

Lichtinduzierte Prozesse von Photosensibilisatoren

DISSERTATION

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



vorgelegt von Ayla Kruse (geb. Pöpcke)

geboren am 08.07.1992 in Mölln

Rostock, September 2023

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00004653

Gutachter:

1. Prof. Dr. Stefan Lochbrunner, Universität Rostock
2. Prof. Dr. Stefan Haacke, Université de Strasbourg

Tag der öffentlichen Verteidigung: 26. Januar 2024

Kurzzusammenfassung

Für den Einsatz von Photosensibilisatoren (PS), zum Beispiel in der photokatalytischen Wasserspaltung, ist ein breites Absorptionsspektrum vom UV bis ins NIR und eine lange Lebensdauer der photokatalytisch relevanten Ladungstransferzustände wesentlich. Um die Eignung von Molekülen als PS in Bezug auf den zweiten Punkt zu beurteilen, kann ultraschnelle Absorptionsspektroskopie auf Zeitskalen von 100 fs bis einigen ns gut verwendet werden. In dieser Arbeit wurden so die Lebensdauern und Zerfallsmechanismen der für die Katalyse relevanten angeregten Zustände einer Reihe von oktaedrischen Eisenkomplexen mit unterschiedlichem Ligandendesign untersucht, um effiziente eisenbasierte PS zu identifizieren. Durch gezielte Modifikation von Liganden durch unsere Kooperationspartner*innen wurde die Lebensdauer des photokatalytisch aktiven ³MLCT- (Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer) Zustands in Fe(II)-Komplexen von 9 ps auf 35 ps verlängert. Als Vergleich zu Fe(II)-Komplexen wurden Ru(II)-Komplexe mit gleichem Ligandendesign untersucht. Diese zeigen lange Lebensdauern der Ladungstransfer-(CT) Zustände im Nanosekundenbereich, was sie für den Einsatz als PS qualifiziert. Ruthenium ist jedoch selten und teuer, weshalb nach Eisenkomplexen als kostengünstige Alternative geforscht wird. Messungen an Fe(III)-Komplexen, die in dieser Arbeit begonnen wurden, zeigen ebenfalls lange Lebensdauern der CT-Zustände und Emissionen. Das lässt auf eine erfolgreiche Anwendung von Eisenkomplexen in der Photokatalyse hoffen.

Eine weitere Entwicklung in der Photokatalyse ist das Koppeln des PS an den Katalysator in einem Molekül in Form einer Dyade. Es zeigt sich, dass in Zink(II)-Gold(III)-Porphyrindyaden durch einen optischen Anregungspuls schnell Ladung vom Zink- zum Goldporphyrin verschoben und ein Gold(II)-Zentrum gebildet wird, das einen Rückelektronentransfer verlangsamt. Dieser ladungsverschobene, photokatalytisch aktive Zustand ist mit einer Lebensdauer von 3 ns sehr langlebig und macht die Dyaden attraktiv für photokatalytische Anwendungen.

Abstract

An efficient photosensitizer (PS), e.g. in photocatalytic water splitting, requires a broad absorption spectrum from the UV to the NIR and a long lifetime of the photocatalytically relevant charge-transfer states is essential. To quantify the usability of molecules as PS, ultrafast absorption spectroscopy on time scales from 100 fs to a few ns is a powerful tool. In this work, the lifetimes and decay mechanisms of the photocatalytically relevant excited states of a series of octahedral iron complexes with different ligand design were investigated to identify efficient iron-based PS. We found that specific modifications of the ligands by our cooperation partners extended the lifetime of the photocatalytically active ³MLCT (metal-to-ligand charge-transfer) state in Fe(II) complexes from 9 ps to 35 ps. For comparison to Fe(II) complexes, Ru(II) complexes with the same ligand design were studied showing long lifetimes of charge transfer (CT) states in the nanosecond range qualifying them for the application as PS. However, ruthenium is a rare and expensive metal. That is why iron complexes represent a more sustainable alternative. Measurements on Fe(III) complexes, started in this work, also show long lifetimes of CT states and emission. This raises the expectation for a successful application of iron complexes in photocatalysis.

Another development in photocatalysis is the coupling of the PS to the catalyst within one molecule as a dyad. After optical excitation of zinc(II)-gold(III) porphyrin dyads, an ultrafast electron transfer from the zinc to the gold porphyrin takes place featuring a gold(II) center. Here, the electron is “trapped” which decelerates the back electron transfer and leads to a long-lived photocatalytically active charge-shifted state with a lifetime of 3 ns. This characteristic qualifies the dyads as good candidates for photocatalytic applications.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	i
1 Einleitung	1
2 Theoretische Beschreibung und Anwendung von Metallkomplexen	3
2.1 Metallkomplexe und Ligandenfeldtheorie in Bezug auf Photosensibilisatoren	3
2.2 Bindungen in oktaedrischen Komplexen	5
2.3 Oktaedrische Eisenkomplexe als Photosensibilisatoren	7
2.4 Die Anwendung von Photosensibilisatoren: Elektronentransferprozesse in photokatalytischen Systemen	11
3 Spektroskopische Methoden zur Charakterisierung von Photosensibilisatoren und ihrer lichtinduzierten Dynamik	15
3.1 Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen	15
3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie im Femtosekundenbereich	15
3.3 Auswertung der Messdaten der fs-transienten Absorption	18
3.4 Zeitaufgelöste Emissionsmessungen	19
3.5 Auswertung der mit der Streakkamera aufgenommenen Messdaten	21
3.6 Probenpräparation	21
4 Zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen von Eisenkomplexen in Bezug auf ihre Eignung als Photosensibilisatoren	23
4.1 Einfluss von cyclometallisierenden Liganden auf die MLCT-Lebensdauer	26
4.2 Modifizierung von NHC-Liganden zur Verlängerung der MLCT-Lebensdauer	28
4.2.1 Organische Chromophore als funktionelle Gruppen am Pyridinring	29
4.2.2 Elektronendonorsubstituenten am Pyridinring	36

4.2.3	Pyrazin- statt Pyridinring	40
4.3	Kombination aus NHC- und cyclometallisierenden Liganden	43
4.4	Push-Pull-Komplexe basierend auf Eisen im direkten Vergleich mit den entsprechenden Rutheniumkomplexen	50
4.4.1	Push-Pull-Komplexe basierend auf Eisen	51
4.4.2	Push-Pull-Komplexe basierend auf Ruthenium	53
4.5	Übersicht der Lebensdauern der angeregten Zustände basierend auf dem Ligandendesign	57
5	Charakterisierung der Dynamik in Zink-Gold-Porphyrindyaden	59
5.1	Charakterisierung der Dyaden mit stationären Absorptions- und Emissionsmessungen	62
5.2	Zeitaufgelöste Emissionsmessungen an den Zinkporphyrinmonomeren und Dyaden	63
5.3	Transiente Absorptionsspektroskopie an den Monomeren und Dyaden	65
5.4	Vergleich der drei Dyaden und Test einer Dyade auf ihre Eignung als Photosensibilisator	73
6	Zusammenfassung und Weiterentwicklung des Ligandendesigns	75
	Literaturverzeichnis	79
	Publikationsverzeichnis	91
	Tagungsbeiträge	95
A	Anhang	97
A.1	Vorbetrachtungen und Grundlagen: Bestimmung der Orbitalsymmetrien bei σ - und π -Bindungen	97
A.2	Spektroskopische Untersuchungen von Eisenkomplexen in Bezug auf ihre Eignung als Photosensibilisatoren: Ergänzende Datensätze	100
A.2.1	Einfluss von cyclometallisierenden Liganden auf die MLCT-Lebensdauer	100
A.2.2	Modifizierung von NHC-Liganden zur Verlängerung der MLCT-Lebensdauer	101
A.2.2.1	Organische Chromophore als funktionelle Gruppen am Pyridinring	101

A.2.2.2	Elektronendonorsubstituenten am Pyridinring	114
A.2.2.3	Pyrazin- statt Pyridinring	118
A.2.3	Kombination aus NHC- mit cyclometallisierenden Liganden	119
A.2.4	Push-Pull-Komplexe basierend auf Eisen	121
A.3	Rutheniumkomplexe: Ergänzende Datensätze	122
A.3.1	Modifizierung von NHC-Liganden zur Verlängerung der MLCT-Lebensdauer bei Rutheniumkomplexen	122
A.3.1.1	Elektronendonorsubstituenten am Pyridinring bei Rutheniumkomplexen	122
A.3.2	Push-Pull-Komplexe basierend auf Ruthenium	123
A.4	Zn-Au-Porphyrin-Dyaden: Ergänzende Datensätze	124
Danksagung		135
Lebenslauf		137
Selbstständigkeitserklärung		139

Abkürzungsverzeichnis

Abs-Max	Absorptionsmaximum
ACN	Acetonitril
AO	Atomorbital
AS	Amplitudenspektrum (entspricht DADS)
BBO	β -Bariumborat
BET	Rückelektronentransfer (engl. back-electron-transfer)
bpy	2,2'-Bipyridin
BZN	Benzonitril
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. charge-coupled device)
CSh	ladungsverschobener Zustand (engl. charge shifted state)
CPA	Verstärkung gechirpter Pulse (engl. chirped pulse amplification)
cpmp	6,2''-Carboxypyridyl-2,2'-methylamin-pyridyl-pyridin
CT	Ladungstransfer (engl. charge transfer)
CuTTP	5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin Kupfer(II)
CuTUP	(5,10,15,20-tetraundecylporphyrinato)-Kupfer(II)
DADS	zerfallsassoziiertes nicht-sequenzielles Differenzspektrum (engl. decay associated difference spectrum)
dcpp	2,6-Bis(2-carboxypyridyl)pyridin
ddpd	N,N'-Dimethyl-N,N'-dipyridin-2-ylpyridin-2,6-diamin
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. density functional theory)
DSSC	Grätzel-Zelle (engl. dye sensitized solar cell)
EADS	evolutionsassoziiertes sequenzielles Differenzspektrum (engl. evolution associated difference spectrum)
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
ESA	Absorption des angeregten Zustands (engl. excited state absorption)
ET	Elektronentransfer
$-\Delta G^\circ_{ET}$	treibende Kraft für den Elektronentransfer
GS	Grundzustand (engl. ground state)
GSB	Grundzustandsausbleichen (engl. ground state bleach)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
HT	Lochtransfer (engl. hole transfer)
IC	innere Umwandlung (engl. internal conversion)
ILCT	Intraligand-Ladungstransfer (engl. intraligand charge-transfer)
IR	Infrarot
ISC	Interkombination (engl. intersystem crossing)
LC	ligandenzentriert (engl. ligand centered)
λ_{Em}	Emissionswellenlänge (engl. emission wavelength)
λ_{Ex}	Anregungswellenlänge (engl. excitation wavelength)
LGO	Ligandengruppenorbital
LLCT	Ligand-zu-Ligand-Ladungstransfer (engl. ligand-to-ligand charge-transfer)
LMCT	Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer (engl. ligand-to-metal charge-transfer)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)
MC	metallzentriert (engl. metal-centered)
MLCT	Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (engl. metal-to-ligand charge-transfer)
MO	Molekülorbital
nBu	n-Butylgruppe

N[^]C[^]N	Dreizähniger Ligand mit zwei koordinierenden Stickstoffatomen und einem zentralen Kohlenstoffatom
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben (engl. <i>N</i> -heterocyclic carbene)
NIR	nahes Infrarot
NMR	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
N[^]N[^]C	Dreizähniger Ligand mit zwei koordinierenden Stickstoffatomen und einem peripheren Kohlenstoffatom
NOPA	nicht-kollinearer optisch-parametrischer Verstärker (engl. noncollinear optical parametric amplifier)
OD	optische Dichte
O_h	Oktaeder-Punktgruppe
ppy	2-Phenylpyridin
PS	Photosensibilisator (engl. photosensitizer)
R	Rest (Seitenkette/Substituent)
SET	Einelektronenübertragung (engl. single electron transfer)
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (engl. spin orbit coupling)
TA	transiente Absorption (engl. transient absorption)
TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. thermally activated delayed fluorescence)
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. time-dependent density functional theory)
TEA	Triethylamin
τ_{Em}	Emissionslebensdauer
TEOA	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar (engl. visible)
VR	Schwingungsumverteilung (engl. vibrational relaxation)
WRC	Wasser reduzierender Katalysator (engl. water reduction catalyst)

1 Einleitung

Aktuell hat die Energieversorgung in der öffentlichen Diskussion einen hohen Stellenwert erreicht, da die zunehmende Technisierung des Alltags zu einem hohen Energiebedarf pro Person führt. Durch die Verknappung fossiler Energieträger wie Kohle, Erdgas und Erdöl steigen die Kosten hierfür immer weiter. Hinzu kommt, dass durch die Verbrennung fossiler Energieträger große Mengen des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid (CO_2) freigesetzt werden, die den Klimawandel vorantreiben.^[1] Neben CO_2 werden bei der Verbrennung auch Stickoxide (NO_x) und Schwefeldioxid (SO_2) freigesetzt - Schadstoffe, die sowohl Vorläufer von sekundärem Sulfat- und Nitratfeinstaub als auch Hauptbestandteile von sauren Niederschlägen sind.^[2] Somit wird der Ausbau von kostengünstiger, erneuerbarer Energie zunehmend wichtiger. Nach § 1 Abs. 2 Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG 2023) soll der Anteil des aus erneuerbaren Energien erzeugten Stroms am Bruttostromverbrauch in Deutschland auf mindestens 80 % im Jahr 2030 gesteigert werden. Gemäß § 1 Abs. 1 EEG 2023 ist das Ziel die Transformation zu einer nachhaltigen und treibhausgasneutralen Stromversorgung, die vollständig auf erneuerbaren Energien beruht. Als Quelle für erneuerbare Energie eignet sich beispielsweise das Sonnenlicht. Solarenergie kann mit Hilfe von Photovoltaik, z.B. mit Grätzel-Zellen (DSSCs),^[3-5] in Strom oder mittels Photokatalyse in chemische Energie umgewandelt werden.^[6-10] In solch einem photokatalytischen System kann mit Solarenergie beispielsweise Wasser in molekularen Wasserstoff als Energieträger und in Sauerstoff gespalten werden.^[11-21]

Diese Arbeit handelt von Photosensibilisatoren (PS), die zum Beispiel für die homogene Photokatalyse und der damit möglichen Wasserstofferzeugung gebraucht werden. Bei ausreichend geeigneten, photokatalytischen Eigenschaften bildet ein PS zusammen mit einem Elektronendonator, einem Katalysator und Wasser ein photokatalytisches System, um Wasser zu Wasserstoff zu reduzieren. Im Speziellen geht es hier um die ersten Schritte nach der optischen Anregung des PS. Als PS werden Moleküle innerhalb eines photokatalytischen Systems bezeichnet, die bei Aktivierung durch Licht Elektronentransferprozesse initiieren. Es gibt sehr viele verschiedene Moleküle, die als PS verwendet werden können. Zunächst wurden Metallkomplexe auf Basis von Edelmetallen wie Ruthenium^[22-24], Platin^[25,26], Iridium^[27-31] und Rhenium^[32] untersucht und eingesetzt. Solche Metallkomplexe bestehen aus einem zentralen Übergangsmetallatom und daran angelagerten, organischen Liganden. Ru(II)-Polypyridin-^[33-37] und cyclometallierte Ir(III)-Komplexe^[35,38] sind die bekanntesten Metallkomplexe auf Basis von Edelmetallen.^[P9] Diese zeigten eine hervorragende Kombination aus chemischer Stabilität, Redoxeigenschaften, der Reaktivität des angeregten Zustandes, der Emission von Lumineszenz und der Lebensdauer des angeregten Zustandes.^[39] Als PS haben diese Komplexe sehr gute Voraussetzungen, jedoch sind die dazugehörigen Edelmetalle selten in der Erdkruste vorhanden, wodurch die synthetisierten Moleküle teuer und somit nicht geeignet für Anwendungen im großen Maßstab sind.

Für kostengünstige erneuerbare Energie müssten also andere PS verwendet werden. Deshalb geht der Blick der Forschung in Richtung der ersten Reihe der Übergangsmetalle. Dort finden sich beispielsweise Kupfer^[40-44] und Eisen^[45,46]. Diese sind umweltfreundlicher und häufig in der Erdkruste vorhanden, was sie kostengünstig und somit wirtschaftlich interessant macht.^[P9] Mit Cu(I)-Komplexen als PS kann in photokatalytischen Systemen bereits Wasserstoff erzeugt werden.^[47-50] Fe(II)-Komplexe sind isoelektronisch zu Ru(II)-Komplexen, sollten dementsprechend gut vergleichbar sein, jedoch bringen sie eine große Herausforderung mit: die bisher geringe Lebensdauer des photokatalytisch aktiven Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (MLCT)-Zustands.

Ein zentraler Teil dieser Promotionsarbeit befasst sich mit oktaedrischen Eisenkomplexen. Durch den Austausch und die Optimierung von Liganden werden die Eigenschaften der Metallkomplexe verändert. Dabei gibt es verschiedene Ansätze des Ligandendesigns, um die elektronische Struktur zu ändern und somit diese Eisenkomplexe für die Photokatalyse zu optimieren: Die Verbesserung der oktaedrischen Struktur,^[51–56] die Verwendung von *N*-heterocyclischen Carben (NHC)-Liganden,^[57–64] cyclometallisierende Liganden,^[65–69] mesoionische Carben-Liganden,^[70,71] weitere Poylpyridylkomplexe^[72–75] oder Liganden, die Fe(III)-Komplexe bilden.^[76–79]

Um herauszufinden, ob und inwiefern sich die Metallkomplexe für die Photokatalyse eignen könnten, wird zeitaufgelöste Spektroskopie angewandt. Daraus ergeben sich sowohl Informationen zu den anregungsinduzierten Prozessen innerhalb des PS, als auch über die Wechselwirkung des PS mit den anderen Komponenten des photokatalytischen Systems.^[P9] Der Fokus liegt dabei auf den Lebensdauern, die den angeregten metallzentrierten (MC) und MLCT-Zuständen zugeordnet werden. Synthetisiert wurden die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe von Kooperationspartner*innen der Arbeitsgruppen um Prof. Katja Heinze und Prof. Matthias Bauer. Der Fokus dieser Promotionsarbeit liegt auf den spektroskopischen Untersuchungen an diesen Komplexen.

Des Weiteren wird auf die Fusionierung von zwei photokatalytischen Komponenten, genauer dem PS und dem Katalysator, zu einem Molekül eingegangen. Diese Moleküle sind Zink-Gold-Porphyrin-Dyaden, zusammengesetzt aus einer Zn(II)-Porphyrin-Einheit als Elektronendonator und einer Au(III)-Porphyrin-Einheit als Elektronenakzeptor. Hierbei werden ebenfalls die spektroskopischen Untersuchungen beleuchtet.

Der Aufbau dieser Arbeit orientiert sich an den beiden zentralen Themenbereichen der soeben beschriebenen PS. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen von Metallkomplexen und deren Anwendung beleuchtet. Dabei wird besonders auf die Bindungsarten in oktaedrischen Komplexen eingegangen, die wichtig für das Verständnis des Ligandendesigns und somit für die Struktur der einzelnen Komplexe sind. Die spektroskopische Untersuchung der PS wird im darauffolgenden Abschnitt behandelt. Dabei geht es um die Probenpräparation, die wichtigsten spektroskopischen Messmethoden und die Datenanalyse. Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse der untersuchten Eisenkomplexe und, wo vorhanden, analoger Rutheniumkomplexe vorgestellt. Das fünfte Kapitel befasst sich mit den Zn-Au-Porphyrin-Dyaden und deren Eignung für die künstliche Photosynthese. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und Einblicke in die Weiterentwicklung von Eisenkomplexen gegeben.

2 Theoretische Beschreibung und Anwendung von Metallkomplexen

In diesem Kapitel wird herausgearbeitet, was Metallkomplexe sind, welche Anforderungen an sie als PS gestellt werden und was ihre Aufgabe in photokatalytischen Systemen ist. Als photokatalytisches System wird hier ein Beispiel zur Wasserstoffreduktion angeführt.

Da im Rahmen dieser Arbeit die Lebensdauern der angeregten Zustände von Metallkomplexen untersucht werden, werden wichtige Begriffe aus der Ligandenfeldtheorie erläutert und in Bezug zu den Lebensdauern der angeregten Zustände gesetzt.

2.1 Metallkomplexe und Ligandenfeldtheorie in Bezug auf Photosensibilisatoren

Ein Metallkomplex besteht aus einem zentralen Metallteilchen, welches häufig ein Atom oder Ion aus der Reihe der Übergangsmetalle ist, und einem oder mehreren Liganden. Bei ausschließlich gleichen Liganden wird dieser Komplex als homoleptisch und bei unterschiedlichen als heteroleptisch bezeichnet.

Die Bindung zum zentralen Metallatom ist bei ausreichend großen Liganden an mehreren Stellen möglich. Die Anzahl an möglichen Bindungen wird durch die Zähigkeit ausgedrückt. Ein Ligand mit zwei oder mehr Bindungen zum Zentralatom wird als mehrzähig bzw. Chelatligand bezeichnet. Komplexe mit dieser Art von Liganden sind thermodynamisch und kinetisch stabiler, da sich zur Bildung des Komplexes weniger Teilchen treffen müssen und sich bei der Dissoziation alle Bindungen eines Liganden zum Zentralatom gleichzeitig öffnen müssen.^[80] Die in dieser Arbeit untersuchten, oktaedrischen Metallkomplexe besitzen ausschließlich dreizählige Chelatliganden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.1 beispielhaft für einen Komplex mit zwei dreizähligen Chelatliganden $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ($\text{tpy} = 2,2':6',2''$ -Terpyridin) dargestellt.

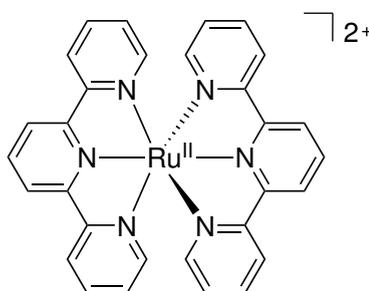


Abb. 2.1: Strukturformel des Beispielkomplexes $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$.

Die Ligandenfeldtheorie basiert auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom und den Liganden.^[81] In der Literatur wird diese Theorie auch als Kristallfeldtheorie bezeichnet. Die Liganden werden als strukturlose Punktladungen betrachtet, die untereinander keine Wechselwirkungen eingehen. Die Elektron-Elektron-Abstoßung in der d-Schale wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) besteht die Möglichkeit, die elektronische Struktur der Liganden mit einzubeziehen.^[82] Es wird davon ausgegangen, dass sich die Liganden auf den Koordinationsachsen x, y und z den d-Orbitalen des

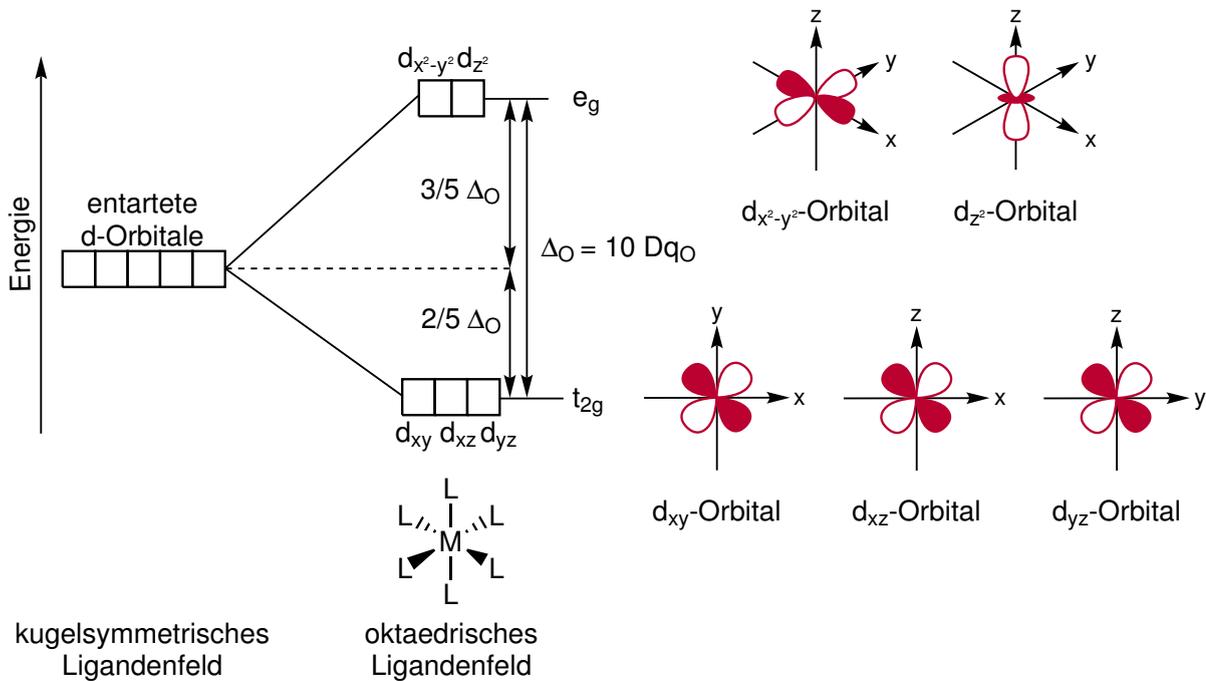


Abb. 2.2: Energieniveaudiagramm der d-Orbitale in einem kugelsymmetrischen Ligandenfeld, ihre Aufspaltung in einem oktaedrischen Ligandenfeld mit der Energie $\Delta_O = 10 Dq_0$ und die Darstellung der jeweiligen d-Orbitale. Die Farben (rot bzw. weiß) geben das Vorzeichen der Wellenfunktion an.

Metallatoms nähern. Deshalb kommt es aufgrund der Anordnung der d-Orbitale zu einer energetischen Aufspaltung dieser d-Orbitale. Diese Ligandenfeldaufspaltung ist in Abbildung 2.2 illustriert. Im oktaedrischen Ligandenfeld werden die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale energetisch abgesenkt, da diese zwischen den Achsen liegen. Aus diesem Grund sind die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den d-Orbitalen und den Liganden nicht so stark. Die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale werden hingegen energetisch angehoben, da sich diese auf den Achsen befinden und deshalb starke elektrostatische Wechselwirkungen mit den Liganden auftreten. Unter Anwendung von Symmetrieeoperationen im Oktaeder können sich die jeweiligen Orbitalsätze einer reduzierbaren Darstellung zuordnen lassen. Die energetisch angehobenen Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) werden gemäß ihrer Symmetrie als e_g -Orbitale und die energetisch abgesenkten (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) als t_{2g} -Orbitale bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen den e_g - und t_{2g} -Orbitalen wird als Δ_O bezeichnet. Wenn die Spinpaarungsenergie im Vergleich zu Δ_O groß ist, bilden sich High-Spin-Komplexe. Das bedeutet, dass es energetisch günstiger ist, die energetisch höher liegenden e_g -Orbitale teilweise mit Elektronen zu besetzen als die t_{2g} -Orbitale paarweise mit Elektronen zu besetzen. Wenn die Spinpaarungsenergie kleiner ist als Δ_O , bilden sich Low-Spin-Komplexe.^[82]

Für die Ausbildung von Bindungen in oktaedrischen Komplexen ist es wichtig, das Symmetrieverhalten von Orbitalen zu kennen. Dieses kann so genannten Charaktertafeln entnommen werden.^[81] Die Charaktertafel der Oktaeder-Punktgruppe (O_h) ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Als Überschrift der Spalten stehen die Klassen der Symmetrieeoperationen und deren Anzahl. Jede Zeile bezeichnet eine irreduzible Darstellung und die Einträge in der Tabelle entsprechen den Charakteren der jeweiligen irreduziblen Darstellung.^[82] Im Oktaeder sind folgende Symmetrieeoperationen möglich: Die Identität E , die Drehung um eine n-zählige Achse C_n , die Inversion i , die Drehspiegelung S_n und die Spiegelung an einer Ebene σ (horizontal [σ_h , senkrecht zur Hauptachse] und Diederenebene [σ_d , Spiegelebene enthält Hauptachse C_n und halbiert den Win-

Tab. 2.1: Charaktertafel der oktaedrischen Punktgruppe.^[82]

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

kel zwischen zwei C_2 -Achsen]).^[82] Bei mehr als einer C_n -Achse ist die Achse mit dem höchsten Wert für n die Hauptachse. Ein Oktaeder besitzt vier C_3 -Achsen, drei C_4 -Achsen, sechs C_2 -Achsen, vier S_6 -Achsen, drei σ_h -Spiegelebenen, sechs σ_d -Spiegelebenen und ein Inversionszentrum. Dabei ergeben sich drei weitere C_2 -Operationen aus der doppelten Anwendung der C_4 - bzw. S_4 -Operationen. Diese sind in der Charaktertafel unter $3C_2 (=C_4^2)$ gekennzeichnet. Die drei C_4 -Achsen stellen die Hauptachsen des Oktaeders dar.^[82] Die Symmetriebezeichnungen für die Orbitale haben ihren Ursprung in der Mulliken-Symbolik.^[83,84] Hierbei stehen die Hauptsymbole A, E und T für die Entartungen und ergeben sich aus dem Charakter von E .^[85] A bedeutet nicht-entartet, E zweifach entartet und T dreifach entartet. Die Indizes ergeben sich aus dem Verhalten gegenüber anderen Symmetrieelementen. Das g bzw. u zeigt die Parität an. g bedeutet gerade, also symmetrisch unter Anwendung der Inversion i und u ungerade, also antisymmetrisch unter Anwendung von i . Die Zahlen zeigen, ob die Orbitale symmetrisch (Index 1) oder antisymmetrisch (Index 2) in Bezug auf eine vertikale Spiegelebene sind, die senkrecht zur Hauptachse steht ($\sigma_v \perp C_4$). Unter Verwendung der Mulliken-Symbole werden kleine Buchstaben benutzt, wenn die Symmetrie von Orbitalen oder anderen Einelektronenfunktionen bezeichnet werden soll (z.B. t_{2g}).^[82]

2.2 Bindungen in oktaedrischen Komplexen

In oktaedrischen Komplexen gibt es σ - und π -Bindungen zwischen dem zentralen Metallatom und den Liganden.^[82] Für eine σ -Bindung muss ein Metallatomorbital konstruktiv mit einem Ligandengruppenorbital (LGO) entlang einer der Bindungsachsen überlappen können. Um herauszufinden, welche Orbitale zu dieser Art von Bindung fähig sind, können die sechs σ -Bindungen des oktaedrischen Komplexes als Vektoren angenommen werden (s. Abbildung 2.3 oben). Es wird nun untersucht, wie diese Vektoren unter den Symmetrieelementen der Punktgruppe O_h transformieren. Durch Abzählen der Vektoren, die bei jeder Symmetrieelementoperation unverändert bleiben, wird die reduzible Darstellung Γ_σ erhalten. Die Reduktion nach Gleichung 2.1 ergibt als irreduzible Komponenten a_{1g} , e_g und t_{1u} . Somit sind dies die Symmetrien, die die Metallatom- und Ligandengruppenorbitale aufweisen müssen, um für σ -Bindungen infrage zu kommen. Die dazugehörigen Metallatomorbitale und LGOs, die diesen Symmetrien entsprechen und somit für eine σ -Bindung geeignet sind, sind in Abbildung 2.4 grafisch dargestellt. Eine detaillierte Anwendung der Gleichung 2.1 und wie sich daraus genau die irre-

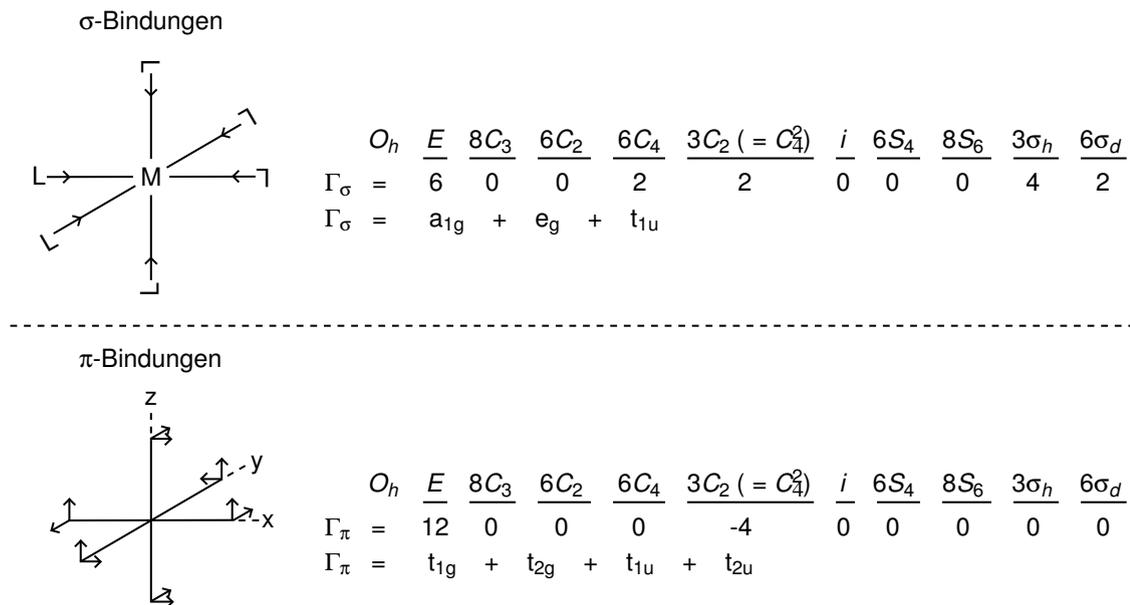


Abb. 2.3: Ermittlung der Symmetrie der an den σ - (oben) und π -Bindungen (unten) beteiligten Ligandengruppenorbitale und der Metallatomorbitale eines oktaedrischen Komplexes. Die Bindungen sind als Vektoren dargestellt. Die Charaktere der reduzierbaren Darstellung Γ_σ bzw. Γ_π und die irreduziblen Komponenten von Γ_σ bzw. Γ_π sind rechts dargestellt. [82]

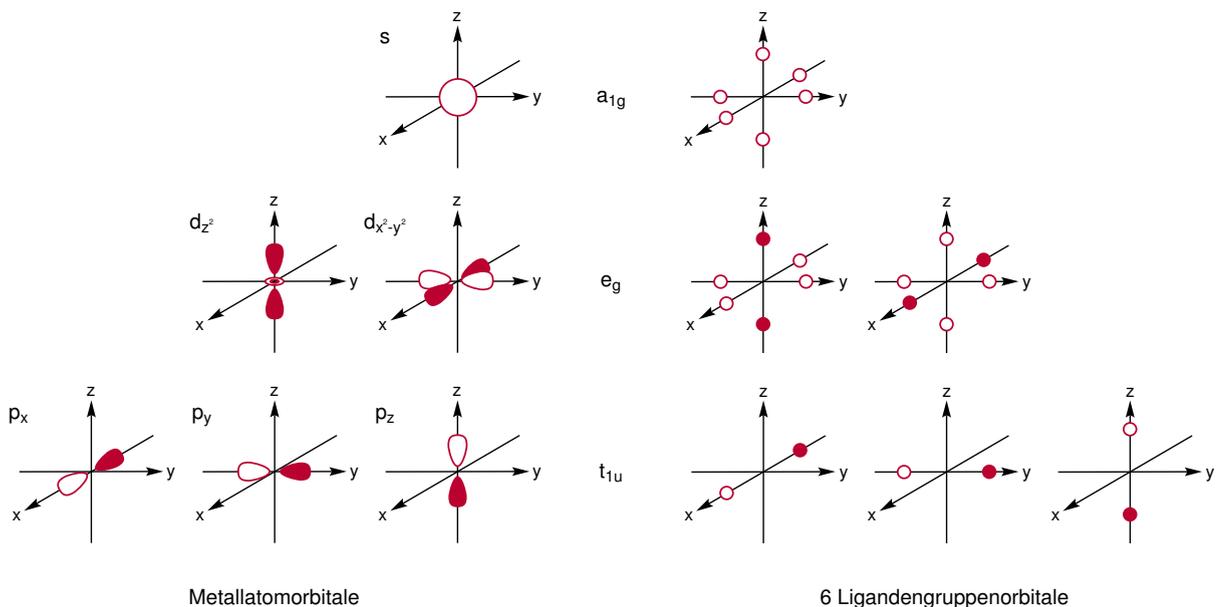


Abb. 2.4: Für die Bildung von σ -Bindungen im oktaedrischen Komplex geeignete Metallatom- und Ligandengruppenorbitale. [82]

duzierbaren Darstellungen für die σ - und π -Bindungen ergeben, ist in Abschnitt A.1 im Anhang erläutert. [82]

$$N = \frac{1}{h} \sum_K \chi_r^{(K)} \cdot \chi_i^{(K)} \cdot n^{(K)} \quad (2.1)$$

In der Gleichung steht N für die Anzahl irreduzibler Darstellungen in einer reduzierbaren Darstellung, h ist die Gesamtzahl der Symmetrieeoperationen in der Punktgruppe, also 48 im Oktaeder. $\chi_r^{(K)}$ ist die Anzahl der reduzierbaren Darstellungen der Klasse K , $\chi_i^{(K)}$ ist die Anzahl der irredu-

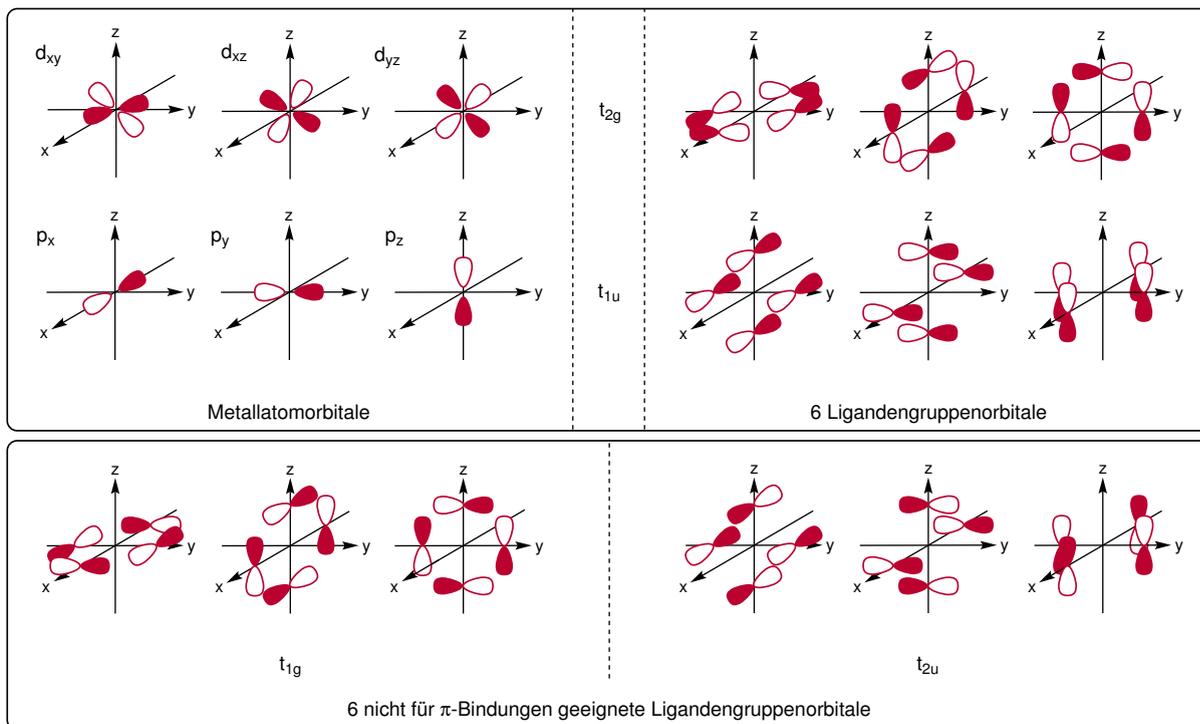


Abb. 2.5: Oben: Für die Bildung von π -Bindungen im oktaedrischen Komplex geeignete Metallatom- und Ligandengruppenorbitale. Unten: LGOs mit π -Symmetrie ohne passende Metallatomorbitale.^[82]

ziblen Darstellungen der Klasse K , $n^{(K)}$ ist die Anzahl von Operationen in der Klasse K .^[82,86]

Für die Ausbildung von π -Wechselwirkungen im oktaedrischen Komplex müssen die Orbitale eine Knotenfläche entlang einer Bindungsachse aufweisen. Analog zum Vorgehen bei den σ -Bindungen zur Bestimmung der reduzierbaren Darstellung und der irreduziblen Komponenten wird auch hier verfahren. Als irreduzible Komponenten ergeben sich hierbei t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} und t_{2u} . Die dazugehörigen Metallatom- und Ligandengruppenorbitale sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Hierbei sind die t_{1g} - und t_{2u} -Orbitale als LGOs ungeeignet, da keine passenden Metallatomorbitale vorhanden sind. Die t_{1u} -Metallatomorbitale sind direkt auf die Liganden gerichtet und an σ -Bindungen beteiligt, weshalb die π -Wechselwirkungen hier eher gering sind. Der Hauptanteil an π -Bindungen kommt deshalb von den t_{2g} -Orbitalen.^[82]

Durch die σ - und π -Bindungen kommt es zu energetischen Verschiebungen der beteiligten LGOs und Metallorbitale, was als Ligandenfeldaufspaltung bezeichnet wird. Wie die Ligandenfeldaufspaltung bei bereits funktionierenden PS aussieht und wie die Situation in Eisenkomplexen ist, wird im folgenden Abschnitt behandelt.

2.3 Oktaedrische Eisenkomplexe als Photosensibilisatoren

Ein PS kann bei Anregung mit Licht mit organischen Substraten oder Katalysatoren in Mehrkomponentensystemen eine Eielektronenübertragung (SET) bewirken. Dafür eignen sich Übergangsmetallkomplexe mit folgenden Kriterien:^[87]

- effizientes Absorptionsspektrum für die Umwandlung von Solarenergie
- photokatalytisch aktive angeregte Zustände
- ausreichend lange Lebensdauer dieser Zustände

Die Langlebigkeit der angeregten Zustände ist wichtig für homogene katalytische Prozesse. In der homogenen Katalyse liegt eine Reaktionslösung mit allen Komponenten des photokatalytischen Systems vor. Durch Diffusion müssen sich die Komponenten treffen, um Ladung zu übertragen. Für diffusionskontrollierte Reaktionen werden Lebensdauern im Bereich von Nanosekunden benötigt.^[88] Da Metallkomplexe meist relativ große Liganden haben, sind die MC-Zustände für andere Moleküle sterisch schwer zugänglich und deshalb wird das Elektron, das auf eine andere Komponente übertragen wird, auf dem Liganden benötigt. Aus diesem Grund sind die MLCT-Zustände photokatalytisch aktiv.^[P9]

Metallkomplexe auf Basis von Rhenium(I), Ruthenium(II), Iridium(III) und Osmium(II), koordiniert an Polypyridylliganden, weisen langlebige, hochenergetische MLCT-Zustände auf und erfüllen somit die oben genannten Kriterien.^[89] Der Prototyp dieser Klasse von Komplexen ist $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (mit bpy = 2,2'-Bipyridin) in Abbildung 2.6 und dient als Beispiel zur Beschreibung eines Photoanregungsprozesses. Da es sich um einen oktaedrischen Metallkomplex handelt, wird auch von einem oktaedrischen Ligandenfeld ausgegangen. Dabei findet eine

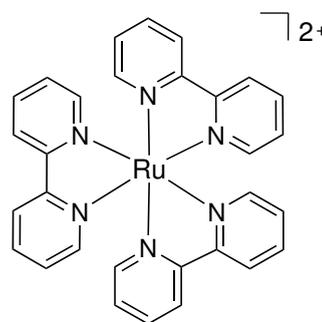


Abb. 2.6: Strukturformel des Beispielkomplexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Aufspaltung der metallzentrierten d-Orbitale in drei t_{2g} - und zwei e_g -Orbitale statt (vgl. Abschnitt 2.1). Die sechs Valenzelektronen besetzen die t_{2g} -Orbitale, die somit die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) bilden. Die energetisch höher liegenden e_g - und π^* -Orbitale bleiben unbesetzt. Dabei bezeichnet π^* das niedrigste unbesetzte π -Orbital eines Liganden. Aufgrund der starken Ligandenfeldaufspaltung, hervorgerufen durch die effektiven Metall-Ligand-Wechselwirkungen in 4d- und 5d-Metallkomplexen, liegen die π^* -Orbitale energetisch tiefer als die e_g -Orbitale. Somit bilden die π^* -Orbitale die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMOs).^[87]

Durch Photoanregung wird typischerweise aus dem Singulett-Grundzustand (^1GS) zunächst der Singulett-MLCT-Zustand ($^1\text{MLCT}$) bevölkert. Auf der Femtosekenskala, im Fall von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung (SOC) innerhalb von 15 ± 10 fs, erfolgt daraufhin eine quantitative Interkombination (ISC) in den Triplett-MLCT-Zustand ($^3\text{MLCT}$).^[90-93] Dieser $^3\text{MLCT}$ -Zustand ist langlebig, da der Zerfall in den ^1GS spinverboten ist.^[94] Bei $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ beträgt die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands 1100 ns und ist somit lang genug für SET-Reaktionen mit anderen Komponenten des photokatalytischen Systems.^[94] Streng genommen ist also der $^3\text{MLCT}$ -Zustand der photokatalytisch aktive Zustand. Mit ähnlichen Eigenschaften wie der Prototyp sind Metallkomplexe auf Basis von Re(I) oder Platinmetallen, wie Ru(II), Ir(III) und Os(II), geeignete PS. Das Problem dabei ist jedoch, dass diese Metalle selten in der Erdkruste vorhanden und deshalb teuer sind. Für Anwendungen im großen Maßstab kommen sie deshalb nicht infrage.^[87]

Häufig in der Erdkruste vorhandene Übergangsmetalle sind beispielsweise Kupfer und Eisen. Dass diese trotz ihrer positiven Eigenschaften noch nicht im großen Maßstab als PS eingesetzt werden, liegt unter anderem an der geringen Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands. Im Vergleich zu oktaedrischen Ruthenium(II)-Komplexen mit sechs Koordinationsstellen der Liganden ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_6$) weisen vergleichbare Eisenkomplexe ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_6$) eine kleinere Ligandenfeldaufspaltung auf. Dabei liegen die e_g -Orbitale energetisch niedriger als die π^* -Orbitale. Somit bilden die metallzentrierten e_g^* -Orbitale in Fe(II)-Polypyridinverbindungen die LUMOs. Nach der Anregung mit sichtbarem Licht wird auch hier zunächst der $^1\text{MLCT}$ -Zustand bevölkert, da der Übergang $t_{2g} \rightarrow e_g$ nach Laporte verboten ist. Die Laporte-Regel besagt, dass sich bei elektrischen

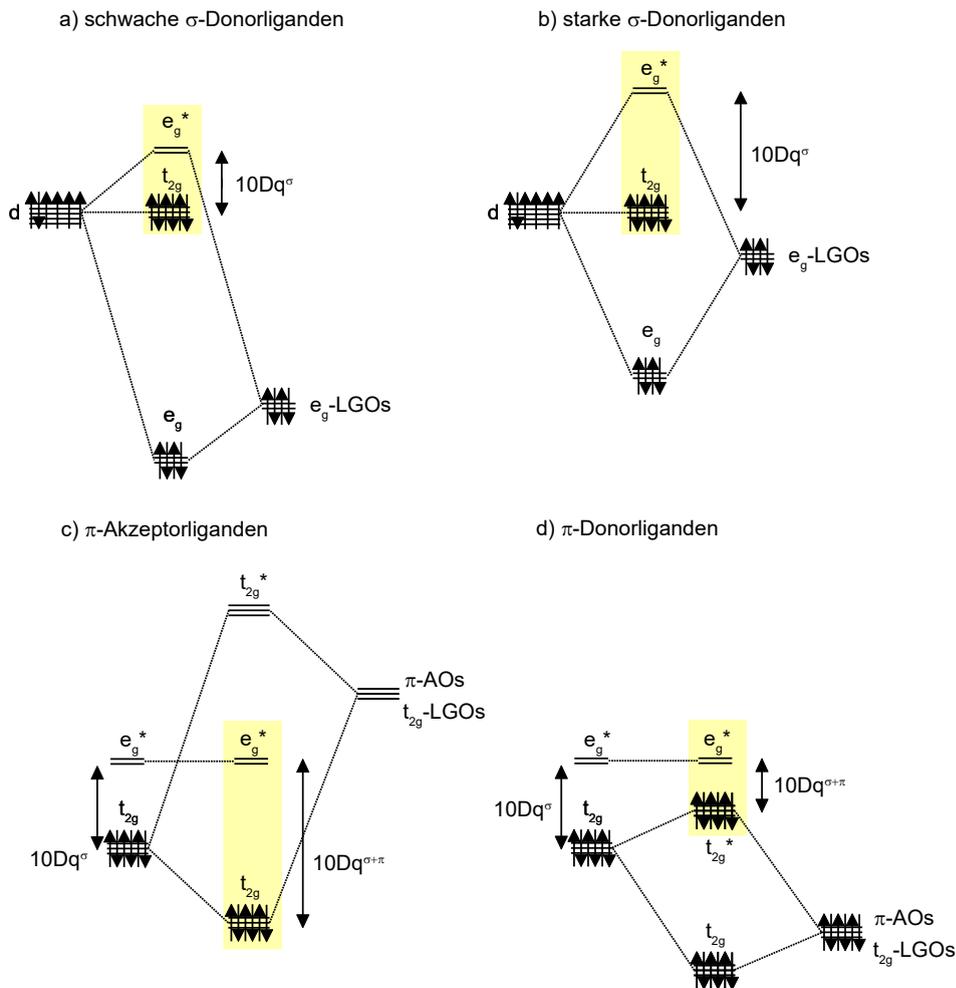


Abb. 2.8: Einfluss der Bindungsarten zwischen den Metall-d-Orbitalen und den LGOs oder AOs auf das Ligandenfeld. Die vertikalen Achsen entsprechen der Energie. Gelb hinterlegt ist die Auswirkung der Bindungsart auf die Ligandenfeldstärke ($10 Dq$, vgl. Abbildung 2.2) in Form der Energiedifferenz zwischen den t_{2g} - und e_g -Orbitalen. Diese Abbildung entspricht Abbildung 3 des Papers von O. Wenger.^[46]

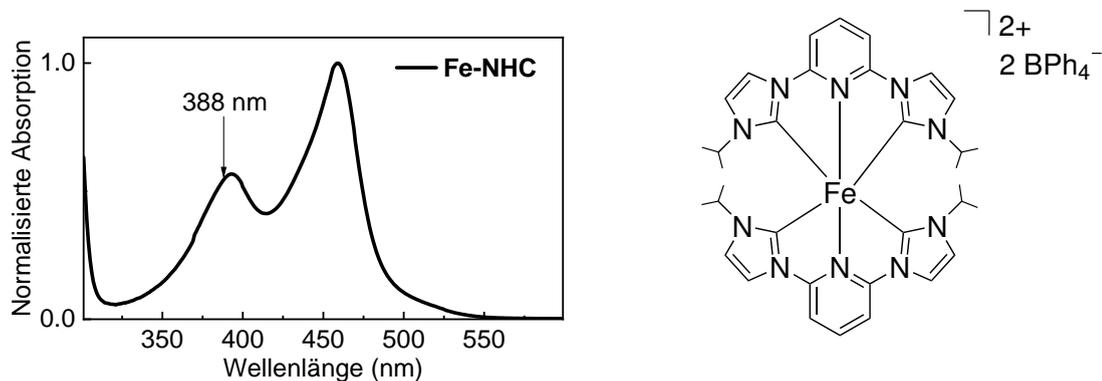


Abb. 2.9: Absorptionsspektrum und Struktur des Beispielkomplexes **Fe-NHC** ([Fe(2,6-bis-[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden]pyridin)₂][PF₆]₂). Für die Aufnahme von transienten Absorptionsspektren wurde in den Bereich des Absorptionsspektrums angeregt, bei dem die MLCT-Übergänge dominieren.^[64]

Zur Ermittlung der Lebensdauern der angeregten Zustände wird transiente Absorptionsspektroskopie (TA) auf der Femtosekundenzeitskala verwendet. Dafür wird häufig in den Bereich des Absorptionsspektrums optisch angeregt, in dem am wahrscheinlichsten MLCT-Übergänge stattfinden. In Abbildung 2.9 ist beispielhaft das Absorptionsspektrum von dem Eisenkomplex **Fe-NHC** gezeigt, der den in dieser Arbeit untersuchten Eisenkomplexen mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden ähnelt (vgl. Abschnitt 4.2). Der von MLCT-Übergängen dominierte Bereich im Absorptionsspektrum liegt bei Eisenkomplexen dieser Art ca. im Spektralbereich zwischen 350 und 700 nm.^[64] Die Anregungswellenlänge für den Komplex **Fe-NHC** von 388 nm befindet sich somit in dessen MLCT-Absorptionsbande. Der Wellenlängenbereich unterhalb von 350 nm wird von π - π^* Übergängen der Liganden dominiert.^[64,104]

2.4 Die Anwendung von Photosensibilisatoren: Elektronentransferprozesse in photokatalytischen Systemen

Wenn ein Metallkomplex als PS geeignet ist, kann dieser in einem photokatalytischen System eingesetzt werden. Wie ein solches System aufgebaut ist und wie die einzelnen Komponenten miteinander wechselwirken, wird in im Folgenden erläutert.

An einen PS werden folgende Anforderungen gestellt:^[6,105,106]

- Er sollte ein möglichst breites Absorptionsspektrum im Bereich des solaren Spektrums aufweisen. Dieses sollte Wellenlängen beinhalten, die nicht von den anderen Komponenten des photokatalytischen Systems absorbiert werden, um eine gute Absorptionseffizienz zu erhalten.
- Der reaktive angeregte Zustand sollte maximal besetzt sein. Hierbei sind hohe Quantenausbeuten im photokatalytisch aktiven Triplett-Zustand inklusive eines effektiven ISC's wünschenswert.
- Der angeregte Zustand sollte für Reaktionen mit anderen Komponenten des photokatalytischen Systems möglichst langlebig sein.
- Die Photophysik des PS sollte reversibel sein und möglichst viele photokatalytische Zyklen durchstehen. Deshalb wird auch die Beständigkeit gegen photochemische und thermische Zersetzung vorausgesetzt. Für Elektronentransferprozesse sollte er auch reversibel bezüglich der Elektrochemie sein.
- Die Redoxpotentiale des Grundzustands und des angeregten Zustands sollten eine exotherme Reaktion erlauben.
- Die Eigenschaften des angeregten Zustands sollten leicht durch synthetische Modifikationen eingestellt werden können, um die Reaktivität des Photokatalysators im angeregten Zustand auf die gewünschte Reaktion abzustimmen.
- Er sollte möglichst einfach zu synthetisieren sein.

Wie PS, die auf Metallkomplexen basieren, für Elektronentransferprozesse in photokatalytischen Systemen zur Wasserreduktion genutzt werden können, ist anhand von Abbildung 2.10 zu sehen. Das Ziel der Wasserspaltung ist, Wasser mit Hilfe einer kostengünstigen Opferreagenz, eines Katalysators und Sonnenlicht zu Wasserstoff zu reduzieren.^[107]

Die Übertragung des Elektrons vom elektronenabgebenden Opferreagenz zum Wasser reduzierenden Katalysator (WRC) innerhalb dieses Systems kann ohne zusätzliche Energie nicht

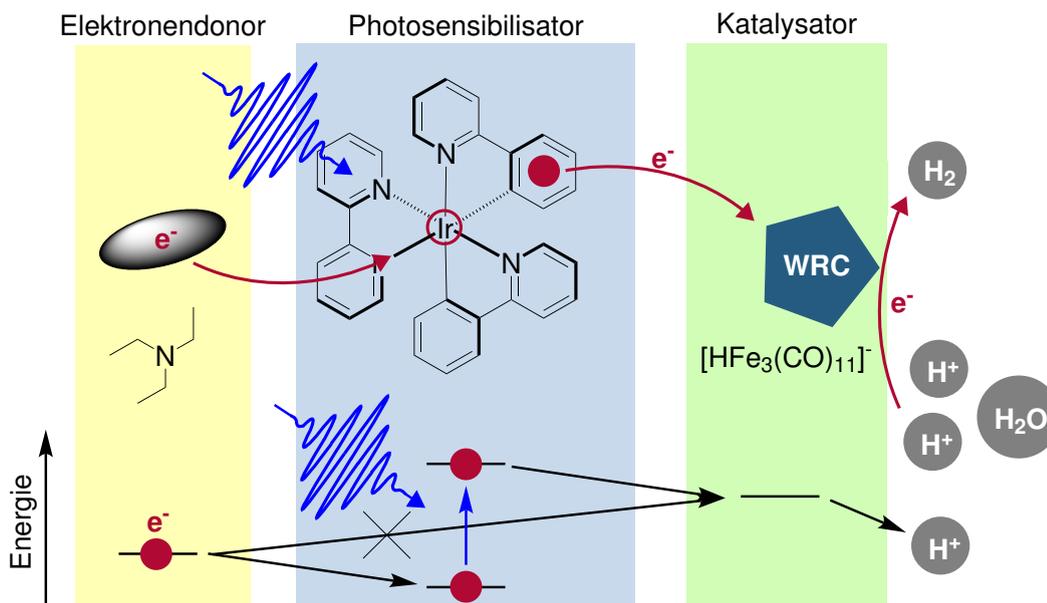


Abb. 2.10: Schematische Darstellung eines homogenen photokatalytischen Systems zur Reduktion von Wasser bestehend aus Triethylamin als Elektronendonator, einem Iridium-PS und einem WRC.

funktionieren (vgl. Abbildung 2.10 unten im Energieschema). Das liegt daran, dass das Elektronenakzeptororbital des Katalysators eine starke Reduktionskraft haben muss, um die Protonen des in der Reaktionslösung vorliegenden Wassers zu molekularem Wasserstoff zu reduzieren. Somit weist es eine vergleichsweise hohe Energie in Bezug auf das HOMO des Elektronendonors auf. Diese zusätzlich benötigte Energie wird durch den PS zur Verfügung gestellt, indem dieser Photonen absorbiert. Durch die Anregung mit Licht wird innerhalb des PS ein Elektron vom HOMO in das LUMO energetisch angehoben. Das angeregte Elektron besitzt ein starkes Reduktionspotential und kann nun auf den Katalysator übertragen werden. Der Elektronendonator füllt das Loch in dem HOMO des PS mit einem Elektron wieder auf. Das Elektron vom Katalysator steht nun für die Wasserreduktion zur Wasserstoffherzeugung zur Verfügung.[P9]

Als Beispiel für ein photokatalytisches System dient das von Neubauer *et al.* untersuchte (vgl. Abbildung 2.11).^[108] Dabei ist $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (mit $\text{ppy} = 2\text{-Phenylpyridin}$, $\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$) der PS, Triethylamin (TEA) die Opferreagenz bzw. der Elektronendonator und der Eisenkomplex $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ der WRC. In welcher Reihenfolge die einzelnen Reaktionsschritte in solch einem photokatalytischen System stattfinden, kann bei lumineszierenden Komplexen mittels der Lumineszenzlebensdauer bestimmt werden. So kann zwischen einem reduktiven und oxidativen Quenchprozess unterschieden werden. Quenching beschreibt das Löschen von Lumineszenz.^[33] Bei einem reduktiven Quenchprozess wird zuerst ein Elektron vom Elektronendonator auf den angeregten PS übertragen, sodass ein reduzierter PS entsteht. Von hier wird das Elektron im LUMO dann weiter auf den WRC übertragen. Bei einem oxidativen Quenchprozess wird zunächst ein Elektron vom angeregten PS auf den WRC übertragen werden, sodass ein oxidiertes PS entstehen würde. Daraufhin wird ein Elektron vom Elektronendonator auf den PS übertragen.[P9]

Zunächst wird die Lebensdauer der Lumineszenz des PS in einem Lösungsmittel ermittelt. Der Ir-PS in Tetrahydrofuran (THF) hat eine Lumineszenzlebensdauer von 370 ns. Daraufhin wird der PS in Lösung einmal mit dem Elektronendonator und einmal mit dem WRC jeweils getrennt voneinander untersucht. Die Lebensdauer des Ir-PS in THF mit TEA als Elektronendonator im

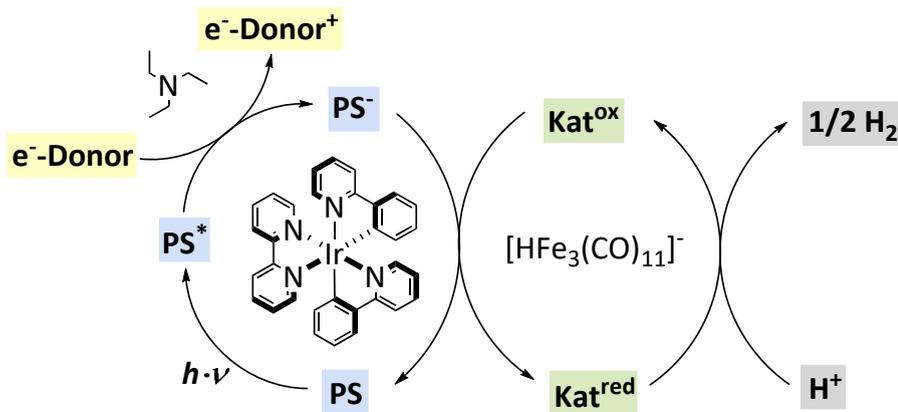


Abb. 2.11: Reduktiver Quenchprozess für einen Iridium-PS, der mit dem Elektronendonator Triethylamin und einem eisenbasierten WRC wechselwirkt.^[108]

Verhältnis 5:1 (THF/TEA) beträgt 13 ns. Im Vergleich dazu beträgt die Lebensdauer des Ir-PS in THF mit dem Fe-Katalysator 280 ns. Die Komponente, die für die kürzeste Lebensdauer verantwortlich ist, interagiert zuerst mit dem PS; in diesem Fall ist das TEA, also der Elektronendonator. Deshalb handelt es sich bei diesem photokatalytischen System um einen reduktiven Quenchprozess.^[108]

Im Rahmen meiner Promotion wurden auch photokatalytische Systeme mit verschiedenen PS untersucht: Ein Iridiumkomplex [P1] und drei Farbstoffe mit thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF).^[P5] Die Ausführungen zu den Experimenten würden jedoch zu weit führen, da der Fokus in dieser Arbeit auf der Untersuchung von Eisenkomplexen und Zink-Gold-Porphyrin-Dyaden liegt.

Die Anforderungen für Eisenkomplexe als PS werden bisher in nur wenigen Komplexen erfüllt.^[62,69,109] [P16] Deshalb wird bei den Eisenkomplexen intensive Grundlagenforschung betrieben, um Wege zu finden, die für die Photokatalyse wichtige 3MLCT -Lebensdauer zu verlängern. In diesem Zusammenhang ist es essenziell, die Lebensdauern der angeregten Zustände zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird dazu ultraschnelle Absorptionsspektroskopie eingesetzt, die die dafür nötige Zeitauflösung bereitstellt (vgl. Abschnitt 3.2). Anhand der Ergebnisse lässt sich beurteilen, ob die angewandten Ligandendesignstrategien zum Erfolg führen und eine für die Photokatalyse ausreichende Lebensdauer von mindestens wenigen Nanosekunden erreicht wird.

3 Spektroskopische Methoden zur Charakterisierung von Photosensibilisatoren und ihrer lichtinduzierten Dynamik

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten, experimentellen Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung von Photosensibilisatoren vorgestellt. Mit der ultraschnellen transienten Absorptionsspektroskopie werden die Lebensdauern angeregter Zustände auf Zeitskalen von ca. 100 fs bis zu 2 ns untersucht. Mit Hilfe von stationären Absorptionmessungen wird eine Einschätzung vorgenommen, bei welcher Wellenlänge es sinnvoll ist, den Komplex für diese Messungen optisch anzuregen. Stationäre Emissionsmessungen geben erste Hinweise darauf, ob und in welchem Bereich ein Komplex emittiert. Wenn dieser eine Emission zeigt, kann zur weiteren Untersuchung eine Streakkamera verwendet werden. Mit dieser Methode wird die Emission einer Probe zeit- und wellenlängenaufgelöst gemessen. Die Zeitachsen für diese Messungen reichen von 1 ns bis 10 ms. Des Weiteren wird in diesem Kapitel gezeigt, wie die generierten Daten ausgewertet werden.

3.1 Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen

Die stationären Absorptionsspektren werden mit dem kommerziellen Spektrometer Specord 50 von Analytik Jena aufgenommen. Dafür wird zunächst das Absorptionsspektrum der Küvette mit dem reinen Lösungsmittel aufgenommen, damit Verunreinigungen im Lösungsmittel sofort erkennbar werden und die Nulllinie für die eigentliche Messung bekannt ist. Danach wird das Absorptionsspektrum der Probe in dem Lösungsmittel gemessen. Mit einem Tabellenkalkulationsprogramm werden die Absorptionsspektren anschließend voneinander abgezogen.

Stationäre Fluoreszenzspektren werden mit einem kommerziellen Spektrofluorometer (FluoroMax-4, Horiba Scientific) aufgenommen. Um genauere Messergebnisse zu erzielen, werden alle Fluoreszenzspektren zweimal aufgenommen, indem die Küvette für die zweite Messung um 90° gedreht wird. Somit werden Oberflächeneffekte der Küvette ausgeschlossen. Für das 3D-Fluoreszenzspektrum von Komplex **Fe-20** werden für eine Vielzahl von Anregungswellenlängen im Bereich von 250-650 nm Emissionsspektren im Bereich von 350-800 nm aufgenommen. Dabei beträgt die Schrittweite 2.5 nm und die Integrationszeit 5 s.

3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie im Femtosekundenbereich

Für die TA-Spektroskopie wird ein Anrege-Abfrage-Spektrometer eingesetzt, das mit einem Titan-Saphir-Lasersystem^[110,111] mit einer Wiederholrate von 1 kHz und einer fundamentalen Wellenlänge von 775 bzw. 800 nm gepumpt wird. Für die Proben, die bei 400 nm angeregt werden, wird das Lasersystem Spitfire Pro von Spectra Physics mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm verwendet und für die, bei denen ein nicht-kollinear optisch-parametrischer Verstärker (NOPA)^[112-114] eingesetzt wird, wird das Lasersystem CPA-2001 (Verstärkung gechirpter Pulse)^[115] der Firma Clark MXR mit einer fundamentalen Wellenlänge von 775 nm genutzt. Der Laserstrahl wird mit einem Strahlteiler aufgeteilt, sodass ein Strahl für die Anregungspulse

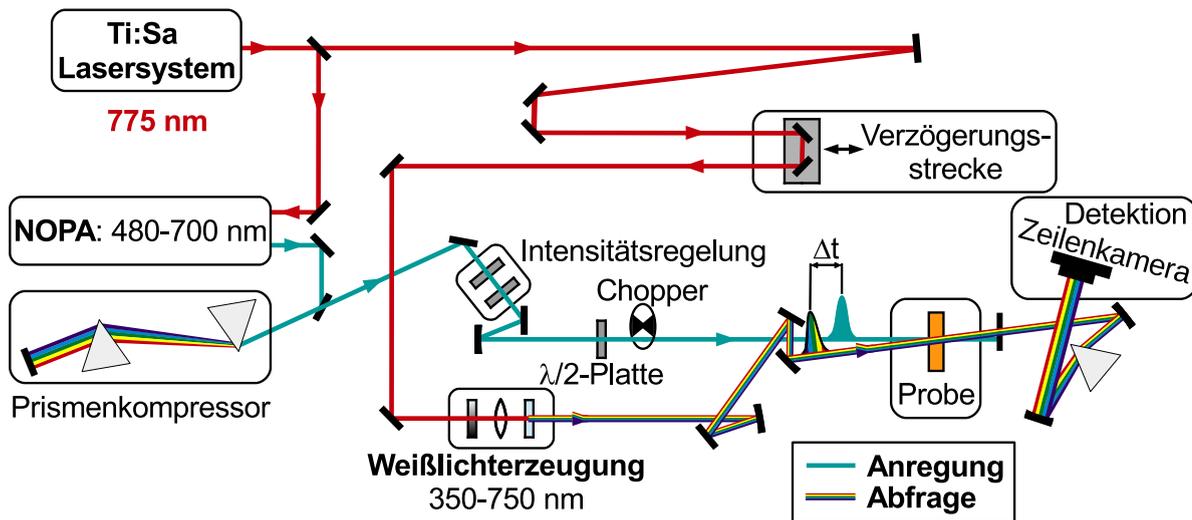


Abb. 3.1: Schematischer Messaufbau für die Anrege-Abfrage-Spektroskopie. Mit dieser Methode können Signale auf einer Zeitskala von ca. 100 fs bis zu 2 ns detektiert werden.

und ein anderer für die Abfragepulse genutzt werden kann. Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Zeitauflösung dieser Messungen beträgt ca. 100 fs.^[64] Mittels einer Verzögerungsstrecke (M-531.PD, Physik Instrumente) werden die Anrege- und Abfragepulse zeitlich gegeneinander verschoben. Diese Strecke beträgt in den in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten 30 cm und hat eine minimale Schrittweite von (1.7 ± 0.1) fs. Da das Laserbündel auf der Verzögerungsstrecke auch zurückläuft, ergibt sich eine maximale Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfragepuls von 2 ns.

Die Eisenkomplexe werden meist in der niedrigsten energetischen Absorptionsbande angeregt, da hier am wahrscheinlichsten der MLCT-Zustand angeregt wird (vgl. Abschnitt 2.3).

Zur Abfrage wird ein Weißlichtkontinuum verwendet. Hierfür werden die Laserpulse in einen 4 mm dicken CaF_2 -Kristall fokussiert. Durch Ausnutzung nichtlinearer Effekte wie Selbstphasenmodulation aufgrund des intensitätsabhängigen Brechungsindex und Selbstfokussierung wird so ein Weißlichtkontinuum im Bereich von 350-750 nm erzeugt.^[116–120] Um den Kristall nicht zu beschädigen, wird davor ein Graufilter zur Intensitätsregelung eingebaut und der CaF_2 -Kristall mit einem Motor rotiert. Durch wellenlängenselektive Spiegel wird nach der Weißlichterzeugung die Fundamentale herausgefiltert. Der Abfragepuls wird mit einem Fokussierspiegel in die Probenküvette fokussiert. Nach dem Probenort verlaufen die Abfragepulse durch eine Blende, die die Anregungspulse blockt, und dann über einen Fokussierspiegel in ein Prisma, welches die Abfragepulse spektral aufspaltet. Der Fokussierspiegel fokussiert die einzelnen Spektralkomponenten auf die jeweiligen Pixel einer Zeilenkamera (Hamamatsu NMOS Photodiodezeile S3902-512Q) zur Detektion mit einer guten Wellenlängenauflösung. Vor dieser Kamera sind ein BG40- (BG = Blauglas) und ein Neutralsichtfilter eingebaut, um die Fundamentale herauszufiltern und noch einmal die Energie der Abfragepulse zu verringern, damit die Zeilenkamera nicht übersteuert wird.

Je nach Absorptionsspektrum der zu messenden Substanz variieren die Anregungswellenlängen, sodass diese jeweils gezielt eingestellt werden müssen. Für eine Anregungswellenlänge von 400 nm wurde die Fundamentale des Ti:Saphir-Lasers mittels eines β -Bariumborat

(BBO)-Kristalls frequenzverdoppelt^[121] und so die zweite Harmonische für die Anregung bereitgestellt.

Anregungswellenlängen im Bereich von 480 bis 700 nm wurden mit einem NOPA generiert. In diesem wird das Pumplicht mittels eines Strahlteilers in zwei Strahlen geteilt. Ein kleiner Anteil dieses Laserbündels von ca. 4 % wird für die Erzeugung eines Weißlichtkontinuums genutzt, dessen Spektrum sich von 450 bis 750 nm^[122–124] erstreckt, dem so genannten Seed. Dafür wird die Fundamentale des Lasers durch einen variablen Neutraldichtefilter weiter abgeschwächt und mit einer Linse in einen Saphirkristall fokussiert. Wie bereits für den CaF₂-Kristall beschrieben kann auch hier ein Weißlichtkontinuum generiert werden. Zum Filtern der fundamentalen Wellenlänge des Lasers wurde ein Calflex-Filter hinter der Weißlichterzeugung eingesetzt. Der größere Anteil der Laserpulse beim Strahlteiler verläuft durch einen BBO-Kristall (Typ I) zur Frequenzverdopplung auf 388 nm, wodurch der Pumpstrahl erzeugt wird. Dieses Bündel wird zusammen mit dem Seedpuls in einen weiteren BBO-Kristall fokussiert, wobei der Fokus ca. 10 cm vor dem BBO-Kristall liegt, um diesen nicht zu beschädigen. In dem BBO-Kristall kommt es zur parametrischen Verstärkung durch Differenzfrequenzmischung($\chi^{(2)}$ -Prozess) der einfallenden Strahlenbündel, wodurch der Seed verstärkt wird. Dabei trifft der Pumpimpuls unter einem bestimmten Winkel auf den Seedpuls. Der Winkel ist aufgrund der Phasenanpassung abhängig von der gewünschten Anregungswellenlänge.

Für die Wellenlängenerzeugung von 330 bzw. 450 nm wird ebenfalls ein NOPA verwendet, mit dem die Laserpulse auf 660 bzw. 900 nm eingestellt und anschließend nach dem Prismenkompressor, siehe unten, frequenzverdoppelt werden. Eine Anregungswellenlänge von 900 nm wird erzeugt, indem der NOPA zweistufig mit jeweils 2 mm dicken BBO-Kristallen (32°, Typ I) betrieben wird. Die Dicke von 2 mm ist hierbei wichtig, um genug Leistung zu generieren. Mit der ersten Stufe wird in Kombination mit einem Calflex-Filter ein Spektrum bei ca. 750 nm generiert und damit die zweite Stufe vorjustiert, sodass auch dort das NOPA-Signal sichtbar war. Mit Ausnahme des Calflex-Filters wird die Fundamentale, also 775 nm, verstärkt. Hin zu höheren Wellenlängen wird dann ein Spektrum bei ca. 800 bis 900 nm erzeugt. Durch Einsetzen eines RG830-Filters (RG = Rotglas) wird die Fundamentale gut, jedoch nicht vollständig, herausgefiltert. Das Spektrum zwischen 800 und 900 nm wurde weiter verstärkt und in Richtung 900 nm eingestellt.

Zur anschließenden Verkürzung der Pulsdauer wurde dem NOPA ein Prismenkompressor^[125–128] nachgeschaltet. Dieser besteht aus zwei Prismen aus Quarzglas, die in einem bestimmten Abstand zueinander aufgebaut werden. Der optimale Abstand ist wellenlängenabhängig und bei längeren Wellenlängen größer zu wählen. Langwellige Laserpulse sind aufgrund des Brechungsindex in optischen Medien schneller als kurzwellige Laserpulse. Durch den Prismenkompressor soll dieser Effekt ausgeglichen werden, indem die Pulse in dem ersten Prisma spektral aufgespalten werden und im zweiten Prisma der langwellige Anteil des Laserbündels eine größere Strecke zurücklegen muss als der kurzwellige Anteil. Bei dem Aufbau für Pulse bei 900 nm werden im Prismenkompressor SF10-Prismen, die im roten Spektralbereich eine stärkere Dispersion als Quarzglas haben, eingesetzt. Aufgrund der Beschaffenheit dieses Materials wird die Strecke zwischen den beiden Prismen verkürzt, was aus Platzgründen vorteilhaft ist.

Nach dem Prismenkompressor werden die Laserpulse durch zwei Polarisationsfilter geleitet, um die Leistung des Anregungslichts am Probenort einstellen zu können. Der erste Polarisationsfilter ist in einen drehbaren Halter eingebaut und der zweite fest montiert. Durch die Drehung der Polarisation des ersten Filters wird abhängig von der Orientierung des elektrischen Feldes nur ein Teil der einfallenden Strahlung durchgelassen.

Nach der Intensitätsregelung wird das Anregungslicht mittels eines Fokussierspiegels in die Probenküvette fokussiert und so eingestellt, dass die Anregungspulse räumlich mit den Abfragepulsen überlappen. Zwischen diesem Fokussierspiegel und dem Probenort wird eine $\lambda/2$ -Platte eingebaut, um die Proben bei unterschiedlichen Polarisierungen des Anregungs- und Abfragepulses zu untersuchen. Hinter der $\lambda/2$ -Platte ist ein Chopper eingebaut, der auf die halbe Frequenz der des Lasers eingestellt ist, um jeden zweiten Puls zu blocken und den Vergleich zwischen angeregter und nicht angeregter Probe zu ermöglichen. Nach dem Probenort werden die Anregungspulse mittels einer Blende geblockt.

Gemessen wird mit diesem Aufbau die Transmission der Probe mit vorheriger Anregung ($T^*(\lambda, \Delta t)$) und ohne ($T_0(\lambda)$), welches durch das Blocken jedes zweiten Anregungspulses mit dem Chopper erreicht wird. Während der Messung wird der Retroreflektor auf der Verzögerungsstrecke (in diesem Aufbau somit die Abfragepulse) verschoben, sodass Δt zwischen Anregung und Abfrage der Probe variiert wird. Daraus wird die Änderung der optischen Dichte (OD) in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Verzögerungszeit ($\Delta OD(\lambda, \Delta t)$) mit folgender Formel berechnet:

$$\Delta OD(\lambda, \Delta t) = -lg \frac{T^*(\lambda, \Delta t)}{T_0(\lambda)} \quad (3.1)$$

3.3 Auswertung der Messdaten der fs-transienten Absorption

Die aus den transienten Absorptionsmessungen erhaltenen Daten werden mit einer globalen Analyse der Lebensdauern ausgewertet. Dadurch kann die Dynamik bei verschiedenen Wellenlängen simultan angepasst werden. Zunächst werden aus den transienten Absorptionsmessungen Datenmatrizen gewonnen, die die Änderung der optischen Dichte ΔOD im Vergleich zum Grundzustand beschreiben und von der Verzögerungszeit zwischen dem Anrege- und Abfragepuls Δt und der spektralen Position λ abhängig sind. Aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion treffen die verschiedenen Spektralkomponenten des Abfragepulses zu leicht unterschiedlichen Zeiten auf die Probe. Diese wellenlängenabhängige Verschiebung wird als „Chirp“ bezeichnet und sorgt für einen wellenlängenabhängigen Zeitnullpunkt. Für den Fall einer Zeitauflösung im fs-Bereich muss dieser in der Datenmatrix korrigiert werden, um einen wellenlängenunabhängigen Zeitnullpunkt zu erhalten. Die Kreuzkorrelation von Anrege- und Abfragepuls ergibt die Breite der Gaußfunktion, die für die Faltung für den Signalanstieg verwendet wird. Zusätzlich wird noch eine Faltung mit der ersten Ableitung dieser Gaußfunktion gemacht, um die zeitliche Struktur des kohärenten Artefakts zu berücksichtigen.^[129]

Über die fünf Scans, die typischerweise während einer Messung aufgenommen werden, wird nun gemittelt und das Anregungsstreulicht abgezogen. Durch eine globale Analyse der Messdaten können Informationen zur Bestimmung der Lebensdauern der angeregten Zustände, zur Charakterisierung der Dynamik und zum Identifizieren der beteiligten Zustände, Zerfalls- und Relaxationskanäle erhalten werden. Die globale Datenanalyse verwendet exponentielle Zerfallsterme mit globalen, wellenlängenunabhängigen Zeitkonstanten τ_i und wellenlängenabhängigen Amplituden $DADS_i(\lambda)$, um die Zerfalldynamiken im gesamten spektralen Fenster der Datenmatrix $\Delta OD(\lambda, t)$ zu beschreiben:^[116,130]

$$\Delta OD(\lambda, t) = \sum_{i=1}^N DADS_i(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.2)$$

Die $DADS_i(\lambda)$ sind die zerfallsassoziierten nicht-sequenziellen Differenzspektren (DADS), welche in dieser Arbeit kurz Amplitudenspektren (AS) genannt werden. Ein DADS beschreibt die spektrale Verteilung einer Zerfallskomponente mit der Zeitkonstante τ_i .^[130][P9] N ist die Anzahl der Amplitudenspektren und spiegelt die Anzahl der innerhalb des gemessenen Zeitfensters auftretenden Prozesse wider. Sie sollte bei der Anpassungsprozedur möglichst klein gewählt werden, da mit mehr angepassten Lebensdauern und Amplitudenspektren die Anpassung zwar besser wird, jedoch hierbei das Risiko hoch ist, dass auch Spektren und Lebensdauern angepasst werden könnten, die keinem realen Zerfallsprozess entsprechen. Um mehr Informationen über die einzelnen Zustände zu erhalten, können die DADS in evolutionsassoziierte sequenzielle Differenzspektren (EADS) umgerechnet werden. Für diese Umrechnung wurde in unserer Arbeitsgruppe von Chris Rehhagen ein Programm entwickelt. EADS beschreiben den Unterschied des Spektrums eines Zwischenzustands in Bezug auf das Absorptionsspektrum des Grundzustands. Folgende Formel dient der Berechnung dieser EADS:

$$\Delta OD(\lambda, t) = \sum_{i=1}^N EADS_i(\lambda) \cdot n_{EADS_i}(t) \quad (3.3)$$

Mit n ist die zeitabhängige Population der Zustände gemeint. Wie sich die Zerfälle bei DADS und EADS unterscheiden, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. DADS beschreiben (in einem System mit zwei angeregten Zuständen) parallele Zerfälle von zwei unabhängigen angeregten Zuständen, wohingegen EADS den Zerfall des ersten angeregten Zustands in den zweiten angeregten Zustand und den anschließenden Zerfall des zweiten angeregten Zustands in den Grundzustand charakterisieren.

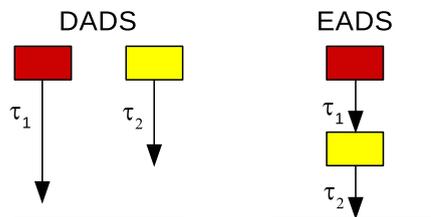


Abb. 3.2: Schemata der Zerfälle einer Probe mit zwei Zeitkomponenten: DADS und EADS.

3.4 Zeitaufgelöste Emissionsmessungen

Wenn ein Komplex luminesziert, können zeitaufgelöste Emissionsmessungen mit einer Streakkamera^[131] sinnvoll sein. Hier wird dazu die Streakkamera Streak Scope C10627 von Hamamatsu Photonics eingesetzt.

Für die Anregung der Proben wird das Titan-Saphir-Lasersystem CPA-2001 der Firma Clark MXR verwendet, das auch für die TA-Messungen genutzt wird und eine Wiederholrate von 1 kHz und eine fundamentale Wellenlänge von 775 nm aufweist. Um die verschiedenen Anregungswellenlängen zu erreichen, wurde entweder die zweite Harmonische bei 388 nm oder ein NOPA für den Wellenlängenbereich von 480 bis 700 nm verwendet. Für eine Anregung bei 330 nm werden mit dem NOPA Laserpulse bei 660 nm eingestellt und anschließend mittels eines BBO-Kristalls frequenzverdoppelt. Um zu gewährleisten, dass die Probe wirklich nur mit der Wellenlänge von 330 nm angeregt wurde, wurden mit einem Quarzglasprisma die restlichen NOPA-Pulse von den Anregungspulsen bei 330 nm getrennt.

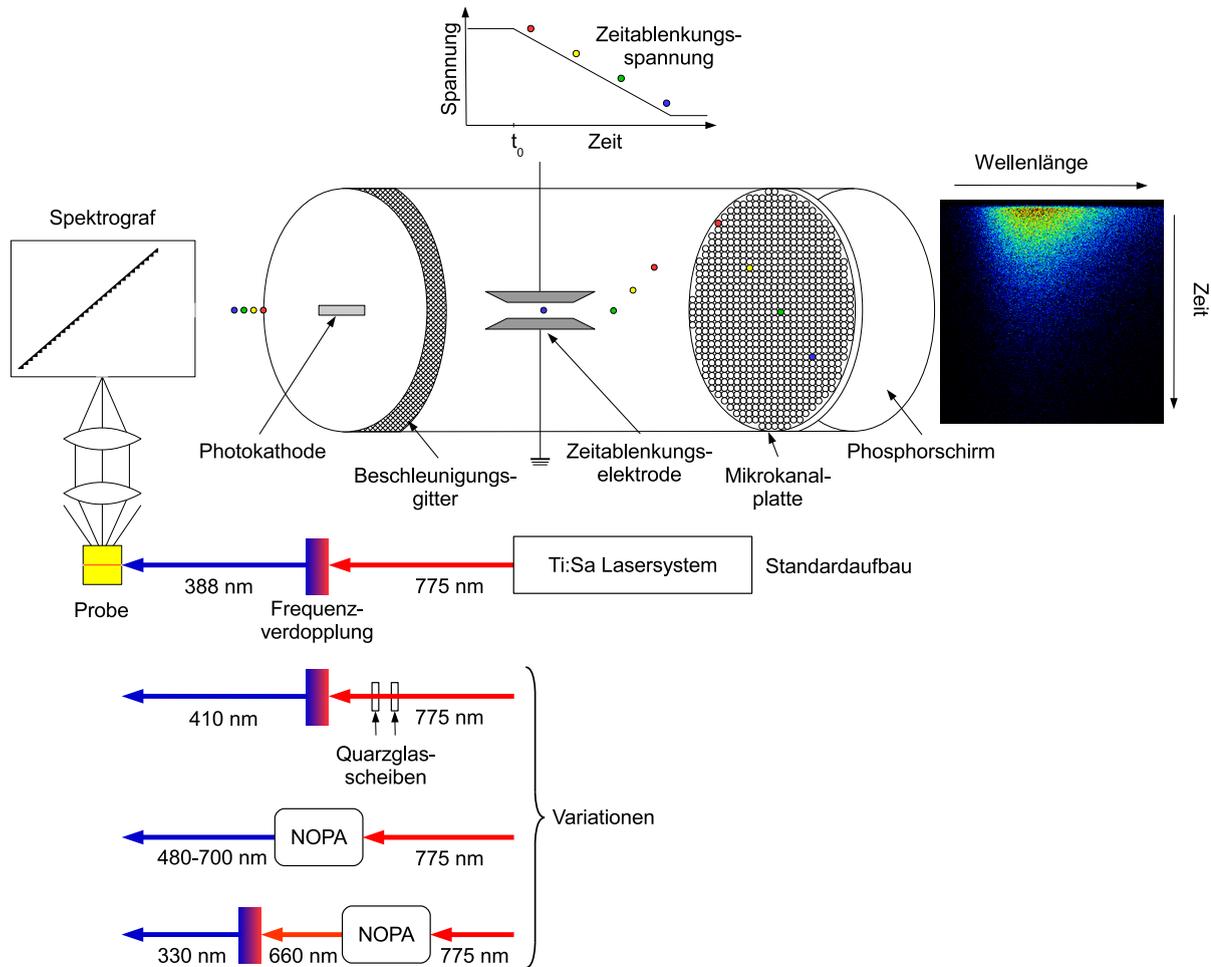


Abb. 3.3: Standardaufbau der Streakkamera inkl. drei Variationen, um andere Anregungswellenlängen zu erhalten.

Bei dem Projekt der Zn-Au-Porphyrin-Dyaden liegen die Absorptionsbanden aller Proben, also sowohl die der reinen Zn-Porphyrine, als auch die der Au-Porphyrine, als auch die der Dyaden zwischen 390 und 450 nm und somit in einem für die Anregung mittels reiner Frequenzverdopplung und der Anregung mit Hilfe des NOPAs nicht zugänglichen Bereich. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem vor dem BBO-Kristall zur Frequenzverdopplung zwei Quarzglas-scheiben mit 4 mm Dicke eingesetzt wurden. Durch das Glas wird der Anregungswellenlängen-peak aufgrund von Selbstphasenmodulation verbreitert. Die anschließende Frequenzverdopplung mit dem BBO-Kristall ergibt ein Maximum des Anregungsspektrums bei ca. 410 nm (s. Abbildung 3.3).

Das Prinzip einer Streakkamera wird anhand von Abbildung 3.3 beschrieben: Die Anregungspulse werden mit einer Linse in die Probenküvette fokussiert. Die resultierende Lumineszenz wird mittels Linsen kollimiert und auf den Spalt eines Spektrografen (Acton SP2150, Princeton Instruments) fokussiert, in dem das Licht spektral aufgespalten wird. Die Photonen treffen daraufhin auf eine Photokathode, wo bei Auftreffen der Strahlung über den Photoeffekt Elektronen herausgelöst werden. Diese werden über ein Beschleunigungsgitter zu einem Ablenkelektrodenpaar beschleunigt. Die Spannung ändert sich zeitlich und somit auch das elektrische Feld, sodass spätere Elektronen nach unten beschleunigt werden und eine nachfolgende Mikrokanalplatte weiter unten treffen. An der Mikrokanalplatte werden diese Elektronen vervielfacht. Zum Schluss prallen sie auf einen Phosphorschirm. Die hierbei emittierten Photonen

werden von einer CCD-Kamera (C9300-508, Hamamatsu) detektiert. Dabei wird ein Bild des zeitabhängigen Spektrums mit einer horizontalen Wellenlängen- und einer vertikalen Zeitachse generiert. Es ist möglich auf Zeitachsen von 1 ns bis 10 ms mit einer Zeitauflösung von bis zu (72 ± 1) ps zu messen. Für Charakterisierung der Zeitauflösung wurde eine Streuprobe auf der kleinsten, für die in der Arbeit durchgeführten Messungen sinnvollen Zeitachse von 5 ns gemessen und damit die Instrument Response Function bestimmt.

Um zu gewährleisten, dass sich das elektrische Feld bei der Ablenkelektrode erst ändert, wenn die Laseranregung erfolgt, wird die Streakkamera mit dem Lasersystem synchronisiert. Dazu wird ein Signal verwendet, das die erste Pockelszelle des regenerativen Ti:Saphir-Lasersystems ansteuert. Dabei zeigt das Signal jedoch ein vergleichsweise starkes zeitliches Zittern, welches als Jitter bezeichnet wird. Der Faseroszillator des Lasersystems arbeitet mit einer Wiederholrate von 32 MHz, weist jedoch einen geringeren Jitter auf, weshalb er als Trigger verwendet wird. Diese beiden Signale werden in der Triggereinheit (Streak Trigger Unit C4547) der Streakkamera kombiniert. Nach Eintreffen des 1 kHz-Pulses des Verstärkers wird das Triggersignal von der Triggereinheit beim ersten 32 MHz-Puls des Faseroszillators ausgelöst. Der Nachteil dabei ist, dass sich das Triggersignal für die Streakkamera nur in 32 ns-Schritten verschieben lässt. Um das Signal auch in kleineren Zeitschritten verschieben zu können, ist eine zusätzliche elektronische Verzögerungseinheit (Delay Generator DG645, Stanford Research Systems) zwischen der Triggereinheit und der Streakkamera eingebaut.

3.5 Auswertung der mit der Streakkamera aufgenommenen Messdaten

Aus den Streakkameramessungen werden Bilder von zeitabhängigen Spektren mit einer horizontalen Wellenlängen- und einer vertikalen Zeitachse erhalten. Das Programm HPDTA (High Performance Digital Temporal Analyzer) Version 9.4 von Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH wurde sowohl für die Aufnahme der Messdaten, als auch zur Auswertung verwendet. Mit einer Belichtungszeit von 12 ms bei 5000 Belichtungen und fünfmaliger Durchführung der Messung konnte meist genügend Lumineszenz detektiert werden, um einen guten Datensatz zu erhalten. Bei geringer Lumineszenz (wie bei Komplex **Fe-20**) wurde die Zahl der Belichtungen auf 10000 bei zehnfacher Durchführung erhöht. Für jedes generierte Bild wird eine Jitterkorrektur vorgenommen, wodurch das Aufsummieren der gemessenen Bilder möglich ist, die aufgrund des von dem Trigger verursachten Jitters auf der Zeitachse verschoben sein können. Dafür werden pro Bild Fixpunkte ermittelt. Diese Fixpunkte werden aufeinander angepasst, sodass diese sich für alle Bilder an derselben Stelle befinden und alle Bilder überlagert werden können. Die zeitliche Auflösung bleibt dabei erhalten. Basierend auf dem aufsummierten Spektrum wird ein Zeitprofil über den spektralen Bereich, in dem die Lumineszenz auftritt, erstellt. Mit der programminternen Fitfunktion können multiexponentielle Zerfälle an das Zeitprofil angepasst werden, wobei in den meisten Fällen ein monoexponentieller Zerfall des Signals beobachtet wird.

3.6 Probenpräparation

Die Photosensibilisatoren müssen für die stationären und zeitaufgelösten Messungen zunächst vorbereitet werden. Dabei ist wichtig auf Sauerstoffausschluss zu achten. Der Sauerstoffausschluss gewährleistet, dass insbesondere die Phosphoreszenz nicht gequenchet, also die Lebens-

dauer des phosphoreszierenden Zustands nicht durch Sauerstoff verringert wird. Die Proben werden in einem Lösungsmittel, bei dem es sich in dieser Arbeit meist um Acetonitril (ACN) oder THF handelt, gelöst und in eine Langhalsküvette überführt. Anschließend wird Argon mit einer Kanüle durch ein Septum in die Küvette geleitet. Eine zweite, kürzere Kanüle in dem Septum sorgt dabei für den Druckausgleich. Damit möglichst kein Lösungsmittel bei diesem Prozess verdampft und sich die Konzentration nicht ändert, wird das Argon zuvor mit dem Lösungsmittel gesättigt, indem es in das entsprechende Lösungsmittel geleitet wird, bevor es in die Küvette mit der Probe gelangt.

Wenn die Probe in Form des Feststoffs nicht an Luft stabil ist, muss diese vollständig unter Sauerstoffausschluss präpariert werden. Hierfür müssen das Probengefäß, das Lösungsmittel und die Kurzhalsküvette in eine mit Inertgas gefüllte Glovebox (dt. Handschuhkasten) eingeschleust werden und die Küvette mit der Probe muss darin vorbereitet werden. Nach der Präparation sollte die Küvette noch in der Glovebox mit Parafilm[®] umwickelt werden, um Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden.

Falls die Probe in der Lösung nicht an Luft stabil ist, muss mit der Schlenktechnik gearbeitet werden. Dafür wird ein Schlenkkolben sekuriert. Das bedeutet, dass dieser dreimal abwechselnd unter Vakuum und Argon gesetzt wird. Unter sehr leichtem Argongegenstrom wird die Probe in Form des Feststoffs in den Schlenkkolben gefüllt. Separat wird das Lösungsmittel in einem anderen sekurierten Kolben mit Argon mehrere Minuten lang durchströmt. Anschließend kann etwas von dem Lösungsmittel in den Kolben mit dem Feststoff gegeben werden, sodass dieser sich etwas lösen kann. Zur Überführung von Lösungsmittel wird eine Plastikspritze oder eine Pipette verwendet, die dreimal mit Argon in dem Schlenkkolben gespült wird, bevor sie in das Lösungsmittel eingetaucht wird, um den Sauerstoff aus der Spritze bzw. Pipette zu entfernen. Bei ACN eignet sich eine Glaspipette, da das Plastik der Spritze hierin löslich ist. In einem kurzen, breiten und ebenfalls sekurierten Schlenkrohr wird eine Kurzhalsküvette vorbereitet. Hier wird nun die Probenlösung mit gegebenenfalls zusätzlichem Lösungsmittel eingefüllt, sodass die gewünschte Konzentration entsteht.

Die Küvetten für die TA-Messungen haben eine Schichtdicke von 1 mm bzw. 100 μm , da aufgrund der Dispersion des Lösungsmittels bei einer dünneren Küvette eine höhere Zeitauflösung erzielt werden kann. Die Küvetten für die Strekkameramessungen haben eine Schichtdicke von 1 cm, da hierbei die Zeitauflösung nicht signifikant erhöht wird und bei einer quadratischen Grundfläche störende Reflexe minimiert werden, die bei dünnen Küvetten durch das nötige Schrägstellen auftreten würden.

Die optische Dichte beträgt für die Proben für den TA-Aufbau 0.3 bis 1.0 und für die Strekkamera maximal 0.1, um hier Selbstabsorption zu vermeiden. Die Feststoffe wurden nicht abgewogen, da meist wenig Probenmaterial zur Verfügung stand und der systematische Fehler der Präzisionswaage bei kleineren Mengen zu groß ist. Die Konzentration c wurde deshalb mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gleichung 3.4) aus dem dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_λ , der von unseren Kooperationspartner*innen bestimmt wurde, der Schichtdicke der Küvette d und der mit dem Absorptionsspektrometer bestimmten optischen Dichte, also der Extinktion E_λ , berechnet. Die Extinktion ist definiert als der dekadische Logarithmus des Verhältnisses der Intensitäten von eingestrahlttem ($I_{\text{vor Probe}}$) und emittiertem Licht ($I_{\text{nach Probe}}$).

$$E_\lambda = \log_{10} \left(\frac{I_{\text{vor Probe}}}{I_{\text{nach Probe}}} \right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (3.4)$$

4 Zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen von Eisenkomplexen in Bezug auf ihre Eignung als Photosensibilisatoren

Die für diese Arbeit relevanten Metallkomplexe gehören zu der Gruppe der Charge-Transfer-Komplexe, also Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe.^[132] Die Metalle, die bereits als PS verwendet werden können, haben oft die Elektronenkonfiguration $4d^6$ oder $5d^6$. Zu diesen zählen beispielsweise Ruthenium(II), Iridium(III), Osmium(II) oder Rhenium(I).^[87,133] Diese Elemente kommen sehr selten auf der Erde vor, was sie teuer und somit ungeeignet für photokatalytische Systeme im großen Maßstab macht. Als Alternative zu Komplexen basierend auf Ruthenium oder Platinmetallen rücken Eisenkomplexe immer weiter in den Fokus der Forschung. Isoelektronisch zu Ru(II)-Komplexen werden vergleichbare Eigenschaften von Fe(II)-Komplexen erwartet.^[P13] Ein zentrales Thema dieser Arbeit ist die spektroskopische Untersuchung verschiedener Eisenkomplexe. Im Vergleich zu Ruthenium bietet Eisen einige Vorteile. Es ist das viert häufigste Element in der Erdkruste, sodass es gut verfügbar und kostengünstig ist.^[134] Außerdem weist es im Vergleich zu rutheniumbasierten Komplexen verbesserte Absorptionseigenschaften auf, da die entsprechenden Banden verbreitert und weiter im Roten sind, sodass sich ein besserer Überlapp mit dem Sonnenspektrum ergibt (vgl. in diesem Kapitel untersuchte Eisenkomplexe und ihre Ruthenium-Analoga).

Eisen birgt jedoch den Nachteil, dass die MC-Zustände energetisch tiefer liegen als die photokatalytisch aktiven MLCT-Zustände (vgl. Abschnitt 2.3).^[59] Durch die Absorption von Licht werden Elektronen in den $^1\text{MLCT}$ -Zustand angeregt und gelangen durch ultraschnelles ISC in den für die Photokatalyse wichtigen $^3\text{MLCT}$ -Zustand. Von dort aus relaxieren sie aber schneller in die $^3/5\text{MC}$ -Zustände, als es für die Photokatalyse akzeptabel ist; auf Zeitskalen von maximal einigen Pikosekunden anstelle des gewünschten Nanosekundenbereichs (vgl. Kapitel Abschnitt 2.4). Um die Eisenkomplexe der Photokatalyse zugänglich zu machen, wurden mehrere Strategien zur Verlängerung der Lebensdauer des MLCT-Zustands entwickelt. Diese Strategien gründen auf dem Ligandendesign und können in zwei Ansätzen zusammengefasst werden, die sich aus der Ligandenfeldtheorie ableiten:^[46]

1. Die Verwendung von Chelatliganden, also Liganden mit zwei oder mehr koordinativen Bindungen zum Metallzentrum, die eine stabile Metallkoordinierung mit hoher Symmetrie nahe der idealen oktaedrischen Koordinierung zulassen, um eine maximale Überlappung zwischen den Metall- und Ligandenorbitalen zu erreichen, und somit ebenfalls zu einer stärkeren Ligandenaufspaltung führen.
2. Liganden mit starken σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften (vgl. Abschnitt 2.3), um starke Ligandenfelder zu erzeugen, in denen nichtstrahlende, deaktivierende MC-Zustände destabilisiert werden bzw. die photokatalytisch aktiven MLCT-Zustände energetisch stabilisiert werden. Die Stabilisierung der Zustände führt zu einem Absenken der Energieniveaus, wohingegen die Destabilisierung zur Erhöhung der Energieniveaus der Zustände beiträgt (s. Abbildung 4.1). Sowohl die Stabilisierung der MLCT- als auch die Destabilisierung der MC-Zustände führen zu einer Verschiebung der Kreuzungsregion der dazugehörigen Potentialflächen zu höheren Energien. Dadurch wird die Entvölkerung der MLCT-Zustände verlangsamt.

Eine Destabilisierung der MC-Zustände kann durch starke σ -Donoren und durch eine verbesserte oktaedrische Geometrie erreicht werden, wohingegen π -Akzeptorliganden und eine vergrößerte, elektronische Delokalisierung zur Stabilisierung der MLCT-Zustände beitragen.^[87] Auf diesen Ansätzen basierend gibt es viele Strategien des Ligandendesigns und eine gute Übersicht dazu wurde von O. Wenger publiziert.^[46] Dort werden sieben verschiedene Konzepte vorgestellt. Durch weitere Modifikationen der Liganden wurden vier Konzepte davon von unseren Kooperationspartner*innen weiterentwickelt: Cyclometallierende Liganden, *N*-heterocyclische Carben-Liganden, eine Kombination aus beiden Konzepten in Form eines Fe(III)-Komplexes und Push-Pull-Komplexe.

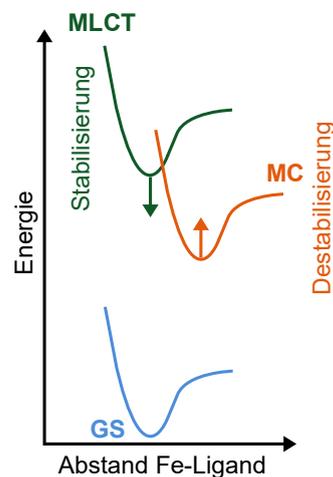


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen des GS (blau), der MLCT-Zustände (dunkelgrün) und der MC-Zustände (orange).

Eine Übersicht dazu ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Komplexe wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels transientser Absorptionsspektroskopie (TA-Spektroskopie) im Femtosekundenbereich und, wenn Lumineszenz vorhanden war, auch mit einer Streakkamera untersucht (s. Kapitel 3). Die Ergebnisse werden durch Vergleiche zu bereits bekannten Eisenkomplexen bzw. teilweise durch direkte Vergleiche mit den entsprechenden Ruthenium-Analoga diskutiert. Die Nummerierung der Referenzkomplexe (**Ref**) und der Ruthenium-Analoga (**Ru**) basiert auf der Nummerierung des dazu verglichenen Eisenkomplexes.

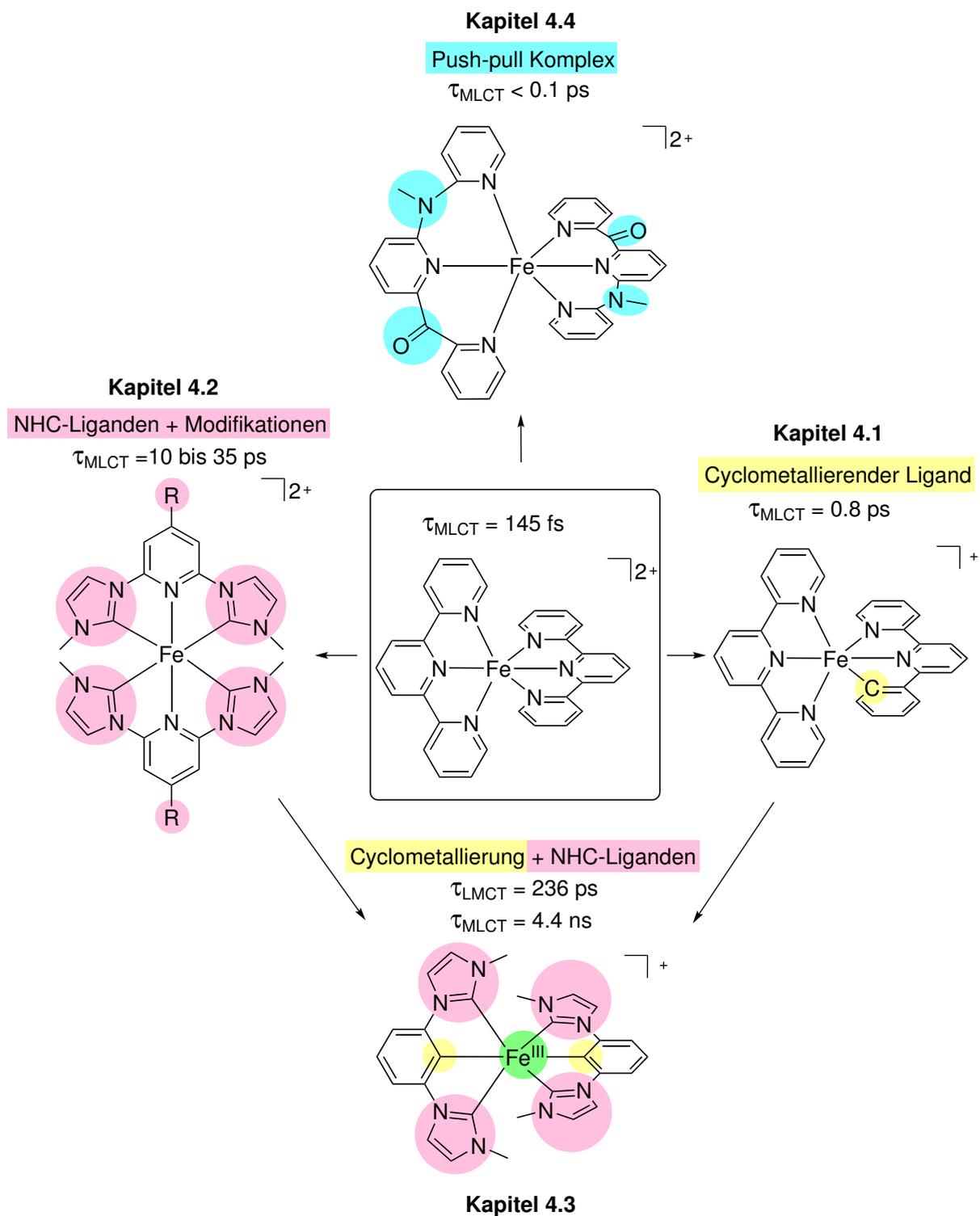


Abb. 4.2: Übersicht der in dieser Promotionsarbeit untersuchten Eisenkomplexe und der jeweiligen Ligandendesignstrategie ausgehend vom Komplex $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (**Ref-1**).^[57]

4.1 Einfluss von cyclometallisierenden Liganden auf die MLCT-Lebensdauer

Der hier vorgestellte cyclometallierte Eisenkomplex basiert auf dem Komplex $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (**Ref-1** mit tpy=2,2':6',2''-Terpyridin), bei dem ein N-Donor-Ligand durch einen cyclometallisierenden Liganden ausgetauscht wird, um den Komplex $[\text{Fe}(\text{pbpy})(\text{tpy})]^+$ (**Fe-1** mit Hpbpy=6-Phenyl-2,2'-bipyridin) zu bilden (vgl. Abbildung 4.3). Die Ergebnisse dazu wurden in der Publikation [P2] veröffentlicht. Das Design und die Synthese dieses Komplexes erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Matthias Bauer. Dabei wird ein Ligand intramolekular metalliert und auf diese Weise eine neue, kovalente Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung ausgebildet.^[135] Das führt zu einer Erhöhung der Stabilität des Komplexes und zu geringfügigen geometrischen Veränderungen.^[46] In Anwesenheit eines cyclometallisierenden Liganden tritt bei Komplexen mit einem tpy-Liganden eine Verkürzung der Fe-tpy Bindungen auf. Dieser Effekt ist ausgeprägter, wenn das metallbindende Kohlenstoffatom auf einem peripheren Ring des Liganden liegt (N[^]N[^]C-Ligand), als wenn es zentral sitzt (N[^]C[^]N-Ligand).^[65] Bei einer Cyclometallierung wird der ³MC-Zustand nur destabilisiert, wenn sich das metallbindende C-Atom auf einem peripheren Ring des dreizähligen Liganden befindet; bei zentraler Lage wird der ³MC-Zustand sogar stabilisiert.^[66] Die MLCT-Zustände werden aufgrund des stark ausgeprägten π -Donor-Charakters von cyclometallisierenden Liganden verstärkt stabilisiert. Diese Stabilisierung liegt im Bereich von ca. 1 eV^[66] und führt zu einem bathochromen Effekt, also einer Rotverschiebung der entsprechenden Absorptionsbanden.^[46,65]

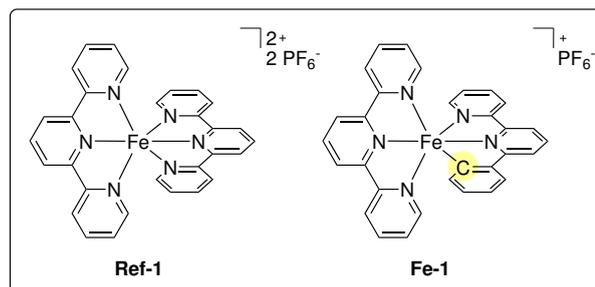


Abb. 4.3: Strukturformel des Referenzkomplexes **Ref-1** und des modifizierten, cyclometallierten Komplexes **Fe-1**.

Diese theoretischen Aspekte können durch die experimentellen Ergebnissen bestätigt werden.^[P2] Der bathochrome Effekt zeigt sich darin, dass das Absorptionsmaximum (Abs-Max) von **Fe-1** bei ca. 620 nm liegt, wohingegen das von **Ref-1** bei ca. 550 nm liegt.^[P2] Das negative, skalierte Absorptionsspektrum des Komplexes **Fe-1** ist in Abbildung 4.4 B zu sehen und reicht bis in den nahinfraroten Spektralbereich hinein.^[P2] Mittels Femtosekunden-Anrege-Abfrage-Experimenten (s. Abschnitt 3.2) aufgenommene transiente Absorptionsspektren des Komplexes **Fe-1** sind in Abbildung 4.4 A dargestellt.

Dabei wird die Probe mit einer Wellenlänge von 615 nm optisch angeregt. In den TA-Spektren dominieren die negativen Beiträge mit einem kleinen Maximum bei 500 nm und zwei Minima bei 425 und 620 nm. Innerhalb von weniger als 20 ps zerfallen die Signale vollständig. Die Dynamik kann durch einen biexponentiellen Zerfall mit Zerfallszeiten von 0.8 und 12 ps beschrieben werden (s. Abschnitt 3.3). Die dazugehörigen AS sind in Abbildung 4.4 B zu sehen. Die kurzlebige Zeitkomponente weist eine schwache Absorption des angeregten Zustands (ESA) bei 500 nm auf. Das skalierte Differenzspektrum des oxidierten Komplexes, das aus spektroelektrochemischen Messungen erhalten wird, und das Grundzustandsspektrum sind zum Vergleich ebenfalls in die Abbildung eingefügt.

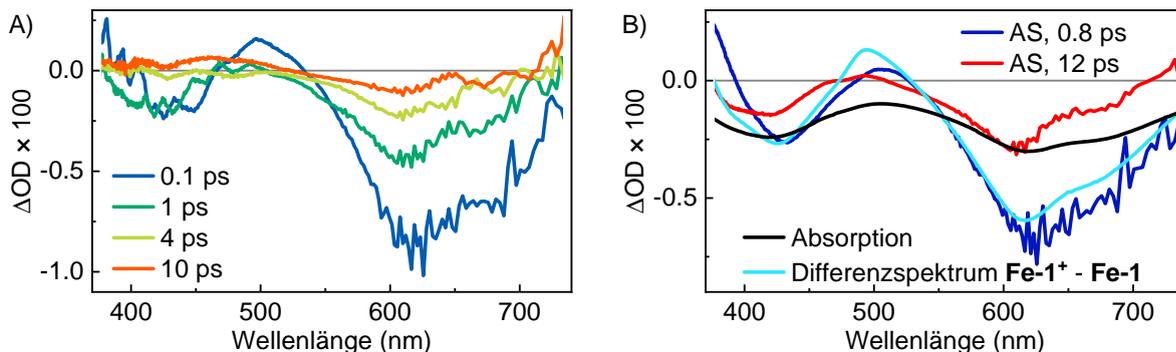


Abb. 4.4: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-1** bei einer Anregungswellenlänge (λ_{Ex}) von 615 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz) und dem skalierten Differenzspektrum (cyan), welches aus spektroelektrochemischen Oxidationsmessungen der Gruppe von Matthias Bauer erhalten wurde.

Für *N*-heterocyclische Carben-Eisenkomplexe können MLCT-Zustände durch den Vergleich mit einer Kombination aus Differenzspektrum zwischen dem oxidierten und reduzierten Komplex identifiziert werden (vgl. Abschnitt 4.2).^[136]

Dieser Vergleich kann in diesem Fall jedoch nicht gemacht werden, da der Reduktionsprozess in spektroelektrochemischen Messungen irreversibel ist und außerdem wurde für die elektrochemisch erzeugten Fe^{III} -Spezies kein charakteristisch intensiver, niederenergetischer LMCT-Übergang gefunden, sondern lediglich eine eher schwache Absorption um 500 nm.^[P2] Der Verlauf des Differenzspektrums zwischen dem oxidierten Komplex **Fe-1⁺** und **Fe-1** ähnelt stark dem des AS der kurzlebigen Zeitkomponente. Bei dem oxidierten Komplex **Fe-1⁺** fehlt ein Elektron im HOMO, bei dem es sich um ein t_{2g} -Orbital des Eisenatoms handelt. Das Gleiche gilt für den MLCT-Übergang, bei dem ein Elektron aus dem HOMO (t_{2g} -Orbital) in das π^* -Orbital des Liganden übertragen wird (vgl. Abbildung 2.7 in Abschnitt 2.3). Deshalb wird die 0.8 ps Komponente dem MLCT-Zustand, genau genommen dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand aufgrund der Kurzlebigkeit des $^1\text{MLCT}$ -Zustands,^[96] zugeordnet. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben wird durch einen optischen Anregungspuls zunächst der $^1\text{MLCT}$ -Zustand bevölkert. Das ISC in den $^3\text{MLCT}$ -Zustand erfolgt ultraschnell. In dem Amplitudenspektrum mit einer Zeitkomponente, die der Lebensdauer des $^1\text{MLCT}$ -Zustands zugeordnet werden würde, wäre eine stimulierte Emission zu sehen.^[96,137] In keinem der beiden AS wird diese jedoch beobachtet, weshalb das ISC innerhalb der Zeitauflösung von 100 fs stattfindet (vgl. Abschnitt 3.2). Die länger lebige Zeitkomponente wird dem ^3MC -Zustand aufgrund der Ähnlichkeit zum Grundzustandsausbleichen (GSB), also dem negativen, skalierten Absorptionsspektrum, zugeordnet.^[P2] Laut Wärnmark^[58,59] und Gros^[138] weist diese Eigenschaft auf eine fehlende Bevölkering des ^5MC -Zustands in NHC-Eisenkomplexen hin. Wegen des doppelten Spinzustandswechsels, der für die Relaxation in diesen Zustand erforderlich ist, wird eine Lebensdauer im Nanosekundenbereich wie bei Fe-Polypyridylkomplexen erwartet.^[75,139,140] Die kurze Lebensdauer von 12 ps macht eine Beteiligung des ^5MC -Zustands kaum möglich. Zusätzlich zu der kurzen Lebensdauer wäre eine Verlängerung der Eisen-Ligand-Bindungen erforderlich (vgl. Abbildung 2.7),^[63] was aufgrund der Fe-C-Bindung des cyclometallisierenden Liganden unwahrscheinlich ist.^[P2]

Theoretische Berechnungen von Dixon *et al.* sagen vorher, dass durch cyclometallisierende Liganden die ^5MC -Zustände stark destabilisiert werden würden.^[66] Je mehr Kohlenstoffatome,

platziert auf den peripheren Ringen der Liganden, zur Ligandenbindung beitragen, desto größer ist die Destabilisierung der 5MC -Zustände. Da beim Komplex **Fe-1** nur ein Kohlenstoffatom auf einem peripheren Ring eines Liganden vorliegt, konnten keine Hinweise auf eine Beteiligung des 5MC -Zustands gefunden werden, was den Erwartungen entspricht.^[87][P2]

Des Weiteren prognostizieren die Berechnungen, dass eine zweifache Cyclometallierung an den peripheren Positionen der Liganden in $N^{\wedge}N^{\wedge}C$ -Anordnung zu einer Inversion der 3MC - und 3MLCT -Zustände führen soll.^[66] Kürzlich wurde ein Eisenkomplex von Leis *et al.* (s. Abbildung 4.5) nach diesen Vorhersagen entwickelt und spektroskopisch in unserer Arbeitsgruppe von Miguel Cordero untersucht. Bei dem Komplex $[(^{\text{phen}}N,N^{\wedge}C)_2Fe]$ mit einem 9-Phenylphenanthrolin-Gerüst und einer *tert*-Butylgruppe (tBu) ist tatsächlich der 3MLCT -Zustand der angeregte Zustand mit der niedrigsten Energie. Die Lebensdauer des strahlenden $MLCT$ -Zustands beträgt 2.4 ns im Festkörperzustand und 1 ns in Benzol gelöst.^[69]

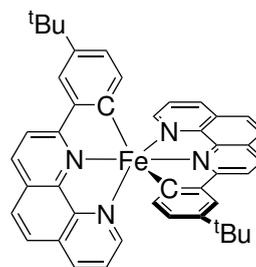


Abb. 4.5: Strukturformel des von Leis *et al.* entwickelten Eisenkomplexes $[(^{\text{phen}}N,N^{\wedge}C)_2Fe]$ mit einem 9-Phenylphenanthrolin-Gerüst.^[69]

Zusammenfassend wurde ein luft- und wasserstabiler cyclometallierter $Fe(II)$ -Komplex von unseren Kooperationspartner*innen synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass eine einfache Cyclometallierung nicht zu einem invertierten Energieschema der $^3MLCT/^3MC$ -Zustände führt, jedoch kann verglichen mit dem Komplex **Ref-1** durch Cyclometallierung die 3MLCT -Lebensdauer um einen Faktor von ca. 5.5 von 145 fs^[59] auf 0.8 ps im Komplex **Fe-1** erhöht werden.^[P2] Des Weiteren deckt das Absorptionsspektrum dieses Komplexes den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums ab und absorbiert sogar bis 900 nm, was für PS ein essenzielles Kriterium darstellt. Die erzielten Ergebnisse bezüglich des Komplexen **Fe-1** dienen auf Basis der theoretischen Berechnungen von Dixon *et al.* als Grundlage für die weitere erfolgreiche Forschung in Richtung cyclometallierter Eisenkomplexe, die sogar Lumineszenz zeigen können.^[65,66,69]

4.2 Modifizierung von NHC-Liganden zur Verlängerung der $MLCT$ -Lebensdauer

NHCs sind als starke σ -Donoren bekannt, die ein starkes Ligandenfeld induzieren und dabei die e_g -Orbitale und somit die MC -Zustände destabilisieren.^[46] In diesem Abschnitt werden mehrere Modifizierungen dieser Ligandenklasse untersucht.

Durch Substitution am zentralen Pyridinring mit funktionellen Gruppen verändert sich die elektrostatische Umgebung des zentralen Eisenatoms. Diese Veränderung ist abhängig von der Art der Liganden und der funktionellen Gruppen. Im Vergleich zum unsubstituierten Komplex können funktionelle Gruppen zu einer Stabilisierung bzw. Destabilisierung aller Orbitale führen.^[P11] Für Polypyridin- und cyclometallierte $Fe(II)$ -Komplexe konnte dieser Effekt von Ashley *et al.* gezeigt werden.^[68,141] Elektronenakzeptorgruppen sorgen für eine Stabilisierung aller Orbitale, wohingegen Elektronendonorguppen eine Destabilisierung aller Orbitale bewirken. Diese Stabilisierung bzw. Destabilisierung betrifft die Orbitale jedoch nicht gleichermaßen. Bei Elektronenakzeptorgruppen wird das LUMO, also das π^* ligandenzentrierte Orbital, stärker stabilisiert als das HOMO, also das $\pi(t_{2g})$ -Metallorbital. Substituenten mit einer Elek-

tronendonorfunktion hingegen destabilisieren das HOMO ($\pi(t_{2g})$ -Metallorbital) stärker als das LUMO (π^* ligandenzentrierte Orbital).^[142] Da sowohl Elektronendonoren, als auch Elektronenakzeptoren das LUMO und HOMO unterschiedlich beeinflussen, können beide Arten von funktionellen Gruppen zu einer kleineren HOMO-LUMO-Lücke führen.^[P11]

4.2.1 Organische Chromophore als funktionelle Gruppen am Pyridinring

Bei den Komplexen **Fe-2** bis **Fe-5** (s. Abbildung 4.6) tragen Benzol bzw. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als zusätzliche organische Chromophore an den Liganden zur Erweiterung des π -Systems am Pyridinring bei. Diese Art funktioneller Gruppen fällt in die Kategorie des multichromophoren Ansatzes im Ligandendesign und wurde bereits bei Ruthenium-,^[143–146] Rhenium-^[147–149] und Platin-PS erfolgreich eingesetzt.^[143] Aufgrund der Erweiterung des π -Systems an den Liganden sind die ³MLCT-Zustände energetisch abgesenkt. Zusätzlich können die langlebigen, angeregten Triplettzustände der organischen Chromophore (³Chrom) als Reservoir für die Population der ³MLCT-Zustände fungieren und dadurch zu einer deutlich verlängerten ³MLCT-Lebensdauer führen. Dieser sogenannte Reservoir-Effekt konnte bereits bei Rutheniumkomplexen beobachtet werden.^[144,145,150] Man kann sich die Elektronenübertragung in einem solchen Molekül wie folgt vorstellen: Zunächst wird durch die Anregung mit Licht der ¹MLCT-Zustand bevölkert. Das kann durch Anregung in die MLCT-Absorptionsbande des Komplexes oder durch den so genannten Antenneneffekt durch Anregung in die Chromophoreinheit des Moleküls erfolgen. Bei diesem Effekt wird Energie von dem ersten angeregten Singulettzustand des Chromophors zum Singulettzustand der metallbasierten Komponente übertragen ¹Chrom \rightarrow ¹MLCT.^[150] Nach einem ultraschnellen ISC wird der ³MLCT-Zustand besetzt. Von dort aus kann die Population durch innere Umwandlung (IC) zu dem fast isoenergetischen Triplettzustand des Chromophors (³Chrom) übertragen werden. Durch eine rückwärts gerichtete IC (Rück-IC) wird der ³MLCT-Zustand wieder populierte, sodass sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen den beiden Triplettzuständen (³MLCT \leftrightarrow ³Chrom) einstellt.^[150]^[P8] Theoretische Berechnungen von Francés-Monerris *et al.* sagen den Reservoir-Effekt für heteroleptische Eisenkomplexe mit vier NHC-Einheiten und einer Anthracen-Einheit an der 4-Position des zentralen Pyridinrings vorher.^[151]

Eine weitere, bereits bekannte Erweiterung des π -Systems erfolgt bei den Komplexen **Fe-6** bis **Fe-9** an der NHC-Einheit in Form von Benzimidazol statt Imidazol. In der Veröffentlichung von Liu *et al.* konnte dadurch die ³MLCT-Lebensdauer um ca. 7 ps verlängert werden.^[60] Hier soll der Einfluss von π -Akzeptoren in Form von Benzimidazoleinheiten in Kombination mit den starken σ -donierenden NHC-Einheiten und der Substitution am Pyridinring untersucht werden.

Um zu sehen, wie die Erweiterung des π -Akzeptorsystems am Pyridinring wirkt, wenn der σ -Donoreffekt der NHC-Liganden fehlt, wurden zum Vergleich die Komplexe **Fe-10** und **Fe-11** untersucht, die statt der NHC-Gruppen Pyridinringe und am mittleren Pyridinring Anthracen- bzw. Pyreneinheiten aufweisen.

Die Strukturformeln der Komplexe **Fe-2** bis **Fe-11** sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Die Ergebnisse zu den Komplexen **Fe-4** und **Fe-5** sind in die Publikation ^[P8] eingeflossen. Als weiterer Referenzkomplex dient in diesem Unterkapitel der unsubstituierte Komplex $[\text{Fe}(\text{2,6-bis}(\text{imidazol-2-yliden})\text{pyridin})_2]^{2+}$ (**Ref-2**, vgl. Abbildung 4.6 A mit R=H).^[57]

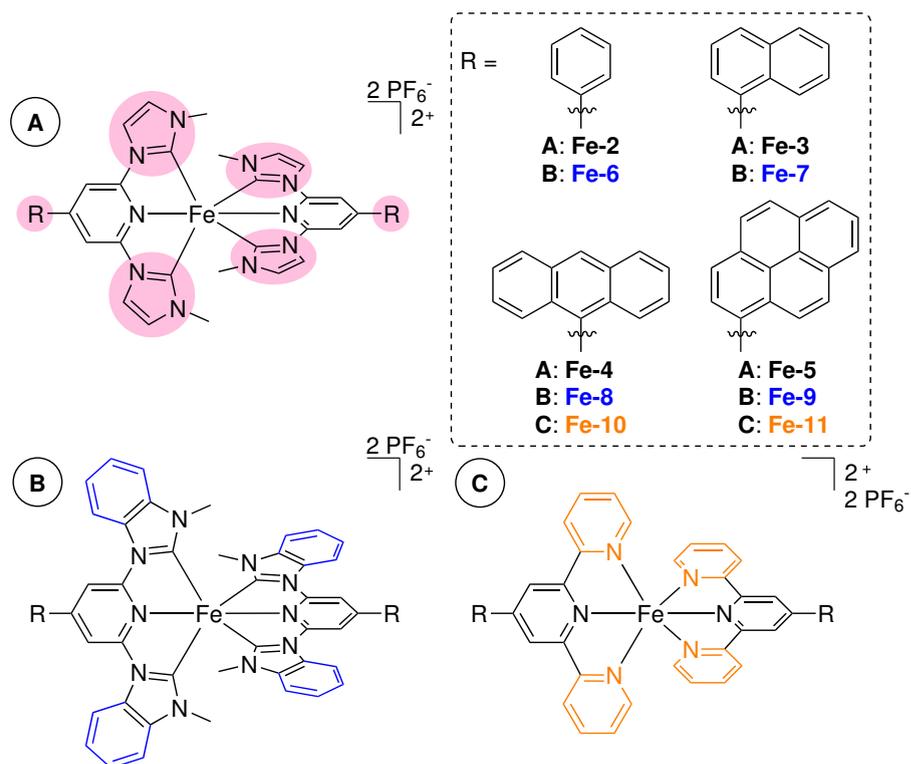


Abb. 4.6: Strukturformeln der untersuchten Eisenkomplexe **Fe-2** bis **Fe-11**.

Die auf die 3MLCT -Bande normalisierten Absorptionsspektren der Komplexe **Fe-2** bis **Fe-11** sind in Abbildung 4.7 dargestellt und die dazugehörigen lokalen Absorptionsmaxima in Tabelle 4.1 aufgelistet. Das Absorptionsmaximum des Eisenkomplexes **Ref-1** mit zwei Terpyridin-Liganden liegt bei 551 nm.^[64] Bei den funktionalisierten Komplexen **Fe-10** und **Fe-11** befindet sich das Absorptionsmaximum bei 561 bzw. 569 nm, also 10 bis 18 nm ins Rote verschoben. Mit dem Austausch von vier Pyridinringen durch NHC-Einheiten verschiebt sich das Maximum um 87 bzw. 79 nm ins Blaue. Der Komplex **Ref-2** hat ein Absorptionsmaximum bei 460 nm.^[60] Somit sorgt das zusätzliche Chromophor am Pyridinring für eine Rotverschiebung um 14 bis 30 nm.

Die Absorptionsmaxima der Komplexe **Fe-6** bis **Fe-9** mit den Benzimidazoleinheiten sind im Vergleich zu denen der jeweilig analogen Komplexe **Fe-2** bis **Fe-5** um ca. 15 bis 20 nm ins Blaue verschoben, sodass der Effekt der Chromophorgruppen durch das Benzimidazol nahezu aufgehoben wird. Die Blauverschiebung durch den Einsatz von Benzimidazol statt Imidazol wurde auch bei anderen Komplexen beobachtet und ist auf die Elektronenakzeptoreigenschaften des Phenylrings im Benzimidazol zurückzuführen.^[60,152] [P11]

Zur Aufnahme von transienten Absorptionsspektren wurden die gelösten Komplexe je nach Absorptionsspektrum bei verschiedenen Wellenlängen optisch angeregt. Aufgrund der sehr ähnlich

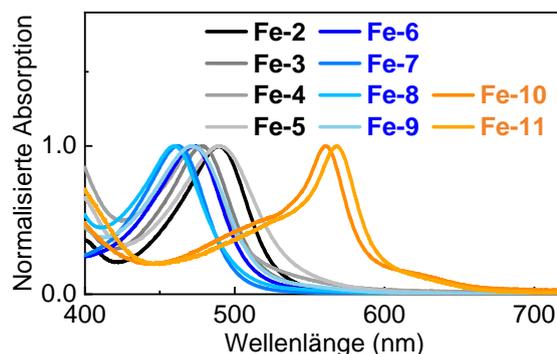


Abb. 4.7: Normalisierte Absorptionsspektren der Komplexe **Fe-2** bis **Fe-11**. [P8]

Tab. 4.1: Absorptionsmaxima (Abs-Max) der Komplexe **Fe-2** bis **Fe-11** im Vergleich zu denen von **Ref-1** und **Ref-2**.

Komplex	$\lambda_{\text{Abs-Max}}$ (nm)	Komplex	$\lambda_{\text{Abs-Max}}$ (nm)	Komplex	$\lambda_{\text{Abs-Max}}$ (nm)
Fe-2	489	Fe-6	472	Ref-1	551
Fe-3	478	Fe-7	462	Ref-2	460
Fe-4	474	Fe-8	460	Fe-10	561
Fe-5	490	Fe-9	472	Fe-11	569

verlaufenden transienten Absorptions- und Amplitudenspektren sind hier nur die von Komplex **Fe-4** exemplarisch in Abbildung 4.8 dargestellt, während alle weiteren transienten Spektren im Anhang unter Unterabschnitt A.2.2 aufgeführt werden.

Optisch bei 480 nm angeregt, werden die TA-Spektren von Komplex **Fe-4** (s. Abbildung 4.8 A) von negativen Beiträgen mit zwei Minima bei 400 und 470 nm dominiert. Auf einer Zeitskala von weniger als 100 ps zerfallen die Signale vollständig. Die Dynamik kann wie bei **Fe-1** durch einen biexponentiellen Zerfall mit Zerfallszeiten von 0.6 und 14 ps beschrieben werden. Die dazugehörigen AS sind in Abbildung 4.8 B zu sehen. Das ISC zwischen dem ¹MLCT- und dem ³MLCT-Zustand findet innerhalb von 100 fs statt (vgl. Abschnitt 4.1 und Abschnitt 2.3), also schneller als die Zeitauflösung des Experiments (s. Abschnitt 3.2). Das AS der langlebigen Zeitkomponente ist dominant und zeigt eine ESA-Bande im roten Spektralbereich. Dieser ESA-Beitrag ist auch bei dem Amplitudenspektrum der Zeitkomponente, die der Lebensdauer des ³MLCT-Zustands von **Ref-2** zugeordnet wurde, beobachtet worden (vgl. Liu *et al.* Abbildung 3 a) und unterscheidet sich wesentlich von einem Amplitudenspektrum einer Zeitkomponente, die der Lebensdauer des ⁵MC-Zustands in Eisenpolypyridylkomplexen entspricht.^[57] Um zu prüfen, ob die langlebige Zeitkomponente wirklich der Lebensdauer des ³MLCT-Zustands zugeordnet werden kann, können spektroelektrochemische Messungen hilfreich sein. Diese wurden in der Gruppe von Matthias Bauer generiert. Wenn formal der MLCT-Zustand als $M^{3+}-L^-$ definiert wird, kann laut Brown *et al.*^[136] eine Linearkombination der Spektren der oxidierten und reduzierten Form des Ausgangskomplexes zur Simulation der charakteristischen Absorptionen der MLCT-basierten transienten Spezies beitragen. Durch

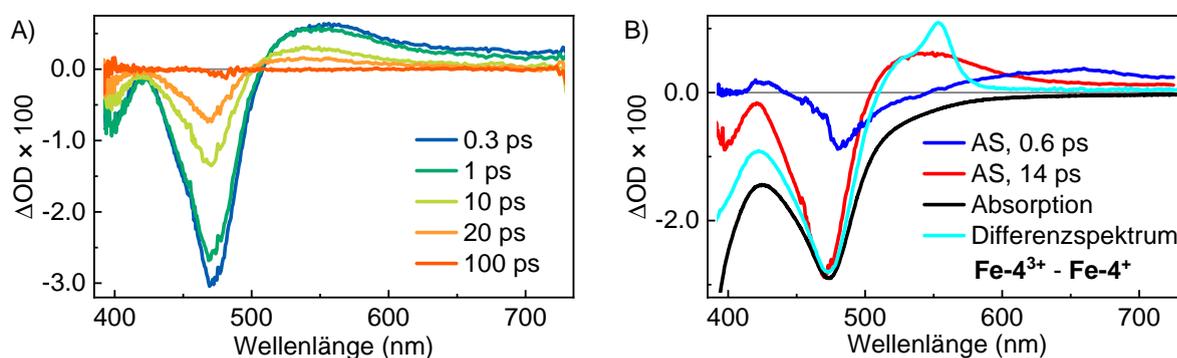
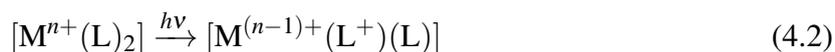
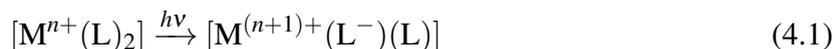


Abb. 4.8: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-4** bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz) und dem skalierten Differenzspektrum (cyan), welches aus spektroelektrochemischen Messungen der Gruppe von Matthias Bauer erhalten wurde.^[P8]

zwei Gleichungen können die beiden häufigsten, lichtinduzierten Ladungstransferzustände für zwei dreizählige Liganden beschrieben werden. Gleichung 4.1 bezieht sich auf die Ladungsübertragung vom Metall zum Liganden (MLCT) und Gleichung 4.2 auf die vom Liganden zum Metall (LMCT).^[136]



In Gleichung 4.1 wird erkennbar, dass das Metallzentrum im angeregten Zustand verglichen mit dem Grundzustand formal oxidiert ist. Daraus folgt, dass der angeregte MLCT-Zustand durch das Fehlen von weiteren MLCT-Übergängen gekennzeichnet ist. Diese Oxidation führt gleichzeitig zu neuen Absorptionen in Form von Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer (LMCT)-Übergängen, an denen der Ligand beteiligt ist, der das angeregte Elektron nicht aufgenommen hat. Durch die Aufnahme des angeregten Elektrons im π^* -Orbital wird effektiv das radikalische Anion des Liganden (L^-) geschaffen, wodurch andere Absorptionseigenschaften auftreten sollten. Die Absorption des Liganden, der nicht an der MLCT-Anregung beteiligt ist, findet sich ebenfalls im Spektrum des angeregten Zustands, kann jedoch abgeschwächt und/oder verschoben sein, je nachdem, wie empfindlich die ligandenlokalisierten Übergänge auf den Oxidationszustand des Metalls reagieren. Das experimentell bestimmte Spektrum der Absorptionsänderung setzt sich deshalb aus dem „negativen“ Grundzustandsspektrum, da der Grundzustand bei Anregung mit Licht entvölkert wird, und den neuen Absorptionseigenschaften zusammen, die sich aus der photoinduzierten Ladungsumverteilung innerhalb des Chromophors ergeben, zusammen.^[136] Das in Abbildung 4.8 B dargestellte Differenzspektrum zwischen dem oxidierten und reduzierten Komplex bildet die ESA sehr gut ab, bis auf das Signal bei ca. 500 nm, das einem reduzierten Liganden zugeordnet wird. Somit kann die Zeitkonstante von 14 ps der Lebensdauer des 3MLCT -Zustands zugeordnet werden.^[P8]

Das AS der kurzlebigen Komponente zeigt Minima an den Stellen, wo das AS der langlebigen Komponente jeweils einen Wendepunkt aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die kurzlebige Komponente einer spektralen Verschiebung entspricht. Die Zeitkomponente wird der Relaxation eines heißen 3MLCT -Zustands zugeordnet und ist auf Energieumverteilungsprozesse und das Abkühlen von Schwingungen zurückzuführen, da diese Effekte häufig auf der ps-Zeitskala auftreten.^[60,99,153] Im Fall von Schwingungsrelaxationsprozessen wird eine Blauverschiebung der transienten Absorptionsspektren innerhalb der ersten Pikosekunden erwartet, die hier auch beobachtet wird.^{[P11][P8]} Die Zuordnung der kurzlebigen Zeitkomponente zur Relaxati-

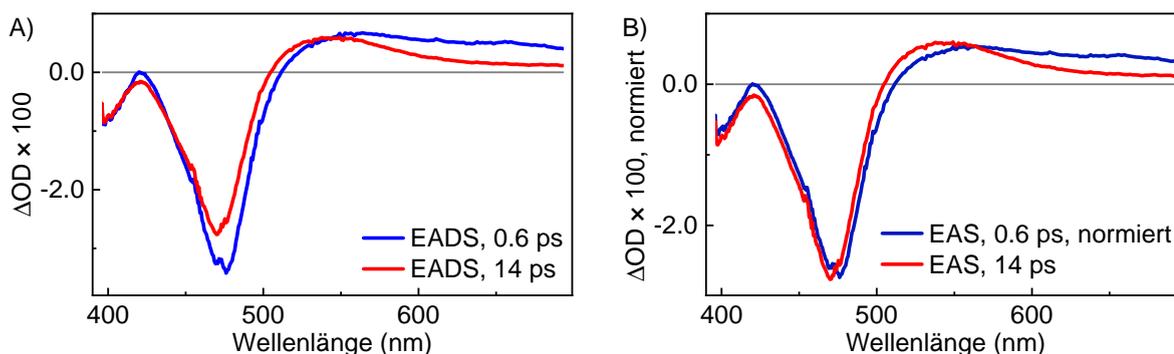


Abb. 4.9: A) EADS des Komplexes **Fe-4**. B) EADS mit Normierung zur Verdeutlichung der Ähnlichkeit der beiden Spektren.

on eines heißen $^3\text{MLCT}$ -Zustand wird durch die EADS unterstützt, die erst kürzlich in unserer Arbeitsgruppe etabliert wurden. Sie sind für den Komplex **Fe-4** in Abbildung 4.9 A gezeigt. Durch Normierung der EADS wird ersichtlich, dass die beiden Spektren einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen, es aber trotzdem kleine, signifikante Unterschiede gibt (vgl. Abbildung 4.9 B). Die Ähnlichkeit lässt darauf schließen, dass die Zerfälle ähnliche Zustände betreffen, was bei dem heißen $^3\text{MLCT}$ - und dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand der Fall ist. Aus den Unterschieden, die die ESA und die Blauverschiebung betreffen, geht hervor, dass beide Zeitkomponenten wichtig für die globale Anpassung sind.

Eine Anregung in den Chromophoranteil des Moleküls bei 400 nm führt bei den Komplexen **Fe-4** und **Fe-5** in den TA-Spektren zu keiner neuen Zeitkomponente (vgl. Anhang Abbildung A.7 und Abbildung A.12). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der Antenneneffekt mit der Energieübertragung $^1\text{Chrom} \rightarrow ^1\text{MLCT}$ auf der Zeitskala unterhalb der Zeitauflösung stattfindet. Nach neuesten Erkenntnissen in unserer Arbeitsgruppe war die Annahme, dass ein Reservoireffekt beobachtet wird, nicht korrekt, weshalb die Interpretation der Publikation [P8] etwas modifiziert werden muss. Nach dem damaligen Wissensstand konnte das jedoch angenommen werden, da eine Emission von den Komplexen beobachtet werden konnte (vgl. Anhang Abbildung A.9 und Abbildung A.13). Diese Lumineszenz basiert jedoch ausschließlich auf der Emission aus den niedrigsten angeregten Singulettzuständen der organischen Chromophore.[P8] In zwei ähnlichen Molekülen nach Abbildung 4.6 A und B mit Perylen als Chromophor konnte mittlerweile allerdings jeweils eine langlebige Zeitkomponente in den TA-Spektren von 870 ps bzw. 3.7 ns beobachtet werden. Diese Zeitkomponenten deuten auf einen Reservoireffekt zwischen den beiden Triplettzuständen $^3\text{MLCT} \leftrightarrow ^3\text{Chrom}$ hin.^a

In den transienten Spektren finden sich keine Merkmale für eine Bevölkung der MC-Zustände. Deshalb wird angenommen, dass die Lebensdauer des ^3MC -Zustands sehr viel kürzer sind als die des $^3\text{MLCT}$ -Zustands. Dadurch ist die Population des ^3MC -Zustands vernachlässigbar und die Relaxation in den elektronischen Grundzustand erfolgt hauptsächlich aus dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand. Diese Eigenschaft, dass nur charakteristische Merkmale von MLCT-Zuständen auftreten, sind typisch für NHC-Eisenkomplexe mit Lebensdauern des $^3\text{MLCT}$ -Zustands im Pikosekundenbereich.^[60,70,154][P8] Der ^5MC -Zustand wird nicht bevölkert, was anhand der kurzen Lebensdauern und des Verlaufs der transienten Spektren erkennbar ist.[P8] Durch die NHC-Liganden werden die MC-Zustände im Vergleich zu Eisenpolypyridylkomplexen destabilisiert. Mit der Bevölkung von zwei antibindenden e_g^* -Orbitalen im ^5MC -Zustand geht eine Verlängerung der Eisen-Ligand-Bindungen einher, sodass sich dieser Zustand im Diagramm der Potentialhyperflächen so weit nach rechts verschiebt, dass eine Population dieses Zustands nicht mehr möglich ist. Dadurch ist in NHC-Eisenkomplexen meist der ^3MC -Zustand der niedrigste angeregte Zustand, der am Zerfallsmechanismus beteiligt ist (vgl. Abbildung 4.11).^[133]

In Tabelle 4.2 sind die Lebensdauern der angeregten Zustände der Komplexe **Fe-2** bis **Fe-11** aufgelistet. Die Komplexe zeigen ähnliche Dynamiken mit vergleichbaren AS und daher erfolgt die Zuordnung der Lebensdauern der Komplexe **Fe-3** bis **Fe-9** wie bei **Fe-2**. Die kurzlebigen Zeitkomponenten τ_1 der Komplexe **Fe-2** bis **Fe-9** bewegen sich im Bereich von 0.8 bis 2.3 ps. Die langlebigen Zeitkomponenten τ_2 betragen für die Komplexe **Fe-2** bis **Fe-5** ca. 14 ps und für die Benzimidazolanaloga **Fe-6** bis **Fe-9** ca. 21 ps. Die erweiterte elektronische Delokalisierung führt somit zu einer um ca. 7 ps verlängerten $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer. Das entspricht den Erwar-

^a Die Ergebnisse wurden von Moritz Lang auf der Frühjahrstagung (Sektion Atome, Moleküle, Quantenoptik und Photonik, SAMOP) 2023 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) in Hannover und von Miguel Cordero auf dem Meeting des Schwerpunktsprogramms SPP2102 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) 2023 in Rostock vorgestellt. Das Manuskript zu den Erkenntnissen ist momentan in Bearbeitung.

Tab. 4.2: Lebensdauern der angeregten Zustände der untersuchten Eisenkomplexe **Fe-2** bis **Fe-11** mit der Anregungswellenlänge λ_{Ex} .

Komplex	λ_{Ex} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
Fe-2	490	0.8	14
Fe-3	490	1.1	13
Fe-4	480	0.6 ^a	14 ^a
Fe-5	480	2.3 ^a	14 ^a
Fe-6	490	1.5	22
Fe-7	490	1.6	20
Fe-8	490	1.9	21
Fe-9	490	1.9	20
Fe-10	570	>2000	-
Fe-11	570	>2000	-

^a Die Zeiten weichen von denen in der Veröffentlichung [P8] ab.

tungen, denn bei analogen Komplexen von Liu *et al.* ohne die Substitution mit Chromophoren wurde eine ³MLCT-Lebensdauer von 16.4 ps bei dem Komplex mit Benzimidazoleinheiten beobachtet, wohingegen der Komplex mit Imidazoleinheiten (**Ref-2**) eine ³MLCT-Lebensdauer von 9 ps hat.^[59]

Wie aus Tabelle 4.2 entnommen werden kann, weichen die Zeiten von **Fe-4** und **Fe-5** von denen in der Veröffentlichung ab, da bei den veröffentlichten Zeiten die Beiträge des kohärenten Artefakts am Zeitnullpunkt noch nicht mit angepasst wurden.^[P8] Die Berücksichtigung des Artefakts durch eine Gaußkurve und ihre Ableitung sorgt jedoch für eine verbesserte Anpassung der Zeitverläufe bei kurzen Zeiten (s. Abschnitt 3.3). Die Zeitverlaufskurven sind ein guter Indikator für die Anpassungsgüte und für alle TA-Spektren für zwei bzw. drei Wellenlängen im Anhang zu finden. Die Verbesserung der Anpassung durch neue Parameter für diese beiden Komplexe ist gering, aber durchaus nötig. Die dazugehörigen Spektren sind im Anhang in Abbildung A.5, Abbildung A.6, Abbildung A.10 und Abbildung A.11 aufgeführt. Wenn man die Gesamtheit der hier untersuchten Eisenkomplexe betrachtet, fällt auf, dass alle Komplexe mit modifizierten NHC-Liganden diese zwei Zeitkomponenten aufweisen. Die Notwendigkeit der Anpassung der kurzlebigen Zeitkomponente fällt jedoch erst richtig in den EADS auf (s. Abbildung A.8).^[116,155]

Die TA-Spektren des Komplexes **Fe-10** mit Polypyridylliganden sind in Abbildung 4.10 A dargestellt. Sehr ähnlich dazu verhalten sich die Spektren von **Fe-11**, die im Anhang in Abbildung A.19 zu finden sind. Es ist zu erkennen, dass das Signal nach 1000 ps lediglich schwächer wird, aber nach 1750 ps immer noch vorhanden ist. Die globale Analyse zeigt einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von ca. 6 ns (s. Abbildung 4.10 B). Die Bestimmung der Zeitkonstante ist hier jedoch nur als Abschätzung zu sehen, da das bei diesen Messungen abgefahrte Zeitfenster nur maximal 2 ns beträgt. Zerfallszeiten im ns-Bereich sind typisch für Eisenkomplexe mit Terpyridin-Liganden. Von Jamula *et al.* wurde eine Zeitkonstante von 5.35 ns für den Komplex $[\text{Fe}(\text{dcp})_2]^{2+}$ (mit dcp = 2,6-Bis(2-carboxypyridyl)pyridin) gefunden, der die Pyridinringe durch C=O-Gruppen verbrückt.^[51] Bei dem Komplex **Ref-1** (vgl.

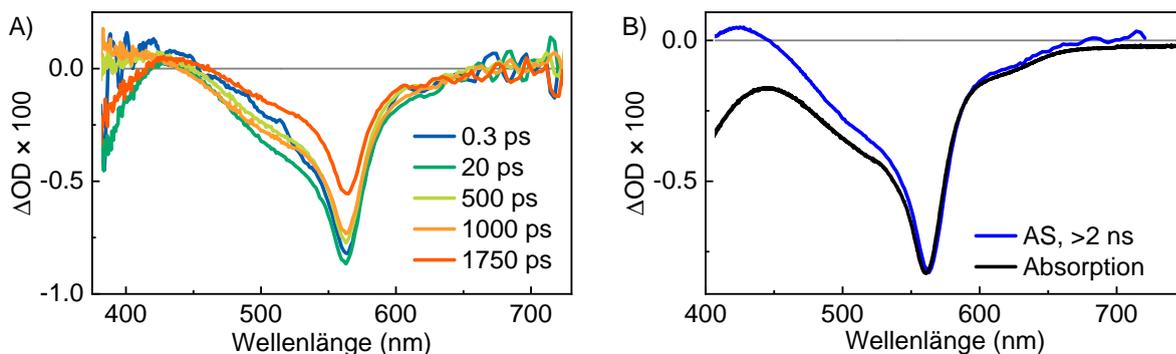


Abb. 4.10: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-10** nach optischer Anregung bei 570 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

Abschnitt 4.1) wurde eine Zeitkonstante von 4 ns bestimmt.^[57] Beide Lebensdauern wurden dem ^5MC - (bzw. dem $^5\text{T}_2$ -) Zustand im Einklang damit, dass keine für den $^3\text{MLCT}$ -Zustand typische ESA auftritt, zugeordnet. Das verdeutlicht, dass die Grundstruktur der Liganden, in diesem Fall die Terpyridin-Liganden, einen sehr viel größeren Einfluss auf die Lebensdauern der angeregten Zustände hat als die funktionalen Gruppen an den zentralen Pyridinringen. Wenn der σ -Donoreffekt der NHC-Liganden fehlt, bleibt somit auch der gewünschte Effekt der Verlängerung der MLCT-Lebensdauer durch die Erweiterung des π -Systems am Pyridinring aus.

Der Zerfallsmechanismus erfolgt bei den Komplexen **Fe-10** und **Fe-11** also nach dem Schema A in Abbildung 4.11 für Fe-Polypyridylkomplexe, während der für die Komplexe **Fe-2** bis **Fe-9** nach dem Schema B stattfindet.

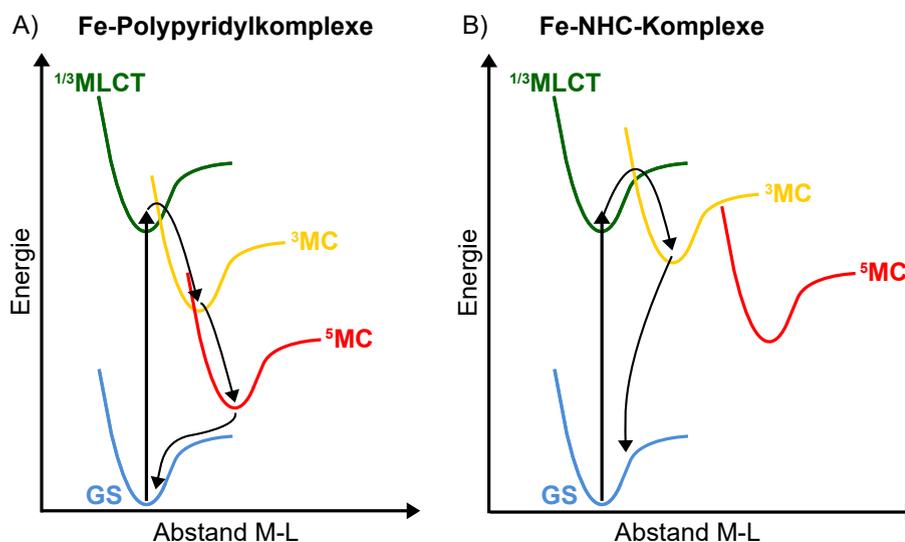


Abb. 4.11: Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen von A) Fe-Polypyridylkomplexen und B) Fe-NHC-Komplexen. Bei den Fe-NHC-Komplexen sind die MC-Zustände destabilisiert, jedoch ist der ^5MC -Zustand so weit nach rechts verschoben, dass er für den Deaktivierungsprozess unzugänglich geworden ist. Dieses Diagramm ist angelehnt an Abbildung 4 der Publikation von Kaufhold *et al.*^[133]

4.2.2 Elektronendonorsubstituenten am Pyridinring

Eine weitere Klasse der modifizierten NHC-Liganden beschäftigt sich mit dem elektronendonierenden Effekt von Dimethylamin- und Dibenzylaminsubstituenten am Pyridinring.

Hier wird ebenfalls das π -System an der NHC-Einheit zur Verlängerung der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer erweitert. Dies erfolgt durch eine zusätzliche Methylgruppe bzw. analog zu den Komplexen **Fe-6** bis **Fe-9** in Form von Benzimidazol statt Imidazol. Die Strukturformeln der Komplexe **Fe-12** bis **Fe-17** sind in Abbildung 4.12 zu sehen und deren Ergebnisse aus dieser Arbeit finden sich in der Publikation [P11]. Es erfolgt außerdem ein direkter Vergleich der Eisenkomplexe **Fe-12** und **Fe-14** mit deren Ruthenium-Analoga **Ru-12** und **Ru-14**.

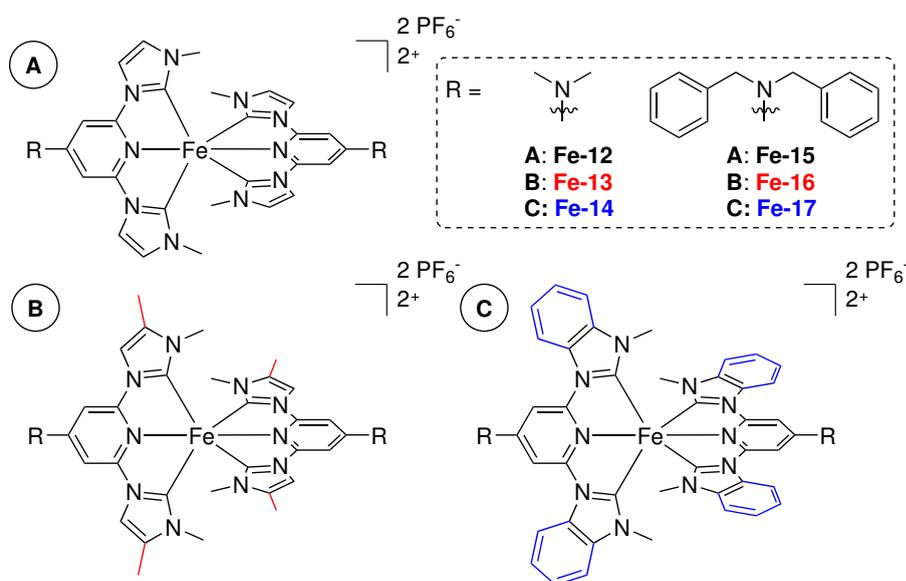


Abb. 4.12: Strukturformeln der untersuchten Eisenkomplexe **Fe-12** bis **Fe-17**.

Die auf die MLCT-Bande normalisierten Absorptionsspektren der Komplexe **Fe-12** bis **Fe-17** sind in Abbildung 4.13 dargestellt und die dazugehörigen lokalen Absorptionsmaxima in Tabelle 4.3 aufgelistet. Verglichen mit dem Absorptionsmaximum bei 460 nm von **Ref-2** (vgl. Unterabschnitt 4.2.1) sorgen die Amidonorsubstituenten am Pyridinring für eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums und führen somit zur Destabilisierung des MLCT-Zustands im Franck-Condon-Bereich.^[60] Diese Blauverschiebung beträgt für Dimethylamin 27 nm und für Dibenzylamin 16 nm. Eine zusätzliche Methylgruppe an der NHC-Einheit führt zu einer nicht signifikanten Rotverschiebung von ca. 5 nm. Eine Blauverschiebung von ca. 15 nm durch das Ersetzen von Imidazol- durch Benzimidazoleinheiten, wie bei **Fe-6** bis **Fe-9**, kann auch bei den Komplexen **Fe-14** und **Fe-17** beobachtet werden. Die Absorptionsmaxima der analogen Rutheniumkomplexe verhalten sich ähnlich, liegen aber 50 nm weiter im Blauen.[P11]

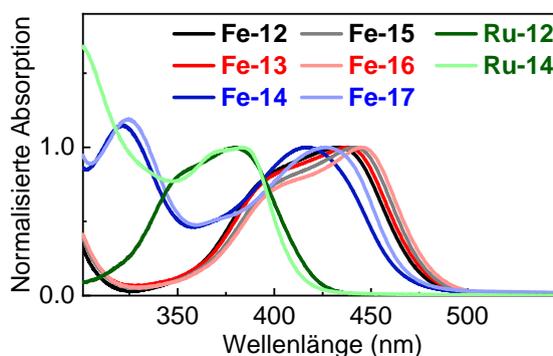


Abb. 4.13: Normalisierte Absorptionsspektren der Komplexe **Fe-12** bis **Fe-17** und der Rutheniumkomplexe **Ru-12** und **Ru-14**. [P11]

Tab. 4.3: Absorptionsmaxima der Komplexe **Fe-12** bis **Fe-17** und der Rutheniumkomplexe **Ru-12** und **Ru-14**.

Komplex	$\lambda_{\text{Abs-Max}}$ (nm)	Komplex	$\lambda_{\text{Abs-Max}}$ (nm)	Komplex	$\lambda_{\text{Abs-Max}}$ (nm)
Fe-12	433	Fe-15	442	Ru-12	380
Fe-13	438	Fe-16	445	Ru-14	384
Fe-14	417	Fe-17	427		

Exemplarisch sind in Abbildung 4.14 die transienten Absorptions- und Amplitudenspektren von Komplex **Fe-13** dargestellt. Die transienten Spektren der weiteren Eisenkomplexe ähneln den hier aufgeführten Spektren und befinden sich im Anhang in Unterunterabschnitt A.2.2.2. Der Komplex **Fe-13** wurde mit einer Wellenlänge von 450 nm optisch angeregt. Die transienten Spektren zeigen eine negative Bande zwischen 370 und 470 nm mit zwei lokalen Minima bei ca. 400 und 440 nm. Diese Bande ist im Wesentlichen auf das Grundzustandsausbleichen zurückzuführen, da das Absorptionsspektrum in diesem Bereich die gleiche Form hat und an denselben spektralen Positionen zwei lokale Maxima aufweist. Oberhalb von 480 nm findet sich eine positive Bande mit einem Maximum bei ca. 490 nm, welche eine ESA darstellt. Unterhalb von 370 nm ist ebenfalls eine ESA zu erkennen. Bei den Komplexen **Fe-12** und **Fe-14** fehlt diese ESA-Bande in den Abbildungen (vgl. Abbildung A.20 und Abbildung A.22), da die Proben aufgrund der Beschaffenheit ihres Absorptionsspektrums bei einer Wellenlänge von 400 nm angeregt wurden und die ESA jenseits der Detektionsgrenze bei diesen beiden Messungen liegen würde. Bei den sechs Eisenkomplexen konnten generell zwei Zeitkonstanten aus der globalen Analyse der exponentiellen Zerfälle bestimmt werden; eine kurzlebige Zeitkonstante von 0.6 bis 2.8 ps und eine langlebige, dominante Zeitkonstante von ca. 10 ps. Diese Zeitkonstanten sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die langlebige Zeitkonstante von ca. 10 ps wird analog zur Interpretation der Komplexe **Fe-2** bis **Fe-9** der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer zugeordnet, da innerhalb von 10 ps der Grundzustand wieder bevölkert wird, während der angeregte Zustand entvölkert wird.[P11] Das AS der kurzlebigen Komponente zeigt Minima an den Stellen, wo das AS der langlebigen Komponente jeweils einen Wendepunkt aufweist. Das konnte auch bei den Komplexen **Fe-2** bis **Fe-9** beobachtet werden (vgl. Unterabschnitt 4.2.1). Deshalb wird auch hier die kurzlebige Zeitkomponente auf die Relaxation eines heißen $^3\text{MLCT}$ -Zustands durch Energieumverteilung

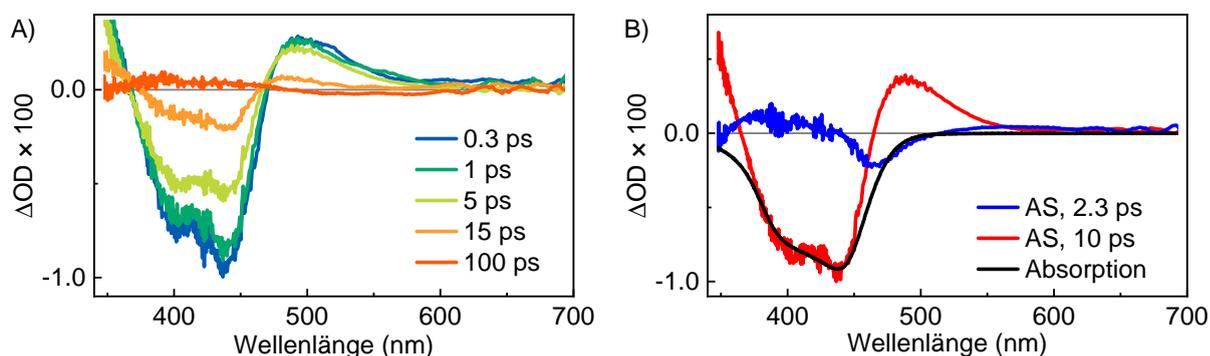


Abb. 4.14: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-13** bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

Tab. 4.4: Lebensdauern der angeregten Zustände der untersuchten Eisenkomplexe **Fe-12** bis **Fe-17** bei der Anregungswellenlänge λ_{Ex} . [P11]

Komplex	λ_{Ex} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
Fe-12	400	2.8	10
Fe-13	450	2.3	10
Fe-14	400	1.1	12
Fe-15	450	2.6 ^a	11 ^a
Fe-16	450	2.3	10
Fe-17	450	0.6	11
Ru-12	400	559	
Ru-14	400	493	

^a Die Zeiten weichen von denen in der Veröffentlichung [P11] ab.

und das Abkühlen von Schwingungen zurückgeführt.^[60][P11]

Wie auch bei den beiden Eisenkomplexen **Fe-4** und **Fe-5** weichen die in Tabelle 4.4 angegebenen Zeitkonstanten von Komplex **Fe-15** leicht von denen in der Veröffentlichung [P11] ab. Es wurden hier ebenfalls die Fitparameter etwas verändert, was zu einem konsistenten Ergebnis bei den Lebensdauern aller Eisenkomplexe führt und die Anpassung im Wellenlängenbereich der steigenden Flanke der langlebigeren Komponente verbessert. Die Vergleiche von Messdaten und Anpassung und die EADS sind im Anhang in Unterunterabschnitt A.2.2.2 aufgeführt.

Die langlebige Zeitkomponente beträgt bei allen sechs Eisenkomplexen ca. 10 ps. Im Vergleich zu Komplex **Ref-2** mit einer ³MLCT-Lebensdauer von 9 ps kommt es somit zu einer leichten Verlängerung.^[60] Eigentlich würde für die Benzimidazolkomplexe **Fe-14** und **Fe-17** eine um ca. 7 ps verlängerte ³MLCT-Lebensdauer wie in Unterabschnitt 4.2.1 erwartet werden. Bei den beiden Komplexen kann jedoch nur eine geringfügige Verlängerung der ³MLCT-Lebensdauer um 1-2 ps beobachtet werden. Verglichen mit dem unsubstituierten Eisenkomplex mit Benzimidazoleinheiten **Ref-3** (s. Abbildung 4.12 C mit R = H) mit einer ³MLCT-Lebensdauer von 16.4 ps verkürzt sich die ³MLCT-Lebensdauer sogar um ca. 5 ps.^[60][P11] Dieser Effekt beruht auf der starken π -Akzeptor-Wechselwirkung der aminsubstituierten Komplexe mit Benzimidazoleinheiten und der Grund für die verkürzten ³MLCT-Lebensdauern kann gut mittels theoretischer Berechnungen erklärt werden. Dafür wurden von Kooperationspartner*innen die Energien der Molekülorbitale unter Anwendung der FOD-Analyse (engl. fractional occupation number weighted densities) berechnet.[P11] Die Ergebnisse zeigen, dass eine Aminsubstitution zu einer Destabilisierung, also einer Erhöhung aller Orbitalenergien ($d\pi$ -, $d\pi^*$ - und $d\sigma^*$ -Orbitale) im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **Ref-2** führt. Dabei werden die $d\pi$ -Orbitale in den Komplexen **Fe-12**, **Fe-13**, **Fe-15** und **Fe-16** stärker destabilisiert als die $d\pi^*$ -Orbitale, was eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke zur Folge hat. Bei den Komplexen **Fe-14** und **Fe-17** mit Benzimidazoleinheiten ist die Destabilisierung vergleichsweise gering, sodass die HOMO-LUMO-Lücke wesentlich größer ist als bei den anderen aminsubstituierten Komplexen, jedoch ein wenig kleiner als in **Ref-2**. Einen weiteren Hinweis auf die Stärke der π -Akzeptor-Wechselwirkung liefert die Berechnung des prozentualen Anteils an Fe-3d-Charakter der $d\pi$ -Orbitale. Dieser Anteil verringert sich mit Einführung von Amindonorsubstituenten wesentlich, was auf eine Erhöhung der Akzeptorfähigkeit des Liganden hin-

deutet. Mit Einführung von Benzimidazoleinheiten sinkt der Anteil noch einmal, sodass diese Komplexe die stärkste π -Akzeptor-Wechselwirkung aufweisen.[P11]

In Bezug auf die Photophysik sollte eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke zu einer längeren $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer führen.[P11] Das kann bei allen Komplexen im Vergleich zu **Ref-2** beobachtet werden. Da die HOMO-LUMO-Lücke bei den Komplexen mit Benzimidazoleinheiten jedoch aufgrund deren starker π -Akzeptorfähigkeit vergleichsweise groß ist, werden hier verkürzte $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauern im Vergleich zu **Ref-3** erreicht.^[60][P11]

Analog zu den Eisenkomplexen **Fe-12** und **Fe-14** wurden die Rutheniumkomplexe **Ru-12** und **Ru-14** von unseren Kooperationspartner*innen synthetisiert und konnten mit Hilfe von TA-Spektroskopie im Rahmen dieser Promotionsarbeit untersucht werden.

Die transienten Absorptionsspektren des Komplexes **Ru-12** sind in Abbildung 4.15 A dargestellt und zeigen ein positives Signal mit einem Maximum bei ca. 605 nm. Dieser Verlauf spiegelt sich auch in dem AS (s. Abbildung 4.15 B) wider. Im Spektralbereich oberhalb von 420 nm ist das Signal positiv, was einer ESA mit einem Maximum bei 605 nm entspricht. Der spektrale Bereich unterhalb von 420 nm zeigt ein negatives Signal, das gut mit dem GSB zusammenpasst. Die aus der monoexponentiellen Anpassung erhaltene Zeitkonstante von ca. 560 ps wird der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer zugeordnet. Diese Zuordnung erfolgt analog zu der für den Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{ttpy})_2]^{2+}$ ($\text{ttpy} = 4'$ -p-tolyl-2,2':6',2''-Terpyridin).^[156] Bei diesem Komplex kann in den TA-Spektren ein GSB im spektralen Bereich der Absorptionsbande des Komplexes und ober- und unterhalb dieses Bereichs jeweils eine ESA beobachtet werden.^[156] Der Bleach und die ESA im Spektralbereich oberhalb des Bleaches sind bei **Ru-12** ebenfalls erkennbar. Aufgrund der Limitierung des Versuchsaufbaus können jedoch im spektralen Bereich unterhalb von 400 nm keine genauen Aussagen über den Verlauf der TA-Spektren getroffen werden. Die TA-Spektren von **Ru-14** zeigen ebenfalls einen Bleach und eine ausgeprägte ESA im Spektralbereich oberhalb des Bleaches (vgl. Abbildung A.36).

Die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands ist mit ca. 560 ps im Vergleich zu $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ($\text{tpy} = 2,2',2''$ -Terpyridin) mit 250 ps mehr als doppelt so lang.^[157] Durch den Austausch von vier Pyridin- mit NHC-Einheiten verlängert sich die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands von $[\text{Ru}(\text{bim})_2]^{2+}$ ($(\text{H}_2\text{-bim})^{2+} = 1,1'$ -(pyridine-2,6-diyl)bis(3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)) auf 820 ns und der Komplex emittiert.^[158] Die unterschiedliche Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands ist auf die energetische Verschiebung der Potentiale durch Ligandendesign zurückzuführen und wird in Abbildung 4.16 deutlich. Die starke Verkürzung der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer auf ca. 560 ps

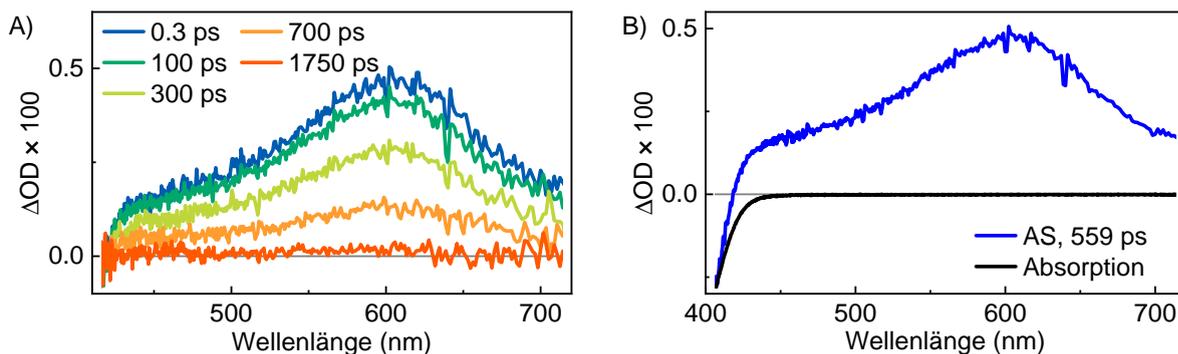


Abb. 4.15: A) Transiente Spektren des Komplexes **Ru-12** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (dunkelblau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

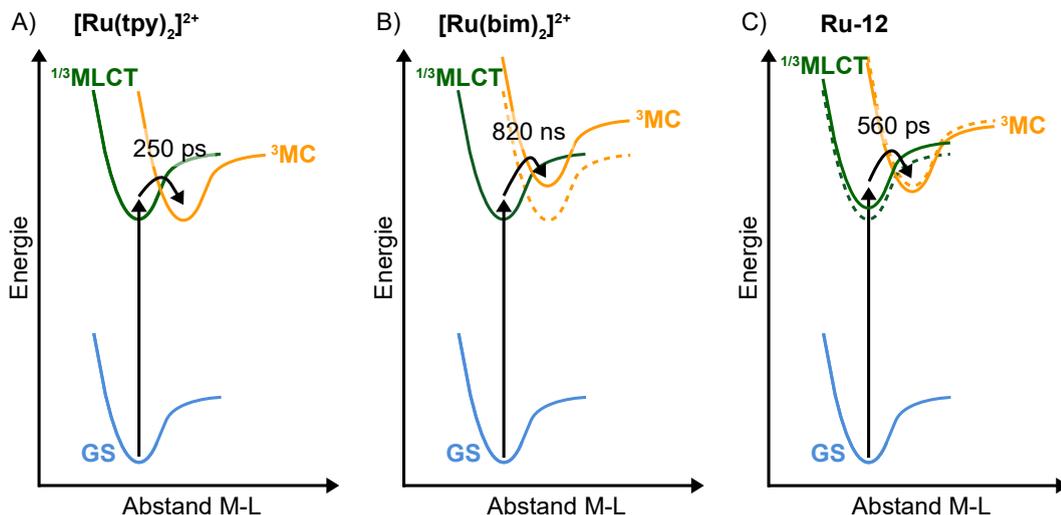


Abb. 4.16: Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen von A) $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, B) $[\text{Ru}(\text{bim})_2]^{2+}$ und C) **Ru-12**. Erkennbar ist, wie sich die Verschiebung der Potentiale auf die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands auswirkt. Die Potentialkurven sind aus zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT)-Rechnungen unserer Kooperationspartner*innen^b und aus Abbildung 2 der Publikation von Rupp *et al.* abgeleitet.^[159]

durch die Substitution mit Dimethylamingruppen steht im Gegensatz zu den Eisenkomplexen, bei denen eine leichte Verlängerung dieser Lebensdauer zu beobachten ist.

Bei dem Komplex **Ru-14** verkürzt sich die $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer durch Einführung von Benzimidazoleinheiten noch einmal etwas auf ca. 500 ps (vgl. Abbildung A.36). Dieses Ergebnis deckt sich mit denen der Fe-Analoga. Ergänzend dazu wären theoretische Berechnungen der Orbitalenergien interessant, die bereits von unseren Kooperationspartner*innen durchgeführt werden.^b

Aus den theoretischen Berechnungen der Orbitalenergien sei nur zu entnehmen, dass die Ligandenfeldaufspaltung in den Rutheniumkomplexen wesentlich größer ist als bei den Eisenanaloga. Das führt zu einer sehr viel längeren $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer bei den Rutheniumkomplexen als bei ihren Eisenanaloga; im Fall von **Ru-12** ca. 60-Mal so lang und bei **Ru-14** verglichen mit **Fe-14** ca. 44-Mal so lang.

4.2.3 Pyrazin- statt Pyridinring

Zur Modifizierung der π -Akzeptoreigenschaften wird in diesem Abschnitt der zentrale Pyridinring durch Pyrazin ersetzt. Das resultierende π -Defizit soll zu einer Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke führen, indem hierbei zusätzlich zur Destabilisierung der MC-Zustände durch die NHC-Einheiten die MLCT-Zustände stabilisiert werden.^[152] Für Komplex **Fe-19** wurde das π -System wie bei den vorhergegangenen Komplexen an der NHC-Einheit in Form von Benzimidazol statt Imidazol (**Fe-18**) erweitert. Die Strukturformeln und Absorptionsspektren der Komplexe **Fe-18** und **Fe-19** sind in Abbildung 4.17 zusammengefasst. Komplex **Fe-18** wurde bereits von Darari *et al.* publiziert,^[152] ist hier jedoch noch einmal zum Vergleich mit den im Rahmen dieser Promotion erhaltenen, unabhängigen Messergebnissen aufgeführt.

Das Absorptionsmaximum (s. Abbildung 4.17) von Komplex **Fe-18** bei 488 nm ist im Vergleich

^b Das Manuskript zu den Rutheniumkomplexen mit Dimethylaminsubstituenten ist momentan in Bearbeitung.

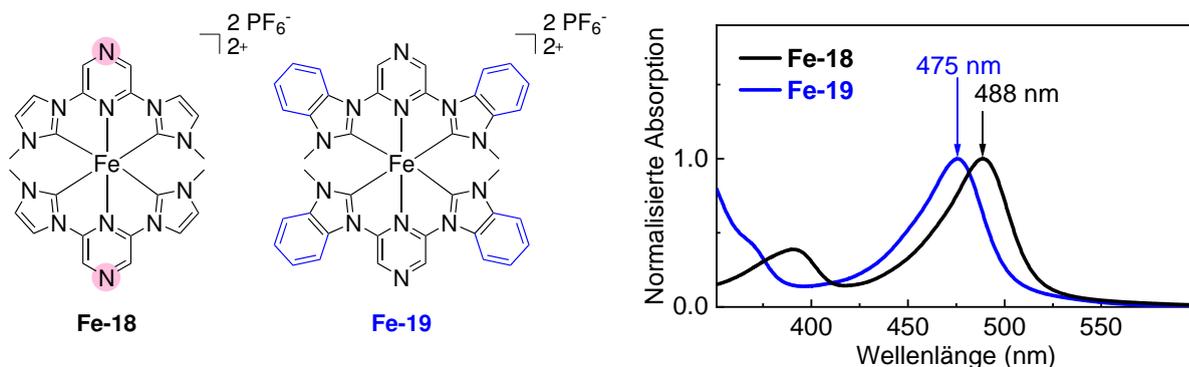


Abb. 4.17: Strukturformeln und Absorptionsspektren der untersuchten Eisenkomplexe **Fe-18** und **Fe-19**.

zu **Ref-2** mit einem Absorptionsmaximum bei 460 nm um fast 30 nm ins Rote verschoben.^[60] Die erwartete Blauverschiebung von ca. 15 nm durch das Ersetzen von Imidazol- durch Benzimidazoleinheiten tritt auch bei Komplex **Fe-19** auf.

Die transienten Absorptionsspektren und Amplitudenspektren von Komplex **Fe-18** sind in Abbildung 4.18 dargestellt. In den transienten Spektren ist eine negative Bande im Bereich von 435 bis 510 nm zu erkennen, verursacht durch den GSB, welcher hier gut zu der statischen Absorptionsbande des MLCT-Zustands passt. Auf einer Zeitskala von weniger als 100 ps zerfallen die Signale vollständig. Die Dynamik kann durch einen biexponentiellen Zerfall mit Zerfallszeiten von 4.1 und 21 ps beschrieben werden. Das AS der langlebigen Zeitkomponente zeigt jeweils ober- und unterhalb der negativen Bande eine ESA. Analog zu den vorhergegangenen Interpretationen wird die langlebige Zeitkomponente auch bei diesem Komplex dem ³MLCT-Zustand zugeordnet.^[57] An den Wendepunkten des AS der langlebigen Komponente sind abermals Minima des AS der kurzlebigen Komponente zu erkennen. Das deckt sich mit den Ergebnissen der vorherigen Komplexe und wird auch hier der Relaxation eines heißen ³MLCT-Zustands durch Umverteilung der Schwingungsenergie und Abkühlung von Schwingungen zugeschrieben, die innerhalb der ersten Pikosekunden eine Blauverschiebung der TA-Spektren zur Folge haben.^[60,99,153] Die Ergebnisse von Komplex **Fe-18** entsprechen denen von Darari *et al.*^[152] Dort konnte der Zerfall des transienten Signals mittels drei Zeitkonstanten beschrieben werden.

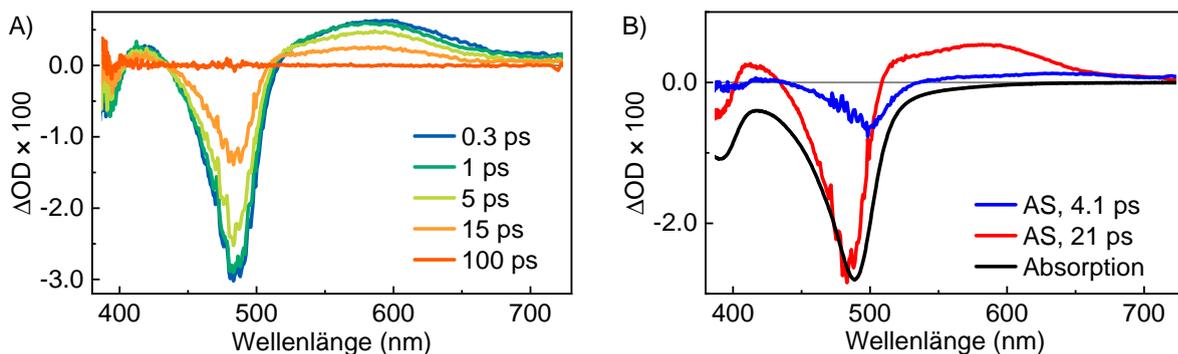


Abb. 4.18: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-18** bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

Tab. 4.5: Lebensdauern der angeregten Zustände der untersuchten Eisenkomplexe **Fe-18** und **Fe-19**.

Komplex	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
Fe-18	4.1	21
Fe-19	4.6	35

Die erste Zeitkonstante beträgt ca. 0.1 ps. Innerhalb dieser Zeit wird der $^3\text{MLCT}$ -Zustand durch Schwingungsrelaxation besetzt. Diese Zeitkonstante konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht extrahiert werden. Das könnte daran liegen, dass eine höhere optische Dichte gewählt wurde und dass das AS dieser Zeitkonstante nur unterhalb von 400 nm relativ ausgeprägt ist, wo bei dieser Messung das Detektionslimit erreicht wurde. Die zweite Zeitkonstante wird in der Publikation von Darari *et al.* mit 2-6 ps angegeben,^[152] sodass die hier ermittelten 4.1 ps perfekt dazu passen. Sie wird der strukturellen und/oder dielektrischen Relaxation zugeordnet, die zu einer Blauverschiebung der ESA führt. Die dritte Zeitkonstante wurde anhand einer Anpassung auf 21-25 ps festgelegt.^[152] Mit 21 ps liegt der hier bestimmte Wert in diesem Bereich und beschreibt die Relaxation des angeregten Zustands $^3\text{MLCT}/^3\text{MC}$ in den Grundzustand.^[152]

Dem Komplex **Fe-19** konnten zwei Zeitkomponenten von 4.6 und 35 ps zugeordnet werden (s. Tabelle 4.5). Die transienten Spektren und AS sind in Abbildung A.29 zu sehen. Die AS zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die von Komplex **Fe-18** und können deshalb analog interpretiert werden.^[152] Dieser Komplex hat mit 35 ps die längste Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands der in diesem Unterabschnitt untersuchten Fe(II)-Komplexe. Ein ähnlicher Komplex wie **Fe-19** mit Hexyl- statt Methylgruppen an den NHC-Einheiten von Darari *et al.* führt zu einer ähnlich langlebigen Zeitkomponente von 32 ± 3 ps und einer etwas kürzeren kurzlebigen Zeitkomponente von 1.5 ± 0.5 ps.^[152] Diese Verkürzung wird damit erklärt, dass die Hexylketten mit den Pyrazinringen des anderen Liganden wechselwirken können, was eine zusätzliche strukturelle Entspannung behindert. Das äußert sich in Form einer vergleichsweise sehr kleinen ESA im Amplitudenspektrum der kurzen Zeitkomponente.

In diesem Unterabschnitt wurden Eisenkomplexe mit vier NHC-Einheiten auf drei Arten am mittleren Pyridinring verändert. Bei allen Komplexen konnten zwei Zeitkomponenten aus den TA-Messungen erhalten werden; eine kurzlebige Zeitkomponente und eine langlebigere. Die langlebige von ca. 10 bis 35 ps wird dabei der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer zugeordnet und die kurzlebige wird als Schwingungsumverteilung und -kühlung aus einem heißen $^3\text{MLCT}$ -Zustand interpretiert. Die Einführung von organischen Chromophoren führt zu einer verlängerten $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer von 14 ps im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **Ref-2** mit 9 ps.^[60][P8] Das Ersetzen des Pyridinrings durch einen Pyrazinring führt zu einer erheblichen Verlängerung der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer auf 21 ps.^[152] Mit Einführung einer Amindonor-einheit am Pyridinring verlängert sich die Lebensdauer nur geringfügig auf 10 bis 11 ps. Mit einer Benzimidazoleinheit als NHC-Gruppe verlängert sich die $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer um mind. 7 ps, außer bei den Amindonorfunktionen. Hier wird die $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer sogar verkürzt. Somit konnte hier gezeigt werden, dass durch eine Veränderung am zentralen Pyridinring die π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaften gut gesteuert werden können.[P11]

4.3 Kombination aus NHC- und cyclometallisierenden Liganden

Die meisten Eisenkomplexe haben MC-Zustände mit einer niedrigen Energie, was zum Quenching der potentiell emittierenden MLCT- und LMCT-Zustände führen kann und mit sehr kurzen Lebensdauern der Ladungstransfer (CT)-Zustände einhergeht. Durch σ -Donor- und π -Akzeptorliganden wird versucht die energetische Reihenfolge der MC- und CT-Zustände umzukehren. Mit dieser Strategie werden meist MLCT-Lebensdauern von einigen Pikosekunden bei Fe(II)-Komplexen erreicht, wie auch bei den Komplexen in Abschnitt 4.1 und Abschnitt 4.2. Es gibt bisher wenige Ausnahmen mit einer außergewöhnlich langen MLCT-Lebensdauer. Ein homoleptischer Fe(II)-Komplex mit drei zweizähligen NHC-Liganden, also insgesamt sechs NHC-Gruppen, von Chábera *et al.* zeigt eine MLCT-Lebensdauer von 528 ps.^[62] Mit dem Ansatz der HOMO-Inversion^[160], bei dem das HOMO nicht mehr metallzentriert, sondern ligandenzentriert ist, konnten von Braun *et al.* Komplexe mit einer MLCT-Lebensdauer von bis zu 2.7 ns entwickelt werden.^[109] Bisher konnte nur ein einziger emittierender, einkerniger Fe(II)-Komplex von Leis *et al.* mit einer Lebensdauer von 2.4 ns gefunden werden, der in Abschnitt 4.1 bereits erwähnt wird.^[69] Als Alternative zu Fe^{II}-d⁶-Metallkomplexen können auch Fe^{III}-d⁵-Metallkomplexe in Betracht gezogen werden. Auf diesem Gebiet wurden bereits Komplexe mit herausragenden Eigenschaften bezüglich der Lebensdauern der angeregten Zustände, der Absorption und der Emission entwickelt.^[87] Zwei Beispiele dafür sind der Komplex [Fe(bt_z)₃]³⁺ (mit bt_z = 3,3'-Dimethyl-1,1'-bis(p-tolyl)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-ylidene)) von Chábera *et al.*^[76] mit einer Lebensdauer des ²LMCT-Zustands von 100 ps und der Komplex [Fe(phtmeimb)₂]⁺ (mit phtmeimb = {Phenyl[tris(3-methylimidazol-1-ylidene)]borat}⁻) von Kjær *et al.*^[161] mit einer ²LMCT-Lebensdauer von 2 ns, wobei letztere die bisher längste erzielte Lebensdauer des ²LMCT-Zustands darstellt. All diese Eigenschaften, die zu langlebigen CT-Zuständen führen, also NHC-Liganden, Cyclometallierung und ein Fe(III)-Zentrum, sind in dem Fe(III)-Komplex [Fe(ImP)₂][PF₆] (HImP = 1,1'-(1,3-phenylen)bis(3-methyl-1-imidazol-2-yliden)) (**Fe-20**, Struktur s. Abbildung 4.19) vereint, der in der Arbeitsgruppe von Matthias Bauer an der Universität Paderborn synthetisiert wurde. Mit einer Kombination aus zwei cyclometallisierenden Aryl-Einheiten und vier NHC-Einheiten werden sowohl starke σ -Donor-, als auch π -Donoreigenschaften miteinander verknüpft und die π^* -Orbitale damit gut zugänglich gemacht. Diese Eigenschaften der Liganden führen zu einer zweifachen Emission, nämlich vom ²LMCT- und vom ²MLCT-Zustand.^[P16] Die Ergebnisse aus dieser Arbeit zu Komplex **Fe-20** sind in die Publikation [P16] eingeflossen.

Das Absorptionsspektrum von **Fe-20** ist in Abbildung 4.20 A zu sehen. Mit Hilfe von Berechnungen mittels TDDFT kann das Absorptionsspektrum mit den Ladungstransferzustän-

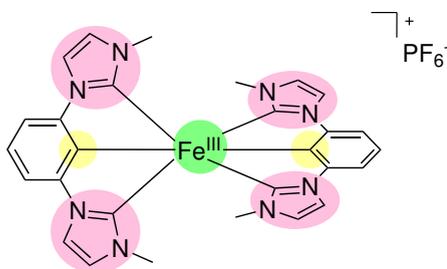


Abb. 4.19: Strukturformel des Komplexes **Fe-20**. Die NHC-Einheiten sind rosa, die C-Atome der Aryleinheiten gelb und das Fe(III)-Zentrum grün hinterlegt.

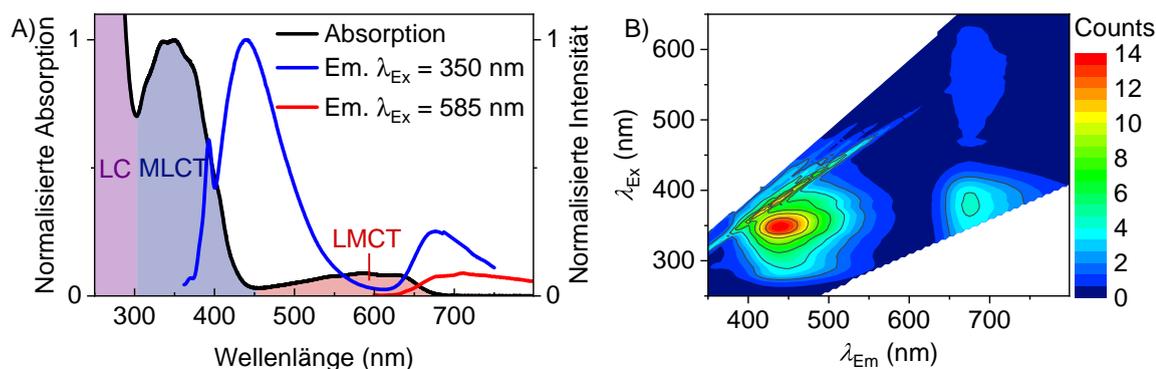


Abb. 4.20: A) Absorptionsspektrum (schwarz) und Emissionsspektren des Komplexes **Fe-20** bei Anregungswellenlängen λ_{Ex} von 350 (rot) und 585 nm (blau). Mit Hilfe von TDDFT-Rechnungen wurden die Anteile der Ladungstransferzustände an dem Absorptionsspektrum ermittelt und das Absorptionsspektrum je nach Dominanz der Übergänge eingefärbt. In dem violetten Teil dominieren die LC-, im blauen Bereich die MLCT- und im roten Bereich die LMCT-Übergänge. B) 3D-Emissionsspektren von **Fe-20** mit Anregungswellenlängen (λ_{Ex}) zwischen 250 und 650 nm und der detektierten Emission (λ_{Em}) im Bereich von 350 bis 800 nm. [P16]

den verknüpft werden. Dabei kann das Absorptionsspektrum vereinfacht in drei Teilabschnitte unterteilt werden, bei denen verschiedene Ladungstransferzustände dominieren: Die Absorptionsbande geringer Energie oberhalb von 450 nm wird von LMCT-Übergängen dominiert, bei denen das Elektron vom π -Orbital des Liganden zum einfach besetzten, metallzentrierten $d\pi$ -Akzeptororbital übertragen wird. MLCT-Übergänge herrschen im Absorptionsbereich zwischen 300 und 450 nm vor, die von einfach und doppelt besetzten Fe(III)-d-Orbitalen zu π^* -Orbitalen des Liganden führen. Den hochenergetischen Teil des Absorptionsspektrums unterhalb von 300 nm dominieren ligandenzentrierte (LC) Zustände. In den jeweiligen Wellenlängenbereichen finden noch weitere Übergänge statt, z.B. findet sich auch in den von MLCT- und LMCT-Übergängen dominierten Absorptionsbanden LC-Charakter, der auf die kovalenten Bindungen zwischen dem zentralen Eisenatom und den Phenylgruppen zurückzuführen ist, sodass die Zustände in der Realität eher gemischten Charakter haben. Die beiden Lumineszenzspektren, die gemeinsam mit dem Absorptionsspektrum in Abbildung 4.20 A gezeigt werden, wurden mit einer Integrationszeit von 5 s und einer Spaltbreite entsprechend einer Auflösung von 5 nm gemessen. Einmal wurde der Komplex bei einer Wellenlänge von 350 nm und einmal bei 585 nm angeregt. Es sind zwei Emissionsbanden zu erkennen. Aufgrund der Zuordnung der Übergänge im Absorptionsspektrum und aufgrund der Form und Position der Emissionsbanden wird die hochenergetische Emission mit einem Maximum bei ca. 440 nm den ${}^2\text{MLCT}$ -Zuständen und die niederenergetische Emission mit einem Maximum um 700 nm den ${}^2\text{LMCT}$ -Zuständen zugeordnet. In Abbildung 4.20 B sind 3D-Lumineszenzspektren (s. Abschnitt 3.1) gezeigt, bei denen die Intensität der Emission (in willkürlichen Einheiten) entlang der x-Achse gegen die Emissionswellenlänge (λ_{Em}) und entlang der y-Achse gegen die λ_{Ex} aufgetragen ist. Die Daten des Anregungspeaks und dessen zweite Ordnung wurden hierbei entfernt, um die Emissionen des LMCT- und des MLCT-Zustands besser darstellen zu können. Das Maximum des MLCT-Spektrums befindet sich bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm und einer Emissionswellenlänge von 440 nm, wohingegen das LMCT-Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm und einer Emissionswellenlänge von 675 nm sein Maximum hat. Die drei Raman-Banden des Lösungsmittels ACN, also die schmalen, diagonalen Banden unterhalb von $\lambda_{\text{Em}} = 600$ nm wurden nicht entfernt, um die Spektren nicht zu

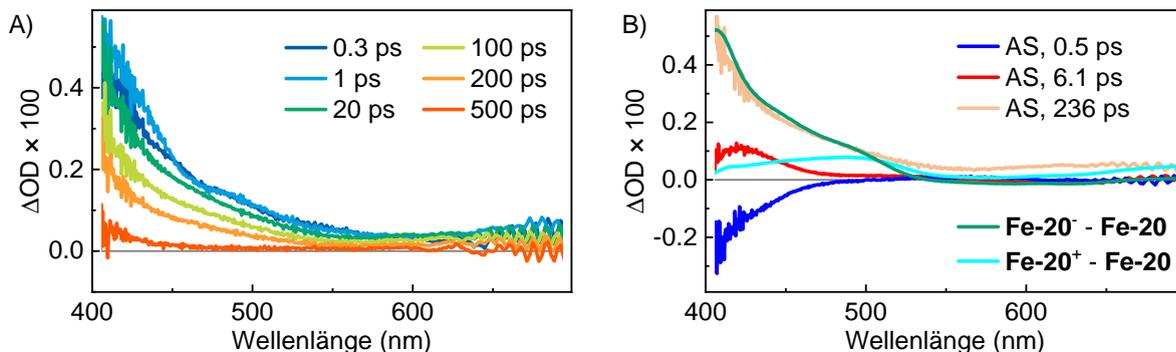


Abb. 4.21: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-20** bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau, rot und apricotfarben) im Vergleich zu den skalierten Differenzspektren des reduzierten (grün) und oxidierten (cyan) Komplexes, welche aus spektroelektrochemischen Messungen der Gruppe von Prof. Matthias Bauer erhalten wurden und als Modellspektren für LMCT- und MLCT-Zustände dienen.[P16]

verfälschen. Ein weiteres kleines lokales Maximum befindet sich bei Anregungswellenlängen von 465 bis 635 nm mit einer Emission bei 650 bis 720 nm, da der Komplex in dem Bereich seine LMCT-Absorption hat, die schwächer als die MLCT-Absorption ist.[P16]

In Abbildung 4.21 A sind die Spektren der transienten Absorptionsmessung bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm zu sehen. In den TA-Spektren kann eine ESA beobachtet werden, die ein globales Maximum bei ≤ 400 nm und ein sehr kleines lokales Maximum bei ca. 650 nm hat. Nach 500 ps ist das Signal im Wesentlichen abgeklungen und bei der Anpassung keine langlebige Komponente zusätzlich zu der 236 ps-Komponente auf der Nanosekundenzeitskala nötig. In Abbildung 4.21 B sind die AS im Vergleich zu den Differenzspektren des reduzierten und oxidierten Komplexes dargestellt. Diese Differenzspektren wurden aus spektroelektrochemischen Messungen der Gruppe von Prof. Matthias Bauer erhalten und dienen als grobe Modellspektren für die MLCT- und LMCT-Zustände, die jedoch den Radikalkation- bzw. den Radikalanioncharakter der Liganden nicht berücksichtigen. Mittels globaler Anpassung ergeben sich drei Zeitkomponenten mit $\tau_1 = 236 \text{ ps} \pm 20 \text{ ps}$, $\tau_2 = 6 \text{ ps} \pm 1 \text{ ps}$ und $\tau_3 = 0.5 \text{ ps} \pm 0.1 \text{ ps}$. τ_1 beschreibt den Zerfall der ESA mit einer Zerfallsrate von 236 ps^{-1} . Die ausgeprägte ESA-Bande im blauen Spektralbereich ähnelt dem Verlauf des reduzierten Spektrums, sodass τ_1 dem $^2\text{LMCT}$ -Zustand mit Fe(II)-Charakter zugeordnet werden kann. Die Oxidation des Komplexes führt nur zu schwachen Absorptionsänderungen im Spektralbereich um 400 nm, weshalb ihr Beitrag zu der ausgeprägten ESA-Bande äußerst gering ausfällt. Das AS von τ_2 zeigt eine ESA-Bande bei 420 nm und gleicht keinem der beiden Differenzspektren aus spektroelektrochemischen Messungen. Eine Zuordnung dieses Spektrums zur elektronischen Relaxation von energetisch höher liegenden MLCT-Zuständen wäre denkbar. Das AS von τ_3 gleicht im blauen Spektralbereich dem Spiegelbild des AS von τ_1 und scheint den Anstieg der Population im LMCT-Zustand widerzuspiegeln.[P16]

TA-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 600 nm zeigen sehr ähnliche transiente Spektren wie die in Abbildung 4.21 A. Allerdings ist die Dynamik monoexponentiell und es wurde nur eine Zeitkomponente mit einer Lebensdauer von 240 ps angepasst. Die Spektren dazu befinden sich im Anhang in Abbildung A.31. Da hier in die LMCT-dominierte Absorptionsbande angeregt wurde, wird diese Zeitkonstante dem $^2\text{LMCT}$ -Zustand zugeordnet und bestätigt die vorher getroffene Zuordnung von τ_1 noch einmal.[P16]

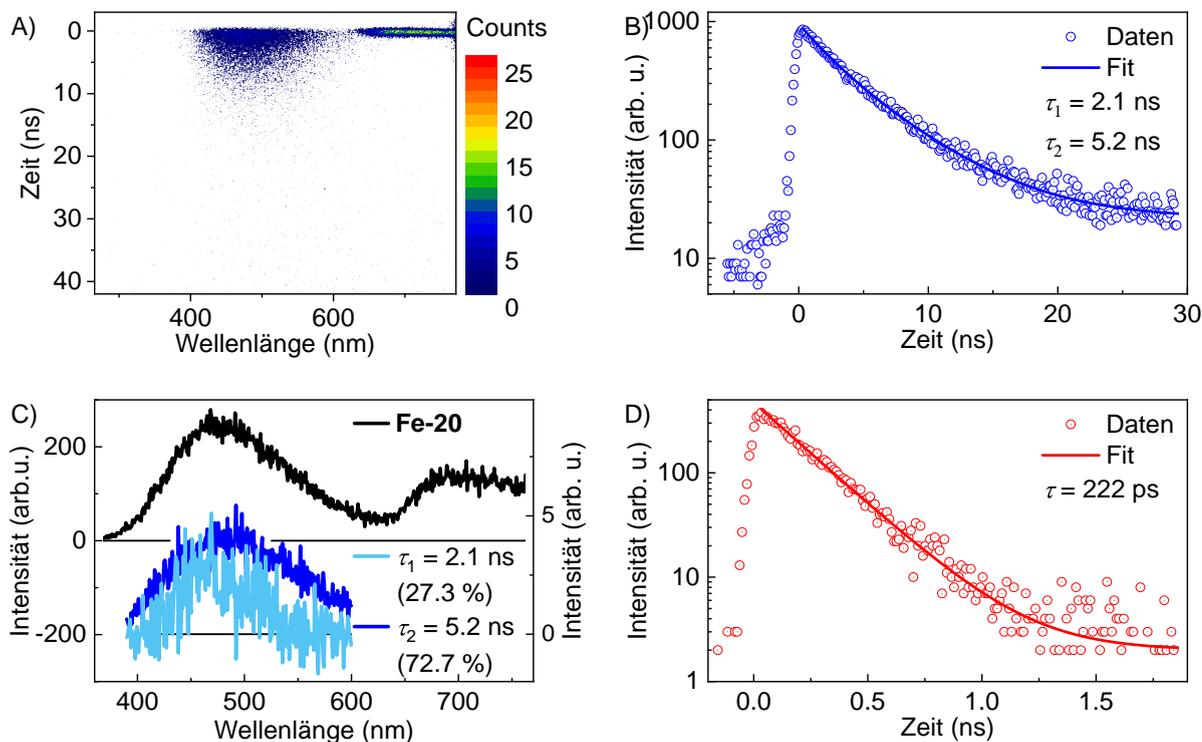


Abb. 4.22: A) Zeit- und wellenlängen aufgelöste Lumineszenz von **Fe-20** in ACN im Messbereich von 50 ns bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Ex}} = 330$ nm. B) Von 390 bis 610 nm integrierte Lumineszenz von **Fe-20** in Abhängigkeit von der Zeit (50 ns-Messung). C) Zeitlich integriertes Lumineszenzspektrum von **Fe-20** (360 bis 770 nm) und die Amplitudenspektren von τ_1 und τ_2 im Bereich von 390 bis 610 nm mit dem jeweiligen Anteil an der Gesamtlumineszenz in dem Spektralbereich. Die rechte y-Achse gehört zu den Amplitudenspektren. D) Von 640 bis 840 nm integrierte Lumineszenz von **Fe-20** in Abhängigkeit von der Zeit bei einer 5 ns-Messung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 388$ nm.[P16]

Die Streakkammermessungen, die am Komplex **Fe-20** durchgeführt wurden, unterstützen ebenfalls die Zuordnung der 236 ps-Zeitkonstante zum $^2\text{LMCT}$ -Zustand. Bei einer Anregungswellenlänge von 388 nm und auf einer Zeitskala von 5 ns wurde in dem Spektralbereich oberhalb von 640 nm die LMCT-Emission mit einer Lebensdauer von ca. 220 ps detektiert (vgl. Abbildung 4.22 D und Abbildung A.32). Diese LMCT-Emissionsbande ist ebenfalls bei der Messung mit einer Anregung von 330 nm auf einer Zeitskala von 50 ns erkennbar, die in Abbildung 4.22 A zu sehen ist. Im Bereich zwischen 390 und 610 nm ist bei dieser Messung auch die MLCT-Emission zu sehen. Für den $^2\text{MLCT}$ -Zustand wurden zwei Zerfallskomponenten mit $\tau_1 = 2.1$ ns und $\tau_2 = 5.2$ ns erhalten (vgl. Abbildung 4.22 B). Um herauszufinden, welchen Anteil die beiden Zerfallskomponenten an der gesamten MLCT-Emission haben, wurden die Amplitudenspektren der beiden Komponenten durch eine globale Anpassung generiert, mit der ein Anteil der 2.1 ns-Komponente von 27.3 % und ein Anteil der 5.2 ns-Komponente von 72.7 % bestimmt werden konnte.[P16]

In Abschnitt 3.5 wird aus der erhöhten Anzahl an Belichtungen und Durchführungen deutlich, dass die Intensität der MLCT-Lumineszenz sehr gering ist, sodass hier nur ein geringer Prozentsatz der optisch angeregten Moleküle in den $^2\text{MLCT}$ -Zustand gelangt.

Der Zerfall kann möglicherweise einem komplizierteren funktionalem Zusammenhang folgen

und die biexponentielle Anpassung dann als Näherung angesehen werden. Die Flexibilität der Liganden könnte möglicherweise zu leicht unterschiedlichen Konformationen und somit zu einem unterschiedlichen Emissionsverhalten führen. Da beide Zerfallszeiten denselben Zustand betreffen und spektral sehr ähnliche Amplitudenspektren aufweisen (vgl. Abbildung 4.22 C), kann aus diesen beiden Zerfallszeiten eine mittlere Lebensdauer τ_{Em} berechnet werden. Dazu wurden die Integrale A_1 und A_2 beider Amplitudenspektren verwendet:[P16]

$$\tau_{Em} = \frac{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2}{A_1 + A_2} = \frac{561 \cdot 5.2 \text{ ns} + 211 \cdot 2.1 \text{ ns}}{561 + 211} = 4.4 \text{ ns} \quad (4.3)$$

Somit ergibt sich eine gemittelte Zerfallszeit τ_{Em} von 4.4 ns.

Als Übersicht für die angeregten Zustände und deren Zerfallszeiten von Komplex **Fe-20** ist in Abbildung 4.23 das Jablonski-Diagramm basierend auf den experimentellen Ergebnissen und den mit DFT berechneten Grundzustandsenergien der optimierten Duplett-, Quartett- und Sextett-Zustände dargestellt. Aus den berechneten Geometrien des reduzierten (**Fe-20⁻**) und oxidierten Komplexes (**Fe-20⁺**) werden die Geometrien der ²LMCT- und ²MLCT-Zustände abgeschätzt. Bei einer optischen Anregung von 330 nm (orangefarbener Pfeil) wird ein hochenergetischer Ladungstransferzustand (²CT) bevölkert. Dieser zerfällt strahlungslos (gestrichelte, schwarze Pfeile) mit einer Rate von $(0.5 \text{ ps})^{-1}$ in den ²LMCT-Zustand und mit $(6 \text{ ps})^{-1}$ in den ²MLCT-Zustand. Ein Teil geht aus dem ²MLCT-Zustand strahlungslos in den ⁴MC-Zustand und anschließend in den Grundzustand über und der übrige Teil emittiert im spektralen Bereich zwischen 390 und 610 nm mit einer Lebensdauer von 4.4 ns. Der ²LMCT-Zustand emittiert dagegen mit einer Zerfallszeit von 0.2 ns im spektralen Bereich oberhalb von 640 nm.[P16]

Elektronentransferprozesse können mit Hilfe von elektrochemischen Messungen untersucht werden, die den Elektronenfluss in Beziehung zu chemischen Reaktionen setzen.^[162] Mittels dieser Messungen kann die Reaktivität der angeregten Zustände abgeschätzt werden. Die elektrochemischen Messungen wurden in der Gruppe von Prof. Bauer in Paderborn durchgeführt.

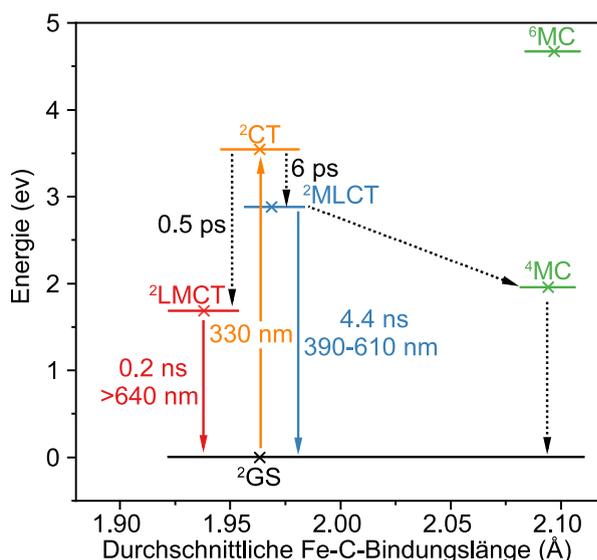


Abb. 4.23: Übersicht der angeregten Zustände und deren Zerfallszeiten in Komplex **Fe-20** bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm. Diese Abbildung wurde auf die Ergebnisse aus Streakkamera- und TA-Messungen angepasst, entspricht jedoch weitestgehend Abbildung 4 a der Veröffentlichung von Steube *et al.* [P16]

Als Referenzelektroden dienen bei den Messungen eine Ferrocen- und eine Kalomelreferenzelektrode. Zur Vereinfachung werden hier jedoch nur die Ergebnisse der Messungen mit der Ferrocenreferenzelektrode betrachtet, sodass sich alle Angaben zu elektrochemischen Potentialen in diesem Unterkapitel auf diese Referenzelektrode beziehen und somit als E vs. FcH angegeben werden. Aus den cyclovoltammetrischen Messungen können die Potentiale für das Redoxpaar $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ mit $E_{\text{Fe}^{\text{II/III}}} = -1.16 \text{ V}$ und für das Redoxpaar $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ mit $E_{\text{Fe}^{\text{III/IV}}} = +0.08 \text{ V}$ bestimmt werden (vgl. Abbildung 2 a der Veröffentlichung [P16]). E_{0-0} bezeichnet die Übergangsenergie vom Grundzustand zu einem angeregten Zustand. Diese Potentiale der angeregten Zustände wurden anhand des Absorptions- und Emissionsspektrums des Komplexes ermittelt.^[163] Bei der LMCT-Emission beträgt die Übergangsenergie $E_{0-0,1} = 1.9 \text{ eV}$ und bei der MLCT-Emission $E_{0-0,2} = 3.1 \text{ eV}$, welche Potentialen von 1.9 V bzw. 3.1 V entsprechen. Mit Hilfe dieser Potentiale und der Redoxpotentiale des Komplexes aus den cyclovoltammetrischen Messungen können die Redoxpotentiale der angeregten Zustände wie folgt berechnet werden:[P16]

Redoxpotentiale des LMCT-Zustands:

$$\begin{aligned} E_1^0(\text{III}^*/\text{II}) &= E_{\text{Fe}^{\text{II/III}}} + E_{0-0,1} = -1.16 \text{ V} + 1.9 \text{ V} = 0.74 \text{ V} \\ E_1^0(\text{IV}/\text{III}^*) &= E_{\text{Fe}^{\text{III/IV}}} - E_{0-0,1} = 0.08 \text{ V} - 1.9 \text{ V} = -1.82 \text{ V} \end{aligned}$$

Redoxpotentiale des MLCT-Zustands:

$$\begin{aligned} E_2^0(\text{III}^*/\text{II}) &= E_{\text{Fe}^{\text{II/III}}} + E_{0-0,2} = -1.16 \text{ V} + 3.1 \text{ V} = 1.94 \text{ V} \\ E_2^0(\text{IV}/\text{III}^*) &= E_{\text{Fe}^{\text{III/IV}}} - E_{0-0,2} = 0.08 \text{ V} - 3.1 \text{ V} = -3.02 \text{ V} \end{aligned}$$

Die Reduktionskraft, also das Bestreben, Elektronen abzugeben und dabei oxidiert zu werden, ist größer, je negativer das Redoxpotential ist. Die Elektronenübertragung erfolgt vom Redoxpaar mit negativerem Potential zu dem mit positiverem Potential. Wenn das Potential des angeregten Komplexes für den Reduktionsschritt größer ist als das Potential des Reduktionsmittels, das selbst oxidiert wird, kommt es zur Reduktion des Komplexes. Wenn das Potential des angeregten Komplexes für den Oxidationsschritt kleiner ist als das Redoxpotential des Oxidationsmittels, das selbst reduziert wird, kommt es zur Oxidation des Komplexes. Da die Lebensdauer der LMCT-Emission kleiner als 1 ns ist, ist die Reaktivität dieses Zustands kinetisch ungünstig. Deshalb wird bei Quenchingexperimenten nur die MLCT-Emission betrachtet. Als reduktiver Quencher wird eine Substanz bezeichnet, die durch Abgabe eines Elektrons eine Substanz reduziert, während ein oxidativer Quencher ein Elektron aufnimmt (dabei selbst reduziert wird) und somit eine Substanz oxidiert. Benzonitril (BZN) mit einem Redoxpotential von $E_{\text{Red}} = -2.76 \text{ V}$ ^[164] wurde als oxidativer Quencher für Quenchingexperimente verwendet. Mit $-3.02 \text{ V} < -2.76 \text{ V}$ erfolgt der Elektronentransfer vom MLCT-Zustand zum Benzonitril, sodass der MLCT-Zustand oxidiert wird und gleichzeitig das Benzonitril reduziert wird. Das äußert sich in einer deutlich reduzierten MLCT-Lebensdauer in Strekkameramessungen von ca. 1 ns statt der ohne Quencher gemessenen (bzw. gemittelten) 4.4 ns , was gut in Abbildung 4.24 A anhand des Vergleichs der beiden Zerfallskurven zu erkennen ist. Bei den Quenchingexperimenten wurde wie bei den Messungen des reinen Komplexes in ACN ein biexponentieller Zerfall beobachtet, wobei die langlebige Komponente einen vernachlässigbar kleinen Anteil an der Emission hat. Das ist ebenfalls bei den Experimenten mit reduktiven Quenchern zu beobachten. Als solche wurden TEA mit einem Oxidationspotential von $E_{\text{Ox}} = 0.62 \text{ V}$ ^[165] und Triethanolamin (TEOA) mit $E_{\text{Ox}} = 0.46 \text{ V}$ ^[166] eingesetzt. Da beide Potentiale kleiner als 1.94 V sind, findet hier ein Elektronentransfer vom Quencher zum MLCT-Zustand statt. Dadurch wird

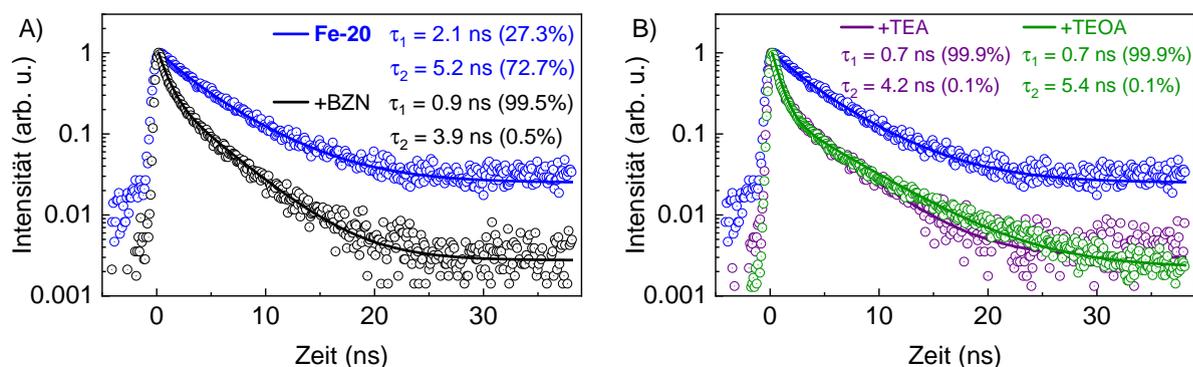


Abb. 4.24: Normierte Zerfallskurven der MLCT-Emission von **Fe-20** integriert über den Spektralbereich von 300-600 nm mit A) BZN (schwarz) als oxidativen Quencher und B) TEA (violett) und TEOA (grün) als reduktive Quencher in beiden Abbildungen jeweils im Vergleich zur MLCT-Emission in blau (vgl. Abbildung 4.22 B). Die Amplituden der einzelnen Zerfallszeiten sind in Prozent angegeben.[P16]

der MLCT-Zustand reduziert und der Quencher gleichzeitig oxidiert. Auch bei den beiden reduktiven Quenchern ist eine deutliche Reduktion der MLCT-Lebensdauer von 4.4 ns auf 0.7 ns die Folge, welches in Abbildung 4.24 B zu sehen ist.[P16]

Unterstützende Daten zur Reaktivität des MLCT-Zustands wurden durch Singulett-Sauerstoff-Sensibilisierungsexperimente durch Kooperationspartner*innen erhalten.[P16] Somit konnte eine Redoxaktivität des Komplexes beobachtet werden. Bei weiteren Entwicklungen gilt es, den Anteil der angeregten Moleküle zu erhöhen, die in den MLCT-Zustand gelangen, und es ist nötig, die LMCT-Lebensdauer zu verlängern, um eine effektive lichtgetriebene Redoxchemie mit gleichzeitigem guten Überlapp mit dem Sonnenspektrum zu erreichen.

Eine kürzlich erschienene Publikation von Johnson *et al.* diskutiert eine alternative Erklärung für die auftretende Emission aus dem hier zugeordneten $^2\text{MLCT}$ -Zustand.^[167] Dabei gehen die Autor*innen darauf ein, dass der Ursprung der Emission von einem Photoprodukt der Fe(II)-Vorstufe kommen könnte. Unterstützt wird die Annahme u.a. durch TA-Messungen an dem analogen Fe(II)-Komplex, bei dem ein schwach ausgeprägtes Amplitudenspektrum mit einer sehr langlebigen Zeitkomponente beobachtet wurde, die der Photodegradation zugeordnet wurde. Im Rahmen dieser Promotion wurden ebenfalls TA-Spektren des dazugehörigen Fe(II)-Komplexes aufgenommen (s. Abbildung A.33 im Anhang). Eine langlebige Zeitkomponente wie bei Johnson *et al.* konnte jedoch nicht angepasst werden (s. Abbildung A.33 D), was eventuell darauf zurückzuführen ist, dass die Komponente die stärkste Ausprägung im ultravioletten Spektralbereich (UV) zeigt und unsere TA-Spektren bei dem Aufbau bis 400 nm aufgelöst werden konnten. Weitere Untersuchungen zum Ursprung dieser Emissionsbande sind Gegenstand aktueller Forschungen.

4.4 Push-Pull-Komplexe basierend auf Eisen im direkten Vergleich mit den entsprechenden Rutheniumkomplexen

In Anlehnung an den bereits vorhandenen, heteroleptischen Komplex **Ref-21**^[52] $[\text{Fe}(\text{dcpp})(\text{ddpd})]^{2+}$ (dcpp = 2,6-Bis(2-carboxypyridyl)pyridin; ddpd = N,N'-Dimethyl-N,N'-dipyridin-2-ylpyridin-2,6-diamin) mit einem Liganden mit zwei verbrückenden C=O-Einheiten zwischen den Pyridinringen und einem Liganden mit zwei verbrückenden N-CH₃-Einheiten wurden analog dazu der homoleptische Komplex $[\text{Fe}(\text{cpmp})_2]^{2+}$ (**Fe-21** mit cpmp = 6,2''-Carboxypyridyl-2,2'-methylamin-pyridyl-pyridin) und der heteroleptische Komplex $[\text{Fe}(\text{cpmp})(\text{ddpd})]^{2+}$ (**Fe-22**) synthetisiert, siehe Abbildung 4.25. Bei dem homoleptischen Komplex sind innerhalb der einzelnen Liganden sowohl eine elektronenziehende C=O- als auch eine elektronenreiche N-CH₃-Einheit vorhanden, weshalb der cpmp-Ligand zur Gruppe der Push-Pull-Liganden gehört. Die zwei bzw. eine Dipyridylketon-Einheiten (zwei durch CO verbrückte Pyridinringe) sorgen für π^* -Akzeptororbitale mit einer niedrigen Energie. Der heteroleptische Komplex besitzt eine zusätzliche, elektronendonierende Amingruppe, die zu einer vergrößerten Ligandenfeldaufspaltung und somit zur Destabilisierung der MC-Zustände führen soll. Durch die verbrückenden Einheiten zwischen den koordinierenden Pyridinringen wird ein größerer Ligand-Metall-Ligand-Bindungswinkel erzeugt, der zu einer verbesserten Oktaedergeometrie, einer verbesserten σ -Donorfähigkeit und somit zu einer größeren Ligandenfeldaufspaltung beiträgt. Dabei wird der Überlapp zwischen den Metall-d- und den Ligand- π -Orbitalen vergrößert, was zu einer Destabilisierung der e_g -Orbitale bzw. der MC-Zustände führen soll. Die zentralen Pyridinringe der cpmp- und ddpd-Liganden sollten komplanarer sein, also mehr in einer Ebene liegen als die zentralen Pyridinringe von beispielsweise NHC-, tpy- und cyclometallisierenden Liganden, die orthogonal zueinander stehen. Die Orthogonalität führt zu symmetrieverbotenen Übergängen zwischen den Liganden. Ein Torsionswinkel von ca. 30°^[168][P7] soll Übergänge zwischen den Liganden (LLCT) erlauben und das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich verbessern.^[56]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden der homoleptische Eisenkomplex **Fe-21**, der analoge Rutheniumkomplex **Ru-21** und der heteroleptische Rutheniumkomplex **Ru-22** mittels transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit sind in die Publikationen [P17] und [P7] eingearbeitet. Der heteroleptische Eisenkomplex **Fe-22** konnte nicht untersucht werden, da dieser über längere Zeit in Lösung nicht stabil ist. Das äußert sich in Form

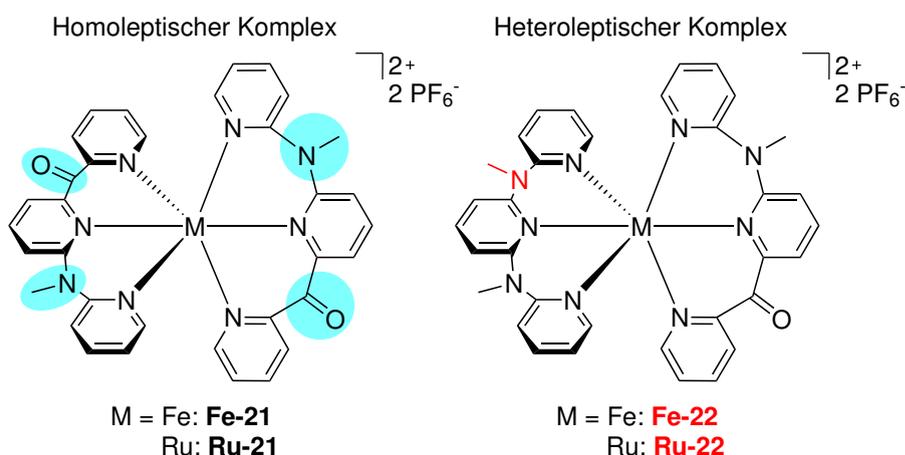


Abb. 4.25: Strukturformeln der Komplexe **Fe-21** und **Fe-22** und ihrer Ruthenium-Analoga **Ru-21** und **Ru-22**.

von spontanem Ligandenaustausch, der zu den homoleptischen Komplexen $[\text{Fe}(\text{cpmp})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ führt.^[56] Die Strukturen aller vier Komplexe sind in Abbildung 4.25 zu finden.

Die auf die $^3\text{MLCT}$ -Bande normalisierten Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Auffällig ist, dass beide Rutheniumkomplexe ihr $^3\text{MLCT}$ -Absorptionsmaximum bei ca. 544 nm haben. Der analoge Eisenkomplex **Fe-21** weist im sichtbaren Bereich ein deutlich breiteres und rotverschobenes Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsmaximum bei 610 nm auf. Bei den nicht normalisierten Absorptionsspektren in den jeweiligen Publikationen wird erkennbar, dass der Extinktionskoeffizient der MLCT-Bande der homoleptischen Komplexe ca. doppelt so groß ist wie bei den heteroleptischen Komplexen.^{[56][P7]} Diese Eigenschaft konnte sowohl bei Ruthenium als auch bei Eisen beobachtet werden und ist auf die zwei Dipyridylketon-Akzeptoreinheiten in den homoleptischen Komplexen (statt nur einer in den heteroleptischen Komplexen) zurückzuführen.^[56]

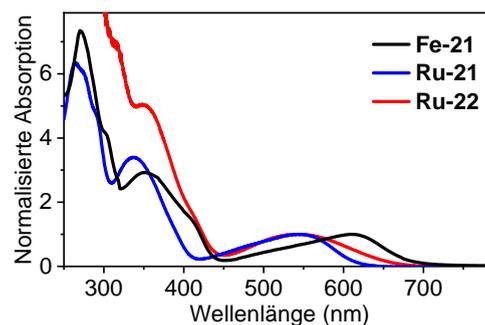


Abb. 4.26: Normalisierte Absorptionsspektren der homoleptischen Komplexe **Fe-21**, **Ru-21** und des heteroleptischen Komplexes **Ru-22**.^{[56][P7][P17]}

4.4.1 Push-Pull-Komplexe basierend auf Eisen

Eine erhöhte Anzahl an elektronendonierenden Methyleinheiten führt bei dem Eisenkomplex **Fe-22** zu einer leichten, bathochromen Verschiebung des Absorptionmaximums von 610 nm zu 616 nm.^[56] Das kann hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, dass durch die donierenden Methyleinheiten die HOMOs (t_{2g}) energetisch stärker angehoben werden als die LUMOs (π^*), was zu einer kleineren HOMO-LUMO-Lücke führt, die bei **Fe-22** um 0.17 eV geringer ist als bei **Fe-21**.^[56] Bei den Rutheniumkomplexen sorgen mehr Methyleinheiten für eine breitere Absorptionsbande (vgl. Abbildung 4.26).

Eine verbesserte Oktaedergeometrie konnte bei beiden Eisenkomplexen **Fe-21** und **Fe-22** erreicht werden. Die N–Fe–N-Bindungswinkel wurden mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse von unseren Kooperationspartner*innen bestimmt und sind mit Werten von 87.6 bis 90.5° für **Fe-21** und 88.2 bis 90.3° für **Fe-22** sehr nah an den optimalen 90°. Die Komplanarität der beiden dreizähligen Liganden äußert sich in Torsionswinkeln von 14° zwischen den zentralen Pyridinringen (vgl. Abbildung 1 in der Publikation von Moll *et al.*^[56]), was Ligand-zu-Ligand-Ladungstransfer (LLCT)-Übergänge ermöglichen soll. Die LLCT-Übergänge befinden sich im Absorptionsspektrum jedoch bei 410 nm und tragen deshalb wahrscheinlich nicht zur Dynamik der energetisch tiefer liegenden MLCT-Zustände bei.^[56]

Der homoleptische Eisenkomplex **Fe-21** wurde für die Aufnahme transienter Absorptionsspektren mit einer Wellenlänge von ca. 620 nm angeregt. Alle transienten Absorptionsspektren zeigen nur negative Absorptionsänderungen mit einem lokalen Minimum bei ca. 611 nm (vgl. Abbildung 4.27 A). Dieses entspricht dem GSB, da in diesem Bereich das Absorptionsspektrum ein Maximum aufweist. Das Signal zerfällt monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von 548 ps, was in Abbildung 4.27 B zu sehen ist und die Wiederbevölkerung des Grundzustands widerspiegelt.^[P17]

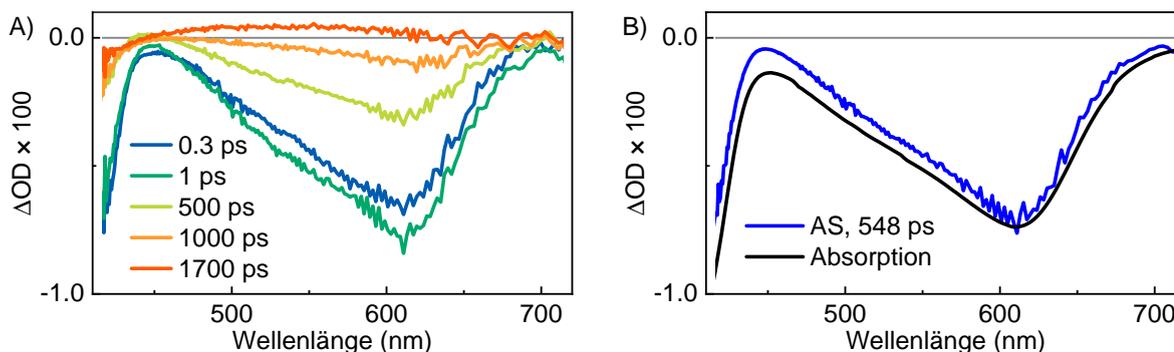


Abb. 4.27: A) Transiente Spektren des Eisenkomplexes **Fe-21** bei einer Anregungswellenlänge von 620 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

Weitere zeitaufgelöste spektroskopische Messungen dieses Komplexes von Moll *et al.* führten zu ganz ähnlichen Zeitkonstanten von 495 ps, 516 ps und 517 ps.^[56] Eine Lebensdauer von 495 ps wurde bei TA-Messungen mit einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{EX}} = 610$ nm und einer Abfrage im infraroten (IR) Spektrum erhalten. TA-Messungen mit einer Anregung im UV/VIS-Spektrum und einer Abfrage im VIS/NIR-Spektrum ergaben Zerfallszeiten von 516 ps bei $\lambda_{\text{EX}} = 350$ nm und 517 ps bei $\lambda_{\text{EX}} = 630$ nm. Dabei wurden zwei weitere Zeitkonstanten von $\tau_1 < 200$ fs und $\tau_2 = 33$ ps bei $\lambda_{\text{EX}} = 350$ nm (bzw. 45 ps bei $\lambda_{\text{EX}} = 630$ nm) erhalten. τ_1 wurde den MLCT-Zuständen und τ_2 der Abkühlung der MC-Zustände und der Reorganisation der Lösungsmittelhülle zugeordnet, da sich das Dipolmoment beim Übergang vom $^3\text{MLCT}$ -Zustand zu den $^3/5\text{MC}$ -Zuständen signifikant ändert. Die Zuordnung von τ_1 zu den $^3\text{MLCT}$ -Zuständen erfolgte durch den Vergleich des Differenzspektrums bei 0.25 ps mit dem simulierten MLCT-Spektrum aus spektroelektrochemischen Messungen.^[56]

Die beiden Lebensdauern τ_1 und τ_2 konnten in den hier durchgeführten TA-Experimenten nicht beobachtet werden. Das könnte daran liegen, dass der Hauptanteil des Spektrums der 200-fs-Zeitkomponente im nahen Infrarotbereich liegt und der kleine Beitrag um 500 nm im Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschwindet. Das Spektrum der 33 bzw. 45 ps-Komponente ist sehr schwach ausgeprägt; das Minimum des AS der langen Zeitkomponente ist schätzungsweise zehnmal so groß. Da in den Experimenten von Moll *et al.*^[56] eine wesentlich höhere Anregungsenergie verwendet wurde, wäre es möglich, dass der Beitrag dieser Zeitkomponente in den hier durchgeführten Experimenten ebenfalls im Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschwindet.^[P17]

Die längste Zeitkonstante, die auch in den hier durchgeführten Messungen beobachtet wurde, wird dem ^5MC -Zustand zugeordnet, da das zugehörige AS vollständig dem GSB entspricht. Der Komplex **Ref-21** hat dieselbe Lebensdauer wie **Fe-21** (s. Abbildung 4.27 B), nämlich $\tau(^5\text{MC}) = 548$ ps.^[52]

Der Push-Pull-Ligand cpmp wurde in dem homoleptischen (**Fe-21**) und heteroleptischen Eisenkomplex (**Fe-22**) eingesetzt, um die Ligandenfeldaufspaltung zu vergrößern, indem mit diesem Liganden eine verbesserte oktaedrische Geometrie erreicht wurde, was zu einer Destabilisierung der $^3/5\text{MC}$ -Zustände führt. Des Weiteren sollen die energetisch niedrigen π^* -Orbitale an den Dipyridylketoneinheiten den $^3\text{MLCT}$ -Zustand stabilisieren. Die Kombination aus Elektrendonor- und Akzeptoreinheiten in dem cpmp-Liganden führt zusätzlich zur Erhöhung des $^1\text{LLCT}$ - und $^1\text{Intraligand-Ladungstransfer (ILCT)}$ -Zustands, um den Absorptionsquerschnitt

zu vergrößern. Da diese Zustände jedoch bei vergleichsweise hohen Energien (**Fe-21**: 350 nm, **Fe-22**: 400 nm) zu finden sind, ist ihre Beteiligung an der Dynamik der angeregten Zustände unwahrscheinlich. Die geringe Energie des ¹MLCT-Zustands (**Fe-21**: 610 nm, **Fe-22**: 616 nm) führt zu einem breiten Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich, was eine gute Voraussetzung für die Anwendung als Photosensibilisator ist.

Die globale Analyse der TA-Spektren des Komplexes **Fe-21** zeigt eine monoexponentielle Dynamik und es wurde nur eine Zerfallskonstante von 548 ps angepasst, zugeordnet zur Lebensdauer des ⁵MC-Zustands.[P17] Durch TA-Messungen in der Arbeitsgruppe von Patrick Nürnberger mit Anregung und Abfrage in anderen spektralen Bereichen konnten die Lebensdauern des ³MLCT- und ³MC-Zustands (bzw. die Kühlung und Lösungsmittelumverteilung innerhalb der MC-Zustände) analysiert werden, führten jedoch zu geringen Lebensdauern von 0.2 ps und 33 ps.^[56] Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen durch Kooperationspartner*innen zu dem Grundzustand und den angeregten Zuständen entlang einer einzigen symmetrischen Fe-N-Streckschwingung dienten zur Beschreibung der Koordinationssphäre im ⁵MC-Zustand. Diese Ausdehnung ist für die Relaxation in den ⁵MC-Zustand von zentraler Bedeutung, denn damit geht eine Stabilisierung der ^{3/5}MC-Zustände einher. Um dieses Problem zu umgehen, müssten Komplexe mit einer viel starreren Ligandenumgebung untersucht werden.^[56]

4.4.2 Push-Pull-Komplexe basierend auf Ruthenium

Zum direkten Vergleich wurden im Rahmen dieser Arbeit spektroskopische Untersuchungen an den analogen Ru-Komplexen **Ru-21** und **Ru-22** durchgeführt. Zunächst ist zu den beiden Rutheniumkomplexen anzumerken, dass sie wie die beiden analogen Eisenkomplexe ebenfalls eine verbesserte Oktaedergeometrie mit N–Ru–N-Bindungswinkeln von 87.73 bis 90.23° für **Ru-21** und 87.69 bis 90.26° für **Ru-22** besitzen.[P7]

Transiente Absorptionsspektren wurden bei beiden Rutheniumkomplexen in ACN bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm aufgenommen, um die anfängliche Dynamik nach der Anregung zu charakterisieren. Die TA-Spektren von **Ru-21** sind in Abbildung 4.28 A dargestellt und zeigen eine negative Bande mit einem Minimum bei ca. 535 nm, die auf den GSB zurückzuführen ist und mit dem negativen, skalierten Absorptionsspektrum bis auf eine leichte, hypsochrome Verschiebung übereinstimmt. Bei 400 nm und über 600 nm ist jeweils eine ESA zu erkennen.

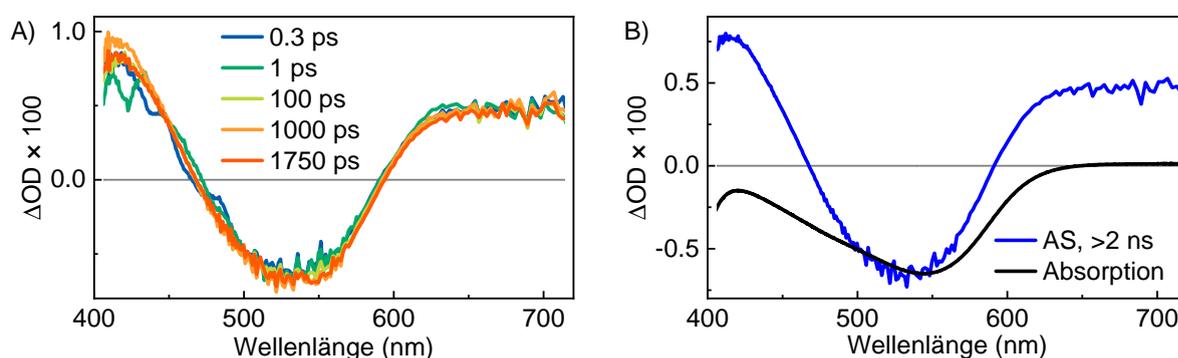


Abb. 4.28: A) Transiente Spektren des homoleptischen Rutheniumkomplexes **Ru-21** bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

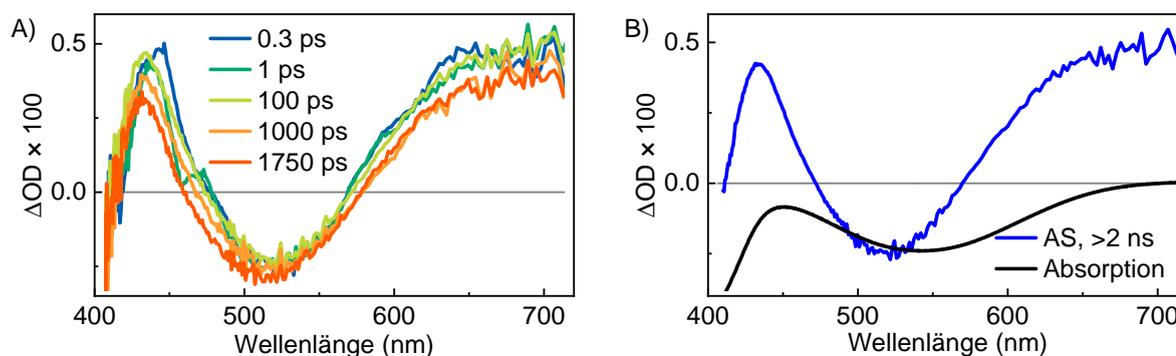


Abb. 4.29: A) Transiente Spektren des heteroleptischen Rutheniumkomplexes **Ru-22** bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

In den TA-Spektren von **Ru-21** ist sowohl das Ausbleichen des Grundzustands, als auch die LMCT-Bande des angeregten Zustands zu erkennen. Die transienten Absorptionsspektren konnten mit einer einzigen Komponente angepasst werden, deren Lebensdauer viel länger als der von den Anrege-Abfrage-Messungen abgedeckte Zeitbereich von 2 ns ist. Das dazugehörige AS ist in Abbildung 4.28 B dargestellt. Dessen Verlauf stimmt mit dem des abgeschätzten Differenzspektrums aus elektrochemischen Oxidations- und Reduktionsmessungen überein, das in der Veröffentlichung dieser Daten in Abbildung 5 b zu finden ist.[P7] Die geringe Blauverschiebung ist wahrscheinlich auf den leichten Überlapp der MLCT- und LMCT-Bande aus den Absorptionmessungen während der elektrochemischen Oxidation zurückzuführen (vgl. Moll *et al.* Abbildung S45 a).[P7] Aufgrund der Ähnlichkeit zu diesem Differenzspektrum wird die Zeitkonstante dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand zugeordnet (vgl. Unterabschnitt 4.2.1).[136][P7] Das ISC zwischen dem $^1\text{MLCT}$ - zum $^3\text{MLCT}$ -Zustand erfolgt bei Rutheniumkomplexen ebenso wie bei Eisenkomplexen schneller als die Zeitauflösung von ca. 100 fs (s. Abschnitt 2.3). Der bevölkerte $^3\text{MLCT}$ -Zustand hat eine Lebensdauer von >2 ns. Eine Lebensdauer im Nanosekundenbereich ist auch in den Strekkameramessungen zu finden (s. Abbildung 4.30).

Die transienten Absorptionsspektren des heteroleptischen Komplexes **Ru-22** sind in Abbildung 4.29 A zu sehen. Der Verlauf der Spektren ist analog zu denen von **Ru-21**, jedoch ist hier die hypsochrome Verschiebung im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum ausgeprägter als beim homoleptischen Komplex. Bei Moll *et al.* ist in Abbildung 3 a ein deutlicherer Überlapp der MLCT- und der LMCT-Bande in den Absorptionmessungen während der elektrochemischen Oxidation zu erkennen. Das Maximum der LMCT-Bande des oxidierten Komplexes ist mit 882 nm auch viel näher an der MLCT-Bande als das von **Ru-21** mit einem Maximum bei 1039 nm. Die lange monoexponentielle Zeitkomponente wird auch hier der Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands zugeordnet.[P7]

Strekkameramessungen an den beiden Rutheniumkomplexen zeigen bei beiden eine ausgeprägte Lumineszenz im Messbereich von 5 bzw. 2 μs bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm. Die Daten für **Ru-21** sind in Abbildung 4.30 A dargestellt. Das Lumineszenzspektrum von **Ru-21** erstreckt sich über einen Spektralbereich von 600 bis 900 nm ein Lumineszenzspektrum. Nach Integration dieses Wellenlängenbereichs ergibt sich auf der Zeitachse ein monoexponentieller Zerfall mit einer Lebensdauer von 434 ns (vgl. Abbildung 4.30 B). In Abbildung 4.30 C ist das Lumineszenzspektrum von **Ru-22** abgebildet. Über den Spektralbereich von 620 bis 930 nm integriert ergibt sich ein biexponentieller Zerfall mit Zerfallszeiten von

56 ns und 468 ns (vgl. Abbildung 4.30 D).

Um herauszufinden, ob die zweite Zerfallszeit von **Ru-22** eventuell von dem homoleptischen Komplex kommt, wurden die zeitlich integrierten Lumineszenzspektren der beiden Rutheniumkomplexe miteinander verglichen. In Abbildung 4.31 A sind zunächst die zeitlich integrierten Spektren der beiden Komplexe zu sehen. Dabei wird nur erkennbar, dass **Ru-22** stärker und weiter im Roten luminesziert als **Ru-21**, was aus den Absorptionsspektren schon abgeleitet werden konnte. Zum Vergleich der Spektren der beiden Zerfallskomponenten von **Ru-22** wurde für die erste Komponente zeitlich von 0.2 bis 0.43 μs integriert (um das Anregungsstreulicht zu umgehen). Für die zweite Zerfallszeit wurde zeitlich von 0.43 bis 1.8 μs integriert. Das Maximum der ersten Komponente befindet sich ca. bei 790 nm und das der zweiten bei ca. 730 nm. Zum Vergleich sind die zeitlich integrierten Spektren der zweiten Komponente von **Ru-22** und **Ru-21** in Abbildung 4.31 C dargestellt. Mit Faktor 15 skaliert ist das Spektrum der zweiten Komponente von **Ru-22** deckungsgleich mit dem von **Ru-21**, sodass der Anteil der Lumineszenz tatsächlich vom homoleptischen Komplex kommt. Wie groß dieser Anteil ist, wurde anhand von Amplitudenspektren (vgl. Abbildung 4.31 D) ermittelt. Dabei konnte dem homoleptischen Komplex ein Anteil von 3.4 % an der gesamten Lumineszenz zugeordnet werden. Das bedeutet nicht, dass der Komplex zu 3.4 % zerfällt, sondern dass die Streakkamera sehr sensitiv auf kleinste, lumineszierende Spuren reagiert. Der homoleptische Komplex **Ru-21** hat eine Quantenausbeute von 1.3 %, während die Quantenausbeute beim heteroleptischen Komplex **Ru-22** mit 0.037 % sehr viel geringer ist.[P7] Diese 35-mal so große Quantenausbeute deutet darauf hin, dass wirklich nur Spuren des homoleptischen Komplexes in der Lösung vorliegen.

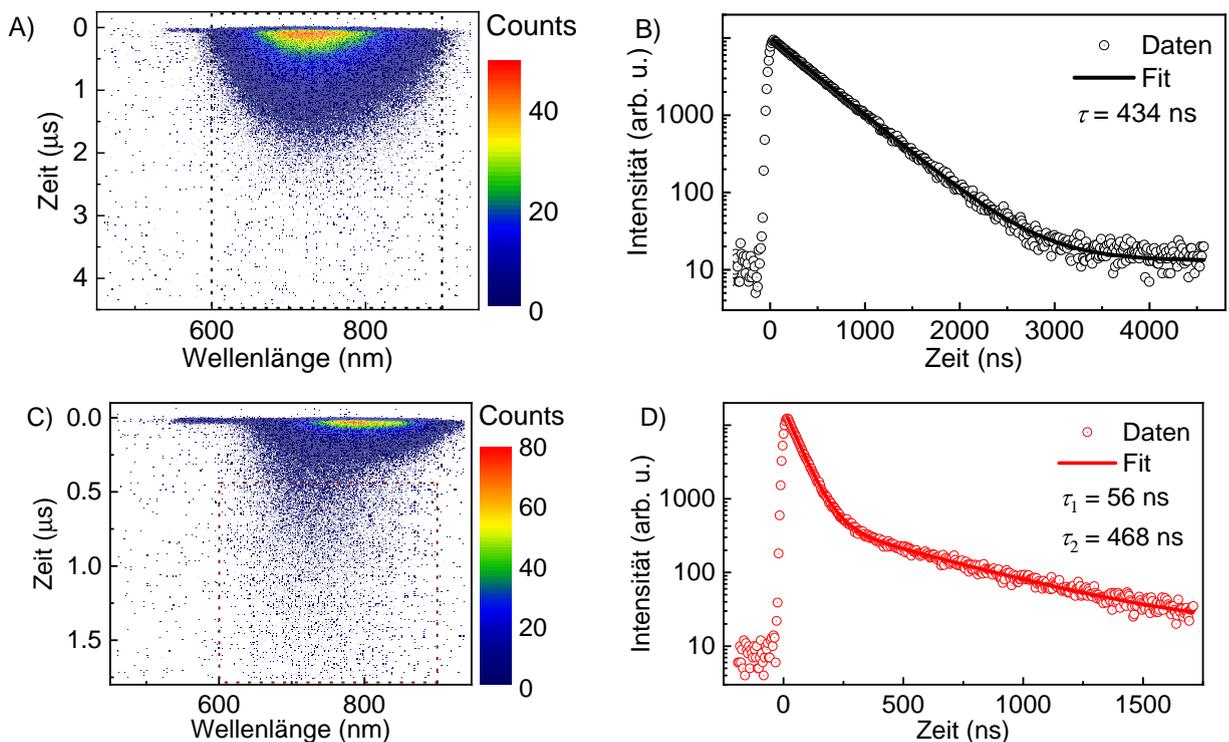


Abb. 4.30: A) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Ru-21** in ACN im Messbereich von 5 μs ; B) von 600 bis 900 nm integrierte Lumineszenz von **Ru-21** in Abhängigkeit von der Zeit. C) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Ru-22** in ACN im Messbereich von 2 μs ; D) von 620 bis 930 nm integrierte Lumineszenz von **Ru-22** in Abhängigkeit von der Zeit. Die markierten Bereiche in A und C werden in Abbildung 4.31 C wieder aufgegriffen.

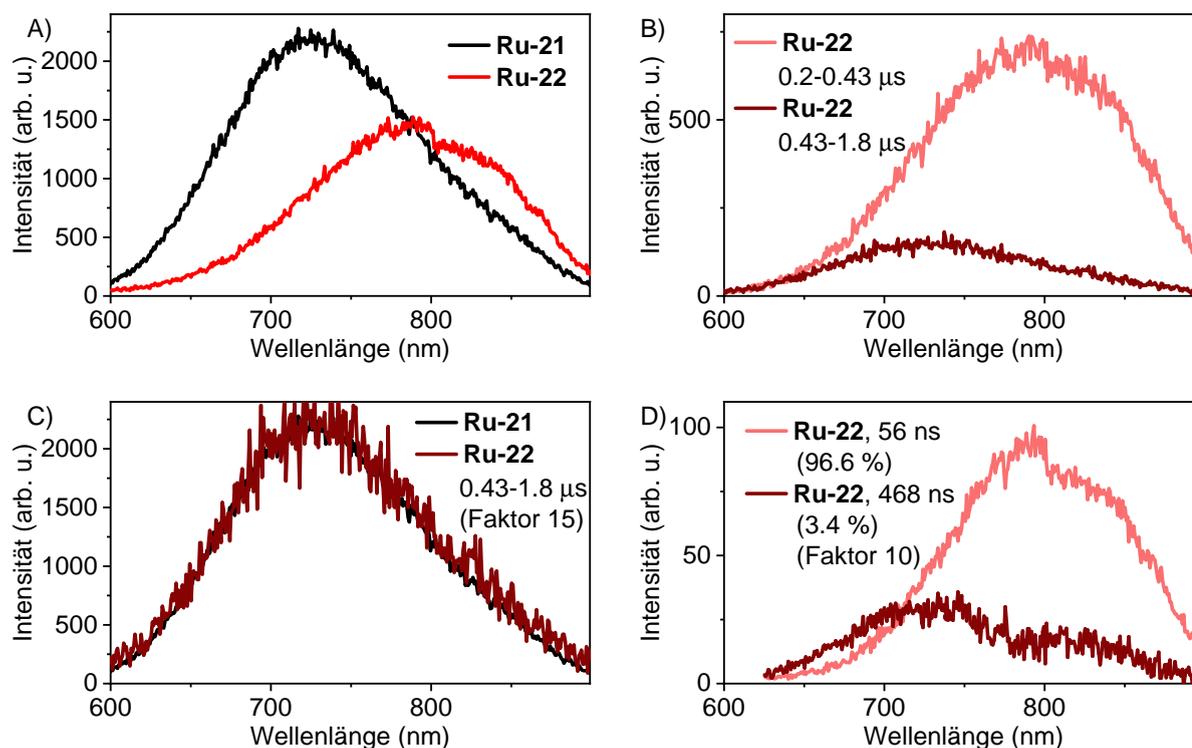


Abb. 4.31: A) Zeitlich integrierte Lumineszenzspektren von **Ru-21** und **Ru-22**. B) Zeitlich über die Bereiche 0.2 bis 0.43 μs und 0.2 bis 1.8 μs integrierte Lumineszenzspektren von **Ru-22** von 0.2 bis 0.43 μs und von 0.2 bis 1.8 μs , da in diesen Bereichen die spektralen Anteile von τ_1 und τ_2 zu finden sind. C) Vergleich der zeitlich integrierten Lumineszenzspektren von **Ru-21** mit dem von **Ru-22** im Bereich von 0.43 bis 1.8 μs , welches zum besseren Vergleich mit einem Faktor 15 hochskaliert wurde (vgl. Abbildung 4.30). D) Amplitudenspektren zur Analyse der Beiträge von τ_1 und τ_2 zur gesamten Lumineszenz von **Ru-22**, wobei das AS von τ_2 mit einem Faktor 10 hochskaliert wurde.

Ursprung des homoleptischen Komplexes könnten kleinste Verunreinigungen aus der Synthese sein, die geringer als das Detektionslimit der Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie sind [P7] oder in Lösung kommt es wie bei den analogen Eisenkomplexen zu einem spontanen Ligandenaustausch, bei dem sich beide dazugehörigen, homoleptischen Komplexe bilden. [56] Interessant wäre deshalb ein Vergleich der beiden Rutheniumkomplexe mit dem Komplex $[\text{Ru}(\text{ddpd})_2]^{2+}$. Photophysikalische Untersuchungen dieses Komplexes, bei dem es sich um ein Gemisch aus *fac/mer*-Stereoisomeren handelt, zeigen jedoch ein Absorptionsspektrum im blauen Spektralbereich mit $\lambda_{\text{Abs}} = 393 \text{ nm}$ und eine schwache Emission bei $\lambda_{\text{Em}} = 468 \text{ nm}$. [169] Da der Komplex **Ru-22** bei 540 nm angeregt wurde, ist eine Beteiligung von $[\text{Ru}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ an der Lumineszenz unwahrscheinlich.

Mit denselben Liganden wie bei **Fe-21** und **Fe-22** wird auch hier bei den analogen Rutheniumkomplexen wie in Unterabschnitt 4.4.1 die Ligandenfeldaufspaltung vergrößert. Durch die Komplanarität der Liganden werden symmetrieerlaubte Übergänge möglich. Diese befinden sich jedoch ebenso wie bei den analogen Eisenkomplexen bei zu hohen Energien, weshalb die ILCT- und LLCT-Zustände nicht an der Dynamik der angeregten Zustände beteiligt sind. Der jeweilige $^3\text{MLCT}$ -Zustand der beiden Komplexe emittiert. Dabei ist die Emission bei **Ru-21** wesentlich höher als bei **Ru-22**. Das wird dem Energielückengesetz und der höheren Flexibi-

lität des ddpd-Liganden zugeschrieben, was den nichtstrahlenden Zerfall in den Grundzustand erleichtert. Beide Komplexe sind in photoinduzierten Elektronentransferreaktionen aktiv, bei denen grünes Licht zur Anregung und *p*-Toluidin als Redoxmediator eingesetzt wurden. Diese Reaktionen wurden von unseren Kooperationspartner*innen durchgeführt. Aufgrund der photo-physikalischen Eigenschaften wäre **Ru-21** besser als PS geeignet als **Ru-22**. [P7]

4.5 Übersicht der Lebensdauern der angeregten Zustände basierend auf dem Ligandendesign

In diesem Kapitel wurden die Lebensdauern und Zerfallsmechanismen der angeregten Zustände einer Reihe von oktaedrischen Eisenkomplexen mit unterschiedlichem Ligandendesign untersucht. Als Vergleich zu Fe(II)-Komplexen wurden einige Ru(II)-Komplexe mit gleichem Ligandendesign untersucht. Die Lebensdauern der ³MLCT- und ⁵MC-Zustände von allen in dieser Arbeit untersuchten Fe(II)- bzw. Ru(II)-Komplexen sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Insgesamt wurden vier verschiedene Ansätze des Ligandendesigns mit zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden untersucht: Cyclometallisierende Liganden, NHC-Liganden, Push-Pull-Komplexe und ein Komplex mit einem Fe(III)-Zentrum. Verglichen mit dem Referenzkomplex [Fe(tpy)₂]²⁺ (**Ref-1**) mit einer Lebensdauer des ³MLCT-Zustands von 145 fs konnte mit einer einfachen Cyclometallierung bei Komplex **Fe-1** eine Verlängerung dieser Lebensdauer um einen Faktor von 5.5 erzielt werden. Mit Einführung von vier NHC-Gruppen anstelle von Pyridinringen erhöht sich ebenfalls die Lebensdauer des ³MLCT-Zustands.^[57] Durch verschiedene Modifikationen an dem zentralen Pyridinring in Form von organischen Chromophoren, Elektronendonoren und den Austausch von Pyridin durch Pyrazin wird die Lebensdauer des ³MLCT-Zustands unterschiedlich beeinflusst. Den größten Effekt erzielt dabei das Pyrazin in Kombination mit Benzimidazoleinheiten als NHC-Gruppen (**Fe-19**), wodurch sich die Lebensdauer des ³MLCT-Zustands um einen Faktor von ca. vier auf 35 ps erhöht. Bei den Polypyridylkomplexen, substituiert mit organischen Chromophoren oder als Push-Pull-Komplex konnte keine Lebensdauer dem ³MLCT-Zustand zugeordnet werden. Bei diesen wurde ein monoexponentieller Zerfall beobachtet und dem langlebigen ⁵MC-Zustand zugeordnet. Die vier analogen Rutheniumkomplexe zeigen alle lange Lebensdauern der ³MLCT-Zustände im Nanosekundenbereich, von denen zwei emittieren und deren photokatalytische Aktivität in photoinduzierten Elektronentransferreaktionen von Kooperationspartner*innen erfolgreich getestet wurde. [P7]

Des Weiteren wurde ein Fe(III)-Komplex untersucht, der die Ligandendesignstrategien der Cyclometallierung und der NHC-Gruppen vereint. Dieser zeigt eine duale Emission, die dem ²LMCT-Zustand mit einer Lebensdauer von 240 ps und dem ²MLCT-Zustand mit einer Lebensdauer von 4.4 ns zugeordnet wurden. Der tatsächliche Ursprung letzterer Emissionsbande wird momentan weiter erforscht.

Tab. 4.6: In dieser Arbeit untersuchte Lebensdauern der angeregten Zustände in Fe(II)-Komplexen und deren Rutheniumanaloga.[P2][P7][P8][P11][P14][P16][P17]

Ligandendesign	Details	Komplex	λ_{Ex} (nm)	$\tau_{(^3\text{MLCT})}$ (ps)	$\tau_{(^5\text{MC})}$ (ps)	
Cyclometallierung	-	Fe-1	615	0.8	-	
NHC-Liganden	Chromophore als funktionelle Gruppen	Fe-2	490	14	-	
		Fe-3	490	13	-	
		Fe-4	480	14	-	
		Fe-5	480	14	-	
		Fe-6	490	22	-	
		Fe-7	490	20	-	
		Fe-8	490	21	-	
		Fe-9	490	20	-	
		Elektronendonoren	Fe-12	400	10	-
	Fe-13		450	10	-	
	Fe-14		400	12	-	
	Fe-15		450	11	-	
	Fe-16		450	10	-	
	Fe-17		450	11	-	
	Ru-12 Ru-14		400 400	559 493	- -	
	Pyrazin	Fe-18	480	21	-	
		Fe-19	480	35	-	
	Polypyridyl-liganden	Chromophore	Fe-10	570	-	>2000
			Fe-11	570	-	>2000
Push-Pull		Fe-21	620	-	548	
		Ru-21	540	>2000	-	
		Ru-22	540	>2000	-	

5 Charakterisierung der Dynamik in Zink-Gold-Porphyrindyaden

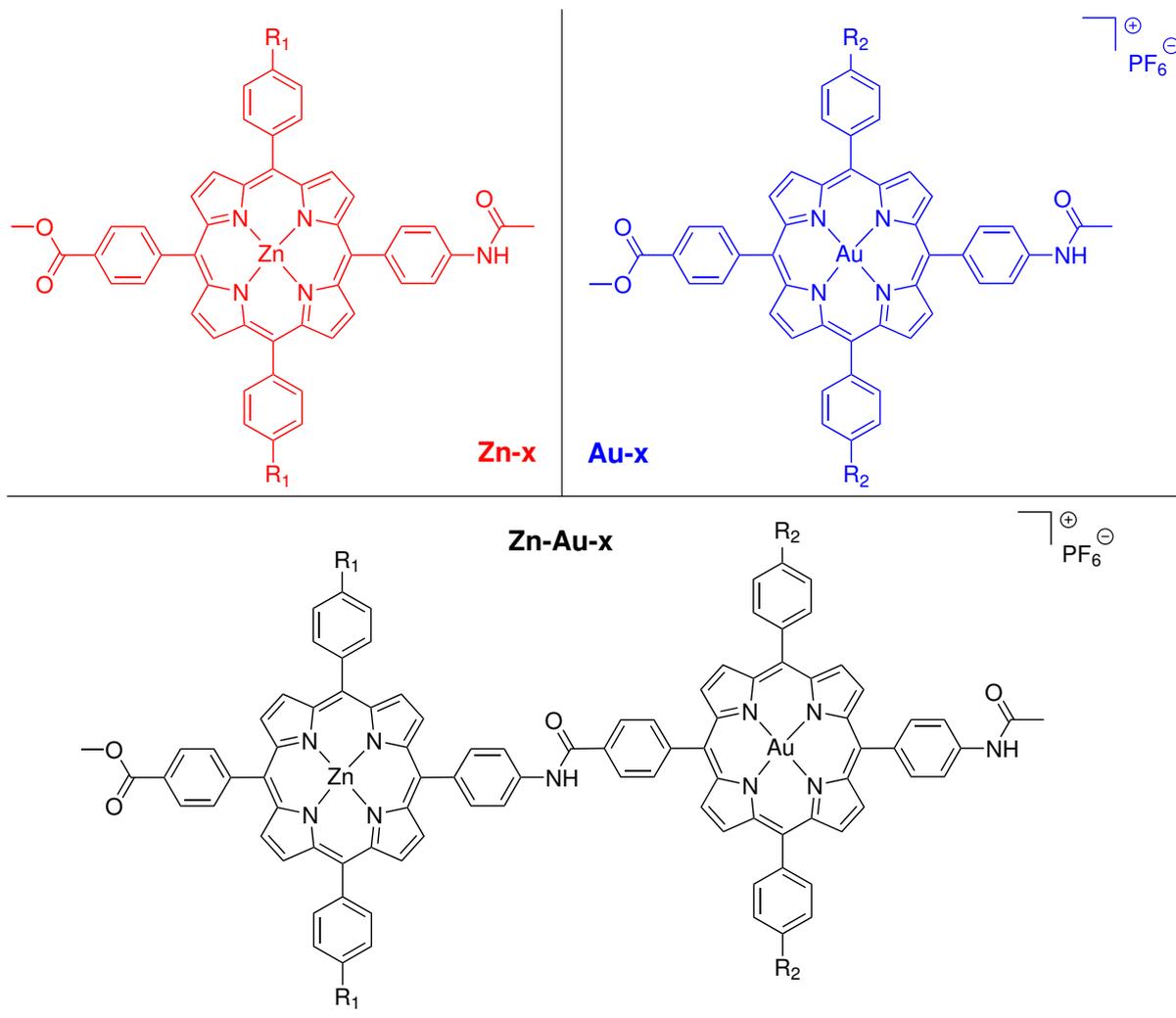
In diesem Kapitel geht es um die Verknüpfung eines PS mit einem Katalysator in einem Molekül, das eine Dyade darstellt. Die Thematik ist ebenso wie die Studien zu den Eisenkomplexen im Bereich der Umwandlung von solarer zu chemischer Energie anzusiedeln, in Anlehnung an die natürliche Photosynthese. Die Dyaden bestehen aus einer Zink(Zn)-Tetraarylporphyrineinheit und einer Gold(Au)-Tetraarylporphyrineinheit. Porphyrine werden in künstlichen photosynthetischen Systemen aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Chlorophyllen eingesetzt.^[170] Innerhalb dieser Moleküle fungiert die Zn-Porphyrineinheit als Chromophor, also als PS, und die Au-Porphyrineinheit als Elektronenakzeptor.^[171,172][P3] Mit dem niedrigsten elektrochemischen Potenzial aller Metalle kann Gold leicht reduziert werden, weshalb Gold(III)-Porphyrine häufig in Porphyrindyaden und -triaden eingesetzt werden.^[170,173,174]

Nach Anregung des Moleküls mit Licht entsteht ein ladungsverschobener Zustand (charge shifted, CSh), welcher möglichst schnell nach der Anregung auftreten und möglichst langlebig sein sollte. Dazu wurden drei Zn-Au-Porphyrindyaden in der Arbeitsgruppe von Katja Heinze entwickelt und synthetisiert. In Abbildung 5.1 sind die Strukturformeln dieser Zink-Gold-Porphyrindyaden und der Zinkporphyrin- und Goldporphyrinmonomere dargestellt. Zwischen dem Chromophor und der Elektronenakzeptoreinheit soll die π -konjugierte Carbonsäureamidbrücke den Elektronentransfer in Richtung der Au-Einheit erleichtern. Vorteilhaft an dieser Art der Verbrückung ist, dass die beiden Porphyrineinheiten eher starr sind und eine definierte Richtung der Elektronenübertragung (vom N-Terminus (Amino-Terminus) zum C-Terminus (Carboxy-Terminus)) vorgeben und eine einfache Modifikation an den Termini mit Elektronendonatoren und -akzeptoren möglich ist.^[175] Um diesen Effekt des erleichterten Elektronentransfers zu verstärken, sind die elektronendonierenden bzw. -ziehenden *meso*-Arylgruppen 4-*On*Bu-C₆H₄ und 4-CF₃-C₆H₄ eingefügt.[P3]

In solchen Dyaden erfolgt die Ladungsverschiebung schneller als die Ladungsrekombination. Das wird dadurch möglich, dass sich die große treibende Kraft der Rekombinationsreaktion in der Marcus-invertierten Region befindet.^[176–178] In diesem Bereich ist die treibende Kraft für den Elektronentransfer ($-\Delta G^\circ_{ET}$) größer als die Reorganisationsenergie λ , also $-\Delta G^\circ_{ET} > \lambda$ und die Ladungsrekombinationsrate nimmt ab, wenn $-\Delta G^\circ_{ET}$ zunimmt.^[179]

Der gewünschte Effekt einer langsameren Rekombination und somit eines verzögerten Rückelektronentransfers (BET) wird durch die Lokalisierung des Elektrons am Goldzentrum erzielt, während sich das Loch auf dem Zinkporphyrin befindet.[P3]

Aus den stationären Absorptions- und Fluoreszenzmessungen (s. Abbildung 5.3 und Abbildung A.39 im Anhang) geht hervor, dass die Zn-Porphyrinmonomere und die Zn-Au-Porphyrindyaden emittieren. Deshalb konnten Experimente mit Hilfe einer Streackamera (s. Abschnitt 3.4) durchgeführt werden, um zeitaufgelöste Emissionsspektren zu generieren und die Lebensdauer des strahlenden Zustands zu ermitteln. Die Dynamik innerhalb der Zink-Gold-Porphyrindyaden, insbesondere der nichtstrahlenden Zustände, wurde mittels transientser Absorptionsspektroskopie (s. Abschnitt 3.2) charakterisiert. Mit dieser Methode können somit die Lebensdauer des ladungsverschobenen Zustands und die Rekombinationsrate ermittelt werden. Um die beobachteten Spektren und Zeitkomponenten besser zuordnen zu können, wurden auch die dazugehörigen Monomere untersucht. Die Ergebnisse aus dieser Dissertation sind in die Publikation [P3] eingeflossen.



	R ₁	R ₂
Zn-1	H	
Au-1		H
Zn-Au-1	H	H
Zn-2		
Au-2		CF ₃
Zn-Au-2		CF ₃
Zn-3	CF ₃	
Au-3		
Zn-Au-3	CF ₃	

Abb. 5.1: Strukturformeln der Zink-Porphyrine (**Zn-1** bis **Zn-3**), der Gold-Porphyrine (**Au-1** bis **Au-3**) und der Zink-Gold-Porphyrin-Dyaden (**Zn-Au-1** bis **Zn-Au-3**). Das x steht für die Nummer des Moleküls und ist abhängig von den Resten R.

Zunächst erfolgt an dieser Stelle zum Verständnis des Kapitels eine kleine Einführung in das Energieniveauschema eines Metalloporphyrins, beispielhaft von (5,10,15,20-tetraundecylporphyrinato)-Kupfer(II) (CuTUP). Dieses ist in Abbildung 5.2 dargestellt.^[180]

Es gibt bei Metalloporphyrinen im Allgemeinen mehrere Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich:^[180]

- Q-Banden: entsprechen der Anregung vom Grundzustand 2S_0 in den ersten angeregten Zustand 2S_1 .
- Soret-Bande (auch B-Bande genannt): meist mit der stärksten Absorption, entspricht der Anregung vom Grundzustand 2S_0 in den zweiten angeregten Zustand 2S_2 .

Beide Übergänge beinhalten eine π - π^* -Anregung des Makrozyklus.^[181] Aufgrund des ungepaarten $d_{x^2-y^2}$ -Elektronspins von Cu(II) hat der Grundzustand eine Dublett-Multiplizität (2S_0). Die angeregten Singulett-Zustände werden als „Singulett-Dubletts“ bezeichnet, da das π -System des Porphyrin-Rings eine Singulett-Konfiguration und der Porphyrin-Ring zusammen mit dem Metallzentrum eine Dublett-Konfiguration aufweist. Durch die Wechselwirkung des $d_{x^2-y^2}$ -Elektrons vom Cu(II) mit dem π -System des Makrozyklus wird der T_1 -Zustand in einen „Triplet-Dublett-“ (2T_1) und einen „Triplet-Quartett“ (4T_1) -Zustand aufgespalten.^[180,182]

In einem Monomer erfolgt nach der Anregung in den 2S_2 -Zustand die Relaxation in den Grundzustand wie folgt: Ha-Thi *et al.*^[181] haben für 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin Kupfer(II) (CuTTP) gezeigt, dass der anfangs angeregte 2S_2 -Zustand schnell über einen Porphyrin-zu-Metall-CT-Zustand in den niedrigsten 2T_1 -Zustand und dann in den niedrigsten 4T_1 -Zustand zerfällt. Wegen des thermischen Gleichgewichts zwischen den beiden Triplet-Zuständen ($^2T_1 \leftrightarrow ^4T_1$) wird der emittierende 2T_1 -Zustand aus dem 4T_1 -Zustand wieder bevölkert. Innerhalb von einigen zehn Nanosekunden relaxiert die Population aus dem Triplet-

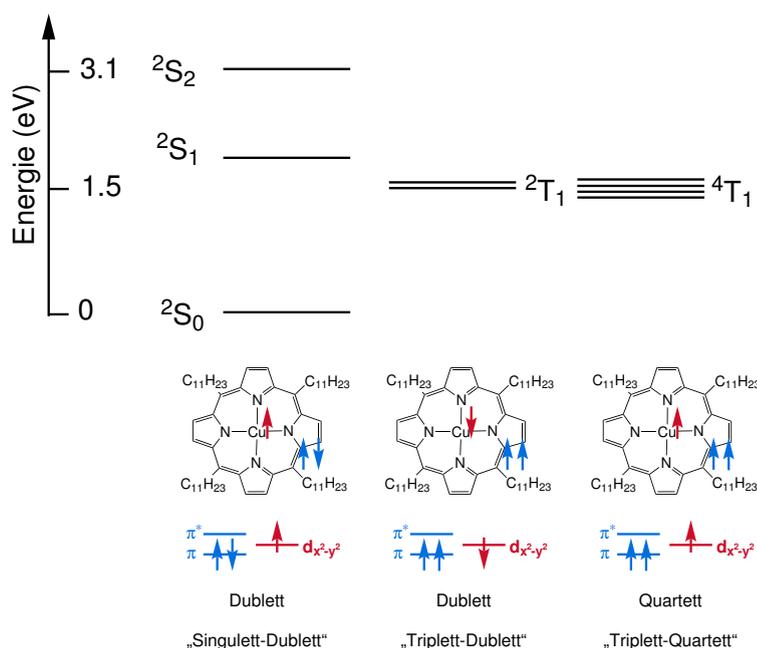


Abb. 5.2: Oben: Energieniveaudiagramm von CuTUP mit angegebenen Elektronenkonfigurationen. Unten: Schema der Spin-Konfiguration. Die Abbildung entspricht Abbildung 1 der Publikation von Hartmann *et al.*^[180]

Mischzustand monoexponentiell zurück in den Grundzustand.^[183,184] Bei einer Anregung in den 2S_1 -Zustand erfolgt der Übergang in den 2T_1 -Zustand innerhalb von 8 ps.^[183]

Diese Dublett-Multiplizität tritt bei Zn(II) und Au(III) nicht auf, da in Zn^{2+} eine d^{10} -Elektronenkonfiguration und in Au^{3+} eine d^8 -Elektronenkonfiguration mit einem leeren $d_{x^2-y^2}$ -Orbital vorliegt.^[P3] Aufgrund der gepaarten Elektronenspins der beiden Metallionen ist der jeweilige Grundzustand ein reiner Singulettzustand und die angeregten Zustände können Singulett- oder Triplettcharakter haben.

5.1 Charakterisierung der Dyaden mit stationären Absorptions- und Emissionsmessungen

Die normalisierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Monomere **Zn-1** und **Au-1** und der Dyade **Zn-Au-1** sind in Abbildung 5.3 dargestellt.^[P3] Die lokalen Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sind jeweils in der Grafik beschriftet. **Zn-1** zeigt ein Absorptionsmaximum der Soret-Bande bei 425 nm. Die Q-Bande hat zwei lokale Maxima bei 557 und 598 nm. Die Fluoreszenzmaxima befinden sich bei 610 und 658 nm. Die Soret-Bande des Goldmonomers **Au-1** befindet sich bei 411 nm und die Q-Bande bei 525 nm. Bei Raumtemperatur (293 K) zeigen die Goldmonomere aufgrund des internen Schweratomeffekts (engl. internal heavy-atom effect) keine Fluoreszenz.^[171,185] Bei diesem Effekt wird Fluoreszenz durch ein schweres Atom, das Teil des Chromophors ist, gelöscht (gequencht). In der Dyade überlagern sich die Soret-Banden der Monomere. Da der Extinktionskoeffizient des Zn-Monomers ca. doppelt so groß ist wie der des Au-Monomers (vgl. [P3]), ist das Maximum dieser Bande bei 426 nm zu sehen und die Soret-Bande des Au-Monomers zeigt sich im Absorptionsspektrum in Form einer Schulter. Von den Q-Banden der Monomere sind alle drei Maxima zu erkennen. Das Fluoreszenzspektrum entspricht dem des Zn-Monomers. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren aller anderen Monomere und Dyaden finden sich in Abbildung A.39 im Anhang.

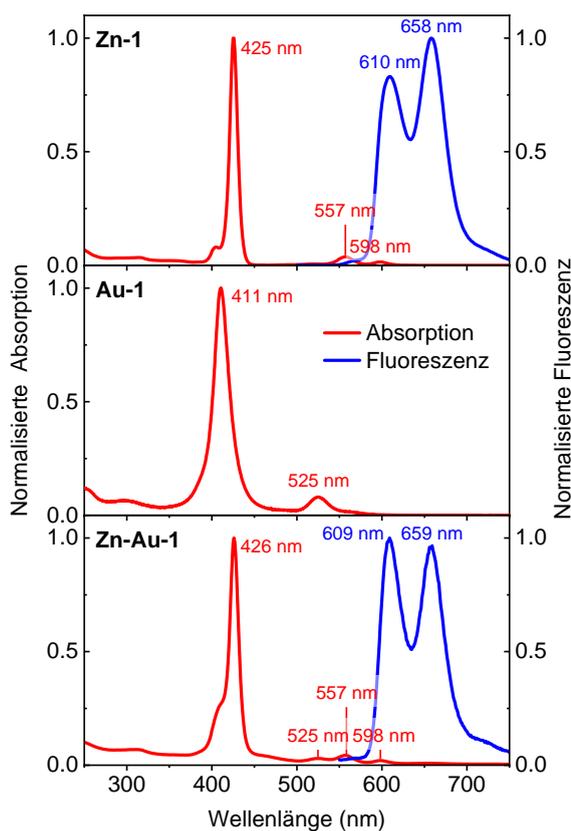


Abb. 5.3: Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **Zn-1** (oben), **Au-1** (Mitte) und **Zn-Au-1** (unten).^[P3]

5.2 Zeitaufgelöste Emissionsmessungen an den Zinkporphyrinmonomeren und Dyaden

Sowohl die Zinkporphyrinmonomere als auch die Dyaden zeigen eine Emission bei stationären Fluoreszenzmessungen. Deshalb konnten neben TA-Messungen auch zeitaufgelöste Emissionsmessungen mit Hilfe einer Streackamera durchgeführt werden (s. Abbildung 5.4). Die Monomere und Dyaden wurden für diese Experimente optisch bei einer Wellenlänge von 410 nm optisch angeregt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Alle Emissionen zerfallen monoexponentiell mit Lebensdauern von ca. 1.6 ns. Dabei ähneln die Lebensdauern der Dyaden denen der Monomere.[P3]

Tab. 5.1: Mit einer Streackamera gemessene Emissionslebensdauern (τ_{Em}) der untersuchten Zn-Porphyrinmonomere und Zn-Au-Porphyrindyaden bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm.[P3]

Verbindung	τ_{Em} (ns)
Zn-1	1.7
Zn-2	1.5
Zn-3	1.8
Zn-Au-1	1.6
Zn-Au-2	1.3
Zn-Au-3	1.7

Die zeit- und wellenlängenaufgelösten Emissionen des Zn-Porphyrinmonomers **Zn-1** und der Zn-Au-Porphyrindyade **Zn-Au-1** sind in Abbildung 5.4 A und C dargestellt. Beide Verbindungen emittieren in demselben spektralen Bereich, was in den skalierten, zeitlich integrierten Lumineszenzspektren in Abbildung 5.4 F deutlich wird. Das entspricht den Erwartungen aus den statischen Fluoreszenzmessungen (s. Abbildung 5.3). Ohne einen Skalierungsfaktor in E wird erkennbar, dass die Emission der Dyade (C) wesentlich schwächer ist als die des Monomers (A). Das zeigt, dass nur die Zinkporphyrine emittieren. Geringe Quantenausbeuten für alle Dyaden mit einer Quenchrage von >97 % sind auch bei Preiß *et al.* für stationäre Emissionsmessungen zu finden.[P3] Der fluoreszierende S_1 -Zustand des Zinkporphyrins wird durch einen photoinduzierten Elektronentransfer zum Gold(III)-Porphyrin in einen ladungsverschobenen Zustand entvölkert, was auch in vergleichbaren Dyaden beobachtet wurde.^[172,186–188] Die sehr schwache Fluoreszenz deutet darauf hin, dass nur ein kleiner Anteil der Population bei **Zn-Au-1** im S_1 -Zustand des Zinkporphyrins verbleibt, während der größte Anteil ultraschnell, also unterhalb der Zeitauflösung der Streackamera, in den nicht emittierenden ladungsverschobenen Zustand zerfällt.[P3] Der emittierende Anteil ist dabei so gering, dass in den TA-Spektren der Dyaden keine stimulierte Emission (vgl. Abschnitt 5.3) zu sehen ist. Bei einer vergleichbaren Zn-Au-Porphyrindyade von Göransson *et al.*^[188] wurde ebenfalls eine Emission beobachtet. In den dazugehörigen TA-Spektren konnten ebenfalls keine Hinweise auf eine Emission gefunden werden, weshalb vorsichtig eine eventuelle Verunreinigung thematisiert wurde.^[188]

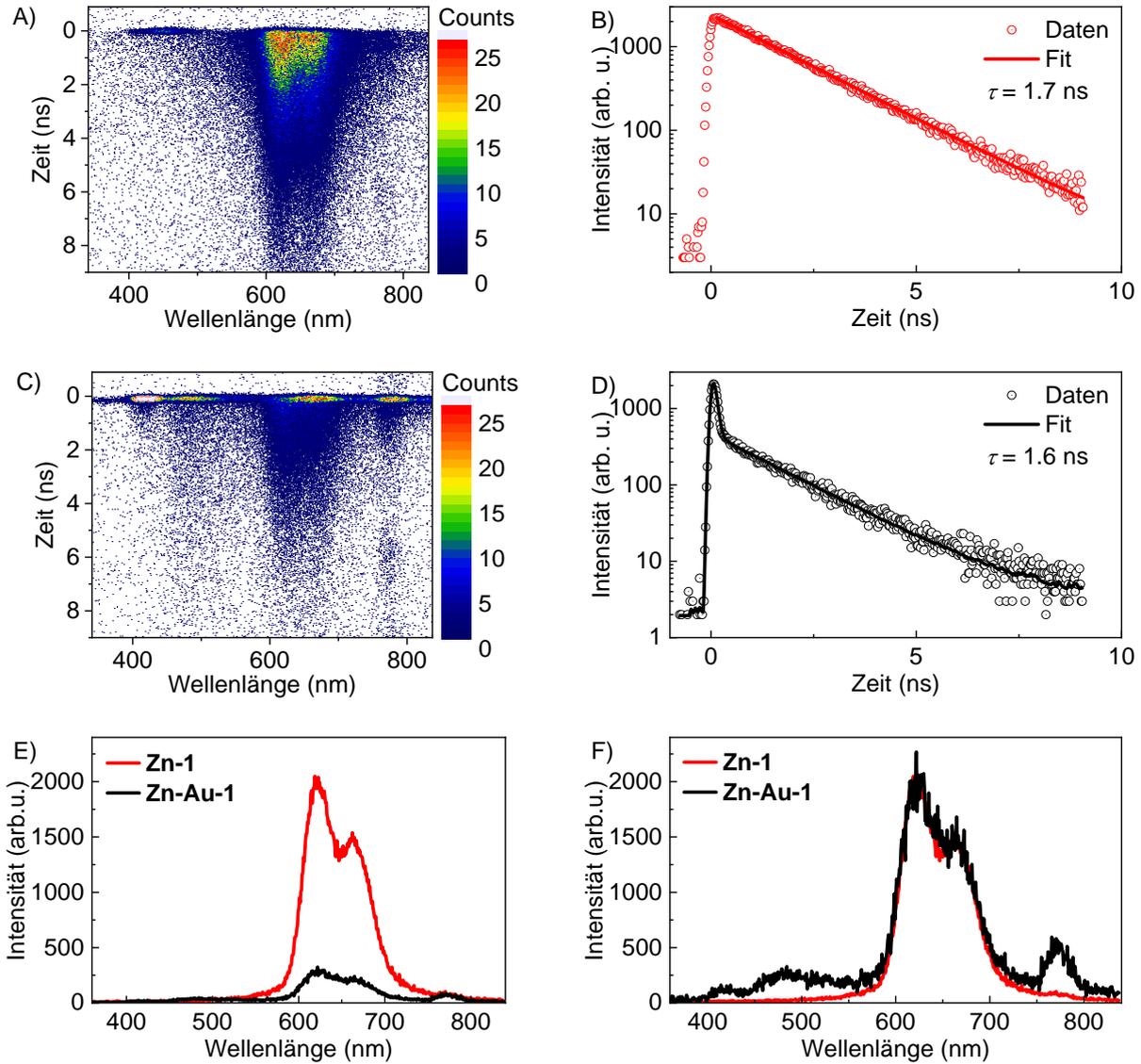


Abb. 5.4: A) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Zn-1** in THF im Messbereich von 10 ns; B) von 570 bis 730 nm integrierte Lumineszenz von **Zn-1** in Abhängigkeit von der Zeit. C) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Zn-Au-1** in THF im Messbereich von 10 ns; D) von 570 bis 730 nm integrierte Lumineszenz von **Zn-Au-1** in Abhängigkeit von der Zeit. E) Zeitlich integrierte Lumineszenzspektren von **Zn-1** und **Zn-Au-1**; F) Vergleich der beiden zeitlich integrierten Lumineszenzspektren durch einen Skalierungsfaktor von 7, angewendet auf das Spektrum von **Zn-Au-1**. Bei 775 nm ist Streulicht der Fundamentalen zu sehen.[P3]

5.3 Transiente Absorptionsspektroskopie an den Monomeren und Dyaden

Die Elektronentransferprozesse innerhalb der Zn-Au-Porphyrindyaden werden mit Hilfe von transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Um herauszufinden, inwiefern die beiden Porphyrinanteile innerhalb der Dyaden an der Dynamik beteiligt sind, erfolgt die separate Untersuchung der einzelnen Porphyrinmonomere.

Zinkmonomere

In Abbildung 5.5 sind die TA-Spektren und AS des Zn-Porphyrinmonomers **Zn-1** exemplarisch dargestellt. Die Spektren der anderen beiden Zn-Porphyrinmonomere **Zn-2** und **Zn-3** sind im Anhang in Abbildung A.43 und Abbildung A.46 abgebildet und verlaufen sehr ähnlich zu denen von **Zn-1**. Bei den in der Teilabbildung A gezeigten TA-Daten wurde bei einer Wellenlänge von 400 nm in die Soret-Bande angeregt und damit optisch der S_2 -Zustand bevölkert.

Das Signal wird von einer starken ESA dominiert, die sich zeitlich kaum verändert. Bei einer Wellenlänge von ca. 552 nm ist ein negatives Signal zu erkennen, das dem GSB der Q-Bande zugeordnet werden kann (vgl. Absorptionsspektrum). Das darauffolgende lokale Minimum bei ca. 594 nm entsteht sowohl durch Ausbleichen der Q-Bande als auch durch stimulierte Emission. Das lokale Minimum bei ca. 650 nm kommt nur durch stimulierte Emission zustande. Bei langen Zeiten bleibt ein starkes Signal bestehen.

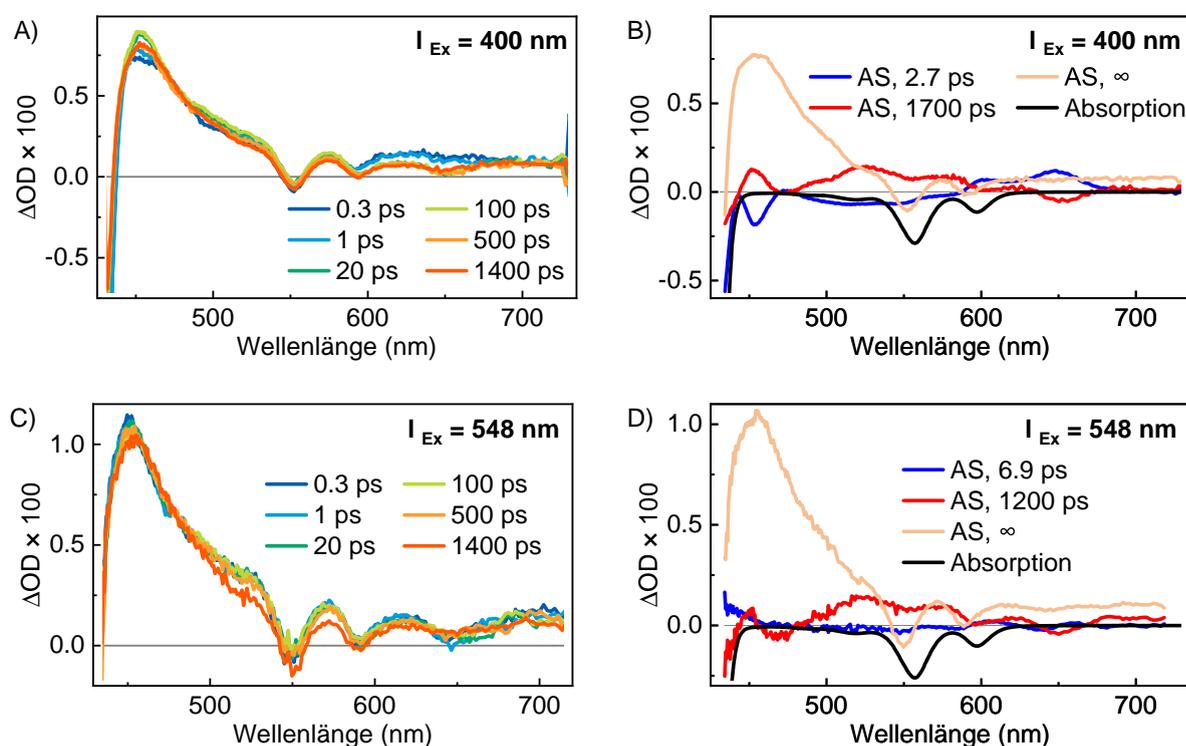


Abb. 5.5: Transiente Spektren des Zinkporphyrinmonomers **Zn-1** nach Anregung bei 400 nm (A, Soret-Bande) bzw. 548 nm (C, Q-Bande) für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls sowie die AS (blau, rot und apricotfarben) bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (B) bzw. 548 nm (D) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).[P3]

Insgesamt kann der zeitliche Verlauf der transienten Spektren durch drei Zeitkonstanten beschrieben werden. Zur Veranschaulichung sind diese in das dazugehörige Energieniveaudiagramm in Abbildung 5.6 eingezeichnet. Die erste Zeit τ_1 gibt an, dass innerhalb von 2.7 ps der S_2 -Zustand ent- und der S_1 -Zustand bevölkert wird. Dieses wird an den zwei lokalen Maxima bei 604 nm und 649 nm im AS von τ_1 deutlich, die durch Einsetzen der stimulierten Emission aus dem S_1 -Zustand entstehen. Bei anderen Zn-Porphyrinen findet die interne Konversion vom S_2 - in den S_1 -Zustand ebenfalls auf der Zeitskala von ca. 1 bis 2 ps statt.^[189–193] Das AS der zweiten Zeitkomponente τ_2 mit einer Zeitkonstante von 1700 ps verläuft im Bereich von 590 bis 680 nm gespiegelt zu dem von τ_1 . Dies deutet auf die Entvölkerung des S_1 -Zustands hin. Durch ISC in den Triplettzustand und durch Relaxation in den Grundzustand wird der S_1 -Zustand depopuliert. Da **Zn-1** fluoresziert und die zweite Zeit τ_2 die Fluoreszenzlebensdauer sein sollte, konnte sie auch mit Hilfe der Streackamera in Abschnitt 5.2 bestimmt werden. Die TA-Messungen decken nur ein Zeitfenster von 1.4 ns ab, weshalb sich τ_2 besser anhand der Messungen mit der Streackamera bestimmen lässt und für die Anpassung der TA-Daten auf den so gefundenen Wert von 1700 ps festgelegt wurde. Hierbei gibt es keine signifikanten Abweichungen beim Fit der transienten Signale im Vergleich zu einem, bei dem τ_2 nicht festgesetzt wurde (s. Abbildung A.40 im Anhang). Eine Lebensdauer des S_1 -Zustands von 2 ns ist auch in einer Publikation von Fortage *et al.* zu finden.^[186] Die dritte Zeitkonstante τ_3 mit dem stärksten AS ist auf unendlich gesetzt, da bei langen Zeiten ein starkes Signal übrig bleibt. Dieses spiegelt den Zerfall des Triplett- in den Grundzustand wider, da das AS bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima lokale Minima aufweist. Diese Interpretation deckt sich mit der von Fortage *et al.*^[186]

Im Vergleich dazu sind die TA-Spektren und AS von **Zn-1** bei einer Anregungswellenlänge von 548 nm in die Q-Bande in Abbildung 5.5 C und D dargestellt. Die TA-Spektren verlaufen analog zu denen bei einer Anregung von 400 nm. Das AS der kürzesten Zeitkonstante mit 6.9 ps in D zeigt einen anderen Verlauf als das in B. Das liegt daran, dass hier in den S_1 -Zustand angeregt wird und nicht wie bei 400 nm in den S_2 -Zustand. Das AS dieser Zeitkonstante verläuft sehr flach. Die Zeitkonstante wird als Schwingungsrelaxation und -kühlung interpretiert, da dieser Prozess auf einer Zeitskala von einigen wenigen bis zu 20 Pikosekunden stattfindet.^[189,191] Die beiden anderen AS zeigen denselben Verlauf wie bei B und werden analog interpretiert.

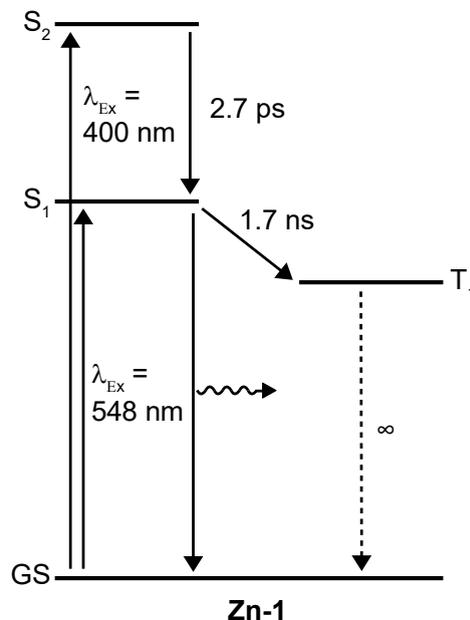


Abb. 5.6: Energieniveaudiagramm des Zn-Porphyrinmonomers **Zn-1** mit den Lebensdauern der angeregten Zustände.

Goldporphyrinmonomere

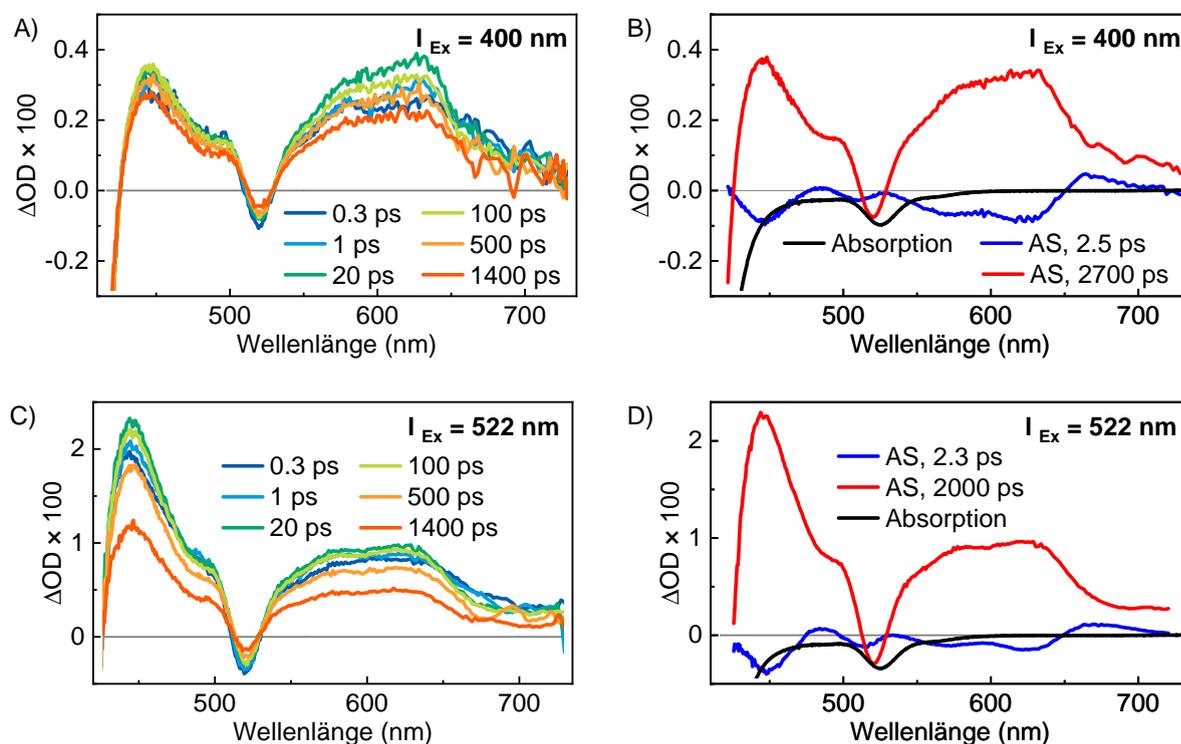


Abb. 5.7: Transiente Spektren des Goldporphyrinmonomers **Au-1** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (A, Soret-Bande) bzw. 522 nm (C, Q-Bande) für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls und die AS (blau und rot) bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (B) bzw. 522 nm (D) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

In Abbildung 5.7 sind die TA-Spektren und AS des Goldporphyrinmonomers **Au-1** dargestellt. Die Spektren der beiden Au-Porphyrinmonomere **Au-2** und **Au-3** zeigen einen ähnlichen Verlauf und finden sich im Anhang in Abbildung A.44 und Abbildung A.47. Die TA-Spektren werden von einer ESA dominiert und zeigen in den spektralen Bereichen um 520 nm und <425 nm negative Beiträge, die aufgrund des Ausbleichens der Q- bzw. Soret-Bande entstehen. Bei langen Zeiten klingt die transiente Absorption im Gegensatz zu der des Zn-Porphyrins ab.

Zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der transienten Spektren werden zwei Zeitkonstanten benötigt. Diese sind zur Veranschaulichung in das dazugehörige Energieniveaudiagramm in Abbildung 5.8 eingezeichnet. Sowohl die Zeitkonstanten als auch die AS sind bei einer Anregung in die Soret-Bande ($\lambda_{\text{Ex}} = 400 \text{ nm}$) und bei einer Anregung in die Q-Bande ($\lambda_{\text{Ex}} = 522 \text{ nm}$) sehr ähnlich. Der S_2 - S_1 -Übergang wird nicht beobachtet, was vermutlich daran liegt, dass der Übergang vom zweiten elektronisch angeregten Zustand in einen hohen schwingungsangeregten Zustand des S_1 so schnell ist, dass sich das Verhalten der gemessenen Absorptionsänderungen für beide Anregungswellenlängen kaum unterscheidet.

Die kurze Zeitkomponente τ_1 von 2.5 ps ist schwierig eindeutig zuzuordnen. Wahrscheinlich sind die Prozesse des ISC vom Singulett- in den Triplettzustand und eine Schwingungsrelaxation (VR) und -kühlung beteiligt. Wichtig ist, dass innerhalb von 2.5 ps der Triplettzustand des Goldporphyrins bevölkert wird. Bei Fortage *et al.*^[186] wurde eine Dynamik mit einer kleinen Amplitude auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden vorsichtig der Schwingungsrelaxation und -kühlung zugeordnet. Gegen eine reine Zuordnung zur Schwingungsrelaxation und -kühlung spricht, dass keine spektrale Verschiebung der Banden beobachtet wird. Das ISC vom Singulett- in den Triplettzustand bei Goldporphyrinen findet aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung sehr schnell statt.^[194] Mehrere frühere Arbeiten beschäftigen sich mit der Untersuchung von Goldporphyrinen, bei denen jedoch die Zeitauflösung meist ca. 30 ps beträgt und sich somit nur für die Bestimmung der Lebensdauer des Triplettzustands eignet.^[171,195–199] Bisher wurde nur bei einem Goldporphyrin das ISC zeitlich aufgelöst und beträgt 240 fs.^[200] Deshalb stellt sich die Frage, ob eine Zeit von 2.5 ps schnell genug für das ISC ist. Die zweite Zeitkonstante τ_2 von 2000 ps beschreibt die Entvölkerung des Triplettzustands zurück in den elektronischen Grundzustand. Die Lebensdauern der Triplettzustände von anderen Goldporphyrinen bewegen sich in der gleichen Größenordnung.^[172,186,200]

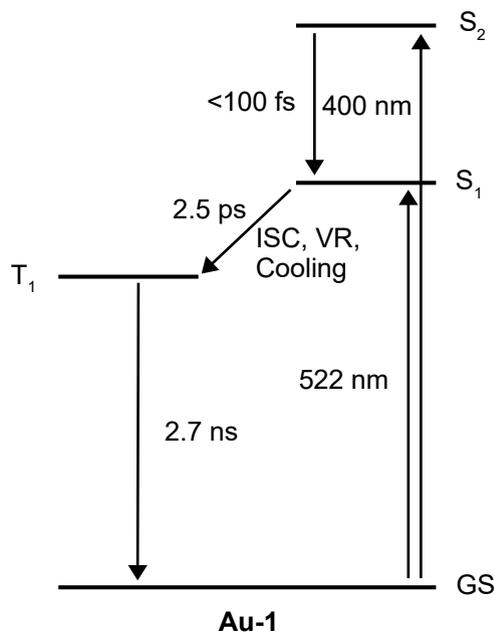


Abb. 5.8: Energieniveaudiagramm des Au-Porphyrinmonomers **Au-1** mit den Lebensdauern der angeregten Zustände.

Zink-Gold-Porphyrindyaden

In Abbildung 5.9 sind die TA-Spektren und AS der Zn-Au-Porphyrindyade **Zn-Au-1** bei verschiedenen Anregungswellenlängen exemplarisch abgebildet. Die Spektren der beiden anderen Dyaden **Zn-Au-2** und **Zn-Au-3** zeigen einen ähnlichen Verlauf und finden sich im Anhang in Abbildung A.45 und Abbildung A.48. Bei einer Wellenlänge von 400 nm wird in die Soret-Bande angeregt, wohingegen bei 522 nm und 548 nm in die jeweilige Q-Bande der Gold- bzw. Zinkporphyrineinheit angeregt wird. Bei den in Abbildung 5.9 A gezeigten TA-Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 400 nm der S_2 -Zustand bevölkert. Das transiente Signal wird von einem starken ESA-Signal dominiert. Das lokale Maximum bei 575 nm kann dem Triplettzustand des Zn-Porphyrins und die breite ESA-Bande zwischen 590 und 650 nm dem Triplettzustand des Au-Porphyrins zugeordnet werden. Bei Wellenlängen von ca. 522, 551 und 591 nm sind lokale Minima zu erkennen, die auf das Grundzustandsbleichen der Q-Banden der Zn(II)- und Au(III)-Porphyrine zurückzuführen sind (vgl. Abbildung 5.3). Nach 500 ps ist noch ein Signal zu sehen, dessen Verlauf dem des Radikalkations $[Zn(TPP^{\bullet+})]$ (mit TPP = Tetraphenylporphyrin) in der Publikation von Kobayashi *et al.*^[201] ähnelt. Dieses Signal ist bei $\lambda_{Ex} = 400$ nm sehr viel ausgeprägter als bei den anderen Anregungswellenlängen. Das hängt mit dem Extinktionskoeffizienten zusammen, der bei der Soret-Bande viel größer ist als bei den Q-Banden der Porphyrinmonomere. Die Anregungsdichte und somit auch das Signal sind daher bei der Anregung in die Soret-Bande deutlich größer als in Abbildung 5.9 C und E.

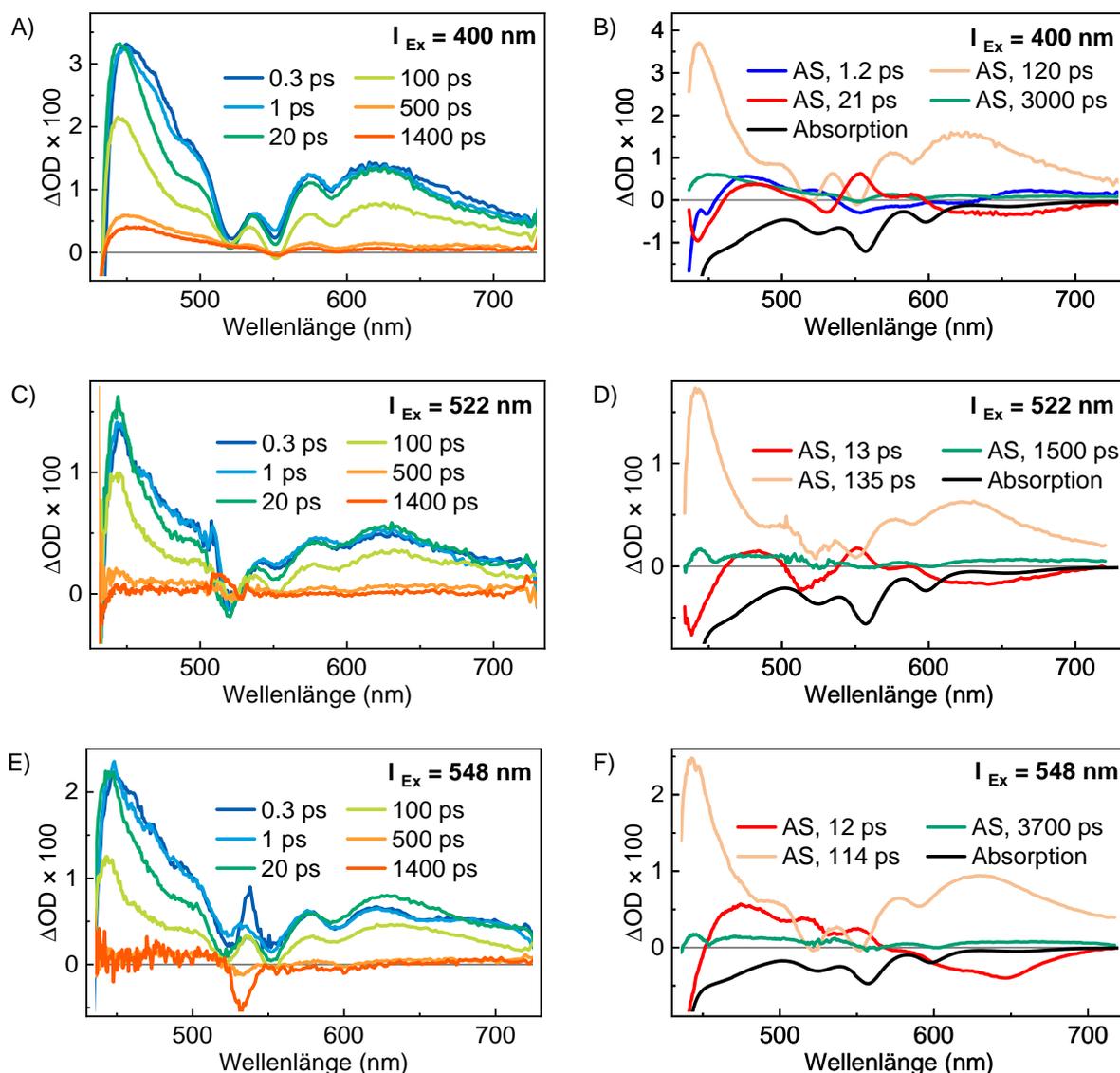


Abb. 5.9: Transiente Spektren der Zink-Gold-Porphyrindyade **Zn-Au-1** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (A, Soret-Bande), [P3] 522 nm (C, Q-Bande des Au-Porphyrinmonomers) und 548 nm (E, Q-Bande des Zn-Porphyrinmonomers) für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls und die AS (blau, rot, apricotfarben und grün) bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (B), 522 nm (D) und 548 nm (F) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz).

Für die Anpassung werden vier Zerfallskomponenten benötigt, deren Zuordnung im folgenden Text diskutiert wird. An die Diskussion schließt sich das von Preiß *et al.* konstruierte Energieniveaudiagramm in Abbildung 5.12 als begleitende Übersicht an. Anhand dieses Diagramms kann visuell nachvollzogen werden, welche Elektronentransferprozesse innerhalb der Dyade **Zn-Au-1** nach optischer Anregung auf welchen Zeitskalen passieren. Die Energieniveaus der einzelnen Zustände wurden von unseren Kooperationspartner*innen teils aus gemessenen Daten berechnet und teils aus der Literatur abgeschätzt. [P3]

Die schnellste Komponente mit einer Zeitkonstante von 1.2 ps ist nur bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm zu sehen. Hierbei wurde mit einer größeren Überschussenergie angeregt als bei der Anregung in die Q-Banden. Im Vergleich zu den AS der kurzlebigen Zeitkompo-

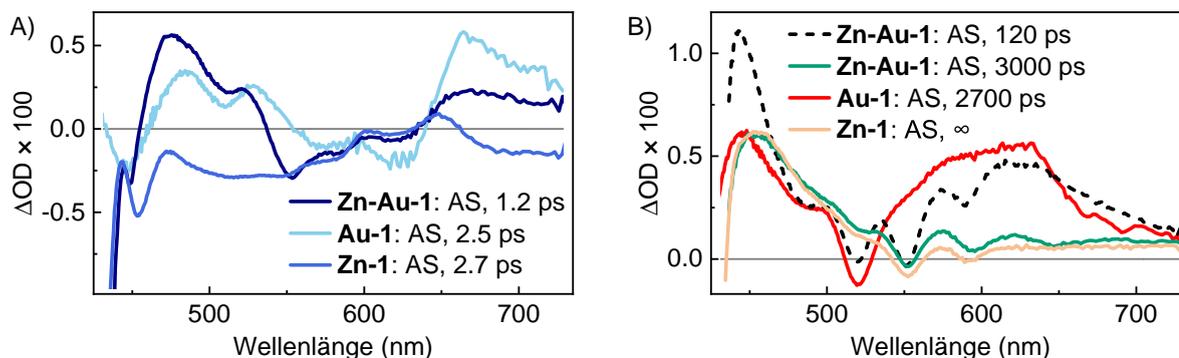


Abb. 5.10: A) Skalierte und versetzte AS der kurzlebigen Zeikomponenten der Dyade **Zn-Au-1** (blau) und der Monomere (**Au-1**: hellblau, **Zn-1**: königsblau). B) Skalierte AS der sehr langlebigen Zeikomponenten der Dyade **Zn-Au-1** (grün) und der Monomere (**Au-1**: rot, **Zn-1**: apricotfarben) im Vergleich zu dem skalierten AS von τ_3 der Dyade **Zn-Au-1** (schwarze, gestrichelte Linie).

nenten des Zn- und Au-Porphyrinmonomers (vgl. Abbildung 5.10 A) stimmen die Maxima und Minima des AS der Dyade in etwa mit denen des Au-Porphyrinmonomers überein. Im Bereich von ca. 550-650 nm verläuft das AS der Dyade wie das des Zn-Porphyrinmonomers. Aus der Form des AS resultiert, dass in beiden Porphyrineinheiten jeweils der S_2 -Zustand angeregt wird und eine parallele Relaxation stattfindet. Da bei 400 nm eher der Au-Porphyrinanteil der Dyade angeregt wird, dominiert dessen Dynamik. Die Relaxation aus den beiden S_2 -Zuständen ist analog zu der bei den einzelnen Monomeren zu interpretieren. Im Zn-Porphyrin spiegelt die Zeitkomponente die interne Konversion in den S_1 -Zustand wider und bei dem Au-Porphyrin erfolgt die interne Konversion wahrscheinlich schneller als die Zeitauflösung, weshalb sie dort der Interkombination in den Triplettzustand und der Schwingungsumverteilung und -kühlung zugeordnet wird. Der Prozess der Depopulation des S_2 -Zustands der beiden Porphyrineinheiten ist jedoch schneller als bei den Monomeren. Das kann eine Folge von höheren Zustandsdichten oder von Energieumverteilungsprozessen sein.[P3]

Die zweite Zeitkomponente τ_2 beträgt 21 ps bei $\lambda_{\text{Ex}} = 400$ nm und 13 ps bzw. 12 ps bei $\lambda_{\text{Ex}} = 522$ nm bzw. 548 nm. Das AS zeigt im Spektralbereich der Q-Banden charakteristische Merkmale. Je nachdem, auf welcher Porphyrinseite die Dyade angeregt wird, sieht das AS der Zeitkomponente leicht anders aus. Insbesondere bei ca. 525 nm, also bei der Q-Bande des Au-Porphyrins, ist das AS negativ, wenn das Au-Porphyrin angeregt wird, und positiv, wenn nur das Zn-Porphyrin angeregt wird. Die Zeiten sind bei einer Anregung in die einzelnen Q-Banden ähnlich. Das AS der Komponente (rote Kurven in Abbildung 5.9) verläuft bei $\lambda_{\text{Ex}} = 400$ nm und $\lambda_{\text{Ex}} = 522$ nm ab ca. 530 nm und bei $\lambda_{\text{Ex}} = 548$ nm ab ca. 500 nm spiegelsymmetrisch zu dem AS der 120 ps-Komponente (apricotfarbene Kurven in Abbildung 5.9). Das AS der 120 ps-Komponente stellt eine Mischung aus den Triplettzuständen der beiden Monomere dar (vgl. Abbildung 5.10 B), weshalb davon ausgegangen wird, dass innerhalb von 120 ps ein Triplettzustand entvölkert wird und aufgrund der Spiegelsymmetrie wahrscheinlich innerhalb von 21 ps dieser Triplettzustand bevölkert wird.[P3] Bei Harriman *et al.* [202] wird der Prozess nach optischer Anregung wie folgt beschrieben: Die direkte Anregung des Zinkporphyrins ($\text{Zn}^{\text{II}}(\text{P})$) erzeugt den angeregten Singulettzustand, während die Lichtabsorption durch das Goldporphyrin ($\text{Au}^{\text{III}}(\text{P})^+$) nach einem schnellen ISC den entsprechenden angeregten Triplettzustand erzeugt. Beide angeregten Zustände reagieren zu einem gemeinsamen Ladungstransferzustand ($[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$), s. folgende Gleichungen). Das entspricht einem Elektronentransfer von dem Porphyrin der Zn-Einheit auf das Porphyrin der Au-Einheit.

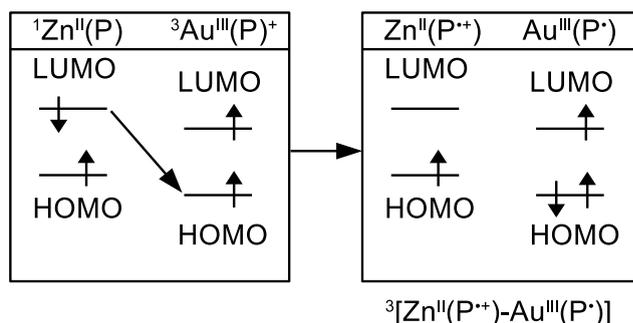
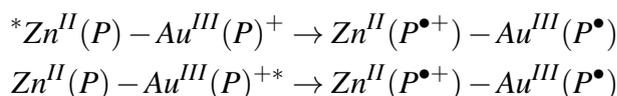


Abb. 5.11: Schematisches MO-Diagramm zur Darstellung, wie der Singulettzustand des Zn-Porphyrins mit dem Triplettzustand des Au-Porphyrins zum gemeinsamen Ladungstransferzustand mit Triplettcharakter $^3[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$ reagiert. Dabei wird ein Elektron von dem LUMO des Zinkporphyrins auf das HOMO des Goldporphyrins übertragen.



In Abbildung 5.11 wird anhand eines Molekülorbital (MO)-Diagramms gezeigt, wie man sich die Reaktion des Singulettzustands des Zn-Porphyrins mit dem Triplettzustand des Au-Porphyrins zum gemeinsamen Ladungstransferzustand vorstellen kann, sodass der Ladungstransferzustand Triplettcharakter besitzt ($^3[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$). Somit wird die zweite Zeitkomponente als Population des ladungsverschobenen Zustands $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$ interpretiert und entspricht $k_{\text{ET}_1/\text{HT}_1}$ in Abbildung 5.12 und Tabelle 5.3. Dabei ist relevant, von welcher Seite, also in welche Porphyrineinheit, die Dyade angeregt wird, da sich dadurch leicht andere Spektren ergeben.[P3] In Abbildung 5.12 ist zu sehen, dass dieser ladungsverschobene Zustand vom S_1 -Zustand der Zn-Porphyrineinheit und vom S_1 - über den T_1 -Zustand der Au-Porphyrineinheit bevölkert wird. Der gebogene Pfeil auf der Au-Porphyrinseite soll zeigen, dass ein Beitrag von ISC, Schwingungsumverteilung (VR) und -kühlung zu dieser Zeitkomponente nicht ausgeschlossen werden kann, da die AS der Dyade und des Au-Porphyrins im spektralen Bereich unterhalb von 520 nm einen leicht ähnlichen Verlauf zeigen (vgl. rote Kurve in Abbildung 5.9 D und blaue Kurven in Abbildung 5.7 B und D).

Das AS der dritten Zeitkonstante mit $\tau_3 = 120$ ps hat in allen Messungen unabhängig von der Anregungswellenlänge die gleiche Form und auch die gefundenen Zeitkonstanten sind sich sehr ähnlich (apricotfarbene Kurven in Abbildung 5.9). Die Form des Spektrums sieht aus wie eine Mischung der AS der langlebigen Zeitkonstanten der beiden Monomere (vgl. Abbildung 5.10 B). Die starke ESA nimmt innerhalb dieser Zeit stark ab und das AS verläuft an den spektralen Positionen der Q-Banden parallel zum negativen Absorptionsspektrum. Deshalb wird diese Zeitkonstante der Entvölkerung des ladungsverschobenen Zustands $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$ in den elektronischen Grundzustand zugeordnet und entspricht k_{BET_1} in Abbildung 5.12 und Tabelle 5.3. Da das AS im Vergleich zu den anderen am stärksten ist, kann angenommen werden, dass der Großteil der angeregten Moleküle von dieser Relaxation in den Grundzustand betroffen ist.[P3]

Ein kleiner, signifikanter Anteil verbleibt jedoch in einem langlebigen angeregten Zustand. Mit einer Zeit von $\tau_4 = 3000$ ps zerfällt auch dieser Zustand. Die 3000 ps sind dabei als Näherung zu betrachten, da nur bis 1400 ps gemessen wurde. In Abbildung 5.10 B) ist das AS der 3000 ps-Komponente im Vergleich zu den AS der sehr langlebigen Zeitkomponenten der beiden Monomere dargestellt. Der Verlauf des AS der Dyade ist sehr ähnlich zu dem des Zn-Porphyrin-

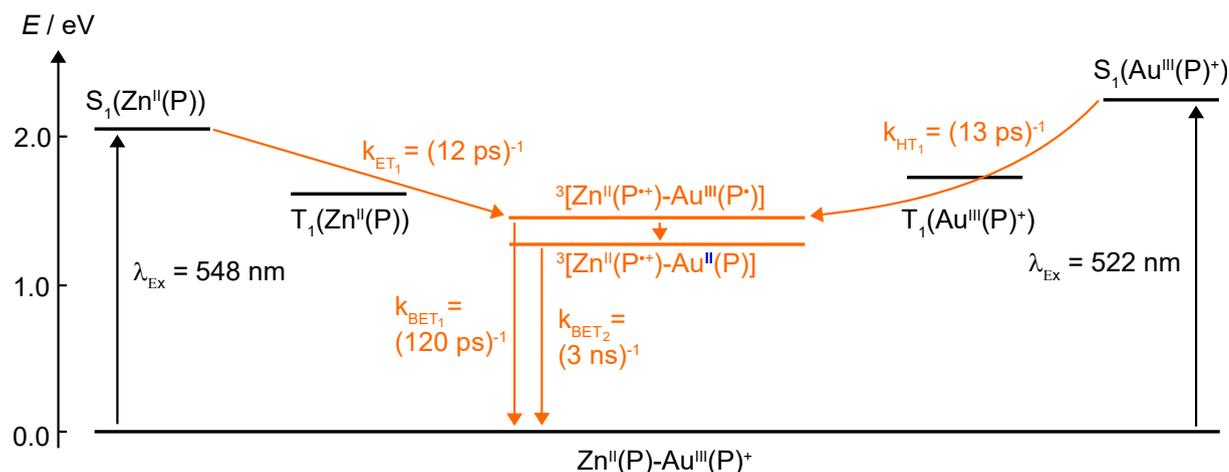


Abb. 5.12: Energieniveaudiagramm der Zn-Au-Porphyrindyaden **Zn-Au-1** bis **Zn-Au-3** mit Tripletzuständen und ladungsverschobenen Zuständen. Das Diagramm ist abgeleitet von Abbildung 3 der Publikation von Preiß *et al.* [P3]

monomers mit einer leicht erhöhten ESA, die wahrscheinlich von dem Au-Porphyrin kommt. Bei den Monomeren wird die sehr langlebige Zeitkonstante den jeweiligen Tripletzuständen zugeordnet. Aufgrund der Ähnlichkeit der AS wird τ_4 der Entvölkerung des Tripletzustands eines weiteren ladungsverschobenen Zustands zugeordnet. Bei der Reduktion der Goldporphyrineinheit wird davon ausgegangen, dass erst der Makrozyklus des Goldporphyrins reduziert wird ($^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})\text{-Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$), aber dieser Zustand zu einem Zustand relaxiert, bei dem das Überschusselektron auf dem Goldion lokalisiert ist, wo es „gefangen“ ist, was die Langlebigkeit dieses Zustands erklärt.^[188] Somit handelt es sich bei den 3000 ps um die Lebensdauer des ladungsverschobenen Zustands mit einem Gold(II)-Zentrum $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})\text{-Au}^{\text{II}}(\text{P})]$ und entspricht k_{BET_2} in Abbildung 5.12 und Tabelle 5.3.[P3]

Quantenchemische Berechnungen von unseren Kooperationspartner*innen bestätigen, dass der $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})\text{-Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$ -Zustand energetisch höher liegt als der $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})\text{-Au}^{\text{II}}(\text{P})]$ -Zustand. Der Valenzisomerisierungsschritt von $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})\text{-Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$ zu $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})\text{-Au}^{\text{II}}(\text{P})]$ wurde von unseren Kooperationspartner*innen mittels UV/VIS-Spektroskopie, X-Band-Elektronenspinresonanz-Experimenten (engl. electron paramagnetic resonance, EPR), L₃-Kanten-Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. L₃-edge X-ray absorption near edge structure, XANES), paramagnetischer ¹H-NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanz) und DFT-Rechnungen nachgewiesen.[P3]

In Tabelle 5.2 sind die Zeitkonstanten aller Monomere und Dyaden bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Abweichungen bei den Zeitkonstanten der Porphyrinmonomere und Dyaden jeweils gering sind. Lediglich bei **Zn-Au-3** weichen die Daten von den der beiden anderen Dyaden signifikant ab. Bei dieser Dyade überlagern sich die Soret-Banden der beiden Monomere (vgl. Abbildung A.39). Dadurch werden die beiden Porphyrineinheiten gleichermaßen angeregt und deren Dynamiken können nicht voneinander getrennt betrachtet werden. Das spiegelt sich in den fehlenden charakteristischen Signaturen im Bereich der Q-Banden in den AS der 11 ps- und 108 ps-Komponenten wider (vgl. Abbildung A.48).[P3]

In den TA-Spektren aller drei Dyaden ist keine stimulierte Emission zu erkennen und daher liegt kein Hinweis auf Fluoreszenz vor. Dennoch ist Fluoreszenz der Dyaden sowohl in den stationären Emissionsspektren als auch bei Streackameramessungen zu sehen, siehe Abschnitt 5.2. Da die Emission im Vergleich zum Zn-Porphyrinmonomer aber viel geringer ist, kann davon

Tab. 5.2: Aus TA-Messungen erhaltene Zeitkonstanten der untersuchten Zn-Au-Porphyrindyaden und deren Monomere bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm.[P3]

Verbindung	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	τ_4 (ps)	τ_5 (ps)
Zn-1	2.7	1700	∞	-	-
Zn-2	2.9	1500	∞	-	-
Zn-3	3.0	1800	∞	-	-
Au-1	2.5	2700	-	-	-
Au-2	3.8	2500	-	-	-
Au-3	3.7	1800	-	-	-
Zn-Au-1	1.2	21	120	3000	-
Zn-Au-2	1.1	12	82	3000	-
Zn-Au-3	0.3	11	108	289	3400

ausgegangen werden, dass der Anteil der Population, die im S_1 -Zustand des Zn-Porphyrins verbleibt, in der Dyade ebenfalls sehr gering ist. Das TA-Signal beim Zn-Porphyrinmonomer, das stimulierte Emission zeigt (rote Kurven in Abbildung 5.5) ist schon klein und die Emission in den Streakkammermessungen ebenfalls gering (vgl. Abschnitt 5.2), weshalb die Fluoreszenzkomponente wahrscheinlich zu schwach ist, um in den TA-Spektren nachgewiesen zu werden.[P3]

5.4 Vergleich der drei Dyaden und Test einer Dyade auf ihre Eignung als Photosensibilisator

Dieser Abschnitt enthält überwiegend Informationen aus der Veröffentlichung von Preiß *et al.*, die von unseren Kooperationspartner*innen stammen.[P3] Dabei werden die drei Dyaden und deren Elektronentransferreaktionen miteinander verglichen. Abschließend wird beschrieben, ob sich solch eine Zn-Au-Porphyrindyade für photokatalytische Systeme eignen könnte.

In Tabelle 5.3 sind Daten für die Energien der S_1 -Zustände der Zn-Porphyrinmonomere und der ladungsverschobenen Zustände (^3CSh) aufgeführt. Des Weiteren finden sich in der Tabelle die Werte für die Triebkraft $-\Delta G^\circ_{\text{ET}_1}$ der Elektronentransferprozesse. Diese Daten stammen von unseren Kooperationspartner*innen und wurden mit Hilfe von gemessenen Fluoreszenzdaten und elektrochemischen Daten berechnet. Die Raten für die Elektronen- (k_{ET}) bzw. Lochübertragung (k_{HT}) und für die Rückelektrotransfers (k_{BET}) wurden mit Hilfe der Daten aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TA-Messungen mit $k = \frac{1}{\tau}$ berechnet.[P3]

Den Erwartungen entsprechend haben die elektronendonierenden und -ziehenden Substituenten der drei Dyaden einen unterschiedlichen Einfluss auf $-\Delta G^\circ_{\text{ET}_1}$. Bei **Zn-Au-2** sorgt die elektronendonierende 4-*On*Bu-C₆H₄ *meso*-Arylgruppe an der Zn-Porphyrineinheit für den größten Wert für $-\Delta G^\circ_{\text{ET}_1}$. In der Reihenfolge **Zn-Au-2**>**Zn-Au-1**>**Zn-Au-3** nimmt der Wert für die treibende Kraft des Elektronentransfers ab. In Übereinstimmung mit den Daten für $-\Delta G^\circ_{\text{ET}_1}$ ist die Rate zur Bildung des ladungsverschobenen Zustands $k_{\text{ET}_1/\text{HT}_1}$ für **Zn-Au-2** größer als für **Zn-Au-1**. Die Rekombinationsrate k_{BET_1} ist bei **Zn-Au-2** ebenfalls größer als für **Zn-Au-1** wegen des kleineren Wertes für $-\Delta G^\circ_{\text{ET}_1}$. Die Rate $k_{\text{ET}_1/\text{HT}_1}$ ist für **Zn-Au-3** schwer zu bestimmen, da sich die Soret-Banden der beiden Porphyrinmonomere überlagern (vgl. Abbildung A.39).

Tab. 5.3: Energien der S_1 -Zustände der Zn-Porphyrinmonomere und der ladungsverschobenen Zustände ^3CSh , die Gibbs-Energie ($-\Delta G^\circ_{\text{ET}_1}$) des ersten Elektronentransfers und die mit TA-Messungen bestimmten Raten der Elektronen- (ET) bzw. Lochübertragung (HT) sowie der Rückelektroentransfers (BET) der drei Dyaden. Die Tabelle entspricht Tabelle 3 der Veröffentlichung von Preiß *et al.* [P3]

Verbindung	$E(S_0 \rightarrow S_1)(\text{Zn})$ (eV)	$-E(^3\text{CSh})$ (eV)	$k_{\text{ET}_1/\text{HT}_1}$ (s^{-1})	$-\Delta G^\circ_{\text{ET}_1}$ (eV)	k_{BET_1} (s^{-1})	k_{BET_2} (s^{-1})
Zn-Au-1	2.07	-1.37	$4.8 \cdot 10^{10}$	0.70	$8.3 \cdot 10^9$	$3.3 \cdot 10^8$
Zn-Au-2	2.07	-1.25	$8.3 \cdot 10^{10}$	0.81	$12.2 \cdot 10^9$	$3.3 \cdot 10^8$
Zn-Au-3	2.07	-1.48	-	0.59	$3.4 \cdot 10^9$	$2.9 \cdot 10^8$

Das führt zu einer etwa gleich starken Population der beiden Porphyrinseiten. Deshalb kann nicht das charakteristische positive Signal im AS der 11 ps-Komponente beobachtet werden, die der verzögerten Anregung der Zn-Porphyrin-Seite zugeordnet wird (vgl. Abbildung A.48 B). [P3]

Die treibende Kraft für den Rückelektroentransfer ($-E(^3\text{CSh})$) nimmt ab, wenn $-\Delta G^\circ_{\text{ET}_1}$ zunimmt. Das stimmt für die Dyaden mit den Werten für $-E(^3\text{CSh})$ in der Reihenfolge **Zn-Au-3**>**Zn-Au-1**>**Zn-Au-2** überein. Je negativer der Wert für $-E(^3\text{CSh})$ ist, desto größer ist die treibende Kraft des Rückelektroentransfers. [P3]

In allen Dyaden erfolgt der Rückelektroentransfer vom ladungsverschobenen Zustand $^3[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{II}}(\text{P})]$ wesentlich langsamer als die Vorwärtsreaktion ($k_{\text{BET}_2} \ll k_{\text{ET}_1/\text{HT}_1}$) und die Rekombination des anfänglich bevölkerten ladungsverschobenen Zustands $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{III}}(\text{P}^\bullet)]$ ($k_{\text{BET}_2} < k_{\text{BET}_1}$). [P3]

Um zu testen, ob solch eine Dyade als Photosensibilisator funktionieren würde, wurde von Preiß *et al.* die Reduktion von aromatischen Aziden zu Anilinen durchgeführt. [P3] Zur Überwachung des photoinduzierten Elektronentransfers diente konventionelle $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Bei einem elektrischen Potential $E_p = -0.88$ bis -1.22 V können Azide irreversibel reduziert werden. Mit einem Potential von $E_p = -0.99$ V sollte das also für Gold(II) in Dyade **Zn-Au-3** möglich sein. Das photokatalytische System zur Reduktion von Aziden besteht aus **Zn-Au-3** als Photosensibilisator, Diisopropylethylamin ($i\text{Pr}_2\text{NEt}$) als Opferreduktionsmittel, Essigsäure als Protonendonator und 4-Aminobenzoesäure als Substrat. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Dimethylformamid (DMF-d_7) eingesetzt. Es wurde eine Ausbeute von ca. 50 % erzielt. Somit eignet sich die Au(II)-Seite in der Dyade zur Reduktion eines Arylazids zu einem Arylamid und macht Au(III)-Porphyrine innerhalb von Dyaden oder Triaden attraktiv für photokatalytische Anwendungen. [P3]

6 Zusammenfassung und Weiterentwicklung des Ligandendesigns

In dieser Arbeit wurden Metallkomplexe basierend auf Eisen und Zink-Gold-Porphyrin-Dyaden auf ihre Eignung als Photosensibilisatoren untersucht. Dafür wurden mittels zeitaufgelöster Spektroskopie die Lebensdauern und Zerfallsmechanismen der angeregten Zustände bestimmt. Neben diesen Lebensdauern sind auch die Absorptionseigenschaften der Komplexe interessant, da ein Photosensibilisator für die zukünftige Anwendung in Systemen zur Umwandlung von solarer in chemische Energie ein möglichst breites Absorptionsspektrum im Bereich des solaren Spektrums aufweisen sollte. Durch ein anderes Ligandendesign können sowohl die Lebensdauern der angeregten Zustände als auch die Absorptionseigenschaften verändert werden.

Eisenkomplexe absorbieren meist gut im sichtbaren Spektralbereich. Von den hier untersuchten Fe(II)-Komplexen absorbiert der Komplex mit der höchsten spektralen Breite bis 900 nm und der mit der geringsten spektralen Breite bis 500 nm. Durch die Absorption von sichtbarem Licht werden die für die Photokatalyse wichtigen MLCT-Zustände angeregt. Daraufhin kommt es zu einem ultraschnellen ISC, was auch bei bereits gut funktionierenden PS basierend auf Ruthenium beobachtet wird. Im Gegensatz zu Ru(II)-Komplexen kommt es bei Fe(II)-Komplexen jedoch zu einer inneren Umwandlung, wodurch innerhalb von kurzer Zeit energetisch niedriger liegende MC-Zustände bevölkert werden. Deshalb wurden Strategien, gegründet auf dem Ligandendesign, entwickelt, um die MLCT-Lebensdauern zu verlängern. Dabei sollen beispielsweise eine verbesserte Oktaedergeometrie oder σ -Donorliganden die MC-Zustände destabilisieren und π -Akzeptorliganden die MLCT-Zustände stabilisieren.

Die in dieser Arbeit untersuchten Eisenkomplexe basieren auf vier verschiedenen Ansätzen des Ligandendesigns: Cyclometallisierende Liganden, NHC-Liganden, Fe(III)-Zentrum und Push-Pull-Liganden. Eine Übersicht der hier untersuchten Ligandendesignstrategien und der Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

Eine einfache Cyclometallierung führt beim Fe(II)-Komplex **Fe-1** zu einem verbreiterten Absorptionsspektrum bis in den nahinfraroten Spektralbereich und zu einer kleinen Verlängerung der Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands auf 0,8 ps statt 145 fs^[57] bei $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (**Ref-1**). Das liegt daran, dass der cyclometallisierende Ligand die MLCT-Zustände stabilisiert und die MC-Zustände destabilisiert.

Mit Einführung von vier *N*-heterocyclischen Carbengruppen anstelle der peripheren Pyridinringe verlängert sich die $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer auf 9 ps, jedoch verschiebt sich das Absorptionsmaximum in den blauen Spektralbereich.^[59] Dieser Komplex wurde auf drei Arten am mittleren Pyridinring verändert. Bei allen Eisenkomplexen dieser Gruppe konnten konsistent zwei Zeitkomponenten aus den TA-Messungen erhalten werden: eine kurzlebige Zeitkomponente und eine langlebigere. Die langlebige von ca. 10 bis 35 ps wird dabei der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer und die kurzlebige der Schwingungsumverteilung und -kühlung aus einem heißen $^3\text{MLCT}$ -Zustand zugeordnet, was auf Grundlage von Differenzspektren zwischen dem oxidierten und reduzierten Komplex^[136] und mit Hilfe von EADS erfolgt. Zunächst wurde an beiden Liganden der mittlere Pyridinring mit organischen Chromophoren substituiert, was zu einer leichten bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums führt. Aufgrund der Erweiterung des π -Systems werden die $^3\text{MLCT}$ -Zustände energetisch abgesenkt, was zu einer verlängerten $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer von 14 ps führt. Amindonorsubstituenten sorgen für eine leichte Verlängerung der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer auf 10 bis 11 ps, jedoch verschiebt sich das Absorptionsmaximum weiter zu kleineren Wellenlängen. Das Ersetzen des Pyridinrings durch einen Pyrazinring

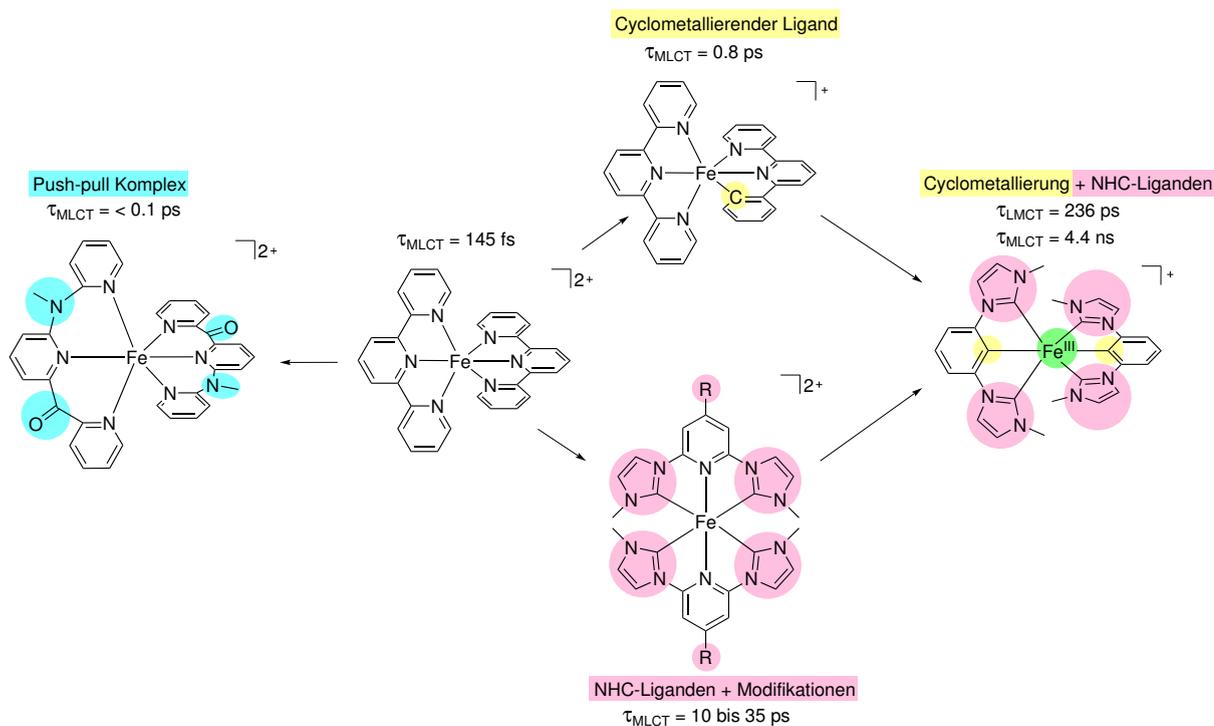


Abb. 6.1: Übersicht der in dieser Promotionsarbeit untersuchten Eisenkomplexe nach der Ligandendesignstrategie.

führt zu einer erheblichen Verlängerung der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer auf 21 ps.^[152]

Bei allen drei Strategien wurde zusätzlich zur Substitution am Pyridinring auch die NHC-Gruppe in Form einer Benzimidazoleinheit verändert und somit das π -Akzeptorsystem erweitert. Das äußert sich fast immer in einer Verlängerung der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer um mindestens 7 ps und führt bei den in dieser Arbeit untersuchten Fe(II)-Komplexen zu der längsten $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer von 35 ps in Komplex **Fe-19**. Dieser Effekt bleibt bei den Komplexen mit Amindonorfunktionen hingegen aus. Hier wird die $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer sogar verkürzt. Das liegt daran, dass die π -Akzeptoreigenschaften die σ -Donoreigenschaften überwiegen. Hier konnte auf diese Weise gezeigt werden, dass durch eine Veränderung am zentralen Pyridinring die π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaften gut gesteuert werden können.^[P11] Als direkter Vergleich zu den Fe(II)-Komplexen mit Amindonoreinheiten wurden zwei Ru(II)-Komplexe mit gleichen Liganden untersucht. Diese zeigen lange Lebensdauern des jeweiligen $^3\text{MLCT}$ -Zustands, jedoch nicht so lange wie erwartet, was anhand von aus Berechnungen abgeleiteten Potentialkurven erklärt werden kann.

Bei den Modifikationen der Polypyridylkomplexe konnten zwei Fe-Komplexe mit organischen Chromophoren an den zentralen Pyridinringen mit Lebensdauern des ^5MC -Zustands von $>2 \text{ ns}$ identifiziert untersucht werden. Die Strategie des Push-Pull-Eisen(II)-Komplexes **Fe-21** führt zu keiner Verlängerung der $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer. Die TA-Spektren zeigen einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von 548 ps des ^5MC -Zustands. Allerdings führt die Verbesserung der Oktaederstruktur zu einer Verbreiterung des Absorptionsspektrums.^[56] Es konnten bereits Fe(II)-Komplexe mit Polypyridylliganden und einer Lebensdauer des ^5MC -Zustands im Nanosekundenbereich als Photoredoxkatalysatoren eingesetzt werden.^[75,102,103] Das wäre bei diesen drei Komplexen rein von den Lebensdauern her ebenfalls vorstellbar. Auch im Bereich der Push-Pull-Komplexe wurden zum Vergleich zwei Ru(II)-Komplexe mit gleichem Ligandendesign untersucht. Beide zeigen eine Emission aus dem jeweiligen $^3\text{MLCT}$ -Zustand und konnten bereits erfolgreich von unseren Kooperationspartner*innen in photoinduzierten Elek-

tronentransferreaktionen eingesetzt werden.[P7]

Der Fe(III)-Komplex **Fe-20** mit cyclometallisierenden und NHC-Einheiten zeigte eine duale Emission, die dem $^2\text{LMCT}$ - und $^2\text{MLCT}$ -Zustand zugeordnet wurden. Die $^2\text{LMCT}$ -Emission ist mit einer Lebensdauer von 236 ps relativ langlebig, jedoch liegt die längste $^2\text{LMCT}$ -Lebensdauer mit 2 ns eine Größenordnung darüber.^[161] Die Emission, die dem $^2\text{MLCT}$ -Zustand zugeordnet wurde, hat eine Lebensdauer von 4.4 ns und ist somit die längste bisher beobachtete $^2\text{MLCT}$ -Lebensdauer. Der Ursprung dieser Emissionsbande ist jedoch noch nicht abschließend abgeklärt und Gegenstand der aktuellen Forschung.^[167]

Insgesamt konnte die Untersuchung dieser Reihe von Eisenkomplexen dazu beitragen, einen Fortschritt auf dem Gebiet der Erforschung von Eisenkomplexen zu machen, auch wenn diese noch nicht als PS infrage kommen. Diese Arbeit dient als gute Grundlage für weiterführende Studien: z.B. entwickelten Leis *et al.* kürzlich einen doppelt cyclometallierten Fe(II)-Komplex, der luminesziert.^[69] Eine Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Fe(II)-Komplexe mit organischen Chromophoren betrifft zwei Komplexe mit Perylen als Chromophoreinheit, bei denen jeweils eine sehr langlebige Zeitkomponente in den TA-Spektren erkennbar ist und eventuell auf einen Reservoireffekt hindeutet. Bei den Fe(III)-Komplexen wurden funktionelle Gruppen in Form von Chromophoreinheiten, elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten am zentralen Pyridinring vorgenommen.

Das sich stetig weiterentwickelnde Feld der Ligandendesignstrategien lässt auf einen baldigen erfolgreichen Einsatz von Eisenkomplexen als PS hoffen.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Promotionsarbeit eine Reihe von Zink-Gold-Porphyrin-Dyaden untersucht. Hierbei werden der PS und der Katalysator eines photokatalytischen Systems in einem Molekül vereint. Die Zn-Porphyrin-Einheit fungiert als PS und die Au-Porphyrin-Einheit als Elektronenakzeptor. Um die Beteiligung der beiden Porphyrinanteile zur Dynamik der Dyaden zu ermitteln, erfolgte die separate Untersuchung der einzelnen Porphyrinmonomere. Nach Anregung mit Laserpulsen der Wellenlänge 400 nm wird in den Dyaden zunächst in beiden Porphyrineinheiten jeweils der S_2 -Zustand elektronisch bevölkert. Diese beiden Zustände zerfallen innerhalb von 1.2 ps parallel in den jeweiligen S_1 -Zustand. Innerhalb von 21 ps wird wahrscheinlich der ladungsverschobene Zustand $^3[\text{Zn}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{III}}(\text{P}^{\bullet})]$ populierte. Der größte Teil der Population relaxiert von dort aus innerhalb von 120 ps in den Grundzustand, während ein kleinerer, jedoch signifikanter Teil in dem langlebigen angeregten Zustand $^3[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{P}^{\bullet+})-\text{Au}^{\text{II}}(\text{P})]$ verbleibt, bei dem das Überschusselektron auf dem Goldion lokalisiert ist. Der gewünschte Effekt einer langsamen Rekombination und des dadurch verzögerten Rückelektronentransfers von diesem Zustand wurde mit einer Lebensdauer von ca. 3000 ps erzielt.[P3]

Von unseren Kooperationspartner*innen konnte mit Hilfe einer Zn-Au-Porphyrin-Dyade erfolgreich eine Reduktion von aromatischen Aziden zu Anilinen durchgeführt werden. Somit sind Au(III)-Porphyrine in Form des Gold(III/II)-Redoxpaares interessant für katalytische Anwendungen.[P3]

Literaturverzeichnis

- [1] P. M. Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, *IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2013**, pp. 11–14.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Chem. - Asian J.* **2011**, *6*, 768–784.
- [3] S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, L. Han, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1443–1464.
- [4] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. I. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894–15897.
- [5] N. Mariotti, M. Bonomo, L. Fagiolari, N. Barbero, C. Gerbaldi, F. Bella, C. Barolo, *Green Chem.* **2020**, *22*, 7168–7218.
- [6] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803–5820.
- [7] C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 2039–2058.
- [8] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034–10072.
- [9] B. M. Hockin, C. Li, N. Robertson, E. Zysman-Colman, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 889–915.
- [10] F. Glaser, O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *405*, 213129.
- [11] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [12] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022–4047.
- [13] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Photochemical conversion of solar energy, Vol. 1*, **2008**, pp. 26–58.
- [14] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 21–36.
- [15] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 9–26.
- [16] S. Styring, *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 357–376.
- [17] J. J. Concepcion, R. L. House, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 15560–15564.
- [18] P. D. Frischmann, K. Mahata, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1847–1870.

- [19] E. Mejía, S. P. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tschierlei, A. E. Surkus, H. Junge, S. Gladioli, S. Lochbrunner, M. Beller, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 15972–15978.
- [20] M. Karnahl, E. Mejía, N. Rockstroh, S. Tschierlei, S. P. Luo, K. Grabow, A. Kruth, V. Brüser, H. Junge, S. Lochbrunner, M. Beller, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 82–86.
- [21] H. Junge, N. Rockstroh, S. Fischer, A. Brückner, R. Ludwig, S. Lochbrunner, O. Kühn, M. Beller, *Inorganics* **2017**, *5*, 14.
- [22] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2720–2730.
- [23] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1345–1384.
- [24] C. V. Krishnan, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2141–2142.
- [25] P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12576–12577.
- [26] P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4952–4962.
- [27] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502–7510.
- [28] L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, S. Bernhard, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 8726–8732.
- [29] E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10378–10388.
- [30] L. Flamigni, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 857–871.
- [31] P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10498–10506.
- [32] P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2966–2974.
- [33] A. Juris, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [34] H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa, R. Katoh, K. Nozaki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449–2458.
- [35] P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591–616.
- [36] Q. Sun, S. Mosquera-Vazquez, Y. Suffren, J. Hankache, N. Amstutz, L. M. Lawson Daku, E. Vauthey, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282-283*, 87–99.
- [37] A. Soupart, I. M. Dixon, F. Alary, J. L. Heully, *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137:37*, 1–11.
- [38] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 7970–7977.

- [39] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani in *Photochem. Photo-physics Coord. Compd. I. Top. Curr. Chem., Vol. 280* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 117–214.
- [40] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 782–791.
- [41] Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl, B. Dietzek, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *356*, 127–146.
- [42] J. Beaudelot, S. Oger, S. Peruško, T.-A. Phan, T. Teunens, C. Moucheron, G. Evano, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 16365–16609.
- [43] M. A. Argüello Cordero, P. J. Boden, M. Rentschler, P. Di Martino-Fumo, W. Frey, Y. Yang, M. Gerhards, M. Karnahl, S. Lochbrunner, S. Tschierlei, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 214–226.
- [44] M. Rentschler, P. J. Boden, M. A. Argüello Cordero, S. T. Steiger, M. A. Schmid, Y. Yang, G. Niedner-Schatteburg, M. Karnahl, S. Lochbrunner, S. Tschierlei, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 12249–12261.
- [45] J. K. McCusker, *Science* **2019**, *363*, 484–488.
- [46] O. S. Wenger, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 6043–6052.
- [47] J. Kim, D. R. Whang, S. Y. Park, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1883–1886.
- [48] R. Giereth, I. Reim, W. Frey, H. Junge, S. Tschierlei, M. Karnahl, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3*, 692–700.
- [49] Z.-J. Yu, H. Chen, A. J. Lennox, L.-J. Yan, X.-F. Liu, D. D. Xu, F. Chen, L.-X. Xu, Y. Li, Q.-A. Wu, S.-P. Luo, *Dyes. Pigm.* **2019**, *162*, 771–775.
- [50] L. X. Xu, T.-Q. Wang, X.-F. Liu, H. Chen, C.-J. Wei, D.-D. Xu, F. Chen, Y. Li, S.-P. Luo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 4278–4283.
- [51] L. L. Jamula, A. M. Brown, D. Guo, J. K. McCusker, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 15–17.
- [52] A. K. Mengel, C. Förster, A. Breivogel, K. Mack, J. R. Ochsmann, F. Laquai, V. Ksenofontov, K. Heinze, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 704–714.
- [53] C. Förster, M. Dorn, T. Reuter, S. Otto, G. Davarci, T. Reich, L. Carrella, E. Rentschler, K. Heinze, *Inorganics* **2018**, *6*, 86.
- [54] A. Britz, W. Gawelda, T. A. Assefa, L. L. Jamula, J. T. Yarranton, A. Galler, D. Khakhu-lin, M. Diez, M. Harder, G. Doumy, A. M. March, É. Bajnóczi, Z. Németh, M. Pápai, E. Rozsályi, D. Sárosiné Szemes, H. Cho, S. Mukherjee, C. Liu, T. K. Kim, R. W. Schoenlein, S. H. Southworth, L. Young, E. Jakubikova, N. Huse, G. Vankó, C. Bressler, J. K. McCusker, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9341–9350.

- [55] M. Darari, A. Francés-Monerris, B. Marekha, A. Doudouh, E. Wenger, A. Monari, S. Haacke, P. C. Gros, *Molecules* **2020**, *25*, 5991.
- [56] J. Moll, R. Naumann, L. Sorge, C. Förster, N. Gessner, L. Burkhardt, N. Ugur, P. Nurnberger, W. Seidel, C. Ramanan, M. Bauer, K. Heinze, *Chem. - Eur. J.* **2022**, *28*, e202201858.
- [57] Y. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, K. Wärnmark, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6412–6414.
- [58] L. A. Fredin, M. Pápai, E. Rozsályi, G. Vankó, K. Wärnmark, V. Sundström, P. Persson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2066–2071.
- [59] Y. Liu, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1477–1485.
- [60] L. Liu, T. Duchanois, T. Etienne, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 12550–12556.
- [61] C. A. Gaggioli, G. Bistoni, G. Ciancaleoni, F. Tarantelli, L. Belpassi, P. Belanzoni, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 7558–7569.
- [62] P. Chábera, K. S. Kjær, O. Prakash, A. Honarfar, Y. Liu, L. A. Fredin, T. C. Harlang, S. Lidin, J. Uhlig, V. Sundström, R. Lomoth, P. Persson, K. Wärnmark, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 459–463.
- [63] D. Leshchev, T. C. Harlang, L. A. Fredin, D. Khakhulin, Y. Liu, E. Biasin, M. G. Laursen, G. E. Newby, K. Haldrup, M. M. Nielsen, K. Wärnmark, V. Sundström, P. Persson, K. S. Kjær, M. Wulff, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 405–414.
- [64] P. Zimmer, L. Burkhardt, A. Friedrich, J. Steube, A. Neuba, R. Schepper, P. Müller, U. Flörke, M. Huber, S. Lochbrunner, M. Bauer, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 360–373.
- [65] I. M. Dixon, S. Khan, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J. L. Heully, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15898–15905.
- [66] I. M. Dixon, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J. L. Heully, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13498–13503.
- [67] S. Mukherjee, D. N. Bowman, E. Jakubikova, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 560–569.
- [68] D. C. Ashley, S. Mukherjee, E. Jakubikova, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 374–378.
- [69] W. Leis, M. A. Argüello Cordero, S. Lochbrunner, H. Schubert, A. Berkefeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1169–1173.
- [70] Y. Liu, K. S. Kjær, L. A. Fredin, P. Chábera, T. Harlang, S. E. Canton, S. Lidin, J. Zhang, R. Lomoth, K. E. Bergquist, P. Persson, K. Wärnmark, V. Sundström, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 3628–3639.

- [71] S. S. Nair, O. A. Bysewski, S. Kupfer, M. Wächtler, A. Winter, U. S. Schubert, B. Dietzek, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 9157–9173.
- [72] E. Jakubikova, D. N. Bowman, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1441–1449.
- [73] S. G. Shepard, S. M. Fatur, A. K. Rappé, N. H. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2949–2952.
- [74] S. M. Fatur, S. G. Shepard, R. F. Higgins, M. P. Shores, N. H. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4493–4505.
- [75] M. D. Woodhouse, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16229–16233.
- [76] P. Chábera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyrhaug, A. E. Nahhas, A. Honarfar, S. Essén, L. A. Fredin, T. C. Harlang, K. S. Kjær, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Häggström, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundström, P. Persson, K. Wärnmark, *Nature* **2017**, *543*, 695–699.
- [77] P. Chábera, L. Lindh, N. W. Rosemann, O. Prakash, J. Uhlig, A. Yartsev, K. Wärnmark, V. Sundström, P. Persson, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *426*, 213517.
- [78] A. Ilic, J. Schwarz, C. Johnson, L. H. de Groot, S. Kaufhold, R. Lomoth, K. Wärnmark, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9165–9175.
- [79] O. Prakash, L. Lindh, N. Kaul, N. W. Rosemann, I. B. Losada, C. Johnson, P. Chábera, A. Ilic, J. Schwarz, A. K. Gupta, J. Uhlig, T. Ericsson, L. Häggström, P. Huang, J. Bendix, D. Strand, A. Yartsev, R. Lomoth, P. Persson, K. Wärnmark, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17515–17526.
- [80] B. Weber, *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2nd ed., **2021**.
- [81] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz in *Riedel Mod. Anorg. Chemie* (Eds.: E. Riedel, H.-J. Meyer), De Gruyter, Berlin, Boston, 5th ed., **2018**.
- [82] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, Boston, 5th ed., **2014**.
- [83] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1955**, *23*, 1997–2010.
- [84] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1118.
- [85] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 4th ed., **2006**, p. 467.
- [86] M. Reichenbacher, J. Popp, *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen*, Teubner, Wiesbaden, 1st ed., **2007**, p. 65.

- [87] P. Dierks, Y. Vukadinovic, M. Bauer, *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 206–220.
- [88] M. Z. Hoffman, N. Serpone, *Isr. J. Chem.* **1982**, *22*, 91–97.
- [89] V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero in *Photochemistry and Photo-physiology of Coordination Compounds: Overview and General Concepts, Vol. 280* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 1–36.
- [90] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **1997**, *275*, 54–57.
- [91] A. T. Yeh, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **2000**, *289*, 935–938.
- [92] A. Cannizzo, F. Van Mourik, W. Gawelda, G. Zgrablic, C. Bressler, M. Chergui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3174–3176.
- [93] J. N. Demas, D. G. Taylor, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3177–3179.
- [94] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [95] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley, Weinheim, 1st ed., **1998**, pp. 271–274.
- [96] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, A. El Nahhas, C. J. Milne, R. Van der Veen, C. Bressler, M. Chergui, *Chimia (Aarau)*. **2007**, *61*, 179–183.
- [97] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975–7025.
- [98] C. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, M. Chergui, *Science* **2009**, *323*, 489–492.
- [99] C. Consani, M. Prémont-Schwarz, A. Elnahhas, C. Bressler, F. Van Mourik, A. Cannizzo, M. Chergui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7184–7187.
- [100] J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 298–307.
- [101] L. H. M. de Groot, A. Ilic, J. Schwarz, K. Wärnmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 9369–9388.
- [102] A. Gualandi, M. Marchini, L. Mengozzi, M. Natali, M. Lucarini, P. Ceroni, P. G. Cozzi, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5927–5931.
- [103] S. Parisien-Collette, A. C. Hernandez-Perez, S. K. Collins, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4994–4997.

- [104] T. Duchanois, T. Etienne, M. Beley, X. Assfeld, E. A. Perpète, A. Monari, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3747–3753.
- [105] J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 83–126.
- [106] J. Zhao, W. Wu, J. Sun, S. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5323–5351.
- [107] F. Gärtner, A. Boddien, E. Barsch, K. Fumino, S. Losse, H. Junge, D. Hollmann, A. Brückner, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 6425–6436.
- [108] A. Neubauer, G. Grell, A. Friedrich, S. I. Bokarev, P. Schwarzbach, F. Gärtner, A. E. Surkus, H. Junge, M. Beller, O. Kühn, S. Lochbrunner, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1355–1360.
- [109] J. D. Braun, I. B. Lozada, C. Kolodziej, C. Burda, K. M. E. Newman, J. van Lierop, R. L. Davis, D. E. Herbert, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 1144–1150.
- [110] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Soc. Am.* **1991**, *16*, 42–44.
- [111] U. Keller, *Nature* **2003**, *424*, 831–838.
- [112] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1494.
- [113] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2000**, *71*, 457–465.
- [114] G. Cerullo, S. De Silvestri, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 1–18.
- [115] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron.* **1988**, *24*, 398–403.
- [116] E. Riedle, M. Wenninger in *Chem. Photocatal.* (Ed.: B. König), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, **2013**, pp. 319–378.
- [117] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 592–594.
- [118] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Opt. Commun.* **2001**, *194*, 443–448.
- [119] A. Brodeur, S. L. Chin, *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, *16*, 637–650.
- [120] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. F. Sailer, E. Riedle, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2009**, *96*, 215–231.
- [121] E. Sidick, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, *12*, 1704–1712.
- [122] M. Bradler, P. Baum, E. Riedle, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2009**, *97*, 561–574.

- [123] P. Tzankov, J. Zheng, M. Mero, D. Polli, C. Manzoni, G. Cerullo, *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 3629.
- [124] C. Manzoni, D. Polli, G. Cerullo, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 023103.
- [125] R. L. Fork, O. E. Martinez, J. P. Gordon, *Opt. Lett.* **1984**, *9*, 150.
- [126] O. E. Martinez, J. P. Gordon, R. L. Fork, *J. Opt. Soc. Am. A* **1984**, *1*, 1003.
- [127] G. Steinmeyer, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **2003**, *5*, R1–R15.
- [128] P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Opt. Lett.* **2004**, *29*, 1686.
- [129] A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 988–1002.
- [130] J. R. Knutson, D. G. Walbridge, L. Brand, *Biochemistry* **1982**, *21*, 4671–4679.
- [131] J. Saarela, M. Törmänen, R. Myllylä, *Opto-Electron. Rev.* **2004**, *12*, 193–197.
- [132] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 102nd ed., **2007**, pp. 165–166.
- [133] S. Kaufhold, K. Wärnmark, *Catalysts* **2020**, *10*, 132.
- [134] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, 6th ed., **2004**.
- [135] M. I. Bruce, *Angew. Chemie* **1977**, *89*, 75–89.
- [136] A. M. Brown, C. E. McCusker, J. K. McCusker, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17635–17646.
- [137] G. Auböck, M. Chergui, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 629–633.
- [138] T. Duchanois, L. Liu, M. Pastore, A. Monari, C. Cebrián, Y. Trolez, M. Darari, K. Magra, A. Francés-Monerris, E. Domenichini, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. Gros, *Inorganics* **2018**, *6*, 63.
- [139] C. Creutz, M. Chou, T. L. Netzel, M. Okumura, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1309–1319.
- [140] E. A. Juban, A. L. Smeigh, J. E. Monat, J. K. McCusker, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1783–1791.
- [141] D. C. Ashley, E. Jakubikova, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9907–9917.
- [142] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759–2767.
- [143] F. N. Castellano, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 828–839.

- [144] D. S. Tyson, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10921–10934.
- [145] D. S. Tyson, J. Bialecki, F. N. Castellano, *Chem. Commun.* **2000**, 2355–2356.
- [146] D. S. Tyson, C. R. Luman, X. Zhou, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4063–4071.
- [147] K. A. Wells, J. E. Yarnell, J. R. Palmer, T. S. Lee, C. M. Papa, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8259–8271.
- [148] J. E. Yarnell, J. C. Deaton, C. E. McCusker, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7820–7830.
- [149] J. E. Yarnell, K. A. Wells, J. R. Palmer, J. M. Breaux, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 7611–7627.
- [150] A. F. Morales, G. Accorsi, N. Armaroli, F. Barigelletti, S. J. Pope, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6711–6719.
- [151] A. Francés-Monerris, P. C. Gros, M. Pastore, X. Assfeld, A. Monari, *Theor. Chem. Acc.* **2019**, *138*, 1–12.
- [152] M. Darari, E. Domenichini, A. Francés-Monerris, C. Cebrián, K. Magra, M. Beley, M. Pastore, A. Monari, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10915–10926.
- [153] A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, C. Bressler, F. van Mourik, M. Chergui, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2677–2686.
- [154] T. Duchanois, T. Etienne, C. Cebrián, L. Liu, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2469–2477.
- [155] I. H. Van Stokkum, D. S. Larsen, R. Van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2004**, *1657*, 82–104.
- [156] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993–1019.
- [157] J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2381–2392.
- [158] S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang, Y. K. Chung, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6896–6898.
- [159] M. T. Rupp, N. Shevchenko, G. S. Hanan, D. G. Kurth, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *446*, 214127.
- [160] S. Mukherjee, D. E. Torres, E. Jakubikova, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8115–8126.
- [161] K. S. Kjær, N. Kaul, O. Prakash, P. Chábera, N. W. Rosemann, A. Honarfar, O. Gordivska, L. A. Fredin, K. E. Bergquist, L. Häggström, T. Ericsson, L. Lindh, A. Yartsev,

- S. Styring, P. Huang, J. Uhlig, J. Bendix, D. Strand, V. Sundström, P. Persson, R. Lomoth, K. Wärnmark, *Science* **2019**, *363*, 249–253.
- [162] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
- [163] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- [164] K. Li, Q. Wan, C. Yang, X.-Y. Chang, K.-H. Low, C.-M. Che, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 14129–14133.
- [165] D. D. Wayner, J. J. Dannenberg, D. Griller, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 189–191.
- [166] H. Sun, M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11719–11726.
- [167] C. Johnson, J. Schwarz, M. Deegbey, O. Prakash, K. Sharma, P. Huang, T. Ericsson, L. Häggström, J. Bendix, A. K. Gupta, E. Jakubikova, K. Wärnmark, R. Lomoth, *Chem. Sci.* **2023**, *accepted*, 1–12.
- [168] A. K. Mengel, C. Bissinger, M. Dorn, O. Back, C. Förster, K. Heinze, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 7920–7931.
- [169] A. Breivogel, C. Förster, K. Heinze, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7052–7056.
- [170] Z. Ou, K. M. Kadish, W. E. J. Shao, P. J. Santic, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. J. Crossley, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2078–2086.
- [171] A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8657–8663.
- [172] J. Fortage, J. Boixel, E. Blart, H. C. Becker, F. Odobel, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 518–526.
- [173] R. P. Herrera, M. C. Gimeno, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8311–8363.
- [174] K. M. Kadish, W. E. J. Shao, Z. Ou, P. J. Santic, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. J. Crossley, *Chem. Commun.* **2002**, 356–357.
- [175] J. Melomedov, J. R. Ochsmann, M. Meister, F. Laquai, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1984–2001.
- [176] R. A. Marcus, *Angew. Chemie* **1993**, *105*, 1161–1172.
- [177] R. A. Marcus, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111–1121.
- [178] R. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265–322.
- [179] K. Ohkubo, R. Garcia, P. J. Santic, T. Khoury, M. J. Crossley, K. M. Kadish, S. Fukuzumi, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 10493–10503.

- [180] H. Hartmann, I. Barke, A. Friedrich, P.-A. Plötz, O. S. Bokareva, M. Bahrami, K. Oldenburg, J. A. A. W. Elemans, R. Irsig, K.-H. Meiwes-Broer, O. Kühn, S. Lochbrunner, S. Speller, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16977–16984.
- [181] M.-H. Ha-Thi, N. Shafizadeh, L. Poisson, B. Soep, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8111–8118.
- [182] R. L. Ake, M. Gouterman, *Theor. Chim. Acta* **1969**, *15*, 20–42.
- [183] M. Asano, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6567–6576.
- [184] X. Yan, D. Holten, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5982–5986.
- [185] M. N. Berberan Santos, *PhysChemComm* **2000**, *3*, 18–23.
- [186] J. Fortage, J. Boixel, E. Blart, L. Hammarström, H. C. Becker, F. Odobel, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 3467–3480.
- [187] J. Fortage, A. Scarpaci, L. Viau, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Falkenström, L. Hammarström, I. Asselberghs, R. Kellens, W. Libaers, K. Clays, M. P. Eng, F. Odobel, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 9058–9067.
- [188] E. Göransson, J. Boixel, J. Fortage, D. Jacquemin, H.-C. Becker, E. Blart, L. Hammarström, F. Odobel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11500–11512.
- [189] G. G. Gurzadyan, T.-H. Tran-Thi, T. Gustavsson, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 385–388.
- [190] O. Bräm, A. Cannizzo, M. Chergui, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 1461–1468.
- [191] H. S. Cho, N. W. Song, Y. H. Kim, S. C. Jeoung, S. Hahn, D. Kim, S. K. Kim, N. Yoshida, A. Osuka, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3287–3298.
- [192] M.-C. Yoon, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, H. Rhee, T. Joo, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 164–171.
- [193] B. Abraham, J. Nieto-Pescador, L. Gundlach, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3151–3156.
- [194] M. Andersson, M. Linke, J.-C. Chambron, J. Davidsson, V. Heitz, L. Hammarström, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4347–4362.
- [195] A. M. Brun, S. J. Atherton, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4632–4639.
- [196] J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6109–6114.
- [197] L. Flamigni, I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2000**, 2479–2480.
- [198] I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5507–5517.

- [199] M. P. Eng, T. Ljungdahl, J. Andréasson, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1776–1784.
- [200] J. Andréasson, G. Kodis, S. Lin, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, J. Mårtensson, B. Albinsson, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 47.
- [201] Y. Kobayashi, T. Katayama, T. Yamane, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5930–5938.
- [202] A. Harriman, V. Heitz, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 229–234.

Publikationsverzeichnis

2019

[P1] *Light-driven proton reduction with in situ supported copper nanoparticles*

Stefanie Kreft, Marcel Sonneck, Henrik Junge, Ayla Pöpcke, Anja Kammer, Carsten Kreyenschulte, Stefan Lochbrunner, Sebastian Wohlrab, Matthias Beller

Int. J. Hydrogen Energy **2019**, 44, 60, 31892-31901.

[P2] *Excited-State Kinetics of an Air-Stable Cyclometalated Iron(II) Complex*

Jakob Steube, Lukas Burkhardt, Ayla Pöpcke, Johannes Moll, Peter Zimmer, Roland Schoch, Christoph Wölper, Katja Heinze, Stefan Lochbrunner, and Matthias Bauer

Chem. - Eur. J. **2019**, 25, 11826-11830.

[P3] *Gold(II) Porphyrins in Photoinduced Electron Transfer Reactions*

Sebastian Preiß, Ayla Pöpcke, Lukas Burkhardt, Luca Großmann, Stefan Lochbrunner, Matthias Bauer, Till Opatz, Katja Heinze

Chem. - Eur. J. **2019**, 25, 5940-5949.

[P4] *Selective Earth-Abundant System for CO₂ Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes*

Christoph Steinlechner, Arend F. Roesel, Elisabeth Oberem, Ayla Pöpcke, Nils Rockstroh, Frédéric Gloaguen, Stefan Lochbrunner, Ralf Ludwig, Anke Spannenberg, Henrik Junge, Robert Francke, and Matthias Beller

ACS Catal. **2019**, 9, 2091-2100.

[P5] *Thermally activated delayed fluorescence (TADF) dyes as efficient organic photosensitizers for photocatalytic water reduction*

Zhe-Jian Yu, Wen-Ya Lou, Henrik Junge, Ayla Pöpcke, Hao Chen, Liang-Min Xia, Bin Xu, Ming-Ming Wang, Xiao-Jing Wang, Qing-An Wu, Bai-Yang Lou, Stefan Lochbrunner, Matthias Beller, Shu-Ping Luo

Catal. Commun. **2019**, 119, 11-15.

2020

[P6] *Ultrafast Dynamics of Photosensitizers based on Fe(II)*

Ayla Pöpcke, Jakob Steube, Yannik Vukadinovic, Matthias Bauer, Stefan Lochbrunner

in *The 22nd International Conference on Ultrafast Phenomena 2020*, F. Kärtner, M. Khalil, R.Li, F.Légaré, and T. Tahara, eds., OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2020), paper Tu4A.32.

[P7] *Green-Light Activation of Push-Pull Ruthenium(II) Complexes*

Johannes Moll, Cui Wang, Ayla Pöpcke, Christoph Förster, Ute Resch-Genger, Stefan Lochbrunner, Katja Heinze

Chem. - Eur. J. **2020**, 26, 6820-6832.

[P8] *Ground- and Excited-State Properties of Iron(II) Complexes Linked to Organic Chromophores*

Philipp Dierks, Ayla Pöpcke, Olga S. Bokareva, Björn Altenburger, Thomas Reuter, Katja Heinze, Oliver Kühn, Stefan Lochbrunner, and Matthias Bauer
Inorg. Chem. **2020**, 59, 20, 14746-14761.

[P9] *Revealing the initial steps in homogeneous photocatalysis by time-resolved spectroscopy*

Ayla Pöpcke, Aleksej Friedrich and Stefan Lochbrunner
J. Phys.: Condens. Matter **2020**, 32, 153001.

[P10] *A Vanadium(III) Complex with Blue and NIR-II Spin-Flip Luminescence in Solution*

Matthias Dorn, Jens Kalmbach, Pit Boden, Ayla Pöpcke, Sandra Gómez, Christoph Förster, Felix Kuczelinis, Luca M. Carrella, Laura A. Büldt, Nicolas H. Bings, Eva Rentschler, Stefan Lochbrunner, Leticia González, Markus Gerhards, Michael Seitz, and Katja Heinze
J. Am. Chem. Soc. **2020**, 142, 17, 7947-7955.

[P11] *When Donors Turn into Acceptors: Ground and Excited State Properties of Fe^{II} Complexes with Amine-Substituted Tridentate Bis-imidazole-2-ylidene Pyridine Ligands*

Yannik Vukadinovic, Lukas Burkhardt, Ayla Pöpcke, Anabel Miletic, Lorena Fritsch, Björn Altenburger, Roland Schoch, Adam Neuba, Stefan Lochbrunner, and Matthias Bauer
Inorg. Chem. **2020**, 59, 13, 8762-8774.

2021

[P12] *Ultrafast and long-time excited state kinetics of an NIR-emissive vanadium(III) complex I: Synthesis, spectroscopy and static quantum chemistry*

Matthias Dorn, Jens Kalmbach, Pit Boden, Ayla Kruse, Chahinez Dab, Christian Reber, Gereon Niedner-Schatteburg, Stefan Lochbrunner, Markus Gerhards, Michael Seitz, Katja Heinze
Chem. Sci. **2021**, 12, 10780-10790.

[P13] *Higher MLCT lifetime of carbene iron(II) complexes by chelate ring expansion*

Thomas Reuter, Ayla Kruse, Roland Schoch, Stefan Lochbrunner, Matthias Bauer, Katja Heinze
Chem. Commun. **2021**, 57, 7541-7544.

[P14] *Distinct photodynamics of κ -N and κ -C pseudoisomeric iron(II) complexes*

Philipp Dierks, Ayla Kruse, Olga Bokareva, Mohammed J. Al-Marri, Jens Kalmbach, Marc Baltrun, Adam Neuba, Roland Schoch, Stephan Hohloch, Katja Heinze, Michael Seitz, Oliver Kühn, Stefan Lochbrunner, Matthias Bauer
Chem. Commun. **2021**, 57, 6640-6643.

[P15] *Correction: Distinct photodynamics of κ -N and κ -C pseudoisomeric iron(II) complexes*

Philipp Dierks, Ayla Kruse, Olga Bokareva, Mohammed J. Al-Marri, Jens Kalmbach, Marc Baltrun, Adam Neuba, Roland Schoch, Stephan Hohloch, Katja Heinze, Michael Seitz, Oliver Kühn, Stefan Lochbrunner, Matthias Bauer
Chem. Commun. **2023**, 59, 2990-2990.

2023

[P16] *Janus-type emission from a cyclometalated iron(III) complex*

Jakob Steube, Ayla Kruse, Olga Bokareva, Thomas Reuter, Serhiy Demeshko, Roland Schoch, Miguel A. Argüello Cordero, Athul Krishna, Stephan Hohloch, Franc Meyer, Katja Heinze, Oliver Kühn, Stefan Lochbrunner, Matthias Bauer

Nat. Chem. **2023**, 1, 1-19.

[P17] *Can range-separated functionals be optimally tuned to predict spectra and excited state dynamics in photoactive iron complexes?*

J. Patrick Zobel, Ayla Kruse, Omar Baig, Stefan Lochbrunner, Sergey Bokarev, Oliver Kühn, Leticia González, Olga S. Bokareva

Chem. Sci. **2023**, 14, 1491-1502.

Tagungsbeiträge

Vorträge

1. *Ultrafast Dynamics of Photosensitizers based on Fe(II)*
Priority Program SPP 2102 „Light Controlled Reactivity of Metal Complexes“, 2020,
Leipzig, Deutschland (Online)
Ayla Pöpcke, Jakob Steube, Yannik Vukadinovic, Matthias Bauer, Stefan Lochbrunner
2. *Control of the ultrafast photodynamics of iron complexes by ligand design*
Priority Program SPP 2102 „Light Controlled Reactivity of Metal Complexes“, 2019,
Bonn, Deutschland
Ayla Pöpcke, Jakob Steube, Matthias Bauer Stefan Lochbrunner
3. *Time-resolved spectroscopy on iron based photosensitizers*
Graduiertenkolleg Seminar, 2019, Rostock, Deutschland
Ayla Pöpcke, Johannes Moll, Katja Heinze, Stefan Lochbrunner
4. *Time-resolved spectroscopy of the charge separation in Zn(II)-Au(III)-porphyrin dyads*
DPG Frühjahrstagung, 2019, Rostock, Deutschland
Ayla Pöpcke, Sebastian Preiß, Katja Heinze, Stefan Lochbrunner
5. *Fluorescence studies on photosensitizers based on thermally activated delayed fluorescence (TADF) dyes*
DPG Frühjahrstagung, 2018, Erlangen, Deutschland
Ayla Pöpcke, Henrik Junge, Matthias Beller, Shu-Ping Luo, Stefan Lochbrunner
6. *Photocatalytic CO₂ reduction by applying a heteroleptic copper(I) photosensitizer*
Graduiertenkolleg Seminar, 2018, Rostock, Deutschland
Ayla Pöpcke, Christoph Steinlechner, Henrik Junge, Stefan Lochbrunner

Posterbeiträge

1. *Ultrafast Dynamics of Photosensitizers based on Fe(II)*
XXII International Conference on Ultrafast Phenomena (UP), 2020, Shanghai, China
(Online)
Ayla Pöpcke, Jakob Steube, Yannik Vukadinovic, Matthias Bauer, Stefan Lochbrunner
2. *Excited state dynamics of spin-crossover iron complexes: Joint optimally-tuned long-range corrected density functional and ultrafast absorption study*
Priority Program SPP 2102 „Light Controlled Reactivity of Metal Complexes“, 2019, Düsseldorf, Deutschland
Olga S. Bokareva, Oliver Kühn, Sergey I. Bokarev, Ayla Pöpcke, Stefan Lochbrunner
3. *Ultrashort laser pulse generation*
Graduiertenkolleg Workshop, 2018, Güstrow, Deutschland
Ayla Pöpcke, Franziska Fennel, Neeke Rothe, Marco Schröter, Oliver Kühn, Stefan Lochbrunner

A Anhang

A.1 Vorbetrachtungen und Grundlagen: Bestimmung der Orbitalsymmetrien bei σ - und π -Bindungen

In diesem Abschnitt finden sich ergänzende Informationen zu der Diskussion von Symmetrieeigenschaften im Abschnitt 2.2. Um von der reduziblen Darstellung von Γ_σ bzw. Γ_π für die jeweiligen Bindungsarten zu den irreduziblen Komponenten von Γ_σ bzw. Γ_π zu kommen, wird Gleichung 2.1 verwendet, die auf der folgenden Seite noch einmal aufgeführt ist. Für die bessere Übersicht ist hier erneut die Charaktertafel der O_h in Tabelle A.1 dargestellt. Dabei ist $\chi_i^{(K)}$ (Anzahl der irreduziblen Darstellungen der Klasse K) in rot und $n^{(K)}$ (Anzahl von Symmetrieeoperationen in der Klasse K) in blau geschrieben.^[82]

Tab. A.1: Charaktertafel der oktaedrischen Punktgruppe O_h .^[82]

O_h	$1E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	$1i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

Durch Anwendung der Symmetrieeoperationen des Oktaeders auf die σ -Bindungen in Form von Vektoren ergibt sich die reduzible Darstellung von Γ_σ . $\chi_r^{(K)}$ (Charakter einer bestimmten Klasse von Operationen in der reduziblen Darstellung) ist in grün geschrieben.

Tab. A.2: Reduzible Darstellung von Γ_σ im Oktaeder.^[82]

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_\sigma =$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Um diese reduzible Darstellung nun auf die irreduzible Darstellung zu bringen, wird N (Anzahl irreduzibler Darstellungen in einer reduziblen Darstellung) mit Gleichung 2.1 für jede der zehn irreduziblen Darstellungen von O_h berechnet. h ist die Gesamtzahl der Symmetrieeoperationen in der Punktgruppe, also 48 im Oktaeder. Diese Zahl ergibt sich aus der Summe von $n^{(K)}$ (Anzahl von Operationen in der Klasse K).

$$N = \frac{1}{h} \sum_{\chi} \chi_r^{\chi} \cdot \chi_i^{\chi} \cdot n^{\chi}$$

$$\begin{aligned} A_{1g} : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 1 \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + (0 \cdot 1 \cdot 6) + (2 \cdot 1 \cdot 6) + (2 \cdot 1 \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot 1 \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 6) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + (4 \cdot 1 \cdot 3) + (2 \cdot 1 \cdot 6)) \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{2g} : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 1 \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + (0 \cdot (-1) \cdot 6) + (2 \cdot (-1) \cdot 6) + (2 \cdot 1 \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot 1 \cdot 1) + (0 \cdot (-1) \cdot 6) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + (4 \cdot 1 \cdot 3) + (2 \cdot (-1) \cdot 6)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_g : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 2 \cdot 1) + (0 \cdot (-1) \cdot 8) + (0 \cdot 0 \cdot 6) + (2 \cdot 0 \cdot 6) + (2 \cdot 2 \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot 2 \cdot 1) + (0 \cdot 0 \cdot 6) + (0 \cdot (-1) \cdot 8) + (4 \cdot 2 \cdot 3) + (2 \cdot 0 \cdot 6)) \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{1g} : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 3 \cdot 1) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + (0 \cdot (-1) \cdot 6) + (2 \cdot 1 \cdot 6) + (2 \cdot (-1) \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot 3 \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 6) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + (4 \cdot (-1) \cdot 3) + (2 \cdot (-1) \cdot 6)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{2g} : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 3 \cdot 1) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + (0 \cdot 1 \cdot 6) + (2 \cdot (-1) \cdot 6) + (2 \cdot (-1) \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot 3 \cdot 1) + (0 \cdot (-1) \cdot 6) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + (4 \cdot (-1) \cdot 3) + (2 \cdot 1 \cdot 6)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{1u} : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 1 \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + (0 \cdot 1 \cdot 6) + (2 \cdot 1 \cdot 6) + (2 \cdot 1 \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot (-1) \cdot 1) + (0 \cdot (-1) \cdot 6) + (0 \cdot (-1) \cdot 8) + (4 \cdot (-1) \cdot 3) + (2 \cdot (-1) \cdot 6)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{2u} : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 1 \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + (0 \cdot (-1) \cdot 6) + (2 \cdot (-1) \cdot 6) + (2 \cdot 1 \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot (-1) \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 6) + (0 \cdot (-1) \cdot 8) + (4 \cdot (-1) \cdot 3) + (2 \cdot 1 \cdot 6)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_u : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 2 \cdot 1) + (0 \cdot (-1) \cdot 8) + (0 \cdot 0 \cdot 6) + (2 \cdot 0 \cdot 6) + (2 \cdot 2 \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot (-2) \cdot 1) + (0 \cdot 0 \cdot 6) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + (4 \cdot (-2) \cdot 3) + (2 \cdot 0 \cdot 6)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{1u} : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 3 \cdot 1) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + (0 \cdot (-1) \cdot 6) + (2 \cdot 1 \cdot 6) + (2 \cdot (-1) \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot (-3) \cdot 1) + (0 \cdot (-1) \cdot 6) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + (4 \cdot 1 \cdot 3) + (2 \cdot 1 \cdot 6)) \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{2u} : N &= \frac{1}{48} \cdot ((6 \cdot 3 \cdot 1) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + (0 \cdot 1 \cdot 6) + (2 \cdot (-1) \cdot 6) + (2 \cdot (-1) \cdot 3) \\ &\quad + (0 \cdot (-3) \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 6) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + (4 \cdot 1 \cdot 3) + (2 \cdot (-1) \cdot 6)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Mit einem jeweiligen Wert von $N = 1$ ergibt sich für die σ -Bindungen die folgende irreduzible Darstellung:

$$\Gamma_{\sigma} = a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

Zur besseren Übersicht der Berechnungen von N für jede irreduzible Darstellung von O_h für σ -Bindungen dient Tabelle A.3.

Tab. A.3: Reduzible Form der Charaktertafel von O_h für σ -Bindungen.^[82]

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Σ	N
A_{1g}	6	0	0	12	6	0	0	0	12	12	48	1
A_{2g}	6	0	0	-12	6	0	0	0	12	-12	0	0
E_g	12	0	0	0	12	0	0	0	24	0	48	1
T_{1g}	18	0	0	12	-6	0	0	0	-12	-12	0	0
T_{2g}	18	0	0	-12	-6	0	0	0	-12	12	0	0
A_{1u}	6	0	0	12	6	0	0	0	-12	-12	0	0
A_{2u}	6	0	0	-12	6	0	0	0	-12	12	0	0
E_u	12	0	0	0	12	0	0	0	-24	0	0	0
T_{1u}	18	0	0	12	-6	0	0	0	12	12	48	1
T_{2u}	18	0	0	-12	-6	0	0	0	12	-12	0	0

Durch Anwendung der Symmetrieeoperationen des Oktaeders auf die π -Bindungen in Form von Vektoren ergibt sich die reduzible Darstellung von Γ_{π} , die in Tabelle A.4 dargestellt ist.

Tab. A.4: Reduzible Darstellung von Γ_{π} im Oktaeder.^[82]

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_{π}	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

Analog zu den Berechnungen für N bei den σ -Bindungen kann mit den π -Bindungen verfahren werden. Die Übersicht der Berechnungen von N für jede irreduzible Darstellung von O_h für π -Bindungen ist in Tabelle A.5 dargestellt.

Tab. A.5: Reduzible Form der Charaktertafel von O_h für π -Bindungen.^[82]

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Σ	N
A_{1g}	12	0	0	0	-12	0	0	0	0	0	0	0
A_{2g}	12	0	0	0	-12	0	0	0	0	0	0	0
E_g	24	0	0	0	-24	0	0	0	0	0	0	0
T_{1g}	36	0	0	0	12	0	0	0	0	0	48	1
T_{2g}	36	0	0	0	12	0	0	0	0	0	48	1
A_{1u}	12	0	0	0	-12	0	0	0	0	0	0	0
A_{2u}	12	0	0	0	-12	0	0	0	0	0	0	0
E_u	24	0	0	0	-24	0	0	0	0	0	0	0
T_{1u}	36	0	0	0	12	0	0	0	0	0	48	1
T_{2u}	36	0	0	0	12	0	0	0	0	0	48	1

Somit ergibt sich für die π -Bindungen die folgende irreduzible Darstellung:

$$\Gamma_{\pi} = t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$$

A.2 Spektroskopische Untersuchungen von Eisenkomplexen in Bezug auf ihre Eignung als Photosensibilisatoren: Ergänzende Datensätze

A.2.1 Einfluss von cyclometallisierenden Liganden auf die MLCT-Lebensdauer

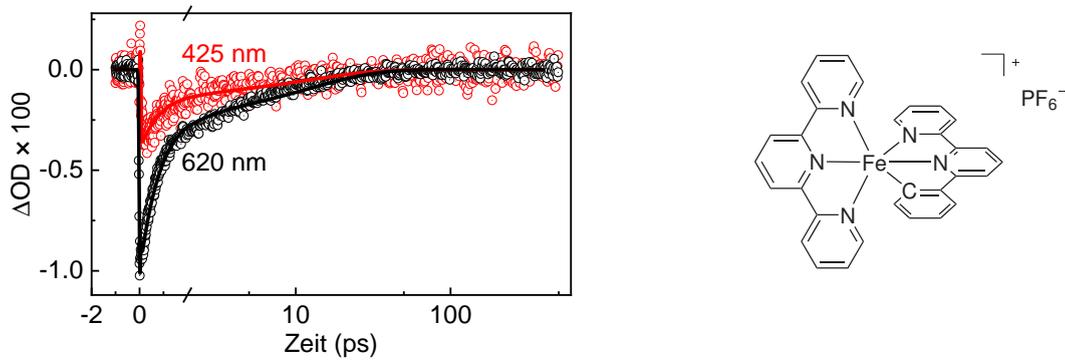


Abb. A.1: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) von Komplex **Fe-1** für zwei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

A.2.2 Modifizierung von NHC-Liganden zur Verlängerung der MLCT-Lebensdauer

A.2.2.1 Organische Chromophore als funktionelle Gruppen am Pyridinring

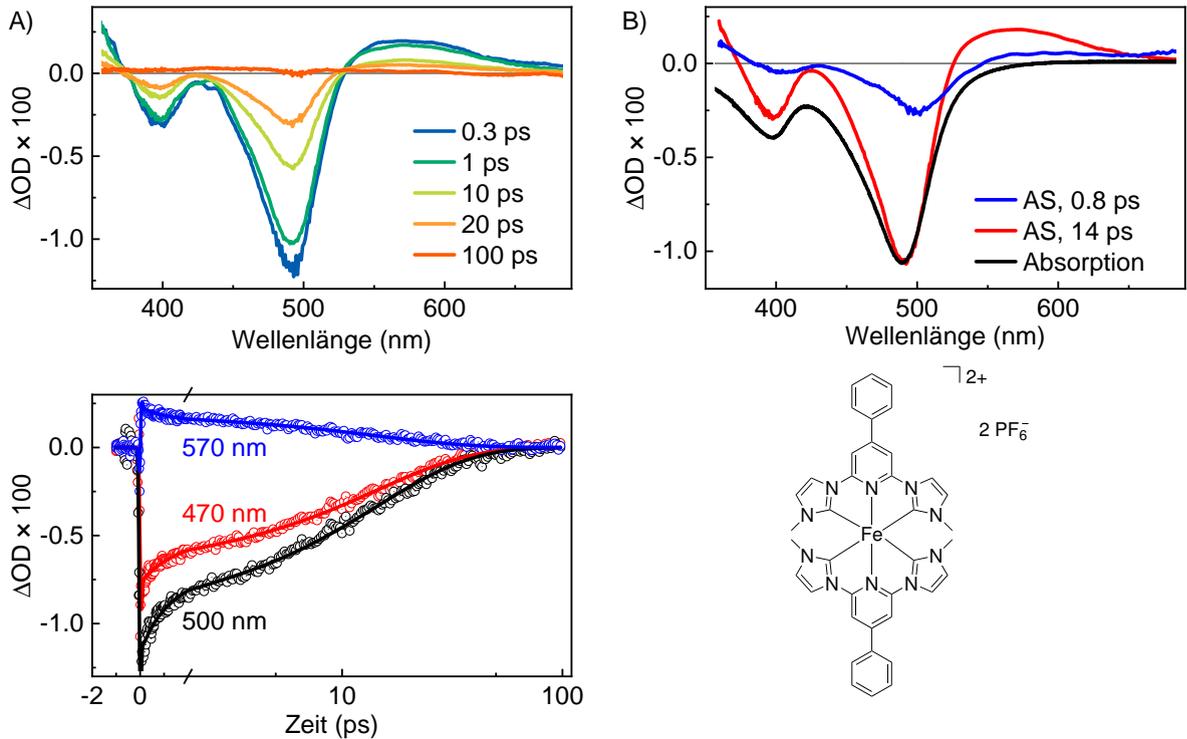


Abb. A.2: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-2** bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

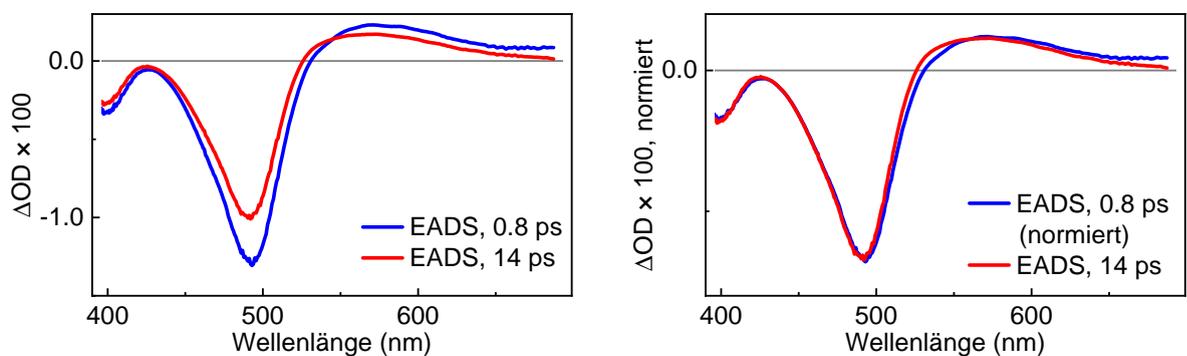


Abb. A.3: A) EADS des Komplexes **Fe-2**. B) EADS mit Normierung zur Verdeutlichung der Ähnlichkeit der beiden Spektren.

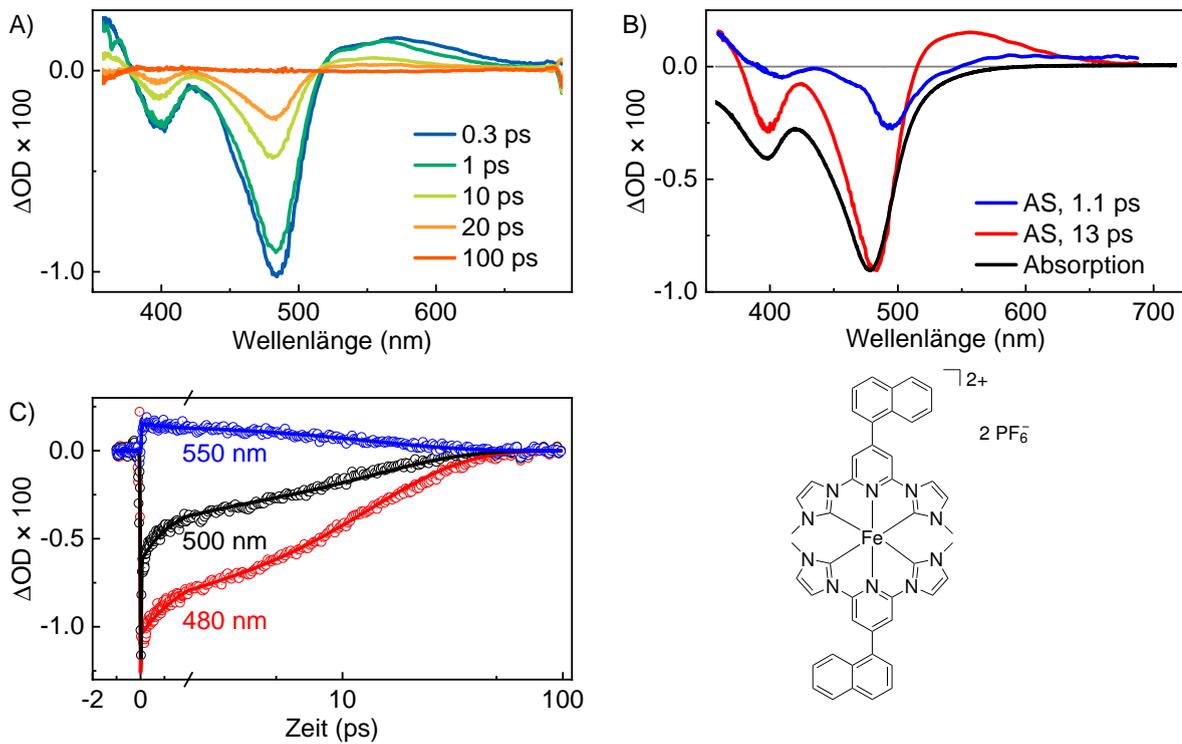


Abb. A.4: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-3** bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

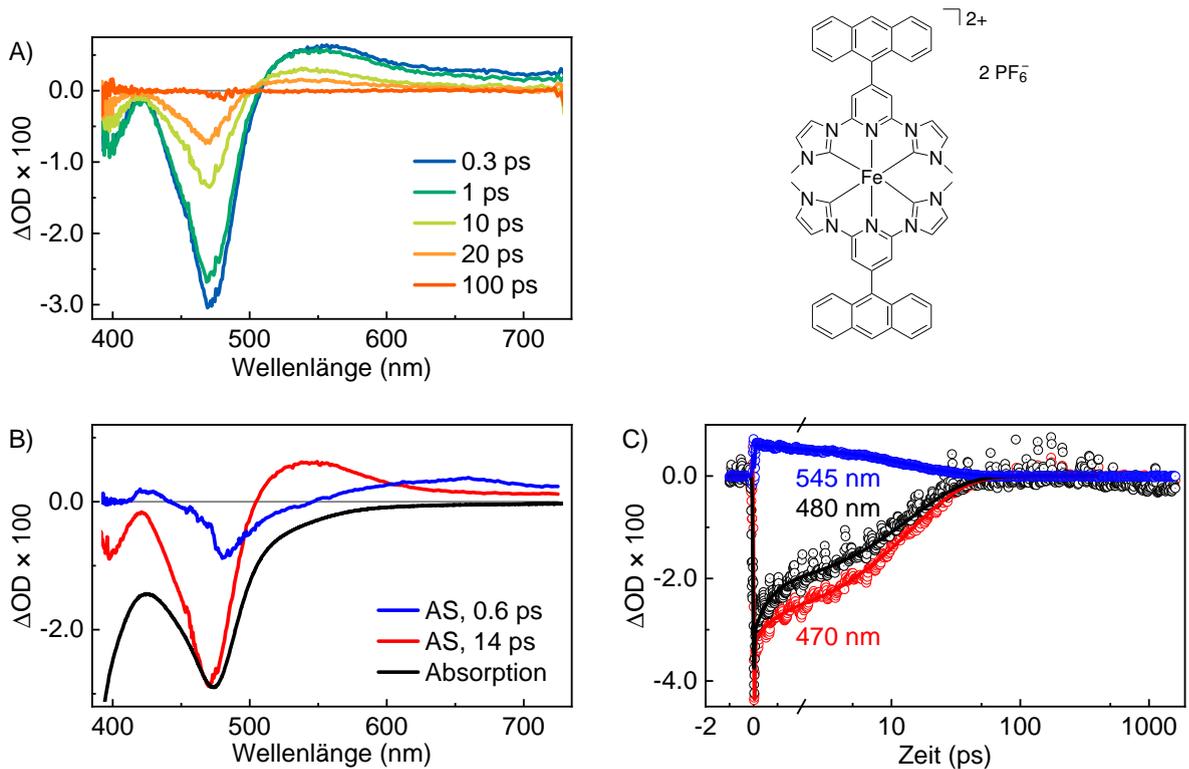


Abb. A.5: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-4** bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). Die neuen Fitparameter mit Gauß und Ableitung sorgen für verbesserte Zeitverläufe bei kurzen Zeiten im Vergleich zu Abbildung A.6 C. Für den direkten Vergleich sind die transienten Spektren und AS hier nochmal aufgeführt, obwohl sie schon im Hauptteil zu finden sind.[P8]

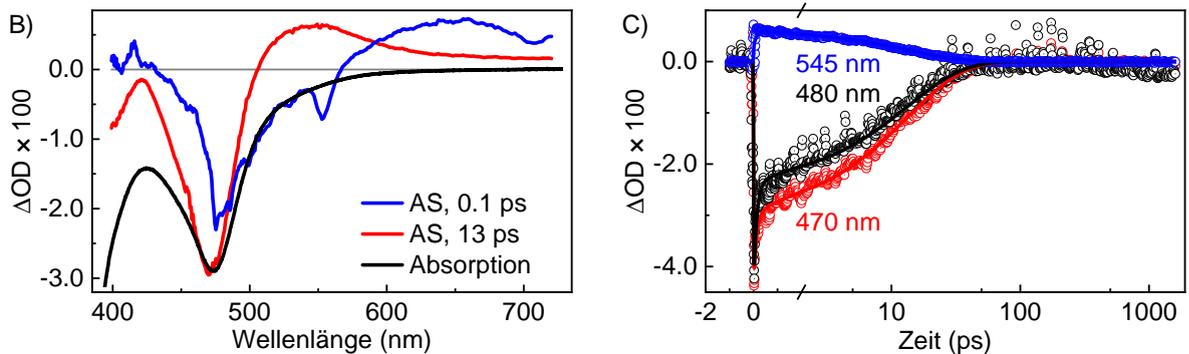


Abb. A.6: Zum Vergleich zu Abbildung A.5 mit anderen Fitparametern ohne Gauß und Ableitung: B) AS (blau und rot) von **Fe-4** im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P8]

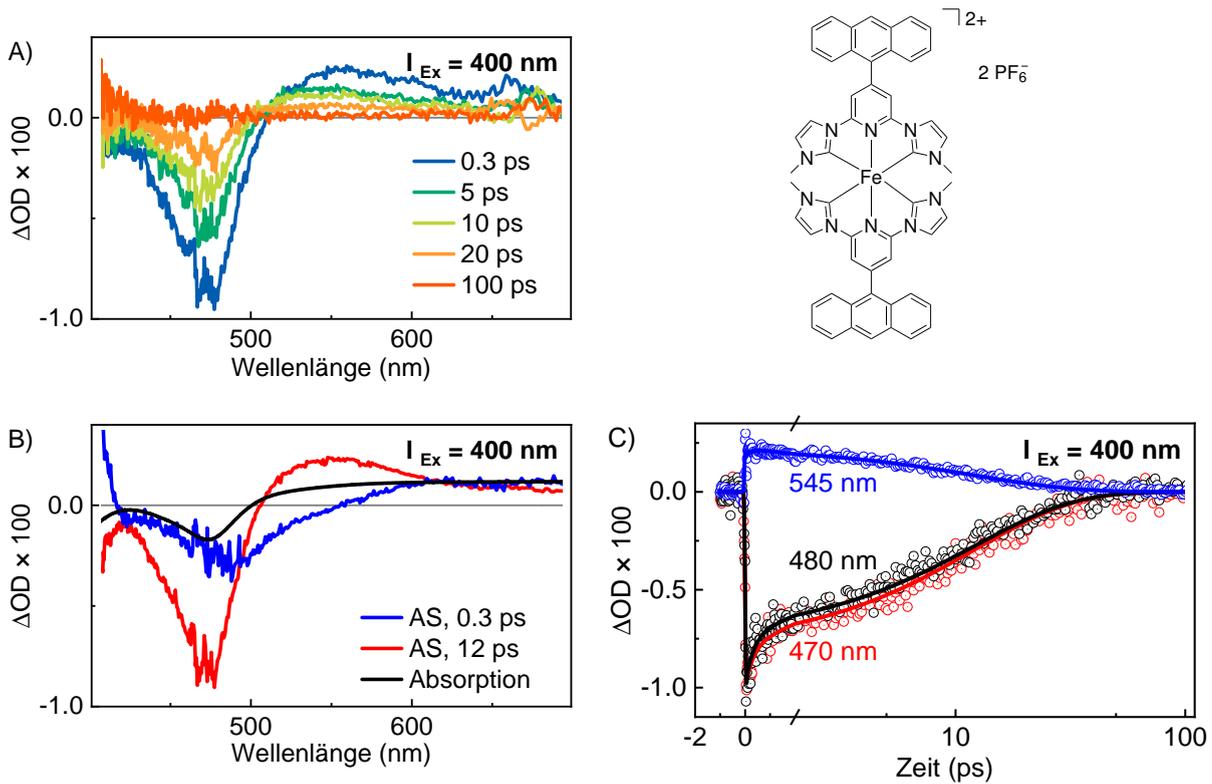


Abb. A.7: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-4** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

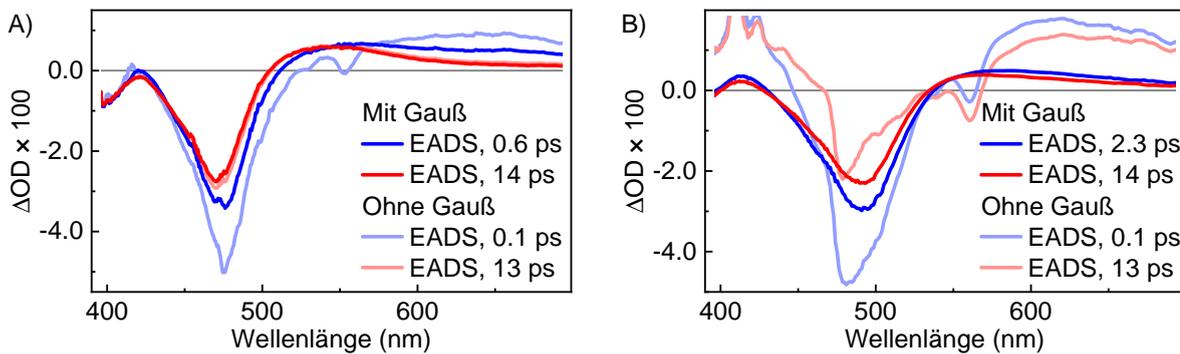


Abb. A.8: Vergleich der älteren Fits aus der Veröffentlichung ohne Gauß und Ableitung[P8] (blassrot und -blau) mit den neuen Fitparametern mit Gauß und Ableitung (intensives rot und blau): A) EADS des Komplexes **Fe-4**. B) EADS des Komplexes **Fe-5**. Dadurch wird (insbesondere bei Komplex **Fe-5**) stark erkennbar, dass sich noch Artefakte im älteren Fit befinden. Diese verschwinden durch die neuen Parameter.

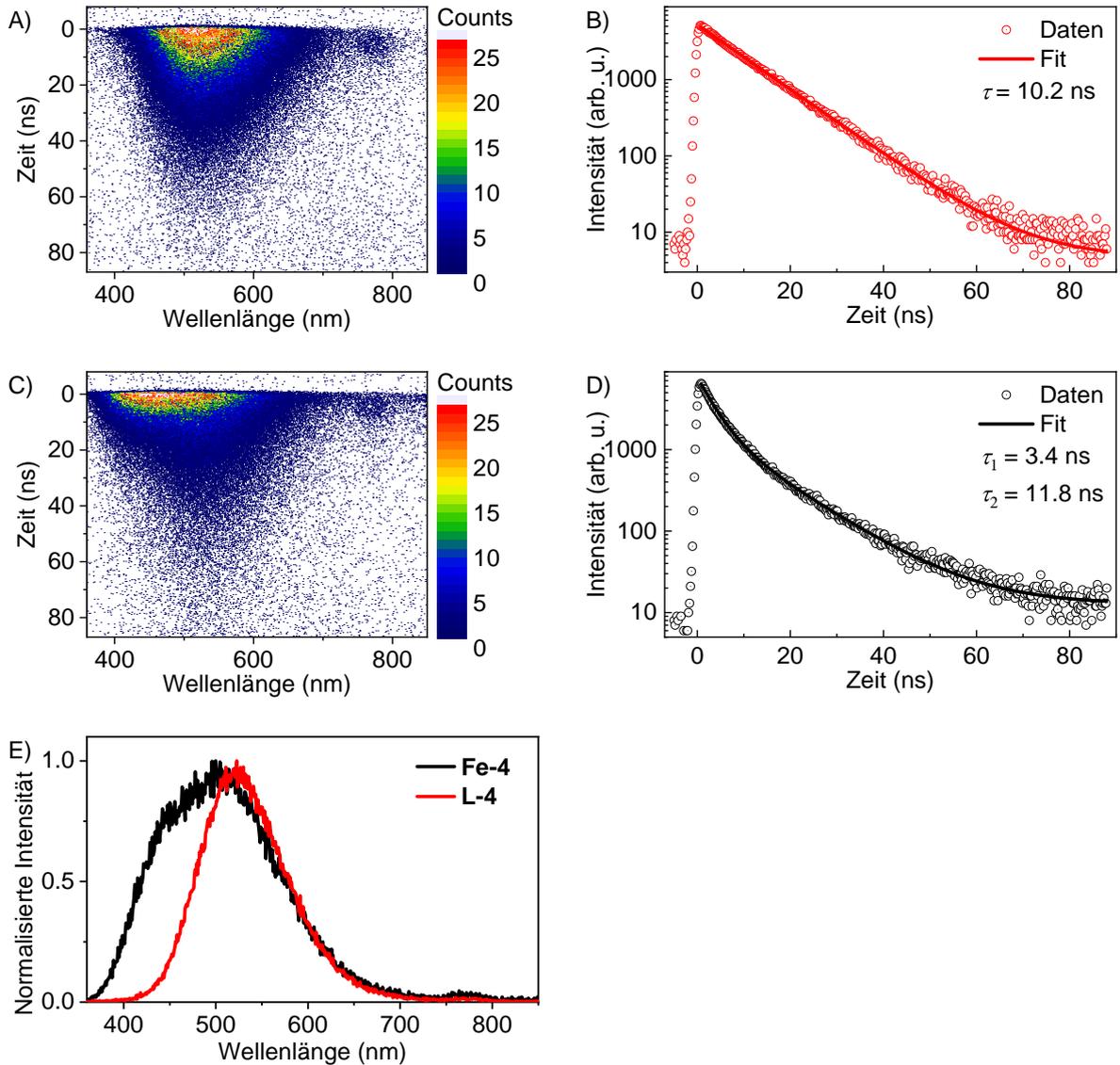


Abb. A.9: A) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz vom Liganden **L-4** (Ligand zu Komplex **Fe-4**) in ACN; B) von 410 bis 680 nm integrierte Lumineszenz von **L-4** in Abhängigkeit von der Zeit. C) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Fe-4** in ACN; D) von 360 bis 720 nm integrierte Lumineszenz von **Fe-4** in Abhängigkeit von der Zeit. E) Normalisierte zeitlich integrierte Lumineszenzspektren von **L-4** und **Fe-4**. Die Proben wurden bei $\lambda_{\text{Ex}} = 388$ nm angeregt. [P8]

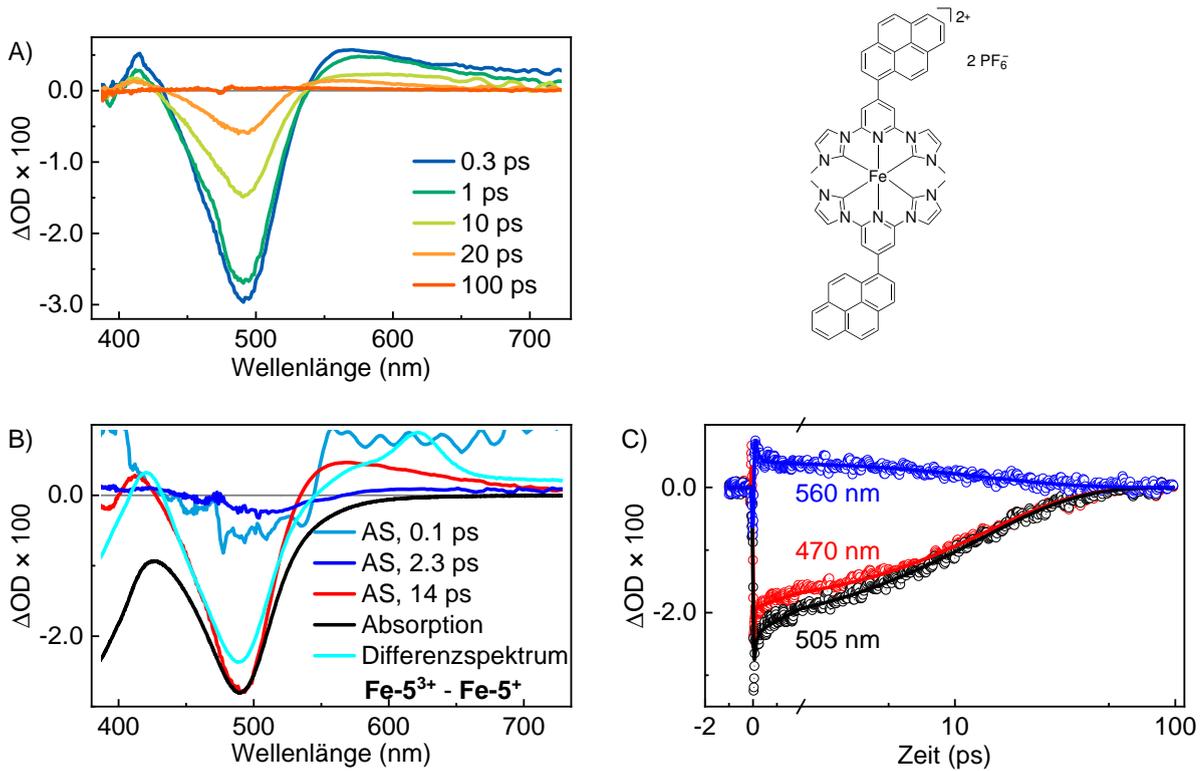


Abb. A.10: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-5** bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (hellblau, blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz) und zum skalierten Differenzspektrum (cyan), das aus spektroelektrochemischen Messungen der Gruppe von Matthias Bauer erhalten wurde.[P8]. Die hellblaue Komponente wird Raman-Artefakten am Zeitnullpunkt und Oszillationen im Grundspektrum zugeordnet. Da diese Zeitkomponente keinen angeregten Zustand betrifft, wurde sie in Kapitel 4 weggelassen, aber der Vollständigkeit halber hier im Anhang aufgeführt. C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). Die neuen Fitparameter mit Gauß und Ableitung sorgen für verbesserte Zeitverläufe bei kurzen Zeiten im Vergleich zu Abbildung A.11 C.[P8]

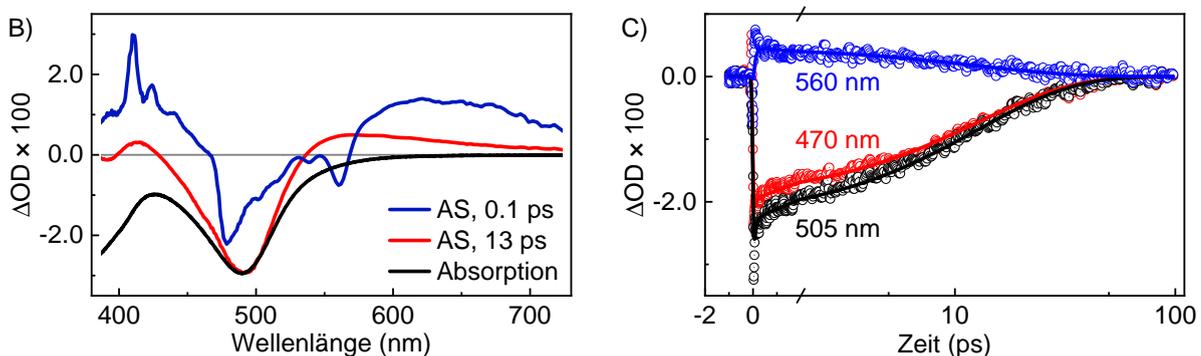


Abb. A.11: Zum Vergleich zu Abbildung A.10 mit anderen Fitparametern ohne Gauß und Ableitung: B) AS (blau und rot) von **Fe-5** im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P8]

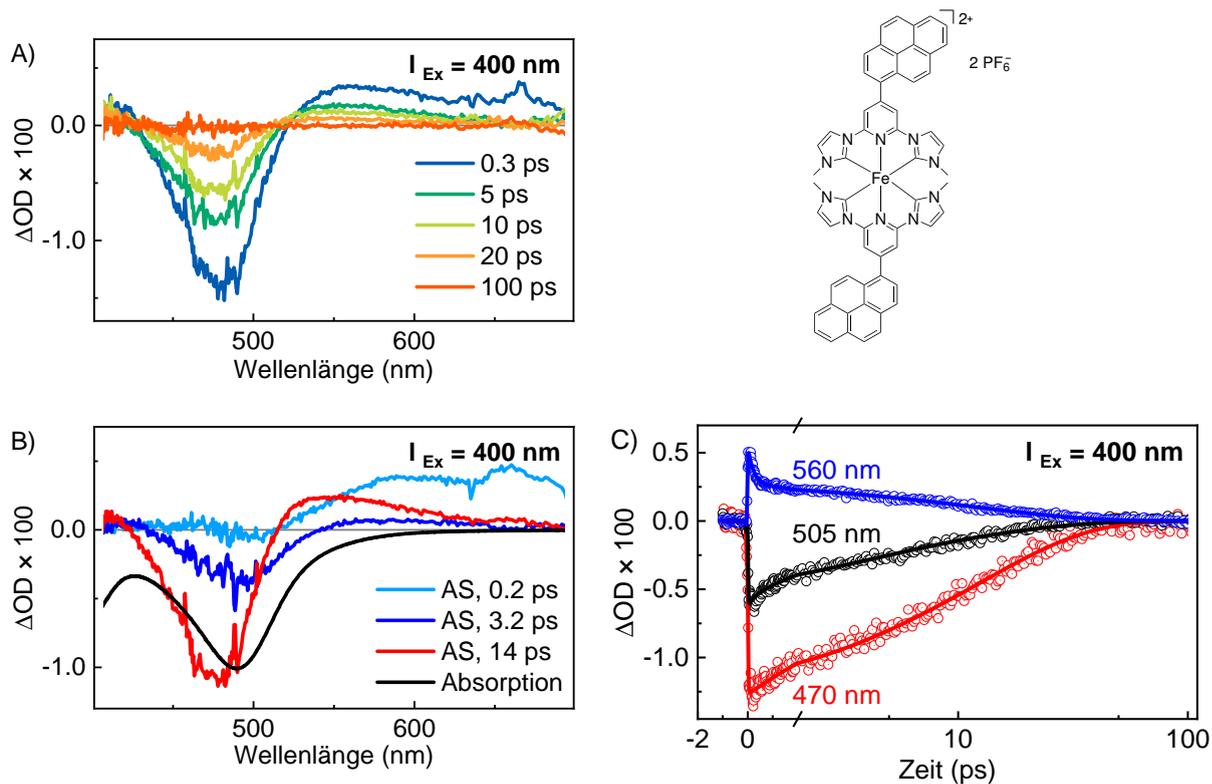


Abb. A.12: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-5** bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm. B) AS (hellblau, blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

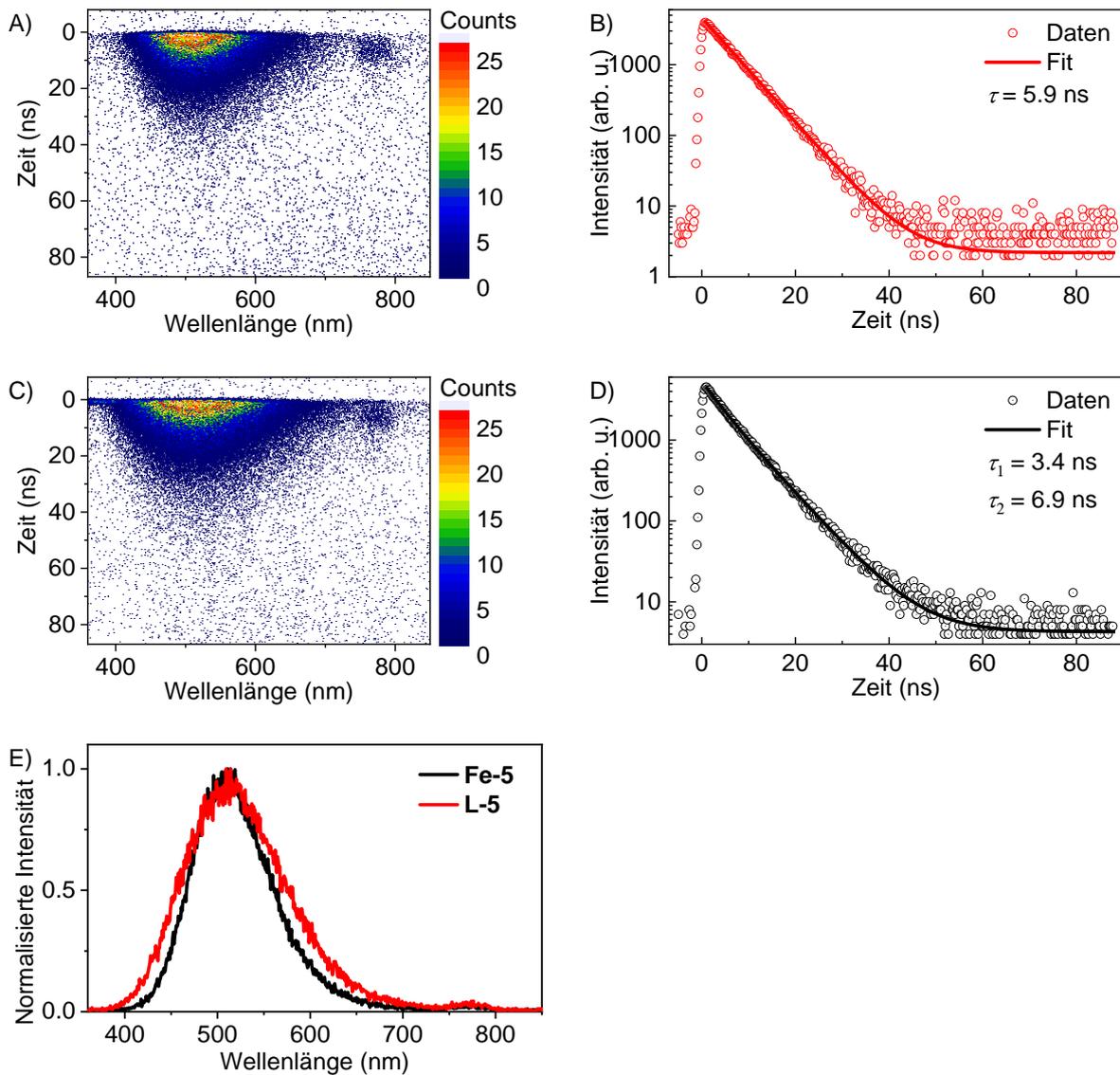


Abb. A.13: A) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz vom Liganden **L-5** (Ligand zu Komplex **Fe-5**) in ACN; B) von 410 bis 650 nm integrierte Lumineszenz von **L-5** in Abhängigkeit von der Zeit. C) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Fe-5** in ACN; D) von 410 bis 660 nm integrierte Lumineszenz von **Fe-5** in Abhängigkeit von der Zeit. E) Normalisierte zeitlich integrierte Lumineszenzspektren von **L-5** und **Fe-5**. Die Proben wurden bei $\lambda_{\text{Ex}} = 388 \text{ nm}$ angeregt. [P8]

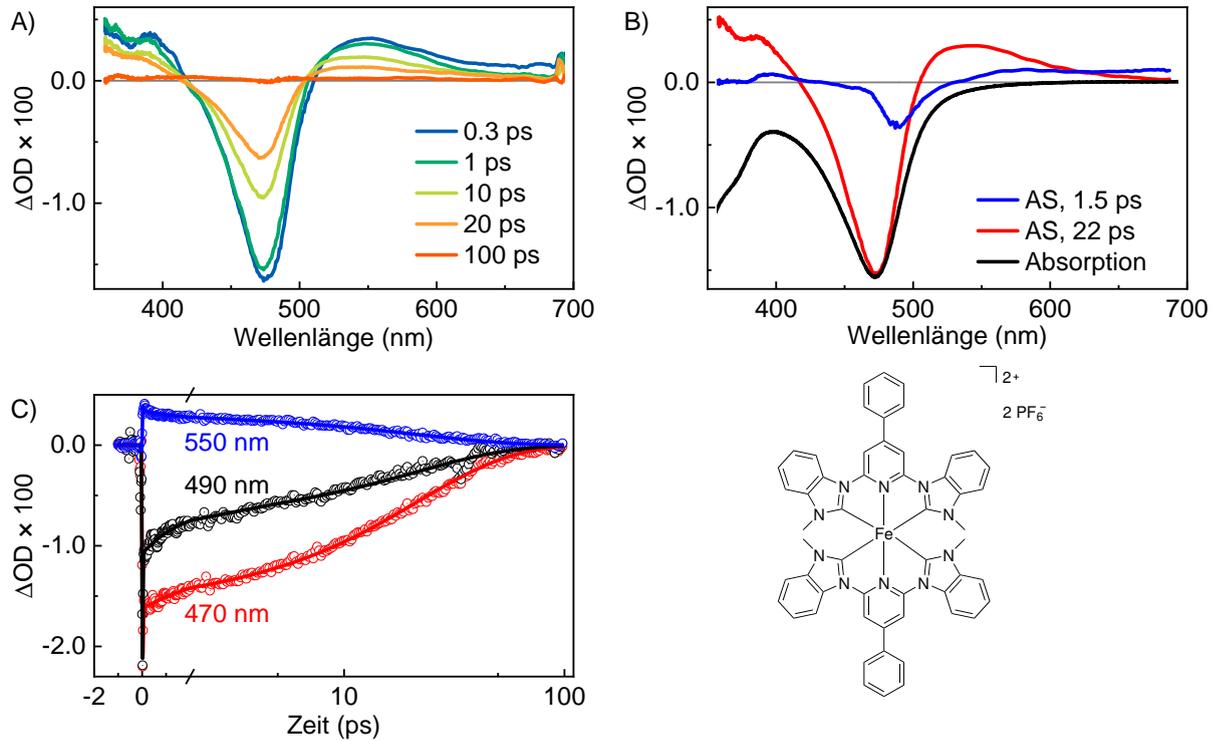


Abb. A.14: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-6** bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

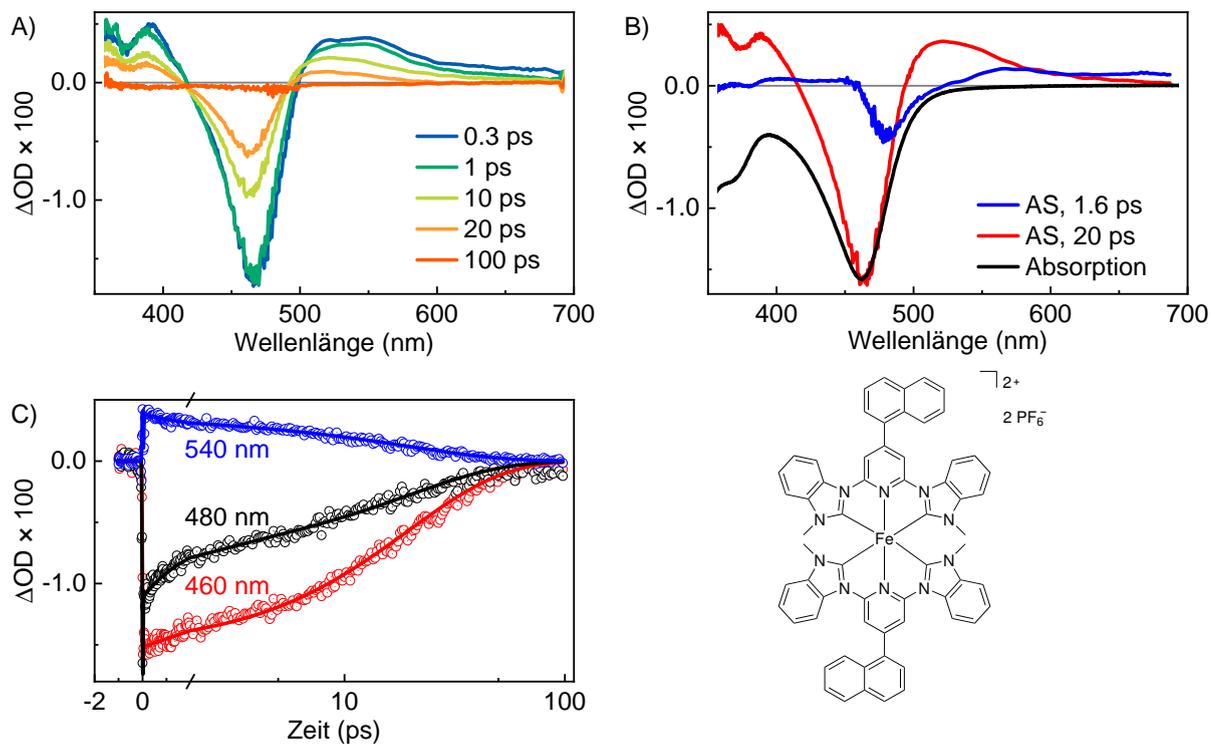


Abb. A.15: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-7** bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

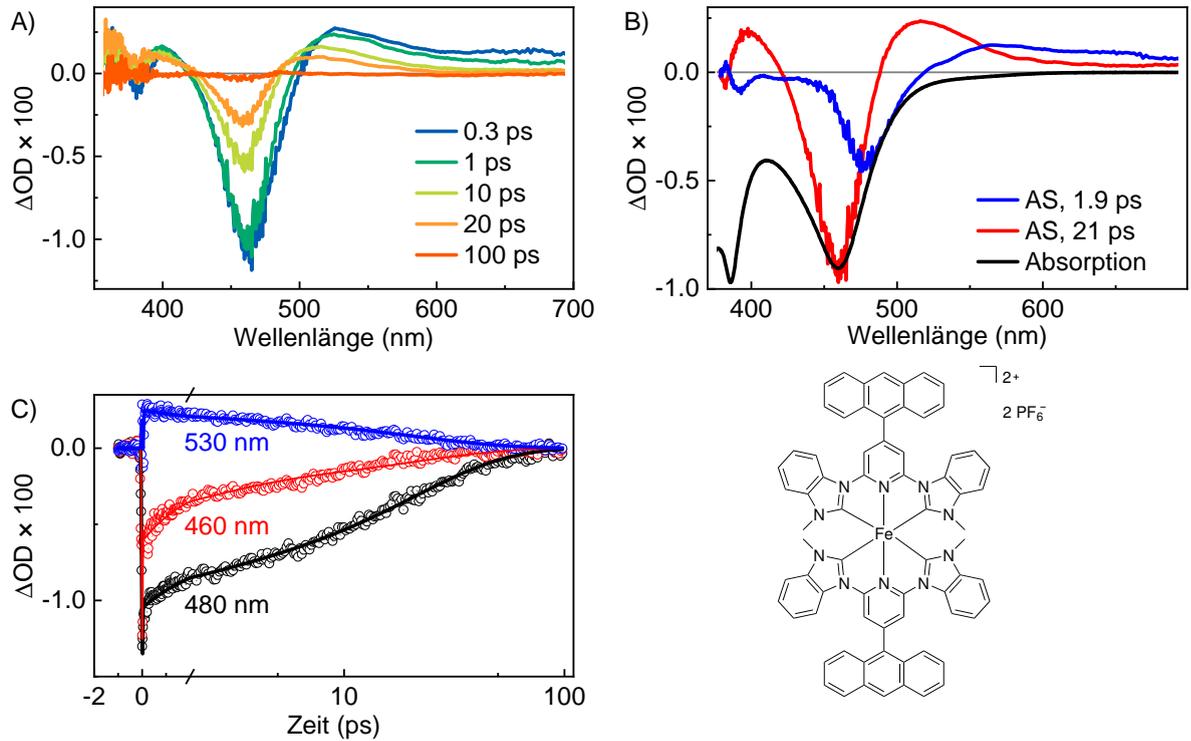


Abb. A.16: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-8** bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

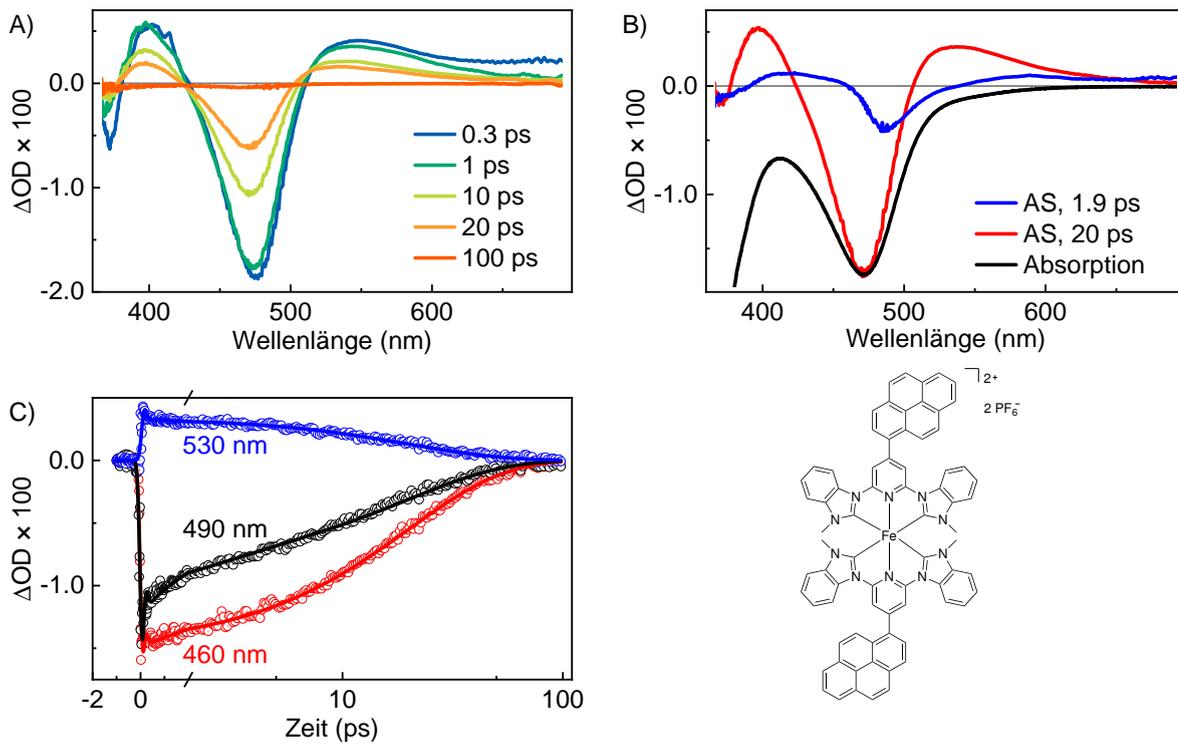


Abb. A.17: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-9** bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

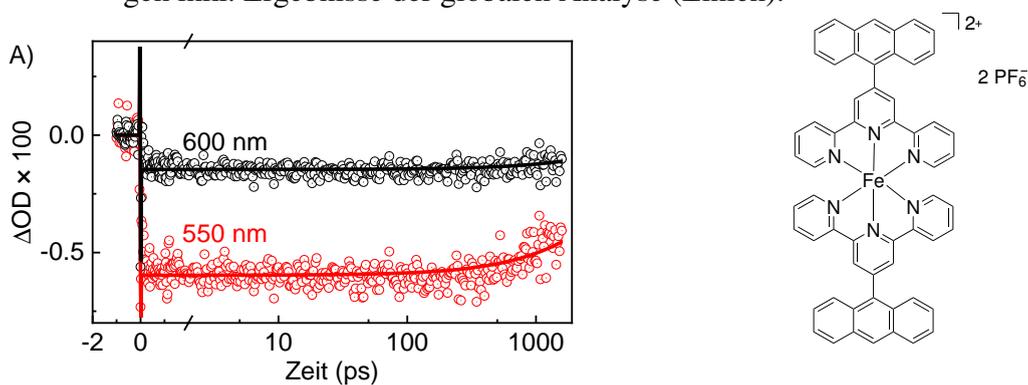


Abb. A.18: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) von Komplex **Fe-10** für zwei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien) bei einer Anregungswellenlänge von 570 nm.

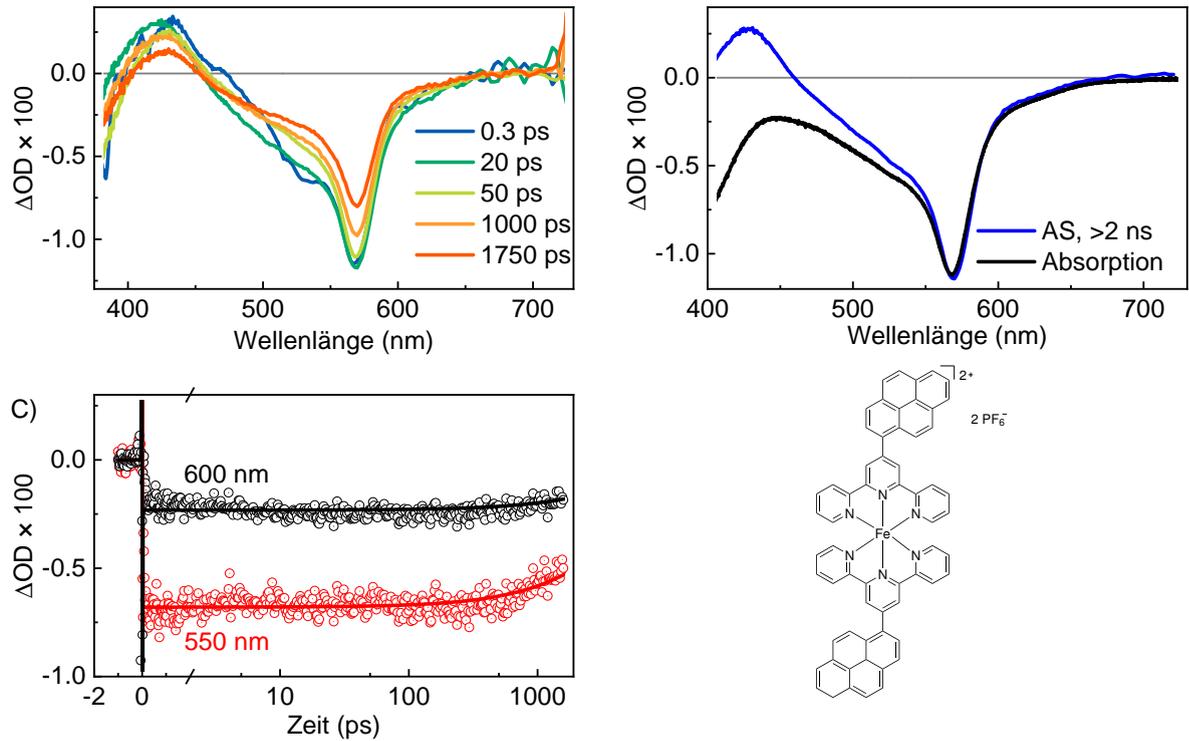


Abb. A.19: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-11** bei einer Anregungswellenlänge von 570 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für zwei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

A.2.2.2 Elektronendonorsubstituenten am Pyridinring

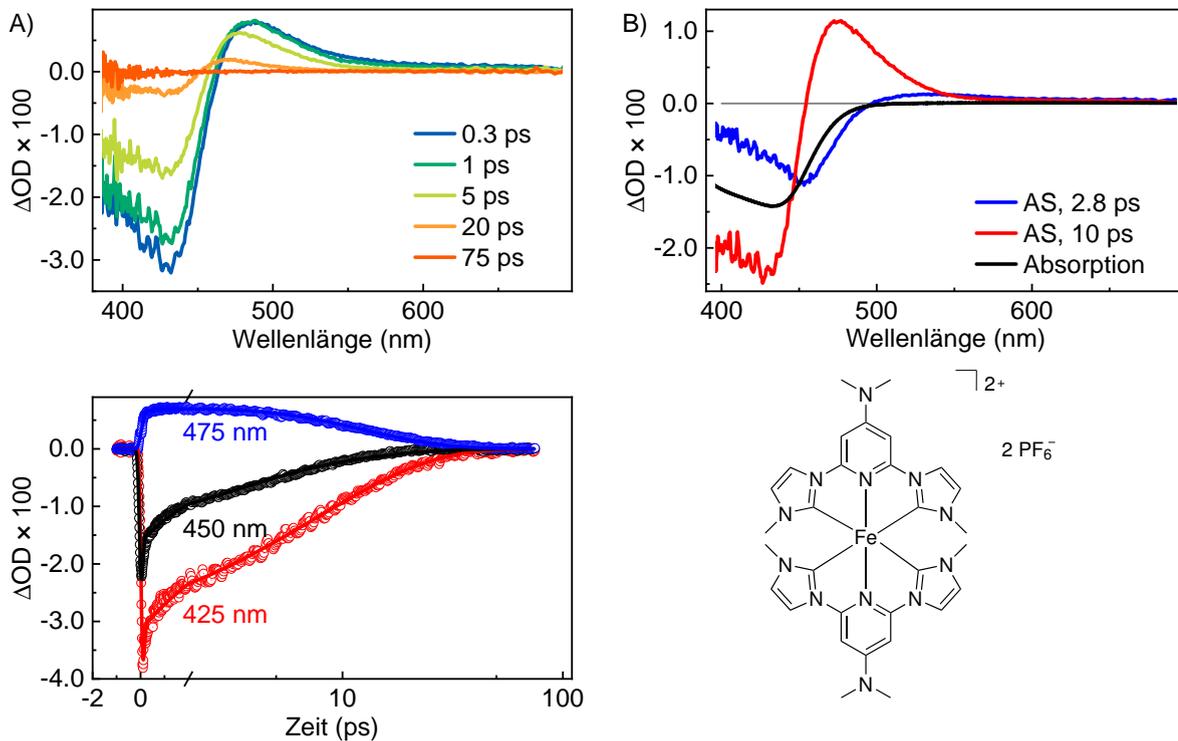


Abb. A.20: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-12** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). [P11]

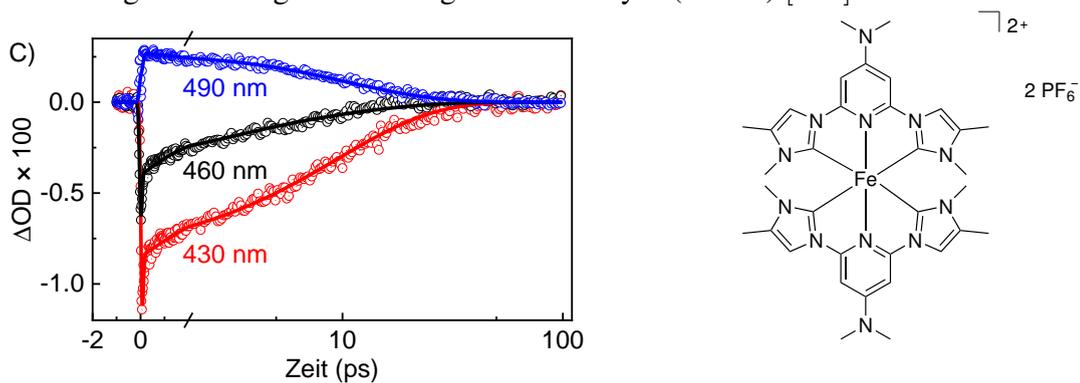


Abb. A.21: A) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) des Komplexes **Fe-13** für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). [P11]

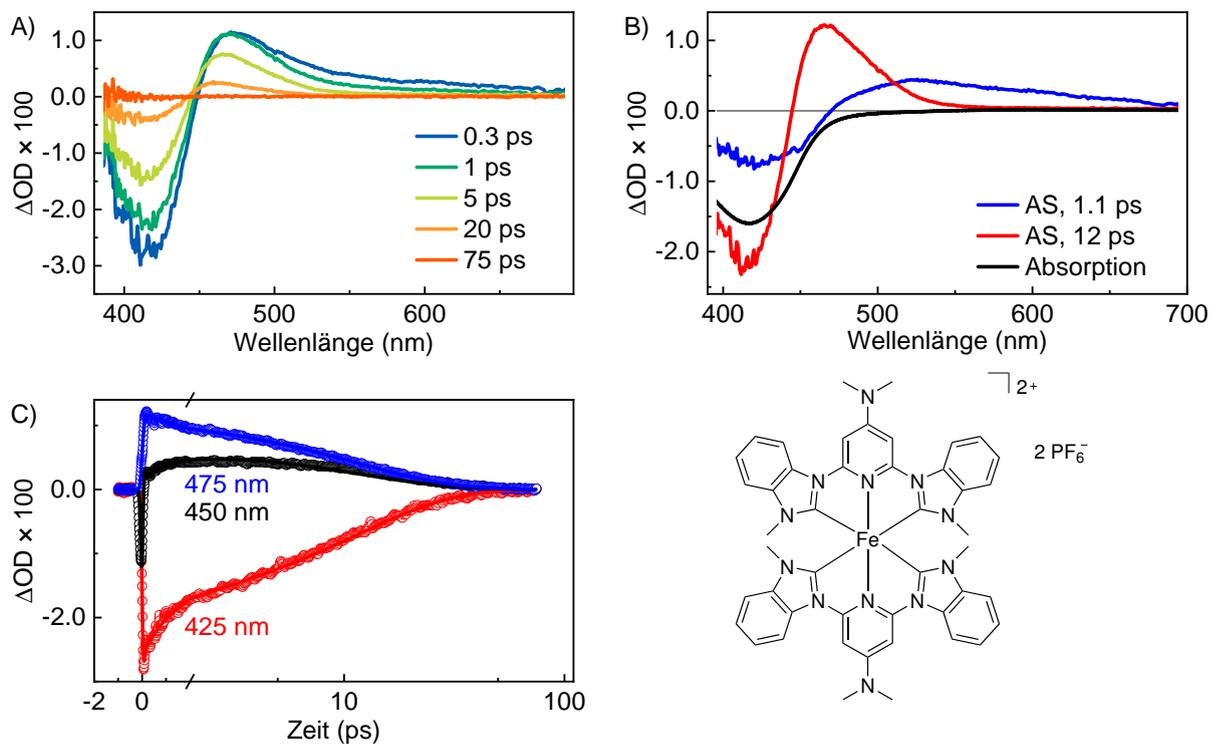


Abb. A.22: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-14** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P11]

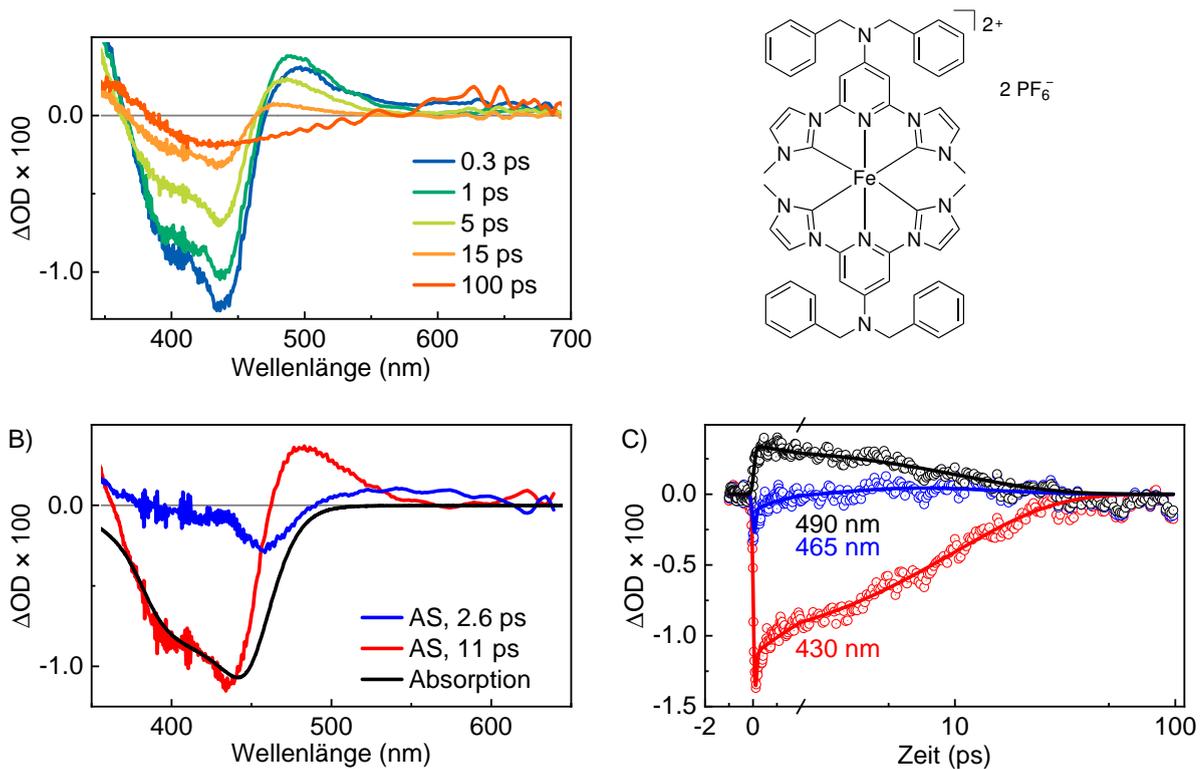


Abb. A.23: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-15** bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P11]

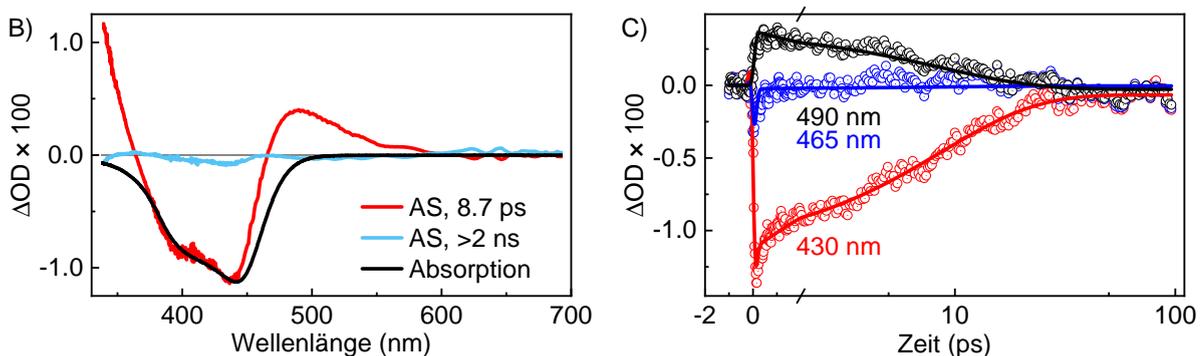


Abb. A.24: Zum Vergleich zu Abbildung A.23 mit anderen Fitparametern ohne Gauß und Ableitung: B) AS (rot und hellblau) von **Fe-15** im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P11]

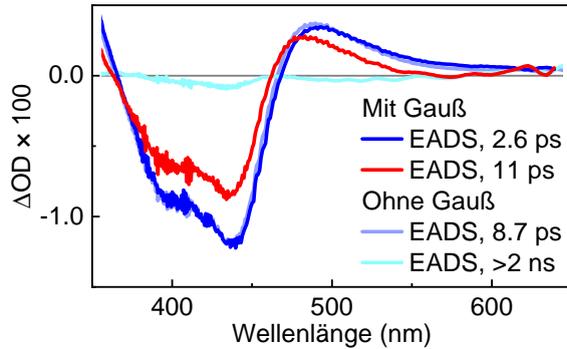


Abb. A.25: Vergleich der älteren Fits aus der Veröffentlichung ohne Gauß und Ableitung [P11] (blassblau und hellblau) mit den neuen Fitparametern mit Gauß und Ableitung (intensives rot und blau): EADS des Komplexes **Fe-15**. Der neue Fit sorgt für eine verbesserte Anpassung im Wellenlängenbereich um 465 nm (vgl. Abbildung A.23 und Abbildung A.24).

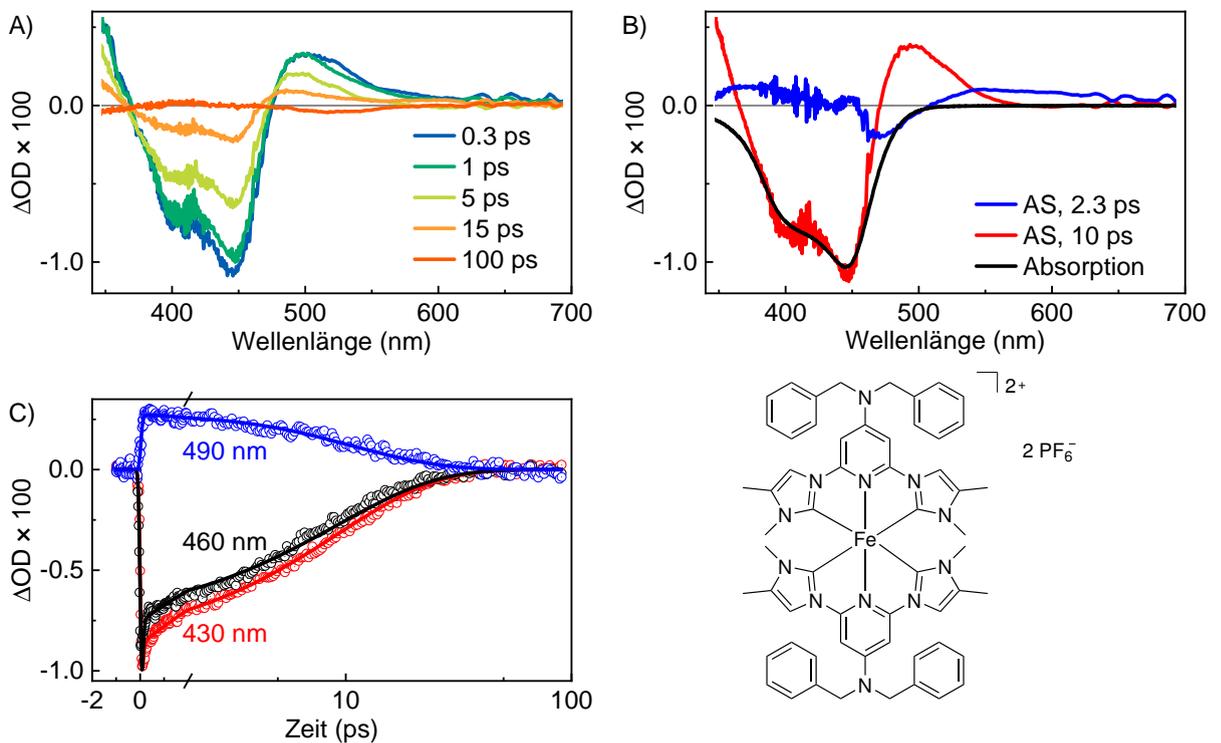


Abb. A.26: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-16** bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). [P11]

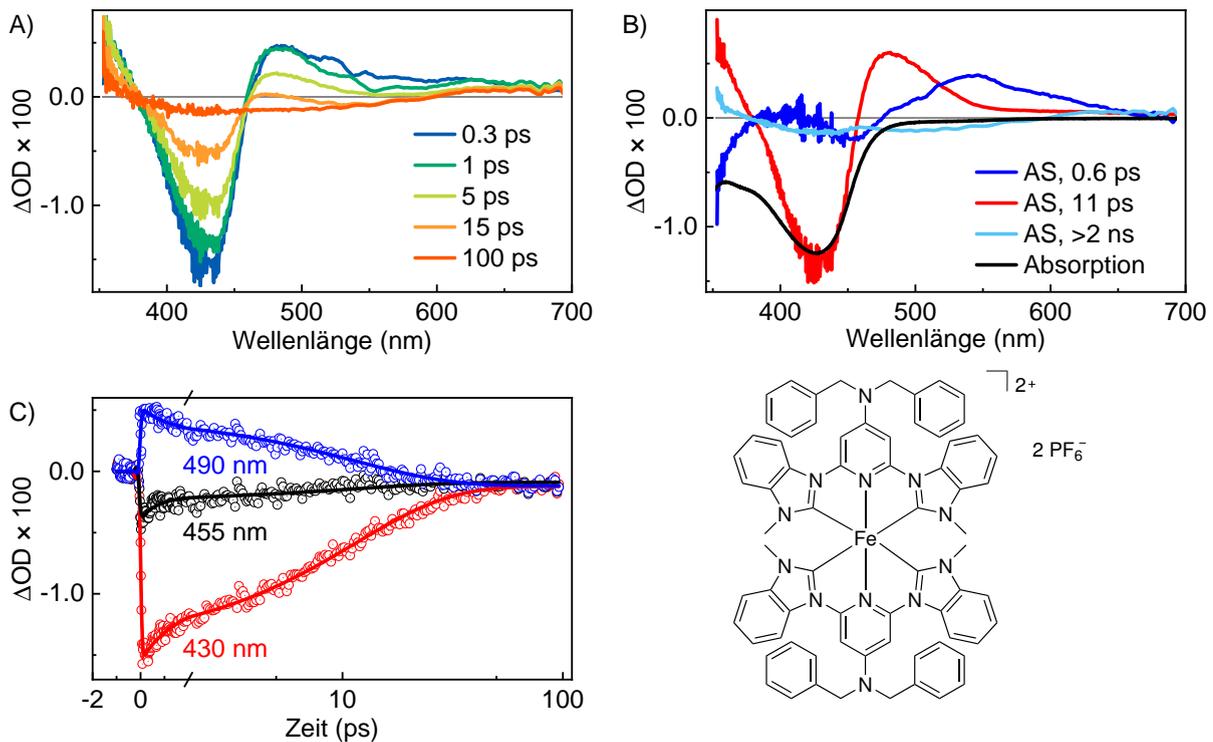


Abb. A.27: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-17** bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P11]

A.2.2.3 Pyrazin- statt Pyridinring

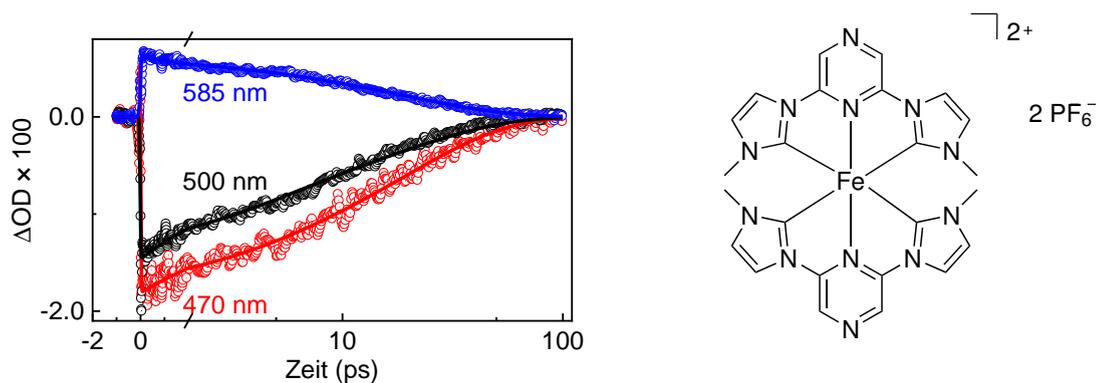


Abb. A.28: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) von Komplex **Fe-18** bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

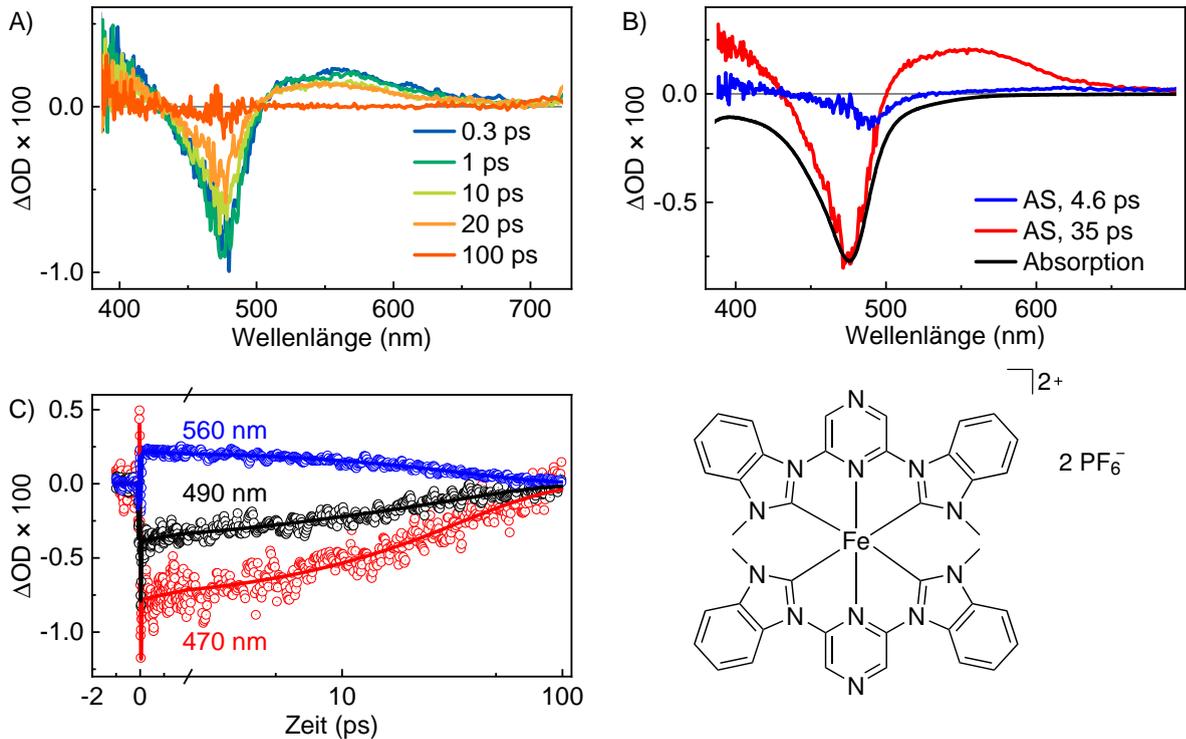


Abb. A.29: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-19** bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau, rot und hellblau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

A.2.3 Kombination aus NHC- mit cyclometallisierenden Liganden

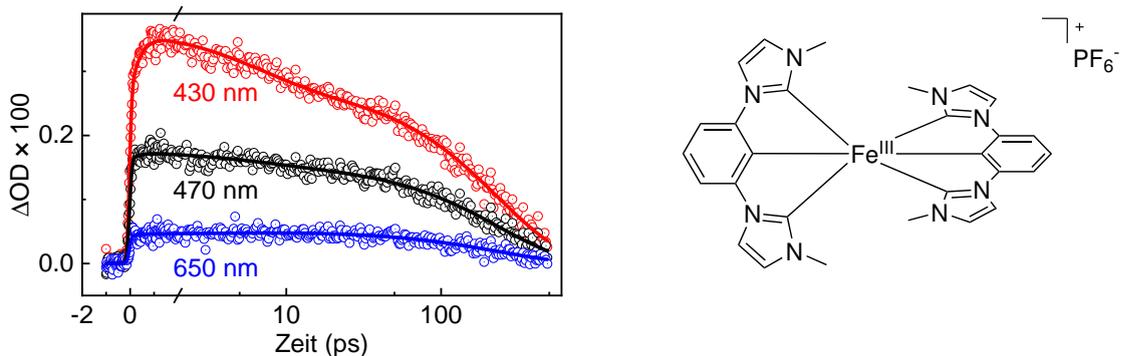


Abb. A.30: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) von Komplex **Fe-20** bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). [P16]

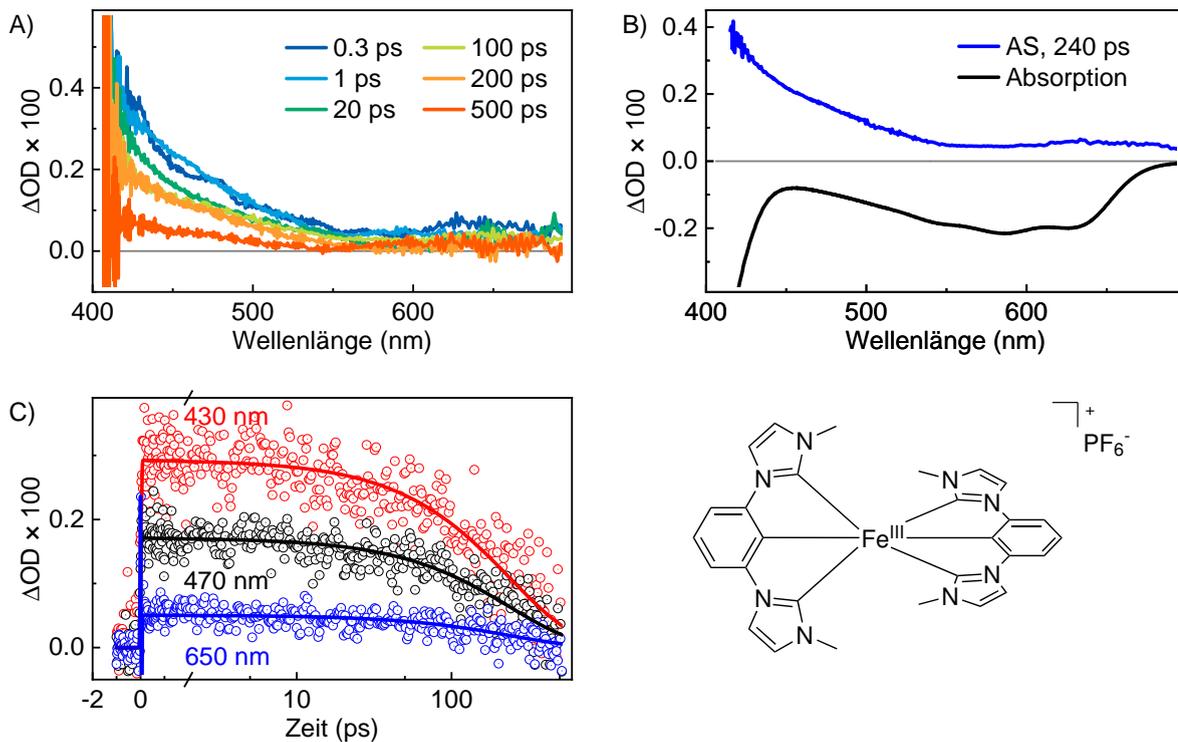


Abb. A.31: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-20** bei einer Anregungswellenlänge von 600 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P16]

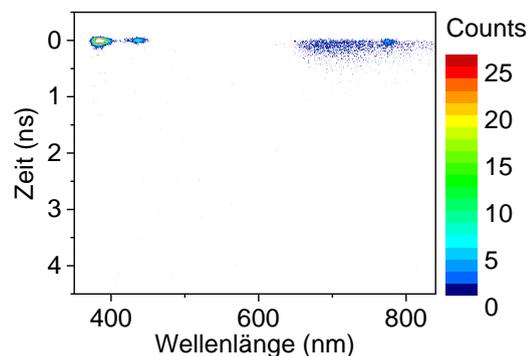


Abb. A.32: Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Fe-20** in ACN im Messbereich von 5 ns bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Ex}} = 388$ nm. Die dazugehörige von 640 bis 840 nm integrierte Lumineszenz in Abhängigkeit von der Zeit befindet sich in Abbildung 4.22 D.

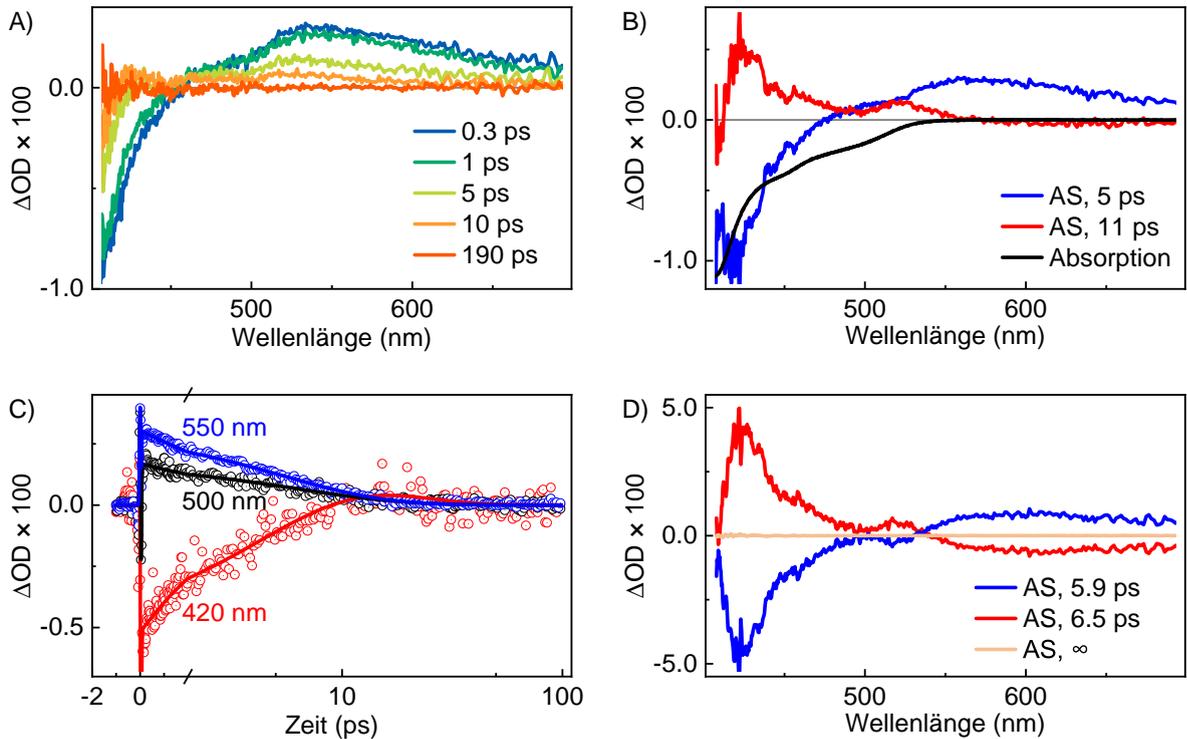


Abb. A.33: A) Transiente Spektren des Komplexes **Fe^{II}-20** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (rot und blau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). D) AS (rot, blau und apricotfarben) bei einer Anpassung mit drei Zeitkomponenten. Die Spektren der beiden kurzlebigen Komponenten verhalten sich spiegelsymmetrisch zueinander und die langlebige Komponente ist wenig ausgeprägt. Das deutet darauf hin, dass die langlebige Komponente bei unseren Messungen nicht auflösbar ist.

A.2.4 Push-Pull-Komplexe basierend auf Eisen

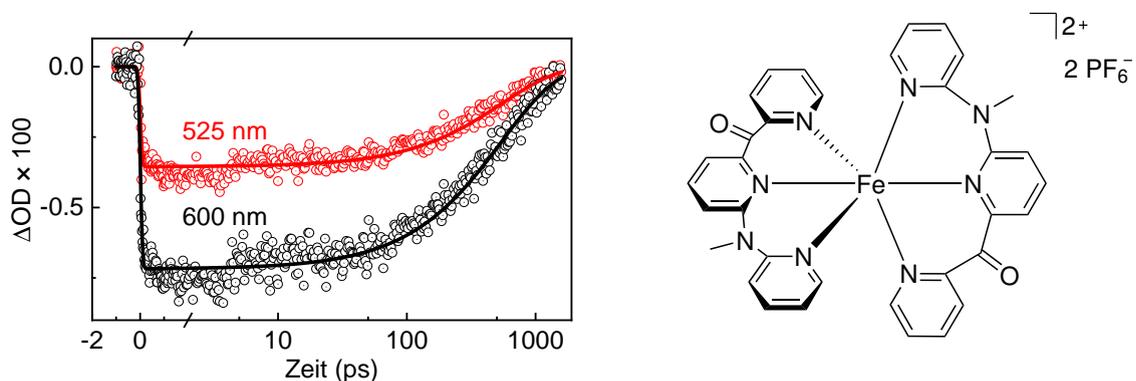


Abb. A.34: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) von Komplex **Fe-21** bei einer Anregungswellenlänge von 620 nm für zwei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). [P17]

A.3 Rutheniumkomplexe: Ergänzende Datensätze

A.3.1 Modifizierung von NHC-Liganden zur Verlängerung der MLCT-Lebensdauer bei Rutheniumkomplexen

A.3.1.1 Elektronendonorsubstituenten am Pyridinring bei Rutheniumkomplexen

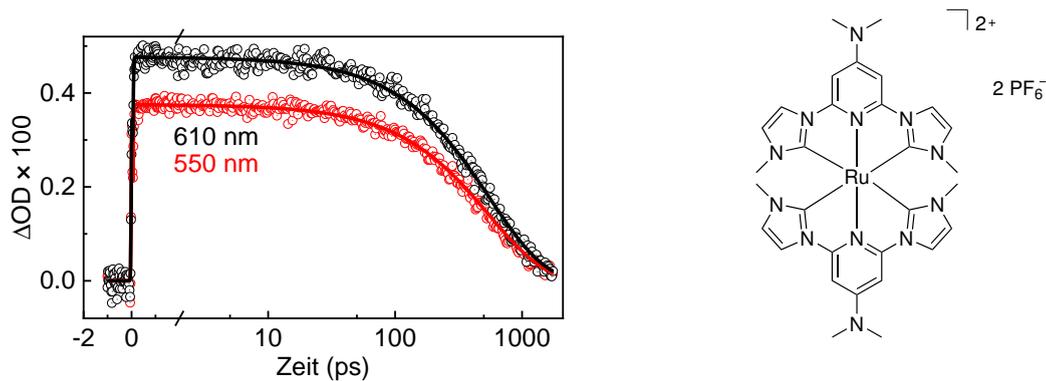


Abb. A.35: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) von Komplex **Ru-12** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für zwei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

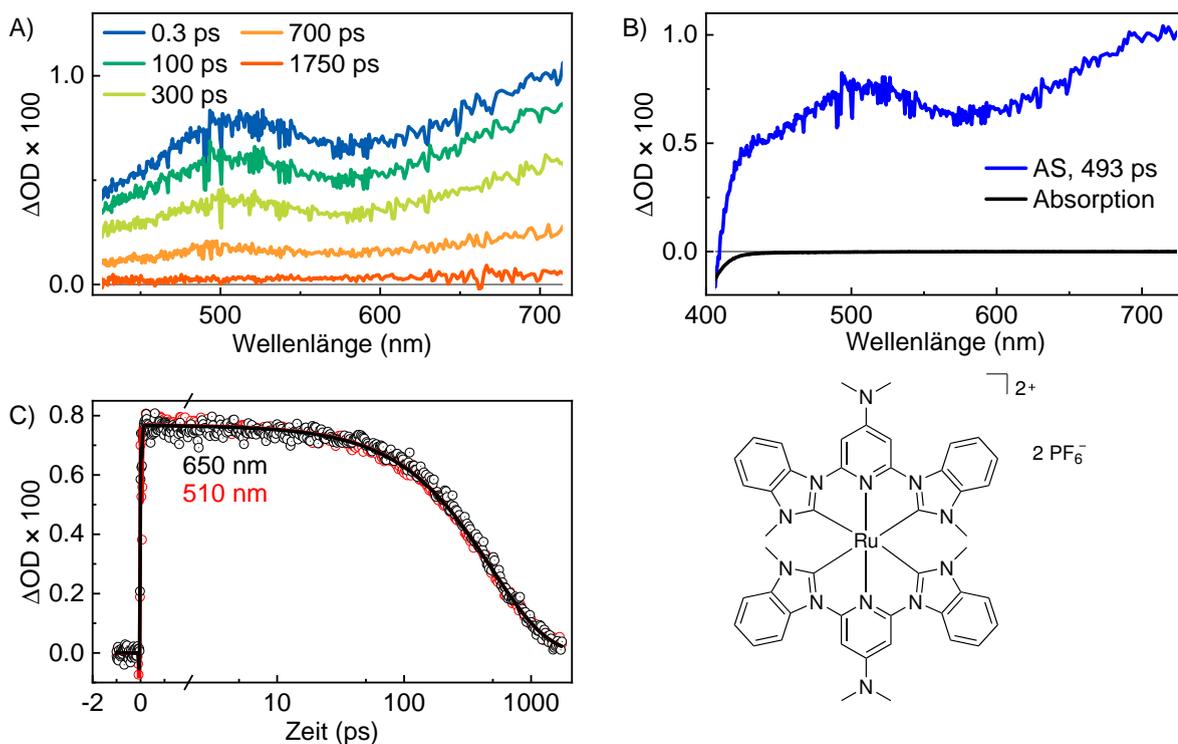


Abb. A.36: A) Transiente Spektren des Komplexes **Ru-14** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für zwei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

A.3.2 Push-Pull-Komplexe basierend auf Ruthenium

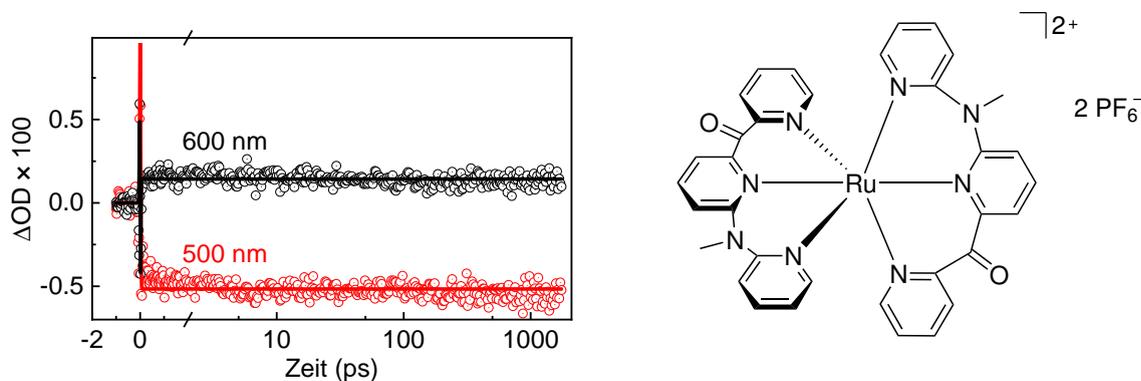


Abb. A.37: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) von Komplex **Ru-21** bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm für zwei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P7]

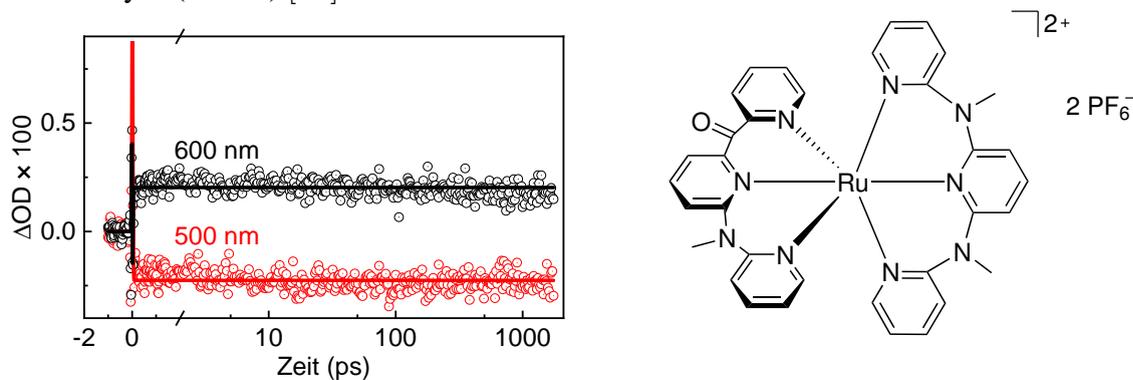


Abb. A.38: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) von Komplex **Ru-22** bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm für zwei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P7]

A.4 Zn-Au-Porphyrin-Dyaden: Ergänzende Datensätze

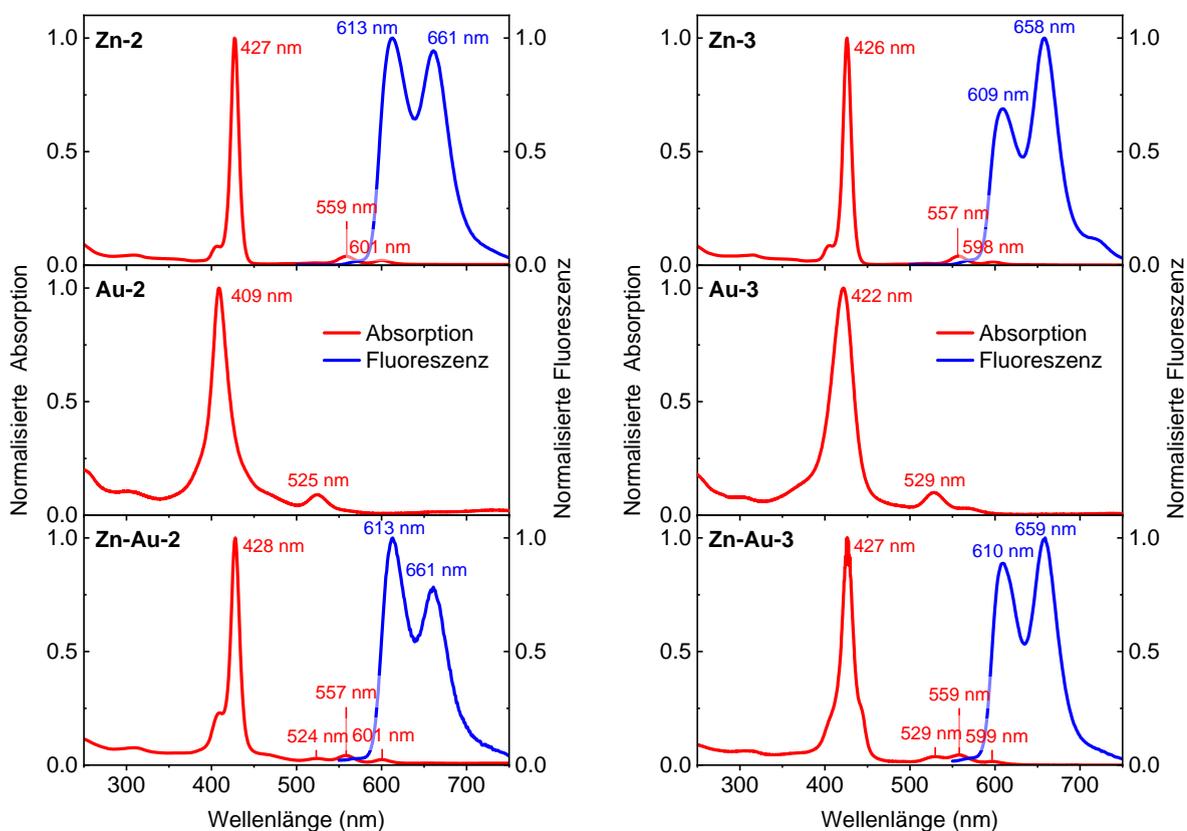


Abb. A.39: Links: Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **Zn-2** (oben), **Au-2** (Mitte) und **Zn-Au-2** (unten). Rechts: Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **Zn-3** (oben), **Au-3** (Mitte) und **Zn-Au-3** (unten).[P3]

Tab. A.6: Lebensdauern der angeregten Zustände der untersuchten Zn-Au-Porphyrin-Dyaden und deren Monomere bei verschiedenen Anregungswellenlängen.[P3]

Verbindung	λ_{Ex} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	τ_4 (ps)	τ_5 (ps)
Zn-1	400	2.7	1700	∞	-	-
Zn-1	548	6.9	1200	∞	-	-
Zn-2	400	2.9	1500	∞	-	-
Zn-3	400	3.0	1800	∞	-	-
Au-1	400	2.5	2700	-	-	-
Au-1	522	2.3	2000	-	-	-
Au-2	400	3.8	2500	-	-	-
Au-3	400	3.7	1800	-	-	-
Zn-Au-1	400	1.2	21	120	3000	-
Zn-Au-1	522	0.08	13	135	1500	-
Zn-Au-1	548	0.01	12	114	3700	-
Zn-Au-2	400	1.1	12	82	3000	-
Zn-Au-3	400	0.3	11	108	289	3400

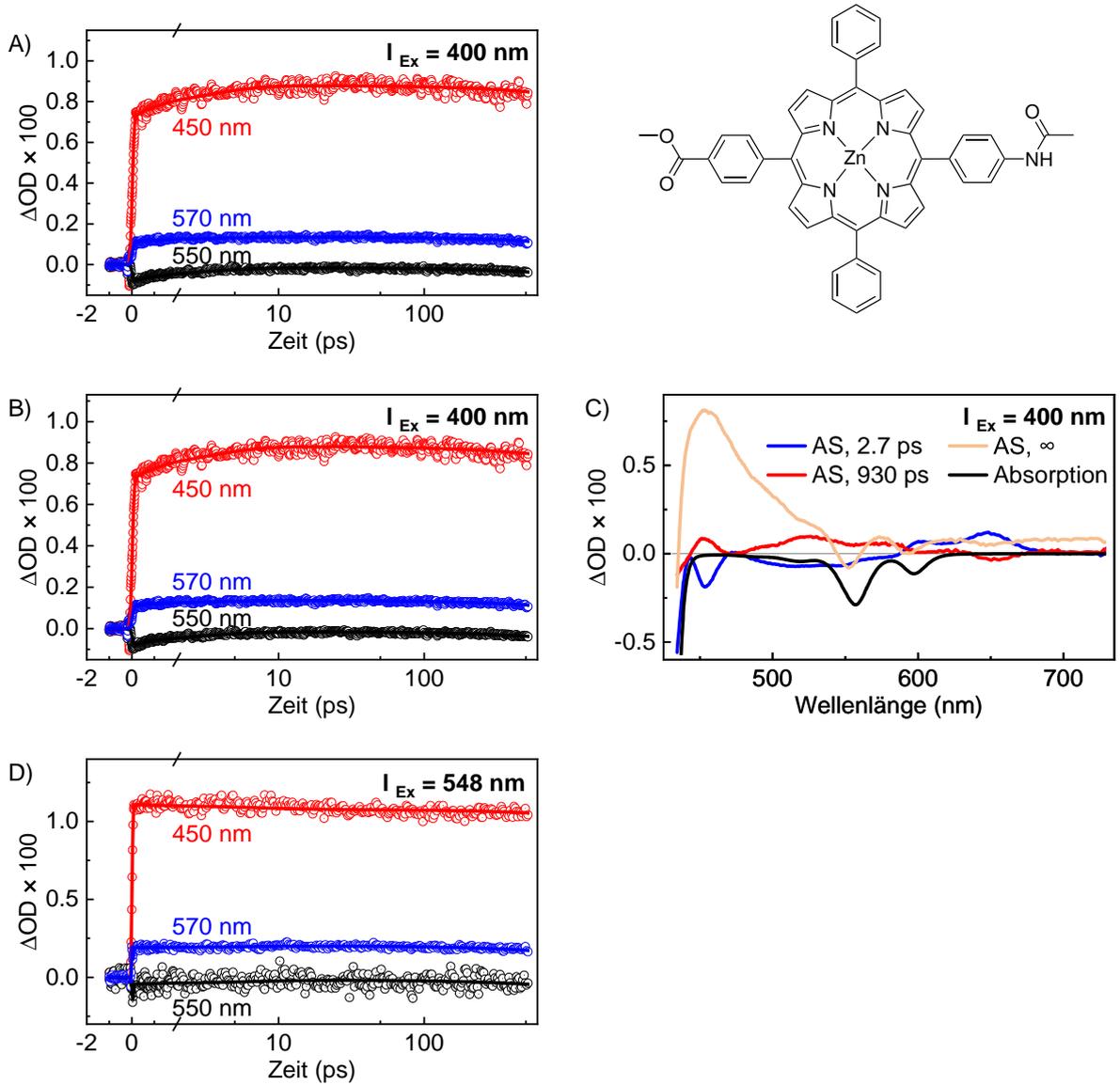


Abb. A.40: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) des Zn-Porphyrinmonomers **Zn-1** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (A und B, Soret-Bande) bzw. 548 nm (D, Q-Bande) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien). Bei A) wird eine Zeitkonstante auf die mit Streikkameramessungen bestimmte Fluoreszenzlebensdauer festgesetzt. Bei B) wird die Zeitkonstante nicht festgelegt. Die dazugehörigen AS (blau, rot und apricotfarben) sind in C) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz) bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm zu sehen.

In Abbildung A.40 A) und B) sind die Zeitverläufe der transienten Absorptionsmessungen von **Zn-1** abgebildet. Dabei wird bei A) die Fluoreszenzlebensdauer, die mit Hilfe von Streikkameramessungen bestimmt wird, für die globale Analyse festgesetzt. Bei B) wird die Lebensdauer nicht festgesetzt, sondern von dem Fitprogramm bestimmt. Die Werte für die Fluoreszenzlebensdauer weichen somit etwas voneinander ab mit 1700 ps für A) und 930 ps für B). In den zeitlichen Verläufen ist keine signifikante Abweichung erkennbar. Das liegt daran, dass sich die zwei langlebigen Komponenten kompensieren. Die mit dem Fitprogramm erhaltenen Lebensdauern sind im Bereich der langen Lebensdauern ungenau, da das Messfenster bei den Messungen der Monomere und Dyaden 1.4 ns beträgt.

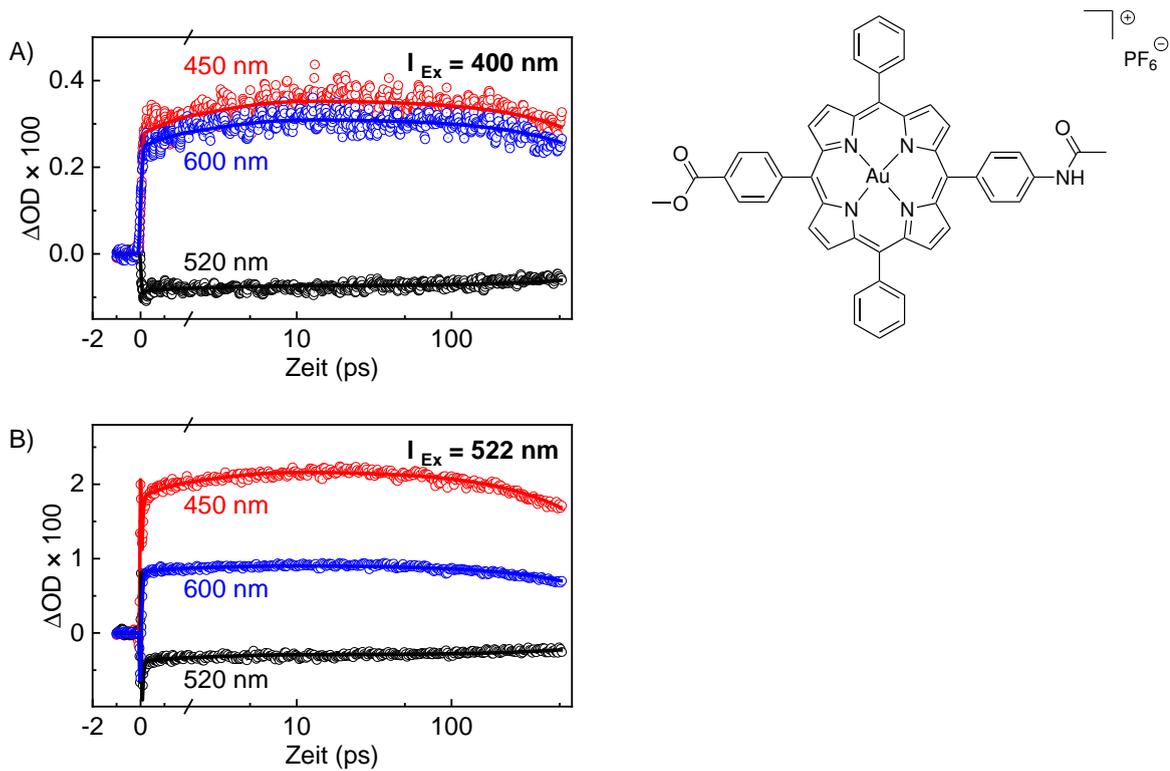


Abb. A.41: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) des Au-Porphyrinmonomers **Au-1** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (A, Soret-Bande) bzw. 522 nm (B, Q-Bande) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

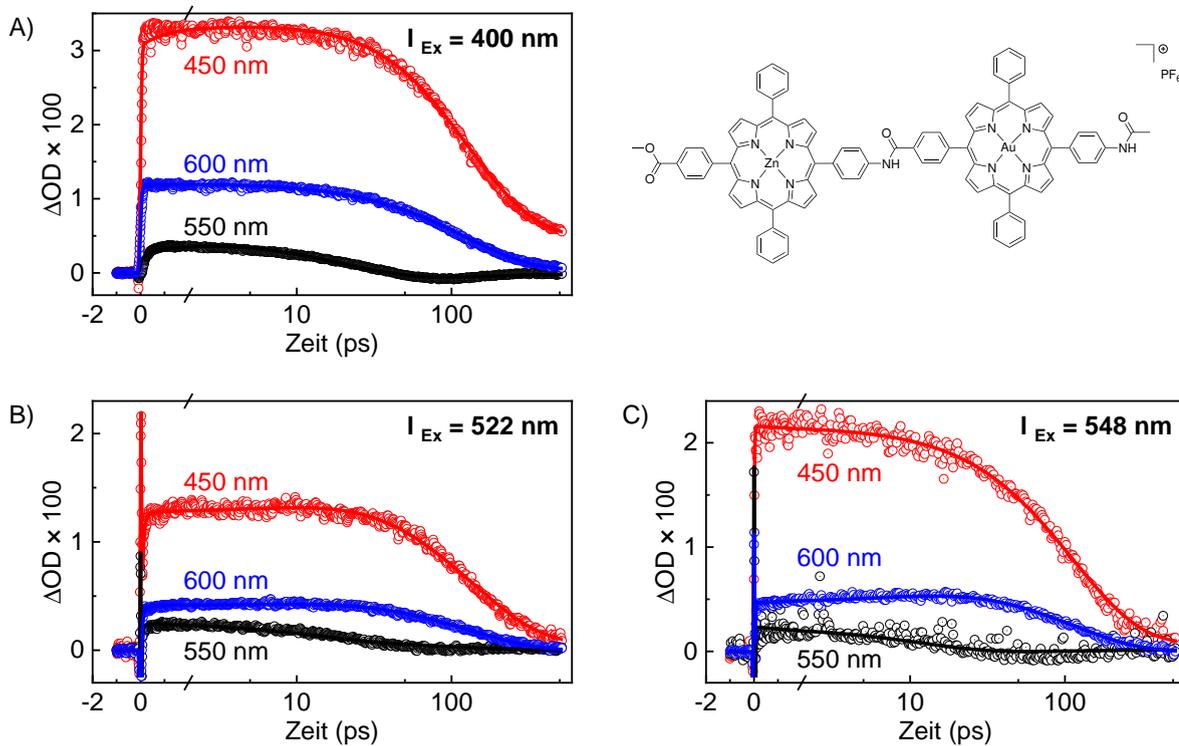


Abb. A.42: Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) der Zn-Au-Porphyrin-Dyade **Zn-Au-1** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (A, Soret-Bande bzw. 522 nm (B, Q-Bande des Au-Porphyrinmonomers) und 548 nm (C, Q-Bande des Zn-Porphyrinmonomers) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P3]

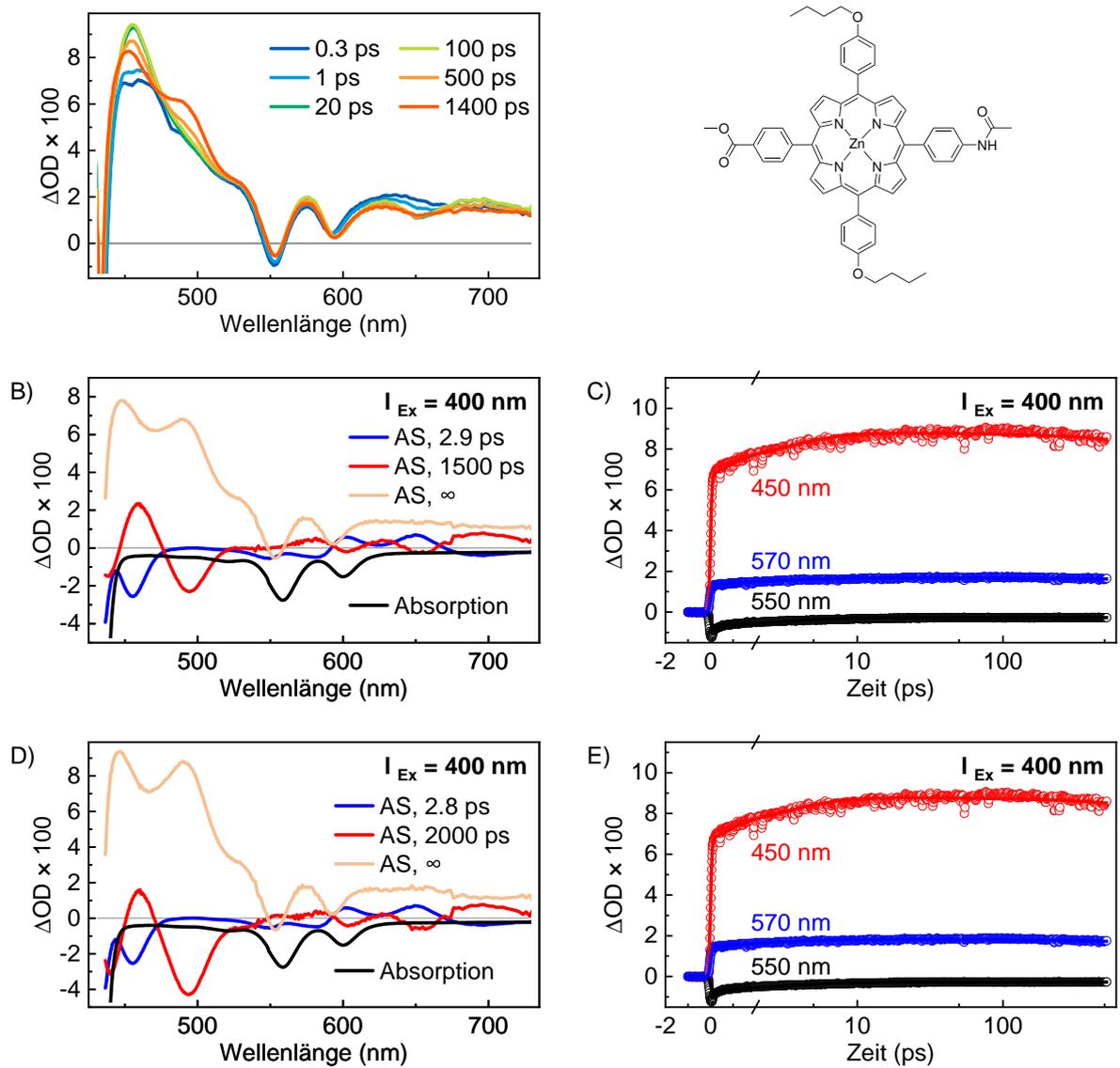


Abb. A.43: A) Transiente Spektren des Zinkporphyrinmonomers **Zn-2** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau, rot und apricotfarben) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz) mit festgesetzter Fluoreszenzlebensdauer aus Strekkameramessungen. C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien) mit festgesetzter Fluoreszenzlebensdauer. D) AS ohne festgesetzte Lebensdauer und E) Zeitverläufe ohne festgesetzte Fluoreszenzlebensdauer.

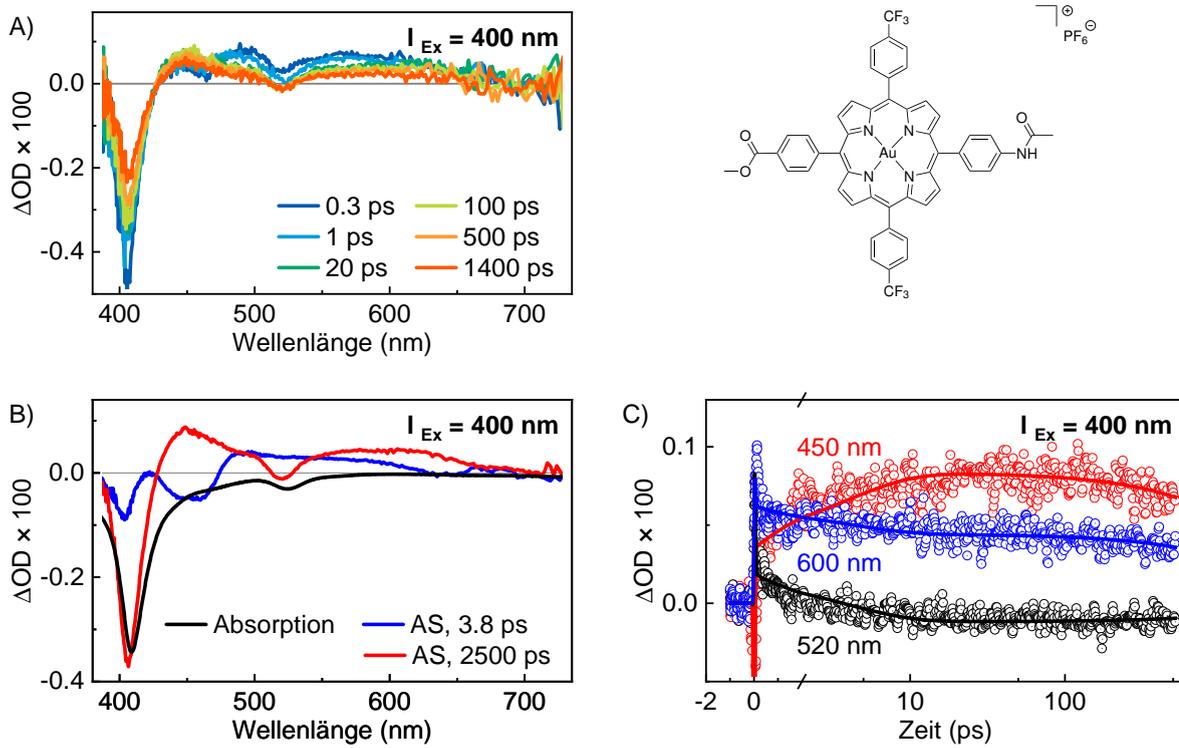


Abb. A.44: A) Transiente Spektren des Goldporphyrinmonomers **Au-2** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anregungs- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

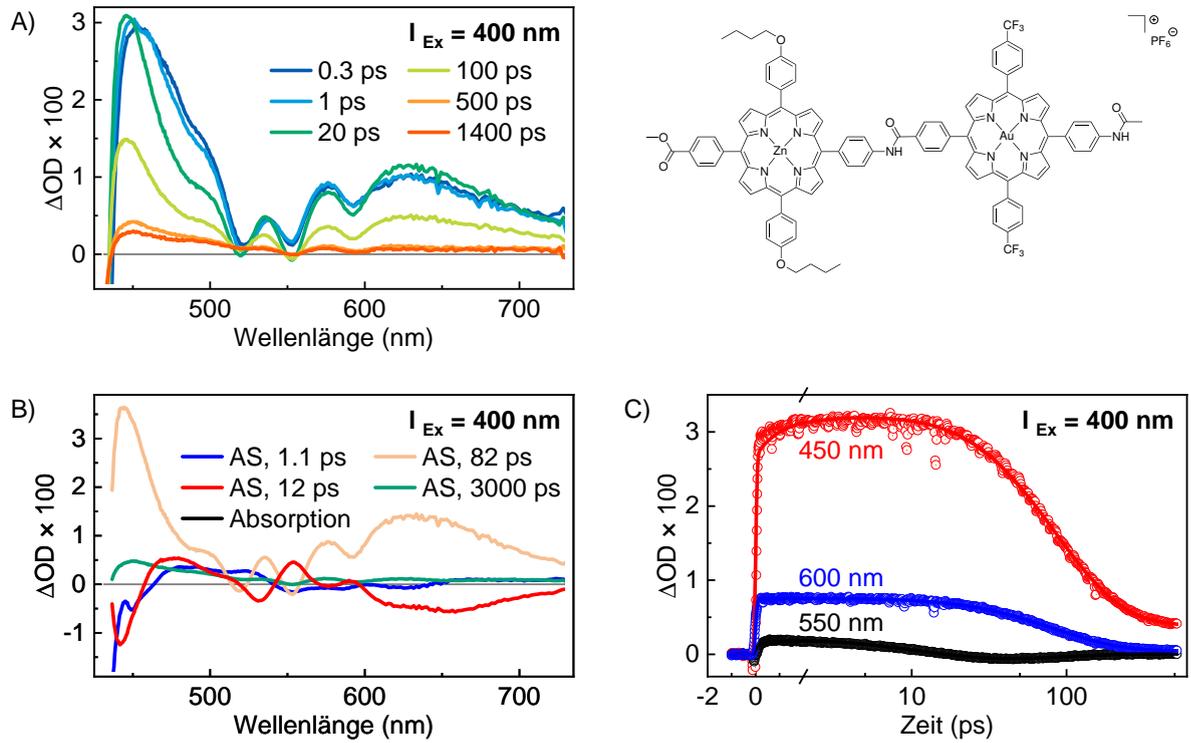


Abb. A.45: A) Transiente Spektren der Zn-Au-Porphyrin-Dyade **Zn-Au-2** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau, rot, apricotfarben und grün) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P3]

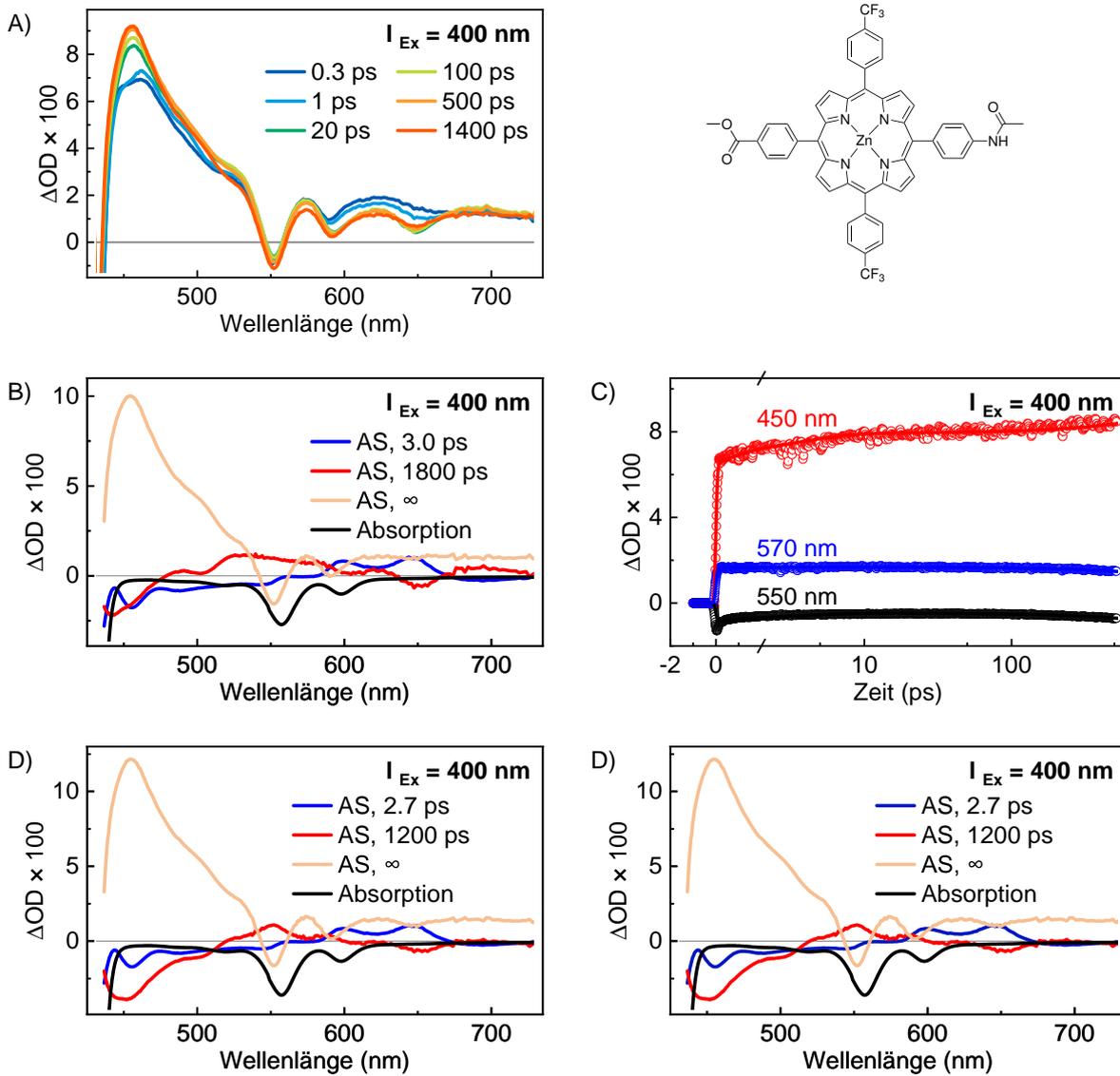


Abb. A.46: A) Transiente Spektren des Zinkporphyrinmonomers **Zn-3** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau, rot und apricotfarben) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz) mit festgesetzter Fluoreszenzlebensdauer aus Strekkameramessungen. C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien) mit festgesetzter Fluoreszenzlebensdauer. D) Amplitudenspektren ohne festgesetzte Lebensdauer und E) Zeitverläufe ohne festgesetzte Fluoreszenzlebensdauer.

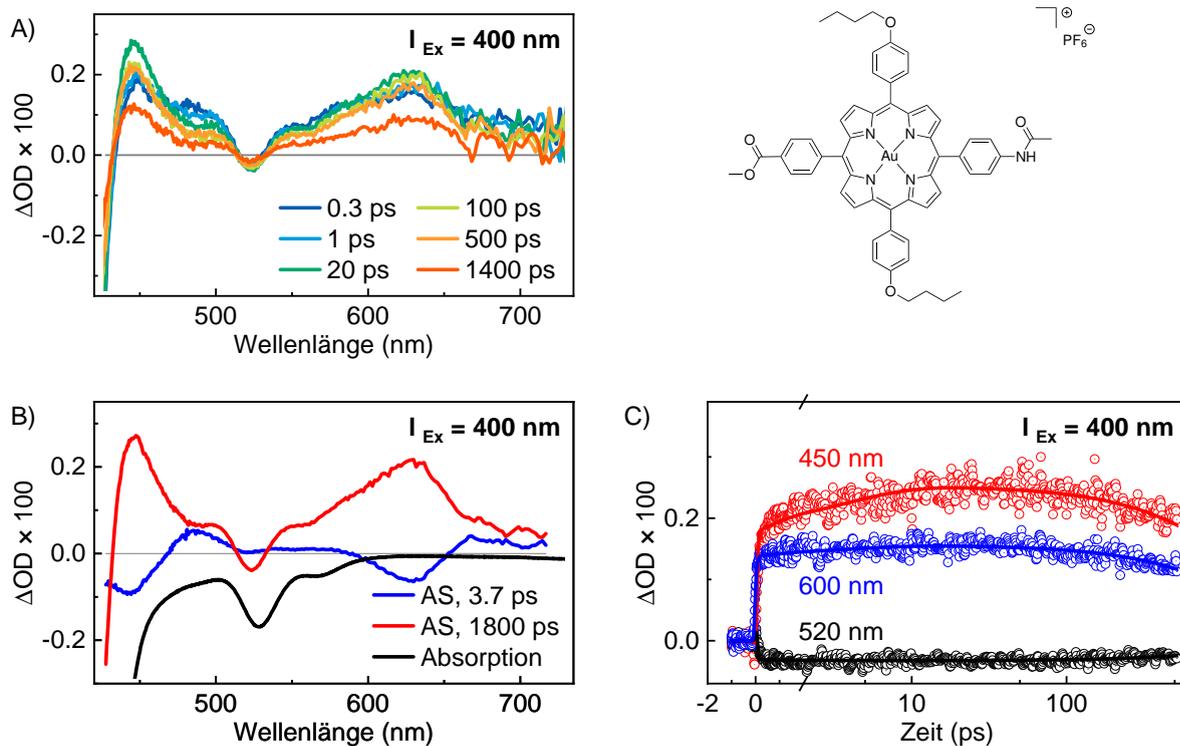


Abb. A.47: A) Transiente Spektren des Goldporphyrinmonomers **Au-3** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau und rot) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).

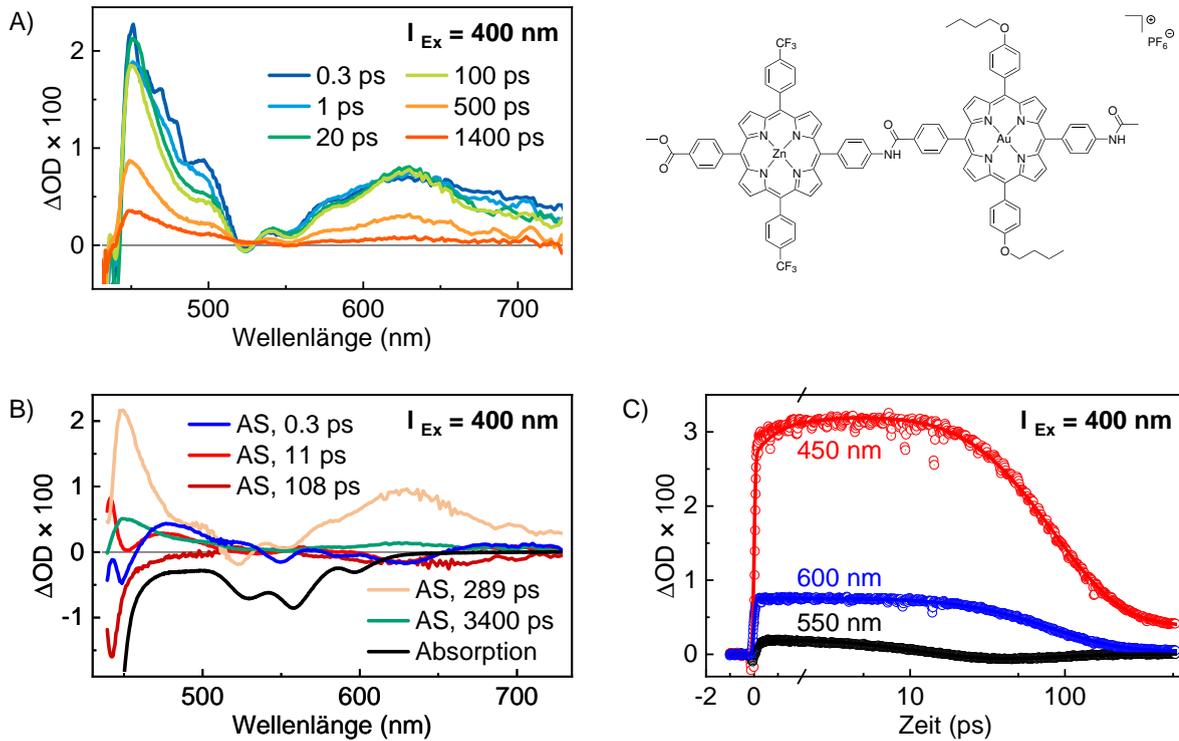


Abb. A.48: A) Transiente Spektren der Zn-Au-Porphyrin-Dyade **Zn-Au-3** bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und Abfragepuls. B) AS (blau, rot, dunkelrot, apricotfarben und grün) im Vergleich zum negativen, skalierten Absorptionsspektrum (schwarz). C) Zeitverläufe der TA-Messungen (Kreise) für drei Wellenlängen inkl. Ergebnisse der globalen Analyse (Linien).[P3]

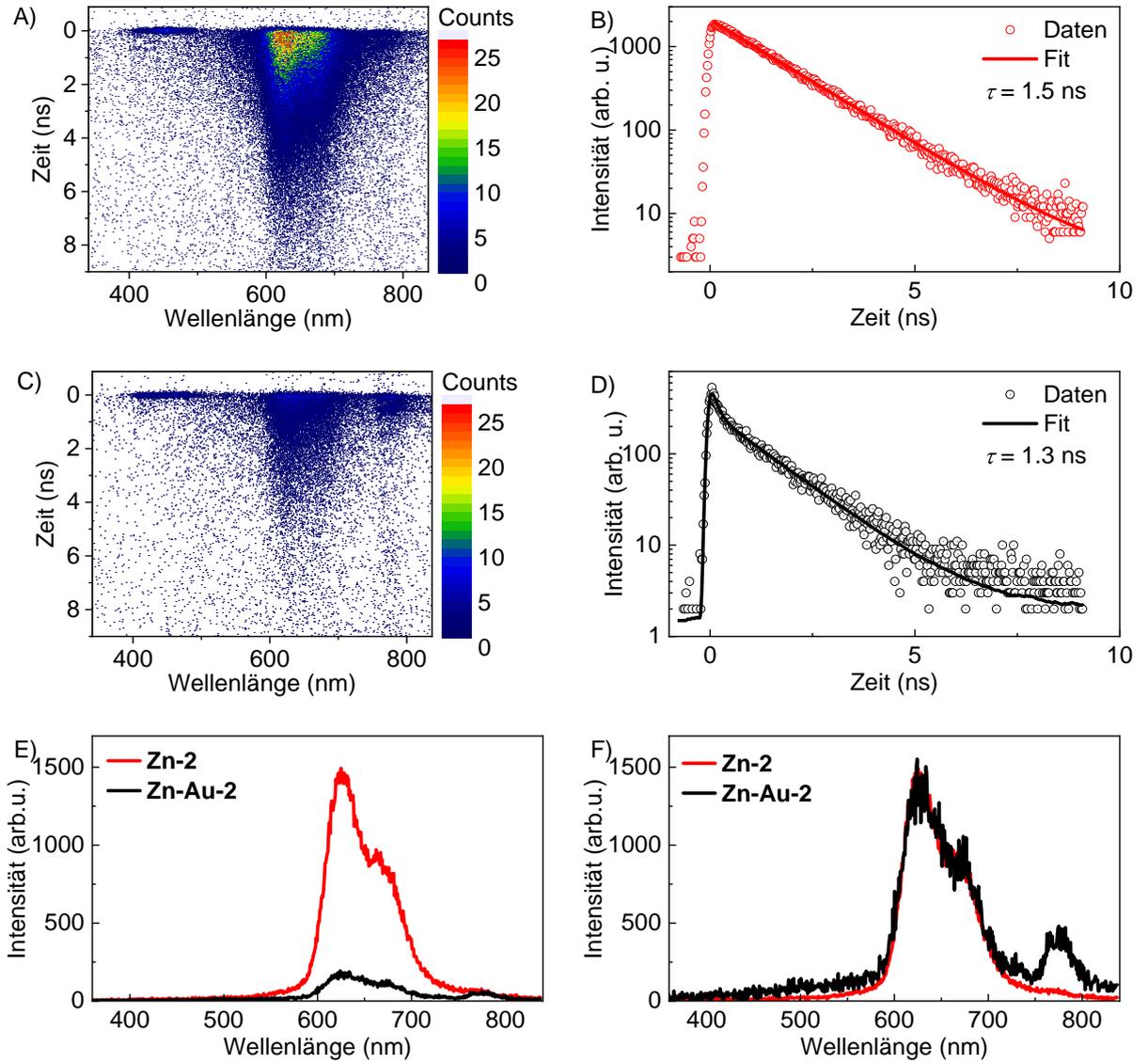


Abb. A.49: A) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Zn-2** in THF; B) von 570 bis 730 nm integrierte Lumineszenz von **Zn-2** in Abhängigkeit von der Zeit. C) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Zn-Au-2** in THF; D) von 570 bis 730 nm integrierte Lumineszenz von **Zn-Au-2** in Abhängigkeit von der Zeit. E) Zeitlich integrierte Lumineszenzspektren von **Zn-2** und **Zn-Au-2** im spektralen Bereich von 570 bis 730 nm; F) Vergleich der beiden zeitlich integrierten Lumineszenzspektren durch einen Skalierungsfaktor von 8 angewendet auf das Spektrum von **Zn-Au-2**. [P3]

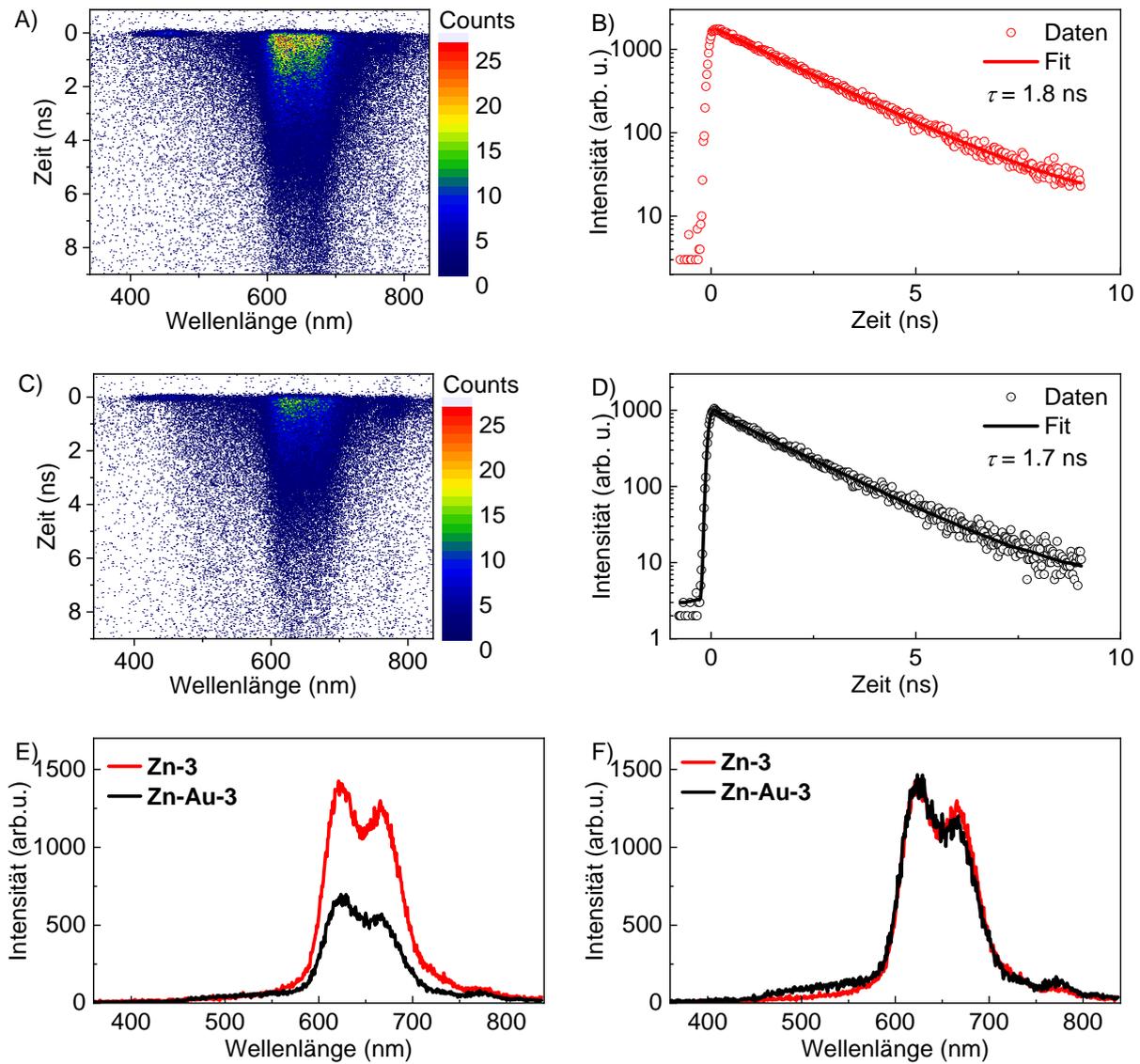


Abb. A.50: A) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Zn-3** in THF; B) von 570 bis 730 nm integrierte Lumineszenz von **Zn-3** in Abhängigkeit von der Zeit. C) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Lumineszenz von **Zn-Au-3** in THF; D) von 570 bis 730 nm integrierte Lumineszenz von **Zn-Au-3** in Abhängigkeit von der Zeit. E) Zeitlich integrierte Lumineszenzspektren von **Zn-3** und **Zn-Au-3** im spektralen Bereich von 570 bis 730 nm; F) Vergleich der beiden zeitlich integrierten Lumineszenzspektren durch einen Skalierungsfaktor von 2.1 angewendet auf das Spektrum von **Zn-Au-3**. [P3]

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich gerne bei den Menschen bedanken, die mich auf dem Weg zur Fertigstellung dieser Dissertation begleitet und unterstützt haben.

Ich möchte herzlich Prof. Stefan Lochbrunner für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das spannende Thema und die sehr gute Betreuung meiner Doktorarbeit danken. Die Begeisterung für Molekülphysik und die offene Art physikalische Probleme zu besprechen haben sehr zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Kooperationspartner*innen der Arbeitsgruppen von Prof. Matthias Bauer und Prof. Katja Heinze für das Designen der Metallkomplexe und der Zn-Au-Porphyrin-Dyaden bedanken. Dabei möchte ich besonders Jakob Steube, Philipp Dierks, Yannik Vukadinovic, Lorena Fritsch und Peter Zimmer aus der Gruppe von Prof. Bauer und bei Sebastian Preiß, Johannes Moll, Thomas Reuter und Matthias Dorn aus der Gruppe von Prof. Heinze für die Synthesen der untersuchten Verbindungen und die gute Kommunikation während unserer Kooperationen danken.

Des Weiteren möchte ich weiteren Arbeitsgruppen aus dem Schwerpunktsprogramm der DFG SPP 2102 „Light-controlled reactivity of metal complexes danken: Prof. Oliver Kühn, Prof. Leticia Gonzalez, Prof. Wolfram Seidel und Prof. Markus Gerhards.

Als weiteren Kooperationspartner*innen gilt mein Dank auch den Arbeitsgruppen von Prof. Matthias Beller, Dr. Sebastian Wohlrab und Prof. Shu-Ping Luo.

Bei meinen aktuellen und ehemaligen Kolleg*innen der Arbeitsgruppe „Dynamik molekularer Systeme“ von Prof. Lochbrunner möchte ich mich herzlich für die Integration in die Arbeitsgruppe und die tolle Arbeitsatmosphäre bedanken. Franziska Fennel möchte ich dafür danken, dass sie mich für die Arbeit in der Physik begeistern konnte. Mit ihrer Hilfe fiel mir der Fachbereichswechsel leichter. Ich bin ihr auch für die Laserreparatur und die Unterstützung im Labor und bei vielen physikalischen Fragestellungen sehr dankbar. Das gleiche gilt für Steffen Wolter, dem ich ebenfalls für die Laserreparatur, die Beantwortung von sehr vielen Fragen, die Unterstützung im Labor und für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken möchte. Aleksej Friedrich hat mich sehr gut in seinen Themenbereich eingearbeitet. Durch ihn konnte ich mich schnell in einem mir bis dahin unbekanntem Laserlabor zurechtfinden und dafür möchte ich mich herzlich bedanken. Chris Rehhagen und Miguel Cordero möchte ich für die freundschaftliche Atmosphäre im Büro danken, in dem ich mich immer wohl gefühlt habe. Außerdem möchte ich Miguel Cordero für die gute Zusammenarbeit im Labor danken, insbesondere während meiner Schwangerschaft, als ich keine Proben im Chemielabor präparieren durfte und er diese Arbeit übernommen hat. Meinem ehemaligen Masterstudenten Björn Altenburger danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Begeisterung Aufbauten zu optimieren. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Arbeitskolleg*innen für die schönen Mittags- und Teepausen mit tollen, interessanten Gesprächen bedanken.

Daniela Brandenburg möchte ich für die administrative und Jörg Köhn für die technische Hilfe danken.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Freund*innen und meiner Familie für die Unterstützung, Motivation, Aufmunterung und Geduld (vor allem in den letzten Wochen) danken. Mein ganz besonderer Dank gilt dabei meinem Ehemann und meiner Tochter.

Lebenslauf

geboren am 08.07.1992 in Mölln

Schulbildung:

1998 - 2002: Grund- und Hauptschule Nusse
2002 - 2011: Lauenburgische Gelehrtenschule Ratzeburg
2011: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung:

Okt. 2012: Beginn des Chemiestudiums an der Universität Rostock
Sept. 2015: Bachelor in Chemie, Universität Rostock
Bachelorarbeit: Neue ionische Flüssigkeiten
Sept. 2017: Master in Chemie, Universität Rostock
Masterarbeit: Untersuchungen zu elektrochemisch generierten hypervalenten Iodverbindungen
seit Okt. 2017: Promotion in experimenteller Physik, Universität Rostock

Weiteres:

2011 - 2012: Freiwilligendienst
Jun. 2021 - Sept. 2022: Mutterschutz und Elternzeit

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine anderen Hilfsmittel und Quellen als die angegebenen verwendet. Außerdem habe ich alle wörtlichen und sinngemäßen Übernahmen aus anderen Werken als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 18.09.2023

Ayla Kruse

