, dass sich die Konformere in der offenen Form in Lösung bei der LLCT-Anregung falten, während sie im kristallinen Zustand daran gehindert werden, diese Umwandlung zu vollziehen.

Energiebarriere

In den vorherigen Kapiteln wurden bereits die temperaturabhängigen Emissionsspektren präsentiert. Hierbei zeigen die $^3\pi\pi^*$ -Bande und die LLCT-Bande ein gegensätzliches

Temperaturverhalten: Während bei einer Temperaturerhöhung die Intensität der $^3\pi\pi^*$ -Emission abnimmt, zeigt die LLCT-Bande eine Intensitätserhöhung. Dies führt zu der Annahme, dass bei einer Erhöhung der Temperatur eine thermische Barriere zwischen dem lokal angeregten Zustand am Phenanthrolin und den LLCT-Zuständen überwunden wird, sodass Letztere repopuliert werden.^[4] In der Literatur wurde dies durch ein Hitzepuls-Experiment ebenfalls untersucht. Nach erfolgter Anregung und dem Abklingen der gelben LLCT-Emission, wurde nur die blau-grüne Emission des $^3\pi\pi^*$ -Zustands beobachtet. Das Zuführen thermischer Energie durch einen Hitzepuls verursachte das erneute Aufleuchten der gelben Emission.^[4] Mithilfe eines TME-Experiment (engl. *thermally modulated emission*, thermisch modulierte Emission) von CROSBY und Mitarbeitern wurde eine Energiebarriere zwischen den $^3\pi\pi^*$ - und $^1/3$ LLCT-Zuständen von 140 cm^{-1} bestimmt.^[4] Mithilfe von DFT/MRCI-Rechnungen soll nun das Energieprofil zwischen den beiden optimierten Geometrien der beteiligten Zustände betrachtet werden. Hierbei wurde berechnet, wie viel Energie für den Übergang zwischen den beiden Geometrien aufgebracht werden muss. Dieses Energieprofil liefert Informationen über die Höhe dieser Energiebarriere. Abbildung 2.17 zeigt die optimierten Geometrien des lokal angeregten Zustands am Phenanthrolin (links) und am Schnittpunkt zwischen den $^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Potentials (rechts).

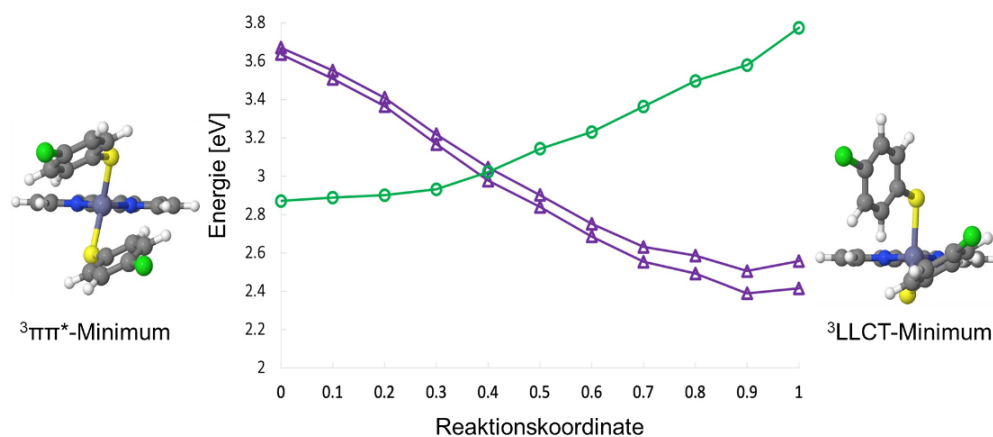


Abbildung 2.17: DFT/MRCI-Energieprofile der offenen Konformation A von **19** in Ethanol entlang eines linearinterpolierten Pfads zwischen dem $^3\pi\pi^*$ -Minimum (Reaktionskoordinate 0) und 3 LLCT-Minimum (Reaktionskoordinate 1); gefüllte Symbole: Singulett, nicht gefüllte Symbole: Triplett, violett: LLCT, grün: $^3\pi\pi^*$. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Der Nullpunkt der Reaktionskoordinate steht für das energetische Minimum des $^3\pi\pi^*$ -Zustands, während am Punkt 1 das energetische Minimum der LLCT-Geometrie erreicht ist. In grün und violett sind nun jeweils die Änderungen der Energien der $^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Geometrie dargestellt, die bei einer Konformationsänderung entlang der Reaktionskoordinate auftreten. Da es sowohl einen 1 LLCT- als auch einen 3 LLCT-Zustand gibt, sind auch hier beide als gefüllte (Singulett) und nicht gefüllte (Triplett) Symbole dargestellt. Die Energiebarriere kann aus der Differenz des Schnittpunkts der beiden Triplett-Kurven und des Minimums der $^3\pi\pi^*$ -Geometrie abgelesen werden. Die elektronische Energiedifferenz zwischen den Schnittpunkten der Triplett-Potentiale und den jeweiligen $^3\pi\pi^*$ -Minima ergab eine Energiebarriere von 350 cm^{-1} für Verbindung **19**. Dieser Wert ist größer als der Literaturwert von 140 cm^{-1} , befindet sich jedoch in der richtigen Größenordnung.

Qualitativ stützen die quantenchemischen Rechnungen die Existenz einer thermisch überwindbaren Energiebarriere zwischen diesen Zuständen. Das Elektronenloch ist nach der LLCT-Anregung auf einem der beiden Thiophenolat-Liganden lokalisiert. Die auffälligste Geometrieänderung entlang der Reaktionswege bezieht sich auf den Torsionswinkel dieses donierenden Thiophenolats. Der zweite Thiophenolat-Ligand erfährt keine geometrische Reorganisation, da dieser nicht am Ladungstransfer beteiligt ist. In dem ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand sind die beiden Thiophenolate nahezu π -gestapelt. Beim Übergang der ${}^3\pi\pi^*$ - in die LLCT-Geometrie ist einer jedoch erheblich verschoben, sodass sich die Zn-S-Bindung dieses Liganden verlängert. Diese Geometrieänderungen nehmen nur marginal Einfluss auf den ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand, stabilisieren jedoch die LLCT-Zustände. Am Schnittpunkt der Triplett-Potentiale ist die Zn-S-Bindung in Verbindung **19**, im Vergleich zum ${}^3\pi\pi^*$ -Minimum, um 0.19 Å verlängert. Die Verwendung eines zweizähligen Dithiolat-Liganden könnte die Umwandlung zwischen den ${}^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Zuständen unterdrücken.

2.1.4 UNTERSUCHUNG DES EMISSIONSMECHANISMUS

In diesem Unterkapitel soll der Emissionsmechanismus der LLCT-Emission aufgeklärt werden. Hierfür werden zunächst die temperaturabhängigen Werte der Quantenausbeute und der Lebenszeit besprochen. Da es sich bei allen Lebenszeiten um multiexponentielle Zerfälle handelt, wird detailliert auf die Komplexität dieser Zerfälle eingegangen und darauf aufbauend verschiedene Annahmen formuliert, damit die amplitudengewichteten Lebenszeiten verwendet werden können. Darauf aufbauend wird ein mathematischer Fit dieser Lebenszeiten durchgeführt, um verschiedene Parameter zu erhalten, die es ermöglichen, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von TADF abzuschätzen. Da diese Analyse auf den gemittelten Lebenszeiten basiert, werden im folgenden Unterkapitel zuerst die theoretischen Grundlagen multiexponentieller Zerfälle und anschließend der mathematische Hintergrund der Analyse in einem Exkurs behandelt.

Multiexponentielle Zerfälle

Bei der Photolumineszenzstudie von CROSBY und Mitarbeitern wurde für die LLCT-Bande ein biexponentieller Zerfall mit zwei sehr unterschiedlichen Lebenszeiten erhalten.^[2,4] Daher wurde davon ausgegangen, dass eine Überlagerung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz vorliegt. Das Auftreten von mehreren Lebenszeitkomponenten kann zum einen wichtige Hinweise auf das Emissionsverhalten liefern, führt zum anderen aber zu einer komplexeren Analyse. Daher sollen in diesem Unterkapitel die theoretischen Grundlagen zu multiexponentiellen Zerfällen und Lebenszeiten behandelt werden.

Der zeitabhängige Verlauf der Intensitätsabnahme der Emission $I(t)$ kann durch folgende Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$I(t) = B \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (20)$$

Dies bedeutet, dass nachdem die Moleküle, die durch Aufnahme eines Photons angeregt wurden, nach einer bestimmten Zeit τ , unter Aussendung eines Photons, wieder in den Grundzustand zurückkehren. Hierbei steht B für die Amplitude der Lebenszeit τ zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Amplitude gibt den Anteil der Moleküle an, die mit der Lebenszeit τ relaxieren. Je größer also die Amplitude ausfällt, desto größer ist der Anteil der Moleküle. Dies soll anhand der hypothetischen Verbindung **X** genauer erläutert werden (Abbildung 2.18).

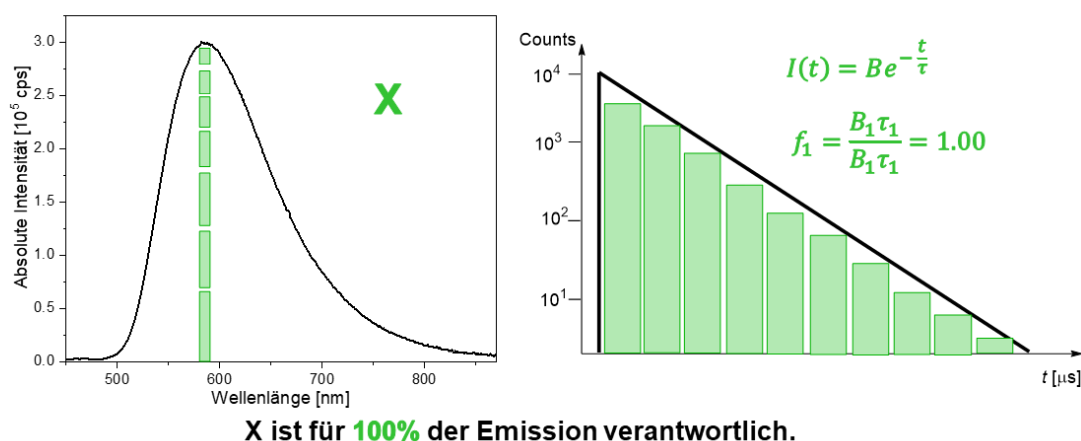


Abbildung 2.18: Darstellung des Emissionsspektrums und der monoexponentiellen Intensitätsabnahme einer Beispielverbindung **X**.

Befinden sich alle emittierenden Moleküle der Verbindung **X** in einer identischen Umgebung und liegen alle in der gleichen Konformation vor, erfahren alle die gleiche Flexibilität, sodass es keinen zeitlichen Unterschied der ablaufenden strahlenden und strahlungslosen Prozesse gibt. Es werden z.B. bei allen Molekülen die gleiche Reorganisation oder strahlungslosen Desaktivierungsprozesse ermöglicht. Somit besitzen also alle Moleküle die gleiche Lebenszeit und es liegt ein monoexponentieller Zerfall vor. Dies ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Das Integral des Zerfalls, der hier bei der Wellenlänge des Emissionsmaximums aufgenommen wird, entspricht der Emissionsintensität bei dieser Wellenlänge im Emissionsspektrum. Der Zerfall entspricht also der zeitabhängigen Abnahme der Emissionsintensität.

Durch die Amplitude B_i und die Lebenszeitkomponente τ_i einer Konformation i kann der anteilige Beitrag f_i dieser Konformation an der Emissionsintensität bestimmt werden (Gleichung (21)).

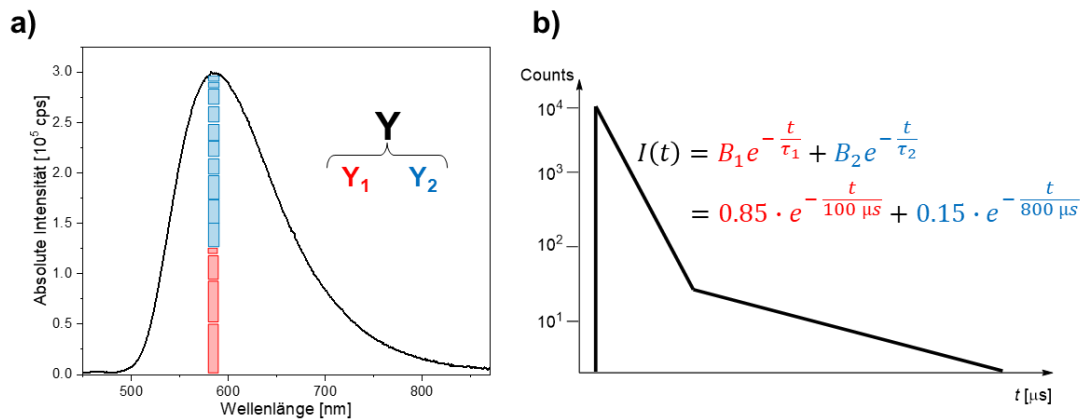
$$f_i = \frac{B_i \tau_i}{\sum_j B_j \tau_j} \quad (21)$$

Hier ist jedoch wichtig zu betonen, dass eine große Amplitude nicht zwingend zu einem hohen Anteil an der Emission führt. Wenn viele Moleküle in einer Konformation vorliegen, diese aber auf einer sehr kurzen Zeitskala relaxieren, kann der Anteil deutlich kleiner sein als der einer langlebigen Komponente mit einer kleinen Amplitude. Für Verbindung **X** ergibt sich ein einfaches Bild: Da alle Moleküle auf der gleichen Zeitskala strahlend relaxieren, ergibt sich ein anteiliger Beitrag an der

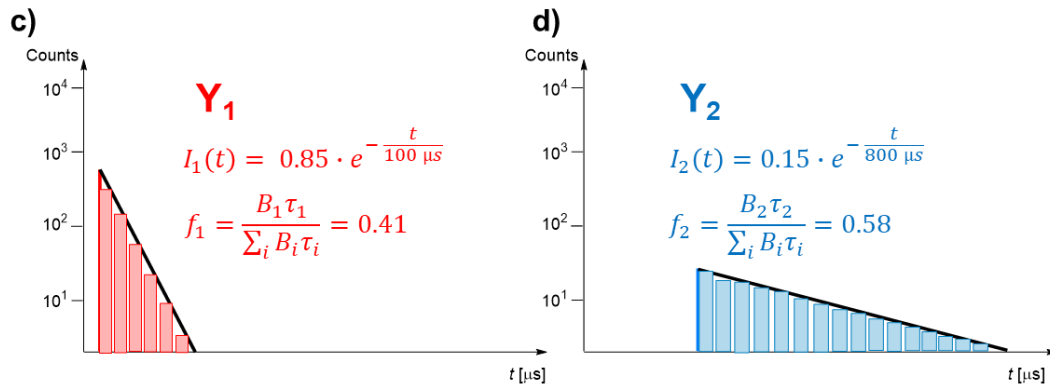
Emissionsintensität von $f_i = 1.00$. Verbindung **X** ist also für 100% der Emissionsintensität verantwortlich.

Sind mehrere Lebenszeitkomponenten vorhanden, so liegt ein multiexponentieller Zerfall vor. Dies wird anhand der einer Festkörperprobe der hypothetischen Verbindung **Y** erläutert. In dieser Probe können sowohl amorphe als auch mikrokristalline Bereiche auftreten, in denen unterschiedliche Packungseffekte wirken. Dadurch erfahren manche Teilchen eine höhere Flexibilität als andere. Dies hat wiederum Einfluss auf das Ausmaß struktureller Reorganisation und strahlungsloser Desaktivierungsprozesse.

Messung



Einzelne Komponenten



Y₁ ist für 41% und Y₂ für 58% der Emission verantwortlich.

Abbildung 2.19: a) Darstellung des Emissionsspektrums einer Beispielverbindung **Y**, die in unterschiedlichen Konformationen **Y₁** und **Y₂** vorliegt; b) Lebenszeitmessung der Beispielverbindung **Y** und der mathematischen Beschreibung der Intensitätsabnahme. Aufgrund der beiden Konformationen **Y₁** und **Y₂** liegt ein biexponentieller Zerfall vor; c) und d) Aufteilung des biexponentiellen Zerfalls in die einzelnen Lebenszeiten der Konformationen **Y₁** und **Y₂** mit der dazugehörigen Exponentialfunktion der Intensitätsabnahme und dem berechneten anteiligen Beitrag f_1 und f_2 an der Gesamtemission.

Durch diese unterschiedlichen Bedingungen relaxieren die Moleküle auf unterschiedlichen Zeitskalen, sodass mehrere Lebenszeitkomponenten auftreten und ein multiexponentieller Zerfall beobachtet wird. Existiert Verbindung **Y** in zwei unterschiedlichen Konformationen **Y₁** und **Y₂**, die auf unterschiedlichen Zeitskalen relaxieren, besitzt jede der Konformationen eine eigene Lebenszeit

τ_1 und τ_2 (Abbildung 2.19). Die zeitabhängige Entwicklung der Emissionsintensität setzt sich dann aus der Summe der einzelnen Exponentialfunktionen zusammen (Gleichung (22)).

$$I(t) = B_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots + B_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (22)$$

Hierbei stehen B_1, B_2, B_i ebenfalls für die Amplituden der einzelnen Lebenszeitkomponenten τ_1, τ_2, τ_i . In Abbildung 2.19 a) und b) sind ein modelltypisches Emissionsspektrum und die dazugehörige Lebenszeitmessung der Beispielverbindung **Y** dargestellt. Aufgrund der beiden möglichen Konformationen **Y**₁ und **Y**₂ wird ein biexponentieller Zerfall beobachtet. Um das Zusammenspiel von Amplitude, Lebenszeit und dem anteiligen Beitrag möglichst genau zu beschreiben, soll der biexponentielle Zerfall durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I(t) = 0.85 \cdot e^{-\frac{t}{100 \mu\text{s}}} + 0.15 \cdot e^{-\frac{t}{800 \mu\text{s}}} \quad (23)$$

Werden die einzelnen Exponentialfunktionen auf die beiden Konformationen aufgeteilt, so liegen 85% der Teilchen in der Konformation **Y**₁ vor und besitzen eine Lebenszeit von $\tau_1 = 100 \mu\text{s}$. Im Gegensatz dazu beträgt der Anteil der Konformation **Y**₂ nur 15%. In dieser Konformation relaxieren die Teilchen jedoch auf einer längeren Zeitskala ($\tau_2 = 800 \mu\text{s}$). In den Abbildung 2.19 c) und d) ist der biexponentielle Zerfall in die einzelnen Komponenten aufgeteilt. Die Summe der beiden Integrale der Lebenszeitmessungen ergibt die beobachtete Emissionsintensität des Maximums (Abbildung 2.19 a)). Bei Betrachtung der berechneten anteiligen Beiträge f_1 und f_2 wird ersichtlich, dass eine höhere Amplitude nicht zu einem höheren anteiligen Beitrag führt. Obwohl die Konformation **Y**₁ einen deutlich höheren Anteil an der Probe einnimmt, ergibt sich aufgrund der kurzen Lebenszeit von $100 \mu\text{s}$ nur ein Anteil von 41% an der Gesamtemission. Im Vergleich dazu trägt **Y**₂ mit einer Amplitude von 0.15 angesichts der langen Lebenszeit von $800 \mu\text{s}$ 58% bei.

Die Ursachen für das Auftreten eines multiexponentiellen Zerfalls sind vielfältig.^[18,107,108] Das Vorhandensein mehrerer Konformere, unterschiedlicher Umgebungen und damit einhergehend geometrische Beschränkungen in Abhängigkeit der spezifischen Umgebung, verschiedene Relaxationsprozesse, intermolekulare Wechselwirkungen oder der Einfluss mehrerer angeregter Zustände können alle zum Auftreten mehrerer Lebenszeitkomponenten führen. Einfachheitshalber wird im Folgenden nur von unterschiedlichen Konformationen mit eigener Lebenszeitkomponente gesprochen. Das Auftreten mehrerer Konformationen wirkt sich aber nicht nur auf die Lebenszeit aus, sondern auch auf alle weiteren photophysikalischen Eigenschaften, da jede Lebenszeitkomponente ein eigenes Emissions- und Absorptionsspektrum mitbringt, sodass die gemessenen Spektren die Superposition der einzelnen Beiträge sind. Dies wird in den folgenden Kapiteln umfassend beleuchtet. Um Lebenszeiten miteinander vergleichen oder Aussagen über die Temperaturabhängigkeit treffen zu können, werden die einzelnen Komponenten mit den jeweiligen Amplituden zu einer gemittelten Lebenszeit zusammengefasst. Hierbei wird zwischen der amplituden- und der intensitätsgewichteten Lebenszeit unterschieden.^[18,107] Die amplitudengewichtete Lebenszeit $\langle \tau \rangle_{\text{amp}}$ stellt die Lebenszeit dar, die ein Fluorophor hätte, wenn er

die gleichen photophysikalischen Eigenschaften, aber einen monoexponentiellen Zerfall aufwiese (Gleichung (24)).^[107]

$$\langle \tau \rangle_{\text{amp}} = \sum B_i \tau_i \quad (24)$$

Die intensitätsgewichtete Lebenszeit $\langle \tau \rangle_{\text{int}}$ ist die Zeit, die ein Fluorophor im angeregten Zustand verweilt (Gleichung (25)).^[107]

$$\langle \tau \rangle_{\text{int}} = \sum \frac{B_i \tau_i^2}{B_i \tau_i} \quad (25)$$

SILLEN und ENGELBORGHs untersuchten den Einsatz der beiden gemittelten Lebenszeiten in Hinblick auf die Berechnung unterschiedlicher kinetischer Größen. Die Studie zeigt, dass die amplitudengewichtete Lebenszeit für die meisten Fälle geeigneter ist, da diese sich proportional zur Emissionsintensität verhält.^[107] Daher werden auch für die folgenden Analysen die amplitudengewichteten Lebenszeiten verwendet. Dennoch gibt es in der Literatur keine einheitliche Lösung für den Umgang mit multiexponentiellen Zerfällen.

Die gemittelten Lebenszeiten bilden die Grundlage für weiterführende mathematische Analysen, wie beispielsweise die Berechnung wichtiger TADF-Parameter. Diese Analyse wird im nächsten Abschnitt beleuchtet.

Kinetische Analyse für TADF-Emitter

Aufgrund der bemerkenswerten Variabilität der Emissionseigenschaften hat die Forschung auf dem Gebiet der (metall)organischen TADF-Emitter an Bedeutung gewonnen. Um die gewünschten Eigenschaften durch Strukturänderungen zu erhalten, ist ein tiefgehendes Verständnis der photophysikalischen Hintergründe notwendig. Dies ist gerade im Bereich der Anwendung, zum Beispiel in OLEDs, wichtig. Daher ist es von Bedeutung, unterschiedliche Parameter, wie die Energielücke zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand, zu ermitteln, um darauf aufbauend strukturelle Designänderungen am bestehenden System durchzuführen. Die Analysemethode beruht auf der mathematischen Beschreibung der (gemittelten) Emissionslebenszeit τ als BOLTZMANN-Verteilung (Gleichung (26)) und wird im Rahmen dieser Arbeit als Analyse nach dem Drei-Zustandssystem (DZS) bezeichnet.^[53,109]

$$\tau(T) = \frac{3 + \exp\left[\frac{-\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}{\left(\frac{3}{\tau(T_1)} + \frac{\exp\left[\frac{-\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}{\tau(S_1)}\right)} \quad (26)$$

Hierbei stehen k_B für die BOLTZMANN-Konstante, $\tau(T_1)$ und $\tau(S_1)$ für die intrinsischen Lebenszeiten der Phosphoreszenz und der prompten Fluoreszenz und $\Delta E(S_1 - T_1)$ für die Energielücke zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand. Wird diese Gleichung auf die temperaturabhängigen, gemittelten Lebenszeiten angewendet, ergeben sich Werte für die Lebenszeiten und die Energielücke. Basierend

auf diesen Resultaten lässt sich dann abschätzen, ob die Bedingungen für das Auftreten von TADF gegeben sind. Aus den ermittelten intrinsischen Lebenszeiten lassen sich außerdem die Ratenkonstanten für Fluoreszenz und Phosphoreszenz bestimmen. Während diese Analyse die Berechnung wichtiger TADF-Parameter ermöglicht, können jedoch keine Aussagen über die Ratenkonstanten für strahlungslose Desaktivierungsprozesse getroffen werden. Diese sind über DFT-Rechnungen zugänglich. Das Abschätzen dieser Ratenkonstanten basierend auf einfachen photophysikalischen Größen, wie der Lebenszeit und der Quantenausbeute, erlaubt eine frühe Beurteilung des Emissionsmechanismus und kann ein wertvolles Werkzeug für die Designstrategie und Optimierung von Emittiermaterialien sein. In der Literatur sind bereits einige kinetische Analysen für TADF-Emitter bekannt.^[52,90-92,95-98,110,111,112] Hiervon wurden die meisten jedoch nur auf organische Emittier angewendet. Einige der literaturbekannten Analysemethoden beruhen auf der Einteilung der Lebenszeitmessung in eine prompte (p) und eine verzögerte Emission (d, engl. *delayed*).^[52,111-113] Die ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Die Beiträge der beiden Anteile zur Gesamtlumineszenz werden demnach über die integrierte Photonenzahl berechnet. Über die Beziehungen $\tau_p = 1/k_p$ und $\tau_d = 1/k_d$ können die jeweiligen Ratenkonstanten berechnet werden. Die Anteile der prompten und verzögerten Komponente an der Quantenausbeute wurden aus den Emissionsintensitätsanteilen abgeleitet.

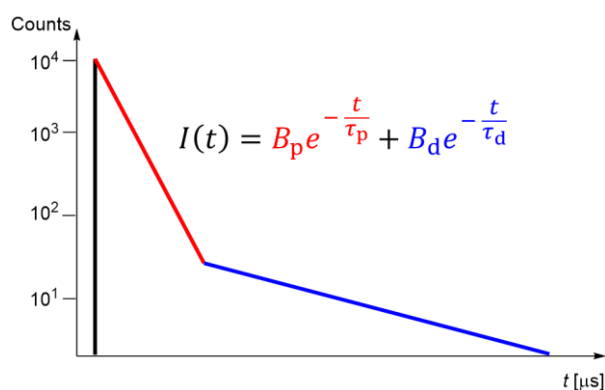


Abbildung 2.20: Darstellung der Einteilung der Lebenszeitmessung in einen prompten (p) und einen verzögerten (d) Anteil.

Die meisten Methoden basieren auf unterschiedlichen Näherungen, wie der Annahme, dass bei Raumtemperatur keine Phosphoreszenz auftritt oder es keine strahlungslose Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand gibt. Aufgrund einiger Näherungen ergibt sich eine eingeschränkte Anwendbarkeit. So wurde die Mehrheit der Methoden ausschließlich für effiziente Emittier eingesetzt, da für diese Systeme $\Phi_{nr}^S = 0$ oder $\Phi_{nr}^T = 0$ gelten kann. Die

freie Wählbarkeit der Näherungen resultiert in einer gewissen Ambivalenz in Bezug auf die erhaltenen Daten. Durch den Fokus auf effiziente Emittier sind die Methoden nicht auf ineffiziente Emittier anwendbar. Dies erschwert die Weiterentwicklung und Optimierung dieser Emittier, sodass das mögliche Potential unentdeckt bleibt. Um diese Problematiken zu umgehen, stellten WU, WONG und Mitarbeiter 2016 eine Analysemethode vor, die auf einer geringeren Anzahl an Näherungen beruht.^[6] Zudem entwickelten TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL und ADACHI einen neuen Ansatz basierend auf einer *steady-state approximation* (SSA) und eine exakte Lösung zur Berechnung der Ratenkonstanten.^[7] Diese werden im späteren Verlauf auf die hier untersuchte Verbindung **19** angewendet, um die unterschiedlichen Ansätze für einen ineffizienten Emittier zu evaluieren. Bei dieser Gelegenheit werden die mathematischen Grundlagen der einzelnen Analysen vertieft.

Berechnung der TADF-Parameter

Nun soll die Aufklärung des Emissionsmechanismus erfolgen. Hierfür werden die amplitudengewichteten Lebenszeiten mithilfe der Gleichung (26) gefittet, um die intrinsischen Lebenszeiten der Phosphoreszenz und Fluoreszenz und die Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand zu erhalten. Mithilfe dieser Größen kann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von TADF eingeschätzt werden. Im Mittelpunkt dieser Analyse steht ebenfalls Verbindung **19**. Alle Messungen wurden am Pulver durchgeführt.

In Abbildung 2.21 sind die temperaturabhängigen Lebenszeiten und Quantenausbeuten dargestellt. Die Quantenausbeute wurde in einem Bereich von 77 K bis Raumtemperatur aufgenommen. Bei 77 K liegt der Wert bei 0.34 und sinkt linear mit zunehmender Temperatur auf 0.03 bei 297 K.

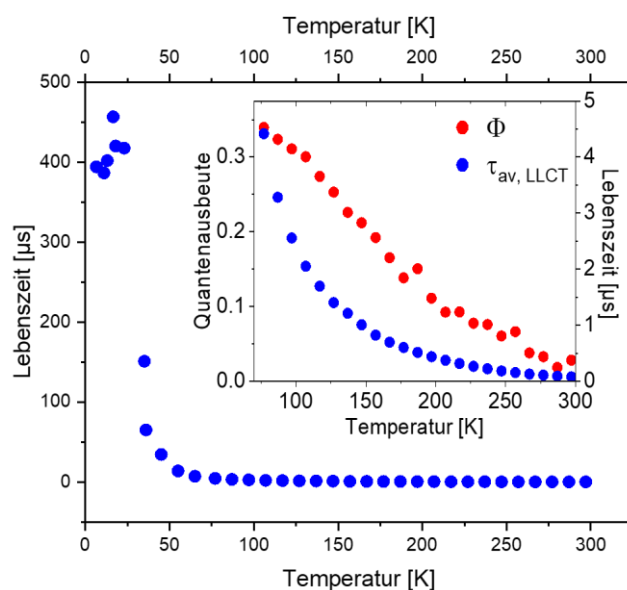


Abbildung 2.21: Temperaturabhängige amplitudengewichtete Lebenszeiten (blau) und Quantenausbeuten (rot) von Verbindung **19**. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die Lebenszeiten wurden in einem Bereich von 6.5 K bis 297 K aufgenommen. Die Lebenszeit folgt bei Temperaturerhöhung einem sigmoidalen Trend, beginnend mit kleinen Fluktuationen zwischen 6.5 K (394 µs) und 23 K (417 µs), gefolgt von einer deutlichen Abnahme auf 4.42 µs bei 77 K. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung ergibt sich eine exponentielle Abnahme auf einen Wert von 80 ns bei Raumtemperatur. Wie bereits im Vorfeld besprochen, handelt es sich bei allen Werten um die amplitudengewichtete, also eine gemittelte, Lebenszeit. Zwischen 6.5 K und 107 K liegt ein triexponentieller Zerfall vor, ab höheren Temperaturen ein biexponentieller. Da es keine Literaturdaten der Quantenausbeute gibt, kann nur ein Vergleich der Lebenszeitdaten erfolgen (Tabelle 2.2). In der Literatur wurden zwei Lebenszeitkomponenten für die LLCT-Emission beobachtet: eine kurzlebige von <15 ns und eine langlebige im Millisekundenbereich.^[4] Die kurze Komponente wurde als prompte Fluoreszenz des $^1\text{LLCT}$ Zustands nach direkter Population durch den Laserpuls interpretiert und die langlebige Komponente als Emission aus dem $^3\text{LLCT}$, sodass von einer

Überlagerung der beiden Emissionen ausgegangen wurde. Die in der Literatur beschriebene kurze Lebenszeitkomponente von <15 ns konnte nicht reproduziert werden (Abbildung 5.2 d), Anhang). Ein Vergleich zwischen den hier experimentell bestimmten Daten und den Lebenszeiten in der Literatur zeigt einen deutlichen Unterschied bei 6.5 K. Der hier vorgestellte Wert beträgt $394 \mu\text{s}$, während in der Literatur eine Lebenszeit von 8 ms erhalten wurde. Bei 35 K nähern sich die Werte an: die amplitudengewichtete Lebenszeit dieser Analyse beträgt $151 \mu\text{s}$ und der Literaturwert $130 \mu\text{s}$ (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Vergleich der gemessenen, amplitudengewichteten Lebenszeiten der LLCT-Emission von Verbindung **19** mit den Literaturwerten^[4] bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [K]	τ [μs] (Literatur) ^[4]	τ [μs]
6.5	F, 8000	394
23	F, 660	417
35	F, 130	151
77	F, 4.2	4.4

F: Fluoreszenz mit einer Lebenszeit von <15 ns.

Die Differenz der Werte wurde auf die Probenpräparation und die damit verbundenen unterschiedlichen Umgebungseffekte auf die Flexibilität und das Ausmaß an strahlungslosen Desaktivierungsprozessen zurückgeführt. Da es jedoch keine Informationen zu den Amplituden in der Literatur gibt, kann der Vergleich der Werte nur teilweise gezogen werden. Wie bereits am Anfang dieses Unterkapitels beschrieben, nimmt die hier präsentierte gemittelte Lebenszeit von 77 K bis zur Raumtemperatur exponentiell ab, während die Quantenausbeute im gleichen Temperaturbereich linear abnimmt (Abbildung 2.21). Für eine Emission mit einem einzigen, angeregten Zustand würde für beide Eigenschaften der gleiche lineare Trend erwartet werden, da nur k_{nr} mit steigender Temperatur zunimmt. Die Diskrepanz zwischen den Werten der Lebenszeit und der Quantenausbeute deutet darauf hin, dass sich zudem k_r ändert und somit eine Emission unter der Beteiligung mehrerer angeregter Zustände vorliegt. Es sind bereits viele Beispiele^[63,64,66,114] von d^{10} -Übergangsmetallkomplexen bekannt, die effiziente TADF mit Beteiligung von $^1/3$ LLCT Zuständen zeigen. Zusammen mit der postulierten, energetischen Lage der $^1/3$ LLCT-Zustände zueinander in dem von CROSBY und Mitarbeitern vorgeschlagenen Energieniveauschema^[4] stellt der TADF-Prozess als Emissionsmechanismus eine plausible Erklärung dar. In der Literatur wurde aufgrund der thermischen Barriere und der zwei Lebenszeitkomponenten zwar von der Beteiligung mehrerer angeregter Zustände ausgegangen, jedoch wurde hier nur die Population des 3 LLCT-Zustands durch ISC aus dem 1 LLCT-Zustand oder durch Überwinden der thermischen Barriere aus dem $^3\pi\pi^*$ -Zustands betrachtet. Eine mögliche Rückinterkombination vom 3 LLCT-Zustand in den 1 LLCT-Zustand gefolgt von der Rückkehr in den Grundzustand über verzögerte Fluoreszenz wurde hier nicht als Emissionsmechanismus in Erwägung gezogen. Daher soll im Folgenden der Emissionsmechanismus aufgeklärt werden. Hierfür müssen zwei Punkte betrachtet werden: Zum einen muss der thermische Verlauf der strahlenden Ratenkonstante untersucht werden. Eine

temperaturabhängige Veränderung lässt auf die Beteiligung mehrerer angeregter Zustände schließen, wie es bei TADF der Fall ist. Zum anderen müssen die Rahmenbedingungen für TADF vorliegen.

Für den ersten Punkt müssen die Werte der strahlenden Ratenkonstante nach Gleichung (27) berechnet und gegen die Temperatur aufgetragen werden.

$$k_r = \frac{\phi}{\langle \tau \rangle_{\text{amp}}} \quad (27)$$

Für die Untersuchung des zweiten Punktes wurde, auf Grundlage der gemittelten Lebenszeiten, ein mathematischer Fit nach Gleichung (26) durchgeführt, wodurch die Energiedifferenz zwischen dem S₁- und dem T₁-Zustand (hier ¹LLCT und ³LLCT) und die intrinsischen Lebenszeiten dieser beiden Zustände bestimmt werden. Dies wiederum gibt Auskunft darüber, ob die Bedingungen für TADF vorhanden sind und dies als plausibler Emissionsmechanismus in Frage kommt. Es ist wichtig zu betonen, dass sich die, durch diesen mathematischen Fit ermittelten, Parameter auf eine spezifische Molekülstruktur beziehen. Bevor jedoch die Ergebnisse vorgestellt und interpretiert werden können, ist es unabdingbar, noch einmal auf die multiexponentiellen Zerfälle einzugehen, da beide Analysen auf den Werten der Lebenszeit beruhen. Aufgrund der multiexponentiellen Zerfälle handelt es sich bei der Lebenszeit nur um einen gemittelten Wert. Die Ursachen für die einzelnen Lebenszeitkomponenten sind vielseitig. Zum Beispiel kann das Vorhandensein mehrerer Konformationen des Moleküls zu mehreren Lebenszeitkomponenten führen, was wiederum im Konflikt mit den berechneten TADF-Parametern steht, die sich nur auf eine Konformation beziehen. Zudem muss der temperaturabhängige Trend nicht zwangsläufig ein Hinweis auf TADF sein, da schon eine Veränderung der Anteile der verschiedenen Konformationen zu einem Anstieg bzw. Abfall der gemittelten Lebenszeit führen kann. Damit also die Analysen unter Verwendung der gemittelten Lebenszeiten durchgeführt werden können, werden einige Annahmen formuliert, die gültig sein müssen. Anschließend wird jede einzelne dieser Näherungen detailliert beleuchtet und validiert, bevor die Ergebnisse der Analysen präsentiert und interpretiert werden können.

Für die Verwendung der gemittelten Lebenszeiten müssen folgende Annahmen gelten:

1. Die einzelnen Lebenszeitkomponenten eines multiexponentiellen Zerfalls sind alle in demselben Emissionsmechanismus involviert.
2. Die Beiträge der einzelnen Lebenszeitkomponenten hängen nicht von der gewählten Emissionswellenlänge ab.
3. Die Extinktionskoeffizienten der emittierenden Zustände sind nicht temperaturabhängig.

Bevor nun die drei Annahmen nacheinander überprüft werden, ist es eingangs essentiell, die Notwendigkeit dieser Annahmen für die Analyse zu erläutern. Anhand modelltypischer Szenarien soll beleuchtet werden, warum es für die Verwendung der gemittelten Lebenszeiten unabdingbar ist, dass alle Lebenszeitkomponenten in demselben Emissionsmechanismus involviert sind. Da die zweite Annahme eine Notwendigkeit für die Berechnung der strahlenden Ratenkonstante unter

Verwendung der gemittelten Lebenszeiten darstellt, wird auf Unterschiede der Messverfahren der Quantenausbeute und der Lebenszeit eingegangen. Weil sich die dritte Annahme auf die Extinktionskoeffizienten bezieht, wird abschließend der Einfluss von multiexponentiellen Zerfällen auf die Absorption beleuchtet. Nachdem die Wichtigkeit der drei Annahmen für die Analyse des Emissionsmechanismus erläutert sein wird, werden die temperaturabhängigen strahlenden Ratenkonstanten und die Ergebnisse der mathematischen Auswertung nach dem Drei-Zustandsmodell (Gleichung (26)) vorgestellt und interpretiert. Im Vorfeld wurden bereits die theoretischen Grundlagen und Ursachen multiexponentieller Zerfälle besprochen. Einfachheitshalber wird im Folgenden nur von unterschiedlichen Konformationen mit eigener Lebenszeitkomponente gesprochen.

Erste Annahme

In diesem Abschnitt soll die Notwendigkeit der ersten Annahme, dass alle Lebenszeitkomponenten in demselben Emissionsmechanismus involviert sind, erläutert werden. Hierfür wird der Einfluss multiexponentieller Zerfälle auf die Emission beleuchtet. Bislang wurde immer nur über die Kurz- oder Langlebigkeit der Komponenten gesprochen. Um den Einfluss auf die Emission zu erläutern, muss jedoch auch die Amplitude berücksichtigt werden. Die Amplitude gibt den Anteil der Moleküle in einer bestimmten Umgebung oder Konformation an. Je größer die Amplitude, desto größer ist der Anteil der Moleküle in dieser einen Konformation. Durch die Amplitude und die Lebenszeitkomponente einer Konformation kann der anteilige Beitrag der Emissionsintensität bestimmt werden (Gleichung (21)).

Anhand der folgenden Beispiele soll verdeutlicht werden, warum es für die Aufklärung des Emissionsmechanismus essentiell ist, dass die erste Näherung, dass alle Komponenten im selben Mechanismus involviert sind, gültig ist. Zu Beginn ist jedoch zu erwähnen, dass es sich hierbei um deutlich vereinfachte und modelltypische Szenarien handelt. In den Abbildung 2.22, Abbildung 2.23 und Abbildung 2.24 sind drei Fälle eines Emissionsspektrums im Festkörper abgebildet (schwarzes Spektrum). Für alle Emissionsbanden wird ein biexponentieller Zerfall beobachtet, deren Komponenten mit Rot und Blau gekennzeichnet sind. Jedoch ist die Ursache für das Auftreten mehrerer Lebenszeiten unterschiedlich. Das schwarze Spektrum stellt in allen Szenarien das gemessene Emissionsspektrum dar, das sich demnach aus der Superposition der beiden einzelnen Emissionsspektren zusammensetzt. Es werden sowohl die Emissionsspektren bei Raumtemperatur betrachtet als auch das Verhalten bei Temperaturabnahme. Für jeden der drei Fälle werden zwei unterschiedliche Verhaltensweisen inszeniert. Zu Beginn soll das erste Szenario in Abbildung 2.22 besprochen werden.

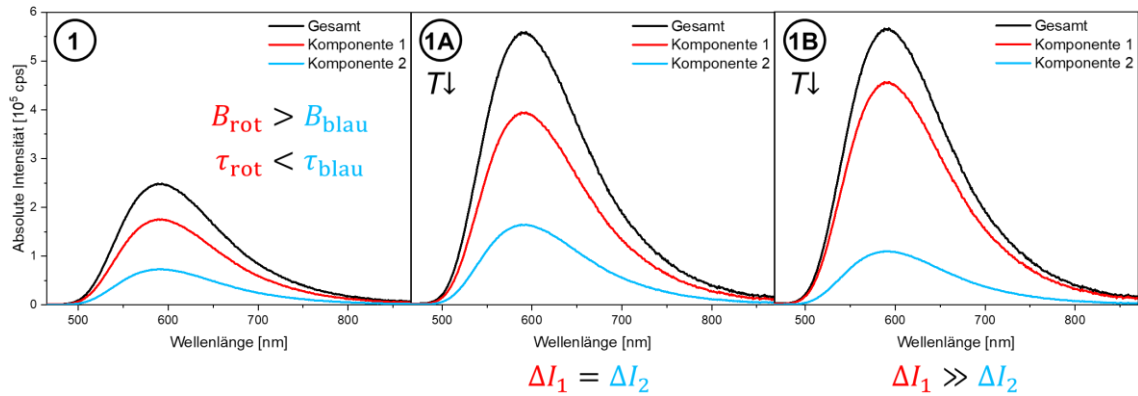


Abbildung 2.22: Modelltypische Darstellung der Emissionsszenarien **1**, **1A** und **1B**. Die rote und die blaue Komponente kommen durch unterschiedliche Konformationen zustande, sind jedoch in demselben Emissionsmechanismus involviert. Bei einer Temperaturabnahme kann entweder eine gleichmäßige Intensitätsänderung vorliegen (Szenario **1A**) oder eine unterschiedliche (Szenario **1B**).

Ausgangslage bei Raumtemperatur im Beispiel 1 (Abbildung 2.22): In diesem Szenario kommen die zwei Komponenten beispielsweise durch unterschiedliche Umgebungen zustande, sind jedoch in demselben Emissionsmechanismus involviert. Die rote Konformationen weist eine hohe Amplitude und eine kürzere Lebenszeit auf. Die blaue Konformation relaxiert zwar auf einer längeren Zeitskala, weist dafür aber eine deutlich geringere Amplitude auf, sodass der Anteil an der Gesamtemission ebenfalls geringer ausfällt als der der roten. Beide Einzelspektren stimmen in Form und Energie überein. Das Verhältnis der beiden Konformationen ist also über den gesamten Wellenlängenbereich gleich und somit wellenlängenunabhängig. Kommt es nun zu einer Temperaturabnahme, so gibt es zwei unterschiedliche Szenarien:

- **1A:** Beide Komponenten werden in gleichem Maße durch die Änderung der Temperatur beeinflusst. Dies führt dazu, dass sich das Verhältnis von Rot zu Blau und damit auch die Form des Gesamtspektrums nicht verändern, sondern lediglich ein Anstieg der Intensität beobachtbar ist. Das Verhältnis der beiden Komponenten ist also sowohl wellenlängen- als auch temperaturunabhängig. In diesem Fall spiegelt sich das Ausmaß der Änderungen beider Lebenszeitkomponenten in der gemittelten Lebenszeit wider, sodass deren temperaturabhängiger Verlauf direkt ein Indiz für den Emissionsmechanismus ist.
- **1B:** Die Abnahme der Temperatur beeinflusst eine Komponente stärker. Wird die strahlungslose Desaktivierung der roten, kurzlebigen Komponente beispielsweise stärker gehemmt, relaxieren die Moleküle in dieser Umgebung auf einer deutlich längeren Zeitskala und der Anteil an der Gesamtemission nimmt zu. Dies führt zwar nicht zu einer Änderung der Form oder einer Verschiebung des Gesamtspektrums, allerdings ist das Verhältnis der beiden Komponenten zwar wellenlängenunabhängig, aber nicht mehr temperaturunabhängig. Die unterschiedliche Änderung der zwei Lebenszeitkomponenten spiegelt sich in einem nichtlinearen Verlauf der gemittelten Lebenszeit wider, sodass z.B. der Eindruck eines für einen TADF-Emitter typischen sigmoidalen Verlaufs vermittelt wird. Dies kann letztendlich eine Fehlinterpretation des Emissionsmechanismus zur Folge haben.

Nun sollen die Szenarien **2**, **2A** und **2B** besprochen werden, die in Abbildung 2.23 dargestellt sind.

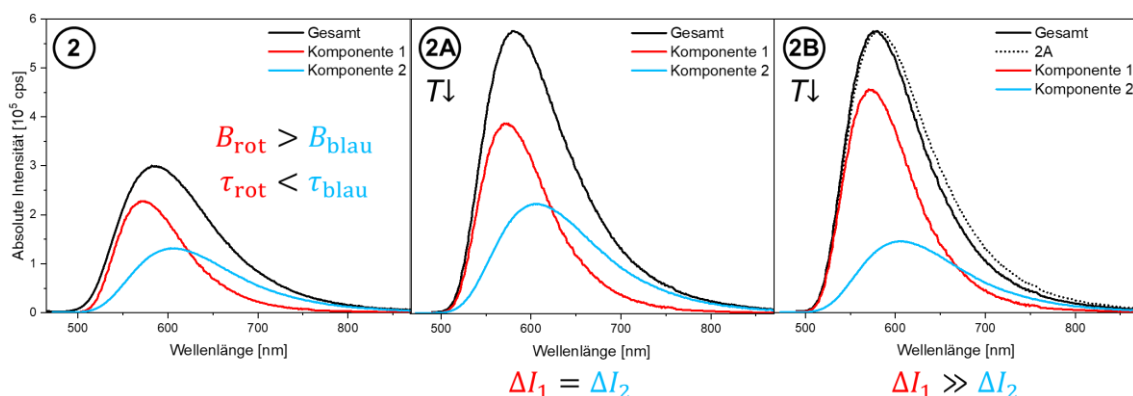


Abbildung 2.23: Modelltypische Darstellung der Emissionsszenarien **2**, **2A** und **2B**. Die rote und die blaue Komponente kommen durch unterschiedliche Konformationen zustande, sind jedoch in demselben Emissionsmechanismus involviert. Bei einer Temperaturabnahme kann entweder eine gleichmäßige Intensitätsänderung vorliegen (Szenario **2A**) oder eine unterschiedliche (Szenario **2B**).

Ausgangslage bei Raumtemperatur im Beispiel 2 (Abbildung 2.23): In diesem Szenario kommen die zwei Komponenten beispielsweise durch unterschiedliche Umgebungen zustande, die einen Einfluss auf die Lage der Emissionsmaxima nehmen. Beide sind jedoch im selben Emissionsmechanismus involviert. Auch in diesem Beispiel relaxiert die rote Komponente mit einer kürzeren Lebenszeit als die blaue. Aufgrund der verschobenen Emissionsmaxima sind die Verhältnisse der beiden Komponenten wellenlängenabhängig. Kommt es nun zu einer Temperaturabnahme, so gibt es zwei unterschiedliche Szenarien:

- **2A:** Beide Komponenten werden in gleichem Maße durch die Änderung der Temperatur beeinflusst. Dies führt dazu, dass sich das Verhältnis von Rot zu Blau und damit auch die Form des Gesamtspektrums nicht verändern, sondern lediglich ein Anstieg der Intensität beobachtbar ist. Das Verhältnis der beiden Komponenten ist in diesem Fall nicht temperaturabhängig, aber wellenlängenabhängig. Aufgrund der gleichmäßigen Änderung der Komponenten, spiegelt die gemittelte Lebenszeit dies ebenfalls wider. Jedoch ist es hier unerlässlich, alle Lebenszeitmessungen unter den gleichen Bedingungen durchzuführen (gleiche Anregungs- und Emissionswellenlängen), da sich sonst, aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Verhältnisses, die Anteile an der betrachteten Emissionswellenlänge und damit die gemittelte Lebenszeit ändern.
- **2B:** Die Abnahme der Temperatur beeinflusst eine Komponente stärker. Wird die strahlungslose Desaktivierung der roten Komponente, wie im Beispiel **1B**, durch die Abnahme der Temperatur, stark gehemmt, so nimmt die Lebenszeit zu und der Anteil an der Gesamtemission wird dadurch stark erhöht. Dies führt zu einer Änderung der Gesamtemission, da es entweder zu der Ausbildung einer Schulter kommt oder sich das Emissionsmaximum des gemessenen Spektrums insgesamt hypsochrom verschiebt. Dies zeigt der Vergleich des durchgezogenen, schwarzen Spektrums und des gepunkteten Spektrums, das beobachtet wird, wenn beide Komponenten in gleichem Maße von der

Temperaturänderung beeinflusst werden (Fall **2A**). In diesem Fall kann der Verlauf der gemittelten Lebenszeit, analog zu Beispiel **1B**, keine absolute Aussage über den Emissionsmechanismus geben, sondern wird durch das ungleiche Verhalten der Komponenten verzerrt.

Nun sollen die Szenarien **3**, **3A** und **3B** besprochen werden, die in Abbildung 2.24 dargestellt sind.

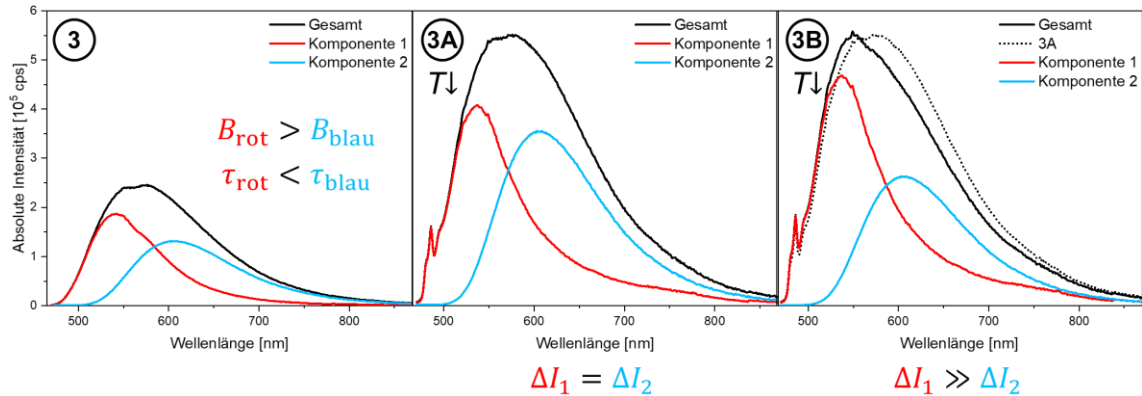


Abbildung 2.24: Modelltypische Darstellung der Emissionsszenarien **3**, **3A** und **3B**. Die rote und die blaue Komponente kommen durch unterschiedliche Konformationen zustande, sind jedoch nicht in demselben Emissionsmechanismus involviert. Bei einer Temperaturabnahme kann entweder eine gleichmäßige Intensitätsänderung vorliegen (Szenario **3A**) oder eine unterschiedliche (Szenario **3B**).

Ausgangslage bei Raumtemperatur im Beispiel 3 (Abbildung 2.24): In diesem Fall sind beide Komponenten nicht im selben Emissionsmechanismus involviert und kommen daher durch unterschiedliche strahlende Prozesse zustande. Auch in diesem Beispiel relaxiert die rote Komponente auf einer kürzeren Zeitskala als die blaue. Die strahlenden Relaxationsprozesse finden bei unterschiedlichen Wellenlängen statt, sodass die Banden und deren Maxima zueinander verschoben sind. Dies führt dazu, dass das Verhältnis der beiden Komponenten wellenlängenabhängig ist. Kommt es nun zu einer Temperaturabnahme, so gibt es zwei unterschiedliche Szenarien:

- **3A:** Beide Komponenten werden in gleichem Maße durch die Änderung der Temperatur beeinflusst. Dies führt dazu, dass sich das Verhältnis beider Komponenten und damit auch die Form des Gesamtspektrums nicht verändern. Es wird also nur ein Anstieg der Intensität beobachtet. Das Verhältnis der beiden Komponenten ist in diesem Fall temperaturunabhängig, aber nicht wellenlängenunabhängig. Obwohl die beiden Komponenten in unterschiedlichen Emissionsmechanismen involviert sind, wird dies nicht aus der Entwicklung der gemittelten Lebenszeit ersichtlich.
- **3B:** Die Abnahme der Temperatur beeinflusst eine Komponente stärker. Wird die strahlungslose Desaktivierung der roten Komponente, wie im Beispiel **1B** und **2B**, durch die Abnahme der Temperatur, stark gehemmt, so nimmt die Lebenszeit zu und der Anteil an der Gesamtemission wird dadurch erhöht. Dies führt dazu, dass sich das Verhältnis von Rot zu Blau und damit auch die Form des Gesamtspektrums verändern. Es wird also nicht nur ein Anstieg der Intensität beobachtet, sondern auch eine Verschiebung des Maximums. Dies

wird in Abbildung 2.24 durch den Vergleich des durchgezogenen schwarzen Spektrums und des gepunkteten Spektrums ersichtlich. Das durchgezogene Spektrum zeigt das Spektrum, das durch die Superposition der beiden Komponenten zustande kommt. Das gepunktete Spektrum ist die Superposition des Falls **3A**, das beobachtet wird, wenn beide Komponenten in gleichem Maße von einer Temperaturänderung beeinflusst werden. Es wird deutlich, dass durch die starke Änderung der roten Komponente eine Verschiebung des Maximums verursacht wird. Das Verhältnis der beiden Komponenten ist in diesem Fall sowohl temperaturabhängig als auch wellenlängenabhängig. In diesem Fall kann eine Beteiligung in unterschiedlichen Emissionsmechanismen direkt aus der Veränderung des Emissionsspektrums und dem temperaturabhängigen Verlauf der einzelnen Lebenszeitkomponenten geschlussfolgert werden. Ohne diese Informationen könnten die temperaturabhängigen gemittelten Lebenszeiten zu einer Fehlinterpretation führen.

Die verschiedenen Beispiele zeigen die Komplexität multiexponentieller Zerfälle. Nur in den vorgestellten Fällen **1A** und **2A** kann eine Änderung der gemittelten Lebenszeit direkte Auskunft über den möglichen Emissionsmechanismus geben, wie beispielsweise ein sigmoidaler Verlauf beim Auftreten von TADF. Zur Aufklärung des Mechanismus unter Verwendung der gemittelten Lebenszeiten ist es daher notwendig, die Fälle **1B**, **2B** und **3A-B** auszuschließen. Die Fälle **2B** und **3B** können durch Betrachtung der temperaturabhängigen Emissionsspektren ausgeschlossen werden: Da bei einer Temperaturänderung keine Schulter oder eine Verschiebung des Maximums auftritt, liegt es nahe, dass sich die Spektren der einzelnen Lebenszeitkomponenten in Form und Lage ähneln. Auf das Szenario **1B** wird im folgenden Kapitel eingegangen. Für den Fall **3A** ist es notwendig, sicherzustellen, dass alle Komponenten in demselben Emissionsmechanismus involviert sind. Hierzu werden alle Lebenszeitkomponenten einzeln betrachtet. Die Analyse erfolgt im nächsten Abschnitt.

Validierung der ersten Annahme

Die erste Annahme besagt, dass alle Komponenten in demselben Emissionsmechanismus involviert sind. Im Folgenden werden also die Lebenszeitkomponenten einzeln betrachtet. Die gemessenen Lebenszeiten setzen sich von 6.5–107 K aus drei Komponenten und ab 107 K nur noch aus zwei Komponenten zusammen. In Abbildung 2.25 ist der temperaturabhängige Verlauf der einzelnen Komponenten abgebildet.

Alle drei Komponenten zeigen ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten: Bis 45 K kommt es zu wenigen Fluktuationen, dann kann bis 6.5 K ein Anstieg beobachtet werden. Dieser ist für die zweite und dritte Komponente deutlich prägnanter als für die erste. Anders als die amplitudengewichtete Lebenszeit erreicht keine der Lebenszeitkomponenten ein Plateau bei niedrigen Temperaturen. Die Verringerung der Anzahl der Lebenszeitkomponenten kann unterschiedliche Ursache haben. Durch die Abnahme der Temperatur werden Konformationsänderungen eingefroren bzw. Wege der strahlungslosen Deaktivierung durch Vibrationen oder Geometrieänderungen unterdrückt. Dadurch kann ein strahlender Prozess stattfinden, der sonst aufgrund seiner Langlebigkeit in Konkurrenz mit

schnellen Desaktivierungsprozessen steht. Bei höheren Temperaturen laufen die Desaktivierungsprozesse wieder ab und die dritte, langlebige Lebenszeitkomponente verschwindet.

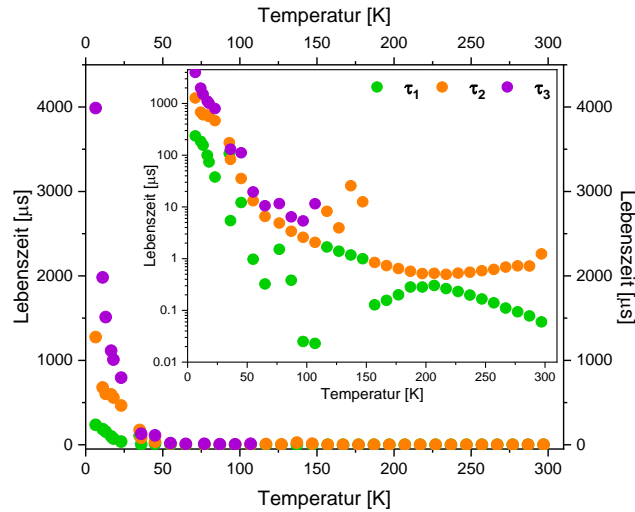


Abbildung 2.25: Temperaturabhängiger Verlauf der einzelnen Lebenszeitkomponenten von Verbindung 19.

Ein weiterer Erklärungsansatz besteht darin, dass zwei der Konformere auf so kurzer Zeitskala ineinander übergehen, dass sie ununterscheidbar werden, da bei höherer Temperatur die thermische Barriere für die Konformationsänderung überwunden wird. Der Verlauf der drei Komponenten ist trotz der unterschiedlichen Werte sehr ähnlich (Abbildung 2.25). Aufgrund der gleichen temperaturabhängigen Entwicklung gibt bis hierhin keinen Hinweis darauf, dass die Komponenten in unterschiedlichen Mechanismen involviert sind. Da die B -Werte keinen erkennbaren Trend aufweisen, können bezüglich des Szenarios **1B** nur die Werte der drei Lebenszeitkomponenten in Abbildung 2.25 berücksichtigt werden. Das ähnliche Temperaturverhalten führt außerdem zum Ausschluss des Szenarios **1B**. Jedoch sollten hier noch genauere temperaturabhängige Studien, wie die Messungen von *decay associated spectra* bei unterschiedlichen Temperaturen, durchgeführt werden.

Für einen detaillierteren Einblick werden die intrinsischen Lebenszeiten der einzelnen Komponenten nach dem Drei-Zustandsmodell (Gleichung (26)) gefittet. Aus den jeweiligen TADF-Parametern kann anschließend abgeleitet werden, ob jede der Lebenszeitkomponenten in demselben Emissionsmechanismus involviert ist. Die intrinsische Lebenszeit ist die inverse, strahlende Ratenkonstante, die sich wiederum aus dem Quotienten der Quantenausbeute und der beobachteten Lebenszeit ergibt. Da die Quantenausbeute jedoch temperaturabhängig ist und die Werte nur bis 77 K gemessen werden können, lässt sich k_r nicht für den gesamten Temperaturbereich bestimmen. Daher werden für den Bereich $T < 77$ K zwei Szenarien simuliert:

- Die Quantenausbeute bleibt bei einer weiteren Abnahme der Temperatur konstant bei 0.35 (35%-Szenario).
- Der lineare Anstieg der Quantenausbeute setzt sich fort bis ein Wert von 0.5 bei 25 K erreicht wird und bleibt dann konstant (50%-Szenario).

Da jede der Lebenszeitkomponenten einzeln betrachtet wird, muss vor dem mathematischen Fit ebenfalls der jeweilige Anteil an der Quantenausbeute berechnet werden. Hierfür wird die gemessene Quantenausbeute mit der jeweiligen Amplitude multipliziert. Die Daten sind in Tabelle 5.4, Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 (Anhang) zusammengefasst. Da die temperaturabhängigen Amplituden keinen Trend aufweisen, ergeben sich Schwankungen der intrinsischen Lebenszeiten. Damit eine Lösung für Gleichung (26) gefunden werden konnte, mussten einige Werte für den Fit ausgelassen werden. So konnte für alle Lebenszeitkomponenten der Wert bei 6.5 K nicht miteinbezogen werden. Bei der zweiten Komponente werden außerdem die Werte ab 117 K nicht berücksichtigt. Für die dritte Komponente fehlen die Werte für 45 K und 107 K. Die Ergebnisse der Fits der drei Lebenszeitkomponenten sind in Tabelle 2.3 und die Fits der intrinsischen Lebenszeiten in Abbildung 5.1 (Anhang) zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Ergebnisse des mathematischen Fits nach Gleichung (26) der drei Lebenszeitkomponenten unter Simulation des 35%- und 50%-Szenarios.

τ	Szenario	$\Delta E(S_1 - T_1^{I,II,III})$ [cm ⁻¹]	$\tau_r(S_1)$ [ns]	$\tau_r(T_1^{I,II,III})$ [μs]
1	35%	154 ± 12	0.4 ± 0.5	8282 ± 156
	50%	150 ± 12	0.4 ± 0.5	5813 ± 126
2	35%	210 ± 307	3 ± 61	8523 ± 888
	50%	184 ± 213	12 ± 161	5992 ± 662
3	35%	322 ± 2990	2 ± 234	9000 ± 821
	50%	269 ± 1073	13 ± 584	6542 ± 581

Zu Beginn sollen die Werte der Energiedifferenz zwischen dem S₁- und T₁-Zustand besprochen werden. Alle Werte liegen im Bereich zwischen 150 cm⁻¹ und 330 cm⁻¹ und steigen von der ersten über die zweite zur dritten Komponente an. Während der Unterschied zwischen dem 35%- und 50%-Szenario der ersten Komponente mit 4 cm⁻¹ sehr gering ausfällt, steigt die Differenz für die zweite und dritte Komponente mit 26 cm⁻¹ und 53 cm⁻¹ an. Aufgrund der geringeren Anzahl an Lebenszeitwerten, die für den Fit verwendet werden können, erhöht sich der Fehlerwert der zweiten und dritten Komponente stark. Zudem können die Fluktuationen der intrinsischen Lebenszeiten basierend auf den unterschiedlichen Amplituden ebenfalls als Ursache für die hohen Fehlergrenzen angeführt werden. Werden die Fehlergrenzen berücksichtigt, so liegen dennoch alle Werte bis auf das 35%-Szenario der dritten Komponente in einem für TADF passenden Rahmen. Nun sollen die Lebenszeiten des S₁- und T₁-Zustands miteinander verglichen werden. Alle intrinsischen Lebenszeiten des Singulett-Zustands liegen im unteren Nanosekundenbereich und unterscheiden sich innerhalb der Szenarien oder der Komponenten wenig. Die Lebenszeiten des Triplett-Zustands nehmen Werte im Bereich von 5800–9000 μs an. Hierbei ist auffällig, dass sich die Lebenszeiten innerhalb eines Szenarios zwischen den Komponenten wenig verändern. So liegen die Lebenszeiten des 35%-Szenarios mit 8282 μs (τ₁), 8523 μs (τ₂) und 9000 μs (τ₃) nahebeieinander. Bei keiner der Lebenszeitkomponenten wird im unteren Temperaturbereich ein Plateau erreicht, sodass für die

intrinsische Lebenszeit des T_1 -Zustands nur ein kleiner Wertebereich zur Verfügung steht. Dies spiegelt sich in den großen Fehlerwerten der berechneten Lebenszeit wider. Gerade für die zweite und dritte Komponente fällt hier zudem die geringe Anzahl an Gesamtwerten ins Gewicht. Insgesamt sind die erhaltenen Lebenszeiten passend für einen Singulett- bzw. Triplett-Zustand. Unabhängig von der Ursache der unterschiedlichen Lebenszeitkomponenten legen die erhaltenen Werte nahe, dass alle Komponenten in demselben Emissionsmechanismus involviert sind, da für jedes Szenario die Bedingungen für TADF gegeben sind. Zudem zeigen die Lebenszeitkomponenten ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten. Insgesamt kann basierend auf diesen Resultaten davon ausgegangen werden, dass alle Lebenszeitkomponenten in einem Emissionsmechanismus involviert sind. Damit ist die erste Annahme validiert und die gemittelten Lebenszeiten können für weiterführende kinetische Analysen verwendet werden.

Zweite Annahme

Bis zu diesem Punkt wurde der Einfluss multiexponentieller Zerfälle auf die Emission und das Temperaturverhalten beleuchtet. Es wurden die verschiedenen Szenarien **1–3** durchgesprochen und die **B**-Szenarien durch Betrachtung der temperaturabhängigen Emissionsspektren ausgeschlossen. Nun stehen die Szenarien **1A** (Abbildung 2.22) und **2A** (Abbildung 2.23) im Mittelpunkt. Um das Szenario **2A** auszuschließen, wird die zweite Annahme beleuchtet, die besagt, dass die Beiträge der einzelnen Lebenszeitkomponenten nicht von der gewählten Emissionswellenlänge abhängen. Dies ermöglicht es, die temperaturabhängige Entwicklung der strahlenden Ratenkonstanten ohne Einschränkungen für die Aufklärung des Emissionsmechanismus verwenden zu können.

Die zweite Annahme ist für die Berechnung der strahlenden Ratenkonstanten von Bedeutung und soll nun im Detail erläutert werden. Die strahlende Ratenkonstante ist der Quotient aus Quantenausbeute Φ und beobachteter Lebenszeit τ (Gleichung (28)).

$$k_r = \frac{\Phi}{\tau} \quad (28)$$

Bevor diese jedoch berechnet wird, muss auf das Messfenster der beiden photophysikalischen Größen eingegangen werden. Abbildung 2.26 zeigt das Emissionsspektrum der Szenarien **1A** und **2A**. Im linken Spektrum der beiden Szenarien ist der Messbereich der Quantenausbeute durch die Einfärbung der Fläche unter den Emissionsspektren gekennzeichnet. Die Quantenausbeute wird über den gesamten Bereich der Emissionsbande bestimmt und ist damit wellenlängenunabhängig, da die gesamten Beiträge aller Konformationen berücksichtigt werden. Das rechte Spektrum von **1A** und **2A** zeigt den Messbereich der Lebenszeit. Die Lebenszeit wird nur bei einer Wellenlänge bestimmt. Dementsprechend nimmt nur das Verhältnis der beiden Komponenten im Emissionsmaximum Einfluss auf die weiteren Analysen. Da nur die Anteile der verschiedenen Komponenten für diese Wellenlänge bekannt sind, lässt sich keine Aussage über das Verhältnis der Komponenten für einen anderen Punkt der Emission treffen.

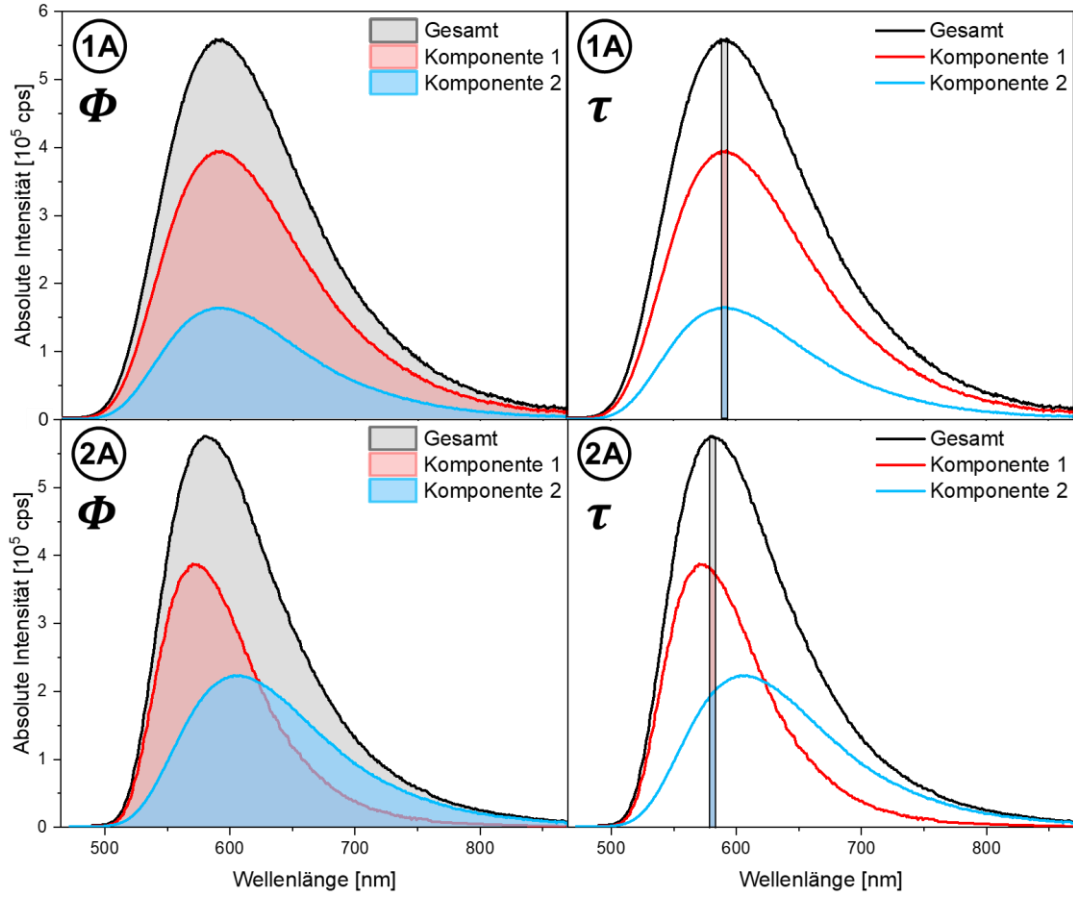


Abbildung 2.26: Darstellung des Messfensters der Quantenausbeute als eingefärbte Fläche unter der Kurve (links) und der Lebenszeit, die nur im Emissionsmaximum bestimmt wird (rechts). Das rote und blaue Spektrum sind die Emissionsspektren der einzelnen Komponenten und das schwarze Spektrum die Superposition.

Die strahlende Ratenkonstante wird aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit der Lebenszeit ebenfalls wellenlängenabhängig^[107] und ist damit nur für ein einziges Komponentenverhältnis bei einer bestimmten Wellenlänge gültig. Es kann demnach für jede Komponente eine eigene strahlende Ratenkonstante bestimmt werden (Gleichung (29), hier nur für eine Komponente i angewendet).^[107]

$$k_{r,i} = \frac{\Phi_i}{\tau_i} = \frac{\int I_i(\lambda)}{\varepsilon_i c_i b} \quad (29)$$

Hierbei stehen $I_i(\lambda)$ für die Gesamtamplitude der Komponente i . Da jedoch der Anteil der einzelnen Komponenten an der Quantenausbeute Φ_i nicht bekannt ist, kann nur eine gemittelte, strahlende Ratenkonstante $\langle k_{r,i} \rangle$ erhalten werden, indem die Quantenausbeute durch die gemittelte Lebenszeit dividiert wird (Gleichung (30)^[107]).

$$\langle k_{r,i} \rangle = \frac{\Phi}{\sum \tau_i B_i} = \frac{\int I_i(\lambda)}{\varepsilon_i c_i b} \quad (30)$$

Dadurch kann keine allgemeine Aussage über das Temperaturverhalten der strahlenden Ratenkonstante formuliert werden. Nun sollen noch einmal die beiden Szenarien **1A** und **2A** aufgegriffen werden. In Abbildung 2.26 wird ersichtlich, dass sich im Szenario **1A** das Verhältnis der beiden Lebenszeitkomponenten über das gesamte Emissionsspektrum nicht ändert. Dadurch liegt trotz des kleinen Messfensters der Lebenszeit eine Wellenlängenunabhängigkeit vor und die

temperaturabhängige Entwicklung der strahlenden Ratenkonstante gibt einen direkten Hinweis auf den Emissionsmechanismus. Für das Szenario **2A** zeigen die Emissionsspektren der beiden Komponenten einen deutlichen Unterschied. Würde die Lebenszeit um 20 nm hypsochrom oder bathochrom verschoben aufgenommen werden, ergäben sich deutlich unterschiedliche Amplituden für die beiden Komponenten. Dies nimmt unmittelbar Einfluss auf die gemittelte Lebenszeit und damit auf die strahlende Ratenkonstante. Die Wellenlängenabhängigkeit der Amplituden verbietet eine direkte Interpretation der temperaturabhängigen Werte von $\langle k_{r,i} \rangle$. Es muss daher sichergestellt werden, dass der Fall **1A** für Verbindung **19** vorliegt. Aus diesem Grund ist die zweite getroffene Annahme über die Wellenlängenunabhängigkeit des Komponentenverhältnisses für die späteren Analysen notwendig.

Validierung der zweiten Annahme

Um nun das Szenario **2A** auszuschließen, muss die zweite Annahme validiert werden. In Beispiel **1A** stimmen die individuellen Emissionsspektren der Konformationen in Form und energetischer Lage überein, sodass das Verhältnis der beiden Komponenten über den gesamten Emissionsbereich konstant ist. Eine Temperaturänderung hat demnach nur eine Intensitätsänderung nicht aber eine Formänderung zur Folge. Ein Blick auf die temperaturabhängige Emission zeigt, dass es im Verlauf der Messungen zu keiner Änderung der Bandenform kommt. Es entsteht weder eine Schulter, noch verschiebt sich der Emissionsbereich. Es kann lediglich eine Änderung der Intensität beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass die individuellen Emissionsspektren in Form und Energie sehr ähnlich zueinander sind. Zudem wurde die Emission bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gemessen. Auch hier konnte keine Änderung des Emissionsmaximums oder der Bandenform beobachtet werden (Abbildung 5.2 c), Anhang). Für ein vollständiges Bild wurden über das gesamte Emissionsspektrum bei Raumtemperatur die Lebenszeiten im Abstand von 20 nm aufgenommen. Die Lebenszeitkomponenten sowie die Amplituden und amplitudengewichtete Lebenszeiten sind in Tabelle 5.7 (Anhang) zusammengefasst. Es wird ersichtlich, dass sich die Werte über das gesamte Emissionsspektrum hinweg konstant verhalten. Damit liegt der Beweis für eine Wellenlängenunabhängigkeit der Lebenszeit und der strahlenden Ratenkonstante vor.

Die experimentelle Datenlage zeigt, dass das Szenario **1A** für die untersuchte Verbindung $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** vorliegt. Durch die Validierung der ersten und zweiten Annahme stellt die gemittelte, strahlende Ratenkonstante eine sinnvolle und valide Repräsentation des strahlenden Prozesses dar. Somit gibt das Temperaturverhalten von k_r Aufschluss über den Emissionsmechanismus. Eine Änderung der Ratenkonstante weist daraufhin, dass mehrere angeregte Zustände an Emissionsmechanismus beteiligt sind.

Dritte Annahme

In diesem Abschnitt wird die dritte Annahme behandelt, die die Temperaturunabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten umfasst. In den vorherigen Abschnitten wurde bereits darauf hingewiesen,

dass jede Konformation nicht nur eine eigene Lebenszeit aufweist, sondern auch ein eigenes Emissionsspektrum. Das experimentell bestimmte Emissionsspektrum ist demnach die Superposition der einzelnen Emissionsspektren, sodass jede Konformation auch einen Beitrag zur Quantenausbeute liefert. Die Quantenausbeute ist also ebenfalls eine Superposition der individuellen Emissionsbeiträge jeder Komponente. Mathematisch kann somit die Quantenausbeute als Summe der einzelnen Quantenausbeuten multipliziert mit dem Absorptionsanteil $\beta_i = \varepsilon_i c_i b_i / \varepsilon c b$ dieser Komponente bei der verwendeten Anregungswellenlänge beschrieben werden (Gleichung (31)).^[107]

$$\Phi = \sum \beta_i \phi_i = \frac{\int I(\lambda) d\lambda \sum \tau_i \alpha_i}{\varepsilon c b} \quad (31)$$

Da sich die strahlende Ratenkonstante aus dem Quotient der Quantenausbeute und Lebenszeit berechnen lässt (Gleichung (28)), ist die gemittelte, strahlende Ratenkonstante ebenfalls die Summe der absorptionsgewichteten, individuellen, strahlenden Ratenkonstanten (Gleichung (32)).^[107]

$$\langle k_r \rangle = \frac{\sum \beta_i k_{r,i}}{\beta_i} = \frac{1}{\varepsilon c b} \sum \frac{\beta_i \int I_i(\lambda) d\lambda}{\beta_i} \quad (32)$$

Als Konsequenz setzt sich die Absorptionsbande, wie die Emissionsbande, ebenfalls als Superposition der einzelnen Absorptionsbeiträge der verschiedenen Komponenten zusammen. Dies soll ebenfalls an vereinfachten, modelltypischen Szenarien beleuchtet werden (Abbildung 2.27). Auch hier liegt die untersuchte Verbindung vereinfacht in zwei Konformationen vor, die jeweils ein eigenes Absorptionsspektrum aufweisen. Diese sind durch die Farben Rot und Blau gekennzeichnet. Das experimentell gemessene Spektrum, in Schwarz dargestellt, ist die Superposition der individuellen Absorptionsspektren.

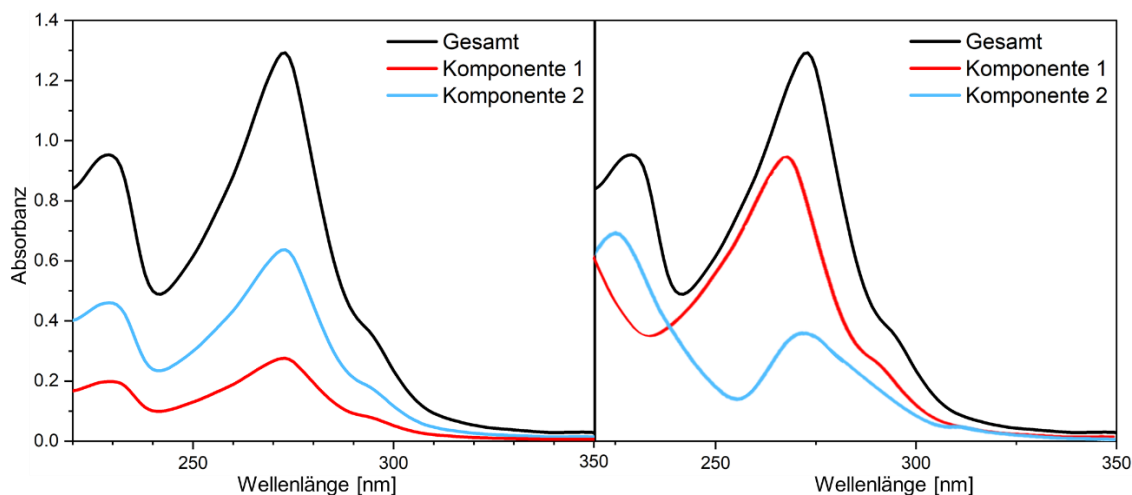


Abbildung 2.27: Darstellung der Anteile von zwei Komponenten (rot, blau) am Gesamtspektrum (schwarz); links: die beiden Komponenten zeigen die gleichen Absorptionseigenschaften und unterscheiden sich lediglich in der Intensität; rechts: die Absorptionsspektren der beiden Komponenten unterscheiden sich sowohl in der Bandenform als auch der Intensität.

Die Abbildung 2.27 zeigt zwei Fälle:

- Links: Die individuellen Absorptionsspektren unterscheiden sich weder in der Bandenform, noch in der energetischen Lage. Das Verhältnis ist sowohl im hoch- als auch niederenergetischen Bereich gleich. Somit nimmt die Anregungswellenlänge keinen Einfluss auf die Anteile der Komponenten an der Quantenausbeute und der Lebenszeit.
- Rechts: Das rote und blaue Spektrum unterscheiden sich stark voneinander, sodass das Verhältnis der Komponenten wellenlängenabhängig ist. Die verwendete Anregungswellenlänge nimmt daher einen großen Einfluss auf die Quantenausbeute, da die einzelnen Beiträge zur Quantenausbeute und zum Emissionsspektrum abhängig von der Absorption dieser Komponente sind. Durch die Wahl der Anregungswellenlänge verändern sich die Anteile der Komponenten an der Quantenausbeute und der Lebenszeit.

Um die dritte Annahme zu validieren, wurde für die Messungen eine Anregungswellenlänge im UV-Bereich verwendet. In diesem Wellenlängenbereich finden vor allem π^* -Übergänge statt, die unabhängig von der Temperatur und den unterschiedlichen Konformationen oder Umgebungen sind.

Analyse der strahlenden Ratenkonstanten und der TADF-Parameter

In den vorherigen Abschnitten wurden die verschiedenen Annahmen, die für die Analyse basierend auf den gemittelten Lebenszeiten gelten müssen, validiert. Da alle Lebenszeitkomponenten in demselben Emissionsmechanismus involviert sind, das Verhältnis der Komponenten wellenlängenunabhängig und die Extinktionskoeffizienten temperaturunabhängig sind, ist nicht nur die Verwendung der gemittelten Lebenszeit zulässig, sondern das Temperaturverhalten der gemittelten Lebenszeit gibt ebenfalls Auskunft über einen möglichen Emissionsmechanismus.

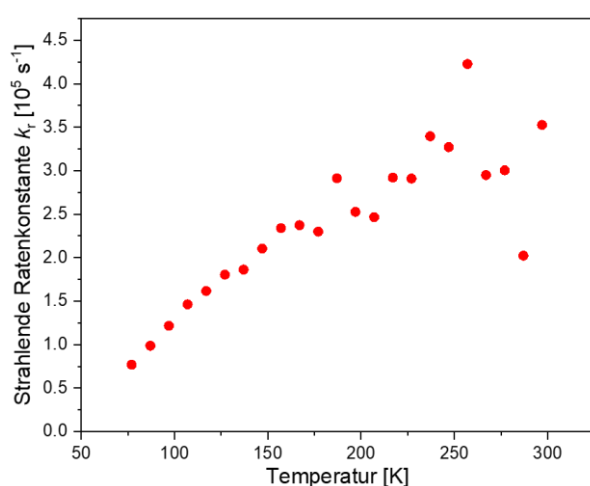


Abbildung 2.28: Temperaturabhängiger Verlauf der gemittelten, strahlenden Ratenkonstante der Verbindung **19**. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Zudem lässt sich aus der temperaturabhängigen strahlenden Ratenkonstante eine Aussage über die Beteiligung mehrerer angeregter Zustände treffen. Im Folgenden soll nun der Emissionsmechanismus aufgeklärt werden. Hierbei ist jedoch wichtig zu betonen, dass aufgrund der zuvor getroffenen Annahmen diese Analyse auf Näherungen beruht. Die erhaltenen Werte spiegeln nicht die absolute Realität wider, sondern geben lediglich Anhaltspunkte über den Emissionsmechanismus. Für die Aufklärung der Natur der Emission wird der

temperaturabhängige Verlauf der strahlenden Ratenkonstante beleuchtet. Außerdem werden durch

einen mathematischen Fit der gemittelten, intrinsischen Lebenszeit nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)) die Bedingungen für TADF überprüft. Abbildung 2.28 zeigt die temperaturabhängige Entwicklung der strahlenden Ratenkonstante k_r . Die Ratenkonstante zeigt einen deutlichen Anstieg mit zunehmender Temperatur. Aus diesem Verhalten lässt sich die Beteiligung mehrerer angeregter Zustände an der Emission ableiten, da die temperaturabhängige Entwicklung der Lebenszeit und Quantenausbeute nicht nur auf Änderung von k_{nr} zurückzuführen ist. Dies ist ein weiteres Indiz für das Auftreten von TADF.

Tabelle 2.4: Berechnete TADF-Parameter der zwei simulierten Szenarien des mathematischen Fits nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)) für Verbindung **19**.

	$\Delta E(S_1 - T_1^{I,II,III})$ [cm ⁻¹]	$\tau_{\text{int}}(S_1)$ [ns]	$\tau_{\text{int}}(T_1^{I,II,III})$ [μs]
35%-Szenario	247 ± 80 cm ⁻¹	4 ± 14	1181 ± 16
50%-Szenario	242 ± 48 cm ⁻¹	20 ± 38	828 ± 12

Nun folgt die Analyse der gemittelten Lebenszeiten nach dem Drei-Zustandssystem. Analog zu der Analyse der einzelnen Lebenszeitkomponenten werden auch hier wieder das 35%- und 50%-Szenario für den Bereich $T < 77$ K beleuchtet, um ein oberes und unteres Limit der TADF-Parameter zu erhalten. Tabelle 2.4 und Abbildung 2.29 fassen die Ergebnisse des Fits der gemittelten,

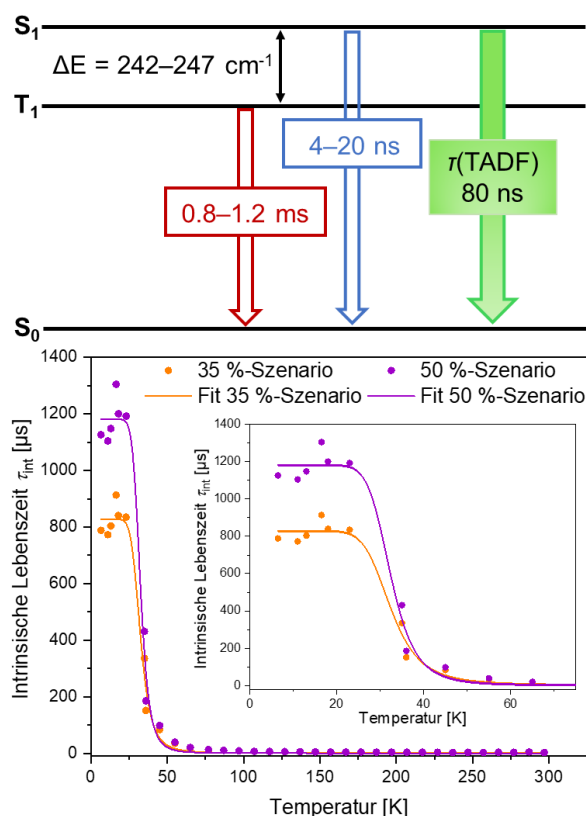


Abbildung 2.29: Darstellung des Energieniveauschemas mit den aus dem Fit nach dem Drei-Zustandssystem resultierenden Lebenszeiten (oben) und (unten) die mathematischen Fits des 35%- (orange) und 50%-Szenarios (violett) für Verbindung **19**.

intrinsischen Lebenszeit zusammen. Es ergeben sich niedrige Werte für ΔE , die durch den LLCT-Charakter der beteiligten Zustände und den temperaturunabhängigen Beginn der Emissionsbande begründet werden können. Die geringe Energielücke unterstützt das Auftreten von TADF. Die lange, intrinsische Lebenszeit des Tripletzustands $\tau_{\text{int}}(T_1^{I,II,III})$ ($k_{\text{Ph}} = 8 \cdot 10^2 / 1.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) stimmt mit einer erwarteten schwachen Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem ³LLCT- und den S_n -Zuständen überein. Die kurzen Fluoreszenzlebenszeiten $\tau_{\text{int}}(S_1)$ legen nahe, dass Fluoreszenz im Vergleich zur Phosphoreszenz als der dominante strahlende Zerfallskanal nach der Rückinterkombination vom T_1 - in den S_1 -Zustand angesehen werden kann. Unter Berücksichtigung der großen Distanz des

Ladungstransfers und dem daraus resultierenden geringen Orbitalüberlapp, der sich in dem

niedrigen Extinktionskoeffizienten widerspiegelt, ist die ermittelte intrinsische Lebenszeit jedoch zu kurz. Für TADF wird angenommen, dass $k_{ISC} \gg k_{rISC}$ und beide Prozesse schneller als Fluoreszenz und Phosphoreszenz ablaufen, sodass sich ein Besetzungsgleichgewicht zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand vor der Emission einstellen kann. Hierbei stellt die Rückinterkombination den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Zudem wird angenommen, dass die strahlungslose Desaktivierung langsamer als die strahlenden Übergänge in den Grundzustand abläuft. Die geringe Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand und der geringe Überlapp der am Übergang beteiligten Orbitale führen zu einem zu sehr ähnlichen Ratenkonstanten für die Interkombination und die Rückinterkombination ($k_{ISC} \cong k_{rISC}$) und zum anderen zu einer kleinen Fluoreszenzratenkonstante k_F . Dies erklärt die beobachtete Ratenkonstante für TADF bei Raumtemperatur von $3.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($k_{TADF} \cong k_F$). Dadurch ergibt sich eine intrinsische Lebenszeit des Singulett-Zustands von $\tau_{int}(S_1) = 2.9 \text{ } \mu\text{s}$. Es ist wichtig zu betonen, dass die berechneten Werte in Tabelle 2.4 auf verschiedenen Näherungen beruhen. Die Analyse bietet dennoch einen hilfreichen Anhaltspunkt bei der Beurteilung von TADF als Emissionsmechanismus.

Quantenmechanische Analyse der Ratenkonstanten

Die Ratenkonstanten der Interkombination und der Rückinterkombination sind nicht direkt aus Experimenten zugänglich, können jedoch mithilfe von DFT-Rechnungen ermittelt werden. Dies ermöglicht die Validierung des zuvor formulierten Erklärungsansatzes basierend auf den ähnlichen Ratenkonstanten der Interkombinationsprozesse ($k_{ISC} \cong k_{rISC}$).

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Fluoreszenz und die Spin-Komponenten-gemittelte Phosphoreszenz wurden in der FC-Näherung mit folgender Formel bestimmt:

$$k_r^a = \frac{\Delta E_a^3}{3\pi\epsilon_0\hbar^4c^3g_a} \sum_{\gamma_a}^{g_a} |\langle \Psi_0 | \hat{\mu} | \Psi_{a,\gamma_a} \rangle|^2 \quad (33)$$

Hierbei stehen $\hat{\mu}$ für den elektrischen Dipoloperator, ΔE_a für die vertikale Energie des elektronischen Zustands a in der optimierten Geometrie und Ψ_0 und Ψ_{a,γ_a} für die DFT/MRCI-Spin-Bahn-Kopplungswellenfunktionen des Anfangs- und Grundzustands. Gleichung (33) ist gleichermaßen auf Fluoreszenz und Phosphoreszenz anwendbar.

Tabelle 2.5: Aus DFT-Rechnungen erhaltene Energiedifferenz, SOC und strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten. Alle Werte beziehen sich auf Verbindung **19** in der gefalteten Konformation **B**.

T [K]	ΔE_{ST} [cm^{-1}]	S_{LLCT}, k_F [s^{-1}]	SOC	T_{LLCT}, k_{Ph} [s^{-1}]	SOC	k_{ISC} [s^{-1}]	k_{rISC} [s^{-1}]
298	423	$2.9 \cdot 10^5$	0.26	$1.1 \cdot 10^2$	0.30	$2.0 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^7$
77	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	$2.8 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^4$
35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	$2.8 \cdot 10^7$	$3.1 \cdot 10^0$
10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	$1.1 \cdot 10^7$	n.b.

n.b.: nicht berechnet.

In Tabelle 2.5 sind die Werte zusammengefasst. Alle Ratenkonstanten beziehen sich nur auf die gefaltete Konformation **B** der Verbindung **19**. Aufgrund der hohen Flexibilität der offenen Form **A** wurden keine Geschwindigkeitskonstanten für diese Konformation berechnet. In Abbildung 2.30 sind anhand eines Ausschnitts eines JABLONSKI-Diagramms die erhaltenen Ratenkonstanten bei Raumtemperatur dargestellt. Hierbei zeigt eine Farbskala den ungefähren Wertebereich des jeweiligen Prozesses an.

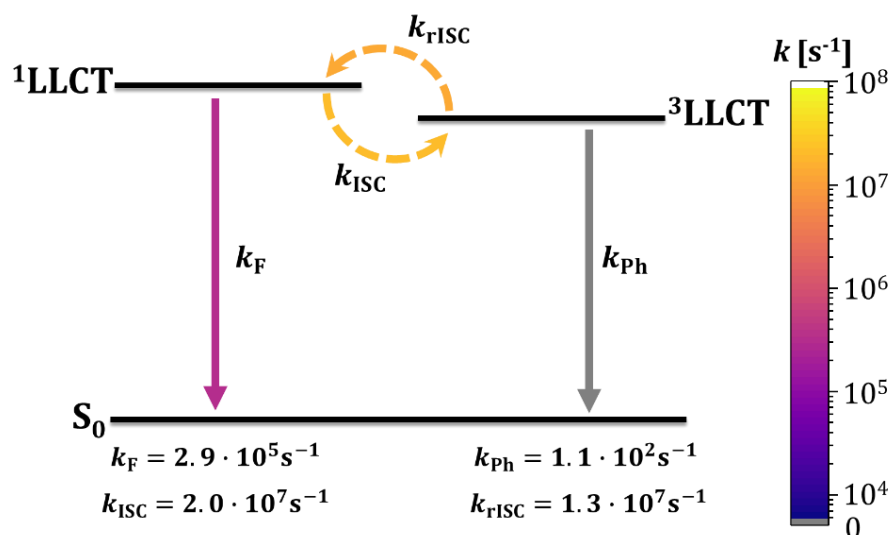


Abbildung 2.30: Ausschnitt eines JABLONSKI-Diagramms zur Darstellung der beteiligten strahlenden (durchgezogene Pfeile) und strahlungslosen Prozesse (gestrichelte Pfeile). Die Ratenkonstanten der Prozesse wurden aus den DFT-Rechnungen für Verbindung **19** erhalten. Anhand der farbigen Skala wird der Wertebereich der Ratenkonstanten angezeigt.

Die Ratenkonstanten der Interkombination und der Rückinterkombination wurden für vier verschiedene Temperaturen bestimmt. Wird der S_1 -Zustand betrachtet, so zeigt sich, dass die Interkombination gegenüber der Fluoreszenz bei Raumtemperatur der dominierende Prozess ist. Der Anteil an prompter Fluoreszenz ist also vergleichsweise gering. Während die Ratenkonstante der Interkombination um zwei Größenordnungen größer als die der Fluoreszenz ist, liegt der Unterschied zwischen der Ratenkonstante für die Rückinterkombination und der Ratenkonstante der Phosphoreszenz bei fünf Größenordnungen. Die strahlende Desaktivierung aus dem Triplett-Zustand wird demnach also fast vollständig unterdrückt. Die Interkombination und die Rückinterkombination laufen auf einer ähnlichen Zeitskala ab. Dies kann mit der berechneten Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand von 423 cm^{-1} begründet werden. Daher kann die strahlende Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert werden. Mit abnehmender Temperatur kommt es zu einer starken Abnahme von k_{rISC} , während sich k_{ISC} kaum verändert. Nahe 0 K müssen nur Fluoreszenz, Interkombination und Phosphoreszenz berücksichtigt werden, da die Rückinterkombination zu langsam ist, um den S_{LLCT} -Zustand wieder zu besetzen. Der leichte Anstieg von k_{ISC} bei einer Temperaturabnahme von 298 K auf 77 K oder auf 35 K kann mit einer geringeren, strahlungslosen Desaktivierung begründet werden. Bei tieferen Temperaturen nahe 0 K wird auch die Interkombination thermisch gehemmt. Die

berechnete Energiedifferenz der gefalteten Konformation der S_{LLCT} - und T_{LLCT} -Zustände (423 cm^{-1}) stimmt gut mit dem Resultat des mathematischen Fits (Gleichung (26)) überein (Tabelle 2.4). Die intrinsische Lebenszeit der LLCT-Fluoreszenz liegt im Bereich von $3.4\text{--}4.3 \text{ }\mu\text{s}$ und damit im typischen μs -Bereich, der bei einer Emission durch einen Ladungstransfer von Donor-Akzeptor-Verbindungen beobachtet wird. Zudem stimmen diese Werte gut mit der aus der strahlenden Ratenkonstante abgeleiteten intrinsischen Lebenszeit von $2.9 \text{ }\mu\text{s}$ überein (Abbildung 2.28). Die berechnete Lebenszeit der T_{LLCT} -Phosphoreszenz von 9 ms ist ungefähr eine Größenordnung länger als die aus den temperaturabhängigen Spektren geschätzten Lebenszeit $\tau_{\text{int}}(T_1^{I,II,III})$ nach Gleichung (26) (Tabelle 2.4). Dies kann auf die Unsicherheiten des Experiments und der DFT-Rechnungen zurückgeführt werden, wie die fehlenden Quantenausbeuten bei Temperaturen unter 77 K auf der experimentellen Seite und die ausgeprägte Flexibilität des Thiophenolat-Liganden auf der theoretischen Seite. Ein Vergleich der hier berechneten Phosphoreszenzlebenszeit von 9 ms mit der in der Literatur^[4] angegebenen Lebenszeit von 8 ms bei 6.5 K zeigt nur eine geringe Abweichung. Diese wurde von CROSBY und Mitarbeitern als Phosphoreszenz identifiziert. Allerdings ist Phosphoreszenz zu langsam, um die bei 77 K beschriebene Lebenszeit von $4.2 \text{ }\mu\text{s}$ ^[4] zu erklären. Eine geringe Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand zusammen mit dem internen Schweratom-Effekt der Schwefelatome bewirken eine ausreichend hohen Rückinterkombination, die sogar bei 77 K zu einer Besetzung des S_1 -Zustands und damit zu der beobachteten, kurzen Lebenszeit führt. Bei Raumtemperatur sind die Ratenkonstanten der Interkombination und der Rückinterkombination von Verbindung **19** in der gefalteten Form **B** fast gleich groß und etwa $40\text{--}70$ mal größer als die intrinsischen Lebenszeiten des Singulett- und Triplett-Zustands. Es stellt sich demnach erst ein Gleichgewicht zwischen dem angeregten Singulett- und Triplett-Zustand ein. Daher wird die gemittelte Lebenszeit der LLCT-Bande von $2.9 \text{ }\mu\text{s}$ von **19** einer Lebenszeit der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz zugeordnet.

In diesem Kapitel wurde detailliert die Komplexität multiexponentieller Zerfälle und deren Einfluss auf weitere photophysikalische Größen erläutert. Dies dient als Grundlage für drei formulierte Annahmen, die gelten müssen, damit sowohl die gemittelten Lebenszeiten als auch die strahlenden Ratenkonstanten für weitere Analysen verwendet werden können. Die temperaturabhängigen Verläufe der gemittelten Lebenszeiten und der strahlenden Ratenkonstanten geben Hinweise auf die Beteiligung mehrerer angeregter Zustände an der Emission. Der mathematische Fit nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)) zeigt, dass die Bedingungen für das Auftreten von TADF gegeben sind. Jedoch müssen bei diesem Szenario die Interkombination und die Rückinterkombination auf einer Zeitskala ablaufen ($k_{\text{ISC}} \cong k_{\text{rISC}}$). Dies wird von den Ergebnissen der DFT-Rechnungen unterstützt. Basierend auf den experimentellen und theoretischen Ergebnissen kann TADF als zugrunde liegender Emissionsmechanismus des untersuchten Zn(II)-Komplexes $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** identifiziert werden.

Evaluierung unterschiedlicher kinetischer Analysen für metallorganische Systeme

Die bisherige Analyse der experimentellen Werte deckt nur strahlende Prozesse ab, erlaubt jedoch keine Aussage über strahlungslose Prozesse, wie die Rückinterkombination. Diese konnten erst durch DFT-Rechnungen miteinbezogen werden. Da rISC jedoch meist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Emissionsmechanismus ist, ist die Optimierung der Emittereigenschaften an eine Erhöhung der Ratenkonstante für rISC, k_{rISC} , gekoppelt.^[7] Daher ist es von Interesse k_{ISC} und k_{rISC} schon im Vorfeld ohne DFT-Rechnungen abschätzen zu können, um einen groben Richtwert zu erhalten und zusätzlich Emissionsmechanismen vorherzusagen. Aus diesem Grund werden im Folgenden literaturbekannte Analysemethoden für die Berechnung von k_{ISC} und k_{rISC} angewendet und die erhaltenen Werte miteinander verglichen. Bevor die verschiedenen Analysemethoden im Einzelnen vorgestellt werden, müssen einige Aspekte besprochen werden. Die ausgewählten Methoden wurden bislang nur auf organische TADF-Emitter angewendet. In dem hier vorgestellten Fall wird ein Übergangsmetallkomplex untersucht. Da Zink(II) jedoch nur eine passive Rolle einnimmt und daher keine SOC wirksam ist, sollte Komplex **19** ebenfalls über die Methoden analysiert werden können. Zudem wurden diese Methoden vor allem auf effiziente TADF-Emitter angewendet. In diesen Systemen dominieren vor allem die strahlenden Prozesse, sodass die strahlungslosen Desaktivierungspfade vernachlässigt werden können und so die Analyse vereinfacht wird. Bei dem hier untersuchten Zn(II)-Komplex **19** handelt es sich jedoch um einen ineffizienten Emitter, sodass sowohl strahlende als auch strahlungslose Prozesse miteinbezogen werden müssen. Im Rahmen dieser Studie soll die Anwendbarkeit dieser kinetischen Methoden auf einen ineffizienten Emitter untersucht werden. Dafür wird der theoretische Hintergrund dieser Methoden wiederholt, die Methoden auf die hier präsentierten experimentellen Daten von **19** angewendet, die Ergebnisse der unterschiedlichen Analyseansätze miteinander verglichen und abschließend eine Einschätzung zur Eignung für Verbindung **19** getroffen. Die folgende mathematische Herleitung ist der 2021 erschienenen Publikation von TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL, ADACHI und Mitarbeitern entnommen.^[7]

Zu Beginn sollen die verschiedenen Prozesse und dazugehörige Zerfallsraten wiederholt werden, die für die verschiedenen Analysen wichtig sind (Abbildung 2.31). Hierfür werden die S_1 - und T_1 -Zustände betrachtet. Sowohl bei der Population des S_1 - als auch des T_1 -Zustands kann eine strahlende ($k_{\text{r}}^{\text{S}}, k_{\text{r}}^{\text{T}}$) oder eine strahlungslose Rückkehr ($k_{\text{nr}}^{\text{S}}, k_{\text{nr}}^{\text{T}}$) in den Grundzustand stattfinden. Neben den genannten Desaktivierungsprozessen können außerdem ISC und rISC zwischen den beiden Zuständen auftreten ($k_{\text{ISC}}, k_{\text{rISC}}$).

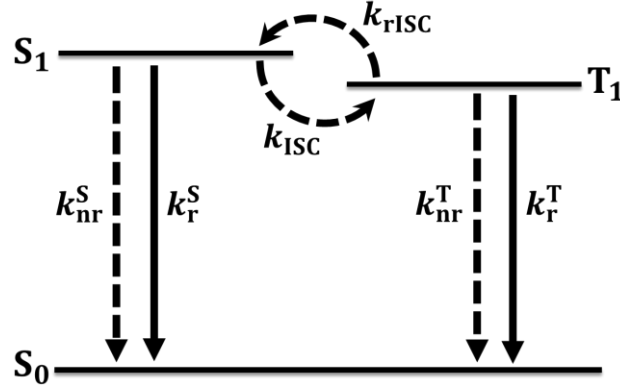


Abbildung 2.31: Ausschnitt eines JABLOŃSKI-Diagramms zur Darstellung der strahlenden (durchgezogene Pfeile) und strahlungslosen (gestrichelte Pfeile) Prozesse des S_1 - und T_1 -Zustands mit dazugehöriger Ratenkonstante.

Da die letzten genannten Prozesse zu einer Population des Endzustands führen, ergeben sich die folgenden Zerfallsraten für S_1 und T_1 :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -(k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC})[S_1] + k_{rISC}[T_1] \quad (34)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -(k_r^T + k_{nr}^T + k_{rISC})[T_1] + k_{ISC}[S_1] \quad (35)$$

Hierbei stehen $[S_1]$, $[T_1]$ für die Populationen des S_1 - bzw. T_1 -Zustands. Die Zerfallsraten beinhalten die populierenden und depopulierenden Prozesse beider Zustände. Basierend auf diesen Zerfallsraten lassen sich exakte Gleichungen für die Exzitonpopulation der S_1 und T_1 -Zustände formulieren:

$$[S_1] = \frac{[S_1]_{t=0}}{k_p - k_d} [(k^S - k_d)\exp(-k_p t) + (k_p - k^S)\exp(-k_d t)] \quad (36)$$

$$[T_1] = \frac{[S_1]_{t=0} k_{ISC}}{k_p - k_d} [-\exp(-k_p t) + \exp(-k_d t)] \quad (37)$$

Hierbei setzt sich k^S aus der Summe $k^S = k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}$ zusammen und k_p, k_d stehen für die Ratenkonstanten der prompten (p) und verzögerten (engl. delayed, d) Fluoreszenz. Aus Gleichung (36) für S_1 wird ersichtlich, dass sich ein biexponentieller Zerfall der S_1 -Population ergibt, sodass sich die Emission aus dem S_1 -Zustand aus einem prompten und einem verzögerten Anteil zusammensetzt. Für die mathematische Beschreibung der Gesamtemission müssen Beiträge beider Zustände berücksichtigt werden. Gleichung (38) beschreibt den biexponentiellen Zerfall der zeitabhängigen Gesamtemission $I(t)$ in einem Drei-Zustandssystem.

$$\begin{aligned} I(t) &= \Phi_r^S [S_1] + \Phi_r^T [T_1] \\ &= \frac{[S_1]_{t=0}}{k_p - k_d} \{ [(k^S - k_d)\Phi_r^S - k_{ISC}\Phi_r^T]\exp(-k_p t) + [(k_p - k^S)\Phi_r^S + k_{ISC}\Phi_r^T]\exp(-k_d t) \} \end{aligned} \quad (38)$$

Φ_r^S und Φ_r^T sind die Quantenausbeuten des strahlenden Zerfalls für S_1 und T_1 , die als Quotienten k_r^S/k^S bzw. k_r^T/k^T beschrieben werden. Nachdem nun die grundlegenden mathematischen

Beziehungen erläutert wurden, liegt der Fokus in den nächsten Unterkapiteln auf den einzelnen Analysemethoden. Alle mathematischen Herleitungen wurden den jeweiligen Veröffentlichungen entnommen.^[6,7]

Methode nach WU und WONG^[6]

Die anfänglichen Analysemethoden beruhen auf vielen Näherungen, unter anderem $k_{nr}^S = 0$, sodass k_r^S und k_{ISC} deutlich schneller ablaufen.^[92] Diese Methoden sind jedoch nur für effiziente Emittler anwendbar, wodurch nur wenig Beispiele für ineffiziente Materialien bekannt sind. Zudem gibt es kein festes System, welche Näherung für welches System gilt.^[7] WU, WONG und Mitarbeiter stellten eine Analysemethode vor, die abhängig von den Näherungen sowohl für effiziente als auch ineffiziente Emittler geeignet ist.^[6] Es wird in diesem Abschnitt nur der zweite Ansatz verfolgt, da es sich bei der untersuchten Verbindung **19** um einen ineffizienten Emittler handelt. Die getroffenen Vereinfachungen beinhalten die Annahme, dass die Rückinterkombination äußerst effizient abläuft ($\Phi_{rISC} \sim 1$), sodass die strahlenden und strahlungslosen Prozesse aus dem T_1 -Zustand unterdrückt werden ($k_{nr}^T + k_r^T \ll k_{rISC}$). Zudem wird von großen Emissionseinbußen durch die strahlungslose Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand ausgegangen, da dies eine Erklärung für die Ineffizienz des Emitters liefert. An dieser Stelle muss betont werden, dass diese Methode auf verschiedene Emittler angewendet wurde, die eine Quantenausbeute im Bereich von 10-90% aufweisen.^[6] Die Quantenausbeute von **19** liegt bei knapp 3%. Daher wird zuerst untersucht, ob diese Methode für ineffiziente Emittler auch auf Verbindung **19** angewendet werden kann. Für die Analyse werden die prompte (τ_p) und die verzögerte (τ_d) Lebenszeit benötigt, die aus den experimentellen Daten erhalten werden. Die experimentelle Lebenszeitmessung von Verbindung **19** bei Raumtemperatur lässt sich durch einen biexponentiellen Zerfall beschreiben (Gleichung (39)).

$$I(t) = B_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) + B_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (39)$$

Für diese Analysemethode wird der gemessene Zerfall demnach in einen prompten und einen verzögerten Anteil eingeteilt. Die Ratenkonstanten und Quantenausbeuten der beiden Anteile lassen sich nun über die folgenden Gleichungen berechnen:

$$k_p = \frac{1}{\tau_p} \quad (40)$$

$$k_d = \frac{1}{\tau_d} \quad (41)$$

$$\Phi_p = \frac{\Phi \cdot B_1 \cdot \tau_p}{B_1 \cdot \tau_p + B_2 \cdot \tau_d} \quad (42)$$

$$\Phi_d = \frac{\Phi \cdot B_2 \cdot \tau_d}{B_1 \cdot \tau_d + B_2 \cdot \tau_d} \quad (43)$$

Die Gleichungen (42) und (43) beschreiben die Quantenausbeuten über die Amplituden der jeweiligen Lebenszeitkomponente. Wenn sich die Beiträge der beiden Komponenten wellenlängenunabhängig verhalten und die Lebenszeitmessung beim Emissionsmaximum für den gesamten Wellenlängenbereich repräsentativ ist, dann sind die Anteile ebenfalls repräsentativ, sodass mithilfe der B -Werte der Anteil an der Quantenausbeute bestimmt werden kann. Hierfür muss das Integral $B \cdot \tau$ für jede einzelne Komponente bestimmt werden, da es nicht nur darauf ankommt, wie viele Teilchen z.B. in einer bestimmten Konformation vorliegen, sondern auch wie lange sie im angeregten Zustand verweilen und Licht emittieren. Wenn zwar viele Teilchen über prompte Fluoreszenz emittieren, aber die Lebenszeit τ_p sehr kurz ist, ist das Integral und damit der Beitrag zur Gesamtemission deutlich geringer als bei wenigen Teilchen, die aber dafür sehr lange emittieren. Nun erfolgt basierend auf den zuvor formulierten Vereinfachungen die Berechnung der Ratenkonstanten und Quantenausbeuten für die strahlenden und nicht-strahlenden Prozesse anhand der folgenden Gleichungen:^[6]

$$k_r^S = \Phi_p k_p + \Phi_d k_d \approx \Phi_p k_d \quad (44)$$

$$k_{rISC} \approx \frac{k_p k_d \Phi}{k_r^S} \quad (45)$$

$$\Phi_{rISC} = \frac{k_{rISC}}{k_{rISC} + k_r^T + k_{nr}^T} \approx 1 \quad (46)$$

$$k_{ISC} \approx \frac{k_p k_d \Phi_d}{k_{rISC} \Phi_p} \quad (47)$$

$$k_{nr}^S = \frac{1 - \Phi}{\Phi} k_r^S \quad (48)$$

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}} \quad (49)$$

Nun soll die hier vorgestellte Methode auf den aufgenommenen Zerfall von Verbindung **19** bei Raumtemperatur angewendet werden. Bei 297 K liegt ein biexponentieller Zerfall für Verbindung **19** vor, sodass die zeitabhängige Intensitätsabnahme über folgende Gleichung (50) beschrieben wird. In dieser Gleichung sind die τ -Werte in μs angegeben.

$$I(t) = B_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} = 6752.3452 \cdot e^{-\frac{t}{0.06003}} + 118.2053 \cdot e^{-\frac{t}{1.23626}} \quad (50)$$

In Abbildung 2.32 ist der Zerfall mit dazugehörigem Fit nach Gleichung (50) dargestellt. Der Zerfall wird also hier ebenfalls in einen prompten und verzögerten Anteil eingeteilt. Die Werte B_1 und B_2 sind die Amplituden der einzelnen Lebenszeitkomponenten. Je höher die Amplitude ausfällt, desto größer ist der Anteil der Moleküle, die auf einer Zeitskala emittieren. Bevor mit der Analyse begonnen wird, ist es notwendig darauf hinzuweisen, dass die Verwendung des gemessenen Zerfalls für die

weiteren Analysen auf dem mathematischen exponentiellen Fit basiert, sodass die Ungenauigkeiten bzw. die Fehlergrenzen des Fits in die weiteren Resultate mit einfließen und diese beeinflussen. Zusätzlich ist der untersuchte Emitter sehr ineffizient bei Raumtemperatur. Aufgrund der geringen Auflösung der Messung, kann unter Umständen die langlebige Komponente nicht vollständig aufgenommen und damit unterschätzt werden. Dies kann zu einer Unsicherheit der Amplitudenwerte führen.

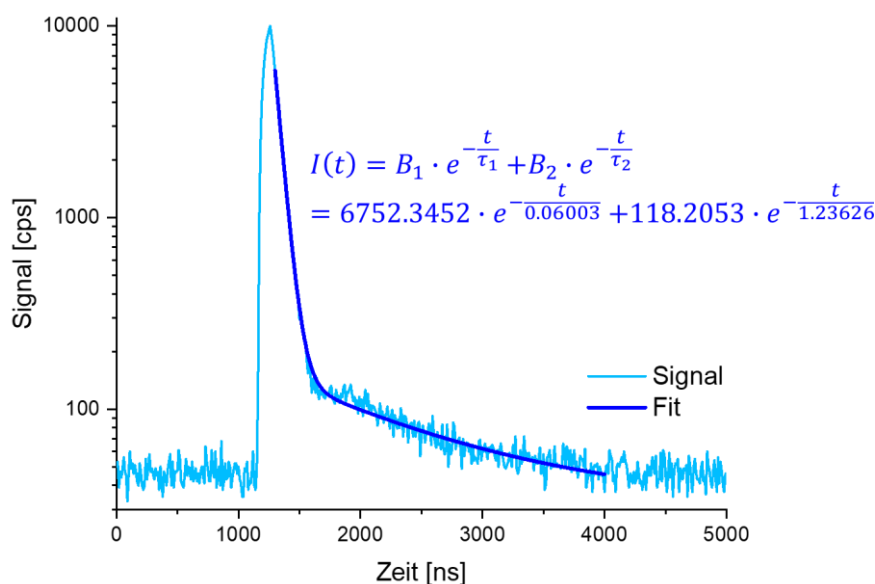


Abbildung 2.32: Lebenszeitmessung (hellblau) bei Raumtemperatur mit dazugehörigem Fit (dunkelblau) nach Gleichung (50) von Verbindung 19.

Für die Analyse wird also angenommen, dass die erste, kurze Komponente in Gleichung (50) die prompte Fluoreszenz und die zweite, langlebigere Komponente die verzögerte Fluoreszenz widerspiegelt ($\tau_p = 0.060 \mu\text{s}$, $\tau_d = 1.24 \mu\text{s}$). Ein Vergleich mit der Literatur^[94] zeigt, dass die hier verwendeten Lebenszeiten in einem validen Bereich liegen ($\tau_d = 15 \mu\text{s}$). Basierend auf dem Integral $B \cdot \tau$ können also die Anteile des prompten und verzögerten Anteils berechnet werden. Mit $B_1 = 6752.3452$ und $B_2 = 118.2053$ ergeben sich ein Integralwerte von $4.05 \cdot 10^{-4}$ cps für die erste und $1.46 \cdot 10^{-4}$ cps für die zweite Komponente. Diese Werte sind also die Anteile an der Gesamtemission, die für die ausgewählte Wellenlänge der Lebenszeitmessung gültig sind. Da die Quantenausbeute über den gesamten Wellenlängenbereich bestimmt wird, muss das prozentuale Verhältnis der beiden Komponenten und anschließend der Anteil an der Gesamtquantenausbeute berechnet werden. Die prozentualen Anteile betragen 73.5% für die erste Komponente und 26.5% für die zweite Komponente. Das Emissionsspektrum besteht zu knapp 75% aus der ersten und zu 25% aus der zweiten Komponente. Laut dieser Analyse würde die prompte Fluoreszenz gegenüber der verzögerten Emission dominieren. Nun können basierend auf Gleichungen (40)–(43) die Ratenkonstanten und Anteile der beiden Komponenten an der Quantenausbeute bei 297 K ($\Phi_{297 \text{ K}} = 2.83\%$) berechnet werden. Die Werte sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Tabelle 2.6: Ratenkonstanten und Quantenausbeuten der prompten (p) und verzögerten (d) Fluoreszenz der Verbindung **19** nach der Methode von WU, WONG und Mitarbeitern.^[6]

Größe	Wert
Φ_p	2.08%
Φ_d	0.75%
k_p	$1.67 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
k_d	$8.09 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

Ein Vergleich der Ratenkonstanten zeigt eine deutliche Dominanz der prompten Fluoreszenz, sodass nach dieser Analyse dies der Hauptzerfallskanal wäre. Mit den erhaltenen Werten können nun die Ratenkonstanten und Quantenausbeuten nach Gleichungen (44)–(49) berechnet werden. Abbildung 2.33 zeigt die strahlungslosen und strahlenden Prozesse mit den dazugehörigen Ratenkonstanten und Quantenausbeuten. Hierbei zeigt eine Farbskala den ungefähren Wertebereich des jeweiligen Prozesses an.

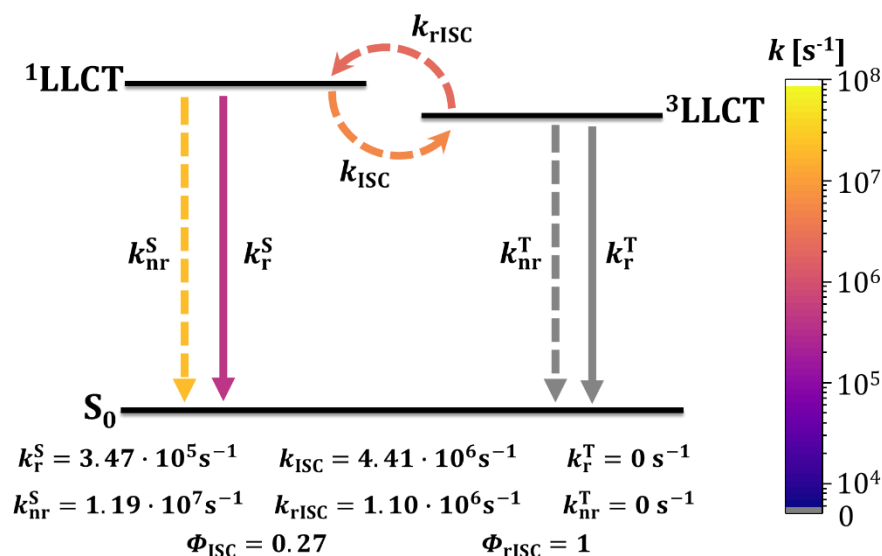


Abbildung 2.33: Ausschnitt eines JABŁOŃSKI-Diagramms zur Darstellung der beteiligten strahlenden (durchgezogene Pfeile) und strahlungslosen Prozesse (gestrichelte Pfeile) an der TADF. Die Ratenkonstanten der Prozesse sowie die Quantenausbeuten der Interkombination und Rückinterkombination wurden nach der Methode von WU, WONG und Mitarbeitern^[6] für Verbindung **19** berechnet. Anhand der farbigen Skala wird der Wertebereich der Ratenkonstanten angezeigt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse erläutert. Zu Beginn steht der S_1 -Zustand im Mittelpunkt. Die Vereinfachung, dass eine dominante strahlungslose Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand stattfindet, spiegelt sich auch in den Ratenkonstanten wider, da sich die Ratenkonstanten des strahlenden Prozesses k_r^S und des strahlungslosen Prozesses k_{nr}^S um zwei Größenordnungen unterscheiden. Dieser Unterschied ist in Anbetracht der geringen Quantenausbeute von 2.83% (297 K) und der in vorherigen Kapiteln beschriebenen strukturellen Reorganisation eines der Thiophenolat-Liganden unter Anregung ein valides Ergebnis. Die Quantenausbeute für die Interkombination von 27% drückt sich ebenfalls in dem geringen Anteil der verzögerten Fluoreszenz an der Gesamtemission aus. Da die Analyse auf der Näherung beruht, dass die Rückinterkombination gegenüber den

konkurrierenden Prozessen des T_1 -Zustands deutlich dominiert, werden die Ratenkonstanten der strahlenden und strahlungslosen Desaktivierung auf 0 gesetzt, sodass nur ein Prozess für den T_1 -Zustand betrachtet werden kann. In der vorherigen Analyse, basierend auf dem Drei-Zustandsmodell nach Gleichung (26), wurden geringe Werte für die Energielücke erhalten, die darauf schließen lassen, dass die Rückinterkombination in diesem Szenario nicht der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist und Interkombination und Rückinterkombination daher auf einer ähnlichen Zeitskala ablaufen. Dies wird durch die hier vorgenommene Analyse bestätigt. Unter der Annahme, dass TADF der Emissionsmechanismus ist, sollte keine Phosphoreszenz bei Raumtemperatur stattfinden. Nach dieser Auffassung ist die Näherung einer dominanten Rückinterkombination gegenüber der strahlenden und nicht-strahlenden Desaktivierung valide. Eine Zusammenfassung aller Werte kann Tabelle 2.7 entnommen werden. Die vorgestellten Ergebnisse der Analyse stehen nicht in Konflikt mit den Ergebnissen des mathematischen Fits nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)), welcher TADF als den wahrscheinlichen Emissionsmechanismus darstellt. Verglichen mit den Werten der DFT-Berechnungen unterscheiden sich die Ratenkonstanten der Interkombination und Rückinterkombination um eine Größenordnung.

Tabelle 2.7: Ratenkonstanten und Quantenausbeuten strahlender und strahlungsloser Prozesse von Verbindung **19**, die über verschiedene Analysemethoden berechnet wurden.

	k_r^S [10^5 s^{-1}]	k_{nr}^S [10^5 s^{-1}]	k_r^T [10^5 s^{-1}]	k_{nr}^T [10^5 s^{-1}]	k_{ISC} [10^5 s^{-1}]	k_{rISC} [10^5 s^{-1}]	Φ_{ISC}	Φ_{rISC}
DZS*	3.50	–	0.008– 0.012	–	–	–	–	–
DFT	2.90	–	0.001	0.001	200	130	–	–
WU, WONG^[6]	3.47	119	0	0	44	11	0.27	1

*mathematischer Fit der gemittelten Lebenszeiten nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)).

Die hier vorgestellte Analyse basiert auf dem experimentell beobachteten Zerfall, der in einen prompten und verzögerten Bereich eingeteilt wird. Die schwache Emission der Verbindung **19** verringert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und führt damit zu einer geringeren Auflösung bei der Lebenszeitmessung. Dies kann zur Folge haben, dass eine langlebige Komponente, wie die verzögerte Fluoreszenz, gegebenenfalls nicht vollständig aufgenommen und damit in der mathematischen Auswertung unterschätzt wird. Dadurch kommt es zu Unsicherheiten bei der Einteilung des Zerfalls in die beiden genannten Anteile und zu der Dominanz der prompten Fluoreszenz im Vergleich zur verzögerten Fluoreszenz. Die Näherung, dass alle desaktivierenden Prozesse aus dem T_1 -Zustand nicht stattfinden außer der Rückinterkombination, sollte an dieser Stelle kritisch hinterfragt werden. Wenn weder strahlende noch strahlungslose Desaktivierung stattfinden kann, dann ist eine hohe Ratenkonstante der Rückinterkombination k_{rISC} zwingendermaßen erforderlich, damit die getroffene Näherung überhaupt gültig ist und das Molekül nicht im angeregten Zustand verweilt. In diesem Fall muss also beachtet werden, dass die Annahmen auf denen die Analyse basiert ebenfalls

das Ergebnis steuern. Da die gesamte Analyse auf unterschiedlichen Näherungen beruht, können diese Ergebnisse nur als ein grober Anhaltspunkt betrachtet werden, der jedoch hilfreich bei der Aufklärung des Emissionsmechanismus ist. Die hier vorgestellte Methode ist für Verbindung **19** geeignet.

SSA1-Methode nach TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL und ADACHI^[7]

Die Methode der *steady-state approximation* (im Folgenden als SSA1 bezeichnet) von TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL, ADACHI und Mitarbeitern^[7] beruht auf der Annahme, dass mindestens eine der Ratenkonstanten k_r^S , k_{nr}^S , k_{ISC} deutlich größer als die Ratenkonstante der Rückinterkombination ist ($k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC} \gg k_{rISC}$). Da der T_1 -Zustand energetisch niedriger als der S_1 -Zustand liegt, sollte $k_{ISC} \gg k_{rISC}$ immer gültig sein. Somit beruht diese Analyse auf keiner Näherung und sollte genaue Ergebnisse liefern, was einen Vorteil gegenüber den anderen Methoden darstellt. Für die Analyse ist es jedoch notwendig, dass die Quantenausbeute der Interkombination Φ_{ISC} bekannt ist, damit die gesamten Ratenkonstanten bestimmt werden können. Aus diesem Grund muss entweder Φ_{nr}^S oder Φ_{nr}^T auf null gesetzt werden, wenn Φ_{ISC} nicht experimentell bestimmt wurde. Die hier präsentierte Methode kann zwar sowohl für effiziente als auch ineffiziente TADF-Materialien angewendet werden.

Bevor die Gleichungen für die Ratenkonstanten vorgestellt werden, stehen zuerst die Quantenausbeuten der prompten Fluoreszenz (PF) und der verzögerten Emission (DE) im Vordergrund. Es gibt in der Literatur unterschiedliche Methoden, um die Quantenausbeuten experimentell zu bestimmen. Beispielsweise wird die Quantenausbeute unter inerten Bedingungen und anschließend unter Sauerstoffatmosphäre gemessen. Die Differenz der beiden Werte ist dann der Beitrag der verzögerten Emission, da Sauerstoff die Triplett-Zustände auslöscht. Da jedoch eine vollständige Auslöschung der verzögerten Fluoreszenz nicht kontrolliert werden und die Anwesenheit von Sauerstoff die strahlungslose Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand fördern kann,^[115] hat sich diese Vorgehensweise als ungenau erwiesen. Ein genaueres Verfahren ist die Bestimmung der Anteile an der Quantenausbeute aus dem biexponentiellen Fit der Lebenszeitmessung. Hierfür muss Gleichung (38) umgestellt werden, da die beiden Exponentialfunktionen nicht dem prompten und verzögerten Anteil entsprechen. Es ergibt sich Gleichung (51), in der der erste Term den prompten Anteil und der zweite Term den verzögerten Anteil repräsentiert.

$$I(t) = (B_p + B_d)\exp(-k_p t) + B_d[-\exp(-k_p t) + \exp(-k_d t)] \quad (51)$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich dann die mathematischen Ausdrücke für die beiden Quantenausbeuten (Gleichungen (52) und (53)).

$$\Phi_{PF} = \frac{(B_p + B_d)k_d}{B_p k_d + B_d k_p} \Phi_{PLQY} \quad (52)$$

$$\Phi_{DE} = \frac{B_d(k_p - k_d)}{B_p k_d + B_d k_p} \Phi_{PLQY} \quad (53)$$

Hierbei steht PLQY für Photolumineszenzquantenausbeute (engl. *photoluminescence quantum yield*). TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL, ADACHI und Mitarbeiter^[7] zeigten, dass der Emissionszerfall auf der Zeitskala von Nanosekunden mit dem Zerfall der prompten Fluoreszenz übereinstimmt, sodass die Triplett-Population in diesem Bereich auf null gesetzt werden kann und die Zerfallsrate des S_1 -Zustands k^S der Ratenkonstante für prompte Fluoreszenz angenähert wird ($k^S \sim k_p$). Hieraus resultiert Gleichung (54) für die zeitabhängige Änderung der S_1 -Population $[S_1]$.

$$[S_1] \approx B_S \exp[-(k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC})t] = B_S \exp(-k^S t) \quad (54)$$

B_S ist der präexponentielle Faktor des S_1 -Zustands. Im Bereich von Mikrosekunden entspricht der beobachtete Emissionszerfall der intrinsischen Zerfallsrate des Triplett-Zustands, da die Exponentialfunktion der verzögerten Emission ebenfalls den Term $\exp(-k_d t)$ enthält. Dieser wirkt sich außerdem auf die S_1 -Population aus. Die zeitabhängige Änderung der Triplett-Population $[T_1]$ wird durch Gleichung (55) beschrieben.

$$[T_1] = B_T \exp(-k_d t) \quad (55)$$

Hierbei ist B_T der präexponentielle Faktor des T_1 -Zustands. Das Verhältnis zwischen der S_1 - und der T_1 -Populationen $[S_1]/[T_1]$ ist daher nicht zeitabhängig, sondern ein konstanter Wert auf dieser Zeitskala im Emissionszerfall ($t \gg 1/k_p$), der durch Gleichung (56) ausgedrückt wird.

$$\frac{[S_1]}{[T_1]} \approx \frac{k_{rISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}} = \frac{k_{rISC}}{k^S} \quad (56)$$

Außerdem ist die S_1 -Population im Vergleich zur T_1 -Population aufgrund der Annahme $k_{ISC} \gg k_{rISC}$ deutlich geringer $[T_1] \gg [S_1]$, sodass die zeitliche Änderung von $[S_1]$ in diesem Zeitbereich als null angenommen wird ($d[S_1]/dt \approx 0$). Mithilfe der SSA1-Methode kann also die Population des intermediären S_1 -Zustands, die durch Rückinterkombination aus dem T_1 -Zustand entsteht und anschließend in den Grundzustand S_0 zurückkehrt, berücksichtigt werden. Aus der Gleichung der T_1 -Population (Gleichung (55)) lässt sich nun die Ratenkonstante für verzögerte Emission k_d ermitteln.

$$k_d \approx k_r^T + k_{nr}^T + \left(1 - \frac{k_{ISC}}{k^S}\right) k_{rISC} \quad (57)$$

Für den SSA1-Ansatz muss $k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC} \gg k_{rISC}$ gelten, um die Bedingung $[T_1] \gg [S_1]$ aufrecht zu erhalten. Diese Relation der Ratenkonstanten ist, wie bereits erläutert, aufgrund der energetischen Lage des Triplett-Zustands im Wesentlichen keine Näherung, sondern ohnehin gültig. Die SSA1-Methode führt zu einer Verringerung der Anzahl an erforderlichen Annahmen für die Analyse der Kinetik von TADF-Materialien. Basierend auf diesen Näherungen ($k^S \sim k_p$), werden allerdings keine ISC/rISC-Zyklen berücksichtigt. Da jedoch die Rückinterkombination der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Zerfall der T_1 -Exzitonen ist, kehren diese Exzitonen nach erfolgter Rückinterkombination in den S_1 -Zustand mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit wieder zurück in den T_1 -Zustand. Dies führt eine weitere Ungenauigkeit in die Analyse ein. In dem Drei-Zustandssystem, das durch Gleichung (38) beschrieben werden kann, wird die Entwicklung der T_1 -Population durch die Ratenkonstante k_d beschrieben. Somit sind die Lebenszeiten von TADF und Phosphoreszenz in diesem Fall exakt die gleichen, da beide Emissionen den gleichen Ursprung im T_1 -Zustand haben. Dadurch setzt sich die verzögerte Emission aus Beiträgen der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz zusammen, sodass die Gesamtquantenausbeute die Summe aus den strahlenden Singulettbeiträgen und der verzögerten Emission ist (Gleichung (58)).

$$\Phi_{\text{PLQY}} = \Phi_r^S + \Phi_{\text{DE}} \quad (58)$$

Die Ratenkonstanten können abschließend aus den folgenden Gleichungen erhalten werden. Die Herleitung dieser Gleichungen kann der Literatur^[7] entnommen werden.

$$k_r^S = k_p \Phi_r^S \quad (59)$$

$$k_{\text{nr}}^S = k_p (1 - \Phi_r^S - \Phi_{\text{ISC}}) \quad (60)$$

$$k_{\text{ISC}} = k_p \Phi_{\text{ISC}} \quad (61)$$

$$k_r^T = k_d \frac{\Phi_{\text{DE}} (1 - R_{\text{DE}}^{\text{DF}})}{\Phi_{\text{ISC}}} \quad (62)$$

$$k_{\text{nr}}^T = k_d - (1 - \Phi_{\text{ISC}}) k_{\text{rISC}} - k_r^T \quad (63)$$

$$k_{\text{rISC}} = k_d \frac{\Phi_{\text{DE}} R_{\text{DE}}^{\text{DF}}}{\Phi_r^S \Phi_{\text{ISC}}} \quad (64)$$

Hierbei steht $R_{\text{DE}}^{\text{DF}}$ für den Anteil der verzögerten Fluoreszenz (DF) an der verzögerten Emission ($\Phi_{\text{DF}}/\Phi_{\text{DE}}$). Für die Herleitung dieser Gleichungen der Ratenkonstanten wurden im Wesentlichen keine Näherungen getroffen. Um jedoch die Ratenkonstanten einzeln berechnen zu können, ist es notwendig Φ_{ISC} zu kennen. Hierfür kann $\Phi_{\text{nr}}^S = 0$ oder $\Phi_{\text{nr}}^T = 0$ als Bedingung festgelegt werden. Mit $\Phi_{\text{nr}}^T = 0$ ist es allerdings nicht möglich, eine vollständige Analyse durchzuführen. Auch wenn aufgrund des fehlenden Einflusses des Metalls und der hohen Temperatur (297 K) die strahlende Desaktivierung aus dem T_1 -Zustand ebenfalls auf null gesetzt wird, können keine Werte für Φ_{ISC} und k_{ISC} ermittelt werden. Daher wird der Ansatz an dieser Stelle abgebrochen. Nun soll das zweite Szenario thematisiert werden bei dem $\Phi_{\text{nr}}^S = 0$ angenommen wird. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass $k_r^S + k_{\text{nr}}^S + k_{\text{ISC}} \gg k_{\text{rISC}}$ gilt, sodass die Rückinterkombination weniger effektiv ist und daher strahlungslose Desaktivierung aus dem T_1 -Zustand schneller stattfindet. Außerdem wird aufgrund des geringen Metalleinflusses von Zink(II) und der Analyse bei 297 K davon ausgegangen, dass keine strahlende Desaktivierung aus dem T_1 -Zustand stattfindet.

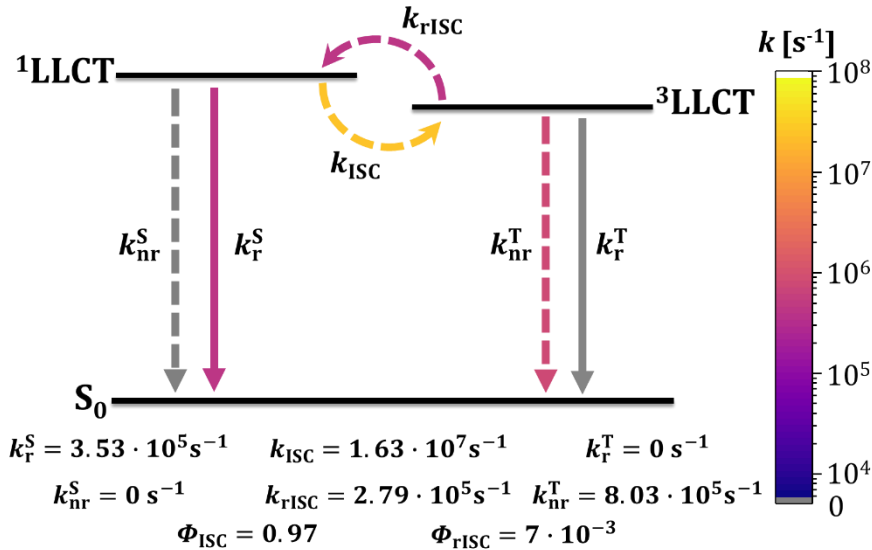


Abbildung 2.34: Ausschnitt eines JABLONSKI-Diagramms zur Darstellung der beteiligten strahlenden (durchgezogene Pfeile) und strahlungslosen Prozesse (gestrichelte Pfeile) an der TADF. Die Ratenkonstanten der Prozesse sowie die Quantenausbeuten der Interkombination und Rückinterkombination wurden nach der SSA1-Methode von TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL, ADACHI und Mitarbeitern^[7] für Verbindung **19** berechnet. Anhand der farbigen Skala wird der Wertebereich der Ratenkonstanten angezeigt.

Die erhaltenen Ratenkonstanten und Quantenausbeuten sind in Abbildung 2.34 dargestellt und in Tabelle 2.8 zusammengefasst. Unter der Annahme, dass weder strahlungslose Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand noch strahlende Desaktivierung aus dem T_1 -Zustand stattfinden ($k_{\text{nr}}^S = k_r^T = 0$), liegt die Ratenkonstante für strahlende Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand bei $3,53 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und für Interkombination bei $1,63 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Somit dominiert hier die Interkombination in den T_1 -Zustand gegenüber der strahlenden Rückkehr aus dem S_1 -Zustand in den Grundzustand. Während die Quantenausbeute der Interkombination bei fast 1 liegt, findet die Rückinterkombination mit einer Quantenausbeute von $<1\%$ und einer Ratenkonstante von $2,79 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ kaum statt. Da k_{nr}^T einen Wert von $8,03 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ annimmt, laufen die Rückinterkombination und die strahlungslose Desaktivierung aus dem T_1 -Zustand (k_{nr}^T) auf einer ähnlichen Zeitskala ab. In diesem Szenario ist die Interkombination der dominierende Prozess. Der größte Anteil der S_1 -Population durchläuft daher diesen strahlungslosen Prozess. Aus dem T_1 -Zustand wird nun ein Teil der Exzitonen strahlungslos zerfallen und ein Teil über die Rückinterkombination in den S_1 -Zustand zurückkehren. Aufgrund der dominierenden Interkombination ist die Wahrscheinlichkeit für eine erneute Spinumkehr hoch. Angesichts dieser hohen Rate der Interkombination, sollten hier die meisten Exzitonen strahlungslos aus dem T_1 -Zustand zerfallen, da die strahlende Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand durch die Interkombination gehemmt wird. Demnach ist das Auftreten von TADF aufgrund der geringen Quantenausbeute der Rückinterkombination unwahrscheinlich. Tabelle 2.8 fasst alle bisherigen Ratenkonstanten und Quantenausbeuten zusammen. Sowohl die Methode nach WU, WONG und Mitarbeitern^[6] als auch diese Analyse beruhen auf Näherungen. Während in der ersten Analyse alle desaktivierenden Prozesse aus dem T_1 -Zustand ausgeschlossen wurden, werden hier sowohl die strahlungslose Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand als auch k_r^T auf null gesetzt, damit die Quantenausbeute der Interkombination ermittelt werden kann.

Tabelle 2.8: Ratenkonstanten und Quantenausbeuten strahlender und strahlungsloser Prozesse von Verbindung **19**, die über verschiedene Analysemethoden berechnet wurden.

	k_r^S [10^5 s^{-1}]	k_{nr}^S [10^5 s^{-1}]	k_r^T [10^5 s^{-1}]	k_{nr}^T [10^5 s^{-1}]	k_{ISC} [10^5 s^{-1}]	k_{rISC} [10^5 s^{-1}]	Φ_{ISC}	Φ_{rISC}
DZS*	3.50	–	0.008– 0.012	–	–	–	–	–
DFT	2.90	–	0.001	0.001	200	130	–	–
WU, WONG^[6]	3.47	119	0	0	44	11	0.27	1
SSA1^[7]	3.53	0	0	8.03	163	2.79	0.97	0.007

*mathematischer Fit der gemittelten Lebenszeiten nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)).

Bei der ersten Analyse wurde ersichtlich, dass die getroffenen Näherungen Einfluss auf das Ergebnis nehmen beziehungsweise eine Steuerbarkeit der Ergebnisse vorliegt, da hier der Triplett-Population nur die Möglichkeit der Rückinterkombination als Prozess gegeben ist. Dies führt zu einer Steuerung der Populationsverteilung mit Schwerpunkt auf dem S_1 -Zustand. In der SSA1-Methode wird jeweils ein Desaktivierungsprozess der beteiligten angeregten Zustände gehemmt. Die Ratenkonstante für die prompte Fluoreszenz, die hier als Summe der Beiträge der einzelnen Desaktivierungsprozesse definiert ist ($k_p = k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}$), setzt sich daher nur noch aus dem Anteil der strahlenden Desaktivierung und der Interkombination zusammen ($k_p = k_r^S + k_{ISC}$). Aufgrund der kurzen Lebenszeitkomponente von ca. 60 ns des gemessenen biexponentiellen Zerfalls, nimmt k_p einen hohen Wert von $1.67 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ an. Da k_r^S von Φ_r^S abhängt, die aufgrund der gemessenen Quantenausbeute von 2.83% sehr gering ist, ist der Anteil dieser Ratenkonstante an k_p ebenfalls sehr niedrig, sodass die Interkombination den deutlich größeren Beitrag liefert und somit eine Quantenausbeute von 97% aufweist. Da sowohl k_{nr}^S als auch k_{rISC} von Φ_{ISC} abhängen (Gleichungen (60) und (64)), führt dies zu vergleichsweise geringen Werten. Diese mathematische Relation und die getroffenen Vereinfachungen führen daher zu der Dominanz der Interkombination in diesem Szenario. Die hier erhaltenen Ratenkonstanten würden zwar die geringe, experimentell bestimmte Quantenausbeute erklären, allerdings unterstützen diese Ratenkonstanten nicht die Ergebnisse des mathematischen Fits nach dem Drei-Zustandssystems (Gleichung (26)) und der DFT-Rechnung. Diese sprachen dafür, dass $k_{ISC} \cong k_{rISC}$ und damit der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. In dem hier präsentierten Szenario ist es aufgrund der ähnlichen Ratenkonstanten k_r^S , k_{nr}^T und k_{rISC} schwierig, einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu ermitteln. Die in der Analyse nach WU, WONG und Mitarbeitern^[6] getroffenen Annahmen waren aufgrund der experimentellen Messungen und der Ergebnisse nach dem Drei-Zustandssystems wissenschaftlich fundiert. Dass in diesem Szenario nach der SSA1-Methode die strahlungslose Desaktivierung aus dem Singulett-Zustand vollständig gehemmt wird, hat keinen soliden Anhaltspunkt. Dies schlägt sich in den weiteren Ergebnissen nieder. Die SSA1-Methode wurde in der Vergangenheit sowohl für effiziente als auch schwache Emittoren angewendet. Für den hier

besprochenen Emitter **19** ist diese Methode jedoch nicht geeignet. Es besteht allerdings die Möglichkeit mithilfe einer erweiterten Version dieser Methode Wertebereiche für einzelne Ratenkonstanten zu bestimmen. Der Ansatz, der im Folgenden als SSA2 bezeichnet wird, soll nun vorgestellt und angewendet werden.

SSA2-Ansatz nach TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL und ADACHI^[7]

Da die Ratenkonstante der Interkombination experimentell schwer zugänglich ist, beruhen die bisherigen Berechnungen immer auf verschiedenen Vereinfachungen, wie $\Phi_{nr}^S = 0$ oder $\Phi_{nr}^T = 0$. In der SSA1-Analyse wurde bereits gezeigt, dass dieser Ansatz für die Ermittlung der Ratenkonstanten unzureichend ist. Daher wird sich nun einem weiteren Ansatz bedient, der zur Neubewertung der berechneten Ratenkonstanten hinzugezogen und im Folgenden als SSA2 bezeichnet wird. Diese Neubewertung wurde ebenfalls von TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL und ADACHI^[7] entwickelt und beinhaltet die Berechnung eines Wertebereiches für die Ratenkonstanten der Interkombination und Rückinterkombination, indem die Vereinfachung $\Phi_r^T = 0$ angewendet wird. Es ergeben sich folgende Gleichungen:

$$k_{ISC}^{avg} = \frac{k_p}{2} \cdot \frac{[\Phi_{PLQY}(1 - \Phi_{PF}) + \Phi_{DF}] \pm [\Phi_{PF}(1 - \Phi_{PLQY})]}{\Phi_{PLQY}} \quad (65)$$

$$k_{rISC}^{avg} = \frac{k_d}{2} \cdot \frac{[\Phi_{PLQY}(1 - \Phi_{PF}) + \Phi_{DF}] \pm [\Phi_{PF}(1 - \Phi_{PLQY})]}{\Phi_{PF}(1 - \Phi_{PF})} \quad (66)$$

Das Maximum und Minimum von k_{ISC}^{avg} sind jeweils die Werte für die Näherungen $\Phi_{nr}^S = 0$ und $\Phi_{nr}^T = 0$, während das Maximum und Minimum von k_{rISC}^{avg} jeweils die Ratenkonstanten für die Näherungen $\Phi_{nr}^T = 0$ und $\Phi_{nr}^S = 0$ sind. Wichtig ist hierbei zu betonen, dass die Näherung $\Phi_{nr}^S = 0$ zu einer Unterschätzung von k_{rISC} und einer Überschätzung von k_{ISC} führt, während $\Phi_{nr}^T = 0$ zu dem Gegenteil führt, also einer Überschätzung von k_{rISC} und einer Unterschätzung von k_{ISC} . In der Literatur wurde diese Methode auf mehrere Beispiele angewendet und es konnte gezeigt werden, dass der Anteil der verzögerten Emission einen großen Einfluss auf die Größenordnung von k_{rISC} nimmt. Wenn die verzögerte Emission nur einen kleinen Teil der Gesamtemission ausmacht, so läuft die Rückinterkombination deutlich langsamer ab.^[7] Des Weiteren führt eine Quantenausbeute des Emitters von <0.8 zu einem größeren Wertebereich für k_{rISC} . Bei ineffizienten Emittlern nimmt demnach die Ungenauigkeit der Werte deutlich zu. Da es sich bei der hier untersuchten Verbindung **19** um einen schwachen Emitter handelt, müssen also die Ergebnisse mit Vorsicht behandelt werden.

Tabelle 2.9: Berechnete Wertebereiche der Ratenkonstanten für Interkombination und Rückinterkombination für Verbindung **19** nach der SSA2-Methode.^[7]

	Minimum	Maximum
$k_{ISC}^{avg} [\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}]$	4.20	16.31
$k_{rISC}^{avg} [\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}]$	0.28	1.08

Da die SSA1-Methode nur unter der limitierenden Bedingung $\Phi_{nr}^S = 0$ durchgeführt werden konnte (Tabelle 2.8, Abbildung 2.34), wird auch nur dieser Ansatz nach der SSA2-Methode neu bewertet. Die erhaltenen Werte für die Ratenkonstanten der Interkombination und Rückinterkombination nach dem SSA2-Ansatz sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst. Die SSA1-Methode und demnach auch der SSA2-Ansatz konnten nur unter der limitierenden Bedingung $\Phi_{nr}^S = 0$ durchgeführt werden, sodass in diesem Fall das Maximum von k_{ISC}^{avg} und das Minimum von k_{rISC}^{avg} gültig sind. Es ergeben sich für den SSA2-Ansatz dieselben Werte wie nach der SSA1-Methode. Das Verhältnis von prompter zu verzögerter Emission beträgt basierend auf den Anteilen an der experimentell bestimmten Quantenausbeute 75 : 25. Der Einfluss der verzögerten Emission ist daher gering, sodass die Rückinterkombination langsamer abläuft. Die bisher berechneten Werte der unterschiedlichen Methoden können Tabelle 2.10 entnommen werden. Da jedoch die Annahme $\Phi_{nr}^S = 0$ zu einer Unterschätzung von k_{rISC} und einer Überschätzung von k_{ISC} führt, zeigt sich, dass die Werte nach der SSA1-Methode sehr fehlerbehaftet sind. Eine Betrachtung der jeweils anderen Werte, also des Minimums von k_{ISC}^{avg} und des Maximums von k_{rISC}^{avg} , zeigt, dass sich unter der Annahme $\Phi_{nr}^T = 0$ die Ratenkonstanten der Interkombination und Rückinterkombination annähern. Diese Werte stimmen auch mit den Ratenkonstanten aus der Analyse nach WU, WONG und Mitarbeitern^[6] überein, weil beide Ansätze auf der gleichen Annahme beruhen. Da die Emission bei Raumtemperatur betrachtet wird, ist $\Phi_{nr}^T = 0$ eine valide Vereinfachung. Die Neubewertung nach dem SSA2-Ansatz legt also die Ungenauigkeit der SSA1-Methode offen und zeigt in diesem Fall, dass die Näherung $\Phi_{nr}^S = 0$ zu keinen gültigen Ergebnissen führt.

Tabelle 2.10: Ratenkonstanten und Quantenausbeuten strahlender und strahlungsloser Prozesse von Verbindung **19**, die über verschiedene Analysemethoden berechnet wurden.

	k_r^S [10^5 s^{-1}]	k_{nr}^S [10^5 s^{-1}]	k_r^T [10^5 s^{-1}]	k_{nr}^T [10^5 s^{-1}]	k_{ISC} [10^5 s^{-1}]	k_{rISC} [10^5 s^{-1}]	Φ_{ISC}	Φ_{rISC}
DZS*	3.50	–	0.008– 0.012	–	–	–	–	–
DFT	2.90	–	0.001	0.001	200	130	–	–
WU, WONG^[6]	3.47	119	0	0	44	11	0.27	1
SSA1^[7]	3.53	0	0	8.03	163	2.79	0.97	0.007
SSA2^[7]	3.53	0	0	8.03	163	2.79	0.97	0.007

*mathematischer Fit der gemittelten Lebenszeiten nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)).

Exakte Methode nach TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL und ADACHI^[7]

Nun soll die letzte Analysemethode vorgestellt werden, in der die exakten Gleichungen für die Ratenkonstanten hergeleitet werden. Die bislang vorgestellten Methoden geben einen wichtigen Einblick in die Ratenkonstanten und damit den TADF-Mechanismus, beruhen aber immer noch auf der Näherung, dass die Summe aller Prozesse des S_1 -Zustands der Ratenkonstante prompter Fluoreszenz entspricht ($k^S \cong k_p$). Die nächste Methode soll zeigen, dass diese Näherung für die

Analyse der Ratenkonstanten nicht notwendig ist. Somit sollte dieses Verfahren zu den genauesten Ergebnissen führen. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass auch in diesem Ansatz, die Lebenszeiten von TADF und Phosphoreszenz die gleichen sind, da beide Prozesse abhängig von der Populationsentwicklung des T_1 -Zustands sind. Daher sollte die verzögerte Emission Beiträge beider Prozesse beinhalten. Aus diesem Grund kann die exakte Methode nur bei einem biexponentiellen Zerfall angewendet werden. Bei einem Zerfall mit drei oder mehr Komponenten wird das Vier-Zustandssystem genutzt.^[7] Für die Lösung des Drei-Zustandssystems nach der exakten Methode ist normalerweise eine numerische Analyse notwendig, wenn keine Annahmen zur Vereinfachung getroffen werden. Dies ist an dieser Stelle jedoch nicht möglich. Wenn die experimentellen Daten bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, ist es nicht unüblich anzunehmen, dass die beobachtete Emission keinen Phosphoreszenzbeitrag beinhaltet. Dies führt dazu, dass $R_{DE}^{DF} = \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{DE}} = 1$ gesetzt wird, da die verzögerte Emission nur aus verzögerter Fluoreszenz besteht. Wie bereits zu Beginn erwähnt, soll hier gezeigt werden, dass die Näherung $k^S \sim k_p$ nicht greifen muss, um die Gleichungen für die Ratenkonstanten zu erhalten. Um k^S mathematisch zu definieren, muss zuerst die Quantenausbeute für die prompte Fluoreszenz betrachtet werden. Aus Gleichung (38) kann Gleichung (52) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\frac{\Phi_{PF}}{\Phi_{PLQY}} = \frac{(A_p + A_d)k_d}{A_p k_d + A_d k_p} = \frac{\Phi_r^S(k_p + k_d)k_d}{[\Phi_r^S(k^S - k_d) - \Phi_r^T k_{ISC}]k_d + [\Phi_r^S(k_p - k^S) + \Phi_r^T k_{ISC}]k_p} \quad (67)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die exakte Lösung für die Zerfallsrate des Singulett-Zustands k^S ableiten (Gleichung (68)).

$$k^S = k_p - k_d \frac{\Phi_{DE}}{\Phi_{PF}} + k_{ISC} \frac{\Phi_r^T}{\Phi_r^S} \quad (68)$$

In diesem Fall gilt also $k^S < k_p$. Dies resultiert aus dem Zustrom der Exzitonen aus dem T_1 -Zustand. Durch die Annahme $R_{DE}^{DF} = 1$ fällt jedoch der Term für den Beitrag der Phosphoreszenz weg, sodass sich folgender Ausdruck ergibt:

$$k^S = k_p - k_d \frac{\Phi_{DE}}{\Phi_{PF}} \quad (69)$$

Durch $R_{DE}^{DF} = 1$ wird $k_{nr}^T = 0$. Dies führt zu folgenden Gleichungen für die Ratenkonstanten:

$$k_{nr}^S = k_p \frac{\Phi_{PF}}{\Phi_{PLQY}} (1 - \Phi_{PLQY}) \quad (70)$$

$$k_{ISC} = k_p \frac{\Phi_{PF}}{\Phi_{PLQY}} - k_d \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{PF}} \quad (71)$$

$$k_{rISC} = k_d \frac{\Phi_{PLQY}}{\Phi_{PF}} \quad (72)$$

$$k_r^S = k_p \Phi_{PF} \quad (73)$$

Die Quantenausbeuten werden durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\Phi_{ISC}^{OE} = \frac{k_{ISC} + k_p - k^S}{k_p} \quad (74)$$

$$\Phi_{rISC}^{OE} = \frac{k_{rISC} - k_p + k^S}{k_d} \quad (75)$$

OE bedeutet in diesem Fall *overall efficiencies*. Dies sind die Quantenausbeuten, die mehrere ISC/rISC-Zyklen miteinbeziehen. Nähere Erläuterungen können der Literatur entnommen werden.^[7]

Die erhaltenen Werte sind mit den restlichen Ratenkonstanten der vorherigen Analysen in Tabelle 2.11 zusammengefasst und in Abbildung 2.35 als Übersicht dargestellt. Zuerst werden die erhaltenen Ratenkonstanten beleuchtet und anschließend ein Vergleich mit den anderen Methoden gezogen. Wird der S_1 -Zustand betrachtet, so zeigt sich, dass die Ratenkonstante von der strahlungslosen Desaktivierung über die Interkombination hin zur strahlenden Desaktivierung jeweils um eine Größenordnung abnimmt. Nach dieser Methode zerfallen die meisten Exzitonen strahlungslos, was sich in der niedrigen, experimentell bestimmten Quantenausbeute von Verbindung **19** niederschlägt.

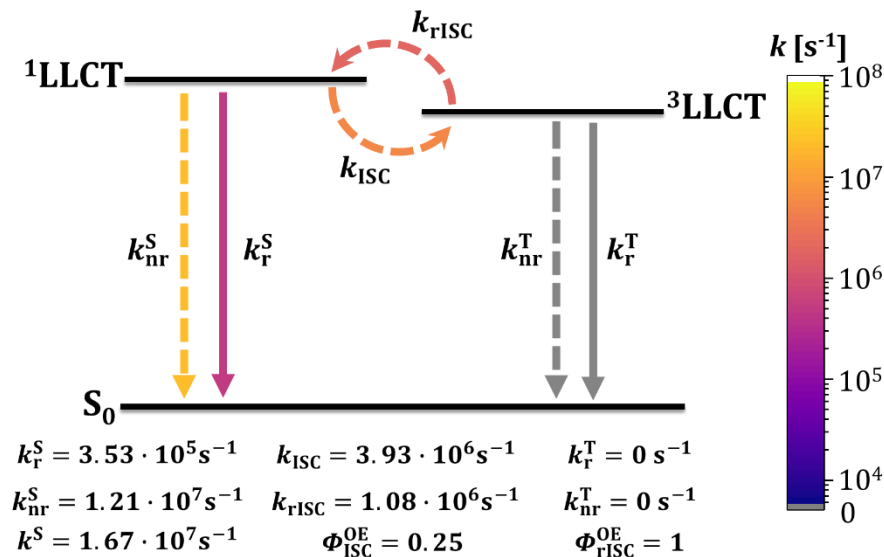


Abbildung 2.35: Ausschnitt eines JABLOŃSKI-Diagramms zur Darstellung der beteiligten strahlenden (durchgezogene Pfeile) und strahlungslosen Prozesse (gestrichelte Pfeile) an der TADF. Die Ratenkonstanten der Prozesse sowie die Quantenausbeuten der Interkombination und Rückinterkombination wurden nach der exakten Methode von TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL, ADACHI und Mitarbeitern^[7] für Verbindung **19** berechnet. Anhand der farbigen Skala wird der Wertebereich der Ratenkonstanten angezeigt

Die Interkombination ist gegenüber der Emission aus dem S_1 -Zustand der dominierende Prozess. Aufgrund der Annahme, dass bei Raumtemperatur keine Phosphoreszenz auftritt und damit $R_{DE}^{DF} = 1$ und $k_{nr}^T = 0$, steht den Triplett-Exzitonen nur die Rückinterkombination als Prozess zur Verfügung, die daher eine Quantenausbeute von 1 hat. In dieser Analyse laufen die Interkombination und die Rückinterkombination auf einer ähnlichen Zeitskala ab, sodass hier die

Rückinterkombination nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern die strahlende Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand. Die Ergebnisse unterstützen das Resultat der Methode nach WU, WONG und Mitarbeitern^[6]. Dies kann auf die gleichen Näherungen zurückgeführt werden auf denen beide Ansätze beruhen. Bei beiden Analysen zeigt sich, dass $k_{ISC} \cong k_{rISC}$ gilt. Ein Vergleich mit den Werten nach der SSA1-Methode zeigt große Unterschiede von k_{nr}^S , k_{ISC} , k_{rISC} und k_{nr}^T . Jedoch konnte infolge der Neubewertung nach dem SSA2-Ansatz gezeigt werden, dass die erhaltenen Ratenkonstanten der Interkombination und Rückinterkombination durch die getroffenen Näherungen über- bzw. unterschätzt werden. Eine Betrachtung der Wertebereiche nach der SSA2-Methode zeigt, dass das untere Limit von k_{ISC} und das obere Limit von k_{rISC} mit den Ratenkonstanten nach der hier vorgestellten exakten Methode gut übereinstimmen. Außerdem unterstützen diese Ergebnisse das Resultat des mathematischen Fits der gemessenen Lebenszeiten nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)). Ein Vergleich mit den Ratenkonstanten der Interkombination und Rückinterkombination der DFT-Rechnung zeigt einen Unterschied von einer Größenordnung. Auch hier kann wieder die geringe Auflösung der Lebenszeitmessung als mögliche Ursache angeführt werden.

Tabelle 2.11: Ratenkonstanten und Quantenausbeuten strahlender und strahlungsloser Prozesse von Verbindung **19**, die über verschiedene Analysemethoden berechnet wurden.

	k_r^S [10^5 s^{-1}]	k_{nr}^S [10^5 s^{-1}]	k_r^T [10^5 s^{-1}]	k_{nr}^T [10^5 s^{-1}]	k_{ISC} [10^5 s^{-1}]	k_{rISC} [10^5 s^{-1}]	Φ_{ISC}	Φ_{rISC}
DZS*	3.50	–	0.008– 0.012	–	–	–	–	–
DFT	2.90	–	0.001	0.001	200	130	–	–
WU, WONG^[6]	3.47	119	0	0	44	11	0.27	1
SSA1^[7]	3.53	0	0	8.03	163	2.79	0.97	0.007
SSA2^[7]	3.53	0	0	8.03	163	2.79	0.97	0.007
exakt^[7]	3.53	121	0	0	39	10.8	0.25	1

*mathematischer Fit der gemittelten Lebenszeiten nach dem Drei-Zustandssystem (Gleichung (26)).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Annahme $k_F \cong k_{TADF}$ auch nach der exakten Methode gültig ist und beide auf einer Zeitskala ablaufen. Dies wirft jedoch die Frage auf, ob es überhaupt möglich ist, eine Einteilung in einen prompten und verzögerten Teil durchzuführen, oder ob sich die beiden Emissionen einfach überlagern und die beiden Lebenszeitkomponenten nicht zwingend für die prompte und verzögerte Emission stehen. Hierfür wird ein wichtiger Punkt, der zu Beginn dieses Unterkapitels angesprochen wurde, noch einmal aufgegriffen. Alle durchgeführten Analysen basieren auf dem exponentiellen Fit der gemessenen Lebenszeit bei Raumtemperatur. Der mathematische Fit beeinflusst also maßgeblich die Ergebnisse. Es gibt zudem eine Vielzahl an möglichen Ergebnissen des mathematischen Fits der Lebenszeitmessung. Darüber hinaus folgen die Amplituden der Lebenszeitkomponenten bei verschiedenen Temperaturen keinem Trend. Diese

Gegebenheiten führen zu weiteren Unsicherheiten (Tabelle 5.2). Die Literatur^[102] zeigt, dass eine ähnliche Zn(II)-Verbindung zu dem hier untersuchten Komplex $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** in zwei Raumgruppen vorliegen kann. Die Raumgruppen können Einfluss auf das Emissionsverhalten nehmen und für den biexponentiellen Zerfall verantwortlich sein. Die Aufklärung der molekularen Struktur im Festkörper zeigt zwar, dass Verbindung **19** in der gefalteten Konformation **B** vorliegt, allerdings muss dies nicht für jedes Teilchen der gesamten Probe gelten. Aus diesem Grund wäre das Messen mehrerer Einkristalle sinnvoll, um ein annähernd vollständiges Bild zu erhalten. Weitere Kristallisationsexperimente mit anderen Lösungsmitteln oder bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglichen zudem die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von **19**. Durch anschließende photophysikalische Messungen im Einkristall kann der Einfluss der Raumgruppe auf die Emissionseigenschaften festgestellt werden. Während der Messung im Festkörper werden nicht alle Moleküle angeregt. Das Licht hat nur eine geringe Eindringtiefe, sodass nur die Moleküle an der Oberfläche angeregt werden. Diese Teilchen erfahren unter Umständen eine weniger rigide Umgebung und damit eine höhere Flexibilität, sodass das Auftreten unterschiedlicher Konformationen möglich ist. Außerdem kann im Pulver keine homogene Umgebung gewährleistet werden, da sowohl amorphe als auch kristalline Anteile vorliegen können. Dies führt dazu, dass es verschiedene Bereiche mit unterschiedlich rigiden Umgebungen gibt, die das Emissionsverhalten verändern können, sodass es zu unterschiedlichen Lebenszeiten kommen kann. Das Auftreten von mehreren Lebenszeitkomponenten muss hier also nicht auf unterschiedliche Emissionsmechanismen hindeuten, sondern kann, auch auf unterschiedliche Umgebungen oder Konformationen zurückgeführt werden. Während die DFT-Rechnungen an einer festen Konformation des Moleküls durchgeführt wurden, besitzt die Verbindung in Realität jedoch eine hohe strukturelle Flexibilität. Diese Diskrepanz kann ebenfalls zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Da es sich bei dem hier analysierten Zn(II)-Komplex **19**, bei Raumtemperatur um einen schwachen Emitter handelt, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei den Lebenszeitmessungen sehr gering. Dies führt dazu, dass die Auflösung der Lebenszeitmessung abnimmt und zum Beispiel sehr langlebige Komponenten ggf. nicht vollständig aufgenommen und in der mathematischen Auswertung unterschätzt werden. Die bisher genannten Umstände werfen jedoch die grundlegende Frage auf, ob die Ursache eines multiexponentiellen Zerfalls wirklich sicher aufgeklärt werden kann. Denn auch wenn eine kurzlebige Lebenszeitkomponente im Nanosekundenbereich liegt, muss dies nicht zwingend für prompte Fluoreszenz stehen, sondern kann ebenfalls eine durch strahlungslose Desaktivierung fast vollständig ausgelöschte Emission darstellen.

In diesem Kapitel wurden verschiedene kinetische Analysen durchgeführt, um die Ratenkonstanten für strahlende und strahlungslose Prozesse abzuschätzen. Es zeigt sich, dass die getroffenen Näherungen auf denen die Analysen beruhen, einen großen Einfluss auf die Ergebnisse nehmen, sodass unterschiedliche Methoden zu einem ähnlichen Ergebnis kommen, sofern die Vereinfachungen übereinstimmen. Der mathematische Fit nach dem Drei-Zustandsmodell (Gleichung (26)) und die DFT-Rechnungen zeigen, dass die Interkombination und die

Rückinterkombination für das untersuchte System auf einer Zeitskala ablaufen, sodass die strahlende Desaktivierung aus dem S_1 -Zustand der geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt. In den Analysen nach WU, WONG und Mitarbeitern^[6] und der exakten Methode^[7] wird dies ebenfalls ersichtlich. Die Ratenkonstanten sind zwar um eine Größenordnung kleiner, sind jedoch für eine grobe Abschätzung der strahlungslosen Prozesse hilfreich. Diese Analysemethoden sind daher für den hier analysierte, ineffizienten Emitter **19** am geeignetsten. Die SSA1-Methode zeigt aufgrund der genannten Näherungen die größte Unsicherheit. Die erhaltenen Werte sollten daher nicht ohne die Neubewertung nach dem SSA2-Ansatz interpretiert werden.

Obwohl es sich bei der hier untersuchten Verbindung $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** um einen Übergangsmetallkomplex handelt, ist Zink(II) jedoch aufgrund der Natur des Zustands und der geringen SOC nicht an den strahlenden und strahlungslosen Prozessen involviert. Für eine Evaluierung der Methoden nach WU, WONG und Mitarbeitern^[6] und der exakten Methode^[7] für Übergangsmetallkomplexe, wäre dementsprechend die Untersuchung von literaturbekannten Emittlern basierend auf verschiedenen Übergangsmetallen sinnvoll.

2.1.5 ZUSAMMENFASSUNG

Die hier vorgestellte Photolumineszenzstudie fokussierte sich auf den heteroleptischen Zn(II)-Komplex $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19**. Dieser und weitere Zn(II)-Komplexe mit unterschiedlichen Thiophenolat-Liganden wurden bereits in den 1980er Jahren von CROSBY und Mitarbeitern ausführlich untersucht.^[1-4] Basierend auf der Donorstärke des Thiophenolat-Liganden wurde eine duale Emission beobachtet: Neben der ligandenzentrierten $^3\pi\pi^*$ -Emission des Phenanthrolins trat eine zweite Bande auf, die einem LLCT vom Thiophenolat auf das Phenanthrolin zugeschrieben wurde. Aufgrund der Lebenszeit wurden beide Emissionen als Phosphoreszenz identifiziert. Die Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen zeigten ein gegensätzliches Verhalten der beiden Banden. Während die $^3\pi\pi^*$ -Bande mit zunehmender Temperatur an Intensität verlor, nahm die Intensität der LLCT-Bande zu. Daher wurde von einem thermischen Gleichgewicht zwischen den beiden Zuständen ausgegangen. Bei Erhöhung der Temperatur wird eine thermische Barriere überwunden, sodass die LLCT-Zustände vom $^3\pi\pi^*$ -Zustand repopuliert werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Zustandsdiagramm vorgeschlagen, in dem die $^1\text{LLCT}$ - und $^3\text{LLCT}$ -Zustände energetisch nah beieinander liegen. Da dies die ideale Bedingung für das Auftreten von TADF darstellt, wurde der Emissionsmechanismus mithilfe umfangreicher quantenchemischer und spektroskopischer Studien der Emissionsmechanismus im Rahmen dieser Arbeit erneut untersucht.

Die Untersuchung der Absorptionseigenschaften von Verbindung **19** ließ erlaubte Übergänge im hochenergetischen Bereich und teilweise erlaubte Übergänge im niederenergetischen Bereich bis 450 nm erkennen. Diese Daten sind mit der Literatur konsistent. Die DFT-Rechnungen zeigten, dass **19** in zwei Konformationen vorliegt, die sich in der Orientierung eines der Thiophenolat-Liganden unterscheiden. Da beide Konformere einen Beitrag zum experimentellen Spektrum liefern, ist dieses

ein Mittel über alle Konformationen. Des Weiteren wurden den Banden basierend auf den DFT-Rechnungen die zugrunde liegenden Übergänge zugeordnet: Die Absorption im hochenergetischen Bereich kommt durch ligandenzentrierte Übergänge zustande, während im niederenergetischen Bereich vor allem LLCT-Übergänge stattfinden. Die Untersuchung der Elektronendichteverteilung nach Anregung offenbarte, dass sich ${}^1\text{LLCT}$ -, ${}^3\text{LLCT}$ - und ${}^3\text{LC}$ -Zustände in energetischer Nähe befinden, die aufgrund des Schweratom-Effekts des Schwefels deutlich miteinander koppeln. Diese Resultate liefern den Anhaltspunkt für die in der Literatur vorgeschlagene, verzweigte Triplett-Kinetik. Die Emissionsstudien bei Raumtemperatur wurden sowohl in THF als auch im Pulver durchgeführt. Es wurde eine breite, unstrukturierte Bande beobachtet, die einem CT-Übergang zugewiesen wurde. Zusammen mit der intrinsischen Lebenszeit im niedrigen Mikrosekundenbereich wurde von einer Emission aus einem Singulett-Zustand ausgegangen. Die Beimischung eines Triplett-Zustands ist allerdings auch möglich. Aufgrund der Resultate der DFT-Rechnungen und des in der Literatur aufgestellten Zustandsdiagramms wurde diese Bande einem LLCT-Übergang zugeordnet. Innerhalb der temperaturabhängigen Studien der Emissionseigenschaften konnten die in Literatur beobachteten ${}^3\pi\pi^*$ - und LLCT-Banden sowie das gegensätzliche Verhalten bei zunehmender Temperatur reproduziert werden. Allerdings zeigten die Lebenszeiten deutliche Unterschiede. Diese wurden auf die unterschiedliche Probenpräparation zurückgeführt, da eine unterschiedliche Umgebung und Raumgruppe einen Einfluss auf die Flexibilität und Energiedifferenz zwischen den Zuständen nehmen.^[101,102] Mithilfe der DFT/MRCI-Rechnungen wurde die Energiebarriere zwischen den ${}^3\pi\pi^*$ - und ${}^3\text{LLCT}$ -Zuständen berechnet (350 cm^{-1}), die die verzweigte Triplett-Kinetik unterstützt.

Für die Aufklärung des Emissionsmechanismus wurden die Komplexität multiexponentieller Zerfälle besprochen und eine geeignete Vorgehensweise für die weiteren Analysen herausgearbeitet. Hierfür wurden drei Annahmen formuliert, die die Beteiligung der einzelnen Lebenszeitkomponenten in demselben Emissionsmechanismus, die Unabhängigkeit von der Anregungswellenlänge und die Temperaturunabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten beinhaltet. Durch Validierung der Annahmen wurden anschließend wichtige TADF-Parameter mithilfe eines mathematischen Fits (Gleichung (26)) basierend auf den gemittelten Lebenszeiten berechnet. Zudem wurde zum ersten das temperaturabhängige Verhalten der strahlenden Ratenkonstanten für einen Zn(II)-Komplex betrachtet. Angesichts der Ergebnisse des mathematischen Fits sind die Rahmenbedingungen für das Auftreten von TADF gegeben. Dies wird zusätzlich durch die Zunahme der strahlenden Ratenkonstante mit steigender Temperatur unterstützt, da dieses Verhalten auf die Beteiligung mehrerer angeregter Zustände schließen lässt. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Emission der untersuchten Verbindung **19** als TADF identifiziert (Abbildung 2.36).

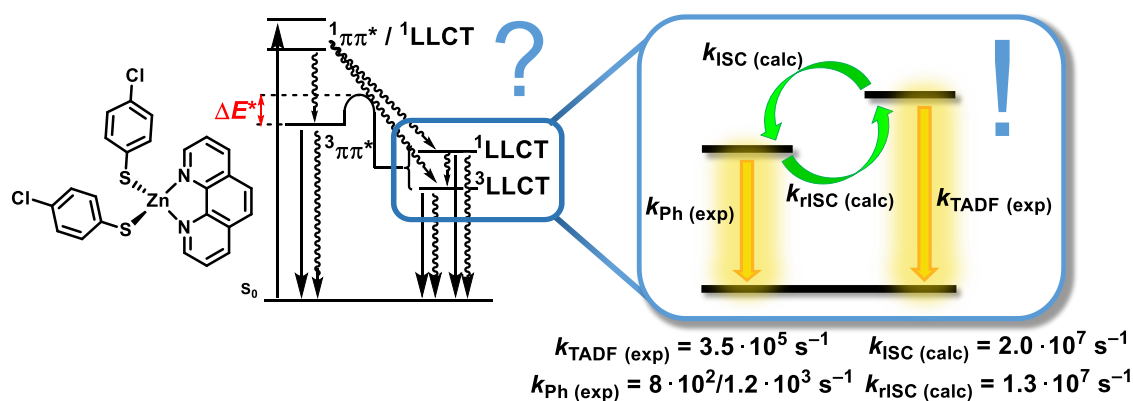


Abbildung 2.36: Postuliertes Energiediagramm nach CROSBY und Mitarbeitern^[4] zusammen mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ratenkonstanten der strahlenden und strahlungslosen Prozesse für Verbindung **19**. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [5]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Mithilfe der erhaltenen photophysikalischen Daten wurden kinetische Methoden angewendet, um einen Zugang zu strahlungslosen Ratenkonstanten zu erhalten und so Emissionsmechanismen vorhersagen zu können. Ein Ziel war außerdem die Evaluierung dieser mathematischen Ansätze für einen ineffizienten Emitter. Insgesamt eigneten sich die Methoden nach WU, WONG und Mitarbeitern^[6] und die exakte Methode^[7] nach TSUCHIYA, ZYSMAN-COLMAN, SAMUEL und ADACHI zur Abschätzung der Ratenkonstanten der hier untersuchten Verbindung **19**. Für eine ausführliche Evaluierung auch für Übergangsmetallkomplexe sollten weitere literaturbekannte Emitter untersucht werden.

2.2 PHOTOLUMINESZENZSTUDIE EINES ZN(II)-HALBKÄFIGS

2.2.1 EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG

In diesem Kapitel steht die Photolumineszenzstudie eines Zn(II)-Komplexes mit Halbkäfigstruktur im Mittelpunkt. Die Struktur basiert auf drei 2,2'-Bipyridin-Einheiten, die über eine aromatische Brücke miteinander verknüpft werden und das Zink(II) oktaedrisch koordinieren (Abbildung 2.37).

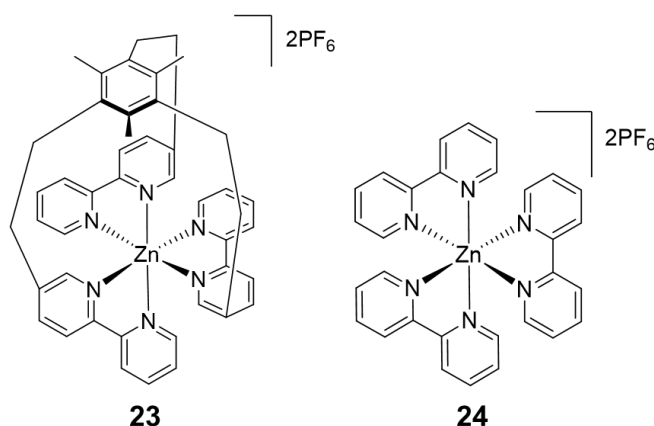


Abbildung 2.37: Strukturformeln der hier untersuchten Verbindungen $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** und $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24**.

Der Komplex $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** wurde bereits 2007 von BERNHARD und Mitarbeitern untersucht und die photophysikalischen Eigenschaften mit $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** verglichen (Abbildung 2.38).^[8]

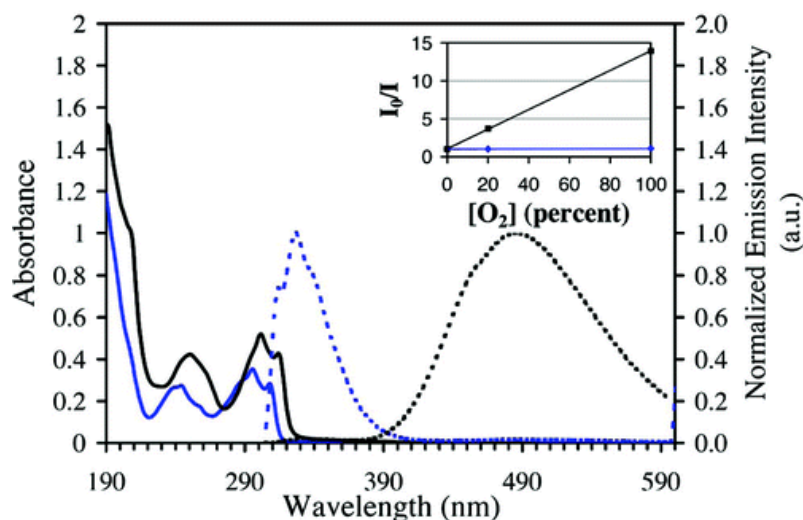


Abbildung 2.38: Absorptionsspektren (durchgezogene Linien), Emissionsspektren (gestrichelte Linien) sowie STERN-VOLLMER-Plot von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** (blau) und $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** (schwarz). Mit Erlaubnis verwendet aus Referenz [8]. Copyright 2007 American Chemical Society.

Während die beiden Verbindungen ein ähnliches Absorptionsverhalten aufweisen, zeigen sich deutliche Unterschiede in der Emission. Für $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** wird eine feinstrukturierte Emissionsbande mit einem Maximum bei 326 nm und einer Lebenszeit von $<0.010 \mu\text{s}$ beobachtet.

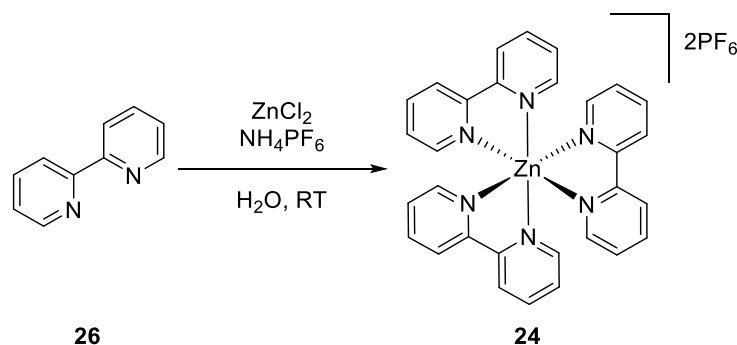
Die Emission zeigt aufgrund der Lebenszeit und der Resistenz gegenüber Sauerstoff Charakteristika von Fluoreszenz. Für $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ nimmt die aromatische Brücke einen starken Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften: Die vorher intensive Fluoreszenz im UV-Bereich von **24** weicht einer breiten, rotverschobenen Emissionsbande mit einem Maximum bei 485 nm. Die gemessene Lebenszeit von 0.089 μs und die Auslöschung der Emission in Anwesenheit von Sauerstoff lassen darauf schließen, dass es sich bei der Emission um Phosphoreszenz handelt. Da aufgrund der d^{10} -Elektronenkonfiguration der Einfluss von Zink(II) auf den Übergang ausgeschlossen werden kann, wird angenommen, dass der Zustand einen ^3LC -Charakter aufweist. Die Verschiebung der Emissionsmaxima beider Komplexe beträgt 1.24 eV und entspricht einer Singulett-Triplett-Energielücke für aromatische Moleküle, wie Bipyridin.^[21] Daher wird die Annahme formuliert, dass durch die aromatische Verbrückung ein zusätzlicher Triplett-Zustand eingeführt wird. Ein guter Überlapp zwischen dem Singulett- und Triplett-Zustand, durch eine erhöhte Rigidität und einer damit einhergehenden geringeren strukturellen Reorganisation nach Anregung, fördert die ISC und damit die zu beobachtende Phosphoreszenz.

Durch die strukturelle Verknüpfung der drei Bipyridin-Einheiten wird ein neuer strahlender Prozess ermöglicht. Allerdings ist eine intrinsische Lebenszeit von 1.3 μs außergewöhnlich kurz für Phosphoreszenz und wird und setzt ein hohes Maß an SOC voraus. Aufgrund der passiven Rolle von Zink(II) ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass eine so wirksame SOC erreicht wird. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit die Photolumineszenzstudie des Zn(II)-Halbkäfigs wiederholt und erweitert werden, um den Emissionsmechanismus aufzuklären. Hierbei werden ebenfalls die Untersuchungen von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** wiederholt, um den Einfluss der aromatischen Brücke genau zu beleuchten und gegebenenfalls Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herauszuarbeiten. Die Studie umfasst Messungen der Absorption, Emission sowie Bestimmungen von Lebenszeiten und Quantenausbeuten. Temperaturabhängige Untersuchungen sollen einen tiefgehenden Einblick in den Emissionsmechanismus geben. Die Ergebnisse dieser Studie sollen einen wichtigen Beitrag für das zukünftige Design von Emittiermaterialien basierend auf Zink(II) leisten. Erst durch die detaillierte Aufklärung des Mechanismus kann zum einen das Potential von Bipyridin-basierten Zn(II)-Komplexen eingeschätzt werden und zum anderen gegebenenfalls Modifikationsmöglichkeiten dieser bekannten Systeme ausgearbeitet werden. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen können hierfür ein wertvolles Werkzeug bilden, um effiziente und ökologisch nachhaltige Zn(II)-Emittier zu entwickeln.

In den nächsten Kapiteln wird zuerst detailliert auf die Synthese eingegangen und anschließend auf die Lumineszenzstudie. Hierbei werden zuerst die Resultate von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** und dann von $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** vorgestellt und anschließend miteinander verglichen. Abschließend wird der Fokus auf die DFT-Rechnungen gelegt. Alle hier vorgestellten DFT-Rechnungen wurden von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN, DR. NORA LÜDTKE und PAUL GÄRTNER von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

2.2.2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

2,2'-Bipyridin (bpy) ist einer der meistverwendeten Liganden.^[116,117] Die Übergangsmetallkomplexe mit 2,2'-Bipyridin zeigen interessante photophysikalische Eigenschaften und stellen damit ein attraktives Forschungsgebiet dar.^[118] Die Synthese von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** erfolgt nach Schema 2.2.^[119]



Schema 2.2: Literaturbekannte Syntheseroute des Zn(II)-Komplexes **24** nach Referenz [119].

Hierfür wurde 2,2'-Bipyridin in Wasser bei Raumtemperatur gelöst und Zink(II)chlorid sowie Ammoniumhexafluorophosphat hinzugegeben. Es konnte sofort eine Niederschlagsbildung beobachtet werden. Nach Filtration und Waschen mit Wasser und Methanol wurde der farblose Feststoff unter Feinvakuum getrocknet.

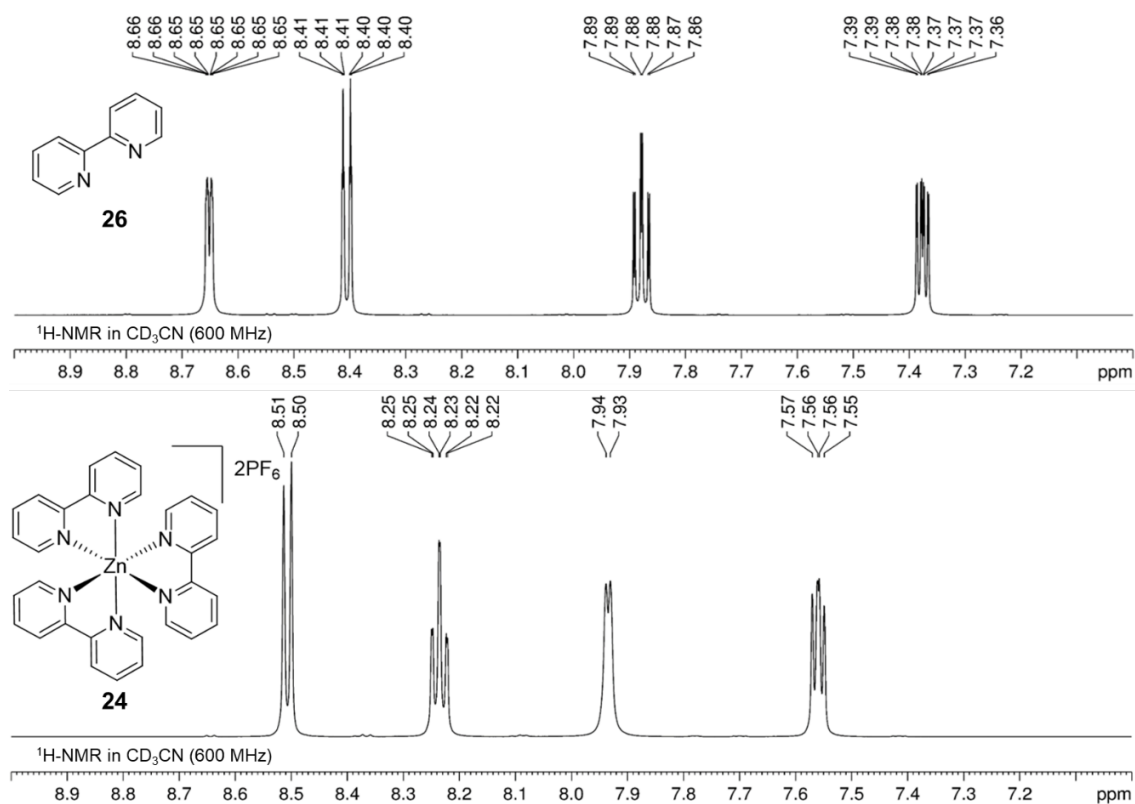


Abbildung 2.39: Ausschnitt des aromatischen Bereichs der ¹H-NMR-Spektren von 2,2'-Bipyridin **26** und $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** in CD₃CN.

In Abbildung 2.39 sind die NMR-Spektren des freien 2,2'-Bipyridins **26** und des Zn(II)-Komplexes **24** dargestellt. Das ^1H -NMR-Spektrum von **26** stimmt umfassend mit der Literatur überein.^[117] Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren in Abbildung 2.39 zeigt eine deutliche Verschiebung der Signale. Dies zeigt, dass die Komplexbildung erfolgreich ablief. Im ^{15}N -NMR-Spektrum von **24** tritt neben dem Signal für Acetonitril (245 ppm) nur ein weiteres Signal bei 257 ppm auf. Hieraus lässt sich ableiten, dass nur eine stickstoffhaltige Spezies in der Probe vorliegt. Da aufgrund des hohen Fluorgehalts der Probe keine Elementaranalyse durchgeführt werden konnte und auch die Massenspektrometrie zu keinem Ergebnis führte, wurde die Verbindung über ein Diffusionsexperiment (Acetonitril:Pentan) umkristallisiert, um Informationen über die Molekülstruktur im Festkörper zu erhalten. Aufgrund der minderen Kristallqualität von Verbindung **24** reicht die gemessene Molekülstruktur nicht für wissenschaftlich geeignete Diskussionen von Bindungswinkeln oder -längen. Es kann lediglich eine Aussage über die Konnektivität im Festkörper getroffen werden. Die in Abbildung 2.40 dargestellte Komplexstruktur im Festkörper bestätigt den Erhalt des gewünschten Komplexes **24**.

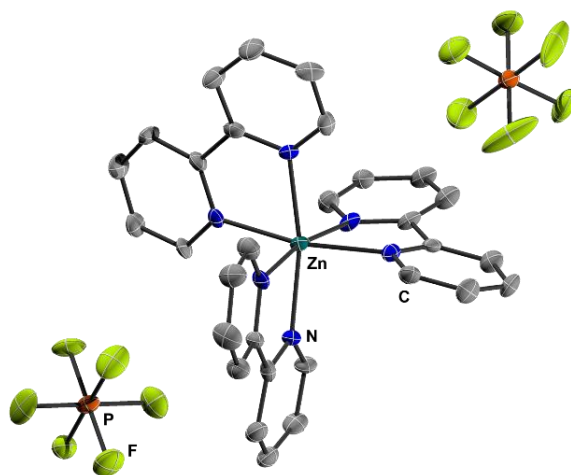
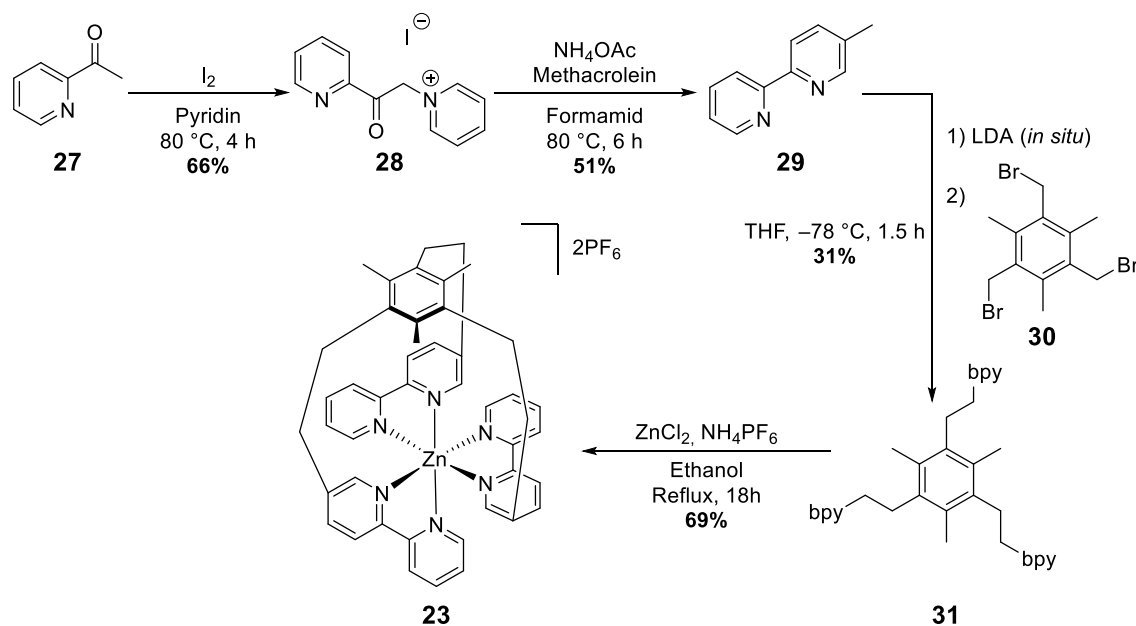


Abbildung 2.40: Struktur von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** im Festkörper. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Nun wird Synthese des Liganden **31** der Halbkäfigstruktur thematisiert (Schema 2.3). Diese basiert auf der Verknüpfung von drei 2,2'-Bipyridin-Einheiten durch eine aromatische Brücke. Die Verknüpfung von ein- oder zweizähligen Liganden über Brückengruppen zum Aufbau käfigartiger Strukturen hat sich bereits in den 1980er Jahren als geeigneter Ansatz etabliert, mit dem Ziel thermische und elektrochemische Stabilität von Metallkomplexen gegenüber Ligandendissoziation zu erhöhen.^[120,121] Die verknüpften Liganden werden durch den strukturellen Aufbau in räumlicher Nähe zueinander gehalten, sodass die Wahrscheinlichkeit der Koordination einer dissoziierten Einheit an das Metallzentrum erhöht wird. Das Ausmaß an struktureller Reorganisation wird dadurch eingeschränkt, sodass strahlungslose Deaktivierungsprozesse verringert^[122] und Quantenausbeuten erhöht werden.^[121] Da die Verknüpfung Einfluss auf thermodynamische und kinetische Eigenschaften nehmen kann, wurde dieses Vorgehen bereits für die Synthese photostabiler Komplexe^[123] und selektiver metallkoordinierender Reagenzien^[124] angewendet. Es sind außerdem einige Übergangsmetallkomplexe mit Tris(2,2'-bipyridin)-Liganden bekannt.^[125]

Basierend auf der hier untersuchten Verbindung $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** wurde 2007 ein Zn(II)-Komplex mit Halbkäfig-Struktur **23** von BERNHARD und Mitarbeitern publiziert.^[8] Die Konformation der drei Bipyridingruppen führt zu einer pseudo-oktaedrischen Koordination des Metallzentrums.



Schema 2.3: Syntheseroute des Zn(II)-Komplexes $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** nach Referenzen [8], [126] und [127].

Im ersten Schritt der Synthese wurde 2-Acetylpyridin **27** mit Iod und Pyridin unter Argonatmosphäre zum (2-Pyridacyl)pyridiniumiodid **28** umgesetzt. Dies erfolgte nach bekannter Vorschrift.^[126] Durch eine Umkristallisation in Ethanol mit Aktivkohle wurde das gewünschte Zwischenprodukt aufgereinigt. Diese Synthese erfolgte mit einer Ausbeute von 66% (Literatur: 69%^[126]). Verbindung **28** reagierte in einer KRÖHNKE-Pyridin-Synthese^[128] mit Methacrolein und Ammoniumacetat in Formamid zum 4-Methyl-2,2'-Bipyridin **29**.^[126] Bei diesem Syntheseschritt traten zu Beginn Schwierigkeiten auf, da die Reaktion aufgrund des hohen Wassergehalts des Ammoniumacetats nicht ablaufen konnte. Es konnte erst das gewünschte Zwischenprodukt **29** isoliert werden, als frisches Ammoniumacetat verwendet wurde. Mit einer Ausbeute von 51% liegt eine eindeutige Übereinstimmung mit der Literatur vor (51%).^[127] Um mögliche Spuren von Wasser zu entfernen, wurde Verbindung **29** in trockenem Toluol über Molsieb gelöst, über Nacht gelagert und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im dritten Schritt erfolgte die Verknüpfung der Bipyridinfragmente über eine Hexamethylphenylgruppe zu dem gewünschten mehrzähligen Liganden **31**, indem die Methylgruppe des Bipyridins durch Lithiumdiisopropylamid (LDA) deprotoniert und mit 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol **30** umgesetzt wurde. Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[8] Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte Signale von Verunreinigungen, die dem Zwischenprodukt **29** zugeordnet wurden. Da das methylierte Bipyridin in polaren Lösungsmitteln eine höhere Löslichkeit aufwies als Verbindung **31**, wurde der Feststoff mit Methanol gewaschen. Da durch diesen Schritt das Zwischenprodukt **29** nicht vollständig entfernt werden konnte, wurde der Feststoff in Toluol gelöst und anschließend in *n*-Hexan getropft. Der Ligand **31** wurde aufgrund seiner geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln mit *n*-Hexan

aus Toluol gefällt. Verbindung **31** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 31% erhalten. Ein Vergleich mit Literatur (Ausbeute 89%^[8]) zeigt einen drastischen Unterschied der Ausbeuten. Dies kann auf die zusätzlichen Reinigungsschritte zurückgeführt werden. Im letzten Schritt der Synthese erfolgte die Komplexierung zum Zn(II)-Halbkäfig. Hierfür wurde der Ligand **31** in Ethanol unter Rückfluss gelöst und Zink(II)chlorid sowie Ammoniumhexafluorophosphat hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 Stunden bis zum Rückfluss erhitzt. Nachdem ein Teil des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entfernt wurde, fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum bei 75 °C getrocknet wurde. Das gewünschte Produkt $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **31** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 69% erhalten. Da das ^1H -NMR-Spektrum keinerlei Spuren von Unreinheiten aufwies, war die in der Literatur durchgeführte Umkristallisation nicht notwendig. Dies kann ebenfalls als Grund für die im Vergleich zur Literatur (Ausbeute 58%^[8]) höhere Ausbeute angeführt werden. Die Reinheit der Verbindung wurde durch NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse bestätigt. Abbildung 2.41 zeigt das ^1H -Spektrum von **23** in CD_3CN .

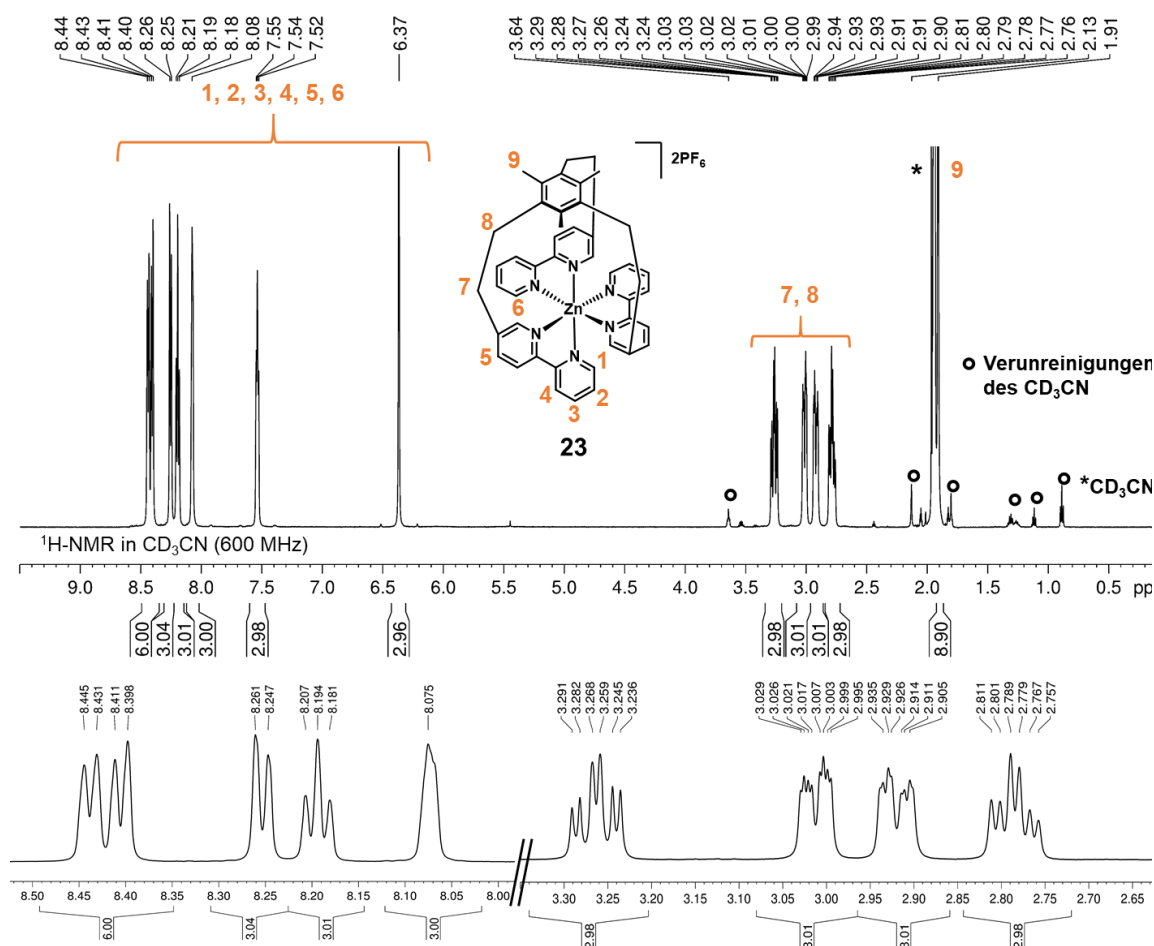


Abbildung 2.41: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** in CD_3CN .

Im Hochfeld kann das Signal bei 1.91 ppm mit einem Integral von neun Protonen den Methylgruppen der aromatischen Brücke (C^9H_3) zugeordnet werden. Im Bereich zwischen 2.7–3.3 ppm treten vier Multipletts mit einem Integral von jeweils drei Protonen auf, die der Ethylbrücke zugewiesen werden

($C^{7,8}H_2$). Die sechs Signale im Bereich von 6.3 ppm bis 8.5 ppm können den Protonen der Bipyridin-Einheiten zugewiesen werden ($C^{1-6}H$). Die molekulare Struktur im Festkörper konnte über Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Aufgrund der minderen Kristallqualität können nur Aussagen über die Konnektivität im Festkörper, nicht aber über Bindungswinkel und -längen getroffen werden. Abbildung 2.42 bestätigt die gewünschte Struktur der Verbindung **23**.

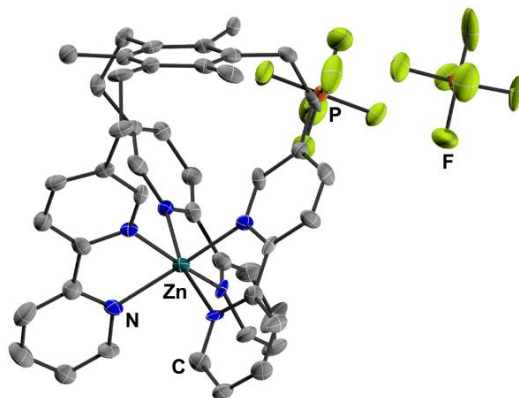


Abbildung 2.42: Struktur von $[Zn(N_6C_{45}H_{42})](PF_6)_2$ **23** im Festkörper. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

2.2.3 PHOTOLUMINESZENZSTUDIE

In der Literatur wurde bereits eine photophysikalische Studie der Verbindungen $[Zn(bpy)_3](PF_6)_2$ **24** und $[Zn(N_6C_{45}H_{42})](PF_6)_2$ **23** durchgeführt und deren Eigenschaften miteinander verglichen. Die Studie beinhaltete Messungen der Absorption, Emission sowie Lebenszeiten und Quantenausbeuten in Acetonitril. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.^[8] Durch die Verknüpfung der drei Bipyridin-Einheiten konnte eine drastische Änderung der Emissionseigenschaften beobachtet werden, wie beispielsweise ein Anstieg der Lebenszeit von 10 ns (**24**) auf 89 ns (**23**). Aufgrund der erhaltenen Lebenszeit wurde die Emission des Zn(II)-Halbkäfigs als Phosphoreszenz identifiziert. Da eine intrinsische Lebenszeit von 1.3 μ s jedoch äußerst kurz für Phosphoreszenz ist, wäre ein hohes Maß an SOC notwendig. Dies ist jedoch für den hier betrachteten Halbkäfig **23** unwahrscheinlich. Aus diesem Grund thematisiert dieses Kapitel die Wiederholung und Erweiterung der Photolumineszenzstudie zu $[Zn(bpy)_3](PF_6)_2$ **24** und $[Zn(N_6C_{45}H_{42})](PF_6)_2$ **23**. Durch einen vertiefenden Einblick in das photophysikalische Verhalten der beiden Zn(II)-Komplexe und einen anschließenden Vergleich soll der zugrundeliegende Emissionsmechanismus aufgeklärt werden. Hierfür wurden die Absorption in Lösung, die Emission, Lebenszeiten und Quantenausbeuten in Lösung und im Festkörper untersucht sowie das Temperaturverhalten der Verbindungen beleuchtet. Auch dieses Projekt beruht auf einer engen Kooperation mit dem Arbeitskreis der Theoretischen Chemie und Computerchemie von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Im Folgenden werden erst die Ergebnisse von $[Zn(bpy)_3](PF_6)_2$ **24** vorgestellt, anschließend der Fokus auf die Halbkäfigstruktur **23** gelegt und ein Vergleich zwischen den beiden Verbindungen gezogen.

Photophysikalische Untersuchungen von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**24**)

Absorptionseigenschaften

In diesem Kapitel stehen die Absorptionseigenschaften von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** im Vordergrund. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in Acetonitril durchgeführt. Zu Beginn werden noch einmal die Literaturdaten wiederholt. Danach erfolgen die Vorstellung der experimentellen Ergebnisse und ein Vergleich mit der Literatur. Abschließend werden die Ergebnisse der DFT-Rechnungen präsentiert.

In der Literatur wurden alle Messung bei Raumtemperatur in Acetonitril mit einer Konzentration von $25 \mu\text{M}$ durchgeführt. Das Absorptionsspektrum von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** zeigt zwei Banden (Abbildung 2.38): die erste Bande im Bereich von 220–260 nm und die zweite zwischen 270–320 nm mit einer leichten Feinstruktur. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 295 nm. Da nur eine Lösung vermessen wurde, lässt sich keine exakte Aussage über dem Extinktionskoeffizienten treffen. Nun sollen die experimentellen Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Absorptionsstudie vorgestellt werden (Abbildung 2.43).

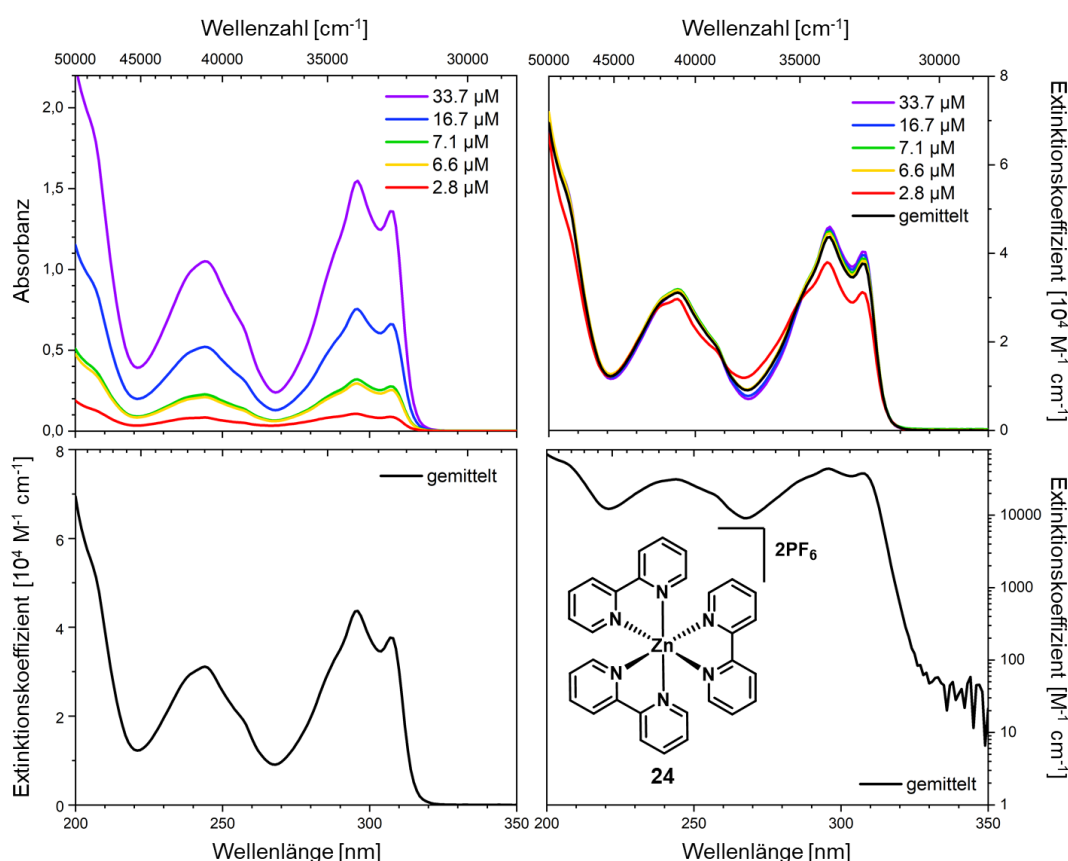


Abbildung 2.43: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** in Acetonitril (oben links); Extinktionskoeffizienten der einzelnen Verdünnungen (oben rechts); Gemittelter Extinktionskoeffizient (unten links); Logarithmische Auftragung des Extinktionskoeffizienten (unten rechts).

In Abbildung 2.43 (oben links) sind die konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren dargestellt. Es treten zwei Banden im Bereich von 220–260 nm mit einem Maximum bei ca. 240 nm und von

270–320 nm mit einer Feinstruktur und einem Maximum bei ca. 290 nm auf. Abbildung 2.43 (oben rechts) zeigt den Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Konzentrationen und der aus allen Messungen gemittelte Extinktionskoeffizient (schwarze Kurve). Beide Banden zeigen einen Extinktionskoeffizienten im Bereich von $30.000\text{--}45.000\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Somit handelt es sich um erlaubte Übergänge. Es wird deutlich, dass die Konzentration keinen Einfluss auf Extinktionskoeffizienten nimmt und somit innerhalb dieser Messreihe die gleiche Spezies vorliegt. Der Extinktionskoeffizient lässt bei allen Banden auf ligandenzentrierte Übergänge am Bipyridin schließen. Auch im niederenergetischen Bereich gibt es keinen Anhaltspunkt für einen verbotenen. Aufgrund der Redox-Stabilität von Zink(II) wird kein verbotener $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang erwartet (Abbildung 2.43, unten rechts). Insgesamt liegt eine umfassende Übereinstimmung zwischen den hier präsentierten Ergebnissen und Daten in Literatur vor.

Emissionseigenschaften in Lösung

Nun werden die Emissionseigenschaften von Verbindung **24** in Acetonitril bei Raumtemperatur behandelt werden. Zu Beginn werden die Literaturdaten zusammengefasst. Für das Emissionsspektrum, die Lebenszeit und Quantenausbeute wurde eine Lösung in Acetonitril mit einer Konzentration von $25\text{ }\mu\text{M}$ vermessen. Die feinstrukturierte Emissionsbande besitzt ein Maximum bei 326 nm und eine Schulter bei ca. 315 nm sowie bei 340 nm . Die Lebenszeit beträgt $<10\text{ ns}$ und die Quantenausbeute 0.571 . Daraus ergibt sich eine intrinsische Lebenszeit von $<18\text{ ns}$ und eine strahlende Ratenkonstante von $<5.71 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$. Die Emission zeigt aufgrund der Lebenszeit und der Resistenz gegenüber Sauerstoff Charakteristika von Fluoreszenz.

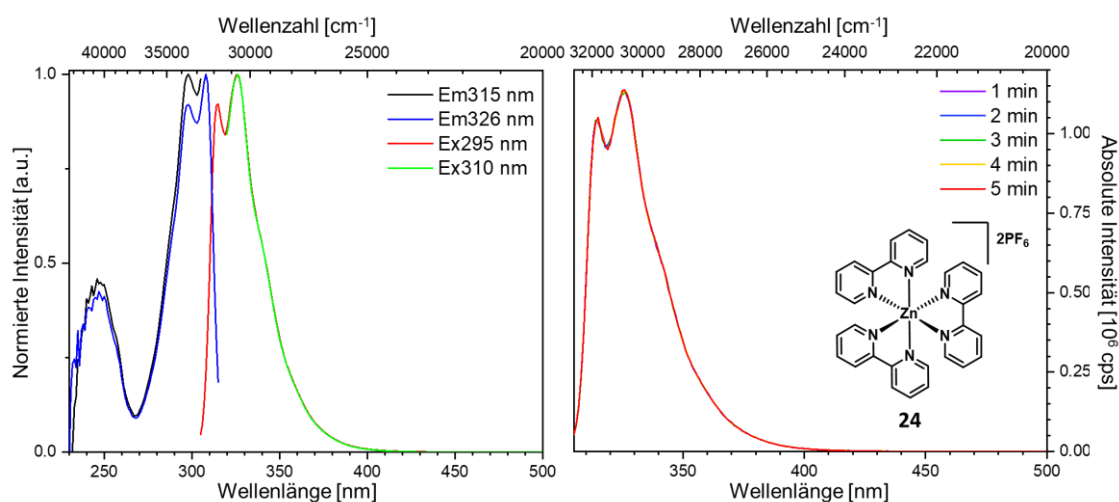


Abbildung 2.44: Anregungs- und Emissionsspektren von Verbindung **24** in Acetonitril ($7\text{ }\mu\text{M}$, links); Stabilitätsuntersuchung in Lösung durch Aufnahme multipler Emissionsspektren in einem Abstand von einer Minute ($7\text{ }\mu\text{M}$, rechts).

In Abbildung 2.44 sind die Ergebnisse dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden. Es wurde eine Lösung in Acetonitril mit einer Konzentration von $7\text{ }\mu\text{M}$ vermessen. Das Anregungsspektrum weist ein Maximum bei 295 nm auf. Der Emissionsbereich erstreckt sich von 300 nm bis 400 nm mit einem absoluten Maximum bei 326 nm und einem lokalen Maximum bei

315 nm (Abbildung 2.44, links). Die Emission wurde bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen (295 nm und 310 nm). Es wird ersichtlich, dass die Wahl der Anregungswellenlänge keinen Einfluss auf die Emission nimmt. Um die Stabilität in Lösung zu untersuchen, wurden mehrere Emissionsspektren im Abstand von einer Minute aufgenommen, die keine Unterschiede in Bandenform oder Intensität aufweisen (Abbildung 2.44, rechts). Damit konnte die Stabilität der Verbindung **24** in Lösung sichergestellt werden. Die geringe STOKES-Verschiebung ist ein Indiz für eine geringe strukturelle Reorganisation bei der Anregung, sodass die Emission einem ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Übergang am Bipyridin zugeordnet wird. Um ein vollständiges Bild zu generieren, wurden die Emissions- und Anregungsspektren zusätzlich von einer Lösung mit einer Konzentration von 25 μM aufgenommen. Da die Konzentration keinen Einfluss auf den Extinktionskoeffizienten nimmt (Abbildung 2.43, oben rechts), sollte dies jedoch zu keiner Änderung der Eigenschaften führen. Die Ergebnisse sind in den nächsten beiden Spektren gezeigt (Abbildung 2.45).

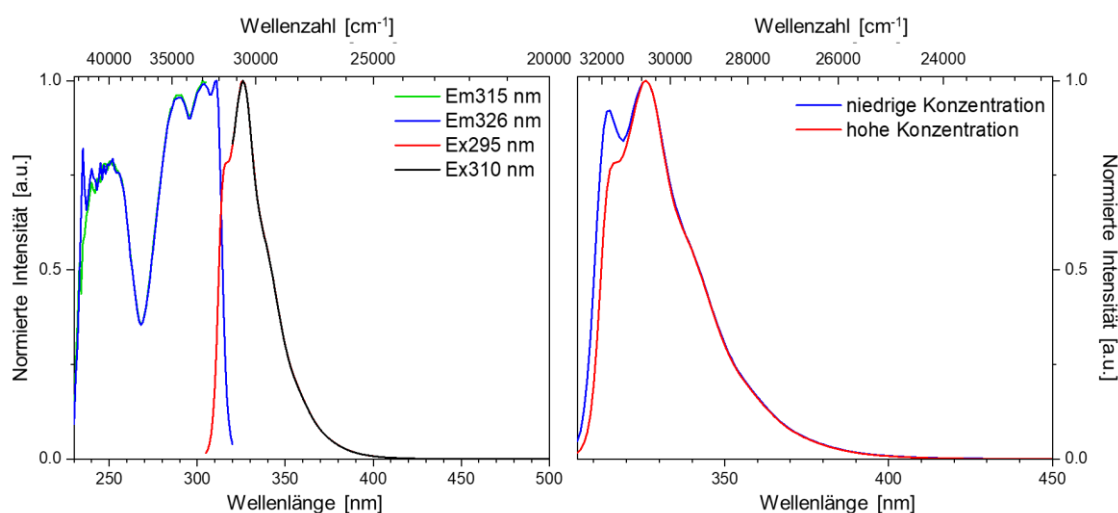


Abbildung 2.45: Anregungs- und Emissionsspektren von Verbindung **24** in Acetonitril (25 μM , links); Vergleich der normierten Emissionsspektren der niedrigen Konzentration (7 μM , blau) und der hohen Konzentration (25 μM , rot) in Acetonitril (rechts).

Es wird ein Anregungsmaximum bei 295 nm und 305 nm und eine Emissionsbande von 300 nm bis 400 nm mit einem Maximum bei 326 nm beobachtet. Ein weiteres lokales Maximum befindet sich bei 315 nm. Auch hier wurden zwei unterschiedliche Anregungswellenlängen verwendet (295 nm und 310 nm), die jedoch keinerlei Einfluss auf das Emissionsspektrum nehmen. Die Stabilität wurde durch multiple Messungen ebenfalls sichergestellt (Abbildung 5.4 links, Anhang). In Abbildung 2.45 (rechts) sind die Emissionsspektren der niedrigen Konzentration (7 μM) und der hohen Konzentration (25 μM) gezeigt. Es wird ersichtlich, dass die Konzentration einen Einfluss auf die Bandenform beziehungsweise die Intensitätsverhältnisse, nicht aber auf das Emissionsmaximum nimmt. Dies kann durch eine Reabsorption erklärt werden. Durch die Überlagerung des Anregungs- und Emissionsspektrums wird emittiertes Licht im hochenergetischen Bereich des Emissionsspektrums von nicht-angeregten Molekülen absorbiert.^[18] Diese emittieren dann niederenergetisches Licht im Bereich des Emissionsmaximums. Dadurch kommt es zu einer

Änderung der Intensitätsverhältnisse. Bei einer geringen Konzentration sind nicht genug Moleküle in unmittelbarer Nähe vorhanden, sodass dieses Verhalten nicht beobachtet wird. Insgesamt gleichen sich die Spektren jedoch im Emissionsbereich und der STOKES-Verschiebung, sodass die Konzentration keinen Einfluss auf die Natur des angeregten Zustands nimmt. Je nach Konzentration zeigen sich jedoch Unterschiede in der Quantenausbeute: Für die 7 μM -Lösung ergibt sich ein Wert zwischen 14–19% und für die 25 μM -Lösung eine Quantenausbeute von 40–65%. Die Bereiche der Quantenausbeute ergeben sich durch die unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Ein Grund für die große Differenz der Quantenausbeuten zwischen den beiden vermessenen Lösungen könnte ebenfalls in der Überlagerung der Anregung und Emission liegen. Bei einer hohen Konzentration könnte aufgrund des geringeren Abstands der einzelnen Moleküle und der Überlagerung des Anregungs- und Emissionsspektrums ein FÖRSTER-Resonanzenergietransfer^[129] stattfinden. Hierbei wird die Energie des angeregten Moleküls (Donor) strahlungslos über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf ein nicht-angeregtes Molekül (Akzeptor) übertragen.^[22] Der FÖRSTER-Resonanzenergietransfer stellt damit einen strahlungslosen Desaktivierungsprozess dar, erhöht aber, anders als andere strahlungslose Desaktivierungsprozesse, wie z.B. molekulare Vibrationen oder Schwingungen, die Wahrscheinlichkeit für die Emission aus dem Akzeptormolekül und damit die Quantenausbeute. Da für diese Überlegung keine Beweise vorliegen, gilt dies nur als Vermutung für die unterschiedlichen Werte der Quantenausbeute.

Nun sollen die Messungen der Lebenszeiten behandelt werden. Aufgrund der geringen Lebenszeit, die sich im Bereich der Pulsbreite des Lasers bewegt, nimmt das Lampensignal Einfluss auf Form der Lebenszeitmessung. Somit kann keine klare Abgrenzung zwischen Zerfall der Verbindung und Lampensignal gezogen werden (Abbildung 5.4 rechts, Anhang). Das Maximum des Lampensignals im IRF (engl. *instrument response function*) stimmt jedoch nicht mit dem Maximum des Zerfalls überein, sodass die Auswertung des zeitlichen Intensitätszerfalls nicht über einen *reconvolution fit* unter Einbeziehung des Lampensignals ausgewertet werden kann. Daher wurde die Auswertung des Zerfalls ohne das Lampensignal über einen *tailfit* durchgeführt. Hierbei wird nur der gemessene Zerfall ohne das Lampensignal berücksichtigt. Da in dem für den Fit relevanten Bereich der Einfluss des Lampensignals kaum ins Gewicht fällt, ist diese Analyse zulässig. Für die 7 μM -Lösung ergibt sich ein biexponentieller Fit, während für die 25 μM -Lösung je nach Fitbereich ein biexponentieller oder ein triexponentieller Zerfall mit negativer Amplitude auftritt. Eine negative Amplitude wird durch eine *rise time* verursacht. Eine *rise time* tritt auf, wenn während der Messung der angeregte Zustand weiter populierte wird. Somit laufen die Population und die Emission des angeregten Zustands auf einer Zeitskala ab. Das Auftreten einer *rise time* kann ebenfalls durch die Reabsorption erklärt werden: Während ein Teil der angeregten Moleküle bereits emittiert, werden nicht-angeregte Moleküle aufgrund des emittierten Lichts angeregt. Bei einer negativen Amplitude kann jedoch keine Aussage über eine gemittelte Lebenszeit getroffen werden. Insgesamt liegen sowohl bei der niedrigen als auch bei der hohen Konzentration die verschiedenen Komponenten alle im unteren Nanosekundenbereich. Bei den biexponentiellen Zerfällen ergeben sich amplitudengewichtete

Lebenszeiten von 0.87 ns (7 μM) und 1.35 ns (μM). Zusammen mit den Quantenausbeuten ergeben sich intrinsische Lebenszeiten im Bereich von 4.83 ns–6.13 ns. Diese geringen Werte sprechen für Fluoreszenz aus einem ligandenzentrierten Übergang am Bipyridin als Emissionsmechanismus. Alle Werte sind in Tabelle 2.12 zusammengefasst.

Tabelle 2.12: Photophysikalische Daten von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24**.

	Φ	τ [ns]	$\langle\tau\rangle_{\text{amp}}$ [ns]	χ^2	k_r [10^8 s^{-1}]	τ_{int} [ns]
7 μM	19% ^a	0.57(0.71),	0.87	1.0275	1.63–2.07 ^c	4.83–
	14% ^b	1.6243(0.29)				6.13 ^c
25 μM	65% ^a	1.226(0.83),	1.35	1.1116	3.02–4.82 ^c	2.08–
	41% ^b	1.941(0.17)				3.32 ^c

^a Anregung bei 295 nm; ^b Anregung bei 308 nm; ^c Die Werte ergeben sich durch die beiden Quantenausbeuten; χ^2 : Güte des mathematischen Fits.

Nun sollen die hier präsentierten Daten mit der Literatur verglichen werden. Bei Betrachtung der Emissionseigenschaften der gering konzentrierten Lösung zeigen sich Unterschiede zur Literatur: Die Emissionsmaxima liegen zwar beide im Bereich von 326 nm, allerdings ist hier die Feinstruktur deutlich prägnanter als in der Literatur. Der Intensitätsunterschied zwischen den beiden Peaks bei 315 nm und 326 nm ist deutlich geringer als in der Literatur und im Gegensatz dazu ist im hier gezeigten Spektrum die Schulter bei knapp 340 nm nur sehr schwach sichtbar, während sie in der Literatur deutlich prägnanter ist. Das Spektrum der höheren Konzentration ist bezüglich der Feinstruktur ähnlicher zur Literatur. Da in der Literatur nur eine 25 μM -Lösung vermessen wurde, erfolgt ein Vergleich der Quantenausbeuten auch nur für diese Konzentration. Die hier erhaltenen Werte im Bereich von 41–65% liegen in einem ähnlichen Bereich zur Literatur (57.1%^[8]). Die Lebenszeit wurde in der Literatur nur als <10 ns angegeben.^[8] Es fehlt somit die Angabe, ob es sich um einen mono- oder multiexponentiellen Zerfall handelt. Aus diesem Grund kann kein genauer Vergleich gezogen werden, allerdings liegen die hier gemessenen Lebenszeiten ebenfalls im unteren Nanosekundenbereich und unterstützen damit die Einordnung der Emission der Verbindung **24** als Fluoreszenz. Insgesamt stimmen die experimentellen Resultate gut mit den Daten der Literatur überein. Es können ähnliche Emissionseigenschaften und Lebenszeiten reproduziert werden, sodass die Emission als Fluoreszenz identifiziert wird.

Emissionseigenschaften im Festkörper

Nun sollen die Emissionseigenschaften im Festkörper bei Raumtemperatur diskutiert werden. Alle Proben wurden unter Schutzgas pulverisiert und präpariert. Da es keine Daten in der Literatur gibt, kann kein Vergleich gezogen werden.

Abbildung 2.46 (links) zeigt das Anregungs- und Emissionsspektrum im Pulver. Es können ein Anregungsmaximum von 315 nm und ein Emissionsmaximum bei 332 nm beobachtet werden. Der Emissionsbereich erstreckt sich von 300 nm bis ca. 500 nm. Die Probe wurde mit zwei

unterschiedlichen Wellenlängen angeregt, die zu einer geringen bathochromen Verschiebung bei niederenergetischer Anregung führen.

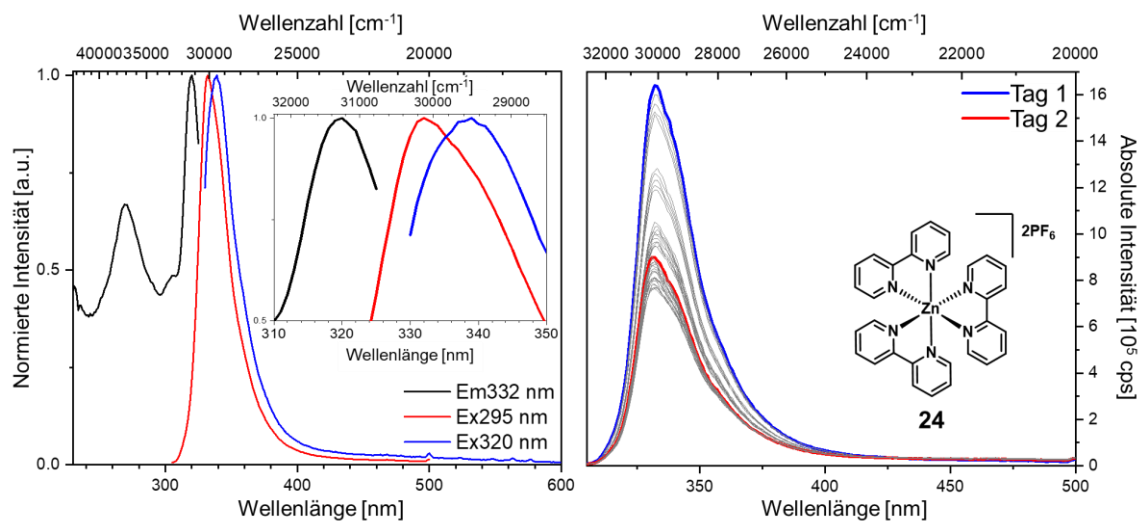


Abbildung 2.46: Anregungs- und Emissionsspektren im Festkörper (Pulver) von Verbindung **24** (links); Stabilitätsuntersuchung im Festkörper durch Aufnahme multipler Emissionsspektren in einem Abstand von einer Minute und an zwei aufeinanderfolgenden Tagen (rechts).

In Abbildung 2.46 (rechts) sind die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung der Probe dargestellt. Hierbei wurden Emissionsspektren an zwei aufeinanderfolgenden Tagen aufgenommen. Die ersten fünf Messungen wurden in einem Abstand von einer Minute gemessen, anschließend folgte eine Pause von einer Stunde und weitere fünf Messungen. Dies wurde am ersten Tag dreimal durchlaufen. Abschließend wurde diese Untersuchung am nächsten Tag wiederholt. Es zeigt sich, dass unter Bestrahlung die Intensität abnimmt. Eine Ursache könnte in der Anregungswellenlänge liegen. Die Probe wird mit Licht der Wellenlänge von 295 nm angeregt. Dies liegt im energetischen Bereich der C-H-Bindung, sodass durch die hochenergetische Bestrahlung ein Bindungsbruch induziert werden könnte.^[21]

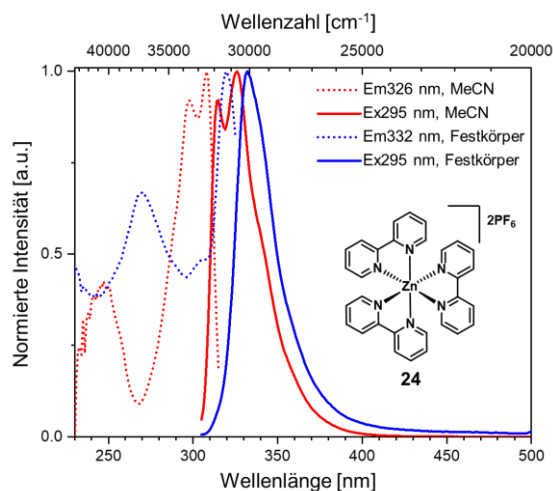


Abbildung 2.47: Anregungsspektren (gepunktete Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) von Verbindung **24** in Acetonitril (rot) und im Pulver (blau) bei Raumtemperatur.

In Abbildung 2.47 sind die Anregungs- und Emissionsspektren von Verbindung **24** in Lösung und im Festkörper dargestellt. Ein Vergleich der Emissionsspektren zeigt eine geringe bathochrome Verschiebung der Emission im Pulver. Dies könnte durch eine leichte Stabilisierung des angeregten Zustands im Pulver verursacht werden. Da keine Änderung des Beginns der Emissionsbande verzeichnet wird, erfolgt die Emission aus dem gleichen Zustand. Nun soll die Lebenszeit im Festkörper besprochen werden. Je nach Größe des ausgewählten Zeitbereichs für den mathematischen Fit des gemessenen Zerfalls kann entweder ein biexponentieller oder triexponentieller Fit erhalten werden. Bei Letzterem tritt außerdem eine negative Amplitude auf. Ein Vergleich der Lebenszeitmessung mit der IRF verdeutlicht, dass auch hier die beiden Maxima nicht miteinander übereinstimmen und damit ein *reconvolution fit* nicht möglich ist. Analog zu den Messungen in Lösung kann die Ursache für die *rise time* in der Reabsorption liegen. Beide mathematischen Fits führen zu Lebenszeitkomponenten im Bereich von 0.4–2 ns. Für den biexponentiellen Zerfall wird eine amplitudengewichtete Lebenszeit von 1.14 ns erhalten. Zusammen mit einer Quantenausbeute von 0.18, ergibt sich eine strahlende Ratenkonstante von $1.58 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und eine intrinsische Lebenszeit von 6.33 ns. Da die Stabilitätsuntersuchungen eine Degradation im Festkörper ergaben, könnte der tatsächliche Wert der Quantenausbeute höher liegen. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst. Aufgrund der intrinsischen Lebenszeit kann die Emission als Fluoreszenz identifiziert werden.

Tabelle 2.13: Photophysikalische Daten von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** im Pulver.

	Φ	τ [ns]	$\langle \tau \rangle_{\text{amp}}$ [ns]	χ^2	k_r [10^8 s^{-1}]	τ_{int} [ns]
triexponentiell	0.18 (Ex@270 nm),	0.393(-822), 0.705(1324),	–	1.1454	–	–
	0.18 (Ex@290 nm),	1.768(260)				
biexponentiell	0.12 (Ex@300 nm)	0.740(0.56), 1.642(0.44)	1.140	1.1191	1.58^a	6.33

^aFür die Berechnung der strahlenden Ratenkonstante wurde die Quantenausbeute von 0.18 verwendet.

Temperaturabhängige Emissionseigenschaften im Festkörper

In diesem Kapitel werden die temperaturabhängigen Messungen von **24** vorgestellt und diskutiert. Die Verbindung wurde im Pulver bei 7 K, 77 K, 137 K, 197 K und 257 K vermessen. Für die Messung bei 197 K wurde ein anderer Cryostat verwendet, sodass diese Messung bei dem Vergleich der absoluten Emissionsspektren aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen nicht berücksichtigt werden kann. Bei einem Vergleich der normierten Spektren und der Lebenszeiten können jedoch alle Messungen involviert werden. Da auch hier keine Literaturdaten vorhanden sind, kann kein Vergleich gezogen werden. Abbildung 2.48 (links) zeigt die Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen. Die beobachtete Emissionsbande erstreckt sich von 300–450 nm.

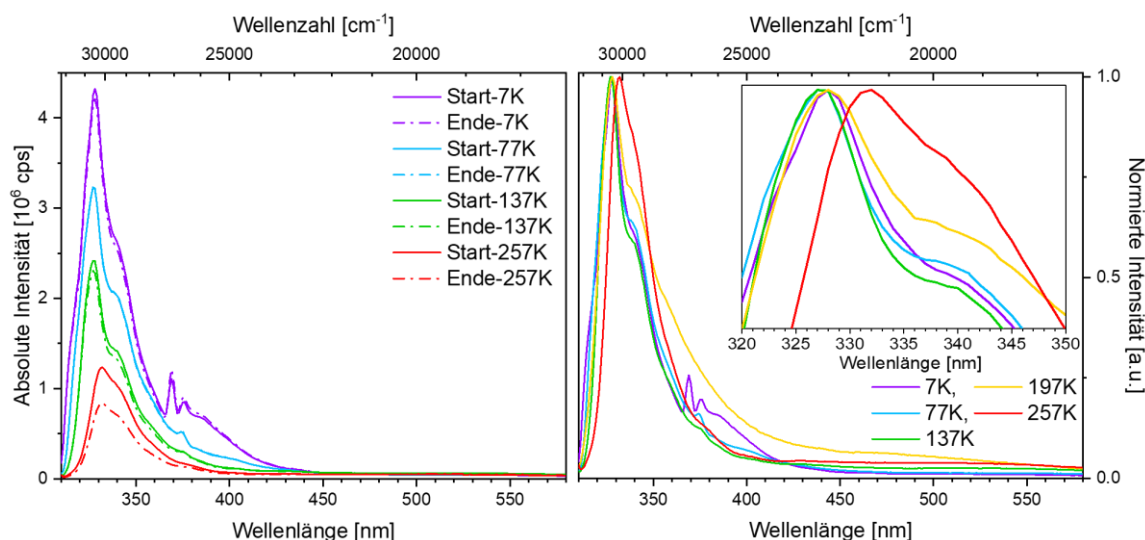


Abbildung 2.48: Absolute Emissionsspektren (links) und normierte Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (rechts) von **24** sowie ein Ausschnitt des Bereichs zwischen 320–350 nm.

Bei 7 K weist die Emissionsbande ein Maximum bei ca. 330 nm und eine Schulter bei ca. 340 nm auf. Zudem kann eine Bande im Bereich von 360 nm–430 nm mit einer Feinstruktur und einer deutlich geringeren Intensität detektiert werden. Bei einer Temperaturerhöhung auf 77 K ist die niederenergetische Bande nur noch als kleine Schulter sichtbar. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur vollständigen Auslöschung. Bei 257 K verschiebt sich das Emissionsmaximum leicht bathochrom auf ca. 335 nm. Bei jeder Temperatur wurde ein Spektrum zu Beginn und eines nach allen weiteren Messungen aufgenommen, um die Stabilität der Verbindung zu überprüfen. Bei 137 K treten erste Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Messungen auf, die bei 257 K ausgeprägter sind. In diesem Temperaturbereich verursacht die Anregung eine Degradation der Probe. In Abbildung 2.48 (rechts) sind die normierten Emissionsspektren aller Temperaturen dargestellt. Es wird eine leichte Verschiebung des Emissionsmaximums mit zunehmender Temperatur deutlich. Das Spektrum bei 197 K zeigt eine höhere Intensität im niederenergetischen Bereich als die anderen Messungen. Dies kann auf die Verwendung der unterschiedlichen Messbedingungen zurückgeführt werden. Durch die Verwendung eines anderen Kryostaten und einer anderen Probe ist die Intensität unter gleichen Messbedingungen, wie Spaltbreiten etc. bei den anderen Temperaturen, deutlich geringer, sodass keine Feinstruktur aufgelöst wurde. Durch die Normierung wird der energetisch niedrige Bereich unverhältnismäßig erhöht.

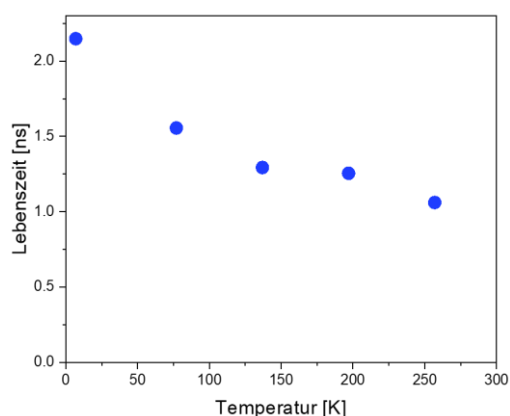
Nun stehen die Lebenszeiten und Quantenausbeuten im Vordergrund. Diese sind zusammen mit den strahlenden Ratenkonstanten und intrinsischen Lebenszeiten in Tabelle 2.14 zusammengefasst. Bei den Lebenszeitmessungen lässt sich das gleiche Problem feststellen, dass das Maximum der IRF und der Messung nicht übereinstimmen. Bei 77 K können je nach Zeitfenster des mathematischen Fits zwei unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden, die einen biexponentiellen und einen triexponentiellen Zerfall umfassen. Letzterer beinhaltet zudem eine negative Amplitude. Bei allen anderen Temperaturen kann der zeitabhängige Intensitätszerfall nur durch einen biexponentiellen Zerfall beschrieben werden.

Tabelle 2.14: Photophysikalische Daten von Verbindung **24** im Pulver bei verschiedenen Temperaturen.

T [K]	Φ	τ [ns]	$\langle \tau \rangle_{\text{amp}}$ [ns]	χ^2	k_r [10^8 s^{-1}]	τ_{int} [ns]
7	–	1.57(0.78), 4.10(0.22)	2.12	1.1231	–	–
77	0.30 (Ex@270 nm) 0.32 (Ex@290 nm) 0.23 (Ex@300 nm)	1.22(0.87), 3.80(0.13) ^a	1.56	1.1372	1.47 ^b	6.78
137	–	1.06(0.89), 3.25(0.11)	1.29	1.1279	–	–
197	–	0.96(0.73), 2.12(0.27)	1.26	1.0724	–	–
257	–	0.77(0.78), 2.10(0.22)	1.06	1.2201	–	–

^a Da mit dem triexponentiellen Zerfall keine gemittelte Lebenszeit bestimmt werden kann, wird nur der biexponentielle Zerfall berücksichtigt. ^b Die strahlende Ratenkonstante wurde mit der Quantenausbeute von 0.23 (Ex@300 nm) erhalten.

Da sich alle Lebenszeiten im unteren Nanosekundenbereich bewegen, handelt es sich bei der beobachteten Emission um prompte Fluoreszenz. Der geringe Einfluss der Temperatur auf die Lebenszeit (Abbildung 2.49) lässt auf eine geringe Änderung der strahlungslosen Desaktivierung schließen. Zusammen mit der Quantenausbeute von 0.23 ergibt sich für 77 K eine intrinsische Lebenszeit von 6.78 ns ($k_r = 1.47 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$). Dies untermauert die Charakterisierung der Emission als Fluoreszenz.


Abbildung 2.49: Temperaturabhängige Entwicklung der Lebenszeit von Verbindung **24** im Festkörper.

Die beobachteten STOKES-Verschiebungen, Lebenszeiten und Bandenformen sprechen alle für eine Fluoreszenz aus einem LC-Zustand am Bipyridin als Emissionsmechanismus von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24**. Wenn die hochenergetische Emissionsbande als Fluoreszenz identifiziert wird, so könnte die schwache, niederenergetische Bande mit einer Feinstruktur bei 7 K durch die Phosphoreszenz eines ligandenzentrierten $^3\pi\pi^*$ -Übergangs am Bipyridin verursacht werden. Aufgrund der geringen Intensität dieser Bande, konnte jedoch keine Lebenszeit aufgenommen

werden. Daher lässt sich keine endgültige Aussage über die Natur der Emission treffen.

Die hier präsentierten Daten der Absorption zeigen, dass es sich bei den Banden um erlaubte Übergänge handelt. Anhand des Extinktionskoeffizienten können alle Banden ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Übergängen am Bipyridin zugeordnet werden. Die Studie der Emissionseigenschaften in Lösung zeigt eine geringe STOKES-Verschiebung, sodass von einem ligandenzentrierten Übergang am

Bipyridin ausgegangen wird. Zusammen mit einer intrinsischen Lebenszeit im Nanosekundenbereich wird die Emission als Fluoreszenz identifiziert. Die Messungen im Festkörper bei Raumtemperatur unterstützen diese Zuordnung: Da sich der Beginn der Bande nicht verändert, findet die Emission aus dem gleichen Zustand statt. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen neben einer hochenergetischen Bande bei 330 nm mit einer intrinsischen Lebenszeit im Nanosekundenbereich eine niederenergetische, schwache Bande mit einer Feinstruktur. Aufgrund der Lebenszeitmessungen wird davon ausgegangen, dass es sich bei der hochenergetischen Bande um Fluoreszenz aus einem ligandenzentrierten Übergang am Bipyridin handelt. Die niederenergetische Bande könnte in diesem Fall der Phosphoreszenz aus einem $^3\pi\pi^*$ -Zustand entsprechen.

Tabelle 2.15: Literaturdaten^[8] und hier präsentierte Quantenausbeuten, Lebenszeiten, strahlende Ratenkonstanten und intrinsische Lebenszeiten von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24**.

	Φ	τ [ns]	k_r [10^8 s^{-1}]	τ_{int} [ns]
Lit. ^[8]	0.571	<10	<0.571	<18
Lösung	0.18	0.87	2.07	4.83
Festkörper	0.18	1.139	1.58	6.33
77 K	0.23	1.56	1.47	6.78

In Tabelle 2.15 sind die Lebenszeiten, Quantenausbeuten, strahlende Ratenkonstanten und intrinsische Lebenszeiten der Literatur und den hier vorgestellten Messungen zusammengefasst. Alle gewonnenen Messresultate sprechen für Fluoreszenz als Emissionsmechanismus. Dies stimmt mit der Zuordnung der Literatur überein.

Photophysikalische Untersuchungen des Zn(II)-Halbkäfigs **23**

In diesem Kapitel werden die photophysikalischen Eigenschaften des Zn(II)-Halbkäfigs $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** vorgestellt. Zu Beginn werden die Literaturdaten wiederholt, anschließend die experimentellen Daten vorgestellt und abschließend ein Vergleich mit der Literatur und $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** gezogen.

Absorptionseigenschaften

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf den Absorptionseigenschaften der Halbkäfigstruktur **23**. In der Literatur wurde analog zu Verbindung **24** eine Lösung mit einer Konzentration von 25 μM vermessen. Es zeigte sich, dass die Absorptionseigenschaften des Zn(II)-Halbkäfig **23** ähnlich zu **24** sind. Es konnten zwei Absorptionsbanden zwischen 220–270 nm mit einem Maximum bei 250 nm und zwischen 270–330 nm mit einem absoluten Maximum bei 300 nm detektiert werden. Da nur eine Konzentration untersucht wurde, lässt sich keine exakte Aussage über den Extinktionskoeffizienten treffen. Nun sollen die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse vorgestellt werden.

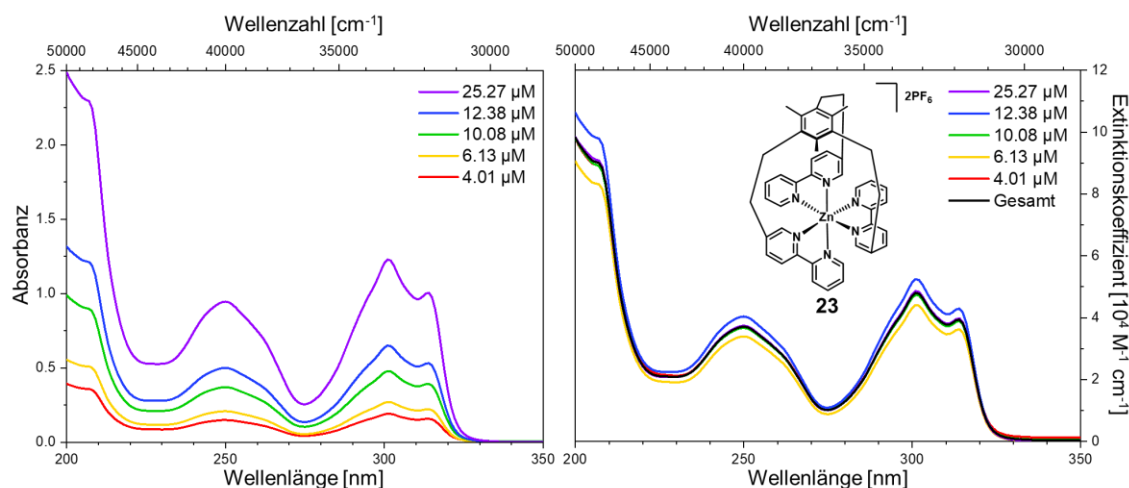


Abbildung 2.50: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von Verbindung **23** in Acetonitril (links); Extinktionskoeffizienten der einzelnen Verdünnungen (rechts).

Abbildung 2.50 (links) zeigt die Absorptionsspektren unterschiedlicher Konzentrationen. Auch hier können zwei Banden zwischen 230-270 nm mit einem Maximum bei 250 nm und zwischen 280-330 nm mit einem Maximum bei ca. 300 nm beobachtet werden. In Abbildung 2.50 (rechts) sind die berechneten Extinktionskoeffizienten der einzelnen Konzentrationen und der aus allen Messungen gemittelte Extinktionskoeffizient (schwarze Kurve) dargestellt. Die hochenergetische Bande besitzt einen Extinktionskoeffizienten von ca. $40.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die niederenergetische Bande von ca. $50.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Somit handelt es sich bei beiden Banden um erlaubte Übergänge. Für die verschiedenen Konzentrationen zeigen sich keine Unterschiede im Verlauf von ϵ , sodass innerhalb dieser Messreihe die gleiche Spezies untersucht wurde.

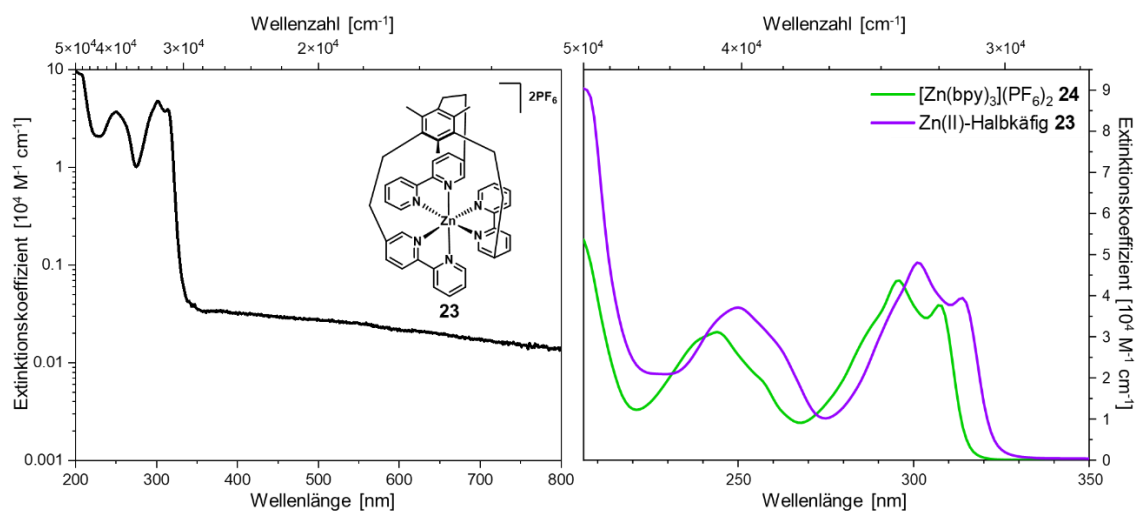


Abbildung 2.51: Logarithmische Auftragung des Extinktionskoeffizienten von Verbindung **23** (links); Vergleich der Extinktionskoeffizienten der untersuchten Verbindungen **23** und **24** (rechts).

Die logarithmische Auftragung des Extinktionskoeffizienten zeigt keinen verbotenen $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang im niederenergetischen Bereich (Abbildung 2.51, links). Ein Vergleich der Extinktionskoeffizienten der beiden Zn(II)-Komplexe **23** und **24** (Abbildung 2.51, rechts) zeigt eine bathochromen Verschiebung der Banden durch Einführung der aromatischen Brücke, sodass ein

Wellenlängenbereich bis 330 nm abgedeckt wird. Die energetische Lage, die Bandenformen, die Intensitätsverhältnisse sowie der Vergleich mit **24** stimmen mit den Literaturdaten überein. Somit können die Ergebnisse der Literatur reproduziert werden.

Emissionseigenschaften in Lösung

Nun werden die Emissionseigenschaften in Lösung diskutiert. In der Literatur wurden die Emissionseigenschaften ebenfalls anhand einer 25 μM -Lösung untersucht. Es konnte eine Emissionsbande im Bereich von 380–600 nm mit einem Maximum bei 485 nm und einer schwachen Schulter bei ca. 450 nm detektiert werden. Die Lebenszeit von 89 ns und die Quantenausbeute von 0.069 ergeben eine intrinsische Lebenszeit von 1.29 μs und eine strahlende Ratenkonstante von $7.75 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Aufgrund der gemessenen Lebenszeit und der Empfindlichkeit der Emission gegenüber Sauerstoff wurde die Emission als Phosphoreszenz identifiziert. Es wurde angenommen, dass durch die aromatische Brücke ein zusätzlicher Triplett-Zustand eingeführt wird, der zu der beobachteten Phosphoreszenz führt. Da jedoch die intrinsische Lebenszeit für Phosphoreszenz eines Zn(II)-Komplexes außergewöhnlich kurz ist und eine hohe SOC wirksam sein müsste, wird die Photolumineszenzstudie wiederholt, um den vorliegenden Emissionsmechanismus aufzuklären.

Die Messungen wurden analog zur Literatur in Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt. Um Aggregationsphänomene auszuschließen, wurde zuerst eine Lösung mit einer geringen Konzentration von 4 μM vermessen. Das Emissionsspektrum zeigt eine breite, unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei 503 nm (Abbildung 2.52, links).

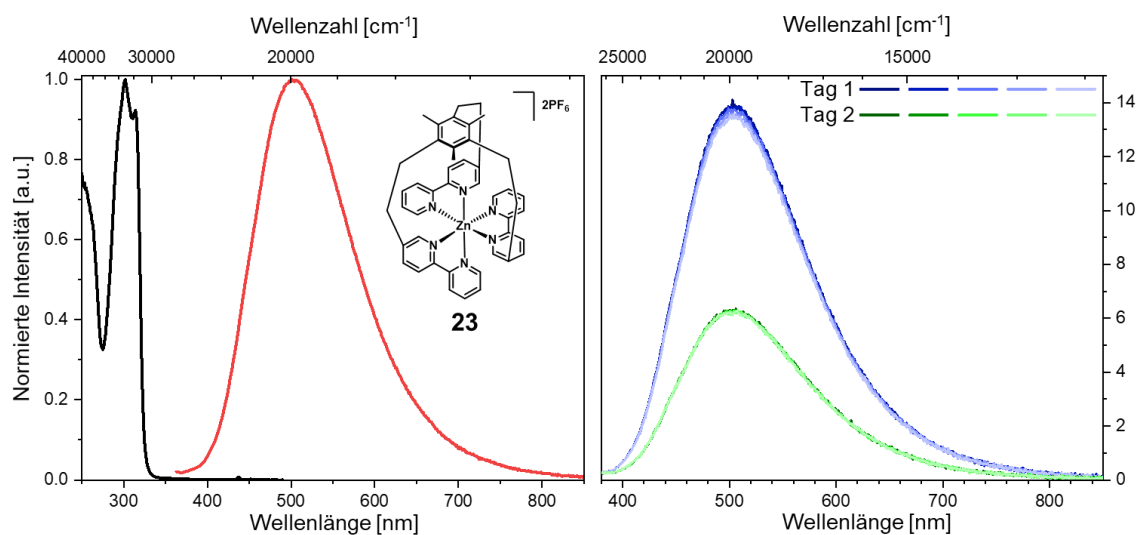


Abbildung 2.52: Anregungs- und Emissionsspektren von Verbindung **23** in Acetonitril (4 μM , links); Stabilitätsuntersuchung in Lösung durch Aufnahme multipler Emissionsspektren in einem Abstand von einer Minute an zwei aufeinanderfolgenden Tagen (4 μM , rechts).

Die Form weist auf eine CT-Bande hin. Es treten keine Schulter oder andere Feinstrukturen auf. Auch diese Studie beinhaltet die Untersuchung der Stabilität in Lösung. Hierfür wurden zuerst Emissionsspektren im Abstand von einer Minute und zusätzlich an zwei aufeinanderfolgenden Tagen aufgenommen (Abbildung 2.52, rechts). Es können leichte Intensitätsunterschiede innerhalb einer

Messreihe eines Tages beobachtet werden. Ein Vergleich mit den Messungen des nächsten Tages zeigt deutliche Unterschiede. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass über Nacht aufgrund einer Undichtigkeit Sauerstoff in die Lösung diffundierte und so die Emission ausgelöscht wird.^[115]

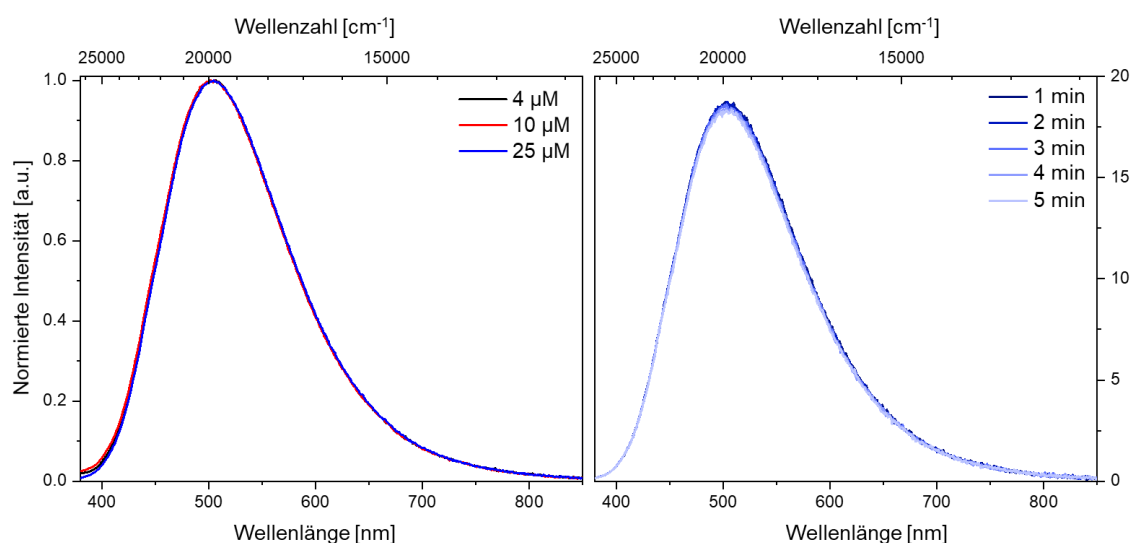


Abbildung 2.53: Vergleich der Emission von Verbindung **23** in Acetonitril mit unterschiedlichen Konzentrationen (links); Stabilitätsuntersuchung in Lösung durch Aufnahme multipler Emissionsspektren in einem Abstand von einer Minute (25 µM, rechts).

Da die Daten in der Literatur mithilfe einer 25 µM-Lösung erhalten wurden, wird diese Konzentration ebenfalls vermessen, um einen möglichen Einfluss der Konzentration zu untersuchen. Abbildung 2.53 (links) zeigt die normierten Emissionsspektren von drei unterschiedlichen Konzentrationen. Es wird ersichtlich, dass sich die Emissionseigenschaften bei einer Erhöhung der Konzentration nicht verändern. Mit der 25 µM-Lösung wurde außerdem die Stabilität für alle weiteren Messungen gewährleistet (Abbildung 2.53, rechts).

Tabelle 2.16: Literaturdaten^[8] und hier präsentierte photophysikalische Daten von Verbindung **23** in Acetonitril mit verschiedenen Konzentrationen.

	Φ	τ [ns]	k_r [10^6 s^{-1}]	τ_{int} [μs]	χ^2
4 µM	0.034	29.29	1.16	0.86	1.1043
25 µM	0.17	22.98	7.40	0.14	1.1349
Lit.^[8]	0.069	89	0.78	1.29	–

Die Quantenausbeute beträgt für die 4 µM-Lösung 0.034 und 0.17 für die 25 µM-Lösung. Die aufgenommenen Lebenszeitmessungen zeigen einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebenszeit im Nanosekundenbereich für beide Konzentrationen. Für die 4 µM-Lösung ergibt sich eine intrinsische Lebenszeit von 0.86 µs und 0.14 µs für die 25 µM-Lösung (Tabelle 2.16). Die bisher gewonnenen Daten lassen auf Fluoreszenz als hauptsächlichen Zerfallskanal schließen.

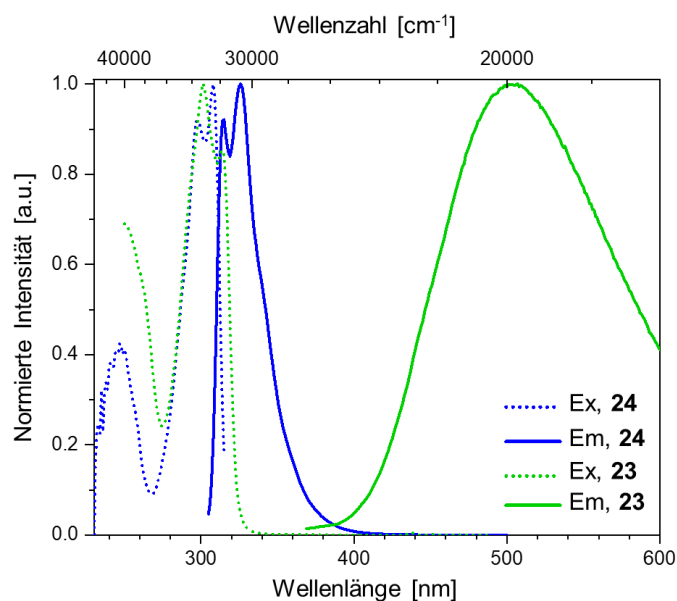


Abbildung 2.54: Anregungsspektren (gepunktete Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** (blau) und $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** (grün) in Lösung.

Ein Vergleich mit den Anregungs- und Emissionsspektren von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** in Abbildung 2.54 offenbart eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von 326 nm (**24**) zu 503 nm (**23**). Zudem kann eine stärkere STOKES-Verschiebung für den Zn(II)-Halbkäfig **23** beobachtet werden, der auf eine stärkere Geometrieänderung bei Anregung hindeutet. Die breite Bandenform und die STOKES-Verschiebung lassen vermuten, dass die Emission nicht mehr durch einen lokal angeregten Zustand am Bipyridin verursacht wird, sondern durch einen CT-Zustand. In diesem Fall ist ein Intraligand-Ladungstransfer (engl. *intraligand charge transfer*, ILCT,) mit dem π -System der aromatischen Brücke als Donor und einem Bipyridin als Akzeptor denkbar.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Literatur zeigt Unterschiede in den Emissionsspektren, der Lebenszeit sowie der Quantenausbeute. In der Literatur wurde ein Emissionsmaximum bei 485 nm mit einer leichten Schulter bei ca. 450 nm detektiert. Es liegt also ein Unterschied der Maxima von 738 cm^{-1} (Lit. 485 nm; hier 503 nm) und die Abwesenheit einer Schulter vor. Diese Differenzen mit der Literatur konnten nicht durch eine Erhöhung der Konzentration auf $25 \mu\text{M}$ ausgeglichen werden. Eine Ursache könnte in den technischen Unterschieden der verwendeten Spektrometer liegen. Des Weiteren sind keine Angaben über die Anzahl an Lebenszeitkomponenten zu finden. Es wird lediglich eine Lebenszeit von 89 ns vermerkt. Dieser Wert liegt in einer ähnlichen Größenordnung, wie die hier präsentierte Lebenszeit. Unterschiede könnten durch die gewählte Anregungswellenlängen verursacht werden (Literatur: Ex@266 nm; hier: Ex@300 nm). Die Quantenausbeuten der Literatur und dem hier angegebenen Wert unterscheiden sich um zehn Prozentpunkte. Insgesamt konnte die drastische Änderung der Emissionseigenschaften aufgrund der Verknüpfung der Bipyridin-Einheiten in der Halbkäfigstruktur reproduziert werden. Allerdings zeigen sich Unterschiede in den Lebenszeiten und Quantenausbeuten. Die hier erhaltenen Daten sprechen für Fluoreszenz als Emissionsmechanismus.

Emissionseigenschaften im Festkörper

In diesem Kapitel stehen die Emissionseigenschaften im Festkörper bei Raumtemperatur im Vordergrund. Da in der Literatur keine Untersuchung im Festkörper vorgenommen wurden, kann kein Vergleich gezogen werden.

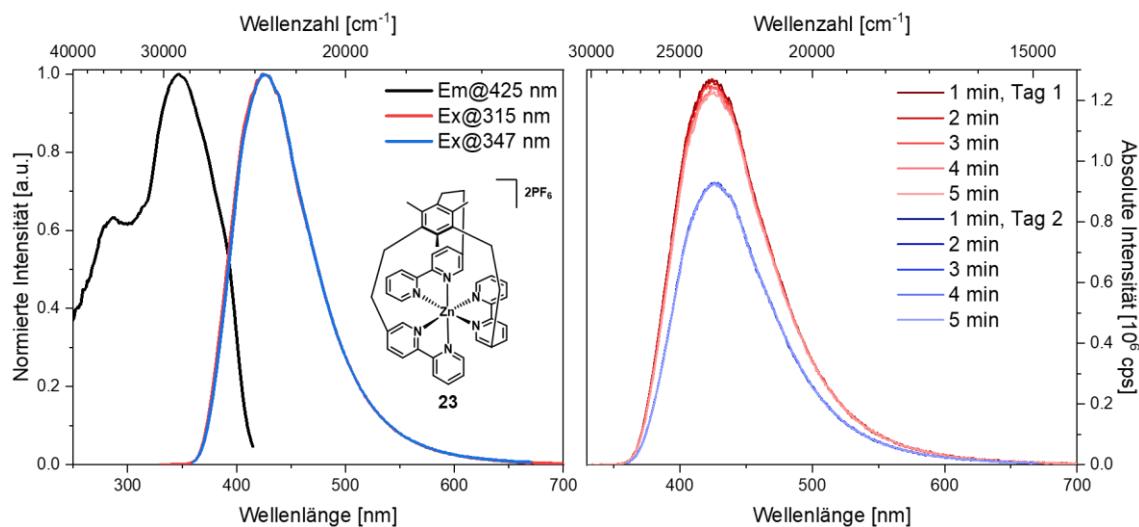


Abbildung 2.55: Anregungs- und Emissionsspektren von Verbindung **23** im Pulver (links); Stabilitätsuntersuchung in Lösung durch Aufnahme multipler Emissionsspektren in einem Abstand von einer Minute bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (rechts).

In Abbildung 2.55 (links) sind das Anregungs- und Emissionsspektrum gezeigt. Die unstrukturierte Emissionsbande erstreckt sich in einem Bereich von 350–700 nm mit einem Maximum bei 425 nm. Diese Form ist typisch für eine CT-Bande. Das Emissionsspektrum wurde außerdem bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (315 nm und 347 nm) aufgenommen, die jedoch keinen Einfluss auf die Bandenform oder energetische Lage nehmen. Diese beiden Anregungswellenlängen wurden außerdem für die Stabilitätsuntersuchung im Festkörper verwendet. Es wurden mehrere Emissionsspektren im Abstand von einer Minute aufgenommen. In Abbildung 2.55 (rechts) wird ersichtlich, dass bei hochenergetischer Anregung (315 nm) eine leichte Abnahme der Intensität verursacht wird. Diese kann auf eine leichte Zersetzung durch das Anregungslicht zurückgeführt werden. Bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge von 347 nm ist die Verbindung stabil. Die Quantenausbeute im Festkörper beträgt 8%. Zusammen mit einer Lebenszeit von 5.4 ns ergibt sich eine strahlende Ratenkonstante von $k_r = 1.42 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 2.17). Die intrinsische Lebenszeit von 70.6 ns gibt keinen Hinweis auf Phosphoreszenz, wie in der Literatur beschrieben.

Tabelle 2.17: Photophysikalische Daten von Verbindung **23** im Pulver bei Raumtemperatur.

	Φ	τ [ns]	$\langle \tau \rangle_{\text{amp}}$ [ns]	χ^2	k_r [10^7 s^{-1}]	τ_{int} [ns]
Pulver	7.65% (Ex@295 nm)	0.888(0.68), 3.712(0.20), 32.765(0.12)	5.399	1.1317	1.42	5.4

In Abbildung 2.56 sind die Anregungs- und Emissionsspektren in Lösung (rot) und im Festkörper (blau) dargestellt. Der Vergleich zeigt eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsbande im Festkörper. Dies könnte auf die erhöhte Rigidität und die damit einhergehende Unterdrückung von Reorganisationsprozessen zurückgeführt werden.^[130] Da sich der Beginn der Emissionsbande nicht verändert, handelt es sich um den gleichen CT-Zustand. Auch hier ist die Emission aus einem ILCT vom π -System der aromatischen Brücke auf das Bipyridin denkbar. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung handelt es sich bei der Emission um Fluoreszenz.

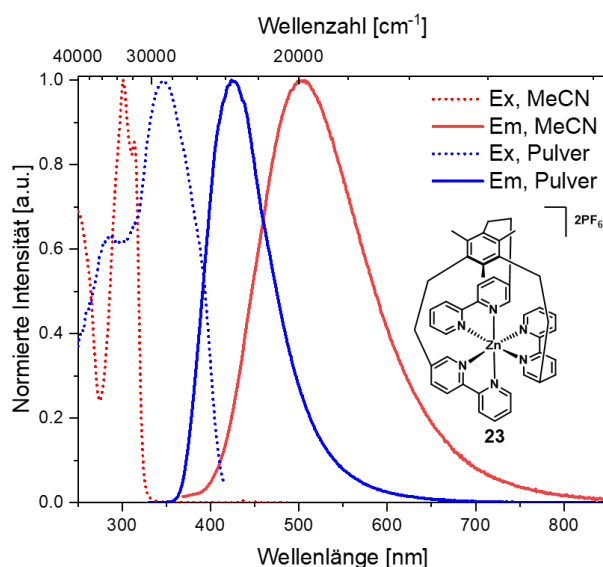


Abbildung 2.56: Normierte Anregungsspektren (gepunktete Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) von Verbindung **23** in Acetonitril (rot) und im Pulver (blau) bei Raumtemperatur.

Temperaturabhängige Untersuchungen im Festkörper

Nun wird die temperaturabhängige Lumineszenzstudie besprochen. Auch hier ist aufgrund der fehlenden Datenlage kein Vergleich mit der Literatur möglich.

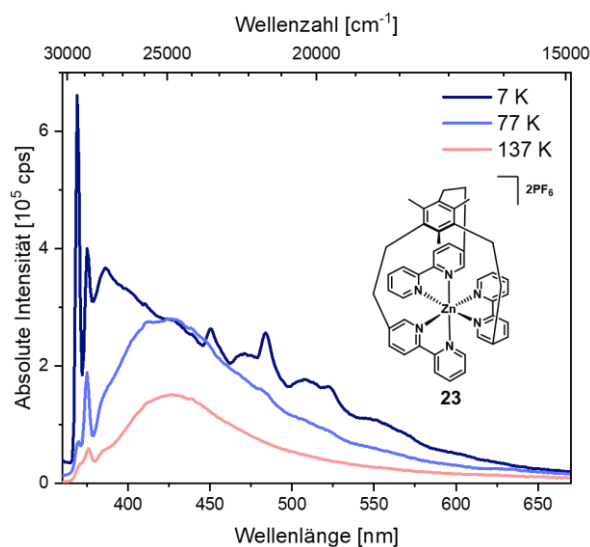


Abbildung 2.57: Temperaturabhängige Emissionsspektren von Verbindung **23**.

Die Emissionsspektren wurden mithilfe von zwei unterschiedlichen Cryostaten aufgenommen. Daher können nur die absoluten Spektren der ersten drei Temperaturen in einem Diagramm miteinander verglichen werden (Abbildung 2.57). Für alle weiteren Darstellungen wurden die Spektren normiert, um den temperaturabhängigen Trend des Emissionsmaximums und der Bandenform zu untersuchen. Das Emissionsspektrum bei 7 K (Abbildung 2.57) zeigt eine Feinstruktur im Bereich von 360–400 nm mit einem Maximum bei 375 nm. Im niederenergetischen Bereich ist zudem eine breite Bande mit einigen lokalen Maxima zu beobachten. Bei einer Temperaturerhöhung auf 77 K nehmen die Intensität und die Auflösung der hochenergetischen Feinstruktur ab und die niederenergetische Bande wird prägnanter. Das Emissionsmaximum liegt nun im Bereich von 426 nm. Außerdem verliert die niederenergetische Bande ebenfalls an Feinstruktur. Bei 137 K ist die Feinstruktur um 375 nm nur noch als Schulter erkennbar und die breite, nun unstrukturierte Bande zeigt ein Maximum bei 426 nm.

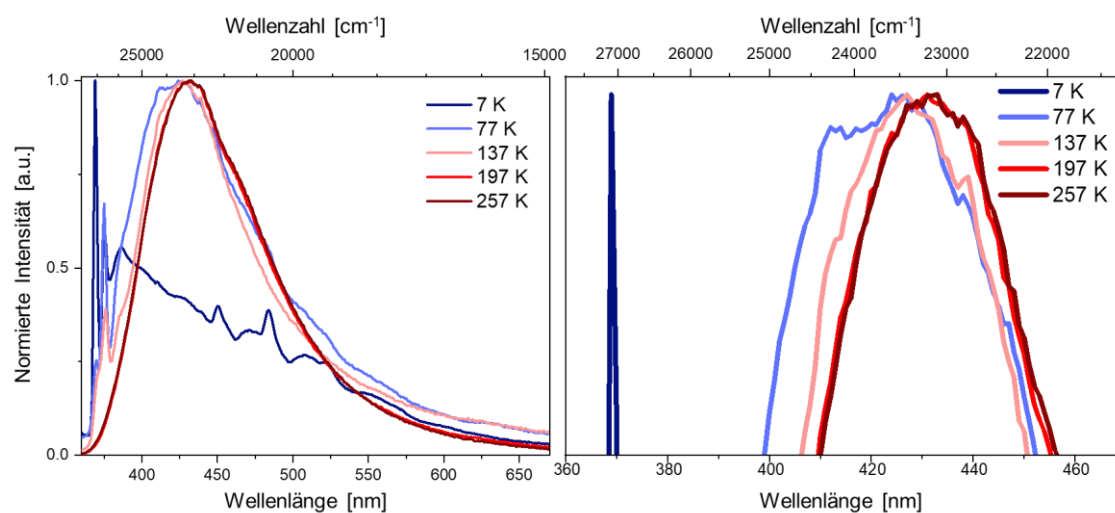


Abbildung 2.58: Normierte Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen von Verbindung **23** (links); Vergrößerte Ansicht des Bereichs zwischen 360–470 nm (rechts).

Abbildung 2.58 zeigt die normierten Emissionsspektren aller Temperaturen sowie eine vergrößerte Ansicht der Maxima. Es zeigt sich, dass bei 7 K das Maximum in der Feinstruktur bei 375 nm liegt. Bei allen höheren Temperaturen verliert dieses Maximum stark an Intensität, sodass die Bande bei höheren Wellenlängen das absolute Emissionsmaximum darstellt. Es kommt zu einer bathochromen Verschiebung von 1000 cm^{-1} bei einer Temperaturerhöhung zwischen 137 K bis 197 K. Dies kann auf eine bessere Reorganisation nach Anregung zurückgeführt werden. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung ändert sich die energetische Lage des Maximums nicht. Die hochenergetische Feinstruktur weist auf einen LC-Übergang hin, während die breite, unstrukturierte Bande auf einen CT-Übergang schließen lässt. Diese führt zu der Annahme, dass sich im niederenergetischen Bereich verschiedene Banden mit unterschiedlicher Schwingungsprogression überlagern. Während bei tiefen Temperaturen der ligandenzentrierte Übergang dominiert, führt eine Temperaturerhöhung zu einer Ausprägung der CT-Bande. Nun werden die temperaturabhängigen Lebenszeiten thematisiert.

Tabelle 2.18: Amplitudengewichtete Lebenszeiten bei unterschiedlichen Wellenlängen des Emissionsspektrums bei 7 K von Verbindung **23**.

λ_{em}	$\langle \tau_1 \rangle_{\text{amp}}$ [ns]	$\langle \tau_2 \rangle_{\text{amp}}$ [ms]
369	–	–
385	–	301
426	1.7	234–258
450	–	378
550	–	656

Für die Messung der Lebenszeiten wurden sowohl eine Flashlamp als auch eine EPLED365 verwendet. Eine Übersicht der Daten zeigt Tabelle 2.18. Es wird nun auf jede Temperatur einzeln eingegangen und anhand des jeweiligen Emissionsspektrums die unterschiedlichen Lebenszeiten besprochen.

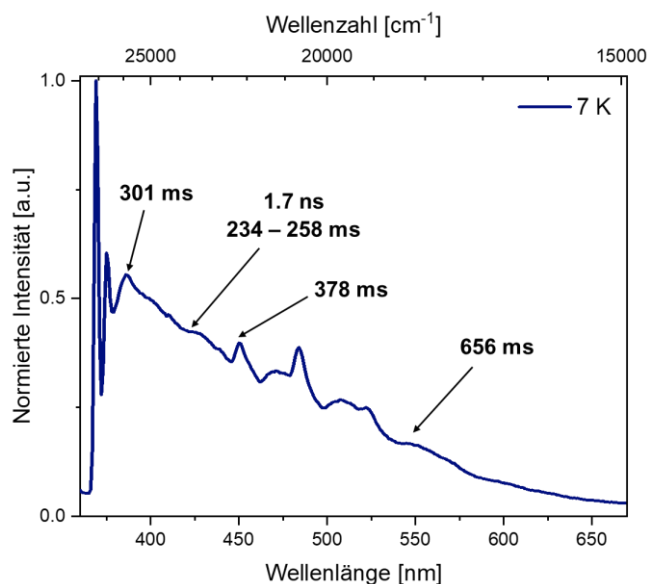


Abbildung 2.59: Amplitudengewichtete Lebenszeiten bei verschiedenen Wellenlängen des Emissionsspektrums bei 7 K von Verbindung **23**.

Bei 7 K (Abbildung 2.59) konnte keine Lebenszeit der Schwingungsprogression bei 369 nm aufgenommen werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Lebenszeit zu kurzlebig ist. Weitere Messungen bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen zeigen sowohl eine sehr kurzlebige Komponente im Nanosekundenbereich als auch eine langlebige im Millisekundenbereich. Bei 386 nm kann eine Lebenszeit von 301 ms aufgenommen werden, während bei 426 nm sowohl eine kurzlebige von 1.7 ns als auch eine langlebige im Bereich bei 234–258 ms auftritt. Im energetisch niedrigeren Bereich fehlt die kurzlebige Komponente. Bei 450 nm beträgt die Lebenszeit 378 ms und bei 550 nm 656 ms. Bei der Diskussion der Emissionsspektren wurde bereits deutlich, dass im niederenergetischen Bereich verschiedene Banden überlagern. Die Lebenszeitmessungen bestätigen dies. Aufgrund der Lebenszeiten im Nano- und Millisekundenbereich wird von einer Überlagerung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz ausgegangen.

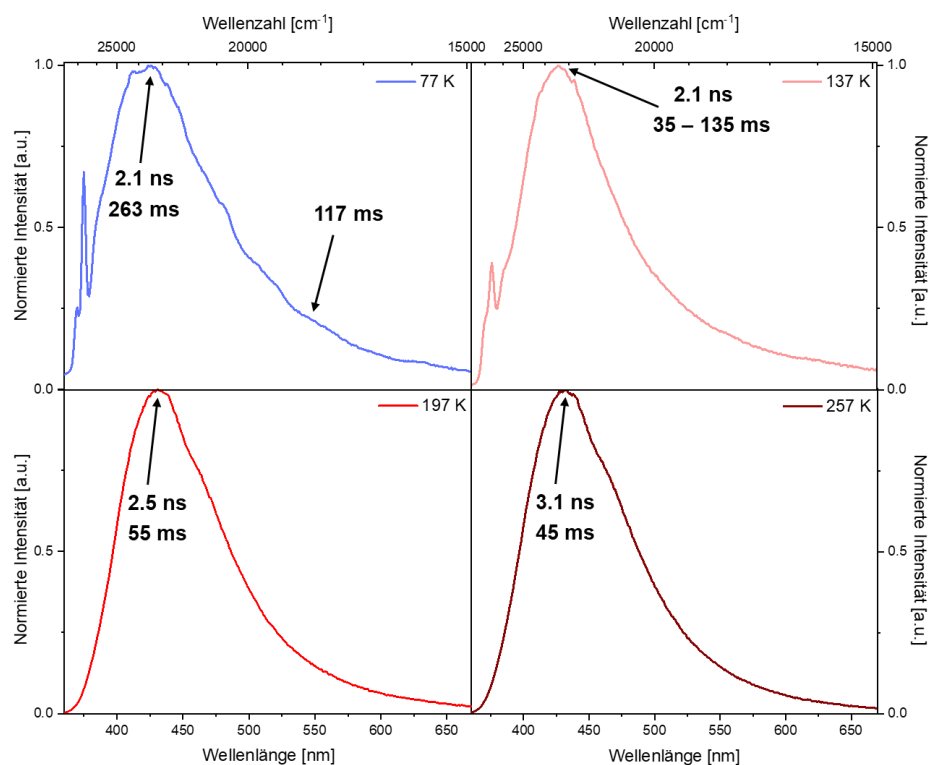


Abbildung 2.60: Amplitudengewichtete Lebenszeiten bei 77 K (oben links), 137 K (oben rechts), 197 K (unten links) und 257 K (unten rechts) von Verbindung **23**.

Bei 77 K (Abbildung 2.60, oben links) treten ebenfalls zwei unterschiedliche Lebenszeiten im Nanosekunden- und Millisekundenbereich auf. Bei einer Temperaturerhöhung auf 137 K (Abbildung 2.60, oben rechts) ändert sich dies nicht. Allerdings kann für den niederenergetischen Bereich um 550 nm aufgrund der geringen Intensität keine Lebenszeit mehr aufgenommen werden. Auch bei den Temperaturen 197 K (Abbildung 2.60, unten links) und 257 K (Abbildung 2.60, unten rechts) können beide Lebenszeiten erfasst werden. Somit liegt bei allen Temperaturen eine Überlagerung von verschiedenen Banden vor. In Tabelle 5.9 (Anhang) sind die Lebenszeiten bei 426 nm zusammengefasst.

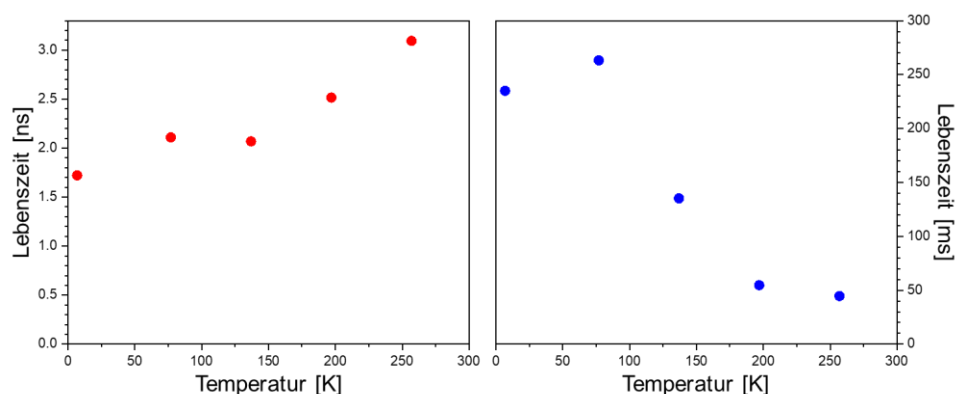


Abbildung 2.61: Temperaturabhängige Entwicklung der kurzlebigen (links) und der langlebigen (rechts) amplitudengewichteten Lebenszeit bei 426 nm von Verbindung **23**.

Abbildung 2.61 zeigt die temperaturabhängige Entwicklung der Lebenszeiten. Die Lebenszeit im Nanosekundenbereich steigt bei Temperaturerhöhung nur in einem geringen Maße an. Die

Lebenszeit im Millisekundenbereich zeigt im Bereich von 7 K bis 77 K zuerst einen leichten Anstieg und nimmt dann bis 257 K stark ab. Bei tiefen Temperaturen sind auf der einen Seite strahlungslose Desaktivierungsprozesse thermisch gehemmt, auf der anderen Seite können durch Anregung induzierte Geometrieänderungen ebenfalls unterdrückt werden. Wenn es nun zu einer Temperaturzunahme kommt, wird diese strukturelle Reorganisation und damit strahlende Desaktivierungsprozesse wieder zugänglich und die Lebenszeit nimmt zu. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung steigt der Beitrag der strahlungslosen Desaktivierung wieder und die Lebenszeit verringert sich. Der Zn(II)-Halbkäfig **23** zeigt bei Raumtemperatur eine Lebenszeit von 5.4 ns, sodass diese Emission als Fluoreszenz identifiziert werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen kann neben dieser kurzlebigen Lebenszeit zusätzlich eine Lebenszeit im Millisekundenbereich beobachtet werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei niedrigen Temperaturen eine weitere Emissionsbande auftritt. Diese Überlagerung der verschiedenen Emissionen erschwert die weiteren Analysen, da der Anteil der Emissionen an der gemessenen Quantenausbeute unbekannt ist. Aus diesem Grund kann bei 77 K keine strahlende Ratenkonstante oder intrinsische Lebenszeit berechnet werden.

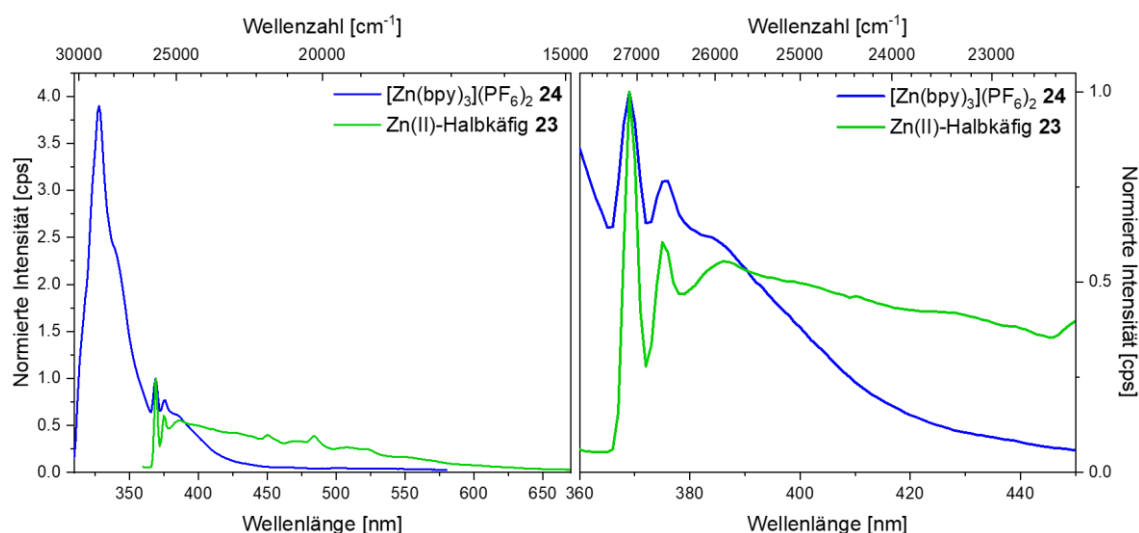


Abbildung 2.62: Emissionsspektren von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** (blau) und des Zn(II)-Halbkäfigs **23** bei 7 K. Die Spektren wurden auf den ersten Peak der Schwingungsprogression bei 369 nm normiert.

In Abbildung 2.62 sind die Emissionsspektren von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** und des Zn(II)-Halbkäfigs **23** bei 7 K sowie ein vergrößerter Ausschnitt des Bereichs zwischen 360–450 nm dargestellt. Diese wurden auf den intensivsten Peak der Schwingungsprogression bei 369 nm normiert. Ein Vergleich der Emissionsspektren beider Verbindungen zeigt eine eindeutige Übereinstimmung der Schwingungsprogression im Bereich von 360–390 nm. Aufgrund der Lebenszeitmessung bei 385 nm (301 ms) kann diese Bande der ligandenzentrierten Phosphoreszenz des Bipyridins zugeordnet werden. Wie bereits erwähnt, weisen die Lebenszeiten und Bandenformen des Spektrums des Zn(II)-Halbkäfigs **23** auf eine Überlagerung von verschiedenen Banden im niederenergetischen Bereich hin. Wenn die Feinstruktur im Bereich von 360–390 nm bei tiefen Temperaturen durch einen $^3\pi\pi^*$ -Zustand des Bipyridins zustande kommt, dann liegt der $^1\pi\pi^*$ -Zustand des Bipyridins bei höheren

Wellenlängen, wie die Messung von **24** zeigt, und somit außerhalb des Messbereichs für Verbindung **23**. Daher muss die kurzlebige Lebenszeit einem anderen Singulett-Zustand zugeordnet werden, wie einem $^1\text{ILCT}$ -Übergang von dem π -System der aromatischen Brücke auf eines der Bipyridin-Einheiten. Da im niederenergetischen Bereich bei 550 nm ebenfalls eine Lebenszeit im Millisekundenbereich aufgenommen wurde, könnte dies von einem $^3\text{ILCT}$ -Übergang kommen. In dem Emissionsspektrums des Zn(II)-Halbkäfigs **23** sind also verschiedene Banden überlagert, die einem $^3\pi\pi^*$ -, einem $^1\text{ILCT}$ - und einem $^3\text{ILCT}$ -Zustand zugeordnet werden können. Insgesamt weisen die hier präsentierten Daten darauf hin, dass es sich bei der beobachteten Emission des Halbkäfigs bei Raumtemperatur um Fluoreszenz handelt. In Tabelle 2.19 sind die wichtigsten Daten der Messungen in den verschiedenen Medien und der Literatur zusammengefasst. Die intrinsischen Lebenszeiten in Lösung unterscheiden sich um eine Größenordnung: Während die Daten in der Literatur zu einem Wert von 1.29 μs führen, wurde bei der Wiederholung der Lumineszenzstudie eine Lebenszeit von 0.86 μs erhalten. In der Literatur wurde die Emission des Zn(II)-Halbkäfigs **23** als Phosphoreszenz identifiziert. Aufgrund der gemessenen Lebenszeiten und der intrinsischen Lebenszeit im Festkörper wird die Emission, anders als in der Literatur, als Fluoreszenz identifiziert.

Tabelle 2.19: Literaturdaten^[8] und hier präsentierte Quantenausbeuten, Lebenszeiten, strahlende Ratenkonstanten und intrinsische Lebenszeiten des Zn(II)-Halbkäfigs **23**.

	Φ	τ [ns]	k_r [10^6s^{-1}]	τ_{int} [μs]
Lit.	0.069	89	0.78	1.29
MeCN (4 μM)	0.034	29.29	1.16	0.86
Festkörper	0.0765	5.4	14.2	0.07
77 K	0.09	2.1 ns, 263 ms	–	–

2.2.4 ERGEBNISSE DER DFT-RECHNUNGEN

Um einen tieferen Einblick in die Natur der angeregten Zustände zu erhalten, wurden DFT-Rechnung von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN, DR. NORA LÜDTKE und PAUL GÄRTNER von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Zu Beginn werden die Absorptionseigenschaften von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** und dem Zn(II)-Halbkäfig **23** vorgestellt und miteinander verglichen. Anschließend liegt der Fokus auf den Emissionseigenschaften und Lebenszeiten beider Verbindungen. In Abbildung 2.63 sind die berechneten Absorptionsspektren dargestellt. Für $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** können eine kleine Bande bei 230 nm und zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 250 nm und 300 nm beobachtet werden. Die Feinstruktur der energetisch niedrigsten Bande kann nicht reproduziert werden, aber die energetische Lage der Maxima stimmen mit der Literatur und den hier präsentierten Daten gut überein. Die Banden resultieren aus ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Übergängen an den Bipyridin-Liganden.

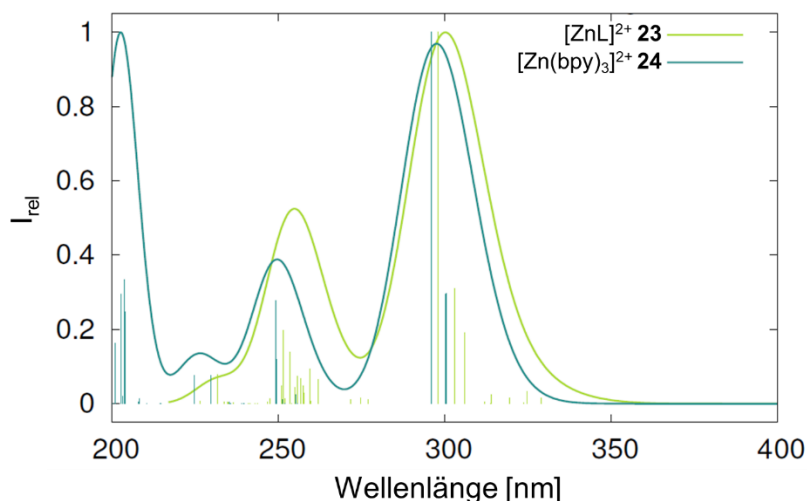


Abbildung 2.63: Berechnete Absorptionsspektren von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** (dunkelgrün) und $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** (hellgrün). Die Linienspektren wurden mit GAUß-Kurven verbreitert.

Das berechnete Absorptionsspektrum des Halbkäfigs **23** zeigt zwei Banden im Bereich von 230–270 nm und 270–350 nm mit Maxima bei ca. 255 nm und 300 nm (Abbildung 2.63). Die Verknüpfung der drei Bipyridin-Liganden nimmt nur einen geringen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften. Allerdings wird bei Betrachtung des berechneten Absorptionsspektrums deutlich, dass im niederenergetischen Bereich zwischen 320–330 nm einige schwache Übergänge auftreten. Diese entsprechen einem Intraligand-Ladungstransfer bei dem das π -System der aromatischen Brücke als Donor und das π -System des Bipyridins als Akzeptor fungieren. Das Auftreten dieser ILCT-Übergänge erklärt die drastische Änderung der Emissionseigenschaften der Halbkäfigstruktur verglichen mit $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24**, die im Folgenden besprochen werden. Insgesamt stimmen die DFT-Rechnungen mit der Literatur^[8] und den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen photophysikalischen Daten gut überein.

Abbildung 2.64 zeigt die berechneten Emissionsspektren der beiden Verbindungen. Das berechnete Emissionsspektrum von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** zeigt eine Bande im Bereich von 300–500 nm mit Maximum bei 337 nm. Die Bande besitzt eine Feinstruktur mit zwei Schultern bei ca. 320 nm und 350 nm. Die Feinstruktur der Emissionsbande wird durch Streck- und Ausdehnungsschwingungen (*breathing motion*) der Pyridinringe verursacht. Die Emission kommt durch einen $\pi\pi^*$ -Übergang zustande (Abbildung 2.65 a)). Diese ligandenzentrierte Anregung ist in der S_1 -Geometrie auf einem der Bipyridine lokalisiert. Die durch die Anregung verursachten Geometrieänderungen konzentrieren sich auf diesen einen Liganden. Aufgrund des $\pi\pi^*$ -Charakters besitzt die Emission eine hohe Oszillatorstärke und eine Lebenszeit im Nanosekundenbereich, sodass die Emission als Fluoreszenz identifiziert wird. Die experimentellen Daten und die Resultate der DFT-Rechnungen stimmen bezüglich der energetischen Lage und des Maximums der Emission sowie der kurzen Lebenszeit im Nanosekundenbereich gut überein. Die DFT-Rechnungen bestätigen den drastischen Unterschied der Emissionseigenschaften durch die

Verknüpfung der drei Bipyridin-Liganden, der in der Literatur und auch bei den hier präsentierten photophysikalischen Daten beobachtet wurde.

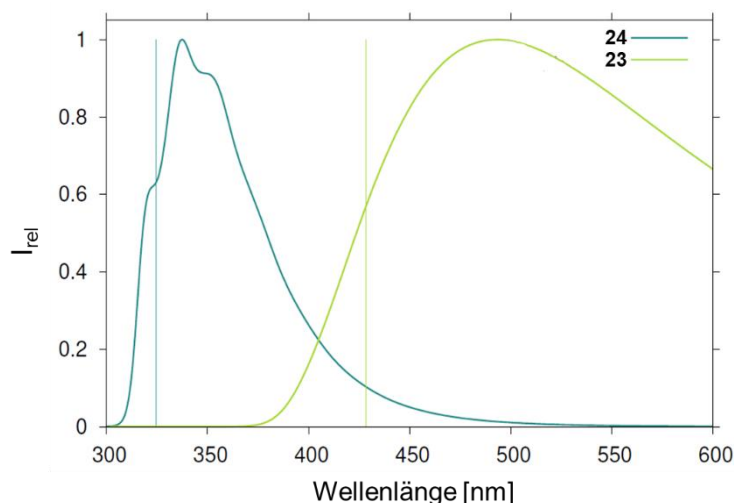


Abbildung 2.64: Normierte, berechnete Emissionsspektren von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** (dunkelgrün) und $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23** (hellgrün). Die Emissionswellenlänge des S_1 -Minimums ist als vertikale Linie gekennzeichnet.

Das berechnete Emissionsspektrum der Halbkäfigstruktur **23** zeigt eine Bande im Bereich von 370–600 nm mit einem Maximum bei 490 nm (Abbildung 2.64). Die Emission ist verglichen mit **24** deutlich bathochrom verschoben. Die große STOKES-Verschiebung ist typisch für Moleküle mit einer Absorption von ligandenzentrierten Zustände und einer Emission eines CT-Zustands.

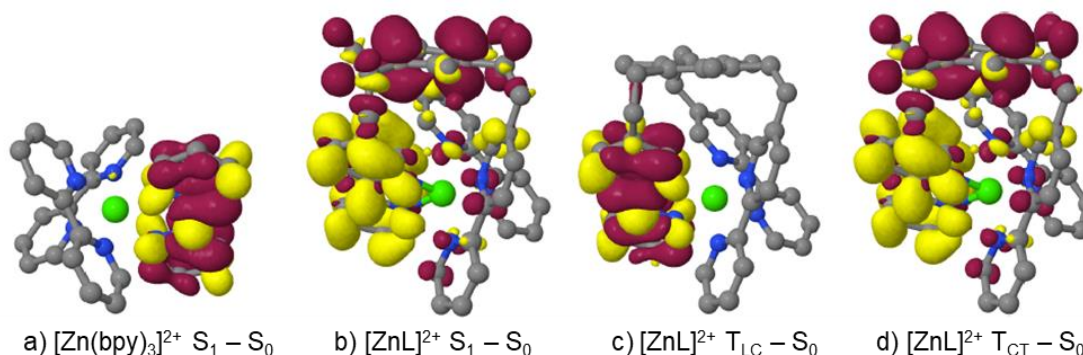


Abbildung 2.65: Elektronendichtedifferenzen der von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** (a) und des Zn(II)-Halbkäfigs **23** (b – d) in der Geometrie des jeweiligen angeregten Zustands. Die Bereiche, die Elektronendichte verlieren, sind in rot und Bereiche, die an Elektronendichte gewinnen, in gelb dargestellt.

Der niedrigste angeregte Singulett-Zustand der Halbkäfigstruktur ist ein ¹ILCT-Zustand mit dem π -System der aromatischen Brücke als Donor und dem Bipyridin als Akzeptor (Abbildung 2.65 b)). Neben diesem Zustand können zwei energetisch niedrigere Triplett-Zustände gefunden werden: ein ³ILCT-Zustand mit einer sehr ähnlichen Geometrie wie der ¹ILCT-Zustand (Abbildung 2.65 d)) und ein ³LC-Zustand mit einer unterschiedlichen Geometrie (Abbildung 2.65 c)). Die Ratenkonstanten der Phosphoreszenz aus dem CT- oder dem LC-Zustand liegen beide im Bereich von 1 s^{-1} (Tabelle 2.20). Ein ¹LC-Zustand, der dem stark emittierenden Zustand von **24** entspricht, kann nicht gefunden werden. Ein Vergleich der berechneten Ratenkonstanten der Fluoreszenz und der Interkombination

zeigt, dass die Fluoreszenz aus dem $^1\text{ILCT}$ -Zustand ($k_r = 7.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) mühelos mit der Interkombination zu einem der beiden Triplett-Zustände konkurrieren kann, obwohl diese langsamer ist als eine Emission aus einem ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Zustand (Tabelle 2.20). Dies kann damit begründet werden, dass bei den Triplett-Übergängen das Metallzentrum nicht beteiligt ist. Daher kann die Emission des Zn(II)-Halbkäfigs, obwohl die intrinsische Lebenszeit verglichen mit $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** deutlich erhöht ist (1.3 μs), als Fluoreszenz identifiziert werden.

Tabelle 2.20: Berechnete Ratenkonstanten der Interkombination und Rückinterkombination für Verbindung **23**.

Anfangszustand	Endzustand	ΔE [cm^{-1}]	T [K]	$k_{(r)\text{ISC}}$ [s^{-1}]
$^1\text{ILCT}$	^3LC	3226	300	$5.4 \cdot 10^1$
$^1\text{ILCT}$	^3LC	3226	77	$2.7 \cdot 10^{-6}$
$^1\text{ILCT}$	$^3\text{ILCT}$	505	300	$7.6 \cdot 10^3$
$^1\text{ILCT}$	$^3\text{ILCT}$	505	77	$3.0 \cdot 10^3$
$^3\text{ILCT}$	$^1\text{ILCT}$	-505	300	$1.0 \cdot 10^2$
$^3\text{ILCT}$	$^1\text{ILCT}$	-505	77	$1.4 \cdot 10^{-2}$

Die Einführung von Thiolgruppen in die aromatische Verbrückung könnte, aufgrund des Schweratom-Effekts des Schwefels und analog zu der untersuchten Verbindung **19**, zu einer Kopplung der ^3LC - und $^1/3\text{ILCT}$ -Zuständen führen. Folglich könnten die Interkombination und die Rückinterkombination beschleunigt werden, sodass unter Umständen TADF auftreten kann.

Tabelle 2.21: Literaturdaten^[8], die hier präsentierten photophysikalische Daten und die Ergebnisse der DFT-Rechnungen der Verbindungen $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** und des Zn(II)-Halbkäfigs $[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ **23**.

		Φ	τ [ns]	k_r [10^7 s^{-1}]	τ_{int} [ns]
24	Lit. ^[8]	0.571	< 10	< 5.71	< 18
	Lösung	0.18	0.87	20.7	4.83
	Festkörper (RT)	0.18	1.139	15.8	6.33
	Festkörper (77 K)	0.30	1.56	19.2	5.2
	DFT (RT)			34.5	2.9
23	Lit. ^[8]	0.069	89	0.078	$1.29 \cdot 10^3$
	solution	0.034	29.29	1.16	$0.86 \cdot 10^3$
	solid	0.077	5.4	1.42	$0.07 \cdot 10^3$
	77 K	0.09	2.1 ns, 263 ms	0.078	
	DFT (RT)				1.3

Die Tabelle 2.21 zeigt alle Lebenszeiten, Quantenausbeuten und intrinsischen Lebenszeiten der untersuchten Zn(II)-Verbindungen **23** und **24**. Die strahlenden Ratenkonstanten und die intrinsischen Lebenszeiten für Verbindung **24** zeigen zwar größere Unterschiede zwischen den Literaturdaten und den Werten der DFT-Rechnungen, allerdings führen alle Werte zu der gleichen Schlussfolgerung. Folglich handelt es sich bei dieser Emission um Fluoreszenz.

Während die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Daten die Emission des Zn(II)-Halbkäfigs **23** als Fluoreszenz identifizieren, verdeutlicht ein Vergleich der Werte in Tabelle 2.21 eine sehr gute Übereinstimmung der intrinsischen Lebenszeit der Literatur mit dem Resultat der DFT-Rechnungen. Auch der erhaltene Wert in Lösung befindet sich im Bereich von 1 μ s. Diese intrinsischen Lebenszeiten sind für Fluoreszenz ungewöhnlich lang. Bei rigiden, aromatischen, organischen Systemen mit zyklischem, konjugierten π -System, wie beispielsweise Pyren, ist dies nicht ungewöhnlich. Um diesen Umstand zu erläutern, werden im Folgenden die Auswahlregeln für den HOMO \rightarrow LUMO-Übergang besprochen. Aufgrund der Rigidität von Pyren finden keine großen Geometrieänderungen bei der Anregung statt, sodass *nested states* vorliegen. Dies bedeutet, dass die Minima der Potentialtöpfe des angeregten Zustands und des Grundzustands direkt übereinander liegen.^[37,131] Ferner laufen die Absorption und Emission unter Spinerhalt ab. Da HOMO und LUMO eine hohe räumliche Nähe aufweisen, liegt zudem ein hoher Orbitalüberlapp vor. Nach diesen Auswahlregeln ist der HOMO \rightarrow LUMO-Übergang vollständig erlaubt, sodass der Extinktionskoeffizient hoch (im Bereich von 100.000 M⁻¹ cm⁻¹) und die intrinsische Lebenszeit kurz sein sollten. Für einen erlaubten Übergang muss es möglich sein, durch die Wechselwirkung des oszillierenden, elektromagnetischen Feldes mit dem Molekül die Elektronendichteverteilung so zu verändern, dass sich ein Übergangsdipolmoment ergibt. In hochsymmetrischen Molekülen, wie Pyren, existiert jedoch keine geeignete Achse, entlang der ein Übergangsdipolmoment erzeugt werden kann.^[22] Somit ist der S₀ \rightarrow S₁-Übergang verboten und der Extinktionskoeffizient nimmt einen geringen Wert von circa 500 M⁻¹ cm⁻¹ an.^[20,21,132] Da nach STRICKLER und BERG die strahlende Ratenkonstante abhängig vom Extinktionskoeffizienten der zugehörigen Absorptionsbande ist,^[133] besitzt Pyren eine lange intrinsische Lebenszeit von $\tau_{\text{int}} = 553$ ns.^[132]

Das hier untersuchte System ist jedoch ein Übergangsmetallkomplex. In solchen Systemen ist in der Regel ein hohes Maß an SOC wirksam, sodass eine Interkombination vom S₁-Zustand in den T₁-Zustand und anschließend Phosphoreszenz stattfinden. Zudem handelt es sich bei den ablaufenden Übergängen meistens um CT-Übergänge, sodass eine räumliche Trennung von HOMO und LUMO vorliegt. Aufgrund der resultierenden geringen Energielücke zwischen HOMO und LUMO kann es ebenfalls zu einer Interkombination und thermisch aktivierten Rückinterkombination kommen. Dadurch ergibt sich eine lange intrinsische Lebenszeit durch den verzögerten Charakter der Fluoreszenz oder durch das Auftreten von Phosphoreszenz. Bei Verbindung **23** handelt es sich jedoch um einen Übergangsmetallkomplex mit einer langen intrinsischen Lebenszeit für reine Fluoreszenz. Es ist demnach keine SOC wirksam, sodass der T₁-Zustand nicht über Interkombination populiert wird. Um die Zusammenhänge zu erläutern, werden ebenfalls die Auswahlregeln besprochen. Der Zn(II)-Halbkäfig **23** zeigt verglichen mit [Zn(bpy)₃](PF₆)₂ **24** eine deutlich größere STOKES-Verschiebung, sodass durch die Anregung eine strukturelle Reorganisation stattfindet und damit keine *nested states* vorliegen. Der experimentell bestimmte Extinktionskoeffizient weist jedoch auf einen erlaubten Übergang hin. Da es sich bei der Emission um Fluoreszenz handelt, liegt kein Spinverbot vor. Das HOMO von Verbindung **23** ist auf der aromatischen Brücke und das LUMO auf

einem der Bipyridine lokalisiert. Es handelt sich demnach um einen Übergang mit CT-Charakter. Aufgrund der räumlichen Positionierung der aromatischen Verbrückung und des Bipyridins kann sowohl hinsichtlich des Orbitalüberlapps als auch hinsichtlich der Symmetrie nur eine geringe Oszillatorstärke erwartet werden. Dies resultiert in einer langen intrinsischen Fluoreszenzlebenszeit. Die hier präsentierten Daten zeigen die Komplexität der photophysikalischen Eigenschaften des Zn(II)-Halbkäfigs **23**. Auch wenn die Fluoreszenz aus einem ILCT-Übergang intuitiv als simpel angesehen wird, zeigen die Ergebnisse, dass auch solche Verbindungen, wie **23** ein weitaus komplizierteres Verhalten aufweisen, als der erste Anschein vermuten lässt. Die Tieftemperaturmessungen des Zn(II)-Halbkäfigs bei 7 K warfen eine Vielzahl an Fragen auf, vor allem durch das Auftreten von deutlich unterschiedlichen Lebenszeiten, sodass schon die Validität dieser Daten angezweifelt wurde. Erst durch einen Vergleich der Verbindungen **23** und **24** erschloss sich dann das vollständige Bild und die Vielschichtigkeit dieser Daten. Es zeigt sich nicht nur die ³LC-Emission des Bipyridins, sondern auch die ¹ILCT- und ³ILCT-Emission des Halbkäfigs. Zusammen mit den erhaltenen Lebenszeiten und den Resultaten der DFT-Rechnungen konnte abschließend der Emissionsmechanismus aufgeklärt werden. Die Emission der hier untersuchten Zn(II)-Halbkäfigstruktur **23** kann als Fluoreszenz aus einem ¹ILCT-Übergangs mit dem π -System der aromatischen Brücke als Donor und einem der Bipyridine als Akzeptor identifiziert werden. Dieser Übergang zeigt jedoch ein Orbitalüberlapp- und Symmetrieverbot und weist daher eine für Fluoreszenz lange intrinsische Lebenszeit auf. Das hier betrachtete System ist also ein besonderer Grenzfall.

2.2.5 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel lag der Fokus auf der bereits 2007 publizierten Zn(II)-Halbkäfigstruktur **23**. Die photophysikalischen Eigenschaften wurden in Acetonitril aufgenommen, mit $[\text{Zn}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2]$ **24** verglichen und die Emission von **23** als Phosphoreszenz identifiziert. Die Daten der Lebenszeit und Quantenausbeute führen zu einer intrinsischen Lebenszeit von 1.29 μs . Dies stellt eine sehr kurze Lebenszeit für Phosphoreszenz dar, sodass ein hohes Maß an SOC wirksam sein müsste. Dies ist für einen Zn(II)-Komplex jedoch ungewöhnlich. Aus diesem Grund wurden die Photolumineszenzstudien der Verbindungen **23** und **24** wiederholt und erweitert, um den Emissionsmechanismus des Zn(II)-Halbkäfigs detailliert aufzuklären.

Mithilfe der Absorptionsmessungen von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2]$ **24** wurde der Extinktionskoeffizient bestimmt, der für alle Banden Werte zwischen $30000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $45000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufwies. Die beobachteten Banden konnten durch die Ergebnisse der DFT-Rechnungen $\pi\pi^*$ -Übergängen am Bipyridin zugeordnet werden. Die Studien der Emissionseigenschaften in Lösung und im Festkörper zeigten eine geringe STOKES-Verschiebung, sodass von einem ligandenzentrierten Übergang am Bipyridin ausgegangen wurde. Zusammen mit einer intrinsischen Lebenszeit im Nanosekundenbereich wurde die Emission als Fluoreszenz identifiziert. Die temperaturabhängigen Messungen zeigten neben einer hochenergetischen Bande bei 330 nm mit einer intrinsischen

Lebenszeit im Nanosekundenbereich auch noch eine niederenergetische, schwache Bande mit einer Feinstruktur. Auch hier wurde die hochenergetische Bande aufgrund der kurzen Lebenszeit einer Fluoreszenzbande zugeordnet. Da aufgrund der geringen Intensität keine Lebenszeit im niederenergetischen Bereich aufgenommen werden konnte, ließ sich hier nur vermuten, dass die niederenergetische Bande durch Phosphoreszenz aus einem $^3\pi\pi^*$ -Zustand verursacht wird. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen unterstützten die gezogenen Schlüsse. Alle gewonnenen Resultate sprechen für Fluoreszenz als Emissionsmechanismus für Verbindung **24**. Diese Zuordnung stimmt mit der Literatur überein.^[8]

Die Verknüpfung der drei Bipyridin-Einheiten mit einer aromatischen Brücke führte zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption des Zn(II)-Halbkäfigs **23**, während die Bandenform unverändert blieb. Die Emissionsstudien in Lösung und im Festkörper bei Raumtemperatur von Verbindung **23** zeigten eine Rotverschiebung und eine Verbreiterung der Emissionsbande verglichen mit $[\text{Zn}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ **24**. Aus diesem Grund wurde davon ausgegangen, dass die Emission aus einem ILCT-Zustand mit dem π -System der aromatischen Brücke als Donor und einem Bipyridin als Akzeptor erfolgt. Die gemessenen Lebenszeiten gaben einen ersten Hinweis auf Fluoreszenz. Während der Tieftemperaturmessungen konnte eine Überlagerung mehrerer Banden mit unterschiedlichen Lebenszeiten sowohl im Nano- als auch im Millisekundenbereich beobachtet werden. Durch einen Vergleich mit $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** wurde ersichtlich, dass es sich sowohl um die $^3\pi\pi^*$ -Phosphoreszenz des Bipyridins als auch um die $^1\text{ILCT}$ -Bande des Halbkäfigs handelt. Die Lebenszeit im Millisekundenbereich im niederenergetischen Bereich ließ ebenfalls auf Anwesenheit einer $^3\text{ILCT}$ -Bande schließen. Mithilfe der DFT-Rechnungen wurde gezeigt, dass es sich bei dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand um einen $^1\text{ILCT}$ -Zustand mit dem π -System der aromatischen Brücke als Donor und dem Bipyridin als Akzeptor handelt. Unterhalb dieses Zustands befinden sich zwei Triplett-Zustände: ein $^3\text{ILCT}$ -Zustand mit einer sehr ähnlichen Geometrie wie der $^1\text{ILCT}$ -Zustand und ein ^3LC -Zustand mit einer unterschiedlichen Geometrie. Die Ratenkonstanten für die Phosphoreszenz aus dem CT- oder dem LC-Zustand liegen beide im Bereich von 1 s^{-1} . Ein Vergleich der berechneten Ratenkonstanten für die Fluoreszenz und die Interkombination zeigt, dass die Fluoreszenz aus dem $^1\text{ILCT}$ -Zustand problemlos mit der Interkombination zu einem der beiden Triplett-Zustände konkurrieren kann, da das Metallzentrum nicht an den Übergängen beteiligt ist. Eine Besonderheit dieser Studie stellte die intrinsische Lebenszeit von Verbindung **23** dar, die in Lösung einen Wert von 861 ns annimmt und nach den DFT-Rechnungen $1.3 \mu\text{s}$ beträgt. Diese Werte sind für Fluoreszenz außergewöhnlich lang. Durch die Betrachtung der Auswahlregeln für die Zn(II)-Verbindung **23** konnte diese lange Lebenszeit auf ein Überlapp- und Symmetrieverbot der beteiligten Grenzorbitale zurückgeführt werden. Der Zn(II)-Halbkäfig **23** stellt somit einen besonderen Grenzfall dar.

Insgesamt lassen alle hier erhaltenen Daten darauf schließen, dass es sich bei der Emission des Zn(II)-Halbkäfigs um Fluoreszenz aus einem $^1\text{ILCT}$ -Zustand mit dem π -System der aromatischen Brücke als Donor und dem Bipyridin als Akzeptor handelt und nicht, wie ursprünglich angenommen,

um Phosphoreszenz. Die Einführung von Thiolgruppen oder Schweratomen, wie Brom oder Iod, in die aromatische Verbrückung könnte, aufgrund des Schweratom-Effekts zu einer Kopplung der beteiligten Zustände führen. Folglich könnten die Interkombination und die Rückinterkombination beschleunigt werden, sodass unter Umständen TADF auftreten kann.

3 EXPERIMENTALTEIL

3.1 ALLGEMEINE AUSFÜHRUNGEN

Allgemeine Arbeitstechniken und Chemikalien

Alle Startmaterialien wurden aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Sämtliche synthetische Arbeiten wurden in Standardglasapparaturen durchgeführt. Bei Synthesen unter inerten Bedingungen wurde Argon als Schutzgas eingesetzt. Für die Synthesen und photophysikalischen Studien wurden organische Lösungsmittel mit HPLC-Grad verwendet. Für die photophysikalischen Untersuchungen und Synthesen unter Schutzgas wurden diese Lösungsmittel mit einem *Inert Systems PureSolv MD 7* Lösungsmittelreinigungssystem (*Solvent Purification System*) getrocknet, anschließend nach Standardmethoden entgast und unter Argon gelagert.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Spektroskopie

Die NMR-Experimente wurden von der NMR-Abteilung der TU Dortmund unter der Leitung von PROF. DR. WOLF HILLER durchgeführt. Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{15}N -, ^{19}F -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Avance III 400* (^1H , 400 MHz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 100 MHz), *Bruker Avance III HD 500* (^1H , 500 MHz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 126 MHz), *Bruker Avance III HD 600* (^1H , 600 MHz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 151 MHz) oder *Bruker Avance Neo 600* (^1H , 600 MHz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 151 MHz; ^{15}N , 61 MHz; ^{19}F , 565 MHz; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 243 MHz) NMR-Spektrometers aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist in ppm (*parts per million*) angegeben. Für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Signale relativ zum verwendeten deuterierten Lösungsmittel als internem Standard angegeben, für ^{15}N -NMR-Spektren relativ zu NH_3 ($\delta = 0$ ppm), für ^{19}F -NMR-Spektren relativ zu CFCl_3 ($\delta = 0$ ppm) und für ^{31}P -NMR-Spektren relativ zu der Resonanz von H_3PO_4 ($\delta = 0$ ppm) als externem Referenz-Standard.

Elementaranalyse

Für die Elementaranalyse (C, H, N) wurde ein *Elementar Vario MICRO Cube* der Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEM GMBH verwendet.

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis Diffraktometer der Firma BRUKER AXS GMBH mit einem *Photon II* als Detektor und Mikrofokusquelle $I\mu\text{S}$ Cu ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 154.178$ pm) bzw. Mo ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von BRUKER AXS GMBH. Die zu untersuchenden Einkristalle wurden mit Perfluorpolyether benetzt, auf einem MiTiGen-Probenhalter montiert und mittels „*Cryostream open-flow N₂ gas cryostat*“ auf 100 K während der Messung gekühlt.

Die Lösung der Molekülstruktur im Festkörper wurde unter Anwendung intrinsischer Phasenmethoden (SHELXT^[134]) durchgeführt. Diese wurde mithilfe von SHELXL^[135] verfeinert und

anschließend durch Fouriertechniken erweitert. Hierbei wurden die Wasserstoffatome idealisierten Positionen zugeordnet oder direkt gefunden und alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Mittels der Anwendung DIAMOND wurden die Molekülstrukturen graphisch dargestellt.

Photophysikalische Messungen

Die Probenpräparation wurde in einer Handschuhbox der Firma GLOVEBOX SYSTEMTECHNIK durchgeführt. Die amorphen Proben wurden für zehn Minuten gemörsert. UV-Vis Absorptionsspektren wurden mithilfe eines AGILENT Cary 5000-Spektrophotometers (Serie *UV-Vis-NIR Spectrophotometer*) oder *Lambda 265*-Spektrophotometers der Firma PERKINELMER aufgenommen. Es wurden Standardküvetten aus Quarzglas mit einer Pfadlänge von 1 cm und mit Schraubdeckelverschluss verwendet. Emissions- und Anregungsspektren wurden mithilfe eines *FLS1000*-Photolumineszenzspektrometer der Firma EDINBURGH INSTRUMENTS aufgenommen, das mit Doppelmonochromatoren für den Emissions- und Anregungsstrahlengang, einer 450 W Xenon-Gasentladungslampe, und Photomultiplier (*PMT-980*) als Detektor ausgestattet ist. Die Anregungswellenlänge wurde durch einen Doppelgitter-Monochromator eingestellt und die Emission im rechten Winkel zur Anregungsquelle durch den Photomultiplier detektiert. Die Korrektur der gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren geschah durch die Standardkorrekturen des Herstellers für die Sensibilität des Detektors und die Intensitätsverteilung der Lichtquelle. Die Messungen der Lumineszenzlebenszeiten wurden entweder durch eine *μF2-60 W-Xenon-Microsekunden-Blitzlampe* und einem Multikanal-Skaliermodul (*Multi channel scaling, MCS*), einer variabel gepulsten LED (VPLED) und MCS oder einer gepulsten Laserdiode (EPLED) mit einer Pulsbreite von 200 ps und einem TCSPC-Modul (*Time-correlated single photon counting*) durchgeführt. Für die *instrument response function* (IRF) wurde für Messungen in Lösung eine Ludox®-Suspension und für Festkörpermessungen Bariumsulfat als Referenz verwendet. Für die Bestimmung der Quantenausbeuten bei Raumtemperatur wurde eine Integrationssphäre (Ulbricht-Kugel) und für Tieftemperaturmessungen eine *Cryosphere* für das *FLS1000*-Photolumineszenzspektrometer verwendet. Tieftemperaturmessungen wurden mithilfe eines 4K-Cryostat von ADVANCED RESEARCH SYSTEMS mit einem geschlossenen Kühlkreislauf und einem wassergekühltem Heliumkompressor verwendet.

Quantenchemische Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN und DR. NORA LÜDTKE der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. PAUL GÄRTNER (HHU Düsseldorf) war ebenfalls an den DFT-Berechnungen zu der Halbkäfigverbindung **23** sowie $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **24** beteiligt. Die Details zu den DFT-Rechnungen zu $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** sind in Referenz ^[5] zusammengefasst. Für die Geometrieoptimierungen der isolierten, kationischen Komplexe der Zn(II)-Halbkäfigstruktur **23** und $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **24** wurde das Programmpaket TURBOMOLE^[136] verwendet. Die PF_6^- -Ionen wurden nicht berücksichtigt. Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) von Kohn-Sham wurden die Gleichgewichtsgeometrien der elektronischen Grundzustände

bestimmt.^[137] Hierbei wurde, sofern keine andere Angabe getroffen wurde, das PBEo-Funktional^[138] verwendet. Die Geometrien der angeregten Singulett-Zustände wurden mittels zeitabhängiger DFT (TDDFT)^[139] und die Geometrien der angeregten Triplett-Zustände unter Verwendung der Tamm-Dancoff-Approximation (TDA) zu der TDDFT^[140] erhalten. Die Darstellung der Nichtmetallatome erfolgte über die def2-SV(P)-Basissätze^[141] der TURBOMOLE-Basissatzbibliothek, während für die Übergangsmetallkationen energieangepasste, relativistisch effektive Kernpotentiale (ECPs)^[142] und der dazugehörige kontrahierte 6s5p3d-Basissatz verwendet wurden. Die optimierten Strukturen wurden als Gleichgewichtsgeometrien durch eine numerische Schwingungsanalyse mit dem SNF-Programm verifiziert.^[143]

Mithilfe der DFT/MRCI-Methode^[144] unter Verwendung des speziell für Übergangsmetallkomplexe entwickelten R2018-Hamiltonoperators^[145] wurden Oszillatorstärken und elektronische Anregungsenergien der spinerlaubten Übergänge berechnet. Bei der verwendeten DFT/MRCI handelt es sich um eine semi-empirische Multireferenz-Konfigurationsinteraktionsmethode, die auf Kohn-Sham-Orbitalen und Orbitalenergien einer BH-LYP-Funktionaldeterminante^[146] mit geschlossener Schale basiert. Die Konstruktion der Zwei-Elektronen-Integrale erfolgte mittels der Hilfsbasissätze aus der TURBOMOLE-Bibliothek^[147] in der „Resolution-of-the-identity“-Approximation. Aufgrund der Größe der Komplexe wurde ein Energieselektionsschwellenwert von 0.80 E_h mit dafür entwickelten Parametern verwendet. Die säkulären DFT/MRCI-Gleichungen wurden für zwanzig Singulett- und zwanzig Triplett-Wurzeln gelöst.

Mithilfe des SPOCK-Programms^[148] wurden die elektronischen Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente (engl. *electronic spin-orbit coupling matrix elements*, SOCMEs) für die Auswertung der Ratenkonstanten für die ISC bestimmt. Der effektive Ein-Elektronen-Hamiltonoperator beinhaltet ein effektives Spin-Bahn-Kernpotential für Zink und die Molekularfeldnäherung des Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operators^[149] für alle anderen Zentren. Die Bestimmung der Ratenkonstanten für Phosphoreszenz der einzelnen Triplett-Niveaus erfolgte von Spin-Bahn gemischten Wellenfunktionen, die über die Multireferenz-Spin-Bahn-Konfigurationsinteraktionsmethode (engl. *multireference spin-orbit configuration interaction method*, MRSOCI) bereitgestellt wurden.^[150] Die Berechnung der gemittelten Lebenszeiten für Phosphoreszenz aus den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_d geschah über Gleichung (76). Hierbei wurde von einer BOLTZMANN-Verteilung der Population der Triplett-Subniveaus *I*, *II* und *III* ausgegangen.

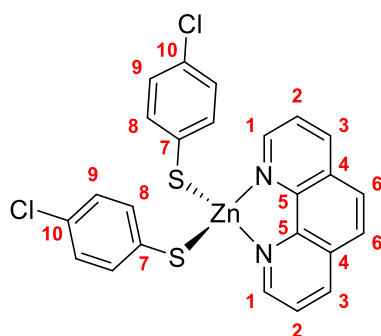
$$\tau_{\text{av}} = \frac{1}{k_{\text{av}}} = \frac{\sum_{d=I}^D \exp\left(-\frac{\Delta E_{I,d}}{k_B T}\right)}{\sum_{d=I}^D k_d \exp\left(-\frac{\Delta E_{I,d}}{k_B T}\right)} \quad (76)$$

Hierbei steht $\Delta E_{I,d}$ für die Energiedifferenz zwischen dem energetisch niedrigsten Subniveaus *I* und Subniveau *d*. Die Ratenkonstanten für ISC und rISC wurden in CONDON-Approximation unter Verwendung eines Fourier-Transformationsansatzes^[151] bestimmt. Hierbei wurde ebenfalls von

einer BOLTZMANN-Population der Schwingungsniveaus im Ausgangszustand ausgegangen. Die Zeitkorrelationsfunktion wurde vor der numerischen Integration über ein Intervall von 3000 fs bei 65536 Gitterpunkten mit einer Gaussianfunktion mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} gedämpft.

3.2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Di(4-chlorthiophenolato)-(1,10-phenanthrolin)zink(II)^[1] (19)



$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.220 g, 1.00 mmol, 1.00 eq.) wurde in 20 mL Ethanol unter Rückfluss gelöst und eine Lösung von 4-Chlorthiophenol (0.289 g, 2.00 mmol, 2.00 eq.) in 10 mL Ethanol hinzugegeben. Eine zweite Lösung bestehend aus 1,10-Phenanthrolin (0.180 g, 1.00 mmol, 1.00 eq.) in 10 mL Ethanol wurde tropfenweise zu der ersten hellgelben Reaktionslösung gegeben. Nach zweiminütigem Rühren und Abkühlen auf Raumtemperatur wurden gelbe Kristalle erhalten, die abfiltriert, mit Ethanol (dreimal je 20 mL) gewaschen und durch ein Diffusionsexperiment von Dichlormethan/Pentan umkristallisiert wurden.

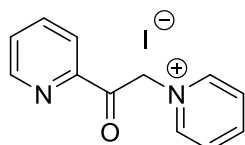
Ausbeute: 0.294 g (0.552 mmol, 55%) in Form eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.61 - 6.68$ (m, 4 H, Thiophenolat), $7.00 - 7.07$ (m, 4 H, Thiophenolat), 7.90 (dd, $^4J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, 4.7 Hz , 2 H, $2 \times \text{C}^2\text{H}$), 7.95 (s, 2 H, $2 \times \text{C}^6\text{H}$), 8.52 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{C}^3\text{H}$), 8.95 (dd, $^4J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$, 1.5 Hz , 2 H, $2 \times \text{C}^1\text{H}$) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 125.5$ (s, C^2), 127.1 (s, C^6), 127.6 (s, $\text{C}^4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 128.9 (s, $\text{C}^4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 129.0 (s, C^4), 134.6 (s, $\text{C}^4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 139.2 (s, $\text{C}^4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 139.2 (s, C^3), 141.1 (s, C^5), 149.4 (s, C^1) ppm.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Zn}$: C, 54.10%; H, 3.03%; N, 5.26%. Gefunden: C, 54.1%; H, 3.0%; N, 5.3%.

1-(2-Pyridylacetyl)pyridiniumiodid (28)



Zu einer Lösung von Iod (35.6 g, 0.140 mol, 1.00 eq.) in 170 mL Pyridin wurde 2-Acetylpyridin (52.5 mL, 1.08 g cm^{-3} , 0.467 mol, 3.34 eq.) unter Argon zugegeben und 4 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

Nachdem die Reaktionsmischung wieder Raumtemperatur erreicht hatte, wurde der ausgefallene Feststoff filtriert, mit Pyridin (200 mL) gewaschen und in heißem Ethanol (1.30 L) mit Aktivkohle (1 Spatel) umkristallisiert.

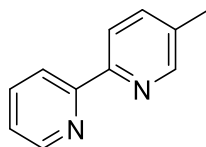
Ausbeute: 24.9 g (76.3 mmol, 62%) in Form eines graugrünen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6.50 (s, 2 H), 7.80 – 7.96 (m, 1 H), 8.05 – 8.09 (m, 1 H), 8.10 – 8.17 (m, 1 H), 8.22 – 8.30 (m, 2 H), 8.69 – 8.75 (m, 1 H), 8.84 – 8.89 (m, 1 H), 8.97 – 9.03 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 66.7 (s), 122.1 (s), 127.8 (s), 129.2 (s), 138.2 (s), 146.3 (s), 146.4 (s), 149.6 (s), 150.5 (s), 191.6 (s) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[126]

5-Methyl-2,2'-bipyridin (29)



Ammoniumacetat (27.80 g, 360 mmol, 5 eq.) und Methacrolein (5.05 g, 0.83 g cm⁻³, 72.1 mmol, 1.00 eq.) wurden zu einer Lösung von (2-Pyridacyl)pyridiniumiodid (23.50 g, 72.1 mol, 1.00 eq.) in Formamid (230 mL) unter Argon-Atmosphäre zugegeben und 6 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet und das Reaktionsgemisch mit Et₂O (1.75 L) extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das braune Öl durch Säulenchromatographie (SiO₂; DCM/MeOH, 20:1) aufgereinigt. Um Spuren von Wasser zu entfernen, wurde das Produkt über Nacht in entgastem und trockenem Toluol mit Molekularsieb gelöst und anschließend das Lösungsmittel wieder entfernt.

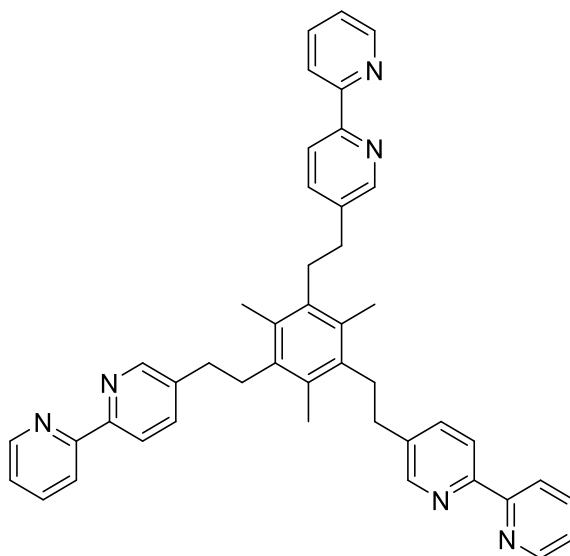
Ausbeute: 6.27 g (36.8 mmol, 51%) in Form eines orangefarbenen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.35 (s, 3 H, Me), 7.19 – 7.26 (m, 1 H), 7.54 – 7.63 (m, 1 H), 7.72 – 7.80 (m, 1 H), 8.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.30 – 8.38 (m, 1 H), 8.48 (s, 1 H), 8.59 – 8.69 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 18.4 (s), 120.7 (s), 120.8 (s), 123.4 (s), 133.5 (s), 136.9 (s), 137.5 (s), 149.2 (s), 149.7 (s), 153.7 (s), 156.4 (s) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[126]

5,5'',5'''-((2,4,6-Trimethylbenzol-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl))tri-2,2'-bipyridin^[8]
(31)



Diisopropylamin (8.33 mL, 59.3 mmol, 8.05 eq.) wurde in 26 mL wasserfreiem THF unter Argon-Atmosphäre gelöst, auf -78 °C abgekühlt und n-Butyllithium (2.5 M in n-Hexan, 20.8 mL, 52.0 mmol, 7.06 eq.) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde 10 Minuten bei -78 °C und 10 Minuten bei 0 °C gerührt, dann wieder auf -78 °C abgekühlt und 10 Minuten gerührt. 5-Methyl-2,2'-bipyridin (6.27 g, 36.8 mmol, 5.00 eq.) wurde in wasserfreiem THF (150 mL) gelöst, auf -78 °C abgekühlt und eine kleine Menge des frisch synthetisierten Lithiumdiisopropylamids (LDA) tropfenweise zugegeben. Nach dem ersten Farbumschlag von gelb nach rot wurde das Volumen der LDA-Lösung (54.0 mL), bemessen. Die Lösung wurde 15 Minuten lang gerührt und anschließend Tris(brommethyl)mesitylen (2.94 g, 7.37 mmol, 1.00 eq.) in 55 mL wasserfreiem THF über einen Zeitraum von 1.5 Stunden langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang gerührt und dann in 1000 mL n-Hexan gegeben. Der blaue Niederschlag färbte sich langsam grün und dann gelb. Nach erfolgter Filtration wurde der gelbe Feststoff in 1.5 L DCM gelöst und erneut filtriert. Das Filtrat wurde mit einer NH₄Cl-Lösung (dreimal je 1.5 L, c = 10 Gew.-%) und Wasser (dreimal je 1.5 L) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Feststoff wurde mit Methanol (dreimal je 500 mL) gewaschen und filtriert. Der Feststoff wurde in 50 mL Toluol gelöst, in 300 mL n-Hexan gegossen. Nach erfolgter Filtration wurde der Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

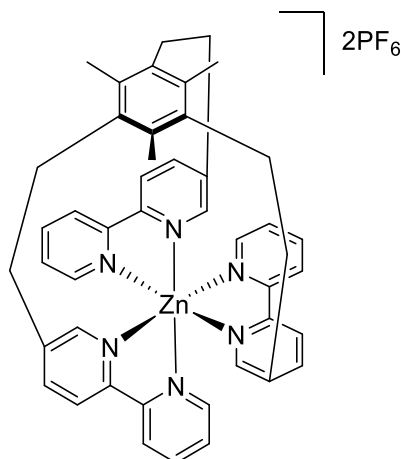
Ausbeute: 1.361 g (2.04 mmol, 28%) in Form eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.36 (s, 9 H, Me), 2.82 – 2.86 (m, 6 H), 3.02 – 3.06 (m, 6 H), 7.30 – 7.33 (m, 3 H), 7.70 (dd, *J*_{HH} = 8.0 Hz, *J*_{HH} = 2.1 Hz, 3 H), 7.84 (td, *J*_{HH} = 7.8 Hz, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 3 H), 8.38 (d, *J*_{HH} = 8.1 Hz, 3 H), 8.42 (d, *J*_{HH} = 7.9 Hz, 3 H), 8.56 (m, 3 H), 8.69 – 8.70 (m, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.2$ (s), 32.6 (s), 32.9 (s), 121.2 (s), 121.2 (s), 123.8 (s), 132.5 (s), 136.2 (s), 137.2 (s), 137.4 (s), 137.8 (s), 149.0 (s), 149.2 (s), 153.8 (s), 155.8 (s) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[8]

$[\text{Zn}(\text{N}_6\text{C}_{45}\text{H}_{42})](\text{PF}_6)_2$ ^[8] (23)



5,5'',5'''-((2,4,6-Trimethylbenzol-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl))tri-2,2'-bipyridin (31) (200 mg, 0.299 mmol, 1.00 eq.) wurde in 500 mL heißem Ethanol unter Argon-Atmosphäre gelöst. ZnCl_2 (40.8 mg, 0.299 mmol, 1.00 eq.) und NH_4PF_6 (400 mg, 2.46 mmol, 8.19 eq.) wurden zugegeben und die Lösung 18 Stunden lang zum Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen von 150 mL Lösungsmittel unter vermindertem Druck und Filtration wurde ein weißer Feststoff erhalten, der mit Ethanol (dreimal je 200 mL) gewaschen und im Vakuum bei 75 °C getrocknet wurde.

Ausbeute: 212 mg (0.207 mmol, 69%) in Form eines farblosen Feststoffs.

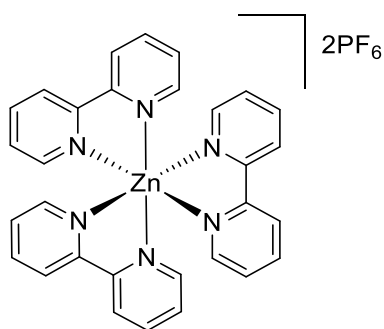
^1H -NMR (600 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.91$ (s, 9 H, Me), 2.78 (td, $J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 3 H), 2.90 – 2.94 (m, 3 H), 2.99 – 3.03 (m, 3 H), 3.26 (td, $J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 3 H), 6.37 (s, 3 H), 7.52 – 7.55 (m, 3 H), 8.08 (s(br), 3 H), 8.19 (t, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 3 H), 8.25 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 3 H), 8.40 – 8.45 (m, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_3CN): $\delta = 17.5$ (s), 29.9 (s), 31.0 (s), 123.4 (s), 123.8 (s), 127.6 (s), 134.4 (s), 135.3 (s), 141.2 (s), 142.1 (s), 142.6 (s), 147.1 (s), 148.7 (s), 148.8 (s), 149.8 (s) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[8]

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Zn}$: C, 52.88%; H, 4.14%; N, 8.22%. Gefunden: C, 52.6%; H, 4.2%; N, 8.3%.

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): $\text{M}^{2+}(\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Zn})$ berechnet $m/z = 365.1376$, gemessen $m/z = 365.1378$ (0.6 ppm).

Synthese von Tris(2,2'-bipyridin)zink(II)hexafluorophosphat (24)^[119]

2,2'-Bipyridin (1.42 g, 9.10 mmol, 3.10 eq.) wurde in 400 mL Wasser gegeben, NH_4PF_6 (1.44 g, 8.81 mmol, 3.00 eq.) und ZnCl_2 (0.400 g, 2.94 mmol, 1.00 eq.) hinzugefügt. Es fiel sofort ein farbloser Feststoff aus, der filtriert, mit Wasser (dreimal je 200 mL) gewaschen und anschließend über ein Diffusionsexperiment (MeCN:EtOH) umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.384 g (1.68 mmol, 57%) in Form eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.55 - 7.57$ (m, 6 H), 7.93 (m, 6 H), 8.24 (m, 6 H), 8.50 (m, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_3CN): $\delta = 124.4$ (s), 128.4 (s), 142.7 (s), 149.1 (s), 150.2 (s) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, CD_3CN): $\delta = 256.8$ ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz, CD_3CN): $\delta = -72.9$ (d, $J_{\text{P-F}} = 706$ Hz, PF_6) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, CD_3CN): $\delta = -144.6$ (sept, $J_{\text{P-F}} = 706$ Hz, PF_6) ppm.

4 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. A. Crosby, R. G. Highland, K. A. Truesdell, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 41–52.
- [2] R. G. Highland, G. A. Crosby, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *119*, 454–458.
- [3] K. A. Truesdell, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1787–1788.
- [4] R. G. Highland, J. G. Brummer, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1593–1598.
- [5] N. Lüdtke, J. Kuhnt, T. Heil, A. Steffen, C. M. Marian, *ChemPhotoChem* **2023**, *7*, e202200142.
- [6] K.-C. Pan, S.-W. Li, Y.-Y. Ho, Y.-J. Shiu, W.-L. Tsai, M. Jiao, W.-K. Lee, C.-C. Wu, C.-L. Chung, T. Chatterjee, Y.-S. Li, K.-T. Wong, H.-C. Hu, C.-C. Chen, M.-T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 7560–7571.
- [7] Y. Tsuchiya, S. Diesing, F. Bencheikh, Y. Wada, P. L. Dos Santos, H. Kaji, E. Zysman-Colman, I. D. W. Samuel, C. Adachi, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 8074–8089.
- [8] K. D. Oyler, F. J. Coughlin, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 210–217.
- [9] a) C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2039–2058; b) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [10] a) K. K.-W. Lo (Hrsg.) *Structure and Bonding, Vol. 165*, Springer, Berlin Heidelberg, **2015**; b) K. K.-W. Lo, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2985–2995; c) Q. Zhao, C. Huang, F. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508–2524.
- [11] a) E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, J. R. Bacon, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 337–342; b) G. Di Marco, M. Lanza, S. Campagna, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 468–471; c) G. A. Filonenko, J. A. M. Lügger, C. Liu, E. P. A. van Heeswijk, M. M. R. M. Hendrix, M. Weber, C. Müller, E. J. M. Hensen, R. P. Sijbesma, E. A. Pidko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16385–16390; d) G. A. Filonenko, D. Sun, M. Weber, C. Müller, E. A. Pidko, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9687–9692; e) I. S. Kritchenkov, A. I. Solomatina, D. O. Kozina, V. V. Porsev, V. V. Sokolov, M. V. Shirmanova, M. M. Lukina, A. D. Komarova, V. I. Shcheslavskiy, T. N. Belyaeva, I. K. Litvinov, A. V. Salova, E. S. Kornilova, D. V. Kachkin, S. P. Tunik, *Molecules* **2021**, *26*; f) L. Liu, X. Wang, F. Hussain, C. Zeng, B. Wang, Z. Li, I. Kozin, S. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 12666–12674.
- [12] E. Holder, B. M. W. Langeveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109–1121.
- [13] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- [14] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915–1016.
- [15] D. Volz, M. Wallesch, C. Fléchon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1988–2011.
- [16] a) A. J. Hunt, A. S. Matharu, A. H. King, J. H. Clark, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1949–1950; b) S. Ali, *Resources* **2014**, *3*, 123–134; c) N. Haque, A. Hughes, S. Lim, C. Vernon, *Resources* **2014**, *3*, 614–635.
- [17] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris (Hrsg.) *Photochemistry and Photophysics, Concepts, Research, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2014**.

- [18] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer, New York, **2006**.
- [19] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2010**.
- [20] M. Klessinger, J. Michl, *Excited states and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, Weinheim, **1995**.
- [21] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Publ, Menlo Park, California, **1978**.
- [22] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, California, **2010**.
- [23] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457-484.
- [24] D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Springer, New York, NY, **1994**.
- [25] O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, 11, 459.
- [26] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, J. Michl, V. Balzani, *Handbook of photochemistry*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [27] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14.
- [28] A. Steffen, B. Hupp, *Design of Efficient Emissive Materials in Comprehensive Coordination Chemistry III, Vol. 373* (Hrsg.: E. Constable, G. Parkin, L. Que Jr), Elsevier, San Diego, **2021**, S. 466-502.
- [29] C. M. Marian, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 187-203.
- [30] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 6975-7025.
- [31] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2834-2838.
- [32] a) M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 573-574; b) M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 2462-2467.
- [33] E. Yu-Tzu Li, T.-Y. Jiang, Y. Chi, P.-T. Chou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 26184-26192.
- [34] a) M. Takezaki, N. Hirota, M. Terazima, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3443-3448; b) M. Takezaki, N. Hirota, M. Terazima, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4685-4686; c) R. Morales-Cueto, M. Esquivelzeta-Rabell, J. Saucedo-Zugazagoitia, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 552-557; d) C. E. Crespo-Hernández, G. Burdzinski, R. Arce, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 6313-6319; e) B. Heinz, T. Schmierer, S. Laimgruber, P. Gilch, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, 199, 274-281; f) J. S. Zugazagoitia, C. X. Almora-Díaz, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 358-365; g) C. Reichardt, R. A. Vogt, C. E. Crespo-Hernández, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 224518; h) J. S. Zugazagoitia, E. Collado-Fregoso, E. F. Plaza-Medina, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 805-810; i) S. Cheng, P. Song, S. Yang, H. Yin, K. Han, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 9067-9074; j) R. A. Vogt, C. E. Crespo-Hernández, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 14100-14108; k) R. A. Vogt, C. Reichardt, C. E. Crespo-Hernández, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 6580-6588; l) M. A. B. Larsen, J. Thøgersen, A. B. Stephansen, J. Peon, T. I. Sølling, S. R. Keiding, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 28-35.
- [35] A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 354-365.
- [36] J. Tatchen, N. Gilka, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5209-5221.

- [37] C. M. Marian, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2021**, *72*, 617–640.
- [38] G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6500–6537.
- [39] A. Heil, C. M. Marian, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6123–6136.
- [40] a) J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713–1727; b) A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5927–5932; c) H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, N. Lardiés, E. Ortí, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9149–9151; d) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6; e) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048–5051; f) A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971–12979; g) M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790–8797; h) H. U. Kim, H. J. Jang, W. Choi, M. Kim, S. Park, T. Park, J. Y. Lee, B. K. S., *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4143–4154; i) C.-H. Yang, M. Mauro, F. Polo, S. Watanabe, I. Muenster, R. Fröhlich, L. de Cola, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3684–3695; j) T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813–9822; k) E. Zysman-Colman (Hrsg.) *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, **2017**.
- [41] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2005630.
- [42] C. Bizzarri, F. Hundemer, J. Busch, S. Bräse, *Polyhedron* **2018**, *140*, 51–66.
- [43] a) A. F. Rausch, L. Murphy, J. A. G. Williams, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 312–319; b) M. Mydlak, M. Mauro, F. Polo, M. Felicetti, J. Leonhardt, G. Diener, L. de Cola, C. A. Strassert, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3659–3667; c) X.-C. Hang, T. Fleetham, E. Turner, J. Brooks, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6753–6756; d) G. Cheng, S. C. F. Kui, W.-H. Ang, M.-Y. Ko, P.-K. Chow, C.-L. Kwong, C.-C. Kwok, C. Ma, X. Guan, K.-H. Low, S.-J. Su, C.-M. Che, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4819–4830; e) P.-K. Chow, G. Cheng, G. S. M. Tong, W.-P. To, W.-L. Kwong, K.-H. Low, C.-C. Kwok, C. Ma, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2084–2089; f) G. Li, T. Fleetham, E. Turner, X.-C. Hang, J. Li, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 390–397; g) T. Fleetham, G. Li, J. Li, *Adv. Mater.* **2017**, *29*; h) F. Wurl, S. Stipurin, J. I. Kollar, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301225; i) H. Leopold, M. Tenne, A. Tronnier, S. Metz, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15779–15782; j) K.-W. Lo, G. S. M. Tong, G. Cheng, K.-H. Low, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115515; k) N. M. Shavaleev, H. Adams, J. Best, R. Edge, S. Navaratnam, J. A. Weinstein, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9410–9415; l) E. Rossi, L. Murphy, P. L. Brothwood, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, R. Ugo, M. Cocchi, J. A. G. Williams, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15501.
- [44] K. Li, G. S. Ming Tong, Q. Wan, G. Cheng, W.-Y. Tong, W.-H. Ang, W.-L. Kwong, C.-M. Che, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1653–1673.

- [45] M. J. Leidl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz, H. Yersin, *Copper(I) Complexes for Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Photophysical to Device Properties in Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices* (Hrsg.: N. Armaroli, H. J. Bolink), Springer International Publishing, Cham, **2017**, S. 141–174.
- [46] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894.
- [47] J. R. Kirchhoff, R. E. Gamache, M. W. Blaskie, A. A. Del Paggio, R. K. Lengel, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2380–2384.
- [48] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9391–9394.
- [49] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802–4806.
- [50] J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499–9508.
- [51] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958.
- [52] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 83302.
- [53] J. Föllner, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7508–7516.
- [54] H. Nakanotani, Y. Tsuchiya, C. Adachi, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 938–948.
- [55] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093–2126.
- [56] a) X. Wang, S. Wang, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1693–1709; b) L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium in Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II. Topics in Current Chemistry, Vol. 281* (Hrsg.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 143–203.
- [57] O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522–13533.
- [58] C. Förster, K. Heinze, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1057–1070.
- [59] a) K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, *J. Clean. Prod.* **2013**, *51*, 1–22; b) R. D. Cusick, Y. Kim, B. E. Logan, *Science* **2012**, *335*, 1474–1477; c) M. Bigum, L. Brogaard, T. H. Christensen, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *207–208*, 8–14; d) P. Chancerel, S. Rotter, *Waste Manag.* **2009**, *29*, 2336–2352; e) J. B. Dahmus, T. G. Gutowski, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 7543–7550; f) M. J. Eckelman, *Resour. Conserv. Recycl.* **2010**, *54*, 256–266; g) B. C. Hagelüken, *Platin. Met. Rev.* **2012**, *56*, 29–35; h) J. Johnson, B. K. Reck, T. Wang, T. E. Graedel, *Energy Policy* **2008**, *36*, 181–192; i) M. Oguchi, S. Murakami, H. Sakanakura, A. Kida, T. Kameya, *Waste Manag.* **2011**, *31*, 2150–2160.
- [60] C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 49–82.
- [61] J. K. McCusker, *Science* **2019**, *363*, 484–488.
- [62] a) D. Di, A. S. Romanov, Le Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. Abdi Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann, D. Credginton, *Science* **2017**, *356*, 159–163; b) M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2206–2216;

- c) A. M. T. Muthig, J. Wieland, S. Koop, C. Lenczyk, F. Kerner, B. Hupp, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17427–17437; d) S. Shi, L. R. Collins, M. F. Mahon, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 745–752; e) B. Hupp, J. Nitsch, T. Schmitt, R. Bertermann, K. Edkins, F. Hirsch, I. Fischer, M. Auth, A. Sperlich, A. Steffen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13671–13675; f) M. Deng, N. F. M. Mukthar, N. D. Schley, G. Ung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1228–1231; g) J. Li, L. Wang, Z. Zhao, X. Li, X. Yu, P. Huo, Q. Jin, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2–10.
- [63] R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Science* **2019**, *363*, 601–606.
- [64] R. Hamze, S. Shi, S. C. Kapper, D. S. Muthiah Ravinson, L. Estergreen, M.-C. Jung, A. C. Tadle, R. Haiges, P. I. Djurovich, J. L. Peltier, R. Jazzar, G. Bertrand, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8616–8626.
- [65] S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadle, D. Sylvinson M R, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576–3588.
- [66] M. Gernert, L. Balles-Wolf, F. Kerner, U. Müller, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. M. Marian, J. Pflaum, C. Lambert, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8897–8909.
- [67] a) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, B. L. Conley, R. Haiges, M. T. Whited, T. J. Williams, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7176–7179; b) M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa, M. Yashima, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8369–8378; c) A. M. T. Muthig, M. Krumrein, J. Wieland, M. Gernert, F. Kerner, J. Pflaum, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 14833–14844; d) A. M. T. Muthig, O. Mrózek, T. Ferschke, M. Rödel, B. Ewald, J. Kuhnt, C. Lenczyk, J. Pflaum, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4438–4449; e) D. Kakizoe, M. Nishikawa, Y. Fujii, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 14804–14811.
- [68] B. Hupp, C. Schiller, C. Lenczyk, M. Stanoppi, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8996–9008.
- [69] a) R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301; b) X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang, C.-Z. Lu, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3910–3920; c) S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 542–551; d) M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, M. Hoshino, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4375.
- [70] F. Chotard, A. S. Romanov, D. L. Hughes, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4234–4240.
- [71] a) A. Ruduss, B. Turovska, S. Belyakov, K. A. Stucere, A. Vembris, G. Baryshnikov, H. Ågren, J.-C. Lu, W.-H. Lin, C.-H. Chang, K. Traskovskis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 15478–15493; b) R. Tang, S. Xu, T.-L. Lam, G. Cheng, L. Du, Q. Wan, J. Yang, F.-F. Hung, K.-H. Low, D. L. Phillips, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203982.
- [72] F. Dumur, *Org. Electron.* **2015**, *21*, 27–39.
- [73] Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl, B. Dietzek, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *356*, 127–146.

- [74] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2008**.
- [75] F. Dumur, *Synth. Met.* **2014**, *195*, 241–251.
- [76] O. Mrózek, M. Gernert, A. Belyaev, M. Mitra, L. Janiak, C. M. Marian, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202201114.
- [77] a) S. Bestgen, C. Schoo, B. L. Neumeier, T. J. Feuerstein, C. Zovko, R. Köppe, C. Feldmann, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14265–14269; b) T. Hojo, R. Matsuoka, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 995–998; c) J. Karges, O. Blacque, H. Chao, G. Gasser, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12422–12432; d) J. F. Kögel, S. Kusaka, R. Sakamoto, T. Iwashima, M. Tsuchiya, R. Toyoda, R. Matsuoka, T. Tsukamoto, J. Yuasa, Y. Kitagawa, T. Kawai, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1377–1381; e) R. Sakamoto, T. Iwashima, J. F. Kögel, S. Kusaka, M. Tsuchiya, Y. Kitagawa, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5666–5677; f) D. Temerova, K. S. Kisel, T. Eskelinen, A. S. Melnikov, N. Kinnunen, P. Hirva, J. R. Shakirova, S. P. Tunik, E. V. Grachova, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2549–2560; g) M. Tsuchiya, R. Sakamoto, M. Shimada, Y. Yamanoi, Y. Hattori, K. Sugimoto, E. Nishibori, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5732–5734; h) A. Harriman, *J. C. S. Faraday I* **1980**, *76*, 1978–1985; i) O. Penon, A. J. Moro, D. Santucci, D. B. Amabilino, J. C. Lima, L. Pérez-García, L. Rodríguez, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *417*, 222–229; j) F. Dumur, L. Beouch, M.-A. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C. R. Mayer, J. Lalevée, D. Gignes, *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 351–360; k) A. Kumar, A. K. Palai, R. Srivastava, P. S. Kadyan, M. N. Kamalasanan, I. Singh, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *756*, 38–46; l) T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 157–161; m) H.-J. Son, W.-S. Han, J.-Y. Chun, B.-K. Kang, S.-N. Kwon, J. Ko, S. J. Han, C. Lee, S. J. Kim, S. O. Kang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5666–5676; n) P. Wang, Z. Hong, Z. Xie, S. Tong, O. Wong, C.-S. Lee, N. Wong, L. Hung, S. Lee, *Chem. Commun.* **2003**, 1664–1665; o) T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, B. Li, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 4080–4084; p) J.-B. Li, H.-W. Zheng, M. Wu, Q.-F. Liang, D.-D. Yang, X.-J. Zheng, *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 6937–6946.
- [78] B. Goswami, T. J. Feuerstein, R. Yadav, S. Lebedkin, P. J. Boden, S. T. Steiger, G. Niedner-Schatteburg, M. Gerhards, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15109–15118.
- [79] G. Cheng, G. K.-M. So, W.-P. To, Y. Chen, C.-C. Kwok, C. Ma, X. Guan, X. Chang, W.-M. Kwok, C.-M. Che, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4623–4635.
- [80] a) Z. Li, A. Dellali, J. Malik, M. Motevalli, R. M. Nix, T. Olukoya, Y. Peng, H. Ye, W. P. Gillin, I. Hernández, P. B. Wyatt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1379–1387; b) S.-G. Roh, Y.-H. Kim, K. D. Seo, D. H. Lee, H. K. Kim, Y.-I. Park, J.-W. Park, J.-H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1663–1671; c) R. Wang, L. Deng, M. Fu, J. Cheng, J. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23454; d) H. Xu, Z.-F. Xu, Z.-Y. Yue, P.-F. Yan, B. Wang, L.-W. Jia, G.-M. Li, W.-B. Sun, J.-W. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15517–15525; e) X. Xu, Y. Liao, G. Yu, H. You, C. Di, Z. Su, D. Ma, Q. Wang, S. Li, S. Wang, J. Ye, Y. Liu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1740–1748; f) R. M. Kempegowda, M. K. Malavalli, G. H. Malimath, L. Naik, K. B. Manjappa, *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 3033–3039.

- [81] S. P. Singh, Y. N. Mohapatra, M. Qureshi, S. Sundar Manoharan, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 113505.
- [82] A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, M. A. Kryukova, G. V. Baryshnikov, N. N. Karaush-Karmazin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3*, 3436–3444.
- [83] Y. Hao, W. Meng, H. Xu, H. Wang, X. Liu, B. Xu, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 136–142.
- [84] a) G. Yu, S. Yin, Y. Liu, Z. Shuai, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14816–14824; b) X. Xu, Y. Liao, G. Yu, H. You, C. Di, Z. Su, D. Ma, Q. Wang, S. Li, S. Wang, J. Ye, Y. Liu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1740–1748.
- [85] a) S. Hofmann, M. Hummert, R. Scholz, R. Lushtinetz, C. Murawski, P.-A. Will, S. I. Hintschich, J. Alex, V. Jankus, A. P. Monkman, B. Lüssem, K. Leo, M. C. Gather, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2414–2426; b) V. K. Rai, R. Srivastava, M. N. Kamalasanan, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 234–237; c) S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, K. Leo, *Rev. Mod. Phys.* **2013**, *85*, 1245–1293; d) A. Werner, M. Burghart, S. Murano, O. Schneider, T. Stübinger, M. Limmert, J. Blochwitz-Nimoth, *Dig. Tech. Pap.* **2006**, *37*, 1099.
- [86] Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3181–3184.
- [87] O. Mrózek, M. Mitra, B. Hupp, A. Belyaev, N. Lüdtke, D. Wagner, C. Wang, O. S. Wenger, C. M. Marian, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203980.
- [88] a) V. W. Yam, Y. L. Pui, K. K. Cheung, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5741–5746; b) V. Wing-Wah Yam, Y.-L. Pui, K.-K. Cheung, N. Zhu, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 536–542; c) T. Yu, V. K.-M. Au, D. P.-K. Tsang, M.-Y. Chan, V. W.-W. Yam, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18983–18992.
- [89] a) D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1631–1648; b) U. Resch-Genger, P. C. DeRose, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2315–2335; c) U. Resch-Genger, K. Rurack, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 2005–2013.
- [90] F. Tanaka, M. Okamoto, S. Hirayama, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 525–530.
- [91] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9391–9394.
- [92] K. Masui, H. Nakanotani, C. Adachi, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 2721–2726.
- [93] a) Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photon.* **2014**, *8*, 326–332; b) K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 253–258; c) T. Kobayashi, D. Kawate, A. Niwa, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito, *Phys. Status Solidi A* **2020**, *217*, 1900616.
- [94] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8476.
- [95] D. S. M. Ravinson, M. E. Thompson, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1210–1217.
- [96] R. J. Vázquez, J. H. Yun, A. K. Muthike, M. Howell, H. Kim, I. K. Madu, T. Kim, P. Zimmerman, J. Y. Lee, T. G. Iii, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8074–8079.
- [97] T. Serevičius, R. Skaisgiris, G. Kreiza, J. Dodonova, K. Kazlauskas, E. Orentas, S. Tumkevičius, S. Juršėnas, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 1637–1641.

- [98] S. Sem, S. Jenatsch, K. Stavrou, A. Danos, A. P. Monkman, B. Ruhstaller, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4878–4885.
- [99] N. Lüdtke, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2022**.
- [100] V. J. Koester, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *32*, 575–580.
- [101] J. A. Burt, G. A. Crosby, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 493–496.
- [102] K. J. Jordan, W. F. Wacholtz, G. A. Crosby, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4588–4593.
- [103] T. L. Cremers, D. R. Bloomquist, R. D. Willett, G. A. Crosby, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1980**, *36*, 3097–3099.
- [104] S. Scheins, S.-L. Zheng, J. B. Benedict, P. Coppens, *Acta Cryst. B* **2010**, *66*, 366–372.
- [105] a) V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323–334; b) A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, M. Kiskin, M. Kryukova, A. Baryshnikova, B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Ågren, W. Linert, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 22143–22152; c) R. Diana, B. Panunzi, *Molecules* **2020**, *25*.
- [106] R. Kamiński, M. S. Schmökel, P. Coppens, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2349–2353.
- [107] A. Sillen, Y. Engelborghs, *Photochem. Photobiol.* **1998**, *67*, 475–486.
- [108] a) J. E. Loeffroth, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1160–1168; b) J. R. Knutson, D. G. Walbridge, L. Brand, *Biochem.* **1982**, *21*, 4671–4679.
- [109] R. Czerwieńec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4322–4327.
- [110] a) K. Wang, W. Liu, C.-J. Zheng, Y.-Z. Shi, K. Liang, M. Zhang, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 4797–4803; b) S. Y. Lee, T. Yasuda, Y. S. Yang, Q. Zhang, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6402–6406.
- [111] G. Méhes, H. Nomura, Q. Zhang, T. Nakagawa, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11311–11315.
- [112] T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9580–9582.
- [113] K. Masui, H. Nakanotani, C. Adachi, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 2721–2726.
- [114] A. S. Romanov, S. T. E. Jones, Le Yang, P. J. Conaghan, D. Di, M. Linnolahti, D. Credgington, M. Bochmann, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1801347.
- [115] N. Notsuka, H. Nakanotani, H. Noda, K. Goushi, C. Adachi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 562–566.
- [116] a) B. S. Creaven, C. Long, R. Howie, G. P. McQuillan, J. Low, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 151–152; b) R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, J. M. Casas, C. Fortuño, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2209–2211; c) J. Fornies, R. Navarro, V. Sicilia, M. Tomas, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3675–3681; d) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, F. Martínez, J. M. Casas, C. Fortuño, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 51–60; e) A. R. Brown, Z. Guo, F. W. J. Mosselmanns, S. Parsons, M. Schröder, L. J. Yellowlees, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8805–8811.
- [117] W.-Z. Shen, G. Trötscher-Kaus, B. Lippert, *Dalton Trans.* **2009**, 8203–8214.
- [118] a) J. Issberner, F. Vögtle, L. de Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706–712; b) B.-Z. Shan, Q. Zhao, N. Goswami, D. Eichhorn, D. Rillema, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 117–144; c) S. Kishi, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8728–8734; d) S.-A. Hua, M. Cattaneo, M. Oelschlegel,

- M. Heindl, L. Schmid, S. Dechert, O. S. Wenger, I. Siewert, L. González, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4972–4984.
- [119] J. B. Chlistunoff, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3521–3527.
- [120] a) R. F. Beeston, S. L. Larson, M. C. Fitzgerald, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4187–4189; b) V. Balzani, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1099–1102; c) V. Balzani, N. Sabbatini, F. Scandola, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 319–337.
- [121] R. F. Beeston, W. S. Aldridge, J. A. Treadway, M. C. Fitzgerald, B. A. DeGraff, S. E. Stitzel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4368–4379.
- [122] a) P. Belser, L. de Cola, A. von Zelewsky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1057; b) L. de Cola, F. Barigelletti, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, F. Voegtle, F. Ebmeyer, S. Grammenudi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7210–7212.
- [123] C. Y. Mok, A. W. Zanella, C. Creutz, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2891–2897.
- [124] a) P. Ghosh, S. S. Gupta, P. K. Bharadwaj, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 935–938; b) J. A. Thompson, M. E. Barr, D. K. Ford, L. A. Silks, J. McCormick, P. H. Smith, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2025–2031; c) J.-M. Lehn, F. Montavon, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 67–82; d) F. Pina, Q. G. Mulazzani, M. Venturi, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 848–851; e) F. Barigelletti, L. de Cola, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, F. Voegtle, F. Ebmeyer, S. Grammenudi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4662–4668; f) H. Duerr, R. Schwarz, C. Andreis, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12362–12365; g) S. Grammenudi, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1122–1125.
- [125] a) J.-C. Rodriguz-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2264–2269; b) N. Sabbatini, A. Mecati, M. Guardigli, V. Balzani, J.-M. Lehn, R. Zeissel, R. Ungaro, *J. Lumin.* **1991**, *48-49*, 463–468; c) Y.-W. Zhong, N. Vilà, J. C. Henderson, H. D. Abruña, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7080–7085.
- [126] R. Ballardini, V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, M. T. Gandolfi, E. Ishow, J. Perkins, J. F. Stoddart, H.-R. Tseng, S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12786–12795.
- [127] S.-T. Bai, C. B. Bheeter, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13039–13043.
- [128] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, *1976*, 1–24.
- [129] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- [130] J.-L. Chen, X.-F. Cao, W. Gu, H.-R. Wen, L.-X. Shi, G. Rong, P. Luo, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1894–1897.
- [131] a) R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164; b) W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 440–447.
- [132] A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L.-O. Pålsson, D. J. Tozer, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13349–13362.
- [133] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.
- [134] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [135] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.

- [136] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, available from <http://www.turbomole.com>.
- [137] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- [138] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [139] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433–7447.
- [140] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291–299.
- [141] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [142] D. Andrae, U. Huermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preu, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [143] T. Weymuth, M. P. Haag, K. Kiewisch, S. Lubner, S. Schenk, C. R. Jacob, C. Herrmann, J. Neugebauer, M. Reiher, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 2186–2198.
- [144] a) S. Grimme, M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5645–5655; b) C. M. Marian, A. Heil, M. Kleinschmidt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2019**, *9*.
- [145] A. Heil, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 164106.
- [146] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [147] a) C. Hättig, A. Hellweg, nicht veröffentlicht aus der TURBOMOLE "basis set library".; b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [148] a) M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 71–79; b) M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 824–833.
- [149] a) AMFI ist ein "atomic spin-orbit integral"-Programm, geschrieben von B. Schimmelpfennig, Universität Stockholm, 1996.; b) B. A. Heß, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365–371.
- [150] M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124101.
- [151] a) M. Etinski, J. Tatchen, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4740–4751; b) M. Etinski, J. Tatchen, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 154105.

5 ANHANG

Tabelle 5.1: Kristalldaten und -parameter der Zn(II)-Verbindungen **19**, **23** und **24**.

Data	19	23	24
CCDC	2173213	-	
Empirische Formel	C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ S ₂ Zn	C ₅₁ H _{54.5} F ₁₂ N ₇ OP ₂ Zn	C ₉₀ F ₃₆ N ₁₈ P ₆ Zn ₃
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	532.78	1082.02	
<i>T</i> [K]	100.0	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>Cc</i>	<i>P</i> ₁
<i>a</i> [Å]	10.9672(3)	35.5334(13)	10.3428(6)
<i>b</i> [Å]	11.7203(3)	12.3149(4)	10.3521(9)
<i>c</i> [Å]	17.2366(4)	24.6723(9)	26.0540(15)
α [°]	90	90	89.974(3)
β [°]	91.7070(10)	110.5950(10)	89.996(2)
γ [°]	90	90	60.036(2)
Zellvolumen [Å ³]	2214.59(19)	10106.4(6)	2416.7(3)
<i>Z</i>	4	8	1
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.598	1.422	1.648
μ [mm ⁻¹]	1.554	0.638	0.963
<i>F</i> (000)	1080.0	4249.0	1170.0
Kristallgröße [mm ³]	0.204 × 0.096 × 0.093	-	0.18 × 0.04 × 0.01
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ -Bereich für Datensammlung [°]	5.564 bis 51.986	4.674 bis 51.998	4.542 bis 61
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-43 ≤ <i>h</i> ≤ 43, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Gesammelte Reflexe	14548	55753	210153
Unabhängige Reflexe	4349 [<i>R</i> _{int} = 0.0835, <i>R</i> _{sigma} = 0.0790]	19721 [<i>R</i> _{int} = 0.0463, <i>R</i> _{sigma} = 0.0587]	29440 [<i>R</i> _{int} = 0.0913, <i>R</i> _{sigma} = 0.0554]
Daten / Restraints / Parameter	4349 / 0 / 280	19721 / 2 / 1345	29440 / 3 / 613
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.983	1.037	1.107
Finale <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0401, <i>wR</i> ₂ = 0.0750	<i>R</i> ₁ = 0.0596, <i>wR</i> ₂ = 0.1543	<i>R</i> ₁ = 0.1234, <i>wR</i> ₂ = 0.2991
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0722, <i>wR</i> ₂ = 0.0844	<i>R</i> ₁ = 0.0633, <i>wR</i> ₂ = 0.1577	<i>R</i> ₁ = 0.1320, <i>wR</i> ₂ = 0.3043
Restelektronendichte / <i>e</i> Å ⁻³	0.37/-0.42	3.90/-0.64	2.23/-2.85

Tabelle 5.2: Temperaturabhängiger Verlauf der einzelnen Lebenszeitkomponenten mit präexponentiellen B-Faktoren, der daraus resultierenden amplitudengewichteten Lebenszeit von $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19**. Die Lebenszeitmessungen beziehen sich auf die LLCT-Bande bei 587 nm und wurden im Bereich von 6.5 K bis 65 K mit einer μF_2 60 W Xenon Microsekunden-Blitzlampe und bis Raumtemperatur mit einer gepulsten LED (VPLED) aufgenommen.

T [K]	τ_1 [μs]	B_1	τ_2 [μs]	B_2	τ_3 [μs]	B_3	$\langle\tau\rangle_{\text{amp}}$ [μs] ^a	χ^2
6.5	235.885	0.923	1275.372	0.048	3987.183	0.029	394.118	1.132
11	185.158	0.065	678.534	0.238	1982.164	0.697	386.447	1.093
13	156.464	0.069	603.416	0.266	1512.579	0.666	401.865	1.136
16.5	99.973	0.570	596.462	0.152	1113.951	0.277	456.699	1.040
18.0	73.939	0.531	558.691	0.204	1009.178	0.264	420.147	1.129
23.0	37.833	0.297	465.743	0.464	795.294	0.239	417.421	1.114
35.0	108.020	0.836	174.843	0.163	22515.070	0.001	150.914	1.104
36.0	5.436	0.360	83.029	0.433	130.422	0.208	64.962	1.138
45.0	12.179	0.072	35.466	0.920	111.436	0.008	34.381	1.121
55.0	0.976	0.057	13.154	0.734	19.456	0.208	13.766	1.008
65.0	0.324	0.089	6.551	0.644	10.548	0.267	7.060	1.003
77.0	1.516	0.165	4.880	0.822	11.584	0.013	4.417	1.067
87.0	0.382	0.065	3.384	0.905	6.426	0.030	3.282	1.113
97.0	0.025	0.031	2.586	0.952	5.374	0.018	2.557	1.098
107.0	0.023	0.019	2.069	0.979	11.511	0.002	2.053	1.187
117.0	1.684	0.998	8.229	0.002	-	-	1.697	1.121
127.0	1.394	0.996	3.941	0.004	-	-	1.403	1.155
137.0	1.176	0.999	25.733	0.002	-	-	1.213	1.136
147.0	0.997	0.999	12.593	0.001	-	-	1.008	1.042
157.0	0.128	0.032	0.845	0.968	-	-	0.822	1.100
167.0	0.156	0.065	0.734	0.935	-	-	0.697	1.088
177.0	0.200	0.091	0.642	0.909	-	-	0.602	1.112
187.0	0.283	0.186	0.570	0.814	-	-	0.517	1.034
197.0	0.283	0.325	0.516	0.675	-	-	0.440	1.029
207.0	0.303	0.667	0.521	0.333	-	-	0.376	1.064
217.0	0.264	0.769	0.496	0.231	-	-	0.318	1.148
227.0	0.232	0.879	0.524	0.121	-	-	0.267	1.086
237.0	0.198	0.926	0.546	0.074	-	-	0.224	1.244
247.0	0.166	0.955	0.585	0.045	-	-	0.185	1.063
257.0	0.140	0.965	0.619	0.035	-	-	0.157	1.115
267.0	0.111	0.969	0.688	0.032	-	-	0.129	1.144
277.0	0.094	0.974	0.725	0.026	-	-	0.110	1.184
287.0	0.078	0.978	0.721	0.023	-	-	0.092	1.115
297.0	0.060	0.983	1.236	0.017	-	-	0.080	1.181

^a die amplitudengewichtete Lebenszeit wurde nach $\langle\tau\rangle_{\text{amp}} = \sum B_i\tau_i$ berechnet.^[18]

Tabelle 5.3: Temperaturabhängige amplitudengewichtete Lebenszeiten, Quantenausbeuten, strahlende Ratenkonstanten und intrinsische Lebenszeiten τ_{int} von $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** des 35%- und 50%-Szenarios. Mit diesen Daten wurden die Fits zur Ermittlung der TADF-Parameter durchgeführt.

T [K]	$\langle\tau\rangle_{\text{amp}}^a$ [μs]	35%-Szenario			50%-Szenario		
		Φ	k_r [10^5 s^{-1}]	τ_{int} [μs]	Φ	k_r [10^5 s^{-1}]	τ_{int} [μs]
6.5	394.118	0.35	0.0089	1126.050	0.5	0.0127	788.235
11	386.450	0.35	0.0091	1104.133	0.5	0.0129	772.893
13	401.870	0.35	0.0087	1148.186	0.5	0.0124	803.731
16.5	456.700	0.35	0.0077	1304.855	0.5	0.0109	913.399
18	420.150	0.35	0.0083	1200.420	0.5	0.0119	840.294
23	417.420	0.35	0.0084	1192.632	0.5	0.0120	834.842
35	150.910	0.35	0.0232	431.182	0.45	0.0298	335.364
36	64.962	0.35	0.0539	185.674	0.43	0.0662	151.130
45	34.381	0.35	0.1018	98.232	0.41	0.1193	83.857
55	13.766	0.35	0.2543	39.332	0.39	0.2833	35.298
65	7.060	0.35	0.4958	20.171	0.3716	0.5264	18.999
77	4.417	0.3396	0.7689	13.005	0.3396	0.7689	13.005
87	3.282	0.3237	0.986	10.139	0.3237	0.9863	10.139
97	2.557	0.311	1.2164	8.221	0.311	1.2164	8.221
107	2.052	0.3004	1.4634	6.834	0.3004	1.4634	6.834
117	1.697	0.2741	1.6156	6.190	0.2741	1.6156	6.190
127	1.403	0.2531	1.8039	5.543	0.2531	1.8039	5.544
137	1.213	0.226	1.8634	5.367	0.226	1.8634	5.367
147	1.008	0.2122	2.1046	4.752	0.2122	2.1046	4.752
157	0.822	0.1923	2.3387	4.276	0.1923	2.3387	4.276
167	0.697	0.1654	2.3734	4.214	0.1654	2.3734	4.214
177	0.602	0.1384	2.2991	4.350	0.1384	2.2991	4.350
187	0.517	0.1505	2.9130	3.433	0.1505	2.9130	3.433
197	0.440	0.1112	2.5259	3.959	0.1112	2.5259	3.959
207	0.376	0.0926	2.4660	4.055	0.0926	2.4660	4.055
217	0.318	0.0928	2.9205	3.424	0.0928	2.9205	3.424
227	0.267	0.0777	2.9088	3.438	0.0777	2.9088	3.438
237	0.224	0.0760	3.3959	2.945	0.076	3.3959	2.945
247	0.185	0.0606	3.2714	3.057	0.0606	3.2714	3.057
257	0.157	0.0664	4.2276	2.365	0.0664	4.2276	2.365
267	0.129	0.0381	2.9500	3.390	0.0381	2.9499	3.390
277	0.110	0.0330	3.0046	3.328	0.033	3.0046	3.328
287	0.092	0.0186	2.0226	4.944	0.0186	2.0226	4.944
297	0.080	0.0283	3.5259	2.836	0.0283	3.5259	2.836

^a die amplitudengewichtete Lebenszeit wurde nach $\langle\tau\rangle_{\text{amp}} = \sum B_i\tau_i$ berechnet.^[18]

Tabelle 5.4: Temperaturabhängige erste Lebenszeitkomponente τ_1 , der Anteil dieser Komponente an der Quantenausbeute (Φ_1) sowie die daraus berechnete strahlende Ratenkonstanten und intrinsische Lebenszeiten τ_{int} von $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** des 35%- und 50%-Szenarios. Mit diesen Daten wurden die Fits zur Ermittlung der TADF-Parameter durchgeführt (Abbildung 5.1, oben links). Hierfür konnte jedoch der Wert bei 6,5 K nicht miteinbezogen werden.

T [K]	τ_1 [μs]	35%-Szenario			50%-Szenario		
		Φ_1	k_r [10^5 s^{-1}]	τ_{int} [μs]	Φ_1	k_r [10^5 s^{-1}]	τ_{int} [μs]
6.5	235.885	0.323	0.0137	730.181	0.462	0.0196	511.127
11	185.158	0.023	0.0012	8138.813	0.033	0.0018	5697.1693
13	156.464	0.024	0.0015	6478.841	0.035	0.0022	4535.188
16.5	99.973	0.200	0.0200	501.118	0.285	0.0285	350.783
18	73.939	0.186	0.0251	397.842	0.266	0.0359	278.490
23	37.833	0.104	0.0275	363.954	0.149	0.0393	254.768
35	108.02	0.293	0.0271	369.173	0.376	0.0348	287.135
36	5.436	0.126	0.2318	43.143	0.155	0.2848	35.116
45	12.179	0.025	0.0207	483.294	0.030	0.0242	412.568
55	0.976	0.020	0.2044	48.922	0.022	0.2278	43.905
65	0.324	0.031	0.9614	10.401	0.033	1.0208	9.797
77	1.516	0.056	0.3696	27.055	0.056	0.3696	27.055
87	0.382	0.021	0.5508	18.156	0.021	0.5508	18.156
97	0.025	0.010	3.8564	2.593	0.010	3.8564	2.593
107	0.023	0.006	2.4816	4.030	0.006	2.4816	4.030
117	1.684	0.274	1.6244	6.156	0.274	1.6244	6.156
127	1.394	0.252	1.8084	5.530	0.252	1.8084	5.530
137	1.176	0.226	1.9198	5.209	0.226	1.9198	5.209
147	0.997	0.212	2.1263	4.703	0.212	2.1263	4.703
157	0.128	0.006	0.4808	20.801	0.006	0.4808	20.801
167	0.156	0.011	0.6892	14.510	0.011	0.6892	14.510
177	0.2	0.013	0.6297	15.880	0.013	0.6297	15.880
187	0.283	0.028	0.9892	10.110	0.028	0.9892	10.110
197	0.283	0.036	1.2770	7.831	0.036	1.2770	7.831
207	0.303	0.062	2.0384	4.906	0.062	2.0384	4.906
217	0.264	0.071	2.7032	3.699	0.071	2.7032	3.699
227	0.232	0.068	2.9439	3.397	0.068	2.9439	3.397
237	0.198	0.070	3.5543	2.814	0.070	3.5543	2.814
247	0.166	0.058	3.4863	2.868	0.058	3.4863	2.868
257	0.14	0.064	4.5769	2.185	0.064	4.5769	2.185
267	0.111	0.037	3.3260	3.007	0.037	3.3260	3.007
277	0.094	0.032	3.4194	2.925	0.032	3.4194	2.925
287	0.078	0.018	2.3322	4.288	0.018	2.3322	4.288
297	0.06	0.028	4.6365	2.157	0.028	4.6365	2.157

Tabelle 5.5: Temperaturabhängige zweite Lebenszeitkomponente τ_2 , der Anteil dieser Komponente an der Quantenausbeute (Φ_2) sowie die daraus berechnete strahlende Ratenkonstanten und intrinsische Lebenszeiten τ_{int} von $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** des 35%- und 50%-Szenarios. Mit diesen Daten wurden die Fits zur Ermittlung der TADF-Parameter durchgeführt (Abbildung 5.1, oben rechts). Hierfür konnten jedoch die Werte bei 6.5 K und die Werte ab 117 K nicht miteinbezogen werden.

T [K]	τ_2 [μs]	35%-Szenario			50%-Szenario		
		Φ_2	k_r [10^5 s^{-1}]	τ_{int} [μs]	Φ_2	k_r [10^5 s^{-1}]	τ_{int} [μs]
6.5	1275.372	0.017	0.0001	75915	0.024	0.0002	53140.5
11	678.534	0.083	0.0012	8145.666	0.119	0.0018	5701.966
13	603.416	0.093	0.0015	6481.375	0.133	0.0022	4536.962
16.5	596.462	0.053	0.0009	11211.692	0.076	0.0013	7848.184
18	558.691	0.071	0.0013	7824.804	0.102	0.0018	5477.363
23	465.743	0.162	0.0035	2867.876	0.232	0.0050	2007.513
35	174.843	0.057	0.0033	3064.733	0.073	0.0042	2383.681
36	83.029	0.152	0.0183	547.865	0.186	0.0224	445.937
45	35.466	0.322	0.0908	110.143	0.377	0.1064	94.024
55	13.154	0.257	0.1953	51.203	0.286	0.2176	45.951
65	6.551	0.225	0.3441	29.064	0.239	0.3653	27.375
77	4.880	0.279	0.5720	17.482	0.279	0.5720	17.482
87	3.384	0.293	0.8657	11.552	0.293	0.8657	11.552
97	2.586	0.296	1.1449	8.734	0.296	1.1449	8.734
107	2.069	0.294	1.4214	7.035	0.294	1.4214	7.035
117	8.229	0.001	0.0007	15010.945	0.001	0.0007	15010.945
127	3.941	0.001	0.0026	3892.730	0.001	0.0026	3892.730
137	25.733	0.001	0.0002	56931.416	0.001	0.0002	56931.416
147	12.593	0.001	0.0002	59344.958	0.001	0.0002	59344.958
157	0.845	0.186	2.2029	4.539	0.186	2.2029	4.539
167	0.734	0.155	2.1069	4.746	0.155	2.1069	4.746
177	0.642	0.126	1.9596	5.103	0.126	1.9596	5.103
187	0.570	0.123	2.1493	4.653	0.123	2.1492	4.653
197	0.516	0.075	1.4547	6.875	0.075	1.4547	6.875
207	0.521	0.031	0.5919	16.896	0.031	0.5919	16.896
217	0.496	0.021	0.4322	23.138	0.021	0.4322	23.138
227	0.524	0.009	0.1794	55.735	0.009	0.1794	55.735
237	0.546	0.006	0.1030	97.084	0.006	0.1030	97.084
247	0.585	0.003	0.0466	214.522	0.003	0.0466	214.522
257	0.619	0.002	0.0375	266.35	0.002	0.0375	266.351
267	0.688	0.001	0.0177	564.305	0.001	0.0177	564.305
277	0.725	0.001	0.0118	844.988	0.001	0.0118	844.988
287	0.721	0.001	0.0059	1685.367	0.001	0.0059	1685.367
297	1.236	0.001	0.0039	2569.113	0.001	0.0039	2569.113

Tabelle 5.6: Temperaturabhängige dritte Lebenszeitkomponente τ_3 , der Anteil dieser Komponente an der Quantenausbeute (Φ_3) sowie die daraus berechnete strahlende Ratenkonstanten und intrinsische Lebenszeiten τ_{int} von $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** des 35%- und 50%-Szenarios. Mit diesen Daten wurden die Fits zur Ermittlung der TADF-Parameter durchgeführt (Abbildung 5.1, unten). Hierfür konnten jedoch die Werte bei 6,5 K und im Bereich von 45 K bis 107 K nicht miteinbezogen werden.

T [K]	τ_3 [μs]	35%-Szenario			50%-Szenario		
		Φ_3	k_r [10^3 s^{-1}]	τ_{int} [ms]	Φ_3	k_r [10^3 s^{-1}]	τ_{int} [ms]
6.5	3987.183	0.010	0.0026	392.826	0.015	0.0036	274.978
11	1982.164	0.244	0.1231	8.125	0.349	0.1758	5.688
13	1512.579	0.233	0.1541	6.489	0.333	0.2202	4.542
16.5	1113.951	0.097	0.0870	11.490	0.139	0.1243	8.043
18	1009.178	0.092	0.0916	10.922	0.132	0.1308	7.645
23	795.294	0.084	0.1052	9.507	0.120	0.1503	6.655
35	22515.070	0.001	0.0001	64328.800	0.001	0.0001	50033.500
36	130.422	0.073	0.5582	1.792	0.090	0.6858	1.458
45	111.436	0.002	0.0251	39.799	0.003	0.0294	33.975
55	19.456	0.073	3.7418	0.267	0.081	4.1694	0.240
65	10.548	0.094	8.8595	0.113	0.099	9.4063	0.106
77	11.584	0.004	0.3811	2.624	0.004	0.3811	2.624
87	6.426	0.010	1.5112	0.662	0.009	1.5112	0.662
97	5.374	0.006	1.0417	0.960	0.006	1.042	0.960
107	11.511	0.001	0.0522	19.160	0.001	0.0522	19.160

Tabelle 5.7: Wellenlängenabhängige Daten des mathematischen Fits mit den einzelnen Lebenszeitkomponenten, präexponentiellen B-Faktoren und der daraus resultierenden amplitudengewichteten Lebenszeit von $[\text{Zn}(\text{4-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19**. Die Lebenszeitmessungen beziehen sich auf die LLCT-Bande und wurden im Bereich von 480 nm bis 730 nm mit einer variabel gepulsten LED (VPLED) aufgenommen.

λ [nm]	τ_1 [ns]	B_1	τ_2 [ns]	B_2	$\langle \tau \rangle_{\text{amp}} [\mu\text{s}]^a$	χ^2
480	59.923	0.987	1024.118	0.013	72.728	1.030
500	59.000	0.987	1273.340	0.013	75.326	1.038
520	58.998	0.988	1149.981	0.012	72.248	0.987
540	61.679	0.988	1160.913	0.012	75.026	1.0845
560	61.610	0.987	976.300	0.013	73.478	1.065
587	60.027	0.983	1236.256	0.017	80.264	1.1811
610	61.002	0.988	1110.0464	0.012	73.902	1.057
630	60.419	0.987	953.388	0.013	72.174	1.241
650	60.490	0.988	1043.310	0.012	72.527	1.087
670	60.549	0.988	1024.349	0.012	72.319	1.069
690	60.192	0.988	1097.432	0.012	73.025	1.254
710	59.205	0.987	1210.630	0.013	73.925	1.282
730	59.214	0.986	965.739	0.014	71.642	1.176

^a die amplitudengewichtete Lebenszeit wurde nach $\langle \tau \rangle_{\text{amp}} = \sum B_i \tau_i$ berechnet.^[18]

Tabelle 5.8: Lebenszeitkomponenten, präexponentielle B-Faktoren und daraus resultierende amplitudengewichtete Lebenszeit der ${}^3\pi\pi^*$ -Bande bei 458 nm von $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19** bei 6.5 K.

T [K]	τ_1 [μs]	B_1	τ_2 [μs]	B_2	τ_3 [μs]	B_3	$\langle\tau\rangle_{\text{amp}}$ [μs] ^a	χ^2
6.5	69.007	0.434	326.404	0.474	973.459	0.092	274.191	1.276

^a die amplitudengewichtete Lebenszeit wurde nach $\langle\tau\rangle_{\text{amp}} = \sum B_i\tau_i$ berechnet.^[18]

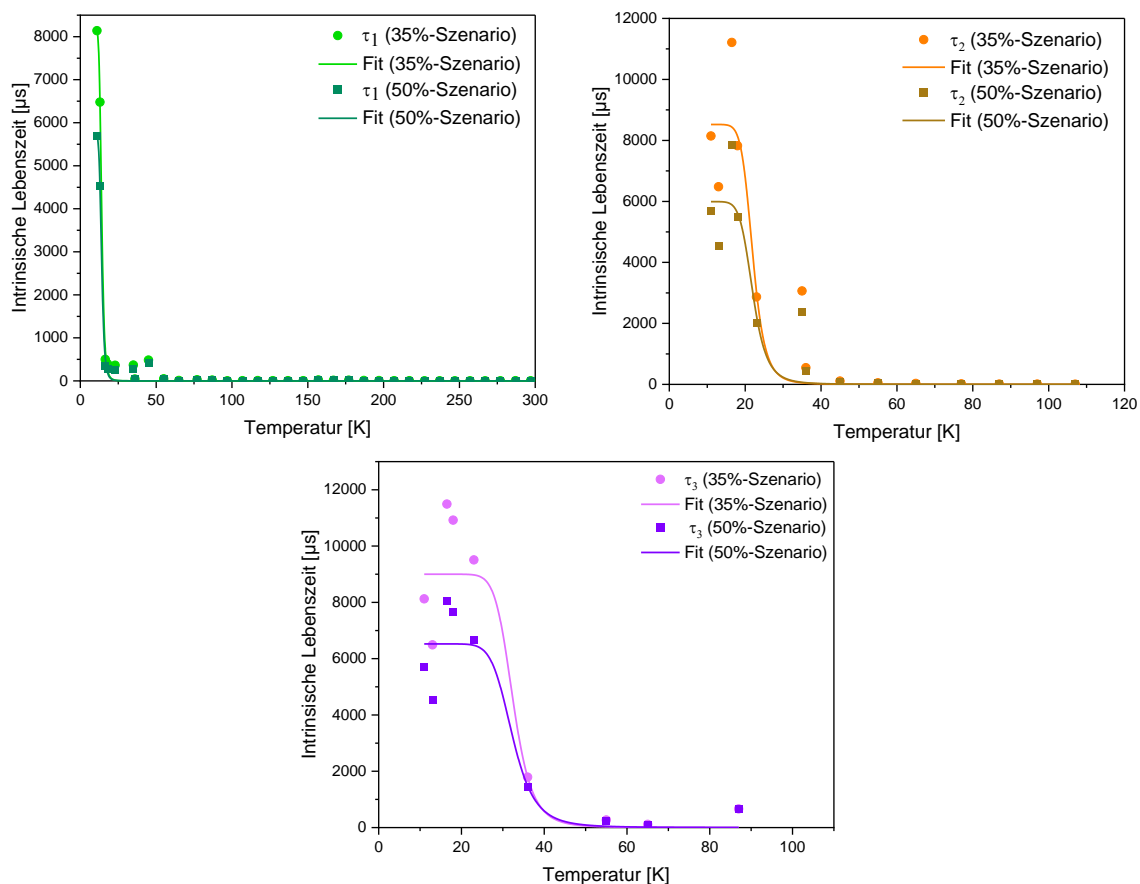


Abbildung 5.1: Fits des 35%- und 50%-Szenarios der einzelnen temperaturabhängigen intrinsischen Lebenszeiten der einzelnen Komponenten von Verbindung $[\text{Zn}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{phen})]$ **19**. Die Lebenszeiten beziehen sich auf die LLCT-Bande bei 587 nm und sind in Tabelle 5.4,

Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 zusammengefasst; oben links: erste Komponente τ_1 , oben rechts: zweite Komponente τ_2 , unten: dritte Komponente τ_3).

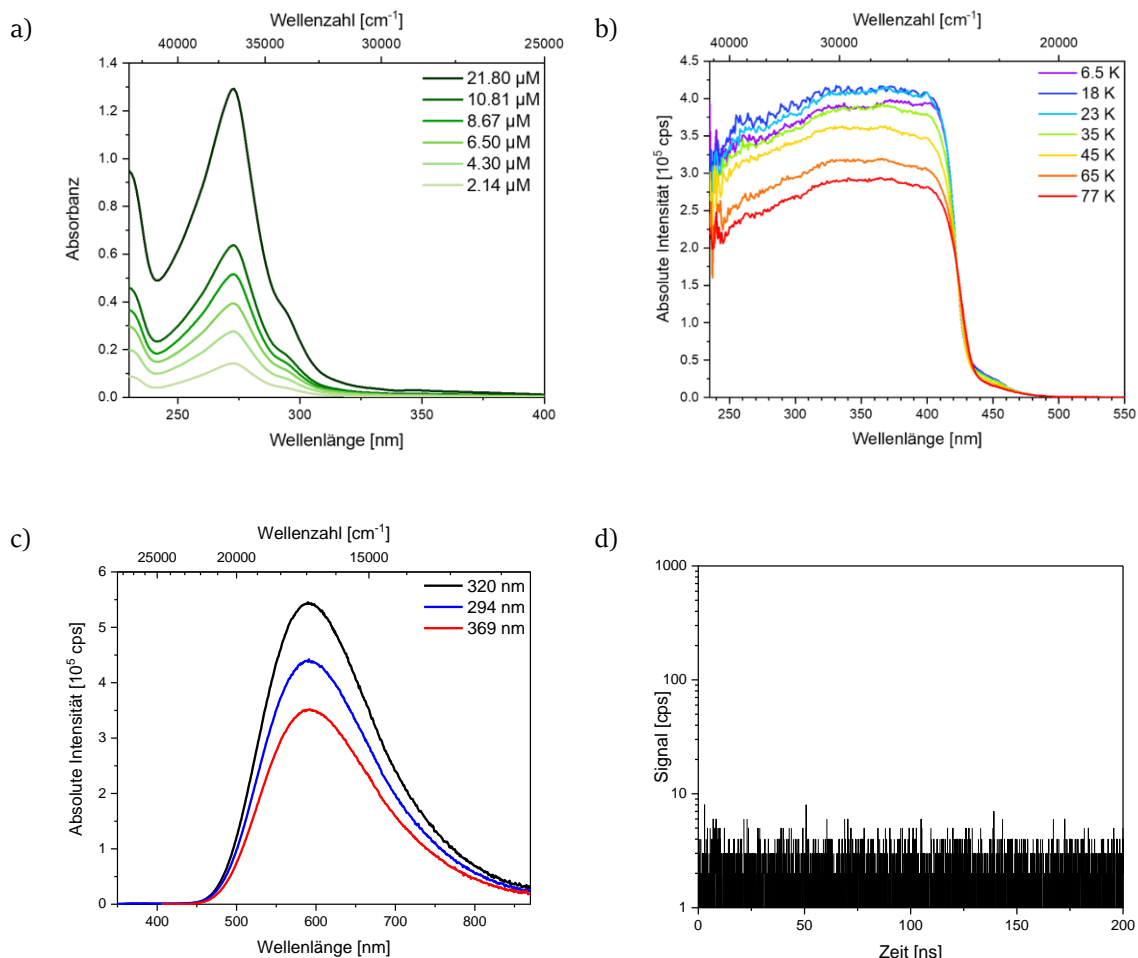


Abbildung 5.2: **a)** Absorptionsmessungen verschiedener Konzentrationen von Verbindung $[Zn(4-SC_6H_4Cl)_2(phen)]$ **19** in THF; **b)** Temperaturabhängige Anregungsspektren von Verbindung **19** ($E_m @ 587$ nm); **c)** Emissionsspektren im Festkörper von Verbindung **19**, die bei unterschiedlichen Wellenlängen angeregt wurden; **d)** Lebenszeitmessung von Verbindung **19** im Emissionsmaximum (587 nm; Anregungswellenlänge: 365 nm) mit der EPLED365 mit einem Zeitfenster von 200 ns. Bei dieser Messung sollte die in der Literatur angegebene Lebenszeit von < 15 ns reproduziert werden. Es konnte nur Rauschen detektiert werden.

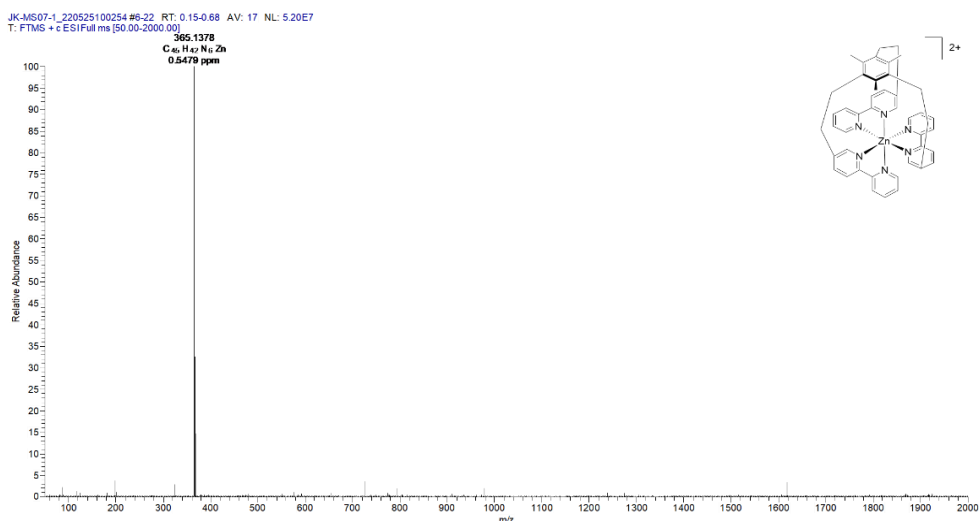
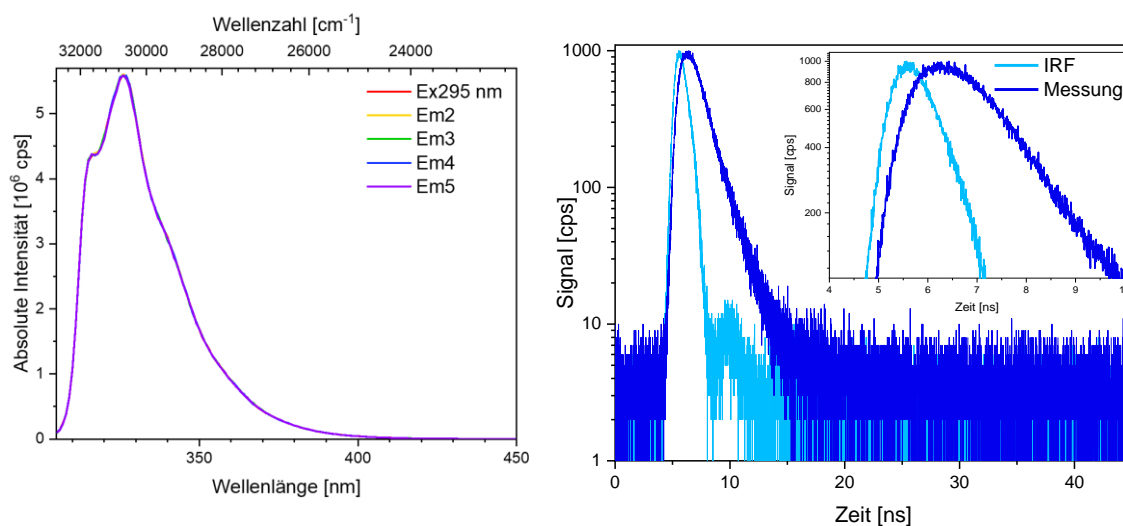


Abbildung 5.3: ESI-MS Spektrum von Verbindung **23** in Acetonitril.

Tabelle 5.9: Temperaturabhängige Lebenszeitkomponenten und amplitudengewichtete Lebenszeiten bei 426 nm von Verbindung **23**.

T [K]	τ [ns]	$\langle \tau_1 \rangle_{\text{amp}}$ [ns]	χ^2	τ [ms]	$\langle \tau_2 \rangle_{\text{amp}}$ [ms]	χ^2
7	0.898(0.72),	1.723	1.0578	32(0.60),	235	1.2265
	3.266(0.27),			179(0.25)		
	17.835(0.01)			1125(0.15)		
				8(0.27),		
77	0.898(0.66),	2.109	1.1066	39(0.64),	263	1.1875
	3.511(0.32),			256(0.27),		
	22.595(0.02)			1926(0.09)		
				32(0.68),		
137	0.995(0.77),	2.069	1.0261	32(0.68),	135	1.3133
	3.559(0.21),			183(0.27),		
	26.309(0.02)			1180(0.05)		
				14(0.61),		
197	0.744(0.67),	2.515	1.0935	14(0.61),	55	1.1813
	2.753(0.29),			64(0.33),		
	26.938(0.04)			383(0.06)		
				10(0.54),		
257	0.736(0.69),	3.094	1.0220	10(0.54),	45	1.1018
	2.838(0.25),			51(0.38),		
	30.689(0.06)			255(0.08)		

**Abbildung 5.4:** Stabilitätsuntersuchung von $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ **24** in Acetonitril durch Aufnahme multipler Emissionsspektren in einem Abstand von einer Minute (25 μM , links); Lebenszeitmessung (dunkelblau) und das Lampensignal (*instrument response function*, IRF, hellblau) von Verbindung **23** in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Der restliche Anhang befindet sich auf dem beigelegten, elektronischen Speichermedium.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Kuhnt, Julia

Name, Vorname

(Surname, first name)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

166912

Matrikel-Nr.

(Enrolment number)

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum

(Place, date)

Unterschrift

(Signature)

Titel der Dissertation:

(Title of the thesis)

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum

(Place, date)

Unterschrift

(Signature)

Ende