

# Spektroskopische Untersuchungen an Matrix-isolierten N-Heteropolyzyklen



Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Gesamtfakultät für Mathematik-, Ingenieur- und Naturwissenschaften

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

M. Sc. Jean Hans Reinhard Thusek

aus Frankenthal (Pfalz)

2022



Spektroskopische Untersuchungen  
an Matrix-isolierten  
N-Heteropolyzyklen

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Gesamtfakultät für Mathematik-, Ingenieur- und Naturwissenschaften  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

M. Sc. Jean Hans Reinhard Thusek  
aus Frankenthal (Pfalz)

2022

Tag der Disputation: **14.10.2022**

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Prof. Dr. Andreas Dreuw



*Meiner Familie.*



*Die Wissenschaft geht nicht immer vorwärts. Es ist ein bisschen wie ein Zauberwürfel. Manchmal musst du mit einem Zauberwürfel mehr Chaos anrichten, bevor du es richtig machen kannst.*

Jocelyn Bell Burnell

\*15.07.1943





Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2017 bis Mai 2021 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde von Stefan Germer im Rahmen ihrer Forschungspraktika in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den nachfolgend aufgeführten Formen veröffentlicht.

#### Konferenzen:

- *Spectroscopic Characterization of Matrix-isolated N-Heteroacenes (Poster)*  
Computational Methods for Functional Materials (SFB 1249), Heidelberg, 04. - 06. September 2017
- *Spectroscopic Study of N-Heteropolycycles by Matrix Isolation (Poster)*  
Materials for Organic Electronics, Synthesis, Spectroscopy and Theory (SFB 1249), Heidelberg, 29. - 30. Juni 2018
- *Spektroskopie an Matrix-fixierten Molekülen (Vortrag)*  
Skilizium, Engelberg (Schweiz), 07. - 13. März 2020
- *Spektroskopie an Matrix-fixierten N-Heteropolyzyklen (Vortrag)*  
Skilizium, Champéry (Schweiz), 05. - 11. März 2022
- *Matrix Isolation of N-Heteropolycyclic Compounds (Poster)*  
Materials for Organic Electronics, Synthesis, Spectroscopy and Theory (SFB 1249), Heidelberg, 10. - 11. Juni 2022

#### Vorträge:

- *Spectroscopic Study of N-Heteropolycycles by Matrix Isolation*  
SFB-Werkstattgespräch, Heidelberg, 09. November 2018
- *Spectroscopy of Matrix-isolated Pentacene Derivatives*  
SFB-Werkstattgespräch, Heidelberg, 19. März 2021

## Publikationen:

- *Low-Energy Electronic Excitations of N-Substituted Heteroacene Molecules: Matrix Isolation Spectroscopy in Concert with Quantum-Chemical Calculations*  
J. Thusek, M. Hoffmann, O. Hübner, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz, A. Dreuw, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15147–15154.
- *The Structure of Bis(catecholato)silanes: Phase Adaptation by Dynamic Covalent Chemistry of the Si-O Bond*  
D. Hartmann, T. Thorwart, R. Müller, J. Thusek, J. Schwabedissen, A. Mix, J. H. Lamm, B. Neumann, N. W. Mitzel, L. Greb, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18784–18793.
- *High-Resolution Electronic Excitation and Emission Spectra of Pentacene and 6,13-Diazapentacene Monomers and Weakly Bound Dimers by Matrix-Isolation Spectroscopy*  
J. Thusek, M. Hoffmann, O. Hübner, S. Germer, H. Hoffmann, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, A. Dreuw, H.-J. Himmel, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27*, 2072–2081.
- *Spectroscopic Characterisation of the Monomers and Weakly Bound Dimers of Matrix-Isolated Pyridine, Pyridine-d<sub>2</sub> and Pyridine-d<sub>5</sub> in Solid Neon (Arbeitstitel)*  
J. Thusek, O. Hübner, S. Germer, H.-J. Himmel, *Manuskript in Vorbereitung*.

# Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahren haben sich N-Heteropolyzyklen zu vielversprechenden Kandidaten für Anwendungen in der organischen Elektronik entwickelt. Zu diesem Zweck ist ein tiefgehendes Verständnis der niederenergetischen elektronischen Anregungs- und Emissionscharakteristika von entscheidender Bedeutung. Die kontrollierte Bildung schwach gebundener van-der-Waals-Dimere und die Charakterisierung ihrer optischen Eigenschaften stellen dabei wichtige Bausteine für den Einblick in die Natur intermolekularer Wechselwirkungen dar.

In dieser Arbeit wurde auf die Matrixisolations-Technik zurückgegriffen, mit der hochaufgelöste Infrarot-, Absorptions- und Emissionsspektren von niedrig konzentrierten Analytsubstanzen bei 4 K in festem Neon erhalten wurden. Durch kontrollierte Variation aggregationsfördernder Parameter (Temperatur und Konzentration) konnte zwischen Monomer- und Dimerspektren differenziert werden.

Anhand des kleinen Modellsystems Pyridin gelang die gezielte Bildung und detaillierte Charakterisierung des doppelt Wasserstoff-verbrückten, vollständig planaren Pyridin-Dimers in Neon. Die Aufklärung der Struktur erfolgte durch Analyse der Frequenzverschiebungen im Infrarot-Bereich bei Dimerisierung im Zusammenspiel mit quantenchemischen Rechnungen und wird gestützt durch Isotopenexperimente an Pyridin-d<sub>5</sub>.

Die elektronischen Anregungsspektren von Tetracen und zweier im Grundgerüst Stickstoff-substituierter Derivate wurden hinsichtlich ihres Verhaltens unter aggregationsfördernden Bedingungen untersucht. Im Falle von Tetracen wurden erstmals Hinweise auf die Bildung von Dimeren bei höheren Konzentrationen in Form von J-Aggregaten gefunden. Zusätzliche niederenergetische Anregungsbanden im Spektrum der Stickstoff-Derivate von Tetracen konnten durch Intensitätsverstärkungen durch Wechselwirkungen mit dipolverbotenen Übergängen im Rahmen des Herzberg-Teller-Modells vibronischer Kopplung erklärt werden.

Es wurden ebenfalls hochaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Pentacen und 6,13-Diazapentacen in festem Neon aufgenommen. Begleitende quantenchemische Rechnungen ermöglichten die Zuordnung spezifischer schwingungsaufgelöster Signale zu den entsprechenden Normalmoden. Darüber hinaus gelang erstmals der spektroskopische Nachweis der Bildung von van-der-Waals-Dimeren beider Spezies. Diese Dimere weisen signifikant unterschiedliche optische Eigenschaften auf, die auf die Veränderung der elektronischen Struktur durch die formale Einführung von sp<sup>2</sup>-hybridisierten Stickstoffatomen in das molekulare Rückgrat zurückgeführt werden.



# Abstract

In recent years, N-heteropolycycles have evolved as promising candidates for applications in organic electronics. To this purpose, a deep understanding of the low-energy electronic excitation and emission characteristics is crucial. In this context, the controlled formation of weakly bound van-der-Waals dimers and the characterisation of their optical properties represent important components for gaining insight into the nature of intermolecular interactions.

In this work, the matrix isolation technique was used to obtain high-resolution infrared, absorption and emission spectra of low-concentration analyte substances at 4 K in solid neon. Controlled variation of aggregation-promoting parameters (temperature and concentration) allowed differentiation between monomer and dimer spectra.

Using the small model system pyridine, the controlled formation and detailed characterisation of the double hydrogen-bridged, fully planar pyridine dimer in neon was achieved for the first time. The structure was elucidated by analysing the frequency shifts in the infrared regime during dimerisation in conjunction with quantum chemical calculations and is supported by isotope experiments on pyridine-d<sub>5</sub>.

The electronic excitation spectra of tetracene and two derivatives nitrogen-substituted in the backbone were studied with respect to their behaviour under aggregation-promoting conditions. In the case of tetracene, evidence was found for the formation of dimers at higher concentrations in the form of J-aggregates for the first time. Additional low-energy excitation bands in the spectrum of the nitrogen-containing tetracene analogues could be explained by intensity borrowing from dipole forbidden transitions in the framework of the Herzberg-Teller model of vibronic coupling.

High-resolution absorption and fluorescence spectra of pentacene and 6,13-diazapentacene in solid neon were also recorded. Accompanying quantum chemical calculations allowed the assignment of specific vibrationally resolved signals to the corresponding normal modes. In addition, spectroscopic evidence for the formation of van der Waals dimers of both species were obtained for the first time. These dimers exhibit significantly different optical properties due to the change in electronic structure caused by the formal introduction of sp<sup>2</sup>-hybridised nitrogen atoms into the molecular backbone.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Kenntnisstand .....</b>	<b>1</b>
1.1. Polyzyklen als Funktionsmaterialien .....	1
1.2. Acene .....	5
1.2.1. Substituierte Acene .....	7
1.2.2. N-Heteroacene .....	9
1.3. Matrixisolation .....	13
1.3.1. Grundlagen der Matrixisolation .....	13
1.3.2. Vorgegangene Matrix-Untersuchungen an Acenen.....	17
<b>2. Motivation und Zielsetzung .....</b>	<b>23</b>
<b>3. Methodik .....</b>	<b>25</b>
3.1. Aufbau der Matrixapparatur .....	25
3.2. Erzeugung und Tempern der Matrizen .....	27
3.3. Bestimmung der Aufdampfraten .....	28
3.4. Messung von Absorbanzspektren .....	29
3.5. Messung von Emissionsspektren .....	30
3.6. Quantenchemische Rechnungen .....	30
<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>33</b>
4.1. Bestimmung von Aufdampfraten .....	35
4.2. Pyridin .....	39
4.2.1. Pyridin-Monomer .....	39
4.2.2. Konformationen des Dimers von Pyridin und spektroskopischer Nachweis derer Existenz .....	41
4.2.3. Pyridin-Wasser-Komplex .....	48
4.3. Pyridin-d5 .....	51
4.3.1. Pyridin-d5-Monomer .....	51
4.3.2. Spektroskopischer Nachweis des Dimers von Pyridin-d5.....	52
4.4. Tetracene.....	57
4.4.1. Einfluss des umgebenden Mediums auf die optischen Eigenschaften .....	57
4.4.2. Tetracen.....	59

## Inhaltsverzeichnis

4.4.3.	5,12-Diazatetracen .....	64
4.4.4.	5,6,11,12-Tetraazatetracen .....	69
4.4.5.	Zusammenfassung .....	74
4.5.	Pentacene .....	75
4.5.1.	Einfluss des umgebenden Mediums auf die optischen Eigenschaften.....	75
4.5.2.	Pentacen .....	76
4.5.3.	6,13-Diazapentacen .....	84
4.5.4.	Zusammenfassung .....	91
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>93</b>
<b>6.</b>	<b>Ergänzende Daten .....</b>	<b>97</b>
<b>7.</b>	<b>Abkürzungen und Definitionen .....</b>	<b>113</b>
<b>8.</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>119</b>
<b>9.</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>127</b>
<b>10.</b>	<b>Eidesstattliche Versicherung.....</b>	<b>131</b>



# 1. Kenntnisstand

Die letzten Jahrzehnte brachten vielversprechende Fortschritte in der Forschung zur organischen Elektronik hervor. Während zuvor traditionelle, meist Silizium-basierte Bauteile als Goldstandard galten, zeigen zunehmend organische Verbindungen ihre Überlegenheit und sind aus vielen Bereichen wie der Bildgebung in Fernsehern und sonstigen Displays nicht mehr wegzudenken.<sup>[1,2]</sup> Die Vorteile sind insbesondere deren günstigere Herstellung und vielfältigere Einsatzmöglichkeiten wie beispielsweise Drucktechniken auf dünnen, flexiblen Substraten für organische Solarzellen oder in der Bildgebung.<sup>[3,4]</sup> Der erste Teil dieses Abschnitts befasst sich mit der Diskussion typischer Verbindungen für Anwendungen in der organischen Elektronik und insbesondere der Vorstellung der Substanzklasse der Acene, die einen zentralen Teil dieser Arbeit darstellen. Im Anschluss wird die Technik der Matrixisolation umrissen und Beispiele vorangegangener Studien an Matrixisolierten Acenen gezeigt.

## 1.1. Polyzyklen als Funktionsmaterialien

Organische Polyzyklen haben sich in zahlreichen Bereichen elektronischer Anwendungen zu vielversprechenden Materialien entwickelt, darunter photovoltaische Anwendungen<sup>[5]</sup> und in der Bildgebung.<sup>[1,2]</sup> Zu den vielseitigsten elektronischen Bauteilen gehören Feldeffekttransistoren (FET), die in ihrer Funktion als elektrische Schalter als Grundeinheit der meisten Schaltkreise angesehen werden.<sup>[6-9]</sup> Außerdem werden sie als einfache Möglichkeit der Messung von Leitfähigkeiten potentieller Materialien genutzt.

Bei diesen Dünnschichttransistoren unterscheidet man grundlegend zwei Konfigurationen, die aus unterschiedlichen zeitlichen Abfolgen der schichtweisen Herstellung resultieren (Abb. 1).<sup>[10]</sup> Im einfachsten Fall bestehen Transistoren aus drei auf ein Glassubstrat aufgebrachten Elementen: drei Elektroden – Quelle, Senke und Gate (engl. *gate* für „Gatter“) – sowie eine Schicht aus einem halbleitenden Material, die eine Verbindung zwischen Quelle und Senke bildet, und eine isolierende oder dielektrische Schicht, welche die Gate-Elektrode vom Halbleiter trennt. In der Unterkontakt-Konfiguration (engl. *bottom contact*) werden die Elektroden vor dem Halbleiter auf das Dielektrikum aufgebracht, während es im Oberkontakt-Aufbau (engl. *top contact*) invertiert ist. Obwohl es sich in beiden Fällen um einen unipolaren Quelle-Senke-Kanal handelt, bei dem also nur ein Ladungstyp am elektrischen Strom beteiligt ist, bedingen die unterschiedlichen Möglichkeiten des Aufbaus auch

unterschiedliche Anforderungen an die Morphologie und das Packungsverhalten des halbleitenden Materials. Beim Unterkontakt-Aufbau erfolgt der Ladungsträgertransport ausschließlich parallel zur Geräteebene, wohingegen die Ladungsträger beim Oberkontakt-Aufbau sowohl unmittelbar nach der Injektion an der Grenzfläche von Quellen-Elektrode und Halbleiter als auch vor der Ejektion in das Material der Senken-Elektrode eine Strecke vertikal zur Geräteebene überwinden müssen. Die Morphologie und molekulare Packung des Halbleiterfilms wird durch die Art der Erzeugung bestimmt, die durch Aufdampfen oder Abscheidung aus Lösungsmitteln erfolgen kann.

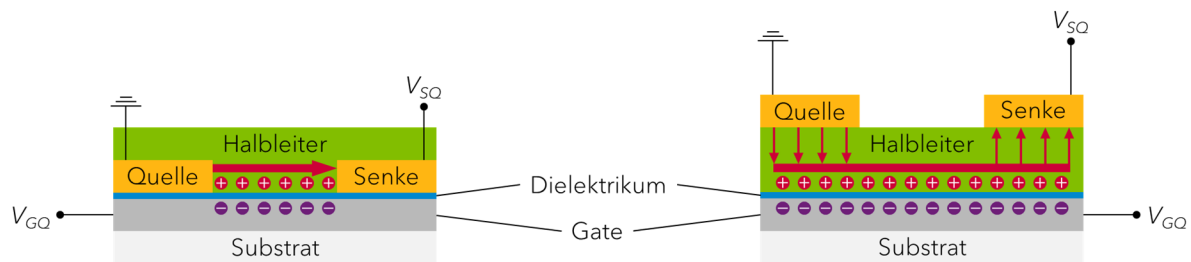


Abb. 1: Schematische Darstellung von Dünnschichttransistoren in der Unterkontakt- (links) bzw. Oberkontakt-Konfiguration (rechts). Gezeigt ist der Einsatz eines lochleitenden Halbleitermaterials.

Die Effizienz des Ladungstransports hängt davon ab, wie ungehindert Ladungsträger durch das Material fließen können. Eine Vielzahl von Parametern haben direkten Einfluss auf die Ladungsträgermobilität, wie die Temperatur  $T$  des Materials und die strukturelle Homogenität des Materials. Auch der Stoffmengenanteil von Verunreinigungen ist von Relevanz, da diese Ladungsträger abfangen können und andererseits als Dotierungsmittel fungieren und so auch im ausgeschalteten Zustand Leckströme verursachen können.<sup>[8,11,12]</sup> Um eine hohe Leitfähigkeit  $\mu$  von Elektronen oder von Löchern entlang des Leitungskanals zu gewährleisten, sind zudem noch eine niedrige Reorganisationsenergie  $\lambda_r$  und ein großes Transferintegral  $\tau$  erforderlich. Es gilt

$$\mu \sim \frac{1}{T} \cdot \tau^2 \cdot e^{-\frac{\lambda_r}{4k_B T}} \quad (1)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$ .<sup>[13]</sup>  $\lambda_r$  ist eine Summe von innerer ( $i$ ) und äußerer ( $e$ ) Reorganisationsenergie:

$$\lambda_r = \lambda_r^i + \lambda_r^e. \quad (2)$$

$\lambda_r^i$  wiederum ist die Summe aus intramolekularen Relaxationsenergien für die Oxidation und die Reduktion nach einem intermolekularen Elektronentransfer zwischen benachbarten Molekülen.  $\lambda_r^e$  ist die für die geometrische Reorganisation benachbarter Moleküle aufzuwendende Energie. Das Transferintegral  $\tau$  ist ein Maß

für den Überlapp der am Ladungstransfer beteiligten Orbitale und reagiert damit sehr sensitiv gegenüber Differenzen des Packungsmotivs.

Substanzen, die für die Anwendung in der organischen Elektronik infrage kommen, lassen sich in zwei Klassen unterteilen: Oligo- oder Polymere und kleinere molekulare Spezies (Abb. 2).<sup>[14]</sup> Allen gemeinsam ist jedoch stets ein ausgedehntes  $\pi$ -System. Die ausgeprägte Delokalisierung der Ladung in den am Ladungstransfer beteiligten  $\pi$ -Orbitalen erklärt auch die niedrige Reorganisationsenergie  $\lambda_r$ . Eine Maximierung des Transferintegrals  $\tau$  lässt sich durch eine Steuerung des Packungsverhaltens erreichen, indem die Knotenebenen der aktiven  $\pi$ -Orbitale parallel angeordnet sind und der intermolekulare Abstand minimiert wird. Die Einführung von Alkyl-Seitenketten ist eine verbreitete Methode zur Induktion von Fernordnung durch Selbstassemblierung, was zu effizient gepackten, hochkristallinen Domänen mit gutem Ladungstransfer führt, wie bei den Polythiophenen **1**, **2** und **3**.<sup>[8,14-16]</sup>

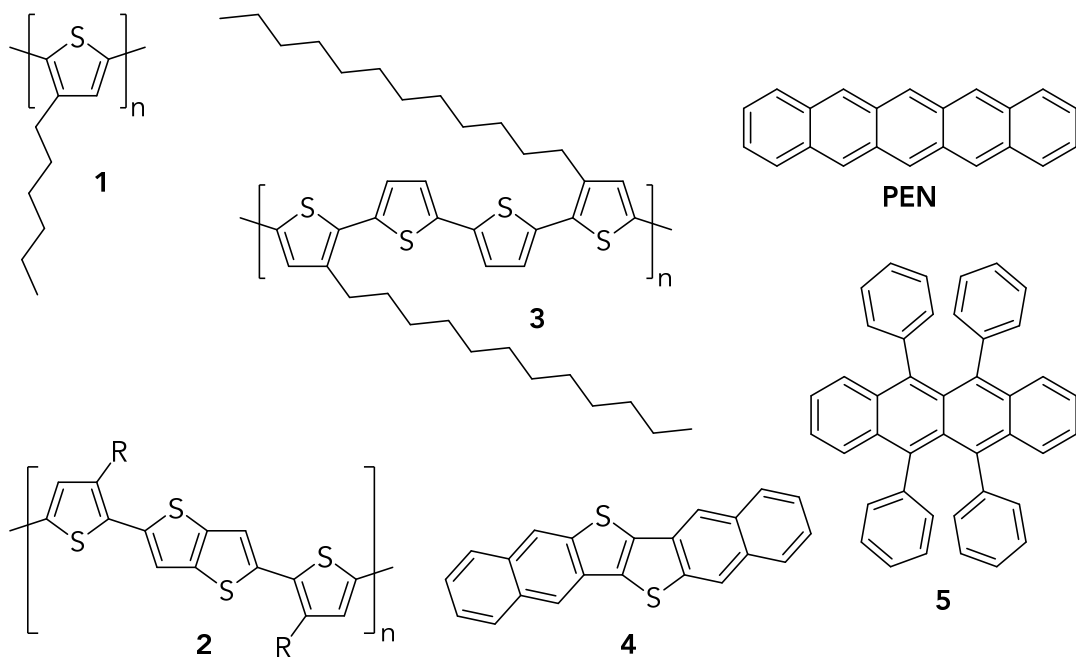


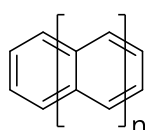
Abb. 2: Beispiele für in der organischen Elektronik verwendete regioreguläre Polythiophene und kleinerer molekularer Spezies: Poly(3-hexylthiophen) (P3HT, **1**), Poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno(3,2-b)thiophen) (PBTTT, **2**), Poly(3,3''-dialkylquaterthiophen) (PQT, **3**), Dinaphtho(2,3-b:2',3'-f)thiopheno(2,3-b)thiophen (DNNT, **4**), Rubren (**5**) und Pentacen (**PEN**).

Auch nicht-polymere, aromatische Moleküle mit einem ausgedehnten  $\pi$ -System wie das anellierte Dithiophen **4** sind durch ihre intrinsische Planarität und damit hohem Transferintegral  $\tau$  geeignet für organoelektronische Anwendungen. Eines der ersten umfassend untersuchten Materialien ist Rubren (**5**), das eine hohe Ladungsträgermobilität  $\mu$  von bis zu  $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in einkristallinen FET bei Raumtemperatur aufweist.<sup>[17]</sup> Allerdings schränkt die niedrige Mobilität durch

polymorphen Charakter in konventionellen dünnen Schichten die Anwendbarkeit deutlich ein.<sup>[18]</sup> Erst in den letzten Jahren wurden verstärkt Anstrengungen unternommen, die Polymorphie als Synthesestrategie nutzbar zu machen und den Zusammenhang zwischen Kristallisationsbedingungen oder strukturellen Unterschieden substituierter Derivate von **5** und intermolekularen Wechselwirkungen, die das Packungsverhalten beeinflussen, zu beleuchten.<sup>[18,19]</sup> Pentacen (**PEN**) als wichtigster Vertreter in der Reihe der Acene wird in den nachfolgenden Abschnitten eingehend diskutiert.

## 1.2. Acene

Als lineare Acene, oder kurz Acene, werden polyzyklische aromatische Verbindungen bezeichnet, die formal aus lateral anellierten Benzol-Einheiten aufgebaut sind (Abb. 3). Die systematische Nomenklatur, nach der die Moleküle einen der formalen Anzahl an Benzol-Kernen entsprechenden griechischen Präfix vor der Endung *-acen* erhalten, wird Erich Clar zugeschrieben.<sup>[20]</sup>



n = 0: Benzol	3: Tetracen ( <b>TET</b> )
1: Naphthalen	4: Pentacen ( <b>PEN</b> )
2: Anthracen ( <b>6</b> )	5: Hexacen
	...

Abb. 3: Nomenklatur der homologen Reihe der Acene nach Clar.

Acene wiederum sind Grundbausteine von Graphit<sup>[21]</sup> oder Kohlenstoffnanoröhren.<sup>[22]</sup> Ihre elektronischen Eigenschaften zu untersuchen ist daher im Hinblick auf diese größeren Materialien von fundamentaler Bedeutung.

Die Mitglieder der homologen Reihe der Acene unterscheiden sich jedoch in ihrer Gewinnung und synthetischen Zugänglichkeit ebenso wie in ihren elektronischen Eigenschaften und der Oxidationsstabilität. Während die kleineren Acene bis Anthracen aus Kohle oder Steinkohlenteer gewonnen werden können, sind für die längeren Acene teils aufwendigere synthetische Methoden nötig. Die photochemische Bisdecarbonylierung verbrückender  $\alpha$ -Diketone (Strating-Zwanenburg-Reaktion) bzw. die thermische oder photochemische cheletrope Decarbonylierung verbrückender Monoketone oder die thermische Cycloreversion von Endoperoxiden sind dabei ebenso etablierte Synthesestrategien wie die Oxidation von Hydroacen-Präkursoren oder die Reduktion von Chinonen.<sup>[23-29]</sup> Das bislang längste hergestellte Acen ist Dodecacen, das auf einer Au(1,1,1)-Oberfläche durch thermische Deoxygenierung einer fünffach epoxidierten Vorstufe erhalten wurde.<sup>[30]</sup> Eine Übersicht über Synthesestrategien für längere Acene vermittelt Abb. 4.

Für die Anwendung in organischer Elektronik werden an die Verbindungen bestimmte Anforderungen gestellt (siehe Abschnitt 1.1). Mit der Länge der Acene steigen die Ladungsträgermobilität  $\mu$ <sup>[31]</sup> und die Breiten der Valenz- und Leitungsbänder  $W$ ,<sup>[32,33]</sup> während die Reorganisationsenergie  $\lambda_r$  abnimmt.<sup>[34]</sup> Diese attraktiveren elektronischen Eigenschaften längerer Acene gehen jedoch mit verringerter Stabilität gegenüber oxidativen Prozessen einher. Noch immer bleibt Pentacen (**PEN**) eine vielversprechende und breit eingesetzte Verbindung in der organischen Elektronik durch seine Stabilität bei schon ausreichender Feldeffekt-

## Kenntnisstand

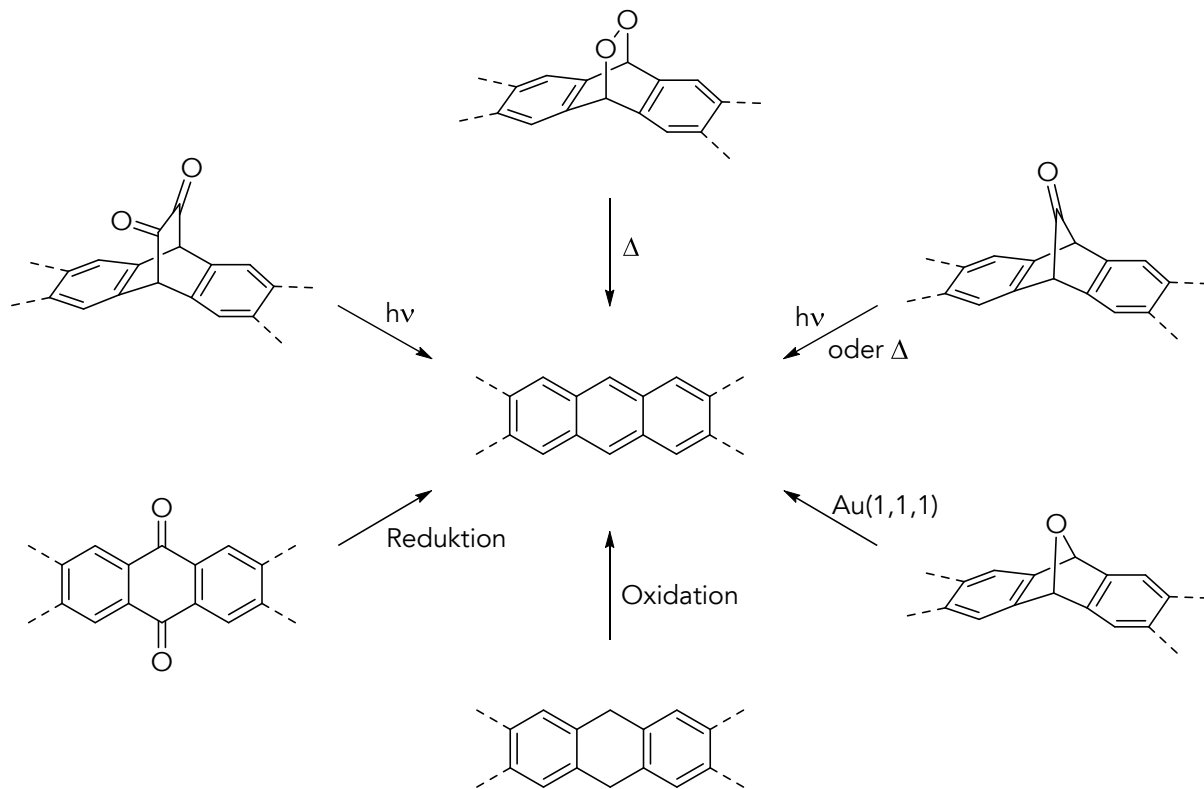


Abb. 4: Übersicht einiger Synthesestrategien längerer Acene aus verschiedenen oxidierten Präkursoren und aus Hydroacenen.

Mobilität.<sup>[35]</sup> Es zeigte zudem eine sehr niedrige Reorganisationsenergie von nur 59 meV,<sup>[36]</sup> was aufgrund der hohen molekularen Symmetrie mit einer ausgedehnten Delokalisierung des Orbitals, aus dem ein Elektron entfernt wird, erklärt werden kann. Die Effizienz des Ladungstransports kann durch Modifikationen der Festkörperstrukturen erheblich gesteigert werden. Es wurde gezeigt, dass die Herstellung dünner Pentacen-Schichten durch Sublimation hochgeordnete Strukturen aus selbstorganisierenden, planparallel angeordneten Pentacen-Molekülen nahezu senkrecht zur Substratoberfläche ergibt.<sup>[37,38]</sup> Durch Temperaturkontrolle des Substrats und Dotierung mit Iod ließen sich Ladungsträgermobilitäten von bis zu  $0,47 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erzielen.<sup>[39]</sup>

Monolagen-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (engl. *monolayer organic field-effect transistors*, MOFETs) aus **PEN** auf Polyamidsäuren lieferten bereits eine Mobilität von  $7,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  im linearen Bereich.<sup>[40]</sup> Im Pentacen-Einkristall wurde bei Raumtemperatur zudem eine hohe Mobilität von  $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erhalten.<sup>[41]</sup> Diese guten elektronischen Eigenschaften machen **PEN** zu einem der wichtigsten Vertreter von Materialien für die organische Elektronik und zum Maßstab für die molekulare Weiterentwicklung, die insbesondere auf eine verbesserte Prozessierbarkeit zur kosteneffizienteren Herstellung der elektronischen Bauteile zielt.

Die für Acene typische molekulare Festkörperstruktur ist das Fischgräten-Muster, wie in Abb. 5 exemplarisch für **PEN** gezeigt.<sup>[42]</sup>

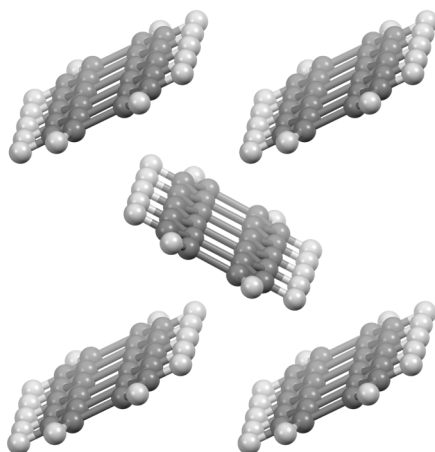


Abb. 5: Molekulare Festkörperstruktur von **PEN** gezeigt entlang der kristallographischen c-Achse.<sup>[42]</sup>

### 1.2.1. Substituierte Acene

Die geringe Löslichkeit von unsubstituiertem **PEN** in gängigen Lösungsmitteln verbunden mit einer hohen Suszeptibilität zur Oxidation des mittleren aromatischen Rings öffnete das Tor zur Synthese und Charakterisierung funktionalisierter Acene. Dabei sollte neben der Oxidationsstabilität auch die Löslichkeit und damit die Prozessierbarkeit verbessert werden, was zum einen die Herstellung elektronischer Bauteile vereinfachen sollte, zum anderen die vorangehende Aufreinigung erleichtert. Der Einsatz hochreiner Substanzen in der Elektronik ist ein kritischer Parameter für die Qualität der Bauteile, da bereits geringfügige Verunreinigungen zu signifikanten Einbußen aller relevanten elektrischen Eigenschaften führen.<sup>[41,43]</sup> Ein weiteres Problem stellt die [4+4]-Photocycloaddition in Lösung dar, die reversibel zu kovalent gebundenen „Schmetterlings“-Dimeren der Acene führt (Abb. 6, links).

Die Synthese funktionalisierter Acene wurde maßgeblich von Anthony *et al.* vorangetrieben.<sup>[44,45]</sup> 2001 wurden mit 5,14-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen (**PEN-a**) und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen (**PEN-b**) (Abb. 6) die ersten Seitenketten-funktionalisierten Acen-Derivate vorgestellt.<sup>[46]</sup>

Die verbesserte Resistenz Alkinyl-funktionalisierter Pentacene gegenüber einer [4+2]-Cycloaddition mit  $^1\text{O}_2$  wurde bereits diskutiert.<sup>[47]</sup> Die Suszeptibilität gegenüber Photooxygenierung steigt mit der Länge der Acene und ist am mittleren Ring am größten, da dort die Atomorbitalkoeffizienten am größten sind. Eine vicinale Dreifachbindung stabilisiert das aromatische Kerngerüst, indem der Mechanismus der Oxidation verändert wird. Grundsätzlich kann die Oxidation über

## Kenntnisstand

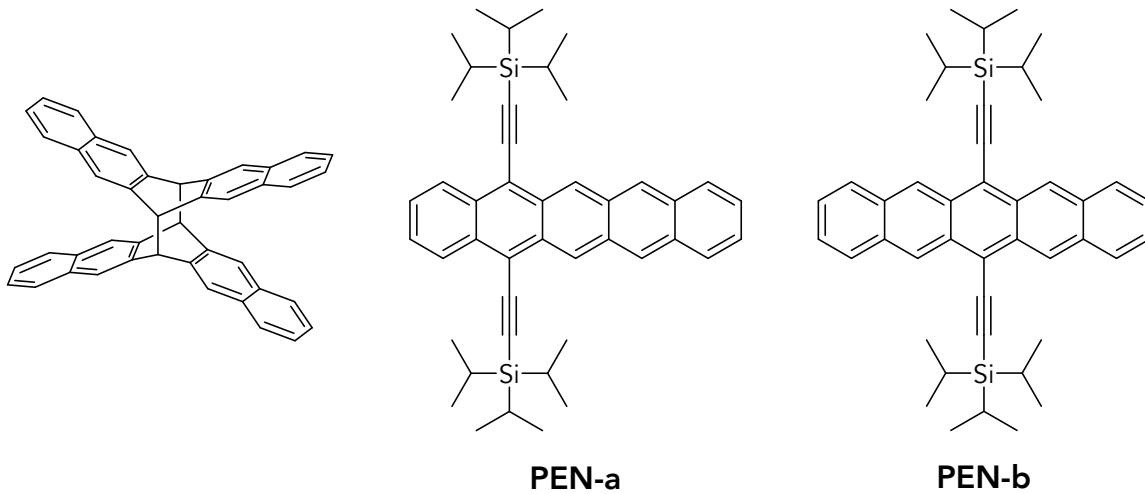
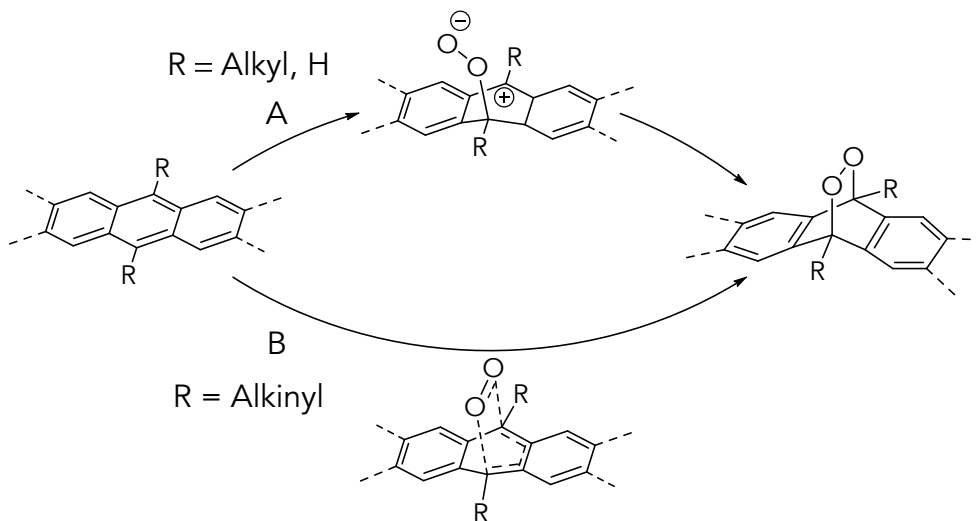


Abb. 6: Produkt der [4+4]-Photocycloaddition von **PEN** (links) sowie Strukturen der ersten Seitenkettenfunktionalisierten Pentacen-Derivate von Anthony *et al.*<sup>[46]</sup>

zwei konkurrierende Additionsmechanismen erfolgen, wie in Schema 1 vereinfacht dargestellt: eine zweistufige Addition mit zwitterionischem Intermediat (Reaktionsweg A) oder eine konzertierte Addition (Reaktionsweg B). Es wurde mittels quantenchemischer Rechnungen gezeigt, dass die schrittweise Addition ca. 16 kJ/mol gegenüber dem konzertierten Reaktionsweg begünstigt ist.<sup>[48]</sup> Ist hingegen die reaktive Stelle Alkynyl-substituiert, wird das Intermediat durch die zum elektronegativen  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atom der Dreifachbindung benachbarte positive Ladung destabilisiert. Der gleiche Effekt destabilisiert analog auch den Übergangszustand mit einer positiven Partialladung auf dem Propargyl-Kohlenstoff, womit die Geschwindigkeitskonstante für diesen Reaktionsweg sinkt. Somit muss die Oxidation über den ungünstigeren konzertierten Mechanismus ablaufen und ist entsprechend kinetisch gehemmt.<sup>[47]</sup>



Schema 1: Mögliche Reaktionswege für die Cycloaddition von  $^1\text{O}_2$  an Acene. Zweistufige Addition mit zwitterionischem Intermediat (Reaktionsweg A) oder konzertierte Addition (Reaktionsweg B).



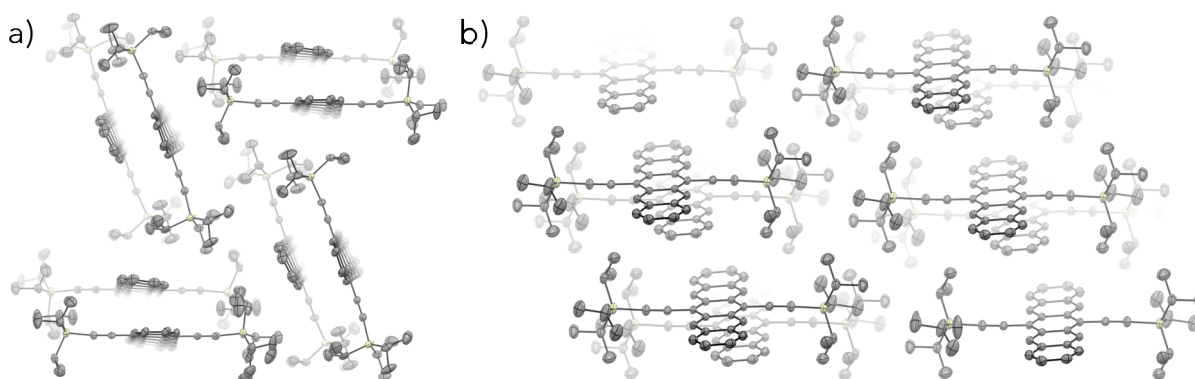


Abb. 7: Molekulare Festkörperstrukturen der substituierten Pentacene a) **PEN-a** und b) **PEN-b**.<sup>[46]</sup> Das Packungsverhalten reagiert sensitiv auf die Position der Substituenten. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Neben einer verbesserten Löslichkeit und Stabilisierung gegenüber Oxidation haben Funktionalisierungen mit Seitenketten auch einen erheblichen Einfluss auf das Packungsverhalten im Festkörper. Während unsubstituierte Acene im Kristall das für sie typische von C–H ···  $\pi$ -Wechselwirkungen dominierte Fischgräten-Muster ausbilden (Abb. 5), liegen bei **PEN-a** paarweise planparallel assoziierte Moleküle in einem globalen Fischgräten-Motiv vor und **PEN-b** nimmt eine ausschließlich parallel gestapelte säulenförmige Anordnung im Ziegelmauermotiv an (Abb. 7). Beide Spezies weisen demnach einen gegenüber **PEN** erhöhten Grad der molekularen Stapelung mit hohem  $\pi$ - $\pi$ -Überlapp auf, was den Ladungstransport begünstigt.<sup>[49]</sup> Die Effizienz des Ladungstransports ist auch vom intermolekularen Abstand abhängig, der bei **PEN-b** mit 3,403 Å etwas geringer ist als bei **PEN-a** mit 3,423 Å bezogen auf die vom Acen-Kerngerüst aufgespannten Ebenen.<sup>[46]</sup> Ferner wurde gezeigt, dass der sterische Anspruch der Alkyl-Substituenten der Silyl-Gruppe genutzt werden kann, um das Packungsverhalten zwischen dem Ziegelmauermotiv und einer gleitgestapelten Struktur mit besserem  $\pi$ - $\pi$ -Überlapp einzustellen.<sup>[50]</sup>

## 1.2.2. N-Heteroacene

Die gleichzeitige Verfügbarkeit von p- und n-Typ-Halbleitern ist von zentraler Bedeutung für die Herstellung von komplementären integrierten Schaltkreisen, bipolaren Transistoren oder Bauteilen mit p/n-Übergängen.<sup>[51-54]</sup> Acene lassen sich auch als Elektronentransport-Materialien einsetzen. Hierfür ist grundsätzlich eine Absenkung des LUMO-Niveaus auf näherungsweise das Fermi-Niveau des Elektrodenmaterials erforderlich, um die Barriere für die Injektion von Elektronen zu minimieren. Mehrere Strategien der chemischen Modifikation haben dies zum Ziel. Beispielsweise können die Energieniveaus der Grenzorbitale durch Art und Anzahl der Substituenten, die induktive und mesomere Effekte auf das aromatische

Kerngerüst ausüben, beeinflusst werden.<sup>[55-57]</sup> Alternativ können die elektronischen Eigenschaften durch formale Substitution von C–H-Einheiten durch  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoffatome modifiziert werden. Neben Heteropolyaromaten im Allgemeinen<sup>[58-60]</sup> ziehen auch N-Heteroacene als potentielle Kandidaten für die organische Elektronik seit den 2000er Jahren zunehmend die Aufmerksamkeit auf sich.<sup>[61-65]</sup> So wurden 2004 von Yamashita *et al.* an Dicyanopyrazinnoxalin-Derivaten n-Typ-Charakteristika in FET demonstriert.<sup>[61]</sup>

Azaacene (Abb. 8) haben gegenüber den unsubstituierten Kohlenwasserstoff-Analoga stark veränderte Festkörperstrukturen. Ausschlaggebend sind mehrere Faktoren, nicht jedoch die geometrische Struktur, die bei formaler isosterischer Substitution nahezu unverändert bleibt. Zum einen kann die Aggregation im Festkörper durch lokale Dipolmomente beeinflusst werden. Zum anderen führt die Einführung eines elektronegativen Heteroatoms in das Kerngerüst zu einem elektronenärmeren aromatischen System (Abb. 9). Die elektrostatische Wechselwirkung mit den ebenfalls elektronenarmen Wasserstoff-Atomen, die im Fischgräten-Motiv dominierend ist, wird demnach nicht mehr begünstigt. Schließlich ermöglichen die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen die Ausbildung von intermolekularen N···H-Brückenbindungen, was bei Acenen, die eine formale 1,4-Diazineinheit haben, zu ausgedehnten 1D-Ketten führt, die zudem mit planparallel versetzten weiteren Ketten wechselwirken. Diese Effekte führen dazu, dass bei Azaacenen im Vergleich zu ihren Kohlenwasserstoff-Analoga die C–H··· $\pi$ -Wechselwirkungen zugunsten von gesteigerten Anteilen von N···H-Brückenbindungen und C···C-Kontakten abnehmen. Diese grundsätzliche Regel wurde für eine Reihe kleiner mono- und disubstituierter Azaacene und anderer Polyzyklen mittels Hirshfeld-Oberflächenanalyse quantifiziert und generalisiert.<sup>[66]</sup> Das Ausmaß der Bedeutung intermolekularer N···H-Brückenbindungen auf die Struktur wird deutlich im Vergleich mit den reduzierten Dihydrodiaz-Derivaten von Tetracen<sup>[67]</sup> und Pentacen,<sup>[68]</sup> die wiederum im Fischgräten-Muster ähnlich den unsubstituierten Acenen kristallisieren. Abb. 9 zeigt am Beispiel von Anthracen (**6**), dem Diaz-Analogon Phenazin (**7**) und dessen reduzierter Form **7-H2**, dass zudem das elektrostatische Potential der Dihydro-Spezies dem der unsubstituierten Acene ähnlicher ist als dem der Diazaacene.

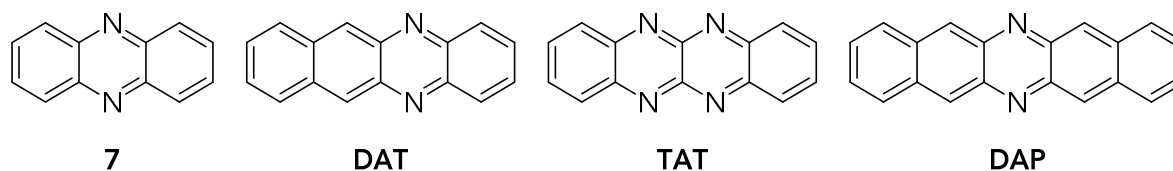


Abb. 8: Ausgewählte Beispiele von Azaacenen: Phenazin (**7**), 5,12-Diazatetracen (**DAT**), 5,6,11,12-Tetraazatetracen (**TAT**) und 6,13-Diazapentacen (**DAP**).

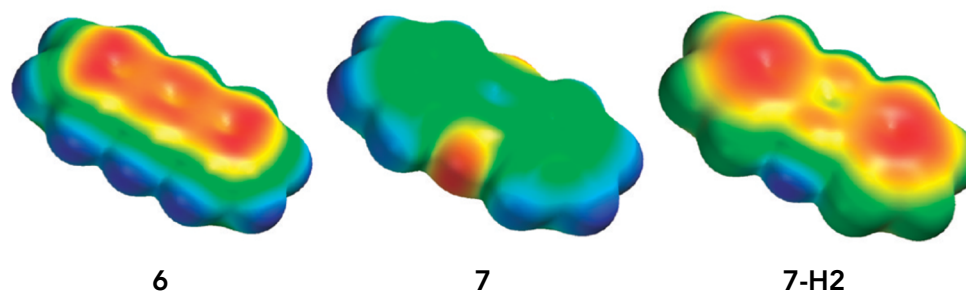


Abb. 9: Elektrostatische Potentialkarten berechnet auf B3LYP/6-31G\*\*-Niveau für Anthracen (**6**), Phenazin (**7**) und Dihydrophenazin (**7-H2**). Nur die oxidierte Form des Diaazaacens ist elektronenarm. Abbildung adaptiert mit Genehmigung aus K. E. Maly, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5628-5633. Copyright 2011 American Chemical Society.

Die strukturellen Unterschiede im Festkörper, die durch den Heterokern im Acen-Rückgrat verursacht werden, sind in Abb. 10 für 5,12-Diazatetracen (**DAT**) gezeigt.<sup>[69]</sup> Das makroskopische Fischgräten-Motiv (a) ist durch die Ausbildung von Domänen planparallel gestapelter **DAT**-Moleküle aufgeweicht. Die Struktur dieser Stapel lässt sich mikroskopisch vollständig durch zwei Arten von Dimeren beschreiben (b-e), die sich beide derart zusammensetzen, dass sich die molekularen elektrischen Dipolmomente der Monomere antiparallel anordnen. Zudem sind beide senkrecht zu den Längsachsen der Moleküle leicht versetzt. Der wesentliche Unterschied liegt im Versatz parallel zur molekularen Längsachse. Zudem ist der intermolekulare Abstand beim Konformer mit größerem Überlapp (b, c) mit 3,467 Å geringer als beim anderen Konformer (d, e) mit 3,546 Å, was auf stärkere attraktive Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

N-Heteroacene gewinnen seit den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung in elektronischen Anwendungen, darunter in organischen Photovoltaik-Geräten (OPV)<sup>[5]</sup> und Transistoren.<sup>[70-72]</sup> Ein tiefgehendes Verständnis des von äußeren Bedingungen abhängigen Packungsverhaltens ist für derartige Bauteile von entscheidender Bedeutung. Hierfür kann die Technik der Matrixisolation durch kontrollierte Bildung kleinerer Aggregate wertvolle Erkenntnisse liefern.

# Kenntnisstand

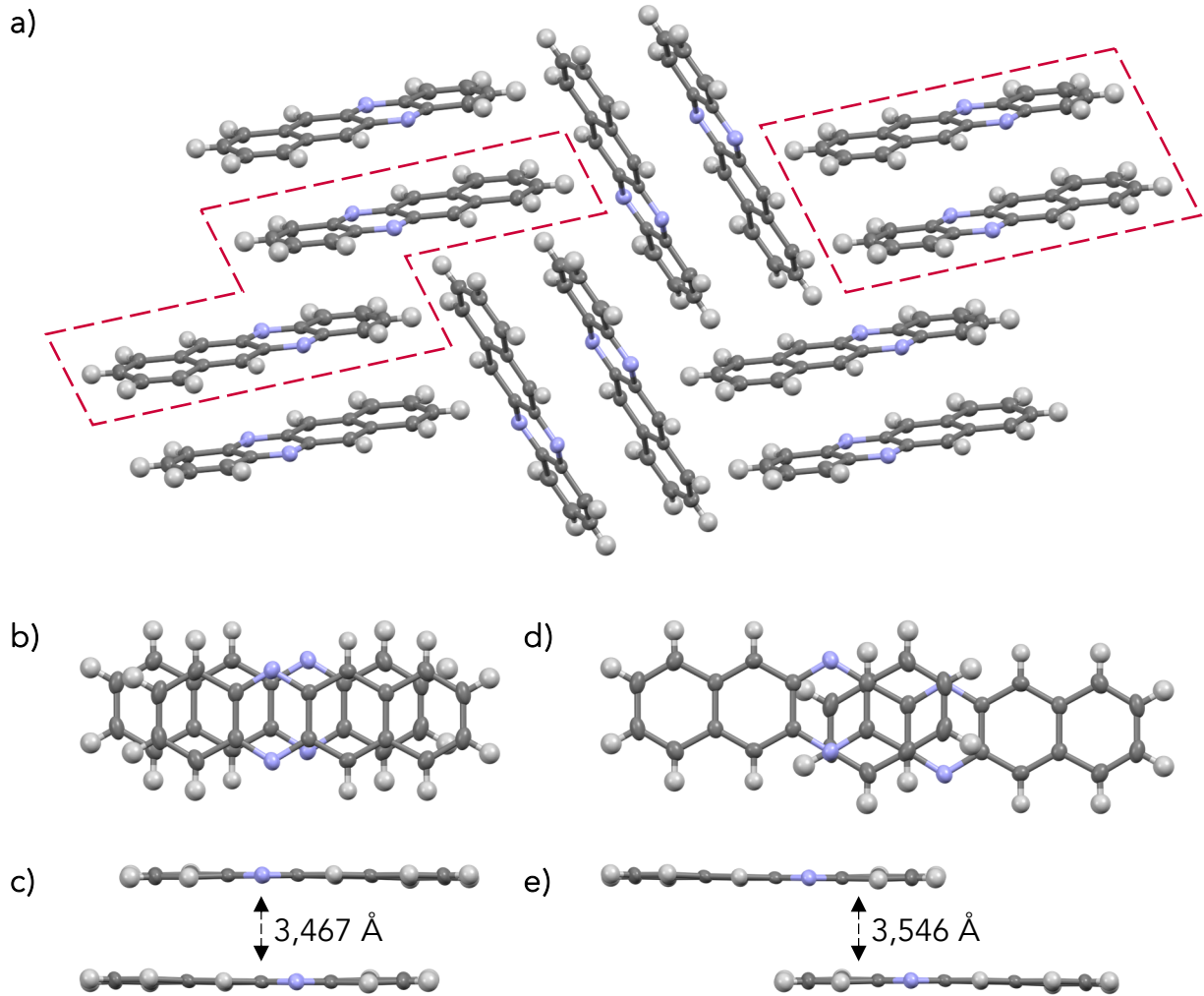


Abb. 10: a) Molekulare Festkörperstruktur von **DAT** gezeigt entlang der kristallographischen *a*-Achse mit Hervorhebung der beiden dimeren Einheiten, aus denen sich die Struktur zusammensetzt. b) Aufsicht und c) Seitenansicht der dimeren Einheit mit größerem Überlapp. d) Aufsicht und e) Seitenansicht der dimeren Einheit mit geringerem Überlapp.<sup>[69]</sup>

## 1.3. Matrixisolation

Der folgende Abschnitt befasst sich mit den Grundlagen der Matrixisolationstechnik sowie den Vorteilen, die sich daraus für spektroskopische Untersuchungen ergeben. Anschließend wird ein Überblick über literaturbekannte Matrix-Studien an Acenen bereitgestellt.

### 1.3.1. Grundlagen der Matrixisolation

Matrixisolation ist eine Technik, die es ermöglicht, Spezies bei kryogenen Temperaturen als isolierte Einheiten in einem inerten Festkörpermateriale einzufangen, um ihre Eigenschaften spektroskopisch zu untersuchen.<sup>[73]</sup> Das Matrixmaterial muss dabei so gewählt werden, dass es spezifischen Anforderungen an das Experiment gerecht wird. So muss es bei der jeweiligen Temperatur im festen Zustand vorliegen und Diffusion des Analyten verhindern. Zudem muss es im Spektralbereich der Messung transparent sein. Sofern nicht die Wechselwirkungen des Analyten mit der Umgebung explizit Bestandteil der Untersuchungen sind, sollte die Wahl auf ein unpolares und nicht polarisierbares Matrixmaterial fallen. Zumeist werden daher Edelgase oder unreaktive kleine Moleküle wie CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> etc. verwendet.<sup>[74-76]</sup>

Ursprünglich wurde die Matrix-Technik entwickelt, um instabile, reaktive Spezies zu untersuchen. Niedrige Temperaturen von 4 K unter Verwendung eines He-Kryostats schränken die Möglichkeit von Folgereaktionen auf Energiebarrieren von wenigen kJ/mol ein. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit bimolekularer Reaktionen dadurch deutlich verringert, dass potenzielle Reaktanden im festen Matrixgitter eingeschlossen sind und deren Mobilität minimiert ist. Frühe Anwendungen der Matrix-Technik gehen zurück auf Untersuchungen von G. N. Lewis *et al.* Anfang der vierziger Jahre an photochemischen Prozessen und Zerfallsreaktionen kleiner organischer Verbindungen in starren Gläsern bei niedrigen Temperaturen.<sup>[77,78]</sup> Erst etwa ein Jahrzehnt später wurde die Matrixisolation als geeignete Methode zur Charakterisierung isolierter freier Radikale vorgestellt. G. Porter *et al.* haben durch Bestrahlung kleiner Moleküle in festen Matrizen aus Kohlenwasserstoff-Gemischen, Diethylether, Ethanol oder Isopentan bei 86 K radikalische Spezies mit Lebenszeiten von mehreren Stunden nachgewiesen.<sup>[79]</sup> Zeitgleich demonstrierten G. C. Pimentel *et al.* die Fähigkeit der Matrixisolation monomere Spezies zu fixieren am Ausbleiben von N· · ·H-Brückenbindungen isolierter Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen sowie am Nachweis von radikalischem NO<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen, die ansonsten eine Verschiebung des Gleichgewichts NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zugunsten des diamagnetischen

$\text{N}_2\text{O}_4$  fördern.<sup>[74]</sup> Zudem wurde an einem Gemisch aus  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CH}_4$  im Verhältnis 50/1 gezeigt, dass mithilfe der Matrixisolation auch Spezies wie Methan fixiert werden können, die bei der verwendeten Temperatur von 72 K ansonsten einen hohen Dampfdruck aufweisen würden.<sup>[74]</sup> Eindrucksvoll ist auch die Möglichkeit, Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektren von in verschiedenen Matrixmaterialien isolierten Erdalkalimetallen zu messen, die Hyperfeinkopplungen vergleichbar zu den freien Atomen aufweisen.<sup>[80-82]</sup>

Die Vorteile der Spektroskopie an Matrix-isolierten Analyten lassen sich direkt aus den Eigenschaften des Wirt-Gast-Systems ableiten. Wird eine Kombination aus hinreichend niedrigen Konzentrationen des Analyten und ein bei der Temperatur des Experiments festes, rigides Matrixmaterial verwendet, das Diffusion minimiert, liegt der Analyt nahezu ausschließlich in monomerer Form isoliert vor. Somit ist Spektroskopie an monomeren Spezies möglich. Gängige spektroskopische Analyseverfahren an Matrizen sind Infrarot-(IR-)Spektroskopie, optische Spektroskopie im sichtbaren (Vis) oder ultravioletten (UV) Spektralbereich sowie Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie.<sup>[83]</sup> Standardverfahren für diese Arten der Spektroskopie sind Messungen als Lösung oder im Festkörper. Bei diesen Messverfahren besteht jedoch stets der Nachteil einer Signalverbreiterung gegenüber theoretischen Spektren isolierter Moleküle im Vakuum, die von Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, intermolekularen Wechselwirkungen oder Aggregation im Festkörper hervorgerufen wird. Somit lassen sich bei Proben in festen, nicht wechselwirkenden Matrizen Spektren erhalten, die durch schärfere Banden deutlich detailliertere Informationen über die geometrischen und elektronischen Strukturen des Analyten vermitteln. Ist die zu untersuchende Substanz zudem in die Kavität des festen Wirtmaterials eingeschlossen, werden auch die Rotationsfreiheitsgrade mit Ausnahme kleinerer Hydride effektiv eingeschränkt, was ebenfalls zu einer besseren Signalauflösung führt im Vergleich zu Lösungsmittel-basierten Techniken bei höheren Temperaturen. Bei diesen Methoden werden meist alle Freiheitsgrade bedient und zwangsläufig Superpositionen multipler heißer Banden erhalten.<sup>[73]</sup> Neben der Untersuchung reaktiver Spezies und deren Fixierung in lokalen Minima auf deren Potentialenergie-Hyperfläche ist die Matrixisolation aufgrund der inerten Umgebung, schmaler Linienbreiten und störungsfreier Spektren auch ein leistungsstarkes Werkzeug für die Untersuchung stabiler Spezies im Hinblick auf deren elektronische und geometrische Struktur.<sup>[73,84]</sup>

Die wesentlichen Komponenten der Matrixisolations-Technik sind bei allen Aufbauten vergleichbar. Ein Kryostatsystem – meist ein geschlossener He-Kreislauf – mit einem Kompressor kühlt eine Substratfläche ab, auf welcher die Matrixprobe erzeugt wird. Die Matrixfläche sowie die Verdampfereinheit des Analyten befinden sich in einem Vakuumsystem, typischerweise bei einem Arbeitsdruck von  $< 10^{-6}$  mbar, wodurch zum einen die Kontamination mit Wasser und  $\text{CO}_2$  aus der Gasphase, zum anderen die Wärmelast auf den Kryostaten minimiert werden soll.

Die Erzeugung der Matrizen erfolgt stets durch simultane Abscheidung des Analyten und des Wirtmaterials aus der Gasphase auf die kalte Oberfläche, auf der das Gemisch instantan resublimiert. Je nach Aggregatzustand des Analyten gibt es verschiedene Möglichkeiten der Überführung in die Gasphase. Gasförmige Substanzen oder Flüssigkeiten mit hinreichend niedrigem Dampfdruck können bereits im Vorfeld mit dem Matrixgas durch Bestimmung der Partialdrücke auf definierte Weise gemischt werden. Für Metalle gibt es zahlreiche Methoden der Verdampfung. Bei thermischen Verfahren wird das Metall entweder aus einem Draht direkt durch einen ohmschen Heizer oder indirekt durch Elektronenbeschuss verdampft. Mittels Laserablation kann das Metall nahezu atomar verdampft werden, jedoch können zahlreiche angeregte Zustände vorliegen, die nachfolgende Relaxationspfade unselektiv beschreiten können.<sup>[75,85-87]</sup>

Organische Verbindungen werden ausschließlich thermisch aus Knudsen-Zellen verdampft. Ursprünglich wurde diese Methode zur Bestimmung von Dampfdrücken entwickelt.<sup>[88-90]</sup> Typischerweise wird dabei Feststoff auf den Boden einer zylinderförmigen Zelle platziert und die Temperatur konstant gehalten. Die Substanz strömt in der Folge aus einer kleinen Öffnung an der Oberseite der Zelle in einen evakuierten Raum. Dabei wird angenommen, dass der Dampf im Gleichgewicht mit der festen Phase steht. Bei einer Temperatur  $T$  steht die über die Zeit  $t$  verdampfte Masse  $m$  der Substanz mit dem Dampfdruck  $p$  im Zusammenhang über

$$p = \frac{m}{A_0 w_0 t} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3)$$

mit der molaren Masse  $M$  der verdampften Substanz, der universellen Gaskonstante  $R$ , der Fläche  $A_0$  der Austrittsöffnung und einem Faktor  $w_0$ , der die Wahrscheinlichkeit des Austritts in Abhängigkeit vom Radius und der Länge der Öffnung beschreibt.<sup>[91,92]</sup> Darüber hinaus wurde gezeigt, dass der Druck des austretenden Dampfes nicht wesentlich von der Größe der Oberfläche der kondensierten festen Phase abhängt.<sup>[91]</sup> Ist der Röhrendurchmesser der Zelle im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der gasförmigen Analyt-Teilchen vernachlässigbar klein, gilt für die Beziehung des Drucks  $p$  mit der Temperatur  $T$ <sup>[93]</sup>

$$\frac{p}{\sqrt{T}} = \textit{konstant}. \quad (4)$$

Ist hingegen die mittlere freie Weglänge der gasförmigen Analyt-Teilchen vernachlässigbar klein gegenüber dem Röhrendurchmesser, gilt für zwei Drücke  $p_1$  und  $p_2$  bei den entsprechenden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ <sup>[93]</sup>

$$p_1^2 - p_2^2 \sim \frac{T_1^2 - T_2^2}{(273 \text{ K})^2} \cdot 10^{-2} (\text{Pa})^2. \quad (5)$$

Für Matrix-Experimente ist insbesondere die Konzentration der Proben eine kritische Größe. Diese kann bei konstanter Aufdampftrate durch die Flussrate des Matrixmaterials eingestellt werden. Die absolute Aufdampftrate der reinen Analytsubstanz kann über die Änderung der Eigenfrequenz eines bedampften Schwingquarzes relativ zur Eigenfrequenz eines isolierten Schwingquarzes bestimmt werden. Die Aufdampftrate wird in Hz/s erhalten und ist unter der Annahme konstanter Temperatur mit der Änderung der Masse des aufgetragenen Analyten  $\Delta m$  korreliert über die Änderung der Eigenfrequenz  $\frac{\Delta f}{f}$  des bedampften Schwingquarzes gemäß

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m}{\rho_Q \cdot A \cdot d} \quad (6)$$

mit der Schichtdicke  $d$  und deren Vergrößerung  $\Delta d$  während des Auftragens sowie der Dichte  $\rho_Q$  und der Grundfläche  $A$  der Quarzplatte.<sup>[94]</sup>

Spektroskopische Untersuchungen von Acenen in Schpolski-Matrizen sind bereits seit Beginn des Jahrtausends bekannt. Schpolski-Matrizen werden durch schnelles Einfrieren gesättigter oder übersättigter Lösungen der zu untersuchenden Substanz in linearen Alkanen hergestellt, wodurch polykristalline Mischkristalle im Ungleichgewicht erhalten werden. Auch bei Schpolski-Matrizen werden hochaufgelöste Spektren erhalten. Der relativ einfachen Herstellung solcher Matrizen steht jedoch die Notwendigkeit kryogener Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunkts des verwendeten Wirtmaterials entgegen, um eine Linienverbreiterung durch Kopplung des Analyten mit Phononen des Matrix-Gitters zu verhindern.<sup>[95,96]</sup> Zudem ist trotz der Schärfe der Banden die elektronische Struktur von Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium beeinflusst. Die durch das Lösungsmittel bedingte verschobene Energie  $\tilde{\nu}$  des elektronischen 0-0-Übergangs  $\tilde{\nu}_0$  im Vakuum kann wie von Bakhshiev *et al.* vorgeschlagen für unpolare oder schwach polare Moleküle in isotropen Lösungsmitteln beschrieben werden durch

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot 3E_I^G E_I^W \frac{\alpha' - \alpha''}{2(E_I^G + E_I^W)a} \quad (7)$$

mit dem Brechungsindex  $n$  des Lösungsmittels, den Ionisierungsenergien von Gast- und Wirtmolekülen  $E_I^G$  bzw.  $E_I^W$ , der mittleren statischen Polarisierbarkeitsdifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand  $\alpha' - \alpha''$  und dem Onsager-Kavitäts-Radius  $a$  des Analyt-Moleküls, der die Sphäre beschreibt, innerhalb derer die Coulomb-Wechselwirkungen explizit beschrieben werden.<sup>[97,98]</sup>



### 1.3.2. Vorgegangene Matrix-Untersuchungen an Acenen

Experimentelle Daten von Schpolski-Matrizen (siehe voriger Abschnitt) unterschiedlicher Alkan-Längen und begleitende quantenchemische Rechnungen lieferten für den Onsager-Kavitäts-Radius von **PEN** vergleichbare Werte von  $5,5 \pm 0,8 \text{ \AA}$  bzw.  $5,05 \text{ \AA}$ , womit die erweiterte Anwendbarkeit von Gl.(7) auf Schpolski-Matrizen gezeigt wurde.<sup>[99]</sup> Die aus Schpolski-Matrizen erhaltenen Absorbanz- und Fluoreszenzspektren von **PEN** sind in Abb. 11 dargestellt.

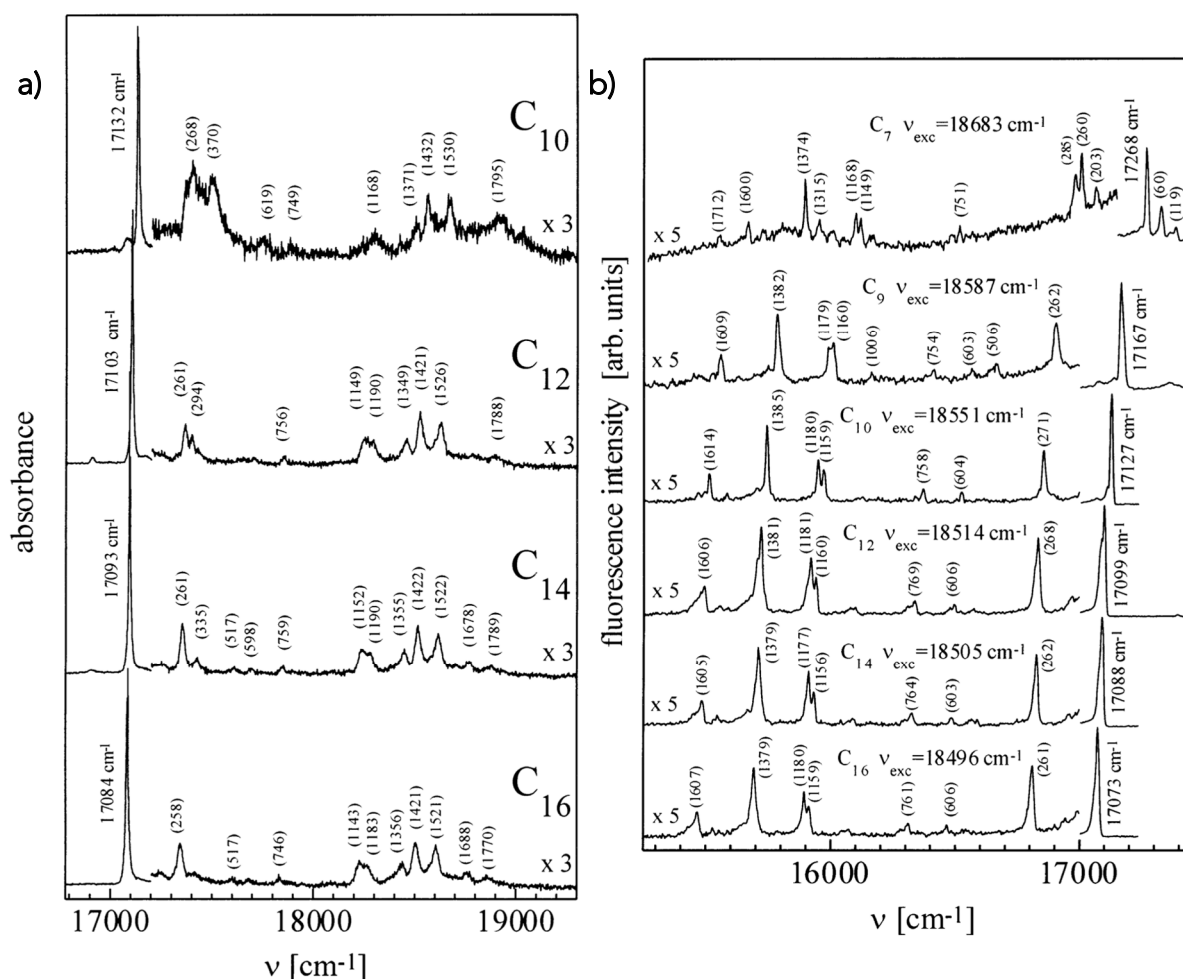


Abb. 11: a) Absorbanz- und b) Fluoreszenzspektren von **PEN** in Schpolski-Matrizen aus n-Alkanen verschiedener Länge C<sub>n</sub> bei 5 K.<sup>[99]</sup> Abbildung adaptiert mit Genehmigung aus M. Banasiewicz, I. Deperasińska, B. Kozankiewicz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 662–667. Copyright 2003 American Chemical Society.

Ein Vergleich der experimentellen Franck-Condon-Faktoren mit quantenchemischen Rechnungen zeigte, dass die spektralen vibronischen Übergänge mit den höchsten Intensitäten zu Schwingungsmoden mit einem hohen Anteil an Koordinatenverschiebungen entlang der Längsachse von **PEN** gehören, während Schwingungsmoden, die vornehmlich entlang der kurzen Molekülachse

wirken, weniger aktiv sind oder in den untersuchten Medien nicht beobachtet werden. Daraus wurde gefolgert, dass Schpolski-Systeme die geometrischen Änderungen, die mit der Relaxation des ersten angeregten elektronischen Singulett-Zustands ( $S_1$ ) einhergehen, anisotrop behindern, wobei Strukturänderungen entlang der kurzen Molekülachse durch die parallel zum Analyten ausgerichteten Alkan-Moleküle stärker behindert werden.<sup>[99]</sup>

Darüber hinaus zeigten quantenchemische Rechnungen, dass sich die Reihenfolge der angeregten Zustände, insbesondere dem  $S_1$  und dem  $T_4$ , von **PEN** in der Grundzustands-Struktur im Vergleich zu **PEN** in der optimierten Struktur des  $S_1$  unterscheidet. Experimentell wurden kleine Stokes-Verschiebungen von wenigen  $\text{cm}^{-1}$  zwischen den Absorbanz- und Fluoreszenzspektren beobachtet, die auf eine geometrische Reorganisation im  $S_1$ -Zustand hinweisen. Diese Reorganisation kann durch Modifikation der zugrunde liegenden Wellenfunktionen die Wahrscheinlichkeiten von Interkombinations-Übergängen (engl. *intersystem crossing*, *ISC*) verändern. Somit kann bei Schpolski-Matrizen die Selektivität der Relaxationspfade aus dem  $S_1$  stark vom umgebenden Medium abhängen.<sup>[99,100]</sup>

Bereits vor den Untersuchungen an Schpolski-Matrizen erlaubten aufwendigere analytische Methoden die experimentelle Bestimmung der Rotationskonstanten der schwingungsfreien elektronischen Anregungen von **PEN** in einem Gasphasen-System aus dem Analyten in einem Ar-Strom.<sup>[101]</sup> Durch Laser-induzierte integrierte Fluoreszenzspektroskopie (engl. *laser-induced integrated fluorescence spectroscopy*, *LIFS*) wurde der 0-0-Übergang mit  $18648,996(4) \text{ cm}^{-1}$  bestimmt,<sup>[101]</sup> was gegenüber vorangegangenen Messungen eine Korrektur um  $21 \text{ cm}^{-1}$  darstellt.<sup>[102]</sup> Auch Photoelektronen(PE)-Spektroskopie an gasförmigem **PEN** wurde bereits durchgeführt, wobei das erste Ionisierungspotential mit  $6,61 \text{ eV}$  ( $5,33 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt wurde.<sup>[103]</sup>

Aufgrund des hohen Interesses an **PEN** durch seine elektronischen Eigenschaften und im Zusammenhang mit Untersuchungen an polyzyklischen aromatischen Verbindungen und deren Verantwortlichkeit für eine sehr häufige Familie von Infrarot-Emissionsbanden aus ihrer gasförmigen, ionisierten Form im interstellaren Raum sind auch Studien in Edelgas-Matrizen bekannt. Vala *et al.* berichteten 1995 von isoliertem **PEN** in festen Ar-Matrizen bei 12 K und haben entsprechende Banden im IR und UV-Vis-Bereich zugeordnet (Abb. 12).<sup>[104]</sup> Zudem wurden durch Elektronenbeschuss des gasförmigen Strahls vor der Matrix-Fläche kationische und anionische Spezies gebildet. Es wurde auch gezeigt, dass ein Zusatz von  $\text{CCl}_4$  als Elektronenfänger die Ausbildung des PEN-Anions inhibiert und die Ausbeute des Kations erhöht.<sup>[104]</sup> Zum gleichen Ergebnis kamen auch Hudgins und Allamandola durch Ionisierung mittels Photolyse durch eine Mikrowellen-Entladungslampe, die zusätzlich die Absorptionsspektren von **6** und **TET** im nahen und mittleren IR-Bereich diskutiert haben.<sup>[105]</sup>

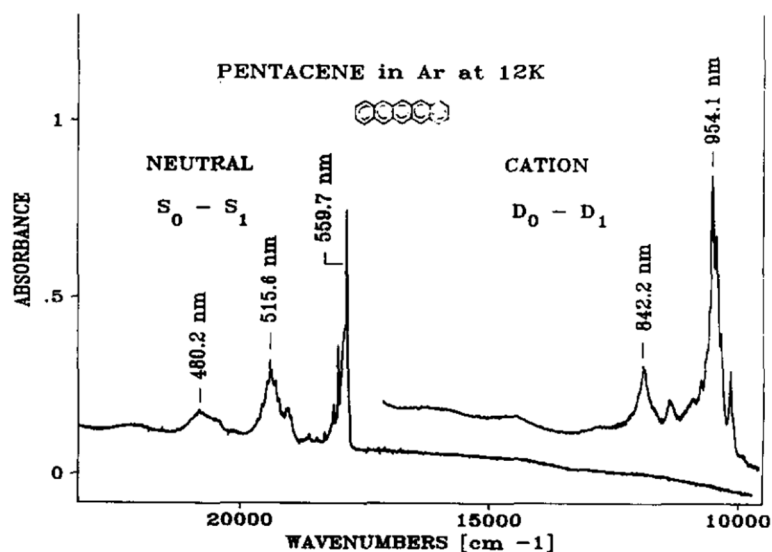


Abb. 12: Elektronische Absorbanzspektren der ersten erlaubten Übergänge von **PEN** und dem Kation in festem Argon bei 12 K unter Zusatz von 0,1 % CCl<sub>4</sub>.<sup>[104]</sup> Der Übergang der neutralen Spezies wurde als  $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$  bestimmt, der des Kations als  $D_1(^2A_u) \leftarrow D_0(^2B_{2g})$ . Abbildung wiedergegeben mit Genehmigung aus J. Szczepanski, C. Wehlburg, M. Vala, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232, 221-228. Copyright 1995 Elsevier, Lizenz: 5098251432090.

Die Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens von verschiedenen Matrixmaterialien (Abb. 13) wurde zudem von Salama *et al.* für **PEN** sowie seiner kationischen Form und der selektiven Bildung des Anions durch Verwendung von Alkalimetallen als Dotierungsstoffe untersucht.<sup>[106]</sup> Dabei zeigte sich, dass die Verwendung größerer, polarisierbarer Edelgase als Wirtmaterialien mit einer Verstärkung der Wechselwirkungen zum Analyten einhergeht, die zu einer systematischen Verbreiterung sowie Rotverschiebung der Banden in den elektronischen Anregungsspektren führt. Die Energie des 0-0-Übergangs in der Neon-Matrix ( $18426 \text{ cm}^{-1}$ ) ist nur um  $223 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben zum in der Gasphase bestimmten Wert ( $18649 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>[101]</sup> was die Leistungsfähigkeit der Matrix-Technik zur genauen Nachahmung von Gasphasensystemen demonstriert. Die Rotverschiebung des 0-0-Übergangs ( $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$ ) in Ar-Matrizen im Vergleich zu Ne-Matrizen beträgt  $562 \text{ cm}^{-1}$ , im Falle von Kr-Matrizen weitere  $196 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich mit Matrix-Studien an kleineren aromatischen Systemen wie Naphthalen zeigt sich weiter, dass die Sensitivität der elektronischen Struktur bezüglich Wechselwirkungen mit der Umgebung mit steigender Größe der untersuchten Spezies zunimmt. So beträgt die relative Rotverschiebung des 0-0-Übergangs von **PEN** in Ne verglichen mit der Gasphase 1,20 %,<sup>[106]</sup> bei Naphthalen nur 0,25 %.<sup>[107,108]</sup>

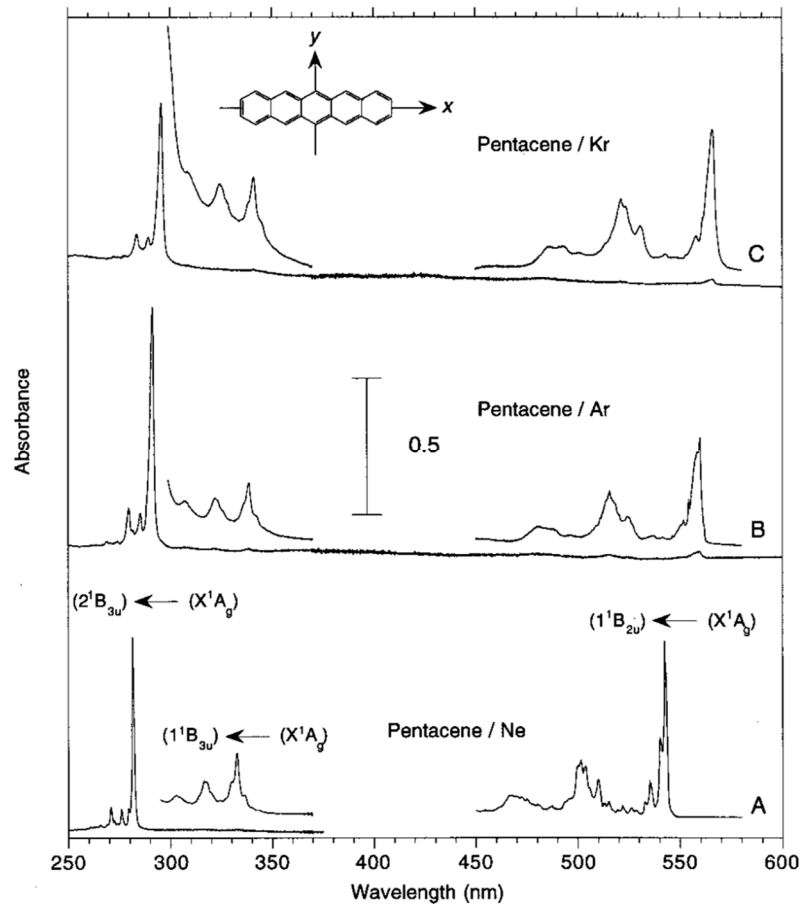
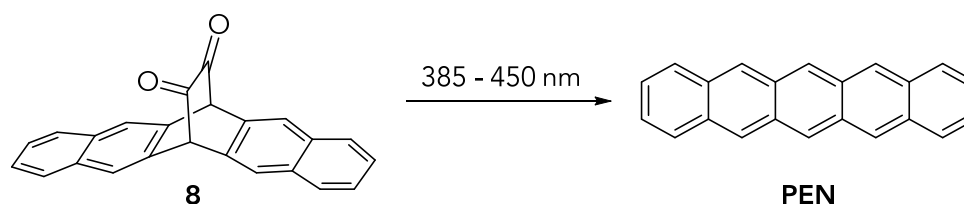


Abb. 13: UV-Vis-Spektren von **PEN** in festen Matrizen aus (A) Neon, (B) Argon und (C) Krypton. Zu erkennen ist eine systematische Rotverschiebung beim Übergang zu polarisierbaren Wirtmaterialien.<sup>[106]</sup> Abbildung wiedergegeben mit Genehmigung aus T. M. Halasinski, D. M. Hudgins, F. Salama, L. J. Allamandola, T. Bally, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7484–7491. Copyright 2000 American Chemical Society.

Neuere Matrix-Studien an Acenen stützen sich auf die *in-situ*-Bildung der Acene durch photolytische Spaltung von an einem der mittleren Ringe verbrückten  $\alpha$ -Diketon-Präkursor. Dadurch lassen sich auch instabile Produkte erhalten, deren Lebensdauer die Anwendung spektroskopischer Analytik normalerweise nicht erlaubt. 2009 stellten Bettinger *et al.* **PEN**, Hexacene und Heptacene in Argon-Matrizen durch Bestrahlung entsprechender  $\alpha$ -Diketone mit sichtbarem Licht (385 – 450 nm) her (Schema 2, Abb. 14).<sup>[109]</sup> Auch Octacene und Nonacene wurden durch schrittweise Bestrahlung der Bis( $\alpha$ -Diketone) mit Strahlung niedrigerer Energie ( $> 360$  nm) und anschließender Bestrahlung der resultierenden  $\alpha$ -Diketone mit Nah-UV-Strahlung (305 – 320 nm) hergestellt.<sup>[110]</sup> Dabei wurde der Ablauf der Reaktion stets durch die Ausbildung eines neuen Bandensystems in den Absorbanzspektren nachgewiesen, das gegenüber dem Reaktanden durch die Ausbildung eines ausgedehnteren, ununterbrochenen aromatischen Systems rotverschoben ist. Entsprechend ist auch eine Rotverschiebung der Absorbanz von  $2526\text{ cm}^{-1}$  von Hexacene im Vergleich zu **PEN** und weitere  $1530\text{ cm}^{-1}$  bei Heptacene bezogen auf den 0-0-Übergang des ersten Bandensystems ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) zu beobachten. Weiterhin wurden schwächere

Banden als Schultern bei niedrigeren Energien als der 0-0-Übergang im Falle von Heptacen und Hexacen beobachtet. Diese wurden darauf zurückgeführt, dass die Planarisierung nach der Bisdecarbonylierung durch die Rigidität behindert wird. Es wurde zudem untersucht, ob eine Veränderung der spektralen Eigenschaften hinsichtlich dieser niederenergetischen elektronischen Übergänge nach Erwärmung der Matrizen auf 30 K oder bei Photogenerierung der Acene bei 30 K zu beobachten ist. Da sich die Spektren bei allen Methoden nicht unterschieden, wurde die Inhibierung der geometrischen Relaxation auf die Molekülgröße der untersuchten Acene zurückgeführt.<sup>[109]</sup>



Schema 2: Photolytische Decarbonylierung des verbrückten  $\alpha$ -Diketon-Präkursors **8** zu **PEN** mit sichtbarem Licht.

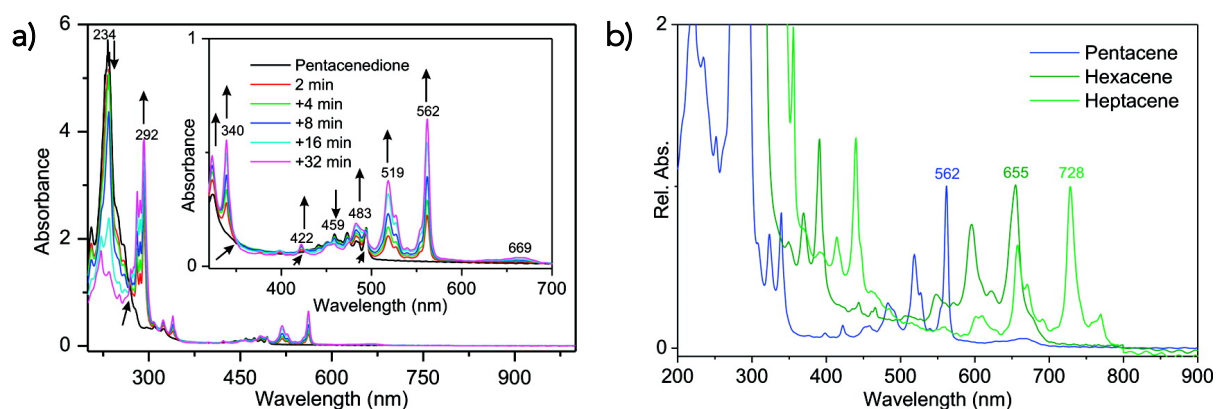


Abb. 14: a) UV-Vis-Spektren der photolytischen Spaltung des  $\alpha$ -Diketon-Präkursors **8** zu **PEN** in festem Argon bei 10 K. Mit Pfeilen hervorgehoben ist die Bildung des Produkts, die Abnahme des Präkursors sowie isosbestische Punkte, die den einstufigen Charakter der Bisdecarbonylierung anzeigen. b) Vergleichende UV-Vis-Spektren höherer Acene in festem Argon bei 10 K.<sup>[109]</sup> Abbildung angepasst mit Genehmigung aus R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281-14289. Copyright 2009 American Chemical Society.

Die spektroskopische Untersuchung von Acenen und ihrer Stickstoff-substituierten Derivate ist auch zentraler Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Jedoch wird der Fokus besonders auf den Nachweis der Bildung kleiner Aggregate gelegt.



## 2. Motivation und Zielsetzung

Acene, Kohlenwasserstoffe aus linear anellierten Benzoleinheiten,<sup>[20]</sup> wecken zunehmend das Interesse in den Bereichen der theoretischen und experimentellen Chemie.<sup>[111-114]</sup> Die kleineren Vertreter dieser Substanzklasse wurde bereits umfassend untersucht.<sup>[32,115-122]</sup> Ein besonderer Fokus der aktuellen Forschung liegt auf der potentiellen Anwendung großer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen<sup>[114,123,124]</sup> und Acene im Speziellen<sup>[5,44,125-127]</sup> in der organischen Elektronik.

Ihre Leistungsfähigkeit in organischen Feldeffekttransistoren, organischen Leuchtdioden oder in der organischen Photovoltaik hängt unmittelbar von Faktoren wie dem makroskopischen Packungsverhalten, der Reorganisationsenergie beim Ladungstransfer und intermolekularer elektronischer Kopplung ab. Das Transferintegral stellt dabei ein Maß für letztere und damit auch für die Transporteigenschaften des makroskopischen Materials dar und ist daher häufig Gegenstand theoretischer Untersuchungen an nicht-kovalenten Dimeren.<sup>[128,129]</sup> Allerdings sind derartige Kopplungseffekte stark von der Geometrie der wechselwirkenden Moleküle abhängig, was theoretische Betrachtungen erschwert.

Pentacen bleibt noch immer einer der vielversprechendsten Kandidaten und eine vielfach eingesetzte Spezies auf dem Feld der organischen Materialien aufgrund seiner guten Oxidationsresistenz bei ausreichender Feldeffektmobilität.<sup>[35]</sup> Auch Acen-Derivate gewinnen in den letzten Jahren an Beachtung in der Materialforschung, insbesondere jene, bei denen eine oder mehrere C-H-Einheiten formal durch  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoff substituiert sind.<sup>[130,131]</sup>

Für ein tiefgehendes Verständnis intermolekularer Wechselwirkungen und den daraus folgenden optischen und elektronischen Eigenschaften sowie den Ladungsträgermobilitäten ist es von Interesse, kleine Aggregate wie schwach gebundene van-der-Waals-Dimere als Modellsysteme zu untersuchen. Für die Detektion erwartbar geringer spektraler Verschiebungen zwischen isolierten monomeren Spezies und schwach gebundenen Dimeren ist die Matrixisolationstechnik ein leistungsfähiges Werkzeug. Stark verdünnte Analyten, die in festen Edelgas-Matrizen bei kryogenen Temperaturen eingeschlossen sind, liegen statistisch bevorzugt als monomere Spezies vor. Extrinsische Effekte wie Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium oder Selbstaggregation werden dabei ebenso minimiert wie die Population höher angeregter Freiheitsgrade, wodurch eine Bandenverbreiterung weitgehend verhindert werden kann. Die so erhaltenen hochaufgelösten Spektren mit scharfen Signalen erlauben folglich die

## Motivation und Zielsetzung

Detektion geringer Verschiebungen und die Charakterisierung zugehöriger Spezies.

Die Matrix-Technik wurde an der *in situ*-Generierung aus  $\alpha$ -Diketonen von Pentacen in festem Argon bereits von Bettinger *et al.* genutzt.<sup>[109]</sup> Zudem wurde die Abhängigkeit der Absorptionseigenschaften vom umgebenden Matrix-Material von Allamandola *et al.* untersucht.<sup>[106]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Fokus auf die gezielte Bildung von van-der-Waals-Dimeren gelegt werden. Zudem wurden Matrix-gestützte Untersuchungen an Stickstoff-substituierten Acen-Derivaten bislang nicht berichtet, sodass eine wichtige Lücke zum Verständnis der elektronischen Struktur dieser für organoelektronische Anwendungen vielversprechenden Verbindungen geschlossen werden soll. Im Zusammenspiel mit quantenchemischen Rechnungen soll darüber hinaus versucht werden, eine Strukturaufklärung der gebildeten Konformere durchzuführen. Dabei ist auch ein Vergleich der erhaltenen isolierten Dimer-Konformationen mit molekularen Festkörperstrukturen interessant. Verglichen mit ihren unsubstituierten Stammverbindungen Tetracen und Pentacen soll untersucht werden, welchen Einfluss die Änderung der elektronischen Struktur bei formaler Insertion von Stickstoffatomen in das molekulare Grundgerüst auf die optischen Eigenschaften der untersuchten Spezies hat.

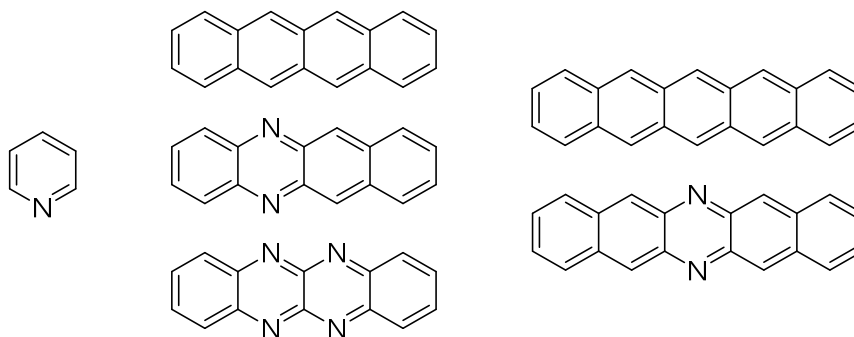


Abb. 15: Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.



## 3. Methodik

### 3.1. Aufbau der Matrixapparatur

Der grundlegende Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Matrixisoliations-Apparatur lässt sich in zwei Kammern unterteilen, wie in Abb. 16 schematisch gezeigt. Diese sind die Verdampferkammer (5) und die Matrixkammer (7). Beide Kammern sind an ein Hochvakuum-System mit Diffusionspumpen (3) angeschlossen und durch ein Ventil (6) in Form einer Klappe voneinander getrennt, die eine definierte Bedampfungszeit der Matrixfläche ermöglicht. Der Arbeitsdruck beträgt dabei  $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Die Verdampfereinheit (4) ist über Leitung (1) an ein Netzteil angeschlossen. Zudem wird bei anliegender Spannung die Heizeinheit des Verdampfers (4a) aktiv durch Wasser (2) gekühlt.

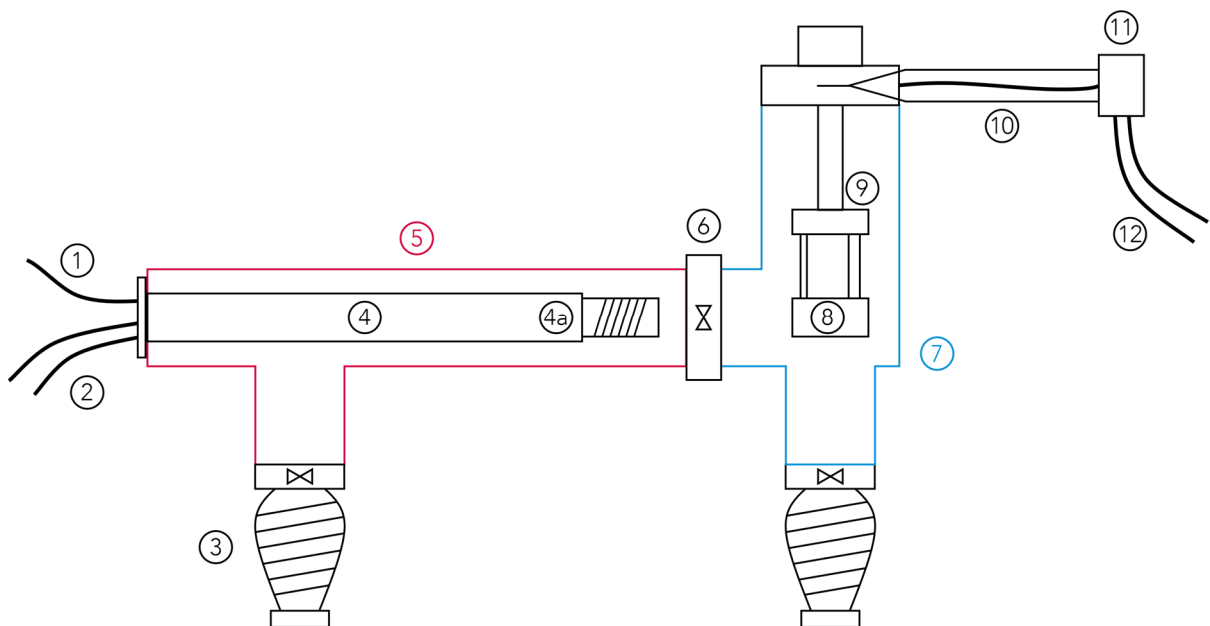


Abb. 16: Schematischer Aufbau der verwendeten Matrixisoliations-Apparatur mit der Verdampferkammer (5) und der Matrixkammer (7).

Die Matrixkammer (7) beherbergt einen zweistufigen Helium-Pulsrohrkühler (Vericold) bestehend aus der Vorstufe (9), die im Betrieb ca. 40 K erreicht, und der Endstufe (8), die auf 4 K gekühlt werden kann. Letztere besteht aus einem zylinderförmigen Kupfer-Block, der außen Rhodium-beschichtet ist. Der Zylinder ist an acht Seiten abgeflacht, die als (vertikale) Grundflächen für die erzeugten Matrizen dienen. Komplettiert wird das Kryostat-System von einem Helium-Kompressor

(Leybold COOLPAK 6000), der über flexible Hochdruckleitungen (12) mit dem Kühlkopf verbunden ist. Ein Drehventil (11) steuert mit einer Frequenz von 1,3 Hz den Zu- und Abfluss des Heliums zum bzw. vom Kühlkopf. Im geschlossenen Helium-Kreislauf besteht im Ruhezustand ein Druck von 16 - 17 bar. Über einen Dreharm (10) ist der Kühlkopf um 360° drehbar, sodass in einer Experimentalserie sequentiell bis zu acht Rhodium-Flächen für die Erzeugung von Matrizen genutzt werden können. Ein weiterer Vorteil dieses Aufbaus ist die Möglichkeit, die erzeugten Matrixproben verschiedenen spektroskopischen Methoden zu unterziehen, ohne sie dem Vakuumsystem entnehmen zu müssen, was die Integrität der Proben sicherstellt und Kontaminationen vermeidet.

Abb. 17 zeigt einen Querschnitt der Aufsicht der Matrixkammer mit dem zentrierten Rhodium-beschichteten Kupfer-Block, der von einem Wärmeschild aus Kupfer mit Öffnungen von ca. 1 cm Durchmesser vor den Matrixflächen umgeben ist.

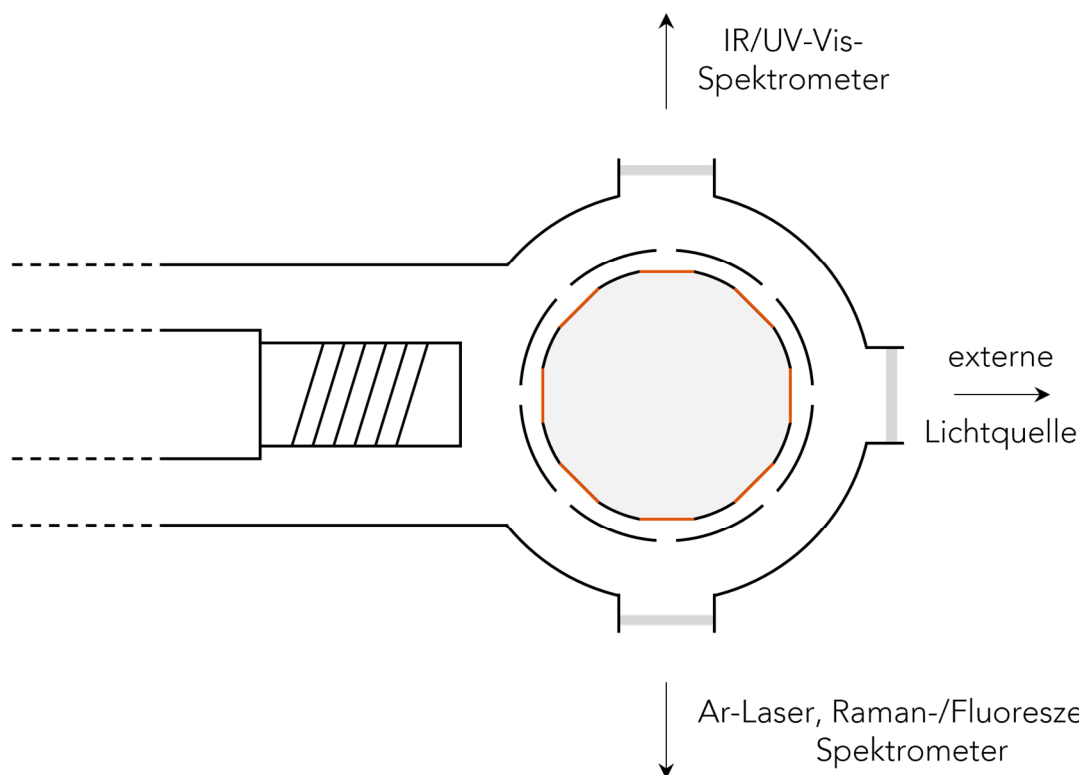


Abb. 17: Querschnitt der Aufsicht auf die Matrixkammer mit dem Rhodium-beschichteten Kupfer-Block in der Mitte, dessen ebene Matrixflächen rot hervorgehoben sind.

Kupfer-Block und Wärmeschild sind gekoppelt in der horizontalen Ebene drehbar, was es ermöglicht, die Matrizen in den Strahlengang des IR- bzw. UV-Vis- oder des Raman-Fluoreszenz-Spektrometers zu justieren. Die Matrixfläche kann auch auf die der Verdampferkammer entgegengesetzten Seite gedreht werden und durch eine externe Lichtquelle bestrahlt werden. Nach außen hin sind diese drei Öffnungen

durch Fenster abgedichtet, die im jeweiligen Spektralbereich optisch durchlässig sind. Da mit dem verwendeten Absorptionsspektrometer Strahlung vom UV- Bereich bis zum fernen IR-Bereich detektiert werden kann, wird das jeweils kompatible Fenster über eine evakuierte Drehscheibe ausgewählt. Apparative Details zu den Spektrometern und den verwendeten Parametern werden in nachfolgenden Abschnitten ausgeführt.

### 3.2. Erzeugung und Tempern der Matrizen

Je nach Aggregatzustand der Probe kommen zwei Möglichkeiten des Verdampfens infrage (Abb. 18). Festkörper werden in einer Knudsen-Zelle erhitzt und im Hochvakuum zur Sublimation gebracht (Abb. 18a). Die Knudsen-Zelle ist ein Graphit-Röhrchen mit einer einzigen Apertur in Richtung der Matrixfläche. Sie ist in einen Keramikofen eingebracht, der durch Anlegen einer Spannung an einen umwickelnden Tantal-Draht erhitzt wird. Ein Temperaturfühler, der hinter dem Ofen in der Heizeinheit des Verdampfers angebracht ist, ermöglicht die simultane Kontrolle der Temperatur. Die Apertur der Knudsen-Zelle ist 3 cm von der Rhodium-Oberfläche entfernt. Während der zeitgleichen Abscheidung des Analyten und des Matrixmaterials (Neon, Air Liquide, 99,999 %) wird dessen Flussrate mit einem Durchflussregler (EL-FLOW, Bronkhorst) konstant gehalten. Zur Verringerung von Kontaminationen wie Wasser, Luftbestandteile oder CO<sub>2</sub> werden bis unmittelbar vor dem Erzeugen der Matrizen die Zuflussleitungen evakuiert und das Matrixgas zur weiteren Aufreinigung durch eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff geleitet. Für Experimente mit dotiertem Matrixgas wird die Konzentration des Dotierstoffs in einer evakuierten Apparatur zur Herstellung von Gasmischungen über dessen mit einem Baratron gemessenem Partialdruck eingestellt und mit Neon aufgefüllt.

Werden Gase oder flüssige Substanzen mit hinreichend hohem Dampfdruck untersucht, lassen diese sich analog zu Dotierungsstoffen bereits vor der Erzeugung der Matrizen mit definierter Konzentration mit Neon mischen und über die Gaszuleitung auftragen, wobei die Knudsen-Zelle nicht verwendet wird (Abb. 18b).

In jedem Fall entspricht die primär erhaltene Matrix der statistischen geometrischen Verteilung des Analyten im hexagonal-dichtesten Atomgitter beim Auftreffen auf die Rhodium-Oberfläche, da eine Reorganisation bei der verwendeten niedrigen Temperatur (4 K) unterbunden wird. Daher liegen zunächst Fehlstellungen im Gitter vor, die sich in den Infrarot-Spektren in einer Aufspaltung der Signale zeigt. Der gesamte Kupfer-Block kann erwärmt werden. Dieses Tempern erlaubt eine Relaxation des Systems und damit die bevorzugte Besetzung der thermodynamisch günstigsten Matrixplätze. Zudem fördert die temporäre Erhöhung der Teilchenmobilität die Bildung von schwach gebundenen Aggregaten.

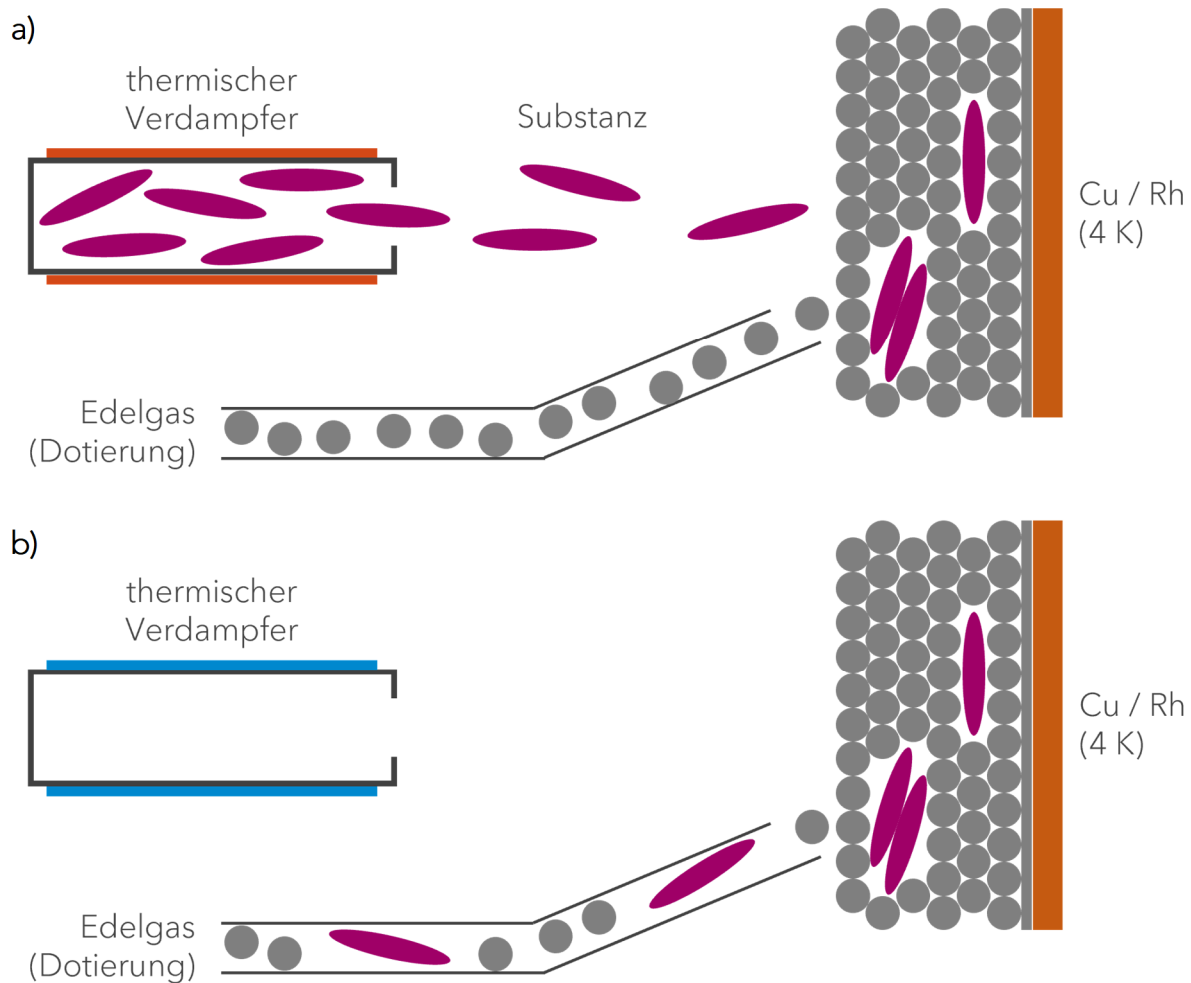


Abb. 18: Schematische Darstellung der Matrix-Erzeugung. a) Festkörper werden in einer Knudsen-Zelle thermisch zur Sublimation gebracht und die feste Matrix durch paralleles Aufgasen des ggf. dotierten Wirtmaterials auf eine auf 4 K gekühlte Rhodium-Oberfläche erzeugt. b) Gase und Flüssigkeiten mit hinreichend hohem Dampfdruck werden mit definiertem Partialdruck und eventueller Dotierung im Wirtmaterial gemischt und als Mischung auf der Rhodium-Oberfläche abgeschieden.

### 3.3. Bestimmung der Aufdampfraten

Um quantitative Aussagen zu den Aufdampfraten treffen und damit qualitative Rückschlüsse auf die Konzentration ziehen zu können, wurde die Aufdampfrate der jeweiligen festen Substanz in Abhängigkeit von der an den Heizdraht angelegten Spannung in einer separaten Apparatur gemessen. Dabei betrug der Druck vor dem Heizen stets ca.  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Die wesentlichen Unterschiede zur Matrix-Apparatur bestehen darin, dass keine räumliche Trennung zwischen zwei Kammern existiert und anstelle des Kryostatsystems ein Einsatz mit Schwingquarzen verwendet wird. Dieser besteht aus einer Blende im Dampfkegel, hinter der ein axial ausgerichteter Schwingquarz bedampft wird und ein abgeschirmter Schwingquarz als Referenz dient. Die Differenz korreliert gemäß Gl. (6) mit der Massenzunahme und ergibt zeitabhängig die Aufdampfrate. Der bedampfte Schwingquarz ist von der Apertur

der Knudsen-Zelle 3 cm entfernt, wodurch eine Übertragbarkeit auf die Matrix-Experimente gewährleistet ist. Abb. 19 zeigt das Funktionsprinzip der Apparatur schematisch.

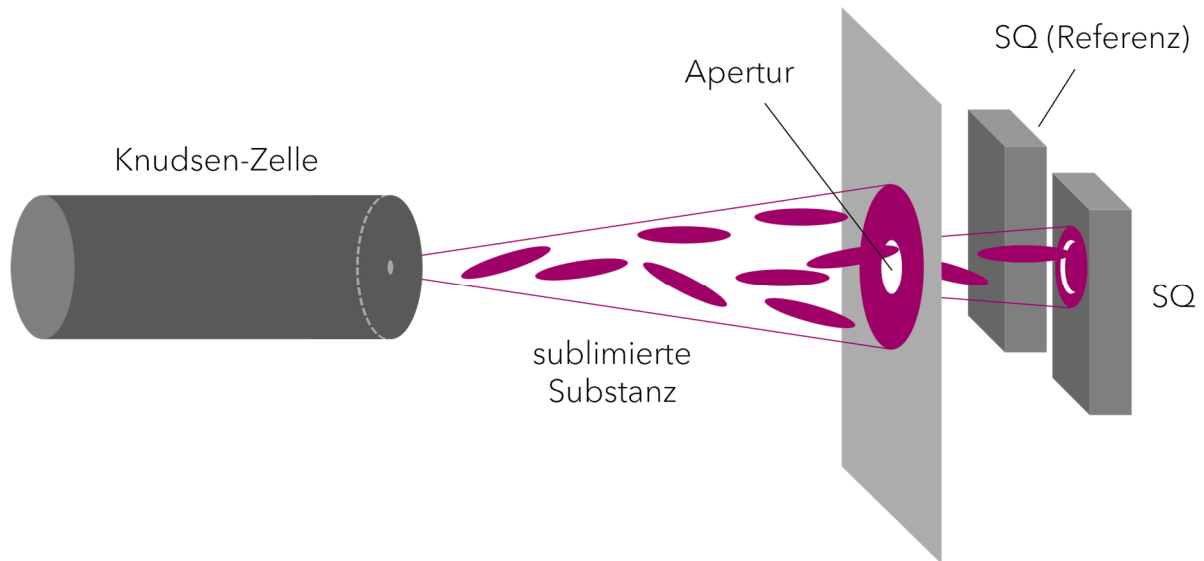


Abb. 19: Funktionsprinzip der Apparatur zur Bestimmung der Aufdampffraten. Eine Blende im Dampfkegel erlaubt das selektive Bedampfen eines dahinter liegenden Schwingquarzes, dessen Massenzunahme eine Erhöhung der Eigenfrequenz und damit zeitabhängig im Vergleich zu einem abgeschirmten Referenz-Schwingquarz die Aufdampfrate liefert.

Nach einer von der Substanz und der angelegten Spannung abhängigen Zeit erreicht die Aufdampfrate einen konstanten Wert. Diese Zeit wurde in allen Matrix-Experimenten abgewartet, um homogene und vergleichbare Matrizen zu erhalten. Um Aussagen zu Konzentrationen in vergleichenden Experimenten eines Analyten in Matrizen treffen zu können, wurden stets die relativen Aufdampffraten in Hz/min herangezogen.

### 3.4. Messung von Absorbanzspektren

Alle Messungen von Absorbanzspektren wurden mit einem VERTEX 80v-Spektrometer (Bruker) durchgeführt. Je nach untersuchtem Spektralbereich wurden dabei die in Tabelle 1 zusammengetragenen Parameter gewählt.

Tabelle 1: Apparative Parameter des Bruker VERTEX 80v in Abhängigkeit vom betrachteten Spektralbereich: Strahlungsquelle Q, Blendendurchmesser  $d_B$ , Strahlenteiler ST, Material des Fensters zwischen Spektrometer und Matrix, Detektor, Auflösung A und Anzahl der Scans  $n_s$ .

Messbereich / $\text{cm}^{-1}$	Q	$d_B / \text{mm}$	ST	Fenster	Detektor	A / $\text{cm}^{-1}$	$n_s$
25000 – 8500 (Vis-NIR)	W	2,5	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Si-Diode	1	100
4000 – 600 (MIR)	Globar	2	KBr	CsI	MCT	0,1	40

Zur Verringerung von Fremd-Signalen durch gasförmiges Wasser, CO und CO<sub>2</sub> im Strahlengang wurde das Spektrometer während aller Messungen bei einem Druck von ca.  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar gehalten. Wurde der Messbereich während eines Experiments gewechselt, so wurde zunächst der Strahlenteiler im Stickstoff-Gegenstrom gewechselt und anschließend auf eine ausreichende Dauer der Evakuierung geachtet oder mehrfach mit wenig Stickstoff nachgespült.

### 3.5. Messung von Emissionsspektren

Fluoreszenz- bzw. Ramanspektren wurden mit dem ladungsgekoppelten Detektor (engl. *charge-coupled device*, CCD) Symphony II (Horiba) mit einem Binning-Faktor von 1 nach Anregung mit monochromatischem Licht des Argon-Ionen-Lasers Innova 90c-A3 (Coherent) aufgenommen. Belichtungszeit und Leistung des Lasers wurden dabei nach Möglichkeit an die gemessene Probe angepasst, um eine maximale Emission unterhalb des Sättigungsbereichs zu erhalten. In vergleichenden Experimenten, die die Konzentrationsabhängigkeit der Emissionseigenschaften untersuchen sollten, wurden die Messparameter auf die am intensivsten emittierende Probe optimiert und für die anderen Matrizen konstant gehalten.

### 3.6. Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Orca in der jeweils aktuellen Revision der Version 5 durchgeführt.<sup>[132]</sup> Sofern nicht anders angegeben wurde zur Beschleunigung der Dichtefunktional-Theorie(DFT)-Rechnungen die RIJCOSX-Näherung verwendet, bei der der Coulomb-Term durch RI behandelt wird und der Austausch-Term durch seminumerische Integration.<sup>[133]</sup> Es wurde stets die Dispersionskorrektur D4 von Stefan Grimme *et al.* verwendet,<sup>[134]</sup> zur Vergleichbarkeit auch bei monomeren (dispersionsarmen) Spezies. Als Funktional

## Methodik

wurde meist auf  $\omega$ B97X-D4 zurückgegriffen, das durch seinen abstandsabhängigen Hartree-Fock-Anteil eine geeignete Wahl für schwach gebundene Aggregate mit van-der-Waals-Abständen darstellt.<sup>[135-137]</sup> Die Counterpoise-Korrektur zum Ausgleich des Fehlers durch Basissatz-Superposition wurde nicht verwendet, da bekannt ist, dass ein Ausgleich durch den gegenteiligen Effekt der Basissatz-Unvollständigkeit bei van-der-Waals-Systemen in hinreichendem Maße erfolgt.<sup>[138]</sup> Bei Wechselwirkungsenergien auf DFT-Niveau wurde die Nullpunktschwingungs-Energie berücksichtigt. Alle Rechnungen wurden auf der Landesressource bwForCluster JUSTUS durchgeführt.





## 4. Ergebnisse und Diskussion

Der folgende Abschnitt stellt die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse vor. Zunächst werden die für Feststoff-Analyten erhaltenen Bestimmungen der Aufdampfzeiten in Abhängigkeit von der Heizspannung vorgestellt. Anschließend wird am Modellsystem Pyridin der Grundsatzbeweis der Matrixisoliations-Technik erbracht, dimere Strukturen durch kontrollierte Variation von Konzentration oder Teilchenmobilität zu erzeugen und zu charakterisieren. Quantenchemische Rechnungen unterstützen dabei die Strukturaufklärung. Die letzten beiden Abschnitte stellen eine vergleichende Studie einer kleinen Reihe von Tetracen, Pentacen und im Kerngerüst Stickstoff-substituierter Derivate vor. Der Einfluss der Änderung der elektronischen Struktur auf die optischen Eigenschaften wird untersucht und Nachweise für die Bildung von van-der-Waals-Dimeren diskutiert. Begleitende quantenchemische Rechnungen, die im Zusammenhang mit angeregten elektronischen Zuständen stehen, wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Dreuw von Marvin Hoffmann durchgeführt. Weite Teile dieser Abschnitte wurden bereits veröffentlicht:

- *Low-Energy Electronic Excitations of N-Substituted Heteroacene Molecules: Matrix Isolation Spectroscopy in Concert with Quantum-Chemical Calculations*  
J. Thusek, M. Hoffmann, O. Hübner, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz, A. Dreuw, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15147–15154.
- *High-Resolution Electronic Excitation and Emission Spectra of Pentacene and 6,13-Diazapentacene Monomers and Weakly Bound Dimers by Matrix-Isolation Spectroscopy*  
J. Thusek, M. Hoffmann, O. Hübner, S. Germer, H. Hoffmann, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, A. Dreuw, H.-J. Himmel, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27*, 2072–2081.

## Ergebnisse und Diskussion

## 4.1. Bestimmung von Aufdampfraten

Zur Quantifizierung der pro Zeit verdampften Menge der jeweiligen Analyten wurde mittels des in Abschnitt 3.3 beschriebenen Aufbaus die Änderungsraten der Eigenfrequenz des bedampften Schwingquarzes gemessen. Dabei wurde stets eine bestimmte Spannung an den Heizdraht gelegt und über die gesamte Dauer der Sublimation konstant gehalten. Abb. 20 zeigt am Beispiel der Sublimation von Tetracen (**TET**) bei einer Heizspannung von 16,0 V die auf diese Weise erhaltene Schwingquarz-Frequenz.

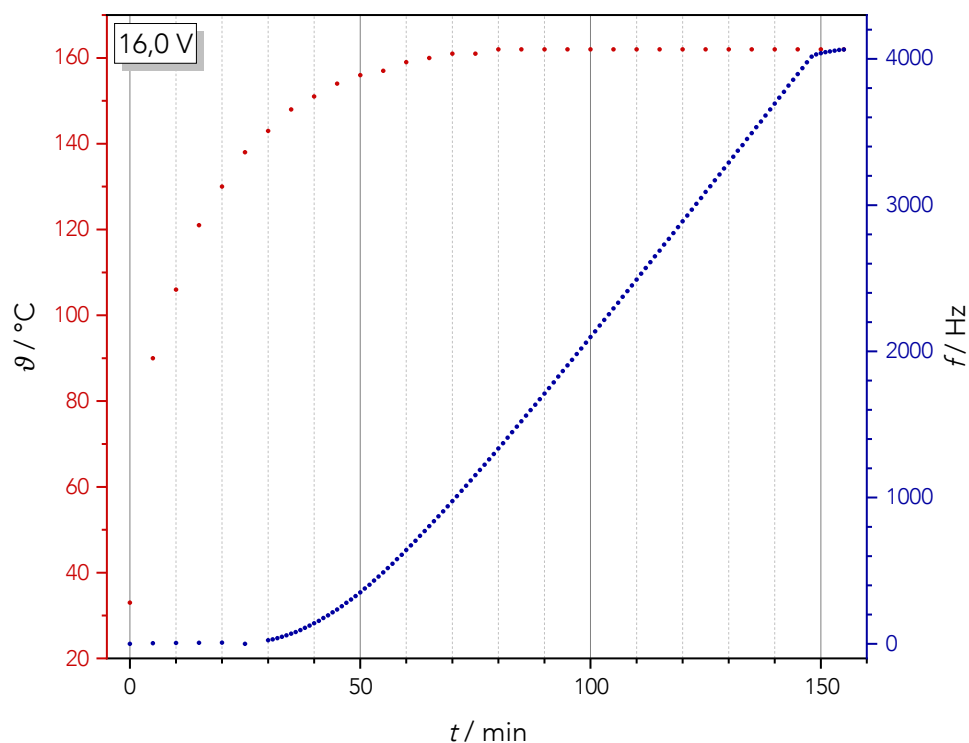


Abb. 20: Schwingquarz-Frequenz beim thermischen Verdampfen von **TET** bei einer Heizspannung von 16,0 V und gemessene Temperatur  $\vartheta$ . Nach ca. 90 min erreicht die Frequenz-Kurve einen linearen Bereich, während dessen homogene Matrizen mit konstanter Aufdampfrate erzeugt werden können.

Zu erkennen ist die Hysterese, mit der die Temperatur auf die eingestellte Spannung reagiert. In der Folge wird die Sublimation erst ca. 30 min nach Beginn der Messung detektiert und erreicht nach ca. 90 min zusammen mit dem Erreichen der Maximaltemperatur einen linearen Bereich, während dessen homogene Matrizen mit konstanter Aufdampfrate erzeugt werden können. Die Steigung einer linearen Anpassung in diesem Bereich entspricht der Aufdampfrate und wurde für die gezeigte Messung auf  $(39,83 \pm 0,04)$  Hz/min bestimmt.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2: Aufdampfraten  $r_A$  mit Standardfehler  $\sigma(r_A)$  der in dieser Arbeit untersuchten Spezies (**TET**: Tetracen, **DAT**: 5,12-Diazatetracen, **TAT**: 5,6,11,12-Tetraazatetracen, **PEN**: Pentacen, **DAP**: 6,13-Diazapentacen) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $U$ .  $t_k$  bezeichnet die Zeit, nach der eine konstante Rate erhalten wird.  $1-R^2$  ist als Gütekriterium der linearen Anpassung die Abweichung von der perfekten Linearität.

Spezies	$U/V$	$t_k / \text{min}$	$r_A / \text{Hz/min}$	$\sigma(r_A) / \text{Hz/min}$	$1-R^2$
<b>TET</b>	15,5	100	24,08	0,02	$3 \cdot 10^{-5}$
	16,0	90	39,83	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$
	16,5	70	56,23	0,16	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	17,0	70	76,51	0,18	$1,1 \cdot 10^{-4}$
<b>DAT</b>	13,5	90	38,99	0,09	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	14,0	90	63,85	0,17	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	14,5	70	79,23	1,01	$9,7 \cdot 10^{-4}$
	15,0	70	104,10	0,25	$2 \cdot 10^{-5}$
<b>TAT</b>	15,5	100	20,03	0,01	0
	16,0	90	26,66	0,02	$1 \cdot 10^{-5}$
	16,5	90	33,20	0,02	$3 \cdot 10^{-5}$
	17,0	80	42,72	0,04	$2 \cdot 10^{-5}$
	17,5	80	54,56	0,04	$1 \cdot 10^{-5}$
<b>PEN</b>	23,0	90	23,13	0,01	$1 \cdot 10^{-5}$
	24,0	80	39,68	0,03	$4 \cdot 10^{-5}$
	25,0	70	63,13	0,06	$2 \cdot 10^{-5}$
<b>DAP</b>	18,0	70	5,96	0,05	$5,2 \cdot 10^{-4}$
	19,0	70	9,88	0,06	$4,8 \cdot 10^{-4}$
	20,0	70	10,96	0,02	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	21,0	60	14,17	0,01	$3 \cdot 10^{-5}$

Es wurden sequentiell Aufdampfraten bei variierten, innerhalb der Messungen jedoch konstant gehaltenen Spannungen aufgenommen (Tabelle 2). Die daraus erhaltenen  $r_A$ - $U$ -Diagramme lieferten die Grundlage für exponentielle Anpassungen im Aufdampfraten-Bereich von Interesse. Spannungen, deren zugehörige Temperatur zu sehr niedrigen Aufdampfraten führen, zeigten Abweichungen vom exponentiellen Verhalten. Der exponentielle Zusammenhang zwischen der Aufdampfrate und der Temperatur wurde in der Literatur bereits beschrieben.<sup>[139]</sup>

Vergleicht man  $r_A$ - $U$ -Kurven für die untersuchten Spezies, sind signifikante Unterschiede in den Parametern der Exponentialfunktionen festzustellen, die die von den jeweiligen Spezies abhängige Sublimationsenthalpie als Maß für die Kohäsionsenergie im amorphen Zustand widerspiegeln (Abb. 21).

## Ergebnisse und Diskussion

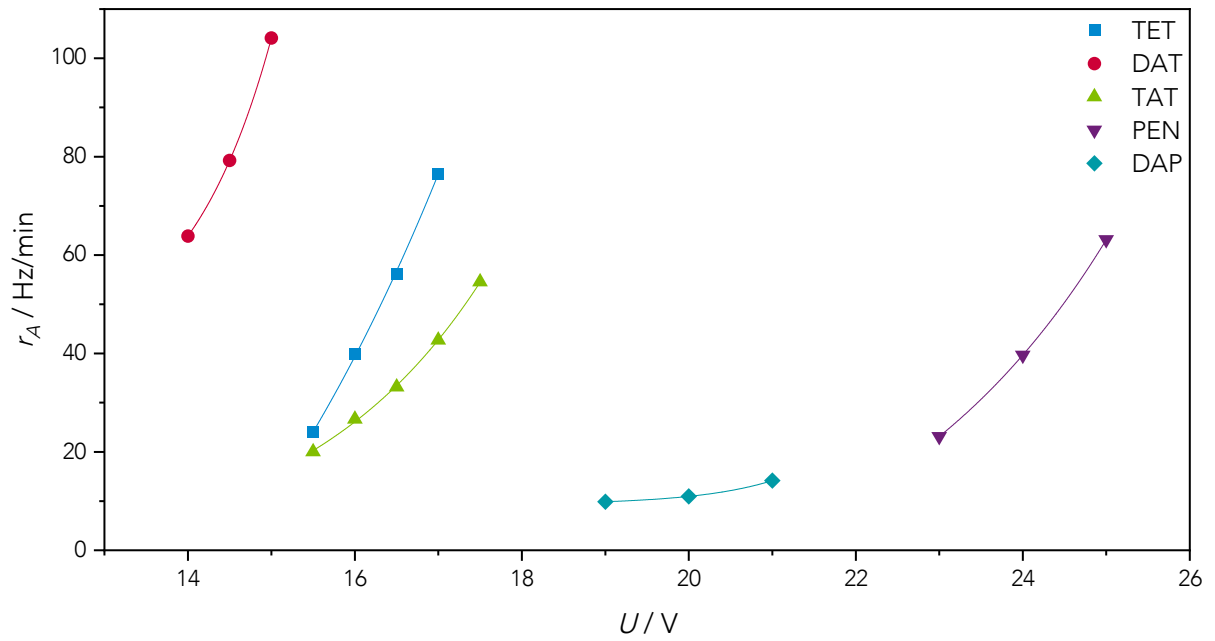


Abb. 21: Abhängigkeit der Aufdampfrate  $r_A$  von der Heizspannung  $U$  der in dieser Arbeit untersuchten Feststoffe.

## Ergebnisse und Diskussion

## 4.2. Pyridin

Zunächst wurden anhand von Matrix-Untersuchungen an Pyridin, einem der kleinsten Vertreter der N-Heterozyklen, grundlegende experimentelle Parameter erarbeitet und ihre Eignung zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens in festen Edelgas-Matrizen nachgewiesen. Frühe Untersuchungen in Argon- und Krypton-Matrizen lieferten bereits erste Anhaltspunkte für kleine Aggregate.<sup>[140]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird Pyridin im weniger polarisierbaren Neon isoliert. Begleitende quantenchemische Rechnungen zeigen mögliche Konformere dimerer Strukturen auf und liefern die Grundlage für die Interpretation der IR-Spektren. Zudem wurde die Dimerisierungsenergie aufgeschlüsselt, um ein tiefgehendes Verständnis für die dominierenden Effekte bei der Aggregation in Abhängigkeit von der geometrischen Struktur der Konformere zu etablieren.

### 4.2.1. Pyridin-Monomer

Für die Untersuchung des Aggregationsverhaltens ist es in einem ersten Schritt wichtig, den Analyten in seiner monomeren Form zu charakterisieren. Hierfür wurde Pyridin wie in Abschnitt 3.2 beschrieben mit einem Partialdruck von 0,05 % in Neon gemischt. Das erhaltene IR-Spektrum ist in Abb. 22 im Vergleich mit der Simulation aufgetragen. Tabelle 3 listet die wesentlichen berechneten Schwingungsmoden

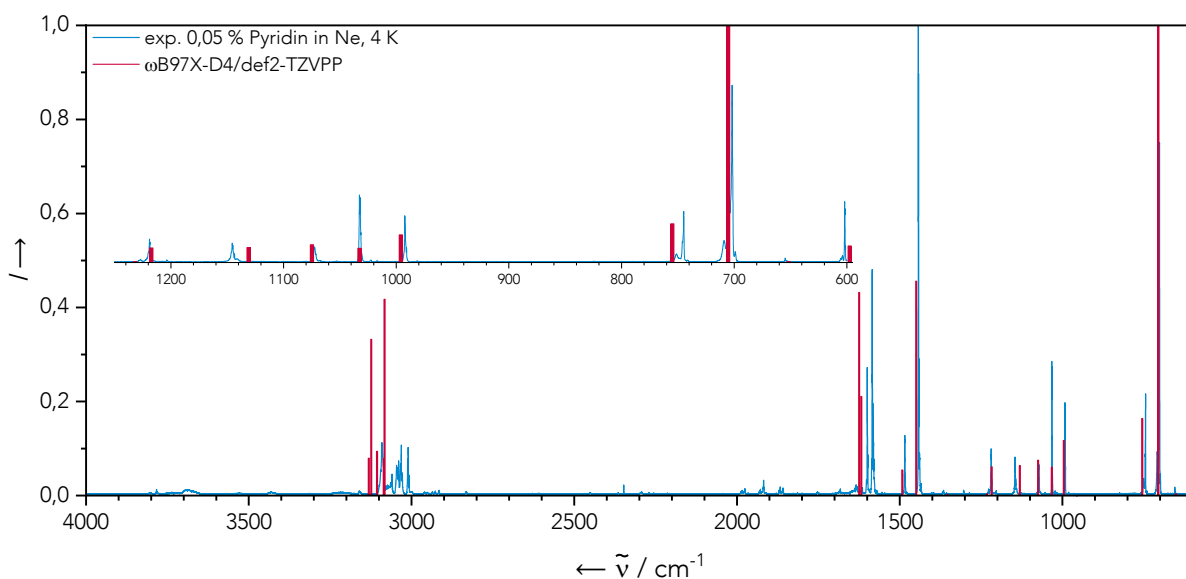


Abb. 22: Normierte Infrarotspektren von Pyridin mit einer Konzentration von 0,05 % in einer Neon-Matrix bei 4 K (blau) und simuliert auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau (rot). Die simulierten Übergänge wurden zur Anpassung an die experimentellen Werte mit 0,97 skaliert.

## Ergebnisse und Diskussion

und deren Intensitäten auf. Die energetische Lage der berechneten Signale wurde mit einem Skalierungsfaktor von 0,97 an die experimentellen Daten angepasst.

Tabelle 3: Energien und Symmetrien der wesentlichen Schwingungsmoden von Pyridin mit Intensitäten > 1 km/mol und Auslenkungen senkrecht ( $\perp$ ) oder parallel ( $\parallel$ ) zur Molekülebene, berechnet auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau und experimentelle Werte von 0,05 % Pyridin in Neon bei 4 K. Die simulierten Übergänge wurden zur Anpassung an die experimentellen Werte mit 0,97 skaliert.

$\tilde{\nu}_{DFT} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{DFT} \cdot 0,97 / \text{cm}^{-1}$	<i>Int.</i> / km/mol	$\tilde{\nu}_{exp.} / \text{cm}^{-1}$	Mode
422,24	409,57	3,65	-	B <sub>2</sub> ( $\perp$ )
615,98	597,50	4,46	601,96	A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
727,22	705,40	63,63	701,85	B <sub>2</sub> ( $\perp$ )
778,30	754,95	10,42	744,78	B <sub>2</sub> ( $\perp$ )
1026,69	995,89	7,45	992,34	A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
1064,51	1032,57	3,83	1032,65	A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
1108,04	1074,80	4,76	1072,94	A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
1165,97	1130,99	4,05	1145,54	B <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
1255,11	1217,46	3,90	1219,00	A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
1494,35	1449,52	29,00	1442,74	B <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
1538,10	1491,96	3,46	1484,31	A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
1668,15	1618,11	13,39	1584,51 <sup>[a]</sup>	B <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
1674,71	1624,47	27,48	1599,81 <sup>[a]</sup>	A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
3178,29	3082,94	26,56		B <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
3180,51	3085,09	4,99		A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
3202,21	3106,14	5,98	3007,18 - 3102,74	A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
3220,31	3123,70	21,14		B <sub>1</sub> ( $\parallel$ )
3228,01	3131,17	5,03		A <sub>1</sub> ( $\parallel$ )

<sup>[a]</sup> Die Zuordnung dieser Schwingungen erfolgte ausschließlich über die energetische Reihenfolge, wohingegen die Intensitäts-Verhältnisse invers sind.

Die Charakterisierung des monomeren Pyridins ist die Grundvoraussetzung für die Zuordnung zusätzlicher IR-Banden zu nicht-kovalent gebundenen, dimeren Spezies. In einem nächsten Schritt wird daher untersucht, welche spektralen Auswirkungen die Änderung der Pyridin-Konzentration oder das temporäre Erwärmen der Matrix hat. Auf diese Weise soll die Eignung dieser Parameter zur kontrollierten Bildung von Dimeren untersucht werden.



## 4.2.2. Konformationen des Dimers von Pyridin und spektroskopischer Nachweis derer Existenz

In einem systematischen Ansatz wurden auf der Basis von DFT-Rechnungen ( $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP) mögliche Konformere von schwach gebundenen Dimeren des Pyridins ermittelt, wobei eine Matrix aus plan-parallelen und -antiparallelen Start-Strukturen mit und ohne Versatz oder Drehung vollständigen Strukturoptimierungen unterzogen wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Strukturen energetischer Minima wurden zusätzlich auf die Zusammensetzung ihrer intermolekularen Wechselwirkungen hin im Rahmen einer LED-Analyse (engl. *local energy decomposition*) auf Coupled-Cluster(CC)-Niveau untersucht.<sup>[141]</sup> Tabelle 4 zeigt die möglichen Dimer-Konformere von Pyridin, deren durch einen supermolekularen Ansatz erhaltenen DFT-Dimerisierungsenergien sowie im Vergleich die Wechselwirkungsenergien aus den CC-Rechnungen und deren Aufschlüsselung in die einzelnen Beiträge.

Unter den möglichen Konformationen des Pyridin-Dimers finden sich drei Strukturen mit näherungsweise planparallel angeordneten Monomer-Einheiten (A, B und G) und H-Brücken-dominierte Strukturen (C, D, E, F, H). Unter diesen besitzen vier Strukturen eine Konformation mit näherungsweise senkrecht zueinander angeordneten Monomeren (D, E, F, H) und eine vollständig planare Struktur, die über zwei H-Brücken verbunden ist (C), mit N $\cdots$ H-Abständen von 2,49 Å. Diese besitzt zudem nach der CC-Rechnung den höchsten Betrag an Dimerisierungsenergie.

Ein Vergleich mit in der Literatur diskutierten möglichen dimeren Konformationen des Pyridins offenbart Differenzen in den Strukturen, die als energetische Minima erhalten wurden. So untersuchten Sladek und Ilčin auf MP2-Niveau planparallel angeordnete Dimere, wobei zusätzliche Konformere erhalten wurden, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau nicht als Minima bestätigt werden konnten.<sup>[142]</sup> Auch unter den auf BLYP-D/TZV2P-Niveau ermittelten Strukturen von Piacenza und Grimme finden sich Konformere, die basierend auf den DFT-Rechnungen mit dem abstandsseparierten Funktional  $\omega$ B97X nicht als Minima bestätigt wurden.<sup>[143]</sup> Obwohl hier auch Strukturen berücksichtigt wurden, die keine Sandwich-Konformation besitzen, wurden nur zwei T-förmige Konformere (entsprechend den Strukturen E und H) diskutiert, nicht jedoch jene, die seitlich ineinandergreifend T-förmig aufgebaut sind und über doppelte H-Brücken binden (D und F). Mit N $\cdots$ H-Abständen von 2,70 Å und 2,82 Å (D) bzw. 2,63 Å und 2,92 Å (F) liegen diese gemäß der Klassifizierung von Jeffrey im Bereich von moderaten, elektrostatisch dominierten H-Brückenbindungen.<sup>[144]</sup> Im Unterschied dazu sind die H-Brücken in Struktur C ausgeprägter, mit stärkerem kovalenten Anteil.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: Mögliche Konformationen des Pyridin-Dimers mit Wechselwirkungsenergien  $\Delta E$  auf DFT- und CC-Niveau in kJ/mol. Die Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung auf CC-Niveau (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, LED) gibt Aufschluss über die einzelnen energetischen Beiträge zur Wechselwirkung (im Diagramm absteigend): Triple-Korrektur, schwache Paare, Ladungstransfer (2,1), Ladungstransfer (1,2), Dispersion, elektronische Präparation (Korrelation), Austausch, Elektrostatik, elektronische Präparation (Hartree-Fock), geometrische Präparation. Enantiomere wurden nicht berücksichtigt. Gezeigt sind ebenfalls Dispersions-Wechselwirkungs-dichten mit einem Iso-Wert von 0,03 e/bohr<sup>3</sup>.

Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$	Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$
A	-16,84	-15,55	B	-16,30	-15,10
C	-15,50	-19,55	D	-14,36	-16,25
E	-13,58	-15,28	F	-13,33	-15,53
G	-13,02	-11,32	H	-10,89	-12,10

Die Auswertung der LED-Analyse zeigt wie erwartet, dass bei allen Konformeren die bei der Dimerisierung aufzuwendende geometrische Präparationsenergie vernachlässigbar klein ist, da die Aggregation im Gegensatz zur Ausbildung kovalenter Bindungen nicht mit einer signifikanten Änderung der Geometrie einhergeht. Im Gegensatz dazu ist die elektronische Präparation (Hartree-Fock) bei allen Dimeren die größte aufzuwendende Energie und auch betragsmäßig der größte Anteil an der gesamten Wechselwirkung. Diese Energie ist ein Maß für den Aufwand, die beiden Fragmente in eine für die Wechselwirkung optimale elektronische Struktur zu bringen.

Der jeweilige Anteil der Dispersion reflektiert im einfachen Orbital-Bild das Maß an Überlapp insbesondere der ausgedehnten  $\pi$ -Systeme oder der Stärke der H-Brücken. So lässt sich erklären, dass die T-förmigen Strukturen einen signifikant geringeren Anteil an Dispersion haben, da in diesen Konformeren die Dispersionsdichte eine starke Lokalisierung auf die an den H-Brücken beteiligten Atomen aufweist und somit niedriger ist als in den Sandwich-Strukturen, bei denen die Dispersion homogener auf das aromatische System verteilt ist und die gesamte Elektronendichte dazu beitragen kann. Tabelle 4 zeigt die Verteilung der Dispersions-Wechselwirkungsichten der einzelnen Konformere.

Um die experimentelle Bildung von Dimeren in Neon-Matrizen zu untersuchen, wurden in unabhängigen Versuchen Matrizen variiertes Pyridin-Konzentrationen erzeugt oder spektrale Änderungen bei Erwärmen der Matrizen untersucht. Die Veränderung der relativen Intensitäten der einzelnen Signale innerhalb eines Bandensystems in den IR-Spektren bei Erhöhung der Konzentration (Abb. 23) oder nach temporärem Erwärmen (Tempern) der Matrizen (Abb. 24) kann dabei Aufschluss über die Bildung von dimeren Spezies geben.

Eine Erhöhung der Konzentration geht mit einer Verbreiterung der meisten Banden sowie einer signifikanten Änderung der relativen Intensitäten einher (Abb. 23). Die Signalverbreiterung durch Erhöhung der Konzentration ist dabei ausgeprägter als durch das Tempern der Matrix mit der niedrigsten Konzentration von 0,05 % Pyridin in Neon. Daher wird angenommen, dass durch Vorlage einer niedrig konzentrierten Matrix und anschließendem Tempern definiertere Spezies erhalten werden als durch Konzentrations-Erhöhung. In diesem Fall scheint die Tendenz zur Ausbildung einer höheren Anzahl unterschiedlicher dimerer Spezies oder von Aggregaten höherer Ordnung ausgeprägter, woraus Signalüberlagerungen und damit Bandenverbreiterungen folgen. Die Matrix mit dem Pyridin-Gehalt von 2,00 % lieferte schließlich ein IR-Spektrum, dessen Signale nur noch als deren Einhüllende beobachtet werden konnten, die keine ausreichende Auflösung mehr zur Diskussion von geringen Signalverschiebungen erlaubten. Als Übergänge, die gemäß Tabelle 3 reinen Monomer-Schwingungsmoden zugeordnet werden können, wurde das innerhalb jedes Bandensystems der Matrix mit dem niedrigsten Pyridin-Gehalt

## Ergebnisse und Diskussion

(0,05 %) intensivste Signal angeführt. Die meisten Signale treten mit rot- oder blauverschobenen Satelliten ( $\Delta\tilde{\nu} < 10 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Diese können durch bereits vorhandene nicht-monomere Spezies hervorgerufen werden oder auf die Besetzung unterschiedlicher Matrixplätze hinweisen. Eine Unterscheidung ist kombinatorisch möglich, indem die Konzentrationsabhängigkeit mit der Reaktion des Systems auf das Tempern verglichen wird. Im Falle von thermodynamisch ungünstigen Matrixplätzen – beispielsweise durch geometrisch verzerrte Fixierung des Analyten im Edelgas – ist zu erwarten, dass das Tempern zu einer diffusionskontrollierten Umlagerung zur thermodynamisch günstigsten Struktur

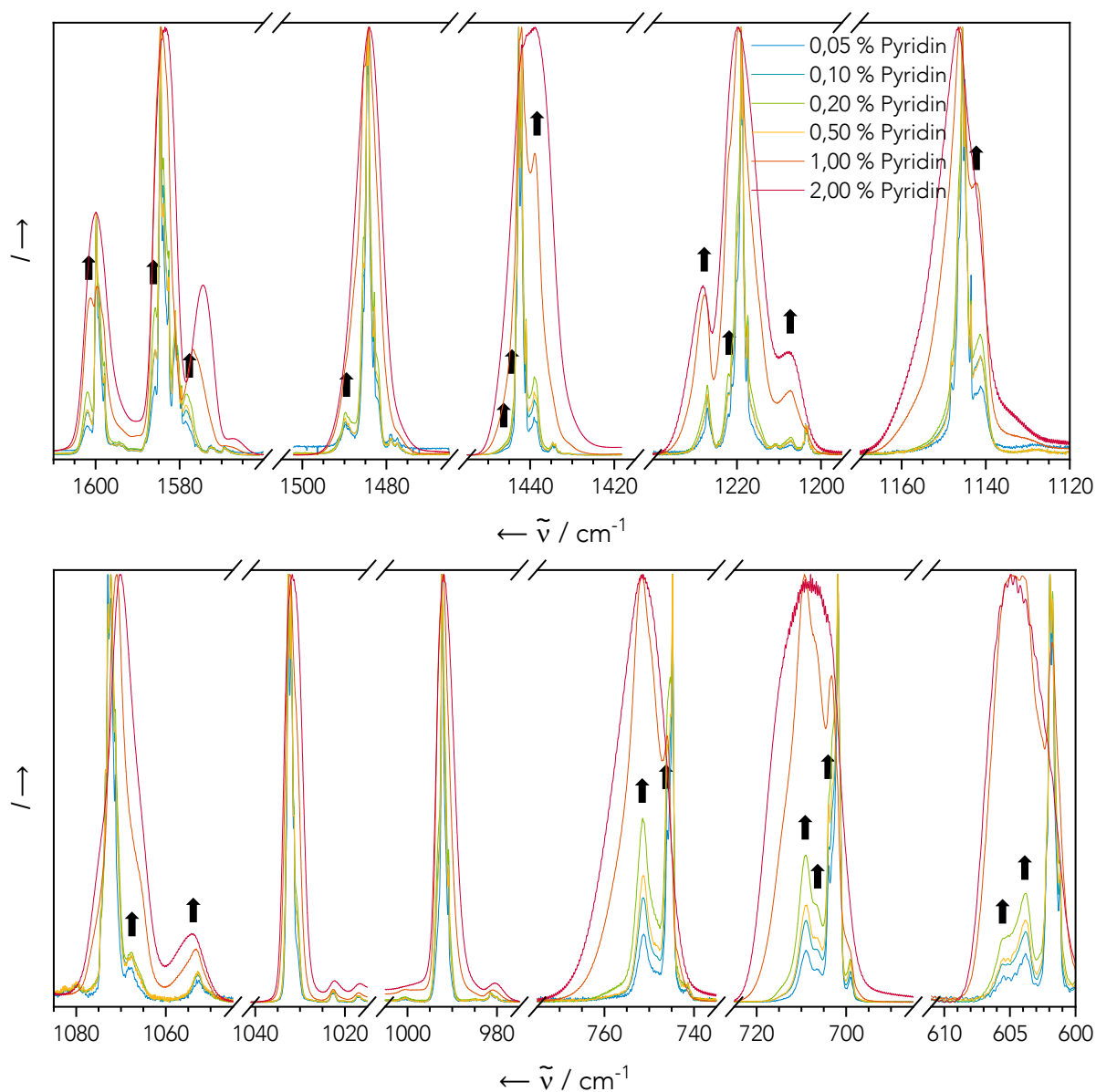


Abb. 23: Ausschnitt der Infrarotspektren von Pyridin mit variierten Konzentrationen zwischen 0,05 % und 2,00 % Pyridin in Neon-Matrizen bei 4 K. Reine C-H-Schwingungen um  $3000 \text{ cm}^{-1}$  sind nicht gezeigt. Zur Konzentrations-Bereinigung und für die Vergleichbarkeit der relativen Intensitäten innerhalb jedes Bandensystems wurden alle Signale auf deren lokales Maximum innerhalb des jeweiligen Bandensystems normiert. Mit steigender Konzentration in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

führt und die Satelliten-Signale an Intensität verlieren, während beim Konzentrationsvergleich statistisch keine signifikante Änderung der relativen Intensitäten auftreten sollten. Im Gegensatz dazu ist bei Dimer-Signalen in beiden Fällen mit einer Verstärkung der Signale zu rechnen.

Betrachtet man die Änderungen der IR-Signalintensitäten von Pyridin durch das Tempern (Abb. 24), finden sich keine Signale außer den direkt nach Matrix-Erzeugung intensivsten (Monomer-)Signalen, die eine Abschwächung erfahren. Zudem zeigen alle ansteigenden Signale ein äquivalentes Verhalten bei Konzentrations-Zunahme (Abb. 23), sofern die Banden-Verbreiterung eine entsprechende Zuordnung nicht ausschließt. Die einzige Ausnahme hiervon bildet das Signal bei  $603,82\text{ cm}^{-1}$ , das eine konzentrationsabhängige Intensität zeigt, jedoch nicht auf das Tempern der Matrix reagiert. Möglicherweise handelt es sich hierbei um ein höheres Aggregat (Trimer etc.), welches bereits im Pyridin-Neon-Gemisch während der Matrix-Erzeugung vorlag und dessen Vorliegen bei höheren Konzentrationen entsprechend wahrscheinlicher ist. Die Präorganisation höherer Aggregate in der Gasphase ist dabei wahrscheinlich mit einer geringeren energetischen Barriere verbunden als die nachträgliche diffusionskontrollierte Bildung in der Edelgas-Matrix.

Zu den Signalen, die in beiden Experimenten kongruentes Verhalten zeigen und damit Dimeren zugeordnet werden, gehören gegenüber den Hauptsignalen jedes Bandensystems blauverschobene Signale bei  $1602,10, 1585,99, 1489,83, 1445,86, 1444,06, 1226,98, 1222,11, 751,02, 745,88, 709,15, 706,15, 703,91$  und  $605,62\text{ cm}^{-1}$  sowie rotverschobene Signale bei  $1593,54, 1578,58, 1439,06, 1207,24\text{ cm}^{-1}$ .

Eine Interpretation dieser spektralen Veränderungen erfolgt im Vergleich mit Frequenzdaten aus quantenchemischen Rechnungen. Tabelle 19 zeigt die Frequenzen der Dimer-Schwingungen aller Konformere, die den Schwingungsmoden des Monomers entsprechen. Die Schwingungsmoden der Dimere treten aufgrund einer Symmetrieverringung gegenüber dem Monomer paarweise und mit starker Lokalisierung der Schwingungsamplituden an jeweils einem der beiden Pyridin-Fragmente auf, jedoch zeigen die Schwingungen innerhalb der Moden-Paare deutliche Unterschiede in ihren Intensitäten. Eine Analyse der Frequenzverschiebungen bei Dimerisierung lässt eine Zuordnung zu den Schwingungsfrequenzen des planaren, H-Brücken-stabilisierten Konformers C zu. Als Grundlage hierfür wurde aufgrund der besten Signal-Auflösung das Temper-Experiment an der Pyridin-Matrix mit der niedrigsten Konzentration (0,05 % Pyridin in Neon) herangezogen. Die Zuordnung wird gestützt durch den Vergleich der Dimerisierungsenergien der einzelnen Konformere, von denen C in den CC-Rechnungen den größten Betrag aufweist. Tabelle 5 listet außerdem die berechneten Frequenzen und die zugehörigen Intensitäten dieses Konformers mit einer Zuordnung der experimentellen Daten auf. Bei vier Bandensystemen

## Ergebnisse und Diskussion

(Monomer-Signale bei  $1145,54$ ,  $1072,94$ ,  $1032,65$  und  $992,34$   $\text{cm}^{-1}$ ) wurde keine signifikante Änderung nach der Aggregation festgestellt, was auf eine Kombination aus niedrigen berechneten Signal-Intensitäten und geringen Verschiebungen zu den Signalen des Monomers zurückzuführen ist. Die Signalverschiebungen von Konformer C zum Monomer  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{exp.,C-M}}$  der anderen Signale stimmen in guter Näherung mit den berechneten Werten  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{DFT,C-M}}$  überein, wobei im Falle von vier Banden-Systemen (Monomer-Banden bei  $1584,51$ ,  $1219,00$ ,  $744,78$   $701,85$   $\text{cm}^{-1}$ ) weitere Signale auftreten, die sensitiv auf aggregationsfördernde Parameter reagieren. Eine konkrete Zuordnung ist schwierig, jedoch ist die Ausbildung weiterer Konformere, deren Struktur keinem globalen Energie-Minimum entsprechen, bei

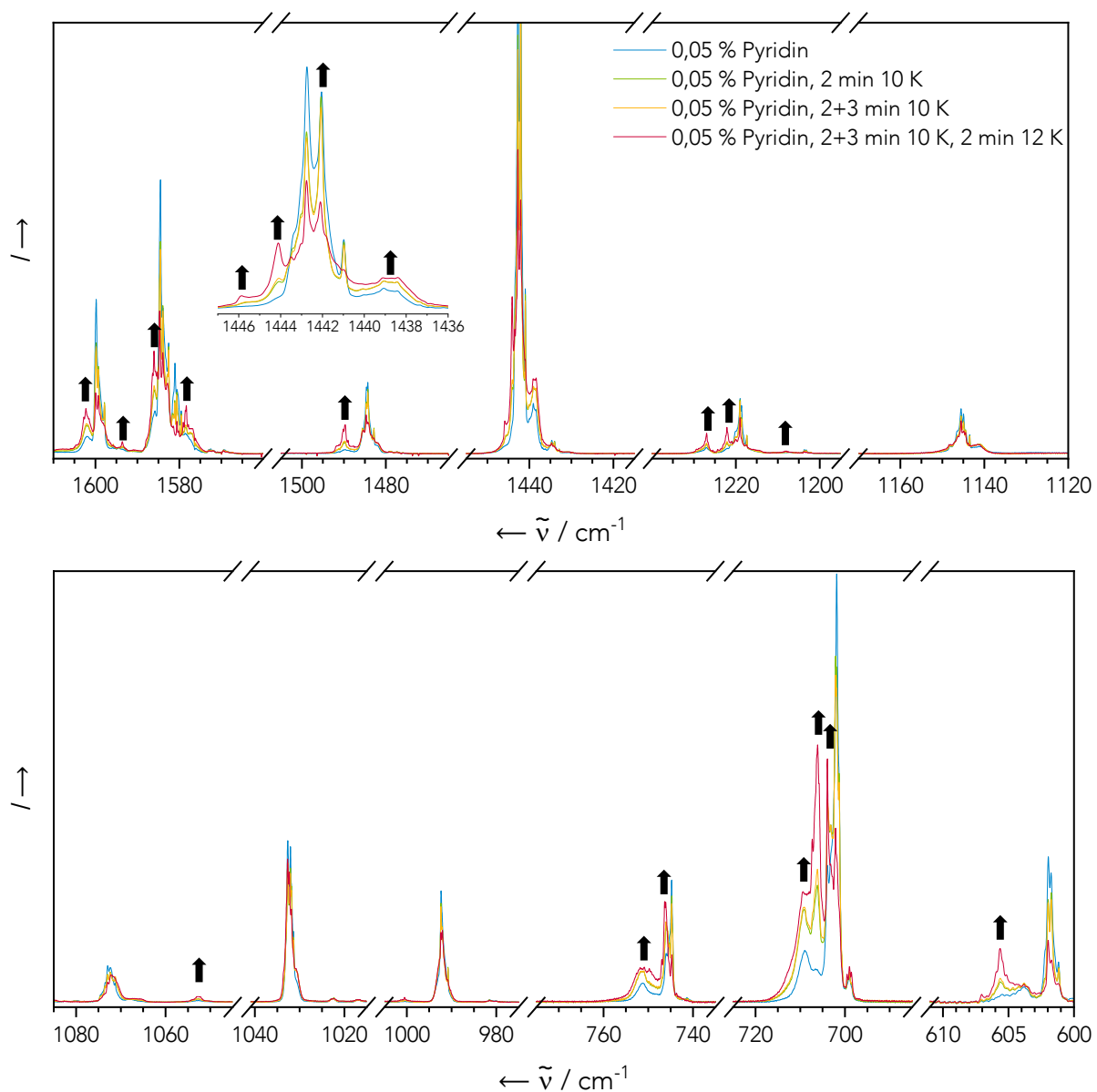


Abb. 24: Ausschnitt der Infrarotspektren von Pyridin mit einer Konzentrationen von 0,05 % in einer Neon-Matrix bei 4 K. Reine C-H-Schwingungen um  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  sind nicht gezeigt. Mit den Temper-Zyklen in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

## Ergebnisse und Diskussion

einer diffusionskontrollierten Aggregation wahrscheinlich und auch die Bildung von Aggregaten höherer Ordnung kann trotz niedriger Konzentration nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 5: Energien und Intensitäten der wesentlichen Schwingungsmoden des Pyridin-Dimers C mit Intensitäten > 1 km/mol, berechnet auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau und experimentelle Werte einer Matrix von 0,05 % Pyridin in Neon bei 4 K. Die Zuordnung der experimentellen Banden zu Dimer-Konformer C erfolgte auf der Grundlage relativer Signal-Anstiege nach Erwärmen auf 10 K für 2 min. Die Signalverschiebung  $\Delta\tilde{\nu}_{exp.,C-M}$  bei Aggregation ist im Vergleich zu den berechneten mit 0,97 skalierten Werten  $\Delta\tilde{\nu}_{DFT,C-M}$  angegeben.

$\tilde{\nu}_{DFT,C} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{DFT,C} \cdot 0,97 / \text{cm}^{-1}$	<i>Int.</i> / km/mol	$\tilde{\nu}_{exp.,C} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{exp.,C-M}$	$\Delta\tilde{\nu}_{DFT,C-M}$
424,52	411,78	5,33	-	-	2,21
620,81	602,19	15,13	605,63	3,67	4,69
732,75	710,77	116,47	703,91	2,06	5,37
			706,16 <sup>[a]</sup>	4,31	
			709,17	7,32	
779,82	756,43	22,75	746,03 <sup>[a]</sup>	1,25	1,48
			751,24	6,46	
1028,56	997,70	18,26	-	-	1,81
1064,15	1032,23	19,09	-	-	-0,34
1108,08	1074,84	12,32	-	-	0,04
1166,15	1131,17	9,16	-	-	0,18
1261,54	1223,69	19,09	1222,11	3,11	6,23
			1226,99 <sup>[a]</sup>	7,99	
1497,27	1452,35	59,12	1444,07	1,33	2,83
1544,61	1498,27	16,06	1489,83	5,52	6,31
1666,56	1616,56	33,71	1578,58	-5,92	-1,55
			1583,92 <sup>[a]</sup>	-0,59	
			1585,99	1,48	
1677,78	1627,45	60,74	1602,10	2,29	2,98
3176,92	3081,61	34,06			-1,33
3184,75	3089,21	30,00			4,12
3200,74	3104,72	6,66			-1,42
3219,97	3123,37	32,37			-0,33
3227,10	3130,29	24,37			-0,88

<sup>[a]</sup> Wahrscheinlichste Zuordnung basierend auf dem Vergleich der berechneten, skalierten Signalverschiebungen und den experimentellen Daten.

## 4.2.3. Pyridin-Wasser-Komplex

Mithilfe eines weiteren Experiments an Matrizen aus 0,05 % Pyridin in festem Neon unter Zusatz von Wasser in unterschiedlichen Konzentrationen (0,05 % und 0,35 %) sollte die Zuordnung der in Tabelle 5 zusammengefassten Signale zum Pyridin-Dimer-Konformer C bestätigt werden. Dabei sollte sichergestellt werden, dass Pyridin-Wasser-Komplexe andere Signalverschiebungen hervorrufen. Die auf diese Weise erhaltenen IR-Spektren sind in Abb. 25 gezeigt.

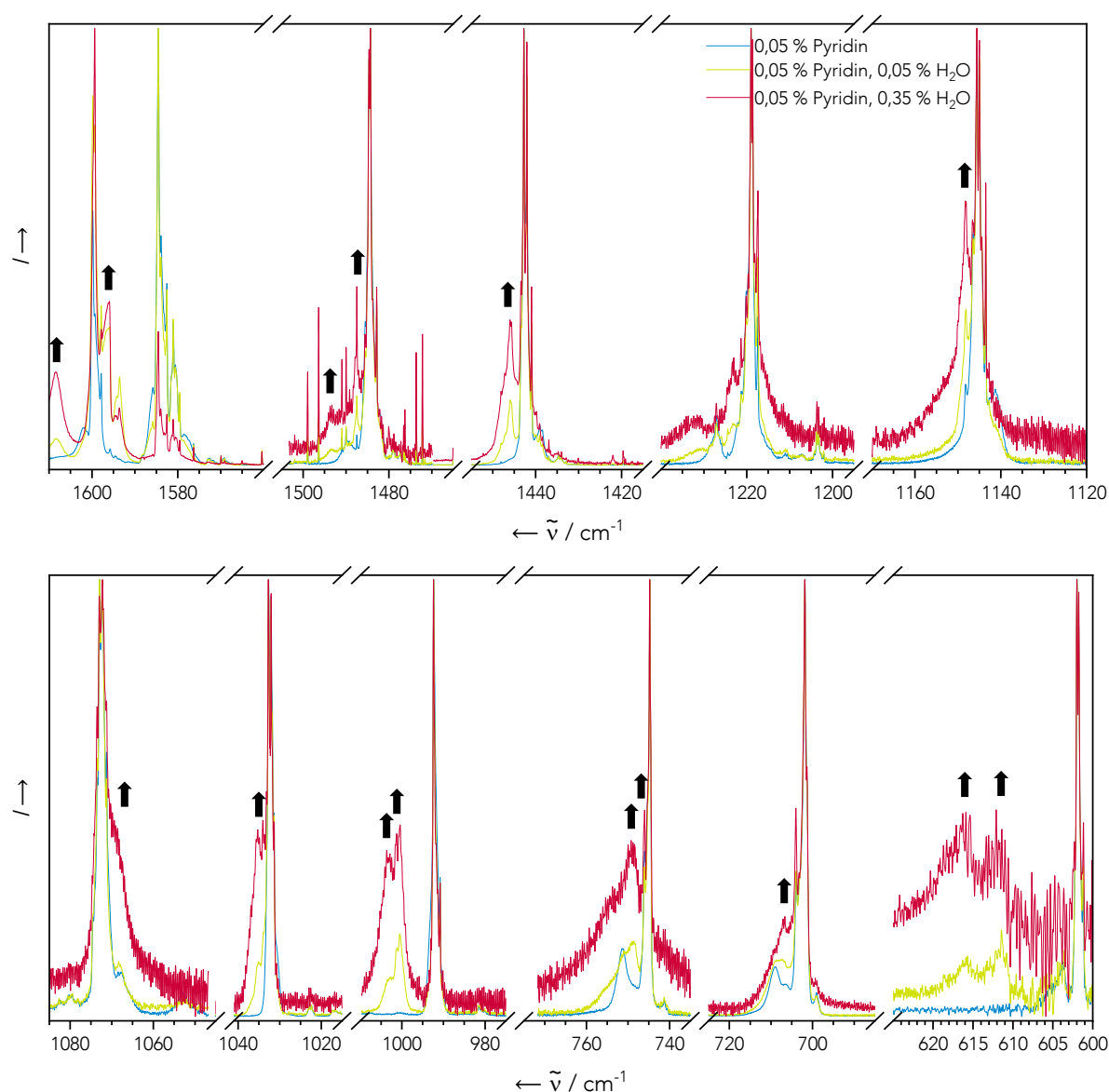


Abb. 25: Ausschnitt der Infrarotspektren von Pyridin mit einer Konzentration von 0,05 % in Neon-Matrizen bei 4 K. Reine C-H-Schwingungen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  sind nicht gezeigt. Zur Konzentrations-Bereinigung und für die Vergleichbarkeit der relativen Intensitäten innerhalb jedes Bandensystems wurden alle Signale auf deren lokales Maximum innerhalb des jeweiligen Bandensystems normiert. Mit steigender Wasser-Konzentration in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet.



## Ergebnisse und Diskussion

Wie zu erkennen ist, sind durch die Bildung des Pyridin-Wasser-Aggregats fundamental andere Signale zu beobachten als beim Pyridin-Dimer. Für eine Zuordnung zu einer konkreten Aggregat-Struktur wurde zunächst in DFT-Rechnungen der konformationelle Raum möglicher Strukturen untersucht. Dabei wurden drei lokale Minima erhalten, wie in Abb. 26 dargestellt. Vergleicht man diese Strukturen mit den von Destexhe *et al.* diskutierten Konformationen, zeigen sich deutliche Unterschiede.<sup>[145]</sup> Während dort zwei H-verbrückte Strukturen erhalten wurden, konnte im Rahmen dieser Arbeit nur ein derartiges Konformer als stabiles lokales Minimum bestätigt werden. Dies ist möglicherweise auf eine andere Methoden-Wahl zurückzuführen: Aufgrund fehlender Ladung des Systems sowie durch die eingeschränkte Polarisierbarkeit wegen der geringen Größe wurde hier von der Verwendung diffuser Funktionen Abstand genommen. Zudem wurden die beiden weiteren Konformere B und C gefunden, die durch H-Brücken-artige Wechselwirkungen der H-Atome von Pyridin mit den freien Elektronenpaaren von Wasser gebildet werden. Die wesentlichen Schwingungsübergänge dieser drei Strukturen sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Tabelle 6 ordnet die beobachteten, von der Konzentration von H<sub>2</sub>O in ihrer Intensität abhängigen Signale den berechneten Übergängen des Pyridin-H<sub>2</sub>O-Konformers A zu.

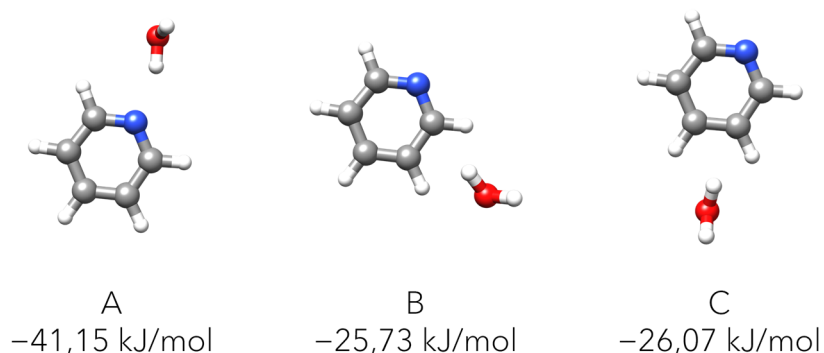


Abb. 26: Drei mögliche Strukturen für den 1:1-Komplex von Pyridin mit H<sub>2</sub>O mit den entsprechenden Dimerisierungsenergien, berechnet auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau.

Die Zuordnung zu diesem Konformer ist aufgrund der signifikanten energetischen Unterschiede zu den Strukturen B und C plausibel und wird gestützt durch die Untersuchung der Schwingungsmoden, die sensitiv auf die strukturellen Verschiebungen bei der entsprechenden Schwingung reagieren. So weist nur Konformer A eine starke berechnete Blauverschiebung des (Pyridin-)Signals bei skalierten  $606,99\text{ cm}^{-1}$  um  $9,49\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies entspricht der auf das Pyridin bezogenen A<sub>1</sub>-symmetrischen Schwingung, die sich direkt auf den N...H-Abstand auswirkt. Bei den anderen Konformeren fällt die Verschiebung daher entsprechend niedriger aus. Auch experimentell wird eine Verschiebung von  $9,47\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, was in exzellentem Einklang zur Simulation steht. Eine zusätzliche Bande bei  $615,82\text{ cm}^{-1}$  besitzt eine zu große Verschiebung und entspricht

## Ergebnisse und Diskussion

möglicherweise einem 1:2-Komplex mit 2 Äquivalenten H<sub>2</sub>O. Dies könnte auch das überproportionale Wachstum bei weiterer Erhöhung der H<sub>2</sub>O-Konzentration erklären. Ebenfalls A<sub>1</sub>-symmetrisch bezogen auf das Pyridin ist das berechnete Signal bei 1005,42 cm<sup>-1</sup>, das aus selbem Grund eine starke Verschiebung um 9,53 cm<sup>-1</sup> bei Aggregation mit H<sub>2</sub>O erfährt. In der Neon-Matrix werden auch in diesem Fall zwei Signale bei 100,52 und 1003,26 cm<sup>-1</sup> mit Verschiebungen in passender Größenordnung beobachtet, die erneut auf Aggregate mit 2 Äquivalenten H<sub>2</sub>O zurückzuführen sein könnten. Diese Beobachtungen lassen eine klare Zuordnung zum N · · · H-verbrückten Pyridin-H<sub>2</sub>O-Aggregat zu, was im Einklang mit vorigen Arbeiten in Argon-Matrizen steht.<sup>[145]</sup>

Tabelle 6: Energien und Intensitäten der wesentlichen Schwingungsmoden des Pyridin-H<sub>2</sub>O-Aggregats A mit Intensitäten > 1 km/mol, berechnet auf ωB97X-D4/def2-TZVPP-Niveau und experimentelle Werte einer Matrix von 0,05 % Pyridin und 0,05 % H<sub>2</sub>O in Neon bei 4 K. Die Zuordnung der experimentellen Banden zu Konformer A erfolgte auf der Grundlage relativer Signal-Anstiege bei Erhöhung der Konzentration von H<sub>2</sub>O. Die Signalverschiebung  $\Delta\tilde{\nu}_{exp.,A-M}$  bei Aggregation ist im Vergleich zu den berechneten mit 0,97 skalierten Werten  $\Delta\tilde{\nu}_{DFT.,A-M}$  angegeben.

$\tilde{\nu}_{DFT,A} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{DFT,A} \cdot 0,97 / \text{cm}^{-1}$	<i>Int.</i> / km/mol	$\tilde{\nu}_{exp.,A} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{exp.,A-M}$	$\Delta\tilde{\nu}_{DFT.,A-M}$
431,21	418,27	13,29	-	-	8,68
625,76	606,99	4,57	611,43 <sup>[a]</sup> 615,82	9,47 13,86	9,49
729,15	707,28	60,94	704,01	2,16	1,88
781,21	757,77	13,44	746,02 <sup>[b]</sup> 749,02 <sup>[b]</sup>	1,24 4,24	2,82
1036,52	1005,42	14,60	1000,52 <sup>[b]</sup> 1003,26 <sup>[b]</sup>	8,15 10,92	9,53
1063,97	1032,05	2,55	1035,25	2,60	-0,52
1108,90	1075,63	8,50	-	-	0,83
1168,70	1133,64	4,71	1148,14	2,60	2,65
1255,95	1218,27	7,22	-	-	0,81
1498,41	1453,46	33,27	1445,98	3,24	3,94
1540,33	1494,12	2,45	1487,52 <sup>[a]</sup> 1493,40	3,32 9,09	2,16
1665,87	1615,89	25,50	-	-	-2,22
1681,77	1631,32	35,70	1595,95 1608,02 <sup>[a]</sup>	-3,86 8,21	6,85

<sup>[a]</sup> Wahrscheinlichste Zuordnung basierend auf dem Vergleich der berechneten, skalierten Signalverschiebungen und den experimentellen Daten. <sup>[b]</sup> Keine eindeutige Zuordnung möglich.

Nachfolgend soll mithilfe eines Isotopen-Experiments der spektroskopische Nachweis des doppelt H-verbrückten, planaren Pyridin-Dimers in Konzentrations- und Temperexperimenten verifiziert werden.

### 4.3. Pyridin-d5

Die Zuordnung der beobachteten Aggregations-sensitiven Signale zum planaren, doppelt H-verbrückten Dimer von Pyridin sollte nachfolgend in einem Isotopenexperiment gestützt werden. Auch in diesem Fall wurde zunächst das Monomer hinsichtlich seiner IR-Banden charakterisiert und im nächsten Schritt die Konzentrationsabhängigkeit der Signale sowie das Verhalten beim Erwärmen untersucht, um eine Zuordnung zu Aggregaten vornehmen zu können. Da die Perdeuterierung von Pyridin zum Pyridin-d5 einen signifikanten Einfluss auf die Energien der Normalmoden hat, jedoch nicht auf die Konformationen energetischer Minima von Dimeren, ist dieses komplementäre Experiment eine geeignete Methode zur Absicherung der im vorigen Abschnitt getroffenen Zuordnung.

#### 4.3.1. Pyridin-d5-Monomer

Analog zum Pyridin-Experiment wurde auch Pyridin-d5 mit definiertem Partialdruck von 0,10 % in Neon gemischt und bei 4 K abgeschieden. Aufgrund des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses der Pyridin-d5-Matrizen bei gleichbleibender Aufdampfzeit von 10 min muss im Folgenden davon abgesehen werden, die Matrix mit einer Konzentration von 0,05 % Pyridin-d5 in Neon in die Auswertungen einzubeziehen. Das IR-Spektrum der Matrix mit einer Analyt-Konzentration von 0,10 % in Neon ist in Abb. 27 zusammen mit der Simulation gezeigt. Tabelle 7 listet

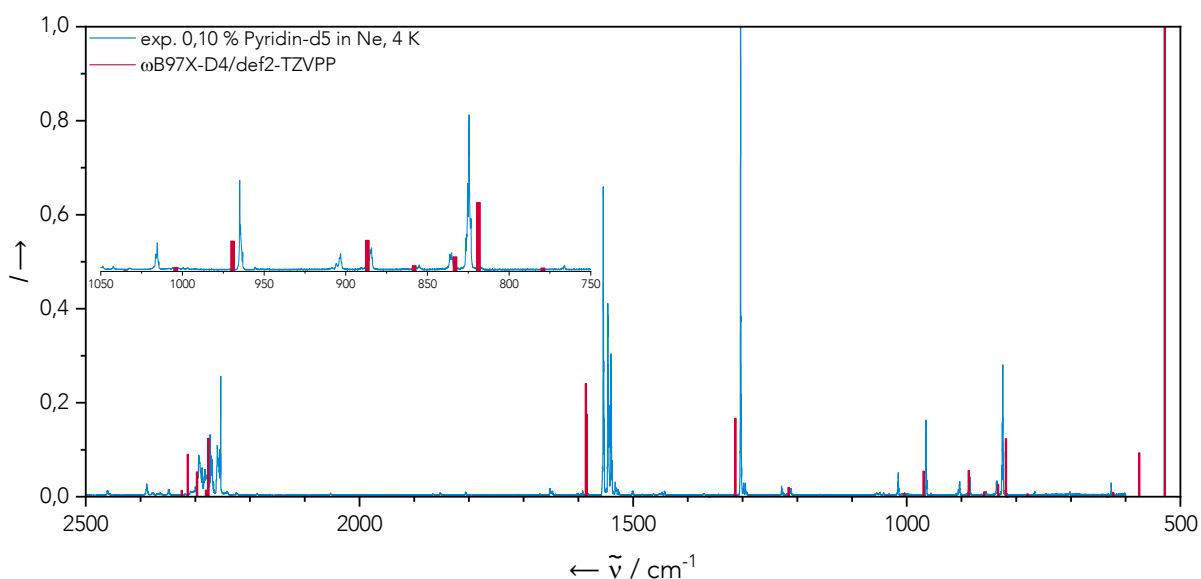


Abb. 27: Normierte Infrarotspektren von Pyridin-d5 mit einer Konzentration von 0,10 % in einer Neon-Matrix bei 4 K (blau) und simuliert (rot) auf  $\omega_{B97X-D4/def2-TZVPP}$ -Niveau. Die simulierten Übergänge wurden zur Anpassung an die experimentellen Werte mit 0,97 skaliert.

## Ergebnisse und Diskussion

die wesentlichen berechneten Schwingungsmoden und deren Intensitäten auf. Die energetische Lage der berechneten Signale wurde mit einem Skalierungsfaktor von 0,97 an die experimentellen Daten angepasst.

Tabelle 7: Energien und Symmetrien der wesentlichen Schwingungsmoden von Pyridin-d5 mit Intensitäten > 0,1 km/mol und Auslenkungen senkrecht (⊥) oder parallel (||) zur Molekülebene, berechnet auf ωB97X-D4/def2-TZVPP-Niveau und experimentelle Werte von 0,10% Pyridin-d5 in Neon bei 4 K. Die simulierten Übergänge wurden zur Anpassung an die experimentellen Werte mit 0,97 skaliert.

$\tilde{\nu}_{DFT} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{DFT} \cdot 0,97 / \text{cm}^{-1}$	<i>Int.</i> / km/mol	$\tilde{\nu}_{exp.} / \text{cm}^{-1}$	Mode
381,06	369,63	3,44	-	B2 (⊥)
544,83	528,49	21,29	-	B2 (⊥)
592,97	575,18	1,99	-	A1 (  )
641,94	622,68	0,19	626,40	B1 (  )
803,35	779,25	0,13	766,10	B2 (⊥)
844,08	818,76	2,63	824,55	A1 (  )
858,85	833,08	0,56	835,17	B1 (  )
884,67	858,13	0,22	855,06	B2 (⊥)
914,23	886,80	1,19	884,31	A1 (  )
999,32	969,34	1,15	964,95	A1 (  )
1035,19	1004,13	0,14	1015,43	A1 (  )
1253,76	1216,15	0,42	1214,34 / 1228,70	B1 (  )
1353,76	1313,15	3,55	1303,57	B1 (  )
1634,09	1585,07	3,74	1540,27 / 1546,32 / 1554,44	B1 (  )
1635,23	1586,17	5,12		A1 (  )
2346,40	2276,01	2,64	2253,53 - 2308,47	B1 (  )
2350,85	2280,32	0,29		A1 (  )
2367,73	2296,70	1,12		A1 (  )
2385,19	2313,63	1,92		B1 (  )
2396,48	2324,59	0,29		A1 (  )

### 4.3.2. Spektroskopischer Nachweis des Dimers von Pyridin-d5

Da die möglichen Konformationen des Dimers von Pyridin-d5 aufgrund der unveränderten elektronischen Struktur denen von Pyridin entsprechen, wurde die Isotopenverschiebung der Energien der Schwingungsmoden bei Perdeuterierung durch Anpassung der Kernmassen ausgehend von den in Tabelle 4 gezeigten Strukturen bestimmt. Tabelle 21 zeigt die Energien der Schwingungsanregungen aller Konformere des Dimers von Pyridin-d5.

Zur Verifizierung der Beobachtung des planaren, doppelt H-verbrückten Dimers wurden analoge Versuche mit variierten Konzentrationen des Analyten in Neon

## Ergebnisse und Diskussion

(Abb. 28) sowie das Verhalten der relativen Intensitäten beim temporären Erwärmen der Matrizen (Abb. 29) untersucht.

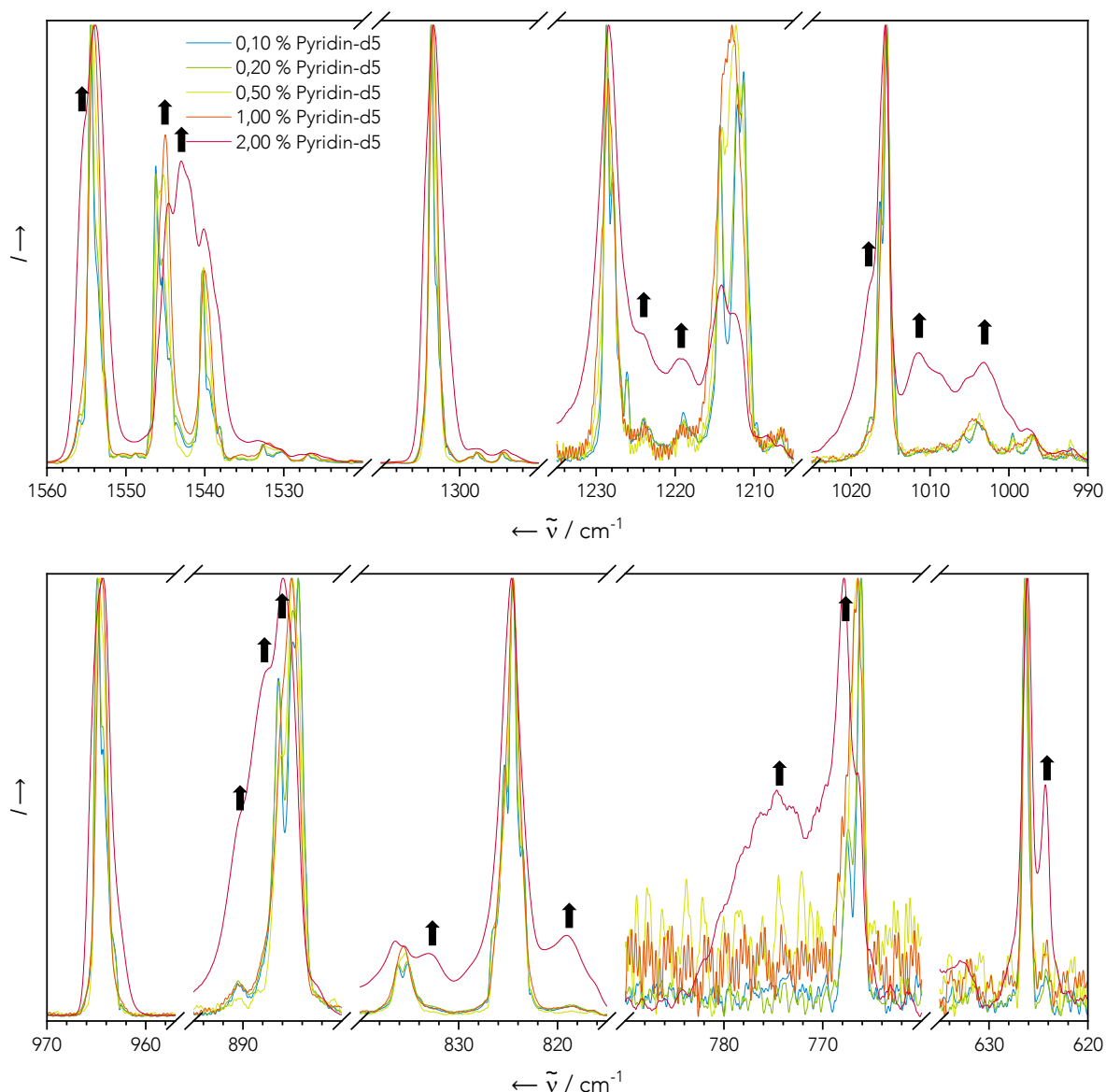


Abb. 28: Ausschnitt der Infrarotspektren von Pyridin-d5 mit variierten Konzentrationen zwischen 0,10 % und 2,00 % Pyridin in Neon-Matrizen bei 4 K. Reine C-D-Schwingungen um  $2300 \text{ cm}^{-1}$  sind nicht gezeigt. Zur Konzentrations-Bereinigung und für die Vergleichbarkeit der relativen Intensitäten innerhalb jedes Bandensystems wurden alle Signale auf deren lokales Maximum innerhalb des jeweiligen Bandensystems normiert. Mit steigender Konzentration in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Wie bereits bei Pyridin beobachtet wurde, ist auch beim perdeuterierten Analogon eine Verbreiterung der Signale bei steigender Konzentration des Analyten in Neon zu verzeichnen. Zudem ist insbesondere bei der höchsten Konzentration von 2,00 % ein deutlicher Anstieg von Satelliten-Signalen zu erkennen. Dass der Anstieg nicht proportional zur Konzentration auftritt, könnte eine Folge der Präorganisation von Dimeren in der Gasphase bereits vor der Erzeugung der Matrizen sein, wobei dieser Effekt bei höheren Konzentrationen möglicherweise überproportional auftritt.

## Ergebnisse und Diskussion

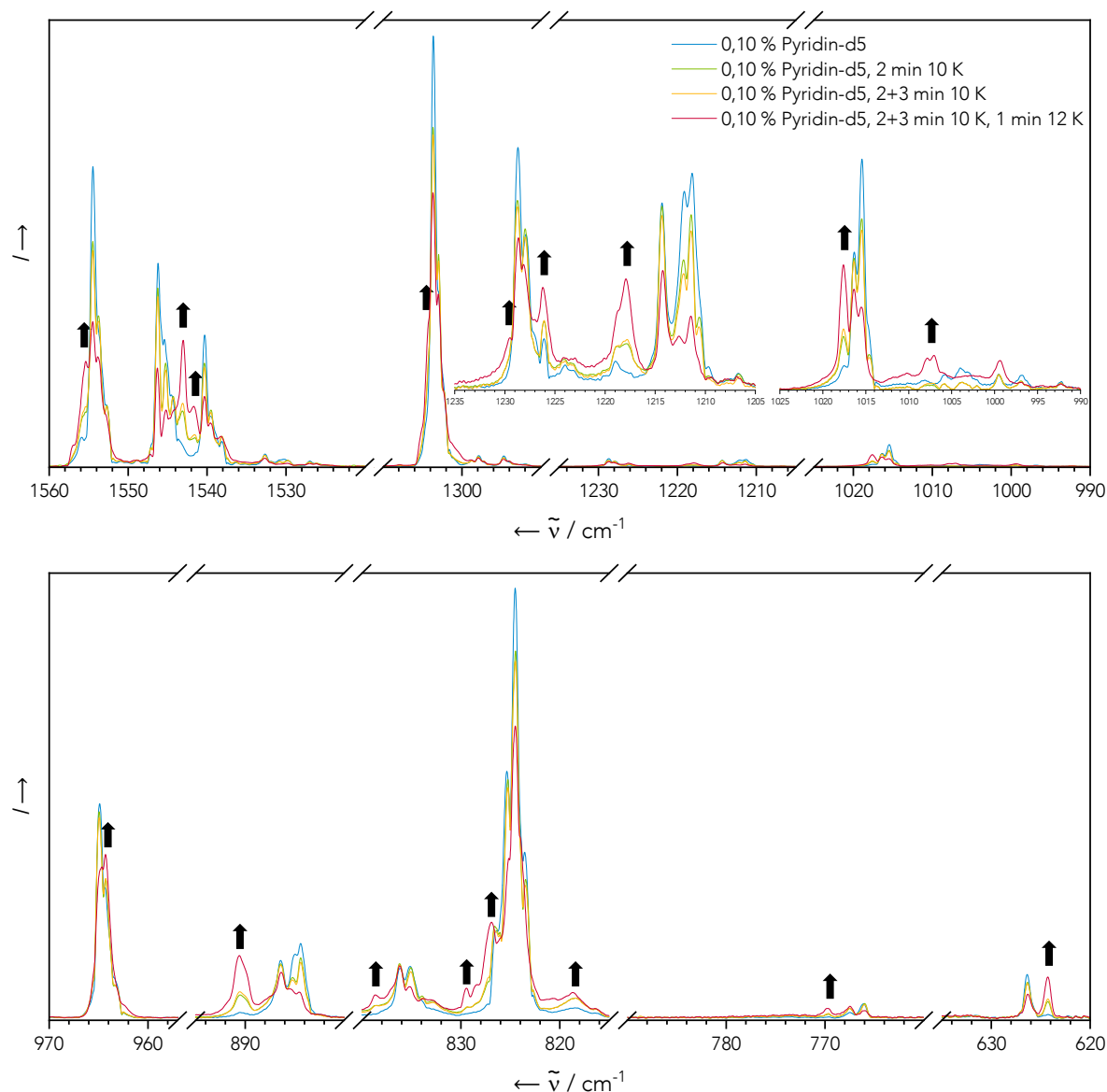


Abb. 29: Ausschnitt der Infrarotspektren von Pyridin mit einer Konzentrationen von 0,10 % in einer Neon-Matrix bei 4 K. Reine C-D-Schwingungen um  $2300 \text{ cm}^{-1}$  sind nicht gezeigt. Mit den Temper-Zyklen in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Skalierung (außer Inset): 1:8 (oben:unten).

Die Verbreiterung der Banden bei Konzentrations-Erhöhung erschwert jedoch die Zuordnung zu einzelnen Dimer-Strukturen. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung höherer Aggregate erhöht, sodass dieses Experiment nur qualitative Rückschlüsse auf Aggregation erlaubt. Wie bereits bei Pyridin wurde daher untersucht, wie sich das sukzessive Erwärmen einer Matrix mit niedriger Konzentration von Pyridin-d5 (0,10 % in Neon) auf die relativen Intensitäten der IR-Signale auswirkt (Abb.29). Dadurch wurden scharfe Signale mit Intensitäts-Verschiebungen erhalten, die einen Vergleich mit den berechneten Schwingungen ermöglichen.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 8: Energien und Intensitäten der wesentlichen Schwingungsmoden des Pyridin-d5-Dimers C mit Intensitäten > 0,1 km/mol, berechnet auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau und experimentelle Werte einer Matrix von 0,10 % Pyridin in Neon bei 4 K. Die Zuordnung der experimentellen Banden zu Dimer-Konformer C erfolgte auf der Grundlage relativer Signal-Anstiege nach Erwärmen auf 10 K für 2 min. Die Signalverschiebung  $\Delta\tilde{\nu}_{exp.,C-M}$  bei Aggregation ist im Vergleich zu den berechneten mit 0,97 skalierten Werten  $\Delta\tilde{\nu}_{DFT.,C-M}$  angegeben.

$\tilde{\nu}_{DFT.,C} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{DFT.,C} \cdot 0,97 / \text{cm}^{-1}$	<i>Int.</i> / km/mol	$\tilde{\nu}_{exp.,C} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{exp.,C-M}$	$\Delta\tilde{\nu}_{DFT.,C-M}$
383,53	372,02	5,00	-	-	2,39
549,96	533,46	40,00	-	-	4,97
597,84	579,90	7,13	-	-	4,72
639,98	620,78	1,73	624,28	-2,12	-1,90
807,43	783,21	0,23	769,63	3,53	3,96
843,73	818,42	2,23	-	-	1,31
846,15	820,77	3,81	826,91	2,36	2,01
858,83	833,07	1,38	-	-	0,96
889,04	862,37	0,48	-	-	4,24
922,49	894,82	7,38	890,51	6,20	8,01
1000,68	970,66	2,98	965,56	0,61	1,32
1034,97	1003,92	1,04	-	-	-0,21
1074,57	1042,33	0,30	-	-	7,46
1252,63	1215,05	0,95	1226,21	-2,49	-1,10
1354,93	1314,28	9,24	1304,26	0,69	1,13
1631,34	1582,40	7,88	1543,04	-3,28	-2,67
1636,81	1587,71	14,59	1555,40	0,96	1,54

Tabelle 8 vermittelt eine Übersicht über die berechneten Energien der Schwingungsübergänge von Konformer C samt den analog zum Monomer mit einem Faktor von 0,97 skalierten Werten sowie den Intensitäten im Vergleich zu den experimentellen Werten. Die Zuordnung wurde qualitativ durch einen Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten sowie quantitativ durch einen Vergleich der energetischen Verschiebungen zum jeweiligen Monomer-Signal (Tabelle 7) durchgeführt. Es konnten wie auch beim undeuterierten Stammolekül Pyridin alle wesentlichen Schwingungsmoden von Konformer C zugeordnet werden. Die Schwingungen aus den quantenchemischen Rechnungen, die nicht experimentell nachgewiesen werden konnten, besitzen geringe Intensitäten oder geringe Verschiebungen, die möglicherweise nicht aufgelöst werden können.

Charakteristisch für Schwingungen dieser Dimer-Struktur sind insbesondere eine Bande bei 1226,21  $\text{cm}^{-1}$ , bei der laut Rechnungen nur für dieses Dimer eine zu beobachtende Rotverschiebung erwartbar ist, sowie bei 890,51  $\text{cm}^{-1}$ , die mit einer vergleichsweise starken Blauverschiebung von 6,20  $\text{cm}^{-1}$  ebenfalls nur für das Pyridin-Dimer C zu erwarten ist. Die Schwingung bei 1226,21  $\text{cm}^{-1}$  entspricht einer auf ein Monomer-Fragment bezogenen  $B_1$ -symmetrischen Mode mit größter Amplitude auf den Valenzschwingungen des aromatischen Rings. Die Schwingung

## Ergebnisse und Diskussion

bei  $890,51\text{ cm}^{-1}$  ist  $A_1$ -symmetrisch bezogen auf ein Monomer-Fragment mit größter Amplitude auf Biegeschwingungen der zum Stickstoffatom ortho-ständigen C-H-Gruppen. Die besonders hohe Sensitivität dieser Mode auf Dimerisierung lässt sich daher durch den direkten Einfluss auf die stabilisierenden H-Brücken begründen. Somit kann geschlussfolgert werden, dass mithilfe dieses Isotopen-Experiments die Dimer-Zuordnung zum planaren, doppelt H-verbrückten Dimer C verifiziert werden konnte.

Es soll schließlich noch erwähnt werden, dass weitere Signale auftreten, die sensitiv auf den Temper-Vorgang reagieren ( $818,72$ ,  $829,44$ ,  $838,68$ ,  $908,49$ ,  $964,29$ ,  $1017,60$ ,  $1217,92$  und  $1541,70\text{ cm}^{-1}$ ). Grundsätzlich können diese durch höhere Aggregate oder das Auftreten weiterer, energetisch weniger begünstigter Dimere erklärt werden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Erzeugung von Matrizen mit niedrigen Analyt-Konzentrationen und anschließendem Tempern aufgrund der scharfen Banden und klaren spektralen Differenzen vor und nach dem Tempern eine geeignete Methode zum spektroskopischen Nachweis von Dimeren kleiner Moleküle darstellt. Die Kombination aus experimentellen Daten und quantenchemischen Rechnungen ist dabei ein leistungsvolles Instrument zur Charakterisierung von monomeren und dimeren Spezies. Im Falle des Pyridins konnte auf diese Weise und nach derzeitigem Kenntnisstand erstmalig ein spektroskopischer Nachweis eines Dimer-Konformers erbracht werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden die Untersuchungen des Aggregationsverhaltens im nächsten Schritt zunächst auf **TET** und N-heterosubstituierte Derivate ausgeweitet.



## 4.4. Tetracene

Nachdem im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, dass die Kombination aus variierten Konzentrationen in der Matrix und dem nachträglichen Erwärmen der Matrizen ein wirkungsvolles Werkzeug zum spektroskopischen Nachweis von Aggregaten darstellt, werden im nächsten Schritt die Studien auf längere aromatische Systeme in Form von Tetracen (**TET**) und den N-heterosubstituierten Analoga 5,12-Diazatetracen (**DAT**) und 5,6,11,12-Tetraazatetracen (**TAT**) ausgeweitet. Damit soll untersucht werden, welchen Einfluss eine Änderung der elektronischen Struktur bei formalem Austausch einer C–H-Einheit durch ein Stickstoffatom im Kerngerüst auf die spektralen Eigenschaften Matrix-isolierter monomerer und dimerer Spezies hat. Aufgrund der erhöhten Molekülgröße im Vergleich zu Pyridin und der damit verbundenen hohen Anzahl erlaubter Schwingungsübergänge stützt sich die Diskussion hauptsächlich auf elektronische Anregungsspektren. Zunächst soll der Fokus auf die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften vom umgebenden Medium gelegt werden.

### 4.4.1. Einfluss des umgebenden Mediums auf die optischen Eigenschaften

Es wurden vergleichende UV-Vis-Messungen mit drei unterschiedlichen Messmethoden durchgeführt: gängige Transmissions-Messungen an Lösungen des jeweiligen Analyten mit einer Konzentration von  $10^{-5}$  mol/l, Messungen der diffusen Reflexion von Festkörper-Matrizen der Acene in BaSO<sub>4</sub> (1:5) und Absorbanz-Messungen im sichtbaren Spektralbereich des in einer festen Neon-Matrix fixierten Acens bei 4 K. Alle Absorbanzspektren sind in Abb. 30 zusammengefasst.

Die Absorptionseigenschaften von **TET** sind in allen untersuchten Umgebungen ähnlich. Alle Spektren weisen deutliche Signale mit einer Schwingungsprogression von etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  auf. Bei den heteroaromatischen Verbindungen **DAT** und **TAT** ist in den UV-Vis-Spektren in Ethanol keine klare Progression der niederenergetischen Banden zu erkennen (Abb. 30). Aus den Festkörperspektren lässt sich eine Aufspaltung von etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  ähnlich wie im Falle von **TET** ableiten. Die höherenergetischen Banden in den Spektren der Lösungen von **DAT** und **TAT** in Ethanol zeigen vibronische Progressionen in Form von Schultern. Allerdings liegen diese Bandensysteme außerhalb des spektroskopisch zugänglichen Bereichs der Matrix-Konfiguration.

Die elektronischen Übergänge aller Acene weisen vom umgebenden Medium abhängige Verschiebungen auf. Die Festkörper-Spektren in BaSO<sub>4</sub> zeigen

## Ergebnisse und Diskussion

systematisch die größten bathochromen Verschiebungen von den Matrix-Spektren. Im Unterschied zu den Festkörper- oder Lösungs-Messungen zeigen die Absorbanzspektren der Acene in festem Neon klare Feinstrukturen, die in den nachfolgenden Abschnitten näher diskutiert werden.

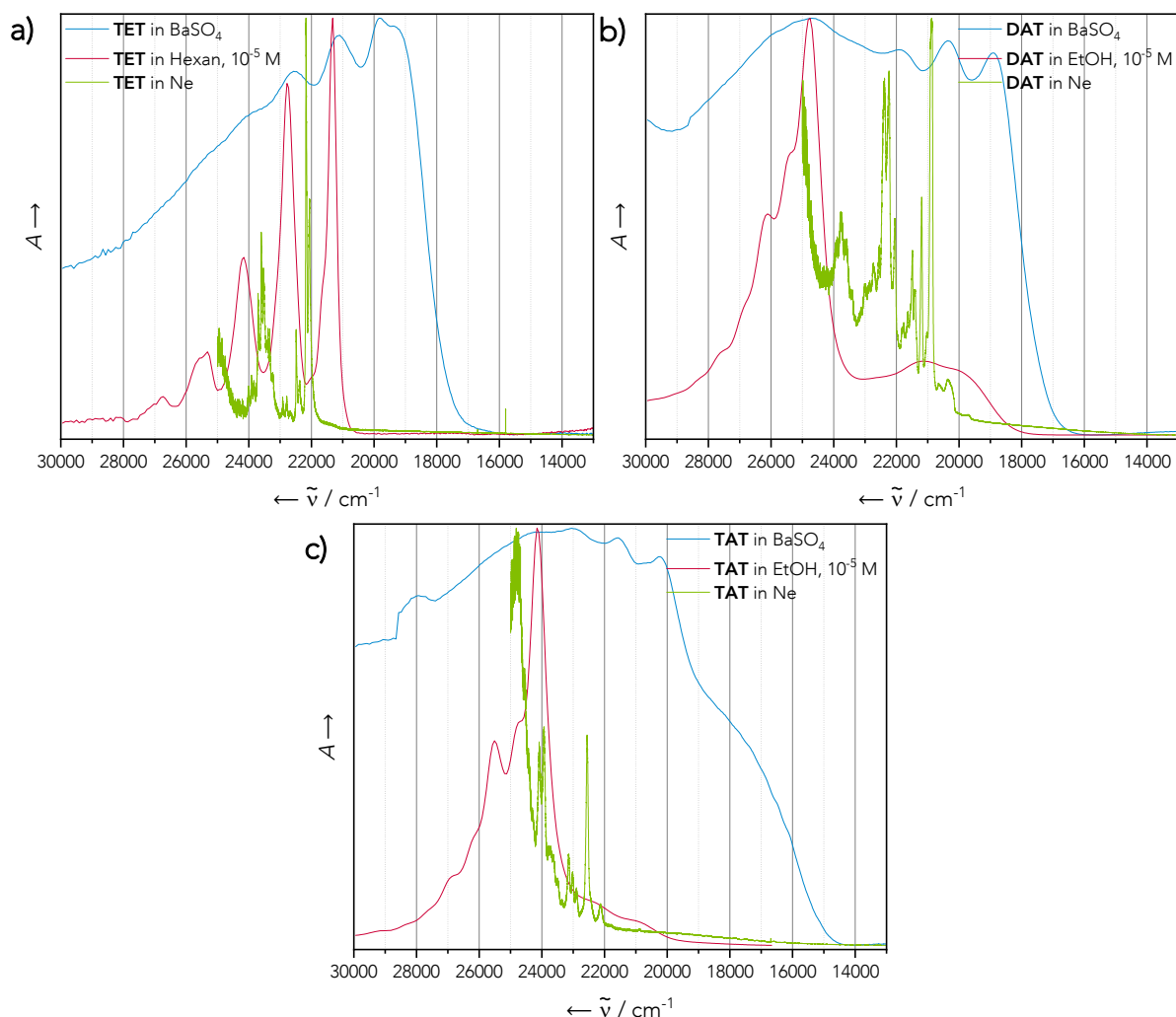


Abb. 30: Vergleichende elektronische Anregungsspektren von a) **TET**, b) **DAT** und c) **TAT**, die mit verschiedenen Methoden erhalten wurden. Die Spektren wurden im gezeigten Bereich normiert. Blau: Festkörper-Reflexionsspektrum einer 1:5-Mischung in BaSO<sub>4</sub>; die Absorbanz wurde durch  $-\lg(\tau)$  berechnet. Rot: Transmission einer Lösung mit einer Konzentration von  $10^{-5}$  mol/l im angegebenen Lösungsmittel. Grün: sichtbares Spektrum des Acens isoliert in festem Neon bei 4 K.

Die relativen Energien der  $^1L_a$ -Übergänge von **TET**, **DAT** und **TAT** in Lösung wurden bereits in der Literatur diskutiert.<sup>[130]</sup> Das unsubstituierte **TET** zeigt mit  $22173\text{ cm}^{-1}$  (2,75 eV) in festem Neon eine ähnliche Energie für den ersten elektronischen Übergang wie das im Kerngerüst vierfach N-substituierte **TAT** mit  $21800\text{ cm}^{-1}$  (2,70 eV). Beide Spezies gehören der Punktgruppe  $D_{2h}$  an. Das  $C_{2v}$ -symmetrische **DAT** weist mit  $22173\text{ cm}^{-1}$  (2,51 eV) eine signifikant niedrigere Anregungsenergie auf. Diese Beobachtung unterstreicht den Einfluss der Symmetrie auf die optischen

Eigenschaften dieser Spezies: Die höhersymmetrischen **TET** und **TAT** haben möglicherweise elektronische Terme, deren Besetzung aus dem Grundzustand Laporte-verboden ist. Eine Symmetrierniedrigung kann hingegen zur Mischung elektronischer Terme und damit zur Aufweichung des Verbots führen, was eine Erklärung für die bathochrome Verschiebung der ersten Anregung von **DAT** sein könnte.

Diese vergleichenden Messungen der signifikanten Signalverschiebungen mit stärker werdenden Umgebungseffekten zeigen beispielhaft die Fähigkeit der Matrixisoliations-Technik, Gasphasensysteme mit erheblich verringertem Aufwand zu simulieren. Die dadurch bedingte Schärfe der Signale bringt einen wesentlichen Informations-Gewinn über die schwingungsaufgelöste elektronische Struktur mit sich, der mit Standard-Methoden nicht realisierbar ist. In den nächsten Abschnitten werden die elektronischen Spektren dieser drei Spezies eingehend diskutiert.

### 4.4.2. Tetracen

Das intensivste Signal im elektronischen Anregungsspektrum des matrixisolierten Tetracens (**TET**) liegt bei  $22173\text{ cm}^{-1}$  und kann gemäß Platt-Nomenklatur dem typischen  $^1L_a$ -Übergang von Acenen zugeordnet werden.<sup>[112]</sup> Eine vibronische Progression mit einem Abstand von  $315\text{ cm}^{-1}$  und  $297\text{ cm}^{-1}$  ist deutlich erkennbar. Die genauen Werte der Signale können Tabelle 9 entnommen werden. Das berechnete schwingungsaufgelöste Elektronenspektrum reproduziert gut die Hauptsignale der Schwingungsprogression des ersten angeregten Singulett-Zustands (Abb. 31). Zusätzlich werden weitere, zu den vibronischen Übergängen rotverschobene Banden beobachtet, die nicht im simulierten Spektrum des ersten angeregten Zustands des Monomers widergespiegelt sind. Diese Signale lassen sich als Aufspaltung des elektronischen Spektrums um  $115\text{ cm}^{-1}$  ( $14,3\text{ meV}$ ) verstehen, die auf eine exzitonische Kopplung durch Bildung von schwach gebundenen London-Aggregaten hinweist. Eine Superposition von zwei berechneten Monomerspektren, von denen eines um  $100\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien verschoben und auf die Hälfte der Intensität skaliert ist, führt zu einer nahezu exakten Reproduktion des experimentell beobachteten Spektrums (Abb. 31b). Somit kann das experimentell erhaltene Absorptionsspektrum vollständig durch den ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  beschrieben werden, was als  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang charakterisiert werden kann, wie an den elektronischen Ablösungs- und Anlagerungsdichten des Übergangs  $S_1 \leftarrow S_0$  zu erkennen ist (Abb. 32).

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9: Experimentelle Energien elektronischer Übergänge von **TET** in festen Neon-Matrizen bei 4 K.

Bandensystem	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$	$E / \text{eV}$
I	22173	451	2,75
	22488	445	2,79
	22785	439	2,82
I' (Dimer)	22058	453	2,73
	22373	447	2,77
	22670	441	2,81
II	22918	436	2,84

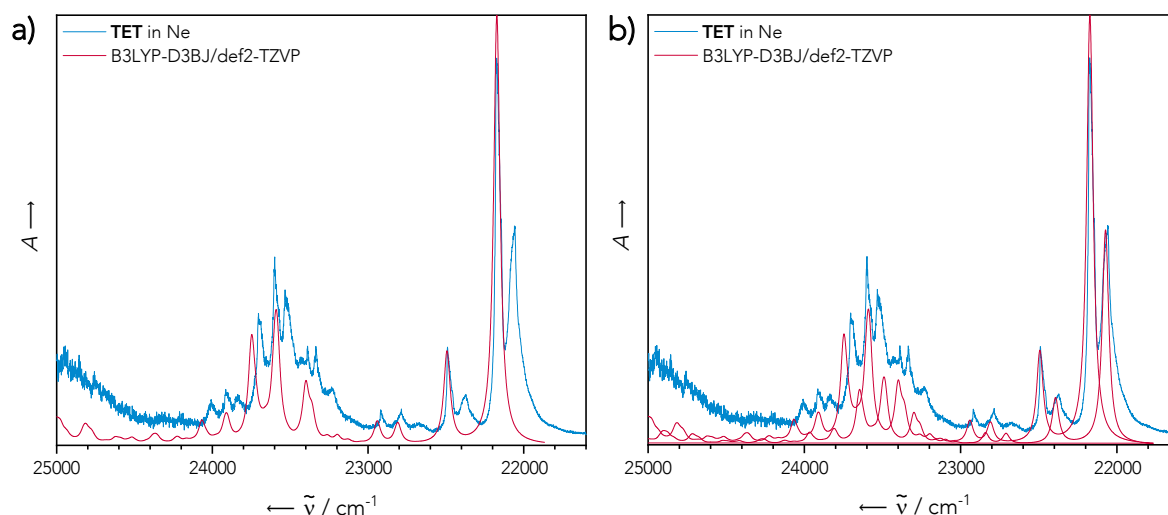


Abb. 31: Vergleich zwischen experimentellen (blau, Matrix aus festem Neon bei 4 K nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampftrate von 0,38 Hz/s und einem Neon-Fluss von 2,0 ml/min) und berechneten (B3LYP-D3BJ/def2-TZVP) elektronischen Anregungsspektren von **TET**. a) Das simulierte Spektrum wurde durch Blauverschiebung um  $1763 \text{ cm}^{-1}$  an das Experiment angepasst. b) Eine Superposition zweier berechneter Monomer-Spektren, von denen eines um  $100 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben und auf die Hälfte der Intensität skaliert wurde, führt zu einer guten Abbildung der experimentellen Daten. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

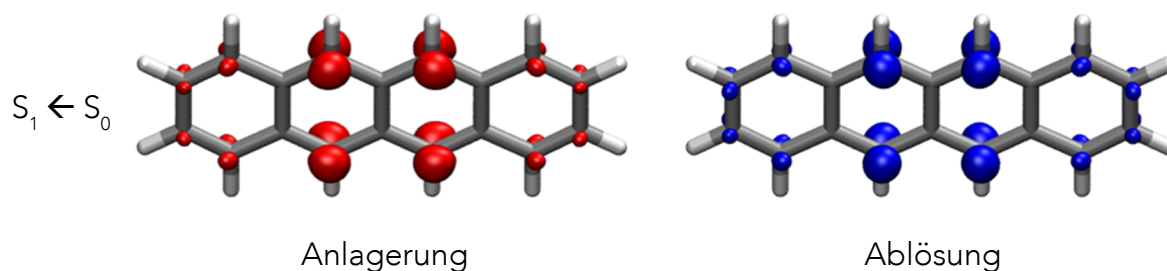


Abb. 32: Berechnete Ablösungs- und Anlagerungsdichten (B3LYP/def2-TZVP) der Elektronen beim Übergang in den ersten angeregten Zustand  $S_1$  von **TET**. Die gezeigten Oberflächen entsprechen einem Iso-Wert von  $0,005 \text{ e/bohr}^3$ . Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Um diese Beobachtung weiter zu beleuchten, wurden Matrizen mit variiertem Flussrate des Edelgases erzeugt. Dies ist neben der angelegten Spannung einer der

## Ergebnisse und Diskussion

Parameter, die sich direkt auf die Endkonzentration der Matrix und folglich auf das Verhältnis von Aggregaten zu freien Monomeren auswirken. Die aus diesen Experimenten erhaltenen Spektren sind in Abb. 33a dargestellt. Zu beobachten ist eine deutliche Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der aufgespaltenen Signale von der Substanzkonzentration. Darüber hinaus ist das Tempern von Matrizen eine wirksame Methode zur Förderung der Bildung von Dimeren oder kleineren Oligomeren, die energetisch begünstigt sind verglichen mit der statistischen, weniger geordneten Struktur nach Erzeugung der Matrix. Abb. 33b zeigt die Änderung der Absorption, die durch 10-minütiges Tempern der Matrix bei 10 K hervorgerufen wird.

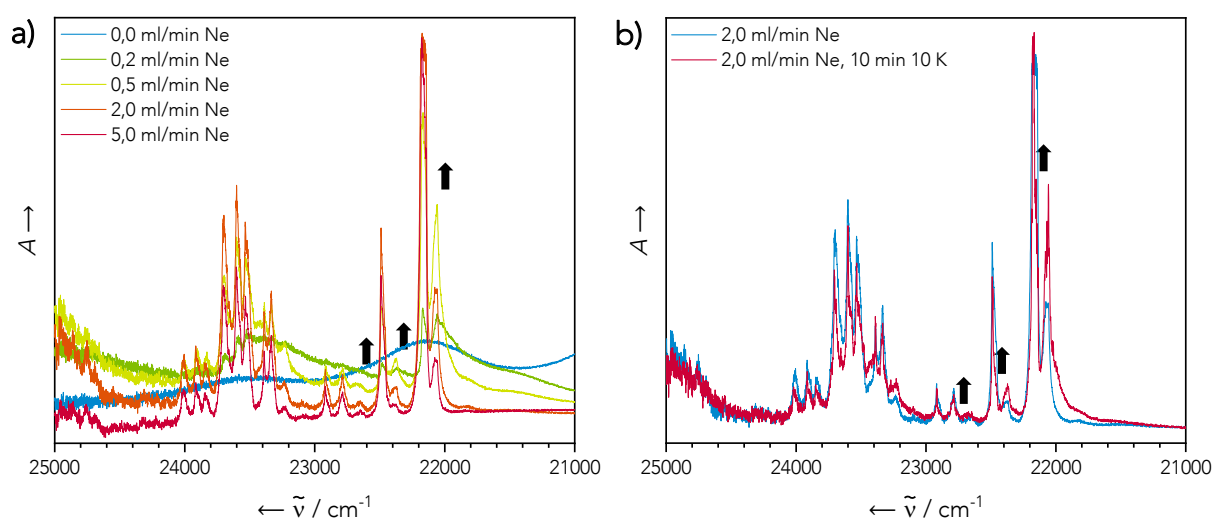


Abb. 33: Elektronische Anregungsspektren von **TET** in festem Neon bei 4 K nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampfrate von 0,38 Hz/s. a) Die Konzentration wurde indirekt durch Variation des Ne-Flusses zwischen 0,0 und 5,0 ml/min eingestellt, wobei ein höherer Fluss eine stärkere Verdünnung des Analyten bewirkt; Das blaue Spektrum stellt den unverdünnten Festkörper dar. Mit steigender Konzentration in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet. b) Elektronische Anregungsspektren direkt nach Erzeugung der Matrix (blau) sowie nach 10-minütigem Erwärmen der Matrix auf 10 K (rot, gemessen bei 4 K). Nach Tempern in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

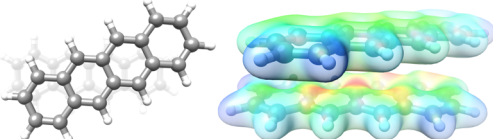
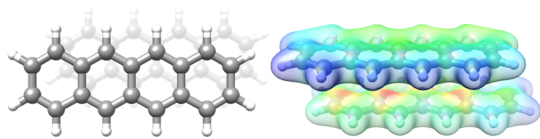
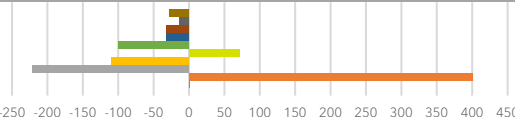
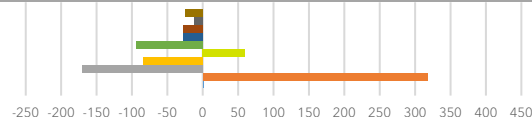
Sowohl bei Erhöhung der Konzentration von **TET** (Erniedrigung des Neon-Flusses) als auch nach 10-minütigem Erwärmen der Matrix auf 10 K wurden Erhöhungen der relativen Intensitäten einiger Banden erhalten, die rotverschoben gegenüber den intensiveren Monomer-Banden auftreten. In Anbetracht dieser identischen Tendenzen können die niederenergetischen Absorbanzsignale in festem Ne sicher einem Dimer von **TET** zugeordnet werden. Matrix-Studien von Bettinger *et al.* an der *in situ* Bildung längerer Acene durch Photolyse von  $\alpha$ -Diketon-Präkursoren zeigten nur eine zusätzliche niederenergetische Absorptionsbande, was auf geometrische Restriktionen durch das Matrixmaterial (Argon) zurückgeführt wurde.<sup>[109]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit hingegen wurde eine Aufspaltung des gesamten elektronischen Spektrums von **TET** gefunden. Die experimentellen Unterschiede beim hier

angewendeten Ansatz liegen im niedrigeren Konzentrationsbereich des Analyten und darin, dass das planare Acen direkt die abgeschiedene Spezies ist, während eine nicht planare Vorstufe empfindlicher auf geometrische Restriktionen durch das umgebende Matrixmaterial reagieren könnte. Es wird daher angenommen, dass die Bildung von dimeren Spezies aus planaren Acenen begünstigt ist, da der zusätzliche Schritt der Planarisierung bei Decarbonylierung der  $\alpha$ -Diketone mit einer Überwindung einer Diffusions-Barriere einhergeht. Aufgrund der rotverschobenen Absorptionsbanden, die beim Tempern oder bei Erhöhung der Konzentration an Intensität gewinnen, kann die Dimerbildung als J-Aggregation charakterisiert werden.<sup>[146-148]</sup> Dieser Aggregations-Typ wird durch das Auftreten scharfer, bathochrom verschobener Signale bei Lösungsmittel- Dotierungsstoff- oder Konzentrations-induzierter supramolekularer Selbst-Organisation charakterisiert.<sup>[149]</sup> Ausführliche Untersuchungen an parallel-gestapelten aromatischen Farbstoffen sowie an konformativ eingeschränkten, kovalent verketteten Oligomeren und ihren optischen Eigenschaften<sup>[150]</sup> sowie der konzentrationsabhängigen Dimerbildung in Lösung<sup>[151]</sup> wurden von Würthner *et al.* und anderen Gruppen durchgeführt. Im Vergleich zu einem der ersten Beispiele für dimere Perylenbisimid(PBI)-Farbstoffe, bei dem nach der Dimerisierung eine bathochrome Verschiebung von  $284\text{ cm}^{-1}$  festgestellt wurde,<sup>[152]</sup> ist die Aufspaltung der Absorptionsbande von **TET** ( $115\text{ cm}^{-1}$ ), die durch die Koexistenz von monomeren und dimeren Spezies in der Matrix entsteht, deutlich geringer, aber dennoch gut in den Spektren aufgelöst. Die Möglichkeit, hochauflösende Spektren aufzunehmen, unterstreicht den Vorteil der Matrixisolations-Technik gegenüber klassischen Verfahren.

Es kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass sich in der Matrix höhere Aggregate als dimere Spezies bilden. Allerdings ist zu erwarten, dass Aggregate höherer Ordnung nur begleitet von Monomeren oder Dimeren auftreten können, sodass zusätzliche Banden im Spektrum auftreten sollten, die nicht durch eine einfache Superposition zweier berechneter und gegeneinander verschobener Monomer-Spektren reproduziert werden können. Zudem äußert sich die Konzentrationsabhängigkeit ausschließlich durch Verschiebungen der relativen Intensitäten und nicht durch das Auftreten zusätzlicher Banden bei Erhöhung der Konzentration.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 10: Mögliche Konformationen des **TET**-Dimers mit Wechselwirkungsenergien auf DFT- und CC-Niveau in kJ/mol. Die Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung auf CC-Niveau (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, LED) gibt Aufschluss über die einzelnen energetischen Beiträge zur Wechselwirkung (im Diagramm absteigend): Triple-Korrektur, schwache Paare, Ladungstransfer (2,1), Ladungstransfer (1,2), Dispersion, elektronische Präparation (Korrelation), Austausch, Elektrostatik, elektronische Präparation (Hartree-Fock), geometrische Präparation. Enantiomere wurden nicht berücksichtigt. Gezeigt sind ebenfalls Dispersions-Wechselwirkungsichten mit einem Iso-Wert von 0,03 e/bohr<sup>3</sup>.

Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$	Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$
A	-61,85	-62,84	B	-58,95	-61,02
					
					

Quantenchemische Rechnungen auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau, die Aufschluss über die thermodynamische Verteilung möglicher Dimerstrukturen geben sollten, ergaben zwei thermodynamisch stabile Dimere (Tabelle 10). Bei Konformer A liegen die Ebenen der Monomer-Moleküle parallel zueinander und die beiden **TET**-Einheiten sind um 30° gegeneinander verdreht. Diese Struktur ist um 1,90 kJ/mol (DFT) bzw. 1,82 kJ/mol (CC) günstiger als Konformer B, in dem die beiden Monomer-Einheiten in ihrer Längsachse parallel zueinander, jedoch entlang aller drei Raumrichtungen gegeneinander verschoben vorliegen. Die Aufschlüsselung der Wechselwirkungsenergie zeigt nur einen geringen Einfluss der Struktur auf den Anteil der Dispersion an den summierten betragsmäßigen Beiträgen (9,85 % bei Konformer A und 11,47 % bei Konformer B), was auf den vergleichbaren gestapelten strukturellen Charakter zurückzuführen ist. Trotz der signifikant unterschiedlichen absoluten Werte für die elektrostatische Wechselwirkung ist auch deren Anteil in beiden Strukturen nahezu gleich (21,91 % in Konformer A und 20,77 % in Konformer B). Dies kann als eine Kompensation durch bei Dimerisierung aufzuwendende und daher positive elektronische Präparations-Energie verstanden werden, die ebenfalls eine erhebliche absolute Differenz bei vergleichbarem Anteil (39,74 % in Konformer A und 38,83 % in Konformer B) aufweist.

### 4.4.3. 5,12-Diazatetracen

Im Folgenden sollte untersucht werden, welchen Einfluss auf das Aggregationsverhalten die isosterische formale Einführung von Stickstoff-Heterokernen in das aromatische Grundgerüst hat.

Das elektronische Anregungsspektrum von 5,12-Diazatetracen (**DAT**), das in einer Matrix aus festem Neon eingeschlossen ist, zeigt seine intensivste Absorption bei  $20880\text{ cm}^{-1}$ , was einer bathochromen Verschiebung von  $1293\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem unsubstituierten **TET** entspricht. Diese Bande weist eine Schwingungsprogression mit Abständen von  $312$ ,  $293$  und  $278\text{ cm}^{-1}$  auf (siehe Tabelle 11, Abb. 34). Ab  $21393\text{ cm}^{-1}$  ( $21428\text{ cm}^{-1}$ ) ist ein zweites Bandensystem mit Abständen von  $240$  ( $205$ ) und  $185\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

Tabelle 11: Experimentelle Energien elektronischer Übergänge von **DAT** in festen Neon-Matrizen bei 4 K.

Bandensystem	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$	$E / \text{eV}$
zusätzliche Banden	20245	494	2,51
	20369	491	2,53
	20654	484	2,56
I p ( $^1L_a$ )	20880	479	2,59
	21192	472	2,63
	21485	465	2,66
	21763	459	2,70
II	21393 / 21428	467	2,65 / 2,66
	21633	462	2,68
	21818	458	2,71

Das berechnete Monomerspektrum wird von der Anregung in den hellen  $S_1$ -Zustand mit  $\pi$ - $\pi^*$ -Charakter (Abb. 35) dominiert. Eine Auflistung der berechneten und zum beobachteten Schwingungsverlauf beitragenden Normalmoden innerhalb des ersten angeregten Zustands  $S_1$  ist in Abb. 57 gezeigt. Im Gegensatz zu **TET** wird für **DAT** keine offensichtliche Aufspaltung der Signale beobachtet. Somit wird unter den gewählten Bedingungen des Matrixexperiments keine Aggregation in Form von J- oder H-Aggregaten beobachtet. Es gibt jedoch einige breitere Signale, die in Bezug auf den intensivsten Übergang bei  $20880\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben sind (bei  $20245$ ,  $20396$  und  $20654\text{ cm}^{-1}$ , in Abb. 34 durch \* hervorgehoben). Da quantenchemische Rechnungen für den dunklen  $n$ - $\pi^*$ -Übergang ( $S_2$ ) eine um  $2225\text{ cm}^{-1}$  ( $0,28\text{ eV}$ ) höhere Energie liefern als für den  $S_1$ -Zustand, kann angenommen werden, dass der Ursprung dieser breiten Signale nicht in jenem dunklen Zustand liegt. Zudem sind



## Ergebnisse und Diskussion

im weiteren Verlauf des Spektrums keine zusätzlichen Banden erkennbar, die nicht durch eine Simulation ausschließlich auf dem  $S_1$  wiedergegeben werden können.

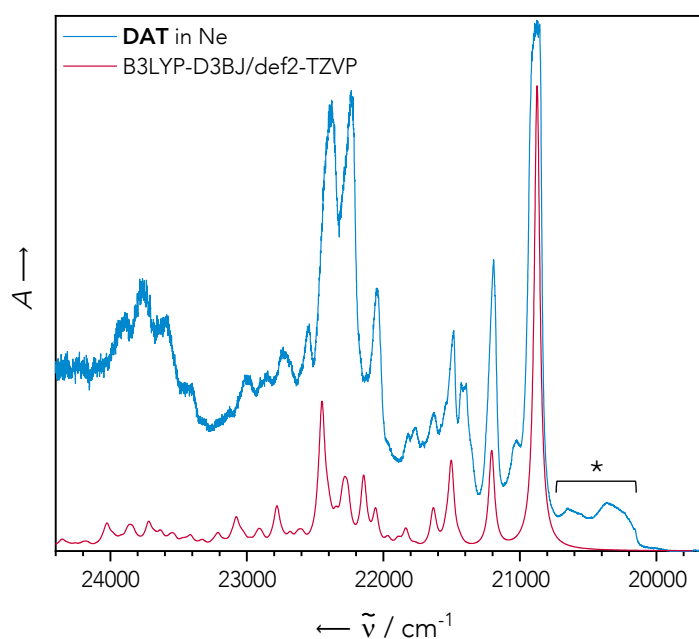


Abb. 34: Vergleich zwischen experimentellen (blau, Matrix aus festem Neon bei 4 K nach Auftragung für 15 min mit einer Aufdampftrate von 0,15 Hz/s und einem Neon-Fluss von 3,0 ml/min) und berechneten (B3LYP-D3BJ/def2-TZVP) elektronischen Anregungsspektren von **DAT**. Zusätzliche, relativ zum 0-0-Übergang rotverschobene Banden sind mit \* markiert. Das simulierte Spektrum wurde durch Blauverschiebung um  $1740\text{ cm}^{-1}$  an das Experiment angepasst. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

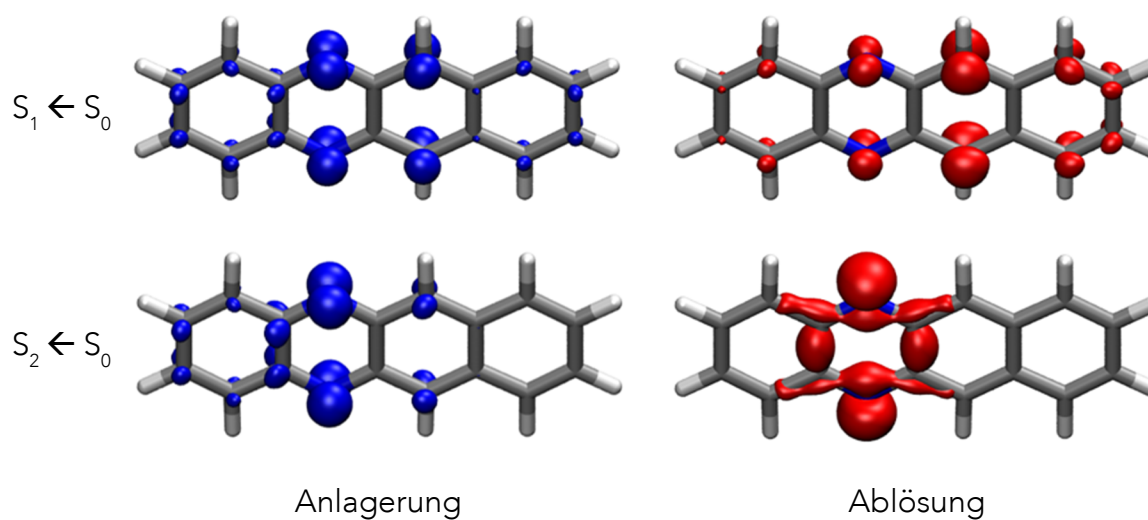


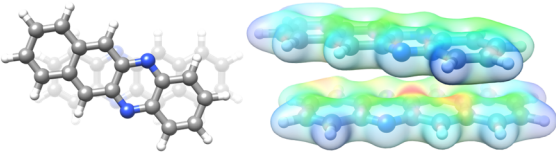
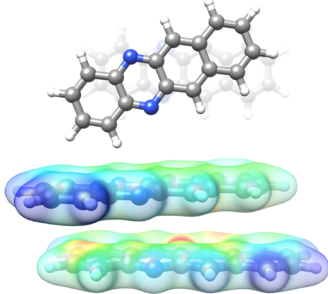
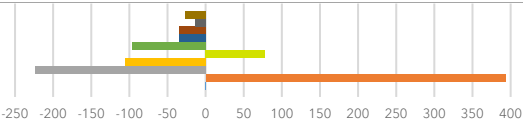
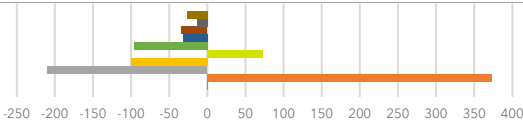
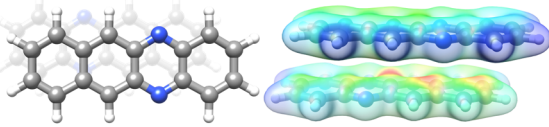
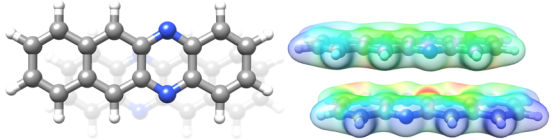
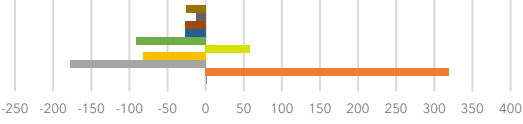
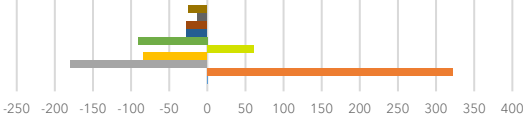
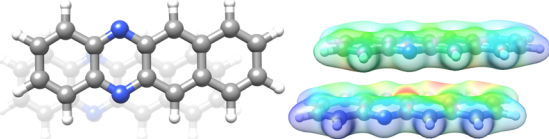
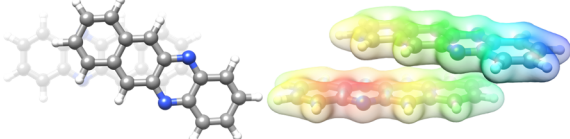
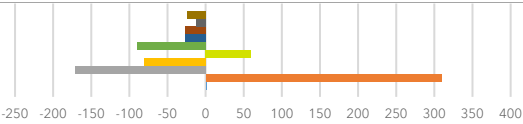
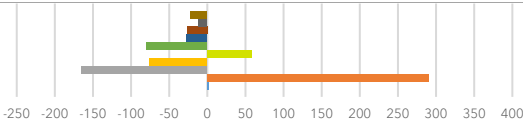
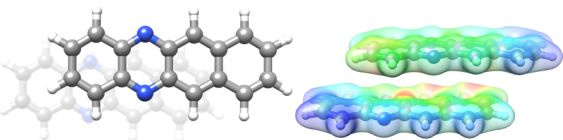
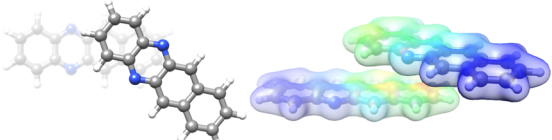
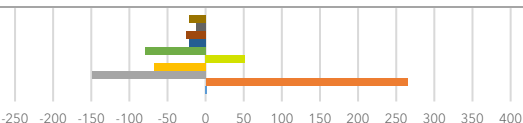
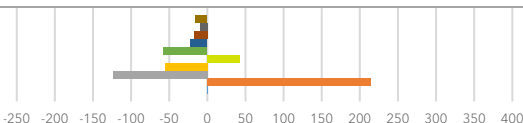
Abb. 35: Berechnete Ablösungs- und Anlagerungsdichten (B3LYP/def2-TZVP) der Elektronen beim Übergang in die ersten angeregten Zustände  $S_1$  und  $S_2$  von **DAT**. Die gezeigten Oberflächen entsprechen einem Iso-Wert von  $0,005\text{ e/bohr}^3$ . Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Mittels hochentwickelter *ab initio*-Methoden (ADC(2)/def2-SVPD) wurde die energetische Reihenfolge der elektronischen Zustände bestätigt (Tabelle 30). Der erste angeregte Singulett-Zustand ist der  $^1L_a$ -Zustand, gefolgt vom  $n-\pi^*$ -Übergang in den  $S_2$ -Zustand (Abb. 35). Allerdings liegen dieser Simulation wie den meisten quantenchemischen Rechnungen Näherungen zugrunde und auch experimentelle Effekte können eine Änderung der Reihenfolge der angeregten Zustände zur Folge haben. Der Fall eines dunklen Zustands, der energetisch unterhalb des hellen Zustands liegt, wird in den nächsten Abschnitten im Zusammenhang mit **TAT** eingehend untersucht.

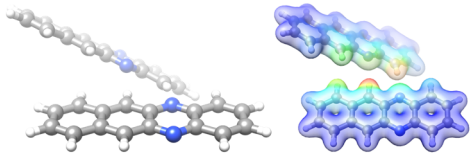
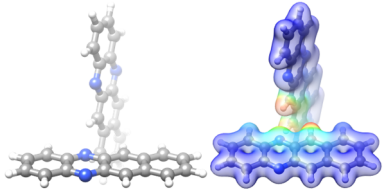
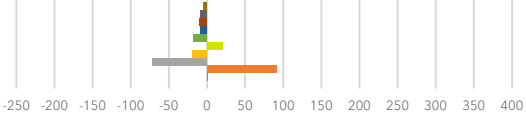
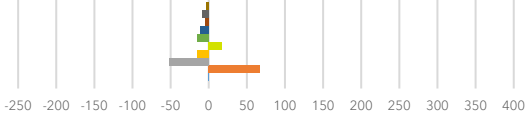
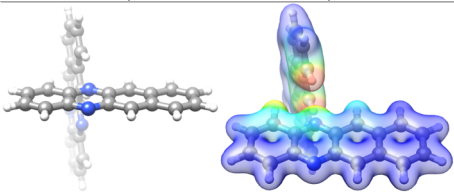
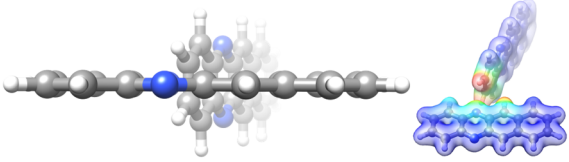
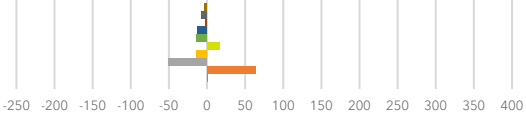
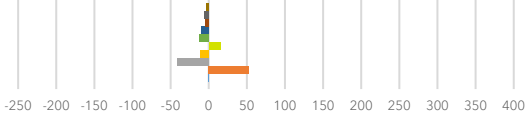
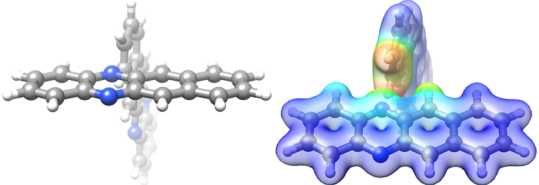
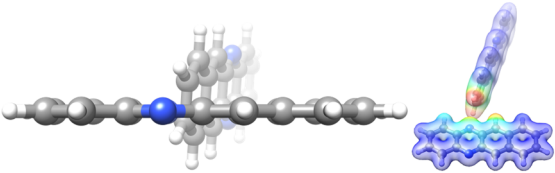
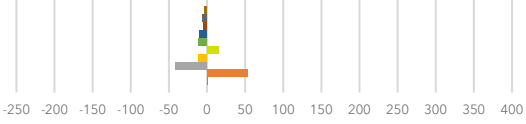
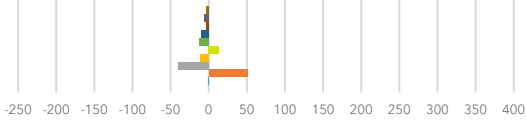
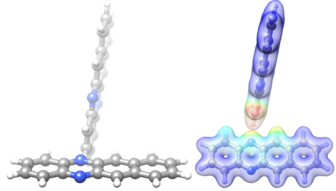
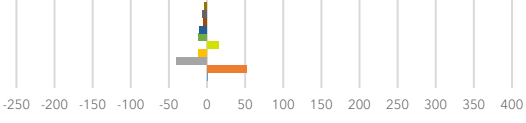
Quantenchemische Rechnungen zu möglichen Konformationen von **DAT**-Dimeren lieferten eine Vielzahl möglicher Strukturen, die zusammen mit einer Visualisierung der Dispersionsdichten in Tabelle 12 gezeigt sind. Hierunter sind die sieben gestapelten Strukturen A - G mit ähnlichen Dimerisierungsenergien zwischen  $-65$  und  $-59$  kJ/mol (CC-Rechnungen), welche zugleich die energetisch günstigsten Konformere darstellen. Diese hohe Anzahl an Strukturen mit ähnlicher Energie und die daraus folgende Bildung breiter Banden könnte ein Grund für die ausbleibende Beobachtung von Aggregation sein. Konformer H ist wie auch die Strukturen A, B und F gestapelt mit relativ zueinander verdrehten monomeren Einheiten, die allerdings mit einem Torsionswinkel von  $41^\circ$  stärker zueinander verdreht sind als bei den Strukturen mit größerer Überlappung (A:  $22^\circ$ , B:  $22^\circ$ , F:  $27^\circ$ ). Grundsätzlich geht eine Verringerung der Überlappung der parallelen Dimer-Konformere mit einer geringfügig ausgeprägteren Verbiegung der Monomere aus der Planarität heraus einher, was sich in einer leicht erhöhten geometrischen Präparationsenergie widerspiegelt (siehe Tabelle 27). Dieser Energie steht allerdings ein höherer Anteil attraktiver Wechselwirkungen entgegen, welche die Strukturen in einer stärker gegeneinander verdrehten Konformation stabilisieren. Die  $C_{2v}$ -Symmetrie bedingt zudem die Möglichkeit des Auftretens von sieben weiteren dimeren Konformationen (I - O) mit signifikant niedrigeren Wechselwirkungsenergien. Diese Strukturen sind dadurch charakterisiert, dass sie maßgeblich durch H-Brücken stabilisiert werden. Deren günstigstes Konformer I ist dabei doppelt H-verbrückt.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 12: Mögliche Konformationen des **DAT**-Dimers mit Wechselwirkungsenergien auf DFT- und CC-Niveau in kJ/mol. Die Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung auf CC-Niveau (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, LED) gibt Aufschluss über die einzelnen energetischen Beiträge zur Wechselwirkung (im Diagramm absteigend): Triple-Korrektur, schwache Paare, Ladungstransfer (2,1), Ladungstransfer (1,2), Dispersion, elektronische Präparation (Korrelation), Austausch, Elektrostatik, elektronische Präparation (Hartree-Fock), geometrische Präparation. Enantiomere wurden nicht berücksichtigt. Gezeigt sind ebenfalls Dispersions-Wechselwirkungsichten mit einem Iso-Wert von 0,03 e/bohr<sup>3</sup>.

Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$	Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$
A	-63,27	-65,19	B	-61,74	-64,10
					
					
C	-61,47	-64,61	D	-60,48	-63,42
					
					
E	-59,74	-62,81	F	-56,00	-58,74
					
					
G	-55,49	-59,09	H	-42,21	-44,03
					
					

## Ergebnisse und Diskussion

Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$	Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$
I	-23,51	-28,81	J	-19,66	-25,13
					
					
K	-18,87	-23,62	L	-17,67	-20,24
					
					
M	-17,22	-20,29	N	-17,13	-19,72
					
					
O	-16,96	-19,84			
					
					

Obwohl die H-verbrückten Strukturen signifikant niedrigere Dimerisierungsenergien aufweisen als die gestapelten Konformere, muss stets in Betracht gezogen werden, dass die isolierten Spezies bei diffusionskontrollierten Prozessen wie dem Tempern der Matrizen möglicherweise nicht in ihrem globalen Minimum stabilisiert werden, sondern eine Koexistenz lokaler Minima die Detektierbarkeit signifikant einschränkt.

#### 4.4.4. 5,6,11,12-Tetraazatetracen

Als letzten Vertreter innerhalb der Reihe der Tetracene wurde das ebenso wie **TET**  $D_{2h}$ -symmetrische 5,6,11,12-Tetraazatetracen **TAT** untersucht.

Abb. 36 zeigt das visuelle Absorptionsspektrum von **TAT**, das in einer Matrix aus festem Ne eingebettet ist. Die wesentlichen vibronischen Übergänge sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Der intensivste Übergang tritt bei  $22556 \text{ cm}^{-1}$  auf, was einer hypsochromen Verschiebung von  $383 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum unsubstituierten **TET** entspricht. Das Spektrum weist einige energieärmere Übergänge auf, die im Vergleich zu den analogen Signalen von **DAT** intensiver sind. Im Bereich von  $22850 \text{ cm}^{-1}$  bis  $23200 \text{ cm}^{-1}$  ist eine Schwingungsprogression mit zunehmender Intensität zu beobachten, die jedoch abrupt abbricht. Wie im Fall von **DAT** stimmt auch das berechnete Spektrum des Monomers von **TAT** nicht vollständig mit dem experimentell erhaltenen Spektrum überein. Insbesondere die bereits erwähnte Schwingungsprogression ab  $22850 \text{ cm}^{-1}$  wird durch die Simulation nicht vollständig wiedergegeben.

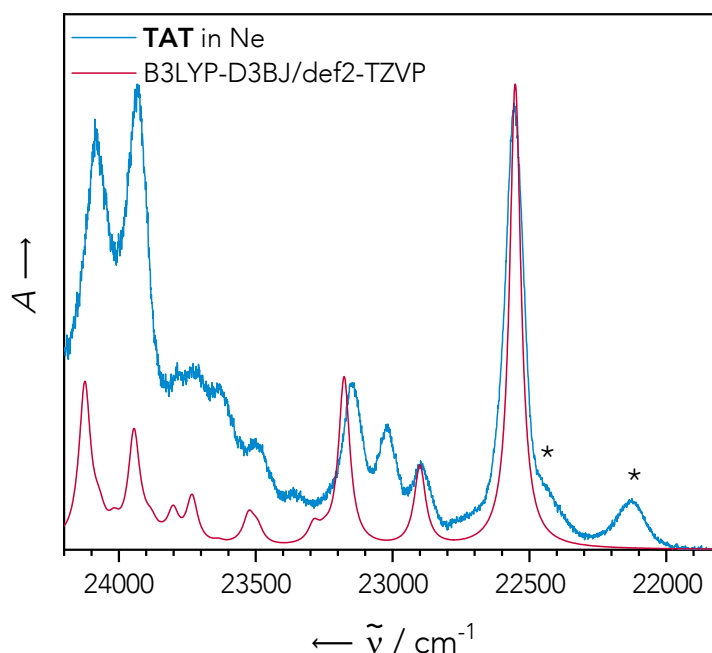


Abb. 36: Vergleich zwischen experimentellen (blau, Matrix aus festem Neon bei 4 K nach Auftragung für 15 min mit einer Aufdampftrate von  $0,68 \text{ Hz/s}$  und einem Neon-Fluss von  $3,0 \text{ ml/min}$ ) und berechneten (B3LYP-D3BJ/def2-TZVP) elektronischen Anregungsspektren von **TAT**. Zusätzliche, relativ zum 0-0-Übergang rotverschobene Banden sind mit \* markiert. Das simulierte Spektrum wurde durch Blauverschiebung um  $1975 \text{ cm}^{-1}$  an das Experiment angepasst. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 13: Experimentelle Energien elektronischer Übergänge von **TAT** in festen Neon-Matrizen bei 4 K.

Bandensystem	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$	$E / \text{eV}$
zusätzliche Banden	21800	495	2,70
	22125	452	2,74
	22440	446	2,78
I p ( $^1L_a$ )	22556	443	2,80
II	22897	437	2,84
	23018	434	2,85
	23147	432	2,87
III	23933	418	2,97
	24087	415	2,99

Das Spektrum wird von der Anregung in den zweiten angeregten elektronischen Zustand  $S_2$  ( $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang, siehe Abb.37 für die Ablösungs- und Anlagerungsdichten für diese Anregung) sowie von dessen Schwingungsprogression dominiert. Eine Übersicht über die Banden mit den größten Intensitäten im experimentellen Spektrum vermittelt Tabelle 13. Laut DFT-Rechnungen ist der  $S_1$ -Zustand ( $n$ - $\pi^*$ , siehe Abb.37) um  $5373 \text{ cm}^{-1}$  (0,67 eV) energieärmer. Rechnungen auf höherem Niveau (ADC(2)/def2-SVPD) bestätigen die umgekehrte Reihenfolge der niedrigsten angeregten Singulett-Zustände im Vergleich zu **DAT** (Tabelle 31). Der niedrigste angeregte Singulett-Zustand entspricht einem dunklen  $n$ - $\pi^*$ -Übergang, gefolgt vom hellen  $^1L_a$ -Zustand, der das experimentell beobachtete elektronische Absorptionsspektrum erzeugt.

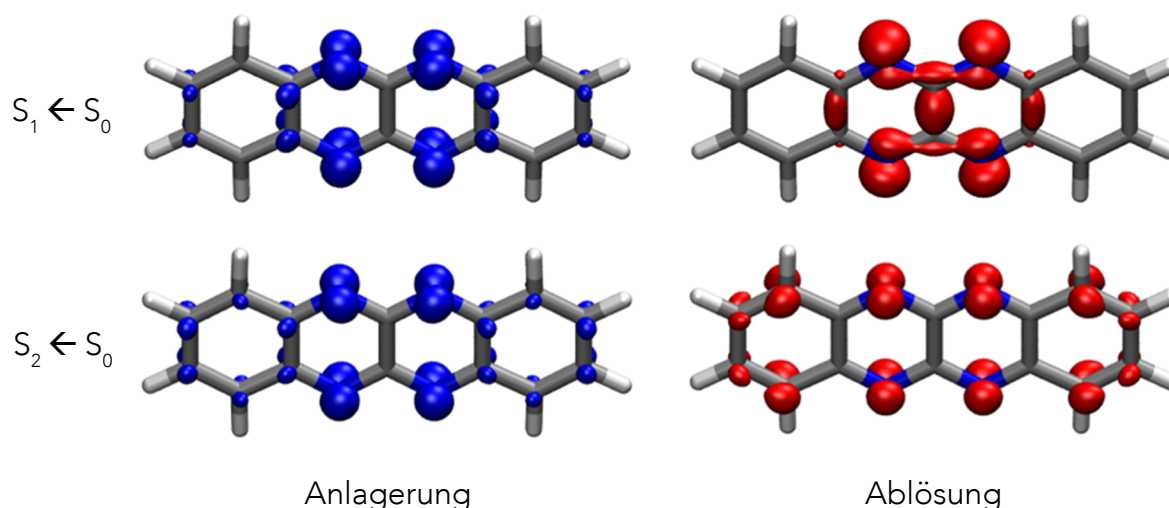


Abb. 37: Berechnete Ablösungs- und Anlagerungsdichten (B3LYP/def2-TZVP) der Elektronen beim Übergang in die ersten angeregten Zustände  $S_1$  und  $S_2$  von **TAT**. Die gezeigten Oberflächen entsprechen einem Iso-Wert von  $0,005 \text{ e}/\text{bohr}^3$ . Rechnungen von Marvin Hoffmann.

## Ergebnisse und Diskussion

Im Unterschied zur Franck-Condon-Näherung berücksichtigt der Herzberg-Teller-Ansatz die Abhängigkeit des Übergangsdipolmoments elektronischer Übergänge von den Kern-Koordinaten, die mit der entsprechenden Schwingung verknüpft sind.<sup>[153,154]</sup> Dadurch kann das Auftreten symmetrieverbotener Übergänge erklärt werden. Um nun die Möglichkeit einer vibronischen Herzberg-Teller-Kopplung und daraus folgender Intensitätsausleihe<sup>[155,156]</sup> zu untersuchen, wurde das Herzberg-Teller-approximierte schwingungsaufgelöste elektronische Spektrum für den dunklen  $S_1$ -Zustand mit  $n\text{-}\pi^*$ -Charakter berechnet und mit dem Franck-Condon-approximierten Spektrum des hellen  $S_2$ -Zustands verglichen (Abb. 38). Die beiden Spektren weisen eine spektrale Überlappung auf, insbesondere im niederenergetischen Teil des  $S_2$ -Absorptionsspektrums, was eine Intensitätsausleihe ermöglichen könnte. Dass die rotverschobenen Signale nur bei den Stickstoff-substituierten Spezies auftreten, die im Gegensatz zum unsubstituierten **TET** einen (dunklen)  $n\text{-}\pi^*$ -Zustand besitzen, unterstützt die Erklärung durch Intensitätsausleihe von dipolverbotenen Übergängen aufgrund von vibronischer Herzberg-Teller-Kopplung.

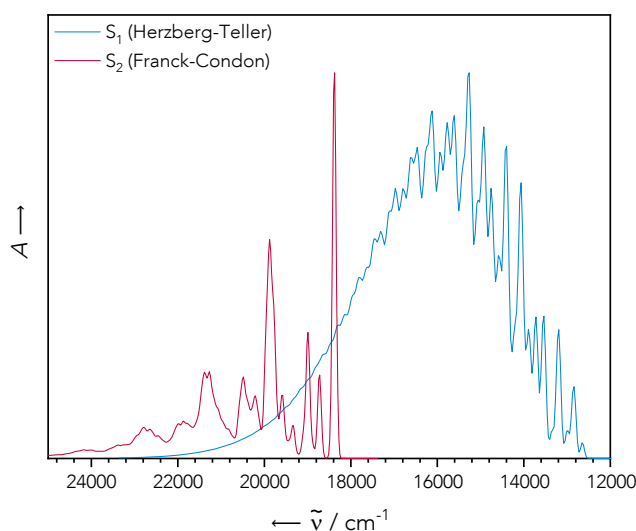


Abb. 38: Vergleich der vibronisch aufgelösten elektronischen Spektren des Übergangs in den  $S_1$ -Zustand mittels Herzberg-Teller-Näherung für Dipol-verbotene Übergänge (blau) sowie des Übergangs in den  $S_2$ -Zustand mittels Franck-Condon-Näherung für Dipol-erlaubte Übergänge (rot) von **TAT**. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Die Frage, weshalb in festen Neon-Matrizen keine offensichtliche Aggregation von **DAT** und **TAT** beobachtet wird, kann nicht abschließend beantwortet werden. Temper-Experimente konnten keine eindeutigen Ergebnisse liefern. Symmetrieeffekte können als alleinige treibende Kraft für die Aggregation in der untersuchten Reihe von Tetracen-Derivaten ausgeschlossen werden, da **TET** und **TAT** beide der gleichen Punktgruppe  $D_{2h}$  angehören. Auch die Einführung eines Dipols in **DAT** scheint nicht zu einem anderen Aggregationsverhalten in der Matrix

zu führen als bei **TAT**. Die Einführung von Stickstoff-Heteroatomen in das Molekülgerüst führt jedoch zu einer verringerten räumlichen Ausdehnung der Elektronendichte sowie zu einer niedrigeren Polarisierbarkeit. Die Kinetik der Dimerisierung sowie die Thermodynamik sind grundsätzlich suszeptibel für solche Variationen, insbesondere bei niedrigen Konzentrationen.

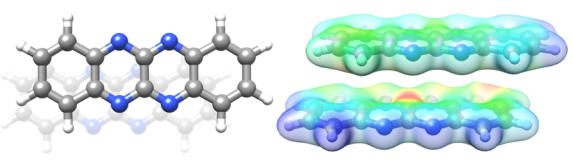
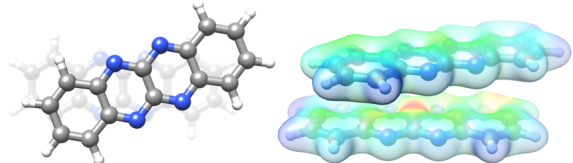
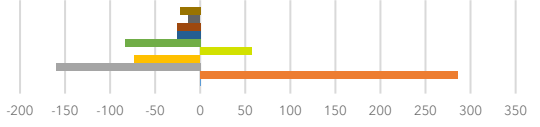
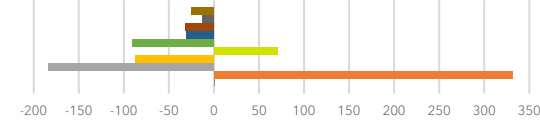
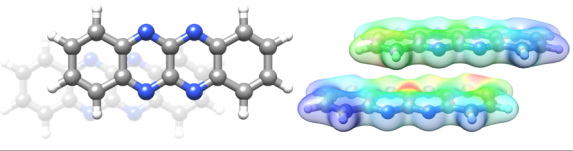
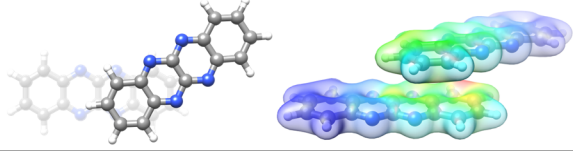
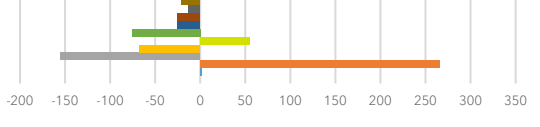
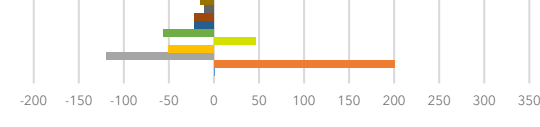
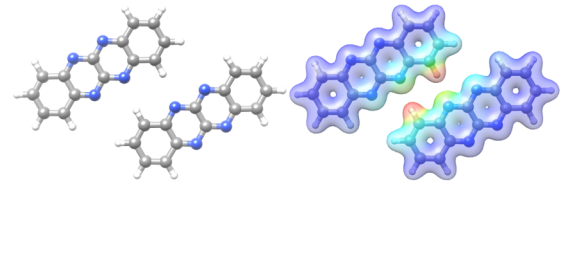
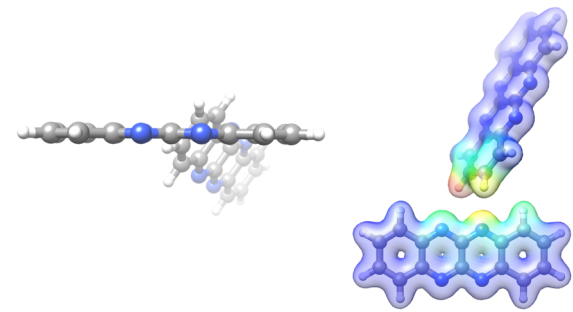
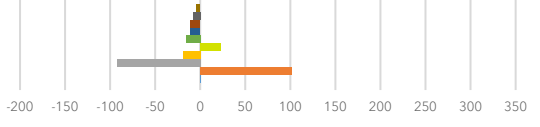
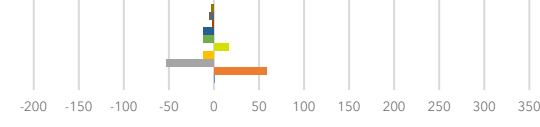
Darüber hinaus ergaben Berechnungen der Strukturen dimerer Spezies der N-Heteroacene in beiden Fällen mehrere Isomere mit ähnlicher Energie, was zu breiten Banden führen könnte, die nicht vom Hintergrund oder anderen Signalen unterschieden werden können. Somit könnten im Gegensatz zu **TET** keine scharfen Dimer-Banden beobachtet werden.

Unter den Strukturen möglicher Dimere (Tabelle 14) finden sich insbesondere drei gestapelte Konformationen A - C, die ähnliche Dimerisierungsenergien von  $-60$  bis  $-59$  kJ/mol (CC-Rechnungen) aufweisen. Auch die intermolekularen Abstände sind mit  $3,27$  Å (A),  $3,26$  Å (B) und  $3,18$  Å (C) ähnlich. Der etwas verringerte Abstand in Struktur C ist auf geringere repulsive Kräfte der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome durch den höheren Versatz entlang der Molekül-Längsachsen im Vergleich zu Konformer A zurückzuführen. Daneben gibt es ein weiteres, gestapeltes Konformer (D), das jedoch einen signifikant verringerten Überlapp der beiden monomeren Fragmente aufweist und mit  $-46$  kJ/mol auch eine wesentlich niedrigere Dimerisierungsenergie aufweist. Trotz des niedrigen Überlapps liegt der Anteil der Dispersion an den summierten betragsmäßigen Beiträgen mit  $10,3$  % auf ähnlichem Niveau wie die anderen gestapelten Strukturen A ( $11,2$  %), B ( $10,5$  %) und C ( $10,8$  %). Dies ist möglicherweise auf eine teilweise Aufhebung der Planarität der monomeren Einheiten zurückzuführen, durch die attraktive Wechselwirkungen maximiert werden. Einen deutlich niedrigeren Beitrag hat die Dispersion bei den Strukturen E ( $5,5$  %) und F ( $7,0$  %), bei denen sie sich in Form von H-Brücken manifestiert.



## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 14: Mögliche Konformationen des **TAT**-Dimers mit Wechselwirkungsenergien auf DFT- und CC-Niveau in kJ/mol. Die Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung auf CC-Niveau (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, LED) gibt Aufschluss über die einzelnen energetischen Beiträge zur Wechselwirkung (im Diagramm absteigend): Triple-Korrektur, schwache Paare, Ladungstransfer (2,1), Ladungstransfer (1,2), Dispersion, elektronische Präparation (Korrelation), Austausch, Elektrostatik, elektronische Präparation (Hartree-Fock), geometrische Präparation. Enantiomere wurden nicht berücksichtigt. Gezeigt sind ebenfalls Dispersions-Wechselwirkungsichten mit einem Iso-Wert von 0,03 e/bohr<sup>3</sup>.

Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$	Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$
A	-55,70	-60,29	B	-55,18	-58,87
					
					
C	-54,53	-59,11	D	-43,29	-45,75
					
					
E	-30,45	-35,96	F	-21,79	-24,36
					
					

### 4.4.5. Zusammenfassung

In dieser Studie wurde eine vergleichende spektroskopische Charakterisierung einer kleinen Reihe von unsubstituierten und am Kern Stickstoff-substituierten Tetracen-Derivaten mit Hilfe der klassischen elektronischen Absorptionsspektroskopie in Lösung und im Festkörper sowie an Matrizen aus festem Neon bei 4 K durchgeführt. Der Vergleich der erhaltenen Matrixisolations-Spektren mit quantenchemischen Rechnungen an monomeren Molekülen unterstreicht die Fähigkeit der Matrixisolations-Technik, die kaum zugängliche Gasphasenanalytik präzise wiederzugeben. **TET** zeigt eine deutliche Aufspaltung des elektronischen Absorptionsspektrums in der Matrix, die der Bildung dimerer Spezies (J-Aggregate) bei der Abscheidung zugeordnet wird. Diese Zuordnung wird durch konzentrationsabhängige Untersuchungen und Temper-Experimente gestützt, die einen erhöhten relativen Anteil an aggregierten Spezies in Matrizen mit höherer **TET**-Konzentration oder nach dem Erwärmen zeigten. Die Möglichkeit, eine solche Aufspaltung mit hoher Auflösung experimentell zu messen, erlaubt eine genaue Analyse der Stärke und Thermodynamik von Dimer-Wechselwirkungen (z.B. Exzitonenkopplung) im Zusammenspiel mit quantenchemischen Simulationen. Die Stickstoff-substituierten Moleküle zeigen ein anderes Verhalten in der Matrix. Eine Aggregation wurde in ihrem Fall nicht beobachtet. Möglicherweise erschwert die Koexistenz mehrerer dimerer Strukturen und die daraus resultierende Bandenverbreiterung den experimentellen Nachweis. Die Einführung von Stickstoffatomen in das molekulare Rückgrat führt beim Monomer zu dunklen angeregten Zuständen mit  $n-\pi^*$ -Charakter, wie dem  $S_1$ -Zustand von **TAT**. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Intensitätsausleihe, die die Beobachtung zusätzlicher Banden im Spektrum erklärt, welche gegenüber dem intensiven  $\pi-\pi^*$ -Übergang rotverschoben sind.

## 4.5. Pentacene

Wie eingangs dargelegt, haben Pentacene und seine Seitenketten- oder Heteroatom-substituierten Derivate eine große Bedeutung als Funktionsmaterialien für die organische Elektronik. Daher werden basierend auf den Erkenntnissen der Experimente an Pyridin sowie den Tetracenen in diesem letzten Abschnitt Matrix-Untersuchungen an Pentacene (**PEN**) und dem Diaza-Analogon 6,13-Diazapentacene (**DAP**) diskutiert. Die Verlängerung des Molekülgerüsts bringt die Möglichkeit der effizienten Aufnahme von Fluoreszenzspektren der Matrix-isolierten Analyten mit sich, die als wertvolle Sonde zur Detektion und Charakterisierung dient.

### 4.5.1. Einfluss des umgebenden Mediums auf die optischen Eigenschaften

Zunächst wurden analog zu den Tetracene-Untersuchungen vergleichende Studien zu UV-Vis-Messungen mit drei verschiedenen Methoden durchgeführt: klassische Transmissionsmessungen in Lösung, Messungen der diffusen Reflexion des jeweiligen Acens im festen Zustand in einer Matrix aus BaSO<sub>4</sub> (1:5) sowie die optische Charakterisierung des in festem Ne bei 4 K eingeschlossenen Acens. Alle Absorptionsspektren sind in Abb. 39 zusammengefasst.

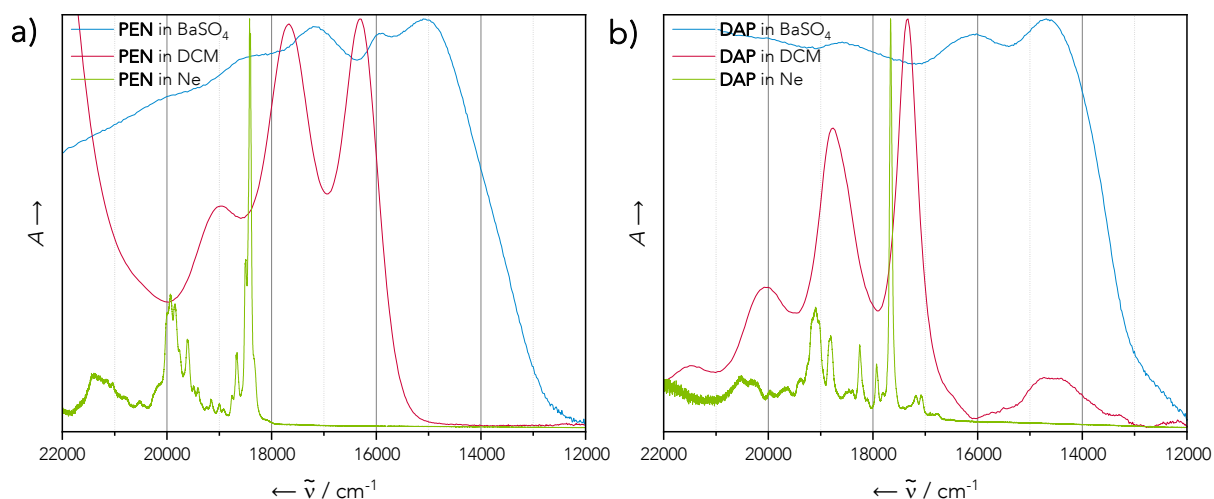


Abb. 39: Vergleichende elektronische Anregungsspektren von a) **PEN** und b) **DAP**, die mit verschiedenen Methoden erhalten wurden. Die Spektren wurden im gezeigten Bereich normiert. Blau: Festkörper-Reflexionsspektrum einer 1:5-Mischung in BaSO<sub>4</sub>; die Absorbanz wurde durch  $-\lg(\tau)$  berechnet. Rot: Transmission einer Lösung mit einer Konzentration von  $10^{-5}$  mol/l in Dichlormethan. Grün: sichtbares Spektrum des Acens isoliert in festem Neon bei 4 K.

Bei beiden Substanzen ist das Spektrum im festen Zustand (blau dargestellt) am stärksten rotverschoben und weist eine für Halbleitermaterialien charakteristische Absorptionskante auf. Die in Dichlormethan aufgenommenen Absorptionsspektren in Lösung (rote Kurven) zeigen eine deutliche vibronische Progression, die bei  $16310\text{ cm}^{-1}$  für **PEN** und  $17330\text{ cm}^{-1}$  für **DAP** beginnt. Diese Progressions-Muster werden in den Spektren der Matrix-isolierten Pentacene in Neon (grüne Kurven) reproduziert. Der starre Charakter der Matrix in Verbindung mit den niedrigen Konzentrationen führt jedoch zu wesentlich schärferen Banden. Die Spektren offenbaren eine detaillierte Feinstruktur, die mit Standard-Methoden der UV-Vis-Spektroskopie aufgrund verschiedener Mechanismen der Bandenverbreiterung wie Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, Fluktuationen in der Molekülstruktur oder Aggregation nicht zugänglich ist. Letzteres könnte der Grund für das Auftreten einer sehr breiten, zum ersten intensiven Übergang rotverschobenen Bande um  $14500\text{ cm}^{-1}$  im Vis-Spektrum von DAP in Lösung sein.

#### 4.5.2. Pentacene

Nach den in vorigen Abschnitten etablierten Methoden wurde die Konzentration von Pentacene (**PEN**) durch Regulierung der Durchflussrate des Matrixgases variiert. Eine steigende Neon-Flussrate führt dabei zu einer abnehmenden Konzentration des Analyten in der resultierenden Matrix. Die konzentrationsabhängigen elektronischen Absorptionsspektren von bei 4 K in festem Neon isolierten **PEN** sind in Abb. 40a gezeigt.

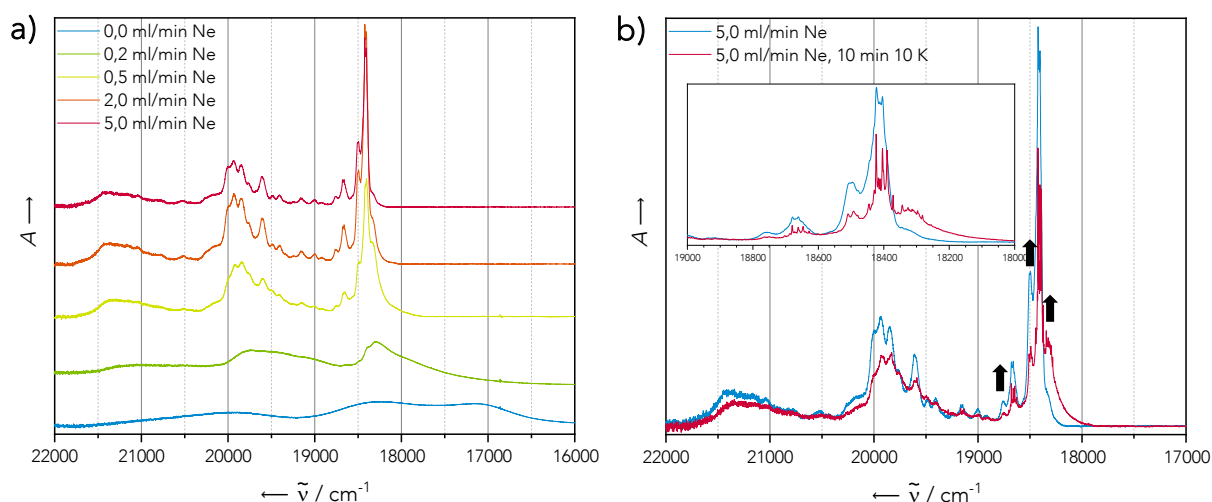


Abb. 40: Elektronische Anregungsspektren von **PEN** in festem Neon bei 4 K nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampftrate von  $0,65\text{ Hz/s}$ . a) Die Konzentration wurde indirekt durch Variation des Ne-Flusses zwischen 0,0 und 5,0 ml/min eingestellt, wobei ein höherer Fluss eine stärkere Verdünnung des Analyten bewirkt; Das blaue Spektrum stellt den unverdünnten Festkörper dar. b) Elektronische Anregungsspektren direkt nach Erzeugung der Matrix (blau) sowie nach 10-minütigem Erwärmen der Matrix auf 10 K (rot, gemessen bei 4 K). Nach Tempern in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die Absorption des reinen Feststoffs, der ohne Zusatz von Neon erzeugt wurde, weist die am stärksten rotverschobenen, breitesten Banden auf. Mit abnehmender Konzentration (steigendem Neon-Anteil) ist eine Blauverschiebung der Banden zu beobachten. Diese werden zudem schärfer und strukturierter. Die am stärksten verdünnten Matrizen weisen eine vibronisch aufgelöste Feinstruktur mit einem ersten Absorptionsmaximum bei  $18410\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Daten stimmen gut mit früheren Studien über Pentacen-Matrizen in verschiedenen Matrixmaterialien überein, in denen diese Bande einem  $1^1B_{2u} \leftarrow X^1A_g$ -Übergang zugeordnet wurde.<sup>[106]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ergänzenden konzentrationsabhängigen Experimente zeigen für die drei Matrizen mit den niedrigsten Konzentrationen als einzigen Unterschied in der Absorption eine Abnahme der Intensität einer gegenüber dem ersten intensiven Übergang rotverschobenen Schulter bei  $18330\text{ cm}^{-1}$  mit steigendem Neon-Fluss während der Abscheidung. Diese Bande kann daher mit hoher Wahrscheinlichkeit einer dimeren Spezies zugeordnet werden, deren Bildung bei Verwendung eines höheren Matrixgasflusses statistisch unterdrückt wird. Diese Erklärung wird durch ein ergänzendes Temper-Experiment gestützt, das durch eine vorübergehende Erhöhung der Teilchenmobilität der Matrix die statistische Verteilung der Spezies des Analyten hin zur Bildung energetisch begünstigter, aggregierter Zustände wie Dimere lenkt. Nachdem die Temperatur der Matrix 10 min bei 10 K gehalten wurde, nimmt die oben erwähnte rotverschobene Bande an relativer Intensität signifikant zu und erscheint deutlich ausgeprägter (Abb. 40b), was auf die Bildung von Dimeren hindeutet. Dies steht mit den Ergebnissen der konzentrationsabhängigen Experimente im Einklang.

Prinzipiell ist auch die Bildung größerer Aggregate möglich, jedoch ist in stark verdünnten Matrizen die Bildung von Dimeren wahrscheinlicher als die von höheren Aggregaten. Der Mechanismus der Bildung dimerer Spezies kann nur durch eine Erhöhung der Diffusionskonstante der Acene in Neon erklärt werden. Bei höheren Temperaturen ist das Neon nahe dem flüssigen Aggregatzustand, sodass die starren Acene thermodynamisch günstigere Konformationen annehmen können. Ein zusätzliches Experiment, bei dem das Neon schrittweise bei 12 K vollständig verdampft wurde (angezeigt durch einen abrupten Abfall des Hintergrunddrucks in der Matrixkammer während des Erwärmens), führte zu einem ähnlichen Spektrum wie bei der Abscheidung ohne Matrixgas (Abb. 41).

## Ergebnisse und Diskussion

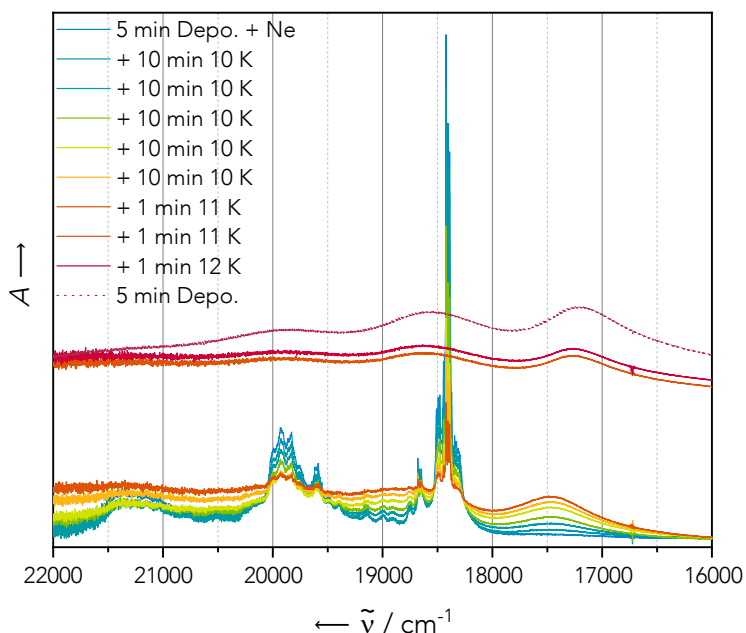


Abb. 41: Elektronische Anregungsspektren von **PEN** in festem Neon bei 4 K nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampftrate von 0,38 Hz/s und einem Neon-Fluss von 5,0 ml/min. Die Matrix wurde schrittweise auf bis zu 12 K erwärmt um das Neon vollständig zu entfernen. Die Spektren zeigen einen langsamen Übergang zum Spektrum des reinen Festkörpers ohne Edelgas (gepunktet) während des Verdampfens.

Da **PEN** eine starke Fluoreszenz aufweist, lassen sich auch Emissionsspektren als Sonde für die Bildung von Aggregaten nutzen. Während die elektronischen Anregungsspektren der drei am stärksten verdünnten Matrizen keine weiteren signifikanten Unterschiede aufweisen, nimmt die gesamte Fluoreszenzintensität bei Erhöhung der Konzentration unabhängig von der Anregungswellenlänge signifikant ab. Abb. 42 zeigt das konzentrationsabhängige Fluoreszenzverhalten exemplarisch bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. Dieser drastische Intensitätsverlust ist über das gesamte Emissionsspektrum zu beobachten und nicht nur bei höheren Energien, bei denen eine schmale Überschneidung mit den Absorptionsbanden besteht. Daher scheint eine konzentrationsabhängige Auslöschung infolge der Absorption neu emittierter Photonen durch umgebende Moleküle nicht der dominierende Dämpfungsmechanismus zu sein. Stattdessen kann diese Beobachtung durch einen Singulett-Spaltungsmechanismus erklärt werden, bei dem Triplett-Zustände erzeugt werden, die einen anderen, strahlungsfreien Relaxationsmechanismus durchlaufen.<sup>[157]</sup> Frühere Arbeiten an substituierten Pentacen-Dimeren,<sup>[158]</sup> kovalent verknüpften dimeren Spezies von substituiertem Pentacen<sup>[159]</sup> und N-Heteropentacen<sup>[160]</sup> haben gezeigt, dass Acene in Lösung effiziente Singulett-Spaltungs-Relaxationswege durchlaufen können.

## Ergebnisse und Diskussion

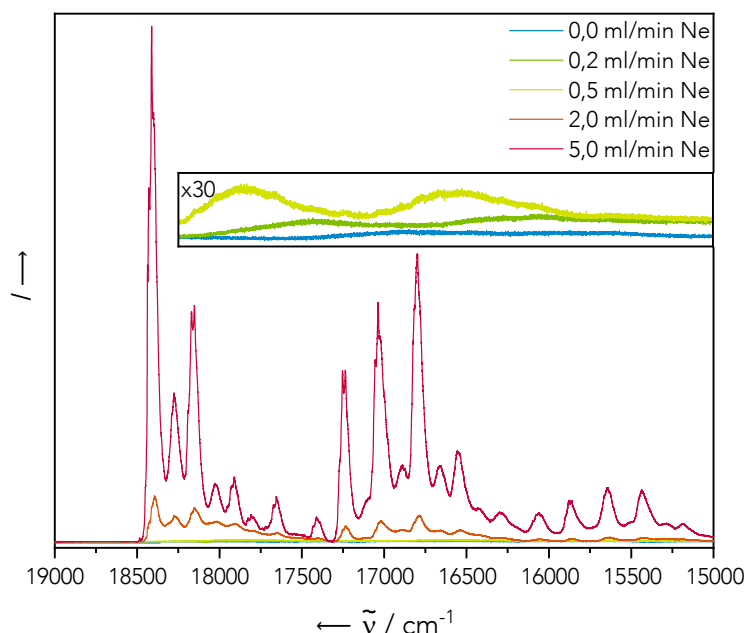


Abb. 42: Fluoreszenzspektren von **PEN** in festem Neon bei 4 K, aufgezeichnet mit einer Anregungswellenlänge von 514 nm nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampftrate von 0,38 Hz/s. Die Konzentration des Analyten wurde durch Einstellung des Neon-Flusses zwischen 0,0 ml/min (entspricht einem unverdünnten Festkörper) und 5,0 ml/min variiert.

Abb. 43 zeigt die Fluoreszenzspektren der am stärksten verdünnten Matrix, die bei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen wurden. Zusätzlich zu der anregungsunabhängigen Gesamtstruktur ist eine Feinstruktur der Emissionsbanden zu beobachten, die bei der niedrigsten Anregungsenergie von 514 nm etwas ausgeprägter ist.

Besondere Aufmerksamkeit im Hinblick auf die Aggregation sollte dem photophysikalischen Verhalten von **PEN** nach dem Tempern gewidmet werden. Die elektronischen Anregungs- und Emissionsspektren vor und nach dem Erwärmen der Matrix für 10 min auf 10 K sind in den Abb. 40b und 43 dargestellt, die jeweils erneut bei 4 K aufgenommen wurden. Die Dämpfung des energiereichsten Emissionsbandensystems nach dem Erwärmen wird nur bei der energiereichsten Anregungswellenlänge von 476 nm beobachtet, was auf einen anderen Relaxationsmechanismus hindeutet als bei energieärmeren Anregungen mit Licht von 496 nm oder 514 nm, bei der der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang der bevorzugte Relaxationsweg zu sein scheint. Das zweitstärkste Emissionssignal hingegen zeigt nach dem Tempern bei Anregung mit den höchsten (476 nm) und niedrigsten (514 nm) Energien einen Intensitätsverlust, nicht jedoch bei der mittleren Anregungswellenlänge von 496 nm.

## Ergebnisse und Diskussion

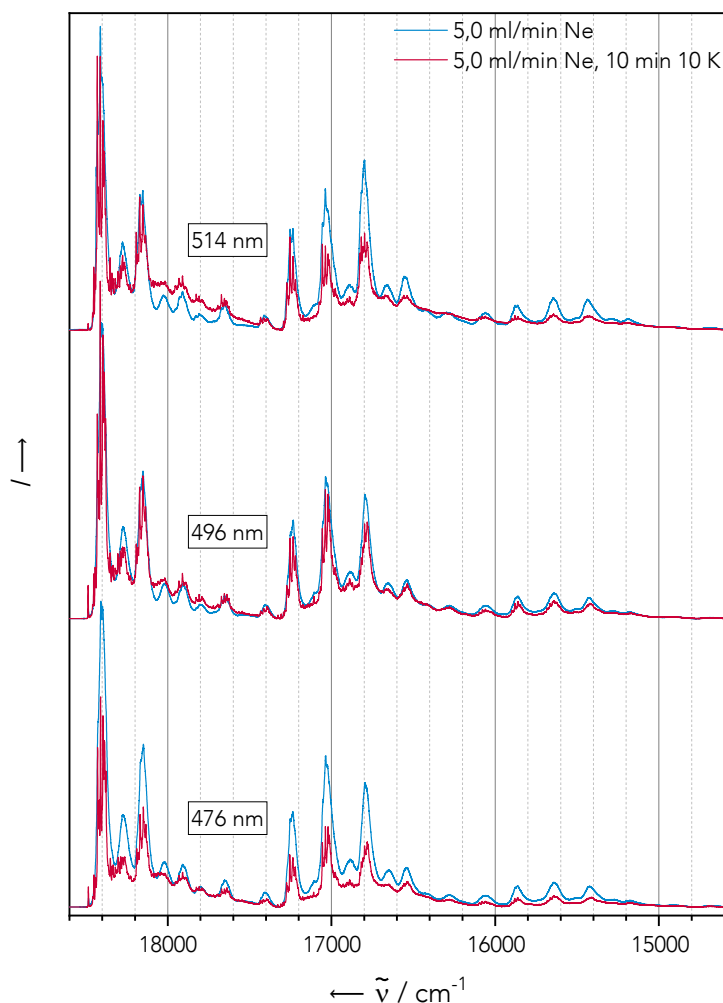


Abb. 43: Fluoreszenzspektren von **PEN** in festem Neon bei 4 K, aufgezeichnet mit verschiedenen Anregungswellenlängen nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampftrate von 0,38 Hz/s (blau) und einem Neon-Fluss von 5,0 ml/min, sowie nach Erwärmen auf 10 K für 10 min (rot, gemessen bei 4 K).

Zu beobachten ist zudem unabhängig von der Anregungsenergie eine Feinaufspaltung aller Fluoreszenzsignale nach dem Tempern der Matrizen. Feinstrukturen, die bereits vor dem Tempern zu beobachten sind, erscheinen danach als scharfe, deutliche Signale mit Halbwertsbreiten von weniger als  $5 \text{ cm}^{-1}$ . In Anbetracht der unveränderten Positionen der Banden nach dem Tempern ist anzunehmen, dass alle Banden bereits unmittelbar nach der Erzeugung der Matrizen vorhanden sind, jedoch aufgrund ihrer größeren Bandenbreite nur als deren Einhüllende detektiert werden können. Eine mögliche Erklärung für die Detektion einer so hohen Anzahl von Emissionsbanden mit Abständen von nur  $20 - 30 \text{ cm}^{-1}$  ist ein Matrixeffekt. Durch eine leicht inhomogene Einbettung der Analyt-Moleküle in das hexagonal-dicht gepackte Gitter der Neon-Atome entstehen verschiedene Matrixplätze mit leicht unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien des Analyten mit dem umgebenden Medium. Die Schärfung der Banden ist dann das Ergebnis der Besetzung definierterer Matrixplätze nach der Reorganisation der Matrizen bei Erhöhung der Partikelmobilität während des Erwärmens. Ein damit



zusammenhängender Effekt könnte die strukturelle Verzerrung sein, die während der gleichzeitigen Abscheidung mit dem Edelgas auftritt, da **PEN** ein relativ großes Rückgrat besitzt, das leicht strukturelle Verzerrungen erfahren kann.

Abb. 44 zeigt die experimentellen elektronischen Anregungs- und Emissionsspektren von **PEN** zusammen mit den berechneten Spektren, einschließlich der Zuordnung der intensivsten Banden zu den zugrunde liegenden Schwingungsmoden. Eine vollständige Liste der berechneten Schwingungsmoden findet sich in Tabelle 22. Die aus der Neon-Matrix gewonnenen optischen Spektren

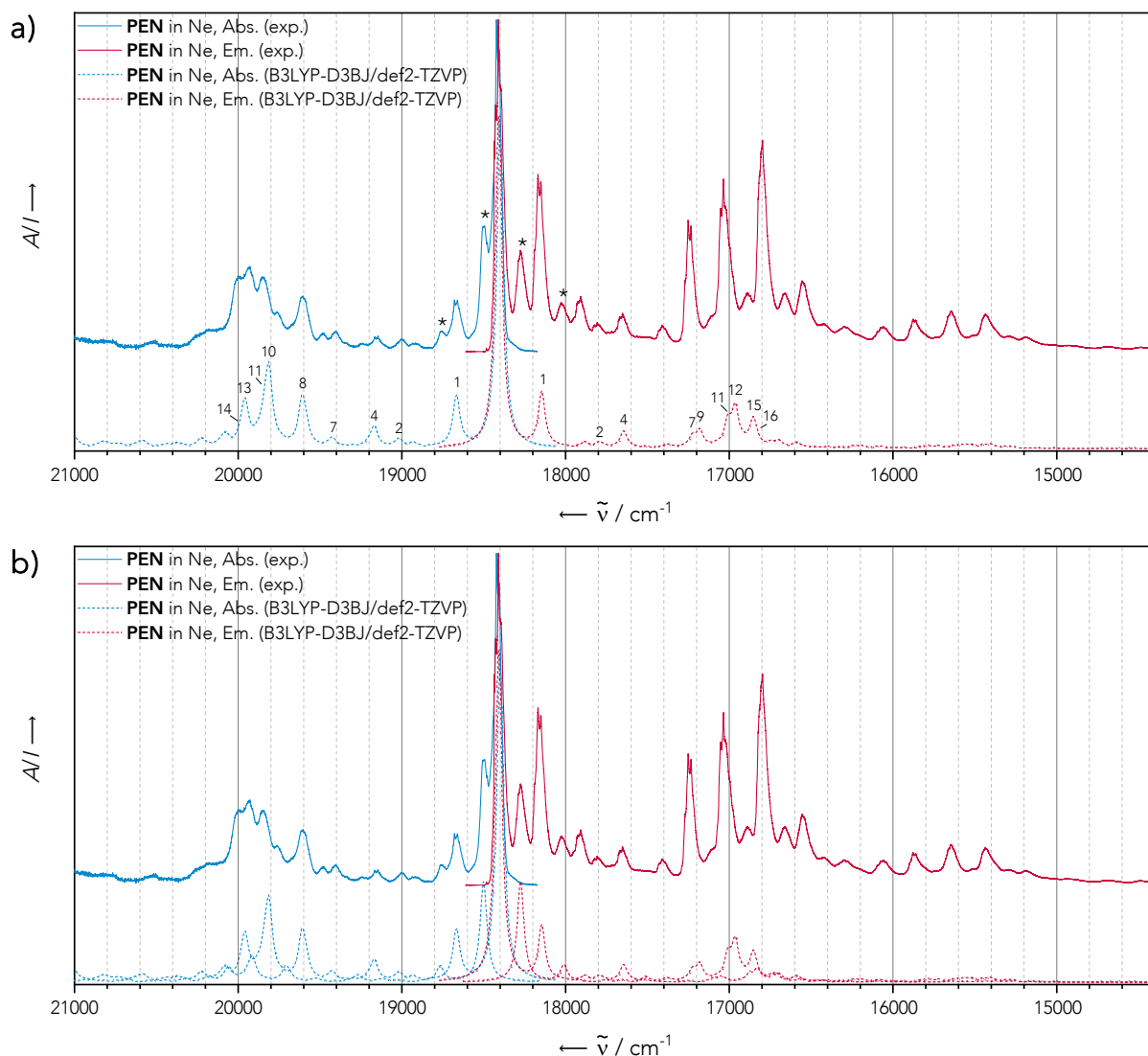


Abb. 44: a) Vergleich der experimentellen (Ne-Matrix bei 4 K nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampftrate von 0,38 Hz/s und einem Neon-Fluss von 10,0 ml/min) und berechneten (B3LYP-D3BJ/def2-TZVP) vibronisch aufgelösten elektronischen Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot) von **PEN**. Die simulierten Spektren wurden durch Blauverschiebung um  $2160 \text{ cm}^{-1}$  (Absorbanz) bzw.  $2153 \text{ cm}^{-1}$  an den experimentellen 0-0-Übergang angepasst. Die Übergänge mit den größten Intensitäten sind nummeriert und deren zugehörige Normalmoden in Tabelle 22 gezeigt. Mit \* markierte Banden können nicht durch Simulationen am einzelnen Molekül reproduziert werden. b) Eine Superposition der berechneten Spektren wurde erzeugt durch weitere Blauverschiebung der Absorbanz um  $100 \text{ cm}^{-1}$  (skaliert mit 0,3) und durch Rotverschiebung der Fluoreszenz um  $135 \text{ cm}^{-1}$  (skaliert mit 0,3). Rechnungen von Marvin Hoffmann.

können überwiegend dem Monomer zugeordnet werden, wie ein Vergleich mit den simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen Übergängen zeigt. Die erste berechnete Mode der Schwingungsprogression mit einer Energie von nur  $265\text{ cm}^{-1}$  entspricht einer symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_s$ ) des Moleküls. Die Mode mit der größten Normalkoordinaten-Verschiebung und einer energetischen Verschiebung von  $1410\text{ cm}^{-1}$  lässt sich am besten als Scherbewegung ( $\delta_s(\text{H})$ ) der Wasserstoffatome beschreiben.

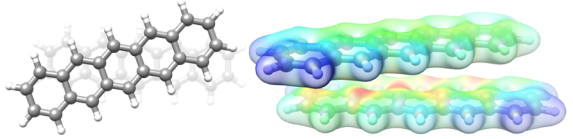
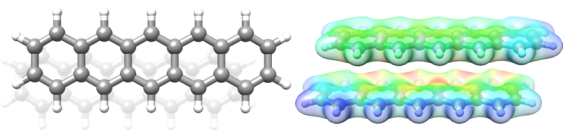
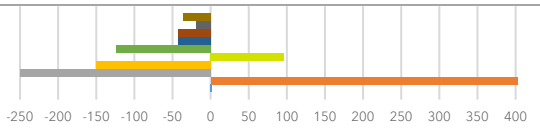
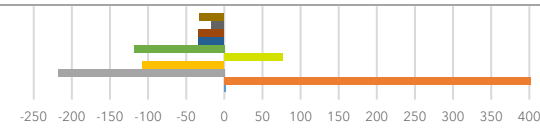
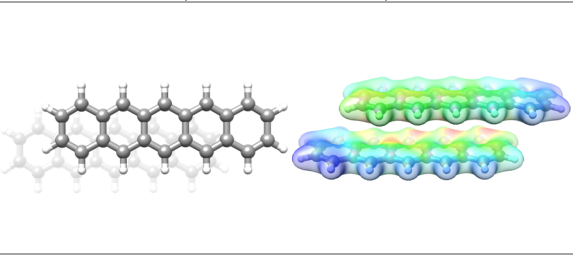
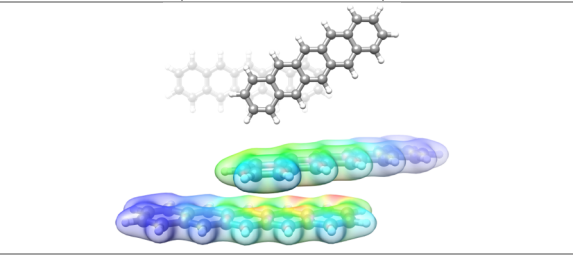
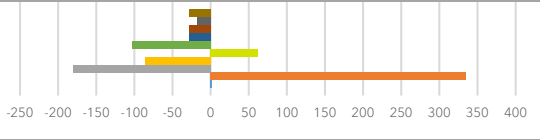
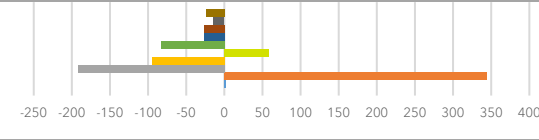
Die experimentell ermittelten Absorbanz- und Fluoreszenzspektren stimmen jedoch nicht vollständig mit den theoretisch ermittelten Spektren überein. Einige Banden können in den Simulationen des **PEN**-Monomers nicht reproduziert werden (in Abb. 44a durch \* hervorgehoben).

Interessanterweise zeigt der Vergleich der experimentellen Spektren, dass diese zusätzlichen Banden nicht Teil eines eindeutigen Absorptions-Fluoreszenz-Bandenpaares sind. Eine Überlagerung mit einem zweiten, verschobenen Monomerspektrum führt zu einer Reproduktion der experimentellen Spektren von **PEN** (siehe Abb. 44b). Ein ähnliches Verhalten in den Matrixspektren wurde bereits bei **TET** beobachtet und van-der-Waals-Dimeren zugeordnet (siehe Abschnitt 4.4.2). Auch im Falle von **PEN** werden die zusätzlichen Banden daher Dimeren zugeordnet, in Form von H-Aggregation aufgrund der Blauverschiebung der Absorption.

Betrachtet man die aus quantenchemischen Rechnungen auf  $\omega\text{B97X-D4/def2-TZVPP}$ -Niveau erhaltenen möglichen Konformere von **PEN**-Dimeren, erhält man aufgrund der hohen  $D_{2h}$ -Symmetrie lediglich vier strukturelle Minima (Tabelle 15), von denen wie bei den Tetracenen das gestapelte Konformer A mit einer Verdrehung der beiden Monomere entlang ihrer Längsachse relativ zueinander um  $22^\circ$  das globale Minimum darstellt. Auffällig ist, dass dieser Winkel um  $8^\circ$  kleiner ausfällt als bei **TET**, was möglicherweise durch eine gesteigerte Tendenz zur Maximierung des Überlapps der beiden Monomere durch eine Verlängerung des molekularen Grundgerüsts zu erklären ist. Der Dispersionsanteil an der gesamten Wechselwirkungsenergie für Konformer A liegt mit 9,2 % wiederum etwas niedriger als beim parallelen Konformer B, das 11,3 % Dispersion aufweist. Die größere molekulare Länge von **PEN** im Vergleich zu **TET** bringt zwei weitere, energetisch weniger begünstigte Konformere mit sich, die sich im Ausmaß des Versatzes unterscheiden.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 15: Mögliche Konformationen des **PEN**-Dimers mit Wechselwirkungsenergien auf DFT- und CC-Niveau in kJ/mol. Die Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung auf CC-Niveau (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, LED) gibt Aufschluss über die einzelnen energetischen Beiträge zur Wechselwirkung (im Diagramm absteigend): Triple-Korrektur, schwache Paare, Ladungstransfer (2,1), Ladungstransfer (1,2), Dispersion, elektronische Präparation (Korrelation), Austausch, Elektrostatik, elektronische Präparation (Hartree-Fock), geometrische Präparation. Enantiomere wurden nicht berücksichtigt. Gezeigt sind ebenfalls Dispersions-Wechselwirkungsichten mit einem Iso-Wert von 0,03 e/bohr<sup>3</sup>.

Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$	Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$
A	-78,59	-81,36	B	-75,55	-78,75
					
					
C	-67,97	-72,39	D	-54,65	-57,01
					
					

Aufgrund der Beobachtung definierter Absorptionsbanden, die nicht dem Monomer zugehörig sind, kann angenommen werden, dass diese einer einzelnen Dimer-Struktur zugehörig sind. Aufgrund der größten Dimerisierungsenergie von  $-81,36$  kJ/mol (CC-Rechnungen) wird Konformer A als beobachtete Struktur vorgeschlagen, wenn auch berücksichtigt werden muss, dass die energetische Differenz zu Konformer B mit  $2,61$  kJ/mol gering ist und Packungseffekte im Edelgasgitter durch die Rechnungen nicht abgebildet werden. In jedem Fall lässt sich sagen, dass das Dimer in den optischen Spektren im Unterschied zum Monomer einen kleinen Stokes-Shift von  $27$  meV aufweist. Zu erwähnen ist schließlich, dass sich die vorgeschlagenen Dimer-Strukturen signifikant von den in Abschnitt 1.2 diskutierten molekularen Festkörperstrukturen unterscheiden. In Kristallen liegt **PEN** im charakteristischen Fischgräten-Motiv vor, das jedoch nicht aus den hier bestimmten dimeren Strukturen im Vakuum konstruiert werden kann. Daraus wird deutlich, dass im kristallinen Festkörper höhergeordnete Packungseffekte den verringerten attraktiven Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Molekülen entgegenwirken.

Tabelle 16 fasst die experimentellen elektronischen Übergänge in den Anregungs- und Emissionsspektren von **PEN** und dessen Dimer zusammen.

Tabelle 16: Experimentelle Energien elektronischer Übergänge der Anregungs- und Emissionsspektren von **PEN** und dessen Dimer in festen Neon-Matrizen bei 4 K.

Spezies	Absorbanz			Fluoreszenz		
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$	$E / \text{eV}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$	$E / \text{eV}$
Monomer	18410	543	2,28	18410	543	2,28
	18661	536	2,31	18169	550	2,25
	18917	529	2,35	17908	558	2,22
	19001	526	2,36	17801	562	2,21
	19146	522	2,37	17652	567	2,19
	19405	515	2,41	17411	574	2,16
	19602	510	2,43	17251	580	2,14
	19772	506	2,45	17036	587	2,11
	19844 /	504 /	2,46 /	16888 /	592 /	2,09 /
	19930 /	502 /	2,47 /	16798 /	595 /	2,08 /
	19986	500	2,48	16661	600	2,07
				16556	604	2,05
				16423	609	2,04
				16299	614	2,02
				16059	623	1,99
			15876	630	1,97	
			15644	639	1,94	
			15435	648	1,91	
Dimer	18495	541	2,29	18275	547	2,26
	18753	533	2,33	18027	555	2,24

### 4.5.3. 6,13-Diazapentacen

Im letzten Schritt wurde das ebenfalls  $D_{2h}$ -symmetrische 6,13-Diazapentacen (**DAP**) den gleichen konzentrationsabhängigen Experimenten unterzogen (Absorption in Abb. 45, Fluoreszenz in Abb. 46). Es zeigt sich auch in diesem Fall eine systematische Blauverschiebung der Absorption bei abnehmender Konzentration, begleitet von einer Verringerung der Signalbreiten sowie eine Zunahme des intensivsten Absorptionssignals (0-0-Übergang) bei  $17664 \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zu **PEN** erscheinen zusätzliche, rotverschobene Absorptionsbanden (mit \* markiert), wie sie auch bereits bei den stickstoffhaltigen Tetracen-Analoga beobachtet wurden (siehe Abschnitte 4.4.3 und 4.4.4).

## Ergebnisse und Diskussion

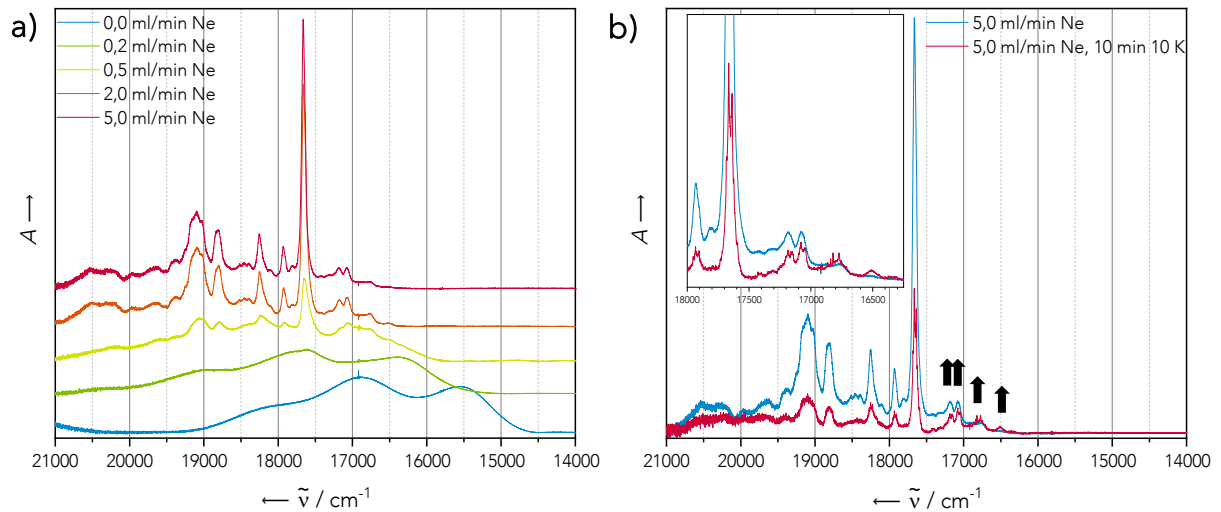


Abb. 45: Elektronische Anregungsspektren von **DAP** in festem Neon bei 4 K nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampfrate von 0,19 Hz/s. a) Die Konzentration wurde indirekt durch Variation des Ne-Flusses zwischen 0,0 und 5,0 ml/min eingestellt, wobei ein höherer Fluss eine stärkere Verdünnung des Analyten bewirkt; Das blaue Spektrum stellt den unverdünnten Festkörper dar. b) Elektronische Anregungsspektren direkt nach Erzeugung der Matrix (blau) sowie nach 10-minütigem Erwärmen der Matrix auf 10 K (rot, gemessen bei 4 K). Nach Tempern in relativer Intensität steigende Signale sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

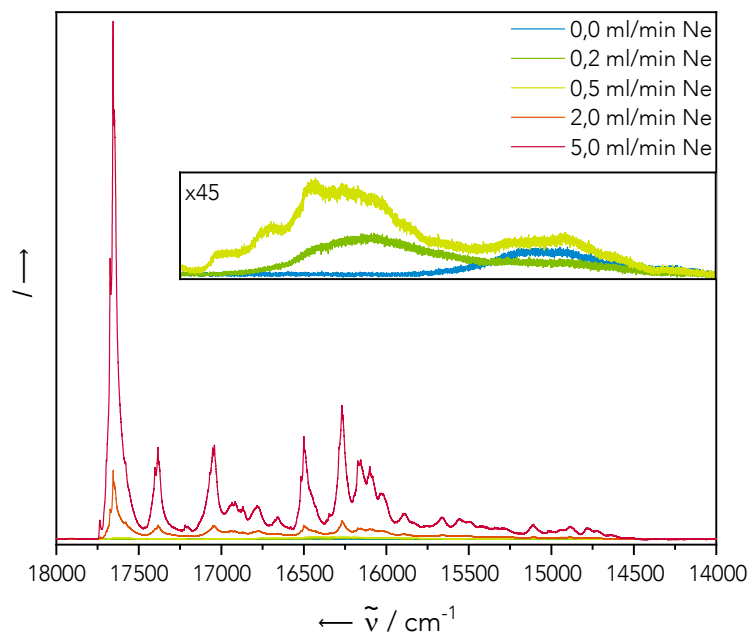


Abb. 46: Fluoreszenzspektren von **DAP** in festem Neon bei 4 K, aufgezeichnet mit einer Anregungswellenlänge von 514 nm nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampfrate von 0,19 Hz/s. Die Konzentration des Analyten wurde durch Einstellung des Neon-Flusses zwischen 0,0 ml/min (entspricht einem unverdünnten Festkörper) und 5,0 ml/min variiert.

Nach dem Erwärmen der Matrizen für 10 min auf 10 K (Abb. 45b) entfalten sich die Banden systematisch in scharfe Signale mit kleinen Abständen wie im Falle von **PEN**, einschließlich der rotverschobenen, schwachen Banden. Es wird angenommen, dass dies die Folge einer strukturellen Relaxation durch temporäre Zunahme der Partikelmobilität ist. Es wird nach dem Erwärmen eine generelle Dämpfung des

## Ergebnisse und Diskussion

Absorptionsspektrums mit Ausnahme dieser zusätzlichen rotverschobenen Banden beobachtet (siehe Vergrößerung in Abb. 45b)

Der Vergleich der Fluoreszenzintensitäten, die mit verschiedenen Anregungswellenlängen vor und nach dem Tempern der am stärksten verdünnten, mit einem Neon-Fluss von 5 ml/min erzeugten Matrix erhalten wurden (Abb. 47), ergibt ein deutlich anderes Bild als im Fall des unsubstituierten **PEN**. Im Falle von **DAP** wird bei allen verwendeten Anregungswellenlängen eine signifikante Abschwächung der Intensität auf etwa die Hälfte beobachtet. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen an substituierten Pentacen-Derivaten mit und ohne Stickstoffatomen im Kerngerüst. Dabei wurde ein beschleunigter und daher konkurrenzfähigerer Relaxationsmechanismus durch Singulett-Spaltung diskutiert, der auf stärkere intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist.<sup>[161]</sup>

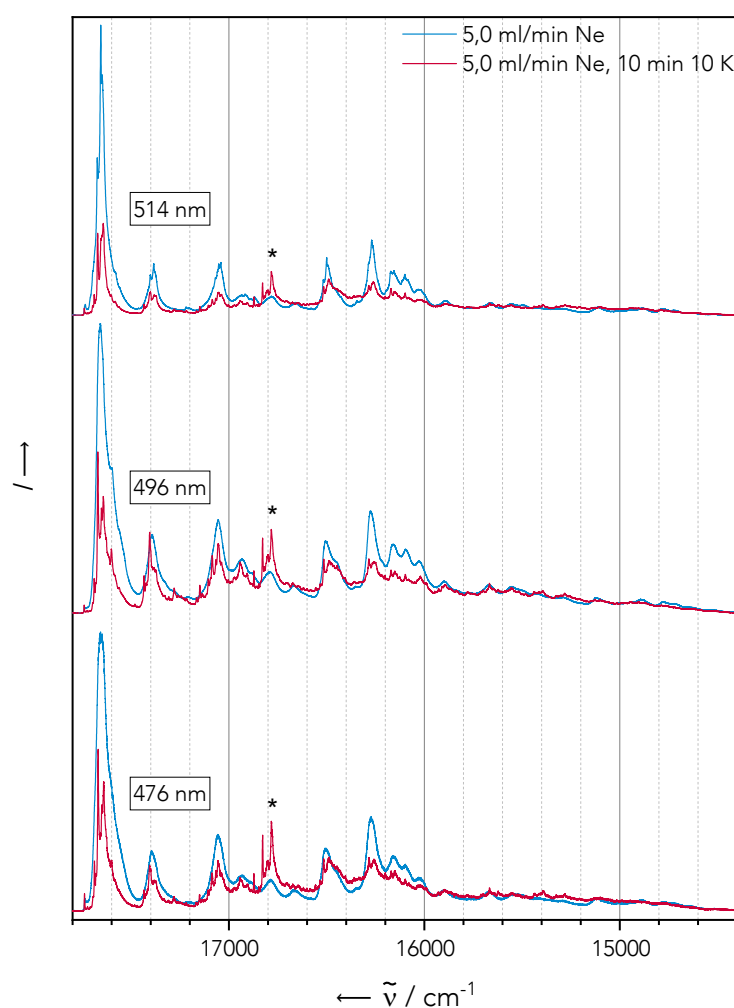


Abb. 47: Fluoreszenzspektren von **DAP** in festem Neon bei 4 K, aufgezeichnet mit verschiedenen Anregungswellenlängen nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampftrate von 0,19 Hz/s (blau) und einem Neon-Fluss von 5,0 ml/min, sowie nach Erwärmen auf 10 K für 10 min (rot, gemessen bei 4 K). Die mit \* markierte Bande wird dem 0-0-Übergang von Dimer A (siehe Tabelle 17) zugeordnet, das eine analoge Bande in der Absorption hat.

Im Gegensatz zur allgemeinen Abschwächung des Emissionsspektrums der Signale nimmt eine einzelne Bande bei  $16783\text{ cm}^{-1}$  (um  $873\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem 0-0-Übergang rotverschoben) nach dem Tempern entscheidend an Intensität zu. Dieser Zuwachs wird nachfolgend näher diskutiert.

Die Simulation des schwingungsaufgelösten elektronischen Anregungsspektrums eines einzelnen **DAP**-Moleküls ohne Einbeziehung von Umgebungseffekten bestätigt die Möglichkeit, durch Matrixisolation die elektronische Struktur eines einzelnen freien Moleküls experimentell zu charakterisieren. Die Schwingungsprogression wird durch Anregung in den ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  erzeugt (siehe Abb. 48 für das Spektrum und Tabelle 23 für die wichtigsten beitragenden Moden). Die erste berechnete Mode der Schwingungsprogression mit einer Energie von nur  $276\text{ cm}^{-1}$  entspricht einer symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_s$ ) des Moleküls. Die Mode mit der größten Normalkoordinaten-Verschiebung und einer spektralen Verschiebung von  $1193\text{ cm}^{-1}$  lässt sich am besten durch eine Scherbewegung ( $\delta_s(\text{H})$ ) der Wasserstoffatome beschreiben. Der  $S_1$ -Zustand kann gemäß der Nomenklatur von Dreuw *et al.* als  ${}^1L_w$ -Zustand beschrieben werden, bei dem die elektronische Struktur entlang der kurzen Molekülachse polarisiert ist und im Vergleich zum  $L_s$ -Zustand ( $S_4$ ) und seinem stärker korrelierten Exziton ein schwächer korreliertes Elektron-Loch-Paar besitzt.<sup>[162,163]</sup> Wie schon beim elektronischen Anregungsspektrum werden die meisten Übergänge des experimentellen Fluoreszenzspektrums durch die Simulation eines einzelnen freien Moleküls ebenfalls gut wiedergegeben (Abb. 48).

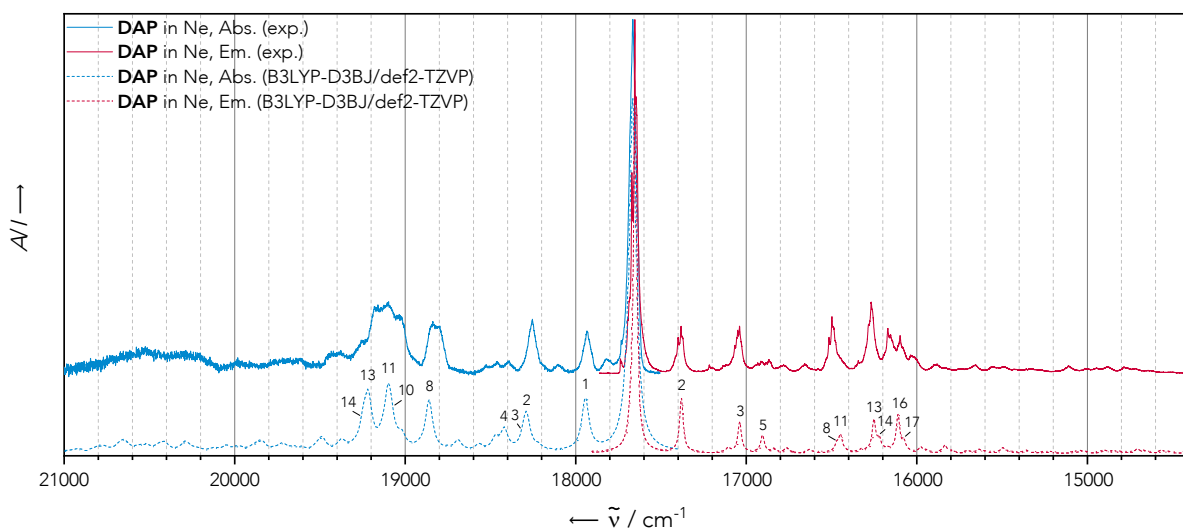


Abb. 48: Vergleich der experimentellen (Ne-Matrix bei 4 K nach Auftragung für 5 min mit einer Aufdampftrate von  $0,19\text{ Hz/s}$  und einem Neon-Fluss von  $10,0\text{ ml/min}$ ) und berechneten (B3LYP-D3BJ/def2-TZVP) vibronisch aufgelösten elektronischen Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot) von **DAP**. Die Simulierten Spektren wurden durch Blauverschiebung um  $2080\text{ cm}^{-1}$  (Absorbanz) bzw.  $2051\text{ cm}^{-1}$  an den experimentellen 0-0-Übergang angepasst. Die Übergänge mit den größten Intensitäten sind nummeriert und deren zugehörige Normalmoden in Tabelle 23 gezeigt. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Einige im Absorptionsspektrum beobachtete zum ersten intensiven Übergang rotverschobene Banden werden jedoch vom berechneten Einzelmolekülspektrum nicht wiedergegeben und könnten einem van-der-Waals-Dimer zugeordnet werden. Vergleicht man die erste elektronische Anregungsenergie sowie die Oszillatorstärke des  $S_1$ -Zustands der berechneten, energetisch niedrigsten Dimerstruktur (Dimer A, Tabelle 17) mit dem  $S_1$ -Zustand des entsprechenden Monomers, so zeigt sich eine Erniedrigung der Anregungsenergie von  $22036\text{ cm}^{-1}$  für das Monomer auf  $21480\text{ cm}^{-1}$  für das Dimer sowie eine signifikante Verringerung der Oszillatorstärke (Monomer: 0,111, Dimer: 0,003). Somit erhält man bei Dimerisierung Strukturen, die bezogen auf das freie Monomer rotverschobene Banden geringerer Intensität aufweisen. Die berechnete Rotverschiebung von  $556\text{ cm}^{-1}$  ist in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Rotverschiebung von  $873\text{ cm}^{-1}$ , die der Kopplungskonstante  $J$  des Dimers entspricht. Diese Zuordnung wird durch die Beobachtung der Fluoreszenzbande bei  $16783\text{ cm}^{-1}$  unterstützt, die nach dem Tempern intensiver auftritt und eine exakte Entsprechung im Absorptionsspektrum hat. Daher wird diese Bande dem  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang des nicht-kovalenten Dimers A zugeordnet, das wie das entsprechende Monomer keine Stokes-Verschiebung aufweist. In dieser Struktur haben die Monomer-Fragmente einen Abstand von  $3,45\text{ \AA}$  und einen relativen Winkel von  $30^\circ$  zueinander bezogen auf ihre Längsachsen.

Andere gemäß quantenchemischer Rechnungen mögliche Dimer-Konformationen von **DAP** sind in Tabelle 17 aufgeführt. Wie auch bei den anderen Acenen finden sich mit den Konformeren C und D analoge Strukturen zu A und B, jedoch mit einem größeren Versatz der beiden Monomer-Fragmente. Die geringfügig höhere geometrische Präparationsenergie dieser Strukturen (siehe Tabelle 33) spiegelt die Verbiegungen der Monomere wider, die zu einer leichten Verschachtelung der Dimer-Strukturen und damit zu einer Brutto-Stabilisierung führen. Die freien Elektronenpaare eröffnen zudem die Möglichkeit der Ausbildung von H-verbrückten Dimeren (Strukturen E - H), die allerdings eine wesentlich geringere Stabilisierung durch Dimerisierung erfahren als ihre gestapelten Pendants.

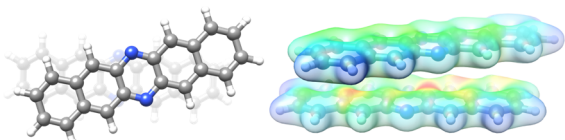
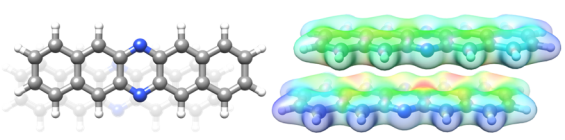
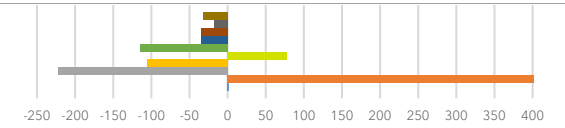
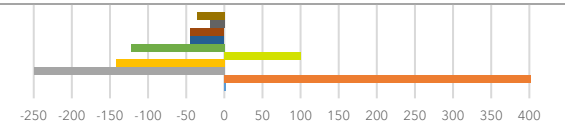
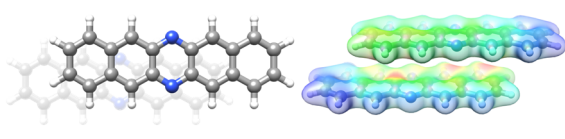
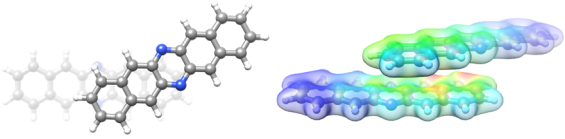
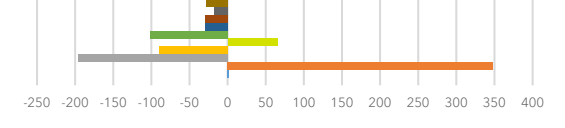
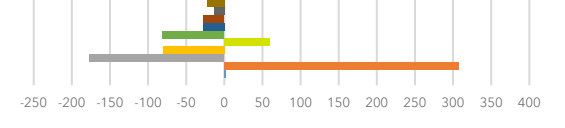
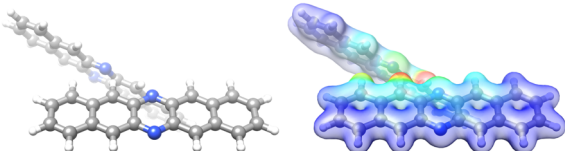
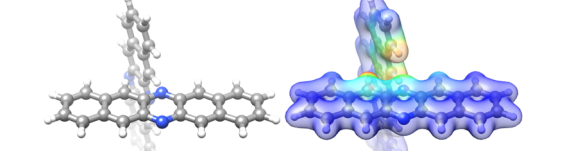
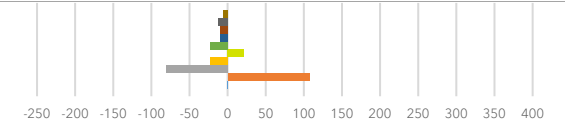
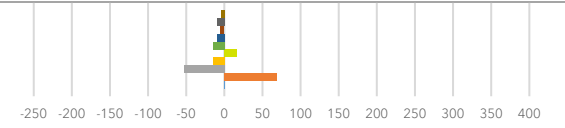
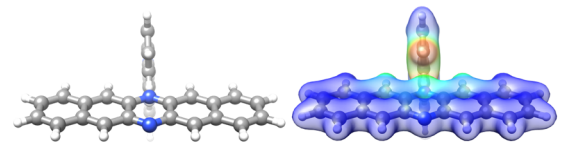
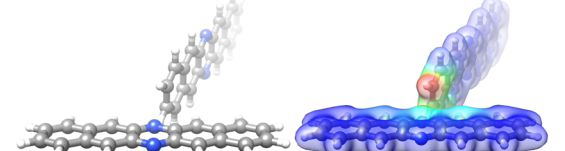
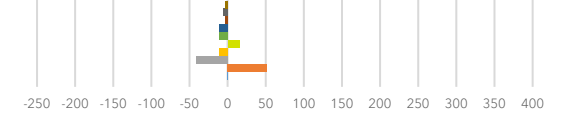
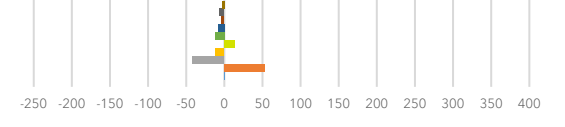
Interessant ist ein Vergleich der strukturabhängigen Stabilisierungsenergien von Pyridin. Im Gegensatz zu den N-substituierten Acenen finden sich die H-verbrückten Strukturen des Pyridin-Dimers unter den stabilsten Konformeren (siehe Abschnitt 4.2). Dabei ist das doppelt H-verbrückte Dimer das energetisch günstigste, da es durch seine geringe Größe eine hierfür optimale geometrische Struktur annehmen kann. Im Falle von **DAP** hingegen ist eine optimale Ausrichtung und Planarisierung der beiden Monomer-Fragmente aufgrund sterischer Restriktionen durch das längere molekulare Rückgrat nicht möglich.

Tabelle 18 fasst die experimentellen elektronischen Übergänge in den Anregungs- und Emissionsspektren von **DAP** und dessen Dimer zusammen.



## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 17: Mögliche Konformationen des **DAP**-Dimers mit Wechselwirkungsenergien auf DFT- und CC-Niveau in kJ/mol. Die Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung auf CC-Niveau (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, LED) gibt Aufschluss über die einzelnen energetischen Beiträge zur Wechselwirkung (im Diagramm absteigend): Triple-Korrektur, schwache Paare, Ladungstransfer (2,1), Ladungstransfer (1,2), Dispersion, elektronische Präparation (Korrelation), Austausch, Elektrostatik, elektronische Präparation (Hartree-Fock), geometrische Präparation. Enantiomere wurden nicht berücksichtigt. Gezeigt sind ebenfalls Dispersions-Wechselwirkungsichten mit einem Iso-Wert von 0,03 e/bohr<sup>3</sup>.

Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$	Konformer	$\Delta E_{DFT}$	$\Delta E_{CC}$
A	-80,24	-83,29	B	-75,72	-80,97
					
					
C	-70,25	-75,61	D	-58,56	-62,06
					
					
E	-28,23	-36,53	F	-20,49	-26,07
					
					
G	-19,75	-21,14	H	-17,85	-20,67
					
					

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 18: Experimentelle Energien elektronischer Übergänge der Anregungs- und Emissionsspektren von **DAP** und dessen Dimer in festen Neon-Matrizen bei 4 K.

Spezies	Absorbanz			Fluoreszenz		
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$	$E / \text{eV}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$	$E / \text{eV}$
Monomer	17665	566	2,19	17653	566	2,19
	17933	558	2,23	17383	575	2,16
	18255	548	2,26	17040	587	2,11
	18802 / 18838	532	2,33	16492	606	2,04
	19030 /	525 /	2,36 /	16267 /	615 /	2,02 /
	19100 /	524 /	2,37 /	16155 /	619 /	2,00 /
	19181 /	521 /	2,38 /	16098 /	621 /	2,00 /
	19253	519	2,39	16036	624	1,99
Dimer	16527	605	2,05			
	16783	596	2,08	16783	596	2,08
	17075	586	2,12			
	17181	582	2,13			

### 4.5.4. Zusammenfassung

Auch für die Pentacene wurde die Fähigkeit der Matrixisoliations-Technik demonstriert, hochauflösende optische Spektren von elektronischer Anregung und Emission von monomeren Pentacen-Derivaten zu gewinnen, die gut mit quantenchemischen Berechnungen an freien Einzelmolekülen von Pentacen und 6,13-Diazapentacen ohne Umgebungseffekte korrelieren. Die wichtigsten Schwingungsmoden, die zu den beobachteten Progressionsmustern führen, wurden zugeordnet. Die Spektren geben wertvolle Einblicke in wichtige Schwingungsmoden des Grundzustands und des angeregten Zustands.

Bei beiden Spezies treten zusätzliche Banden auf, die aufgrund ihres Verhaltens bei Variationen der Konzentration und bei temporärem Erwärmen der Matrizen in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen van-der-Waals-Dimeren zugeordnet werden konnten. Bei **PEN** werden Banden in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren, die nicht zum ersten angeregten Zustand  $S_1$  des Monomers gehören, der Dimerisierung im H-Typ zugeordnet, die zu einer Blauverschiebung der Dimer-Absorption (um  $85\text{ cm}^{-1}$ ) und einer Stokes-Verschiebung als Folge einer starken exzitonischen Kopplung führt. **DAP** weist zusätzliche Absorptionsbanden auf, die zum 0-0-Übergang rotverschoben sind und beim Erwärmen an Intensität gewinnen. Insbesondere wird eine Bande, die gegenüber der fundamentalen Anregung des Monomers um etwa  $873\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist, dem 0-0-Übergang der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung eines van-der-Waals-Dimers zugeordnet, was durch einen signifikanten Anstieg eines Fluoreszenzsignals bei gleicher Energie während des Erwärmens bestätigt wird. Auf der Grundlage quantenchemischer Berechnungen wurde eine Dimer-Struktur mit einem 0-0-Übergang vorgeschlagen, der mit dem experimentellen Wert gut im Einklang steht. Somit konnten erstmals spektroskopische Nachweise für die Dimere von **PEN** und **DAP** erbracht werden, die weitere wichtige Einblicke in die komplexen optischen Eigenschaften polyaromatischer Aggregate liefern.<sup>[164]</sup> Die Änderung der elektronischen Eigenschaften durch formale Insertion von  $sp^2$ -hybridisiertem Stickstoff in das molekulare Rückgrat spiegelt sich deutlich in den unterschiedlichen spektralen Eigenschaften der dimeren Spezies wider.



## 5. Zusammenfassung

Für die Entwicklung von Bauteilen im aufstrebenden Feld der organischen Elektronik ist es von fundamentaler Bedeutung, ein tiefgehendes Verständnis für die Ausbildung kleinerer aggregierter Strukturen zu erlangen. Daher war es Ziel dieser Arbeit, mithilfe der Matrixisoliations-Technik kontrolliert dimere Spezies einer Reihe von Acenen und ihrer N-heterosubstituierter Analoga (Abb. 49) zu erzeugen und zu charakterisieren. Die zugehörigen Konformationen konnten gestützt durch quantenmechanische Rechnungen zugeordnet werden, ebenso die vibronischen Beiträge zu den beobachteten optischen Spektren den zugehörigen Schwingungsmoden.

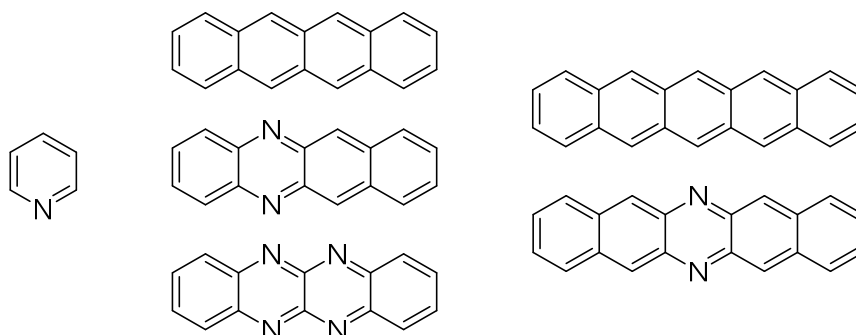


Abb. 49: Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.

Zunächst konnten an Pyridin als kleinem Modellsystem die experimentellen Parameter zur Bildung von Dimeren erarbeitet werden. Dabei wurde die Erzeugung von Matrizen bei 4 K mit einer niedrigen Pyridin-Konzentration (0,05 % in Neon) und das anschließende Erwärmen auf 10 K für wenige Minuten als optimale Methode für den spektroskopischen Nachweis von Dimeren identifiziert. Es wurden in den Infrarotspektren scharfe Signale erhalten, von denen einige von schwächeren Satelliten mit Verschiebungen von wenigen  $\text{cm}^{-1}$  begleitet sind. Diese reagieren sensitiv und kongruent auf die Änderung aggregationsfördernder Parameter wie Erhöhung der Pyridin-Konzentration und Erwärmen der Matrizen. In beiden Fällen konnte durch die Auswertung von Intensitätsverschiebungen innerhalb der Bandensysteme eine eindeutige Charakterisierung der Schwingungsübergänge dimerer Spezies erfolgen.

Quantenchemische Rechnungen lieferten acht Strukturen als mögliche Konformere eines schwach gebundenen Dimers von Pyridin. Mittels eines Vergleichs der experimentellen IR-Verschiebungen bei Aggregation mit den berechneten Daten der potentiellen Strukturen konnte erstmals der spektroskopische Nachweis mit

## Zusammenfassung

Zuordnung zu einer bestimmten Konformation eines van-der-Waals-Dimers von Pyridin in einer Neon-Matrix erbracht werden. Das beobachtete Dimer ist vollständig planar, doppelt über H-Brücken stabilisiert und weist mit  $-19,6$  kJ/mol die höchste Dimerisierungsenergie aller möglichen Strukturen auf. Die Zuordnung zu dieser Konformation konnte in einem analog durchgeführten Isotopenexperiment mit Pyridin-d5 verifiziert werden.

In komplementären Versuchen wurde durch Dotierung von Neon mit  $\text{H}_2\text{O}$  in variiertem Konzentration ausgeschlossen, dass die dem Dimer zugeordneten Signale durch Komplexe mit Wasser hervorgerufen wurden. Zugleich konnte im Vergleich mit den berechneten Frequenzen eine Strukturaufklärung dieses ebenfalls H-verbrückten 1:1-Komplexes in festem Neon vorgenommen werden.

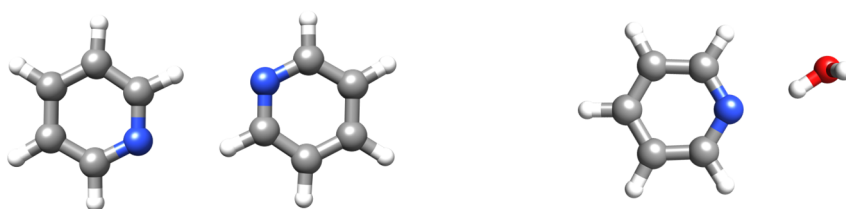


Abb. 50: In der Neon-Matrix charakterisierte Strukturen des doppelt H-verbrückten Pyridin-Dimers (links) und des Pyridin-Wasser-Aggregats (rechts).

Mit der Strukturaufklärung dieser Addukte konnte somit am kleinen Modellsystem Pyridin der Grundsatzbeweis für die Möglichkeit erbracht werden, durch kontrollierte Variation aggregationsfördernder Parameter eine gezielte Dimerisierung zu erwirken und die erhaltenen Spezies zu charakterisieren.

Anschließend wurden die Untersuchungen zum Aggregationsverhalten auf Tetracen (**TET**) und seine N-heterosubstituierten Analoga 5,12-Diazatetracen (**DAT**) und 5,6,11,12-Tetraazatetracen (**TAT**) ausgeweitet. Der Vergleich der optischen Anregungsspektren in Neon-Matrizen mit quantenchemischen Rechnungen an monomeren Molekülen im Vakuum zeigte, dass in festem Neon bei niedrigen Analyt-Konzentrationen Systeme geschaffen wurden, welche aufgrund vernachlässigbar kleiner Wechselwirkungen mit der Umgebung oder intermolekularer Kräfte die entsprechenden Gasphasensysteme gut abbilden. So wurden die 0-0-Übergänge in die ersten angeregten Zustände  $S_1$  in Neon auf 22173 (**TET**), 20880 (**DAT**) und 22556  $\text{cm}^{-1}$  (**TAT**) bestimmt. Die elektronische Anregung von **TET** zeigt eine Aufspaltung von 115  $\text{cm}^{-1}$  über das gesamte Spektrum, was der Bildung dimerer Spezies in Form von J-Aggregaten zugeordnet wurde. Dies wird durch konzentrationsabhängige Untersuchungen und Temper-Experimente gestützt, die einen erhöhten relativen Anteil an aggregierten Spezies

(rotverschobene Banden) in Matrizen mit höherer **TET**-Konzentration oder nach dem Erwärmen zeigten.

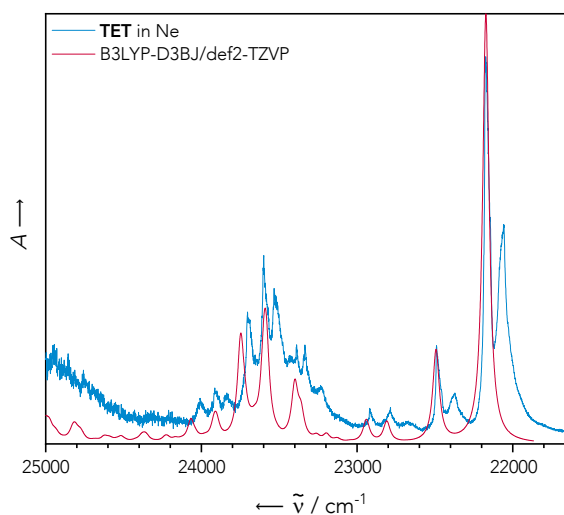


Abb. 51: Elektronisches Anregungsspektrum von **TET** in festem Ne bei 4 K (blau) und Simulation (rot). Die Aufspaltung des gesamten experimentellen Spektrums zeigt J-Aggregation an. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Berechnungen möglicher Konformere eines **TET**-Dimers lieferten zwei Strukturen mit parallelen Monomer-Ebenen, was im Kontrast mit der für Acene üblichen molekularen Festkörperstruktur im Fischgräten-Motiv steht. Dies verdeutlicht die Bedeutung von ferngeordneten Packungseffekten im reinen Festkörper, die in einem Matrix-System nicht auftreten.

Im Falle von **DAT** und **TAT** wurde in der Matrix keine Aggregation beobachtet. DFT-Rechnungen lieferten eine höhere Anzahl möglicher Dimer-Konformationen bedingt durch die verringerte Symmetrie im Vergleich zu **TET** oder die Möglichkeit der Ausbildung H-verbrückter Strukturen. Die potentielle Koexistenz mehrerer aggregierter Spezies mit ähnlichen Stabilisierungsenergien erschwert unter Umständen die experimentelle Beobachtbarkeit. Ausschließlich bei den N-substituierten Tetracenen wurden hingegen relativ zum ersten intensiven elektronischen Übergang rotverschobene Banden beobachtet. Diese konnten durch Intensitätsausleihe angeregter Zustände mit  $n\text{-}\pi^*$ -Charakter im Rahmen des Herzberg-Teller-Modells für Dipol-verbotene Übergänge plausibilisiert werden.

Aufgrund ihrer ausgewogenen Balance zwischen guten elektronischen Leitereigenschaften und ausreichender Oxidationsstabilität bleiben Pentacen und seine substituierten Derivate unter den aussichtsreichsten Kandidaten für organoelektronische Anwendungen. Daher wurden auch Pentacen (**PEN**) und 6,13-Diazapentacen (**DAP**) Untersuchungen unterzogen, die auf das Dimerisierungsverhalten in festen Neon-Matrizen abzielten.

## Zusammenfassung

Das erste Absorptionsmaximum von **PEN** in Neon wurde bei  $18410\text{ cm}^{-1}$  gemessen, bei **DAP** liegt es mit  $17665\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Es konnten hochauflösende optische Anregungs- und Emissionsspektren erhalten werden, die eine gute Korrelation mit quantenchemischen Berechnungen am freien Monomer ohne Umgebungseffekte zeigen. Die wesentlichen Schwingungsmoden, welche die beobachteten Progressionsmuster hervorrufen, wurden zugeordnet.

Sowohl **PEN** als auch **DAP** zeigten zusätzliche optische Übergänge, die nicht in den Einzelmolekül-Simulationen im ersten angeregten Zustand  $S_1$  wiedergegeben sind. Aufgrund ihres Verhaltens bei Variation der Konzentration oder beim Erwärmen der Matrizen konnten diese dimeren Spezies zugeordnet werden. Für **PEN** wurde Dimerisierung im H-Typ beobachtet, was durch eine kleine Blauverschiebung der Absorption um  $85\text{ cm}^{-1}$  angezeigt wird. Infolge einer starken exzitonischen Kopplung bei Dimerisierung wurde zudem eine kleine Stokes-Verschiebung von  $220\text{ cm}^{-1}$  ( $27\text{ meV}$ ) beobachtet, die beim Monomer nicht auftritt.

Im Falle von **DAP** konnte die Dimerisierung durch ein beim Erwärmen an Intensität gewinnendes Fluoreszenzsignal bei  $16783\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Dieses ist um  $873\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben gegenüber dem Monomer-Signal des 0-0-Übergangs und besitzt ein schwaches exakt analoges Signal im Anregungsspektrum, sodass es dem 0-0-Übergang der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung eines van-der-Waals-Dimers zugeordnet wurde. Im Zusammenspiel mit quantenchemischen Rechnungen wurde eine Dimer-Struktur mit einem 0-0-Übergang vorgeschlagen, der mit dem experimentellen Wert gut im Einklang steht.

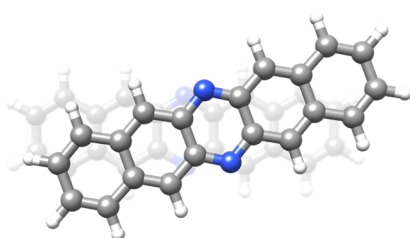


Abb. 52: Konformation des in festem Neon beobachteten Dimers von **DAP**.

Somit konnte erstmals ein spektroskopischer Nachweis für schwach gebundene Dimere von **PEN** und **DAP** erbracht werden, der wichtige Einblicke in die optischen Eigenschaften polyaromatischer Aggregate liefert. Die Änderung der elektronischen Eigenschaften durch  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoff im molekularen Grundgerüst ist deutlich in den unterschiedlichen spektralen Eigenschaften der Dimere reflektiert.



## 6. Ergänzende Daten

Tabelle 19: Energien der wesentlichen Schwingungsmoden des Pyridin-Monomers (M) sowie die paarweise auftretenden analogen Signale sämtlicher Dimer-Konformere berechnet auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau. Farblich hervorgehoben sind **Blauverschiebungen** und **Rotverschiebungen** von  $\Delta\tilde{\nu} \geq 0,5 \text{ cm}^{-1}$  bezogen auf das Monomer-Signal.

M	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$							
	A	B	C	D	E	F	G	H
422,2	419,2	419,9	421,5	422,5	423,1	422,6	419,5	421,4
	420,3	422,4	424,5	426,6	424,5	424,3	421,7	422,8
616,0	615,8	615,7	617,4	615,8	616,0	617,0	615,9	616,3
	616,1	616,4	620,8	618,5	616,6	618,6	616,1	617,5
727,2	724,5	725,3	731,7	728,8	727,9	728,5	722,1	721,1
	727,8	729,0	732,8	735,9	731,6	735,4	724,9	730,9
778,3	775,8	775,7	779,8	779,2	779,0	778,9	775,6	774,2
	777,2	776,4	779,9	786,1	784,0	784,3	775,7	778,8
1026,7	1027,2	1027,1	1028,5	1026,1	1026,1	1027,5	1027,3	1026,9
	1027,4	1027,3	1028,6	1028,5	1027,5	1028,6	1027,3	1027,8
1064,5	1065,0	1064,6	1063,6	1063,9	1063,9	1064,4	1065,8	1063,8
	1066,2	1066,2	1064,2	1064,8	1065,0	1064,9	1066,4	1066,0
1108,0	1108,3	1109,1	1107,9	1106,3	1108,1	1103,9	1108,5	1108,1
	1109,0	1109,2	1108,1	1108,2	1111,6	1108,2	1109,0	1108,7
1166,0	1167,6	1167,7	1166,2	1161,7	1167,3	1164,5	1166,5	1165,5
	1169,1	1168,8	1166,2	1167,2	1169,6	1167,1	1166,8	1166,4
1255,1	1254,4	1254,9	1261,5	1252,5	1254,9	1251,1	1254,5	1255,8
	1255,4	1255,7	1264,2	1257,0	1255,6	1257,3	1255,8	1258,1
1494,4	1495,0	1494,8	1496,8	1491,0	1494,8	1491,4	1494,6	1495,2
	1495,4	1495,0	1497,3	1495,6	1495,0	1495,7	1495,2	1495,8
1538,1	1538,5	1539,1	1544,6	1535,9	1537,7	1536,5	1539,1	1538,2
	1539,2	1539,3	1545,0	1540,1	1538,9	1539,9	1539,3	1540,8
1668,2	1668,5	1667,7	1666,6	1665,8	1666,8	1666,7	1669,7	1667,3
	1668,7	1669,2	1668,1	1667,9	1667,3	1668,2	1670,0	1670,2
1674,7	1676,1	1676,1	1677,8	1674,0	1674,4	1673,6	1677,2	1674,6
	1676,4	1676,4	1677,8	1677,2	1674,8	1677,1	1677,2	1679,5

## Ergänzende Daten

Tabelle 20: Energien der wesentlichen Schwingungsmoden des Pyridin-Monomers (M) sowie der möglichen Konformere des Pyridin-H<sub>2</sub>O-Dimers berechnet auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau. Farblich hervorgehoben sind **Blauverschiebungen** und **Rotverschiebungen** von  $\Delta\tilde{\nu} \geq 0,5 \text{ cm}^{-1}$  bezogen auf das Monomer-Signal von Pyridin. Schwingungsmoden mit näherungsweise vollständiger Lokalisierung der Amplitude auf H<sub>2</sub>O sind der fehlenden Vergleichbarkeit wegen nicht gezeigt.

M	A	B	C
422,2	425,8	423,3	426,3
616,0	625,8	616,6	615,6
727,2	729,2	733,8	733,8
778,3	781,2	782,0	784,8
1026,7	1036,5	1027,0	1026,2
1064,5	1064,0	1064,3	1064,0
1108,0	1108,9	1107,4	1108,5
1166,0	1168,7	1166,6	1167,7
1255,1	1256,0	1254,0	1254,3
1494,4	1498,4	1492,8	1493,9
1538,1	1540,3	1537,9	1536,9
1668,2	1665,9	1667,2	1665,8
1674,7	1681,8	1673,3	1674,1

Tabelle 21: Energien der wesentlichen Schwingungsmoden des Pyridin-d<sub>5</sub>-Monomers (M) sowie die paarweise auftretenden analogen Signale sämtlicher Dimer-Konformere berechnet auf  $\omega$ B97X-D4/def2-TZVPP-Niveau. Farblich hervorgehoben sind **Blauverschiebungen** und **Rotverschiebungen** von  $\Delta\tilde{\nu} \geq 0,5 \text{ cm}^{-1}$  bezogen auf das Monomer-Signal.

M	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$							
	A	B	C	D	E	F	G	H
381,1	378,0	378,7	380,3	381,2	382,2	381,4	378,7	380,9
	379,3	381,0	383,5	385,7	383,3	383,8	380,3	381,8
544,8	543,0	543,2	550,0	546,8	546,2	546,4	540,7	539,8
	545,5	546,6	550,7	554,0	549,0	552,1	543,4	548,5
593,0	592,8	592,8	594,5	592,5	592,9	593,9	592,9	593,2
	593,1	593,4	597,8	595,4	593,8	595,4	593,0	594,5
641,9	641,6	641,6	640,0	641,6	641,4	640,7	641,9	641,5
	642,4	641,8	641,4	642,4	642,8	641,6	642,6	641,6
653,9	652,5	653,0	655,6	655,0	654,8	654,6	651,7	652,4
	654,3	653,6	658,2	657,8	658,1	659,4	653,3	655,9
713,6	713,1	713,5	716,1	714,7	715,9	714,5	710,1	709,5
	714,5	716,5	716,2	720,0	721,4	723,4	713,2	715,2
803,4	802,6	802,2	807,4	805,6	804,7	805,1	801,0	799,6
	803,5	803,4	808,8	811,9	805,1	805,4	802,6	805,7
842,4	842,3	842,6	843,7	837,2	842,0	841,6	841,9	842,7
	842,6	842,6	844,6	842,5	843,3	842,5	842,2	843,0

Ergänzende Daten

M	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$							
	A	B	C	D	E	F	G	H
844,1	844,3	846,0	846,2	844,3	844,4	844,1	844,0	844,1
	845,2	846,1	846,8	845,1	848,6	845,0	844,3	844,4
857,9	856,4	855,7	858,8	854,8	859,2	858,1	854,1	852,9
	857,0	857,6	860,8	858,8	859,2	859,0	855,5	858,6
858,9	859,3	859,1	865,5	859,5	859,7	859,8	859,1	858,7
	861,2	859,6	865,6	859,9	861,4	862,0	859,7	862,7
884,7	883,4	883,8	889,0	885,8	884,9	885,5	880,7	877,8
	883,8	883,8	890,0	891,4	890,0	889,6	881,2	885,7
914,2	913,7	913,7	922,5	913,4	914,1	911,6	914,1	914,7
	914,7	914,5	927,7	916,5	914,8	916,4	914,2	916,8
999,3	1000,1	1000,0	1000,7	999,4	998,9	999,1	1000,1	999,6
	1000,2	1000,1	1001,0	1001,0	999,9	1001,1	1000,3	1000,8
1035,2	1035,4	1035,0	1032,6	1034,8	1034,7	1034,0	1035,7	1035,0
	1036,2	1036,3	1035,0	1035,2	1035,5	1035,1	1037,1	1036,1
1066,9	1067,0	1067,1	1074,6	1064,9	1067,2	1064,3	1066,7	1067,2
	1067,1	1067,1	1075,8	1068,5	1067,5	1068,3	1066,7	1068,3
1253,8	1256,7	1254,2	1252,6	1254,9	1254,2	1253,5	1255,5	1254,0
	1257,7	1261,2	1253,3	1255,8	1255,7	1255,8	1256,8	1257,7
1353,7	1355,1	1354,7	1354,0	1352,8	1353,9	1351,8	1355,0	1354,3
	1355,4	1355,1	1354,9	1355,3	1354,0	1355,4	1355,4	1356,4
1403,3	1403,9	1404,4	1401,7	1402,0	1402,5	1402,6	1405,0	1402,5
	1404,7	1404,6	1403,8	1403,8	1403,1	1403,8	1405,6	1406,3
1634,1	1634,2	1633,5	1631,3	1632,4	1632,5	1631,9	1635,6	1632,9
	1634,4	1634,8	1631,9	1633,5	1632,9	1633,8	1636,0	1635,2
1635,2	1636,8	1636,8	1636,8	1634,5	1634,8	1634,8	1638,0	1636,1
	1637,0	1637,1	1637,1	1637,3	1635,0	1637,3	1638,0	1640,4

## Ergänzende Daten

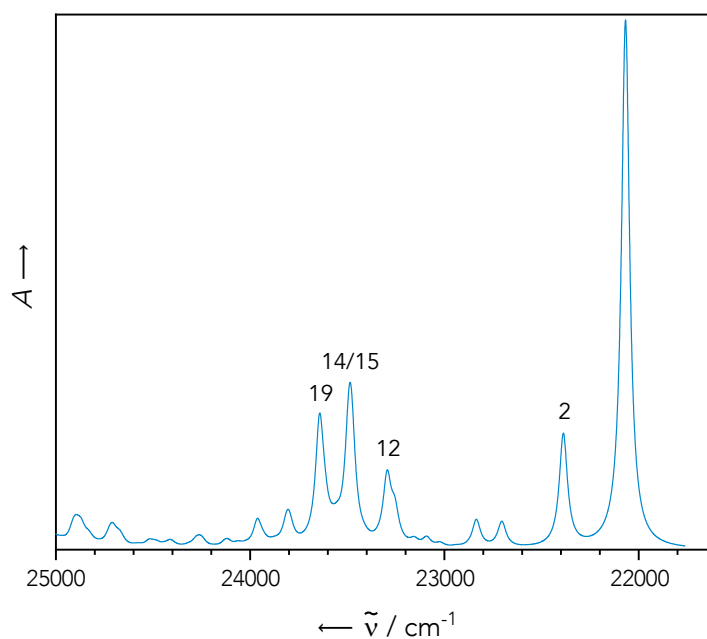


Abb. 53: Berechnetes schwingungsaufgelöstes elektronisches Anregungsspektrum von **TET** (B3LYP-D3/def2-TZVP, blauverschoben um  $1763 \text{ cm}^{-1}$ ) mit Bezeichnung der wesentlichen Schwingungsmoden, die in Abb. 56 illustriert sind. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

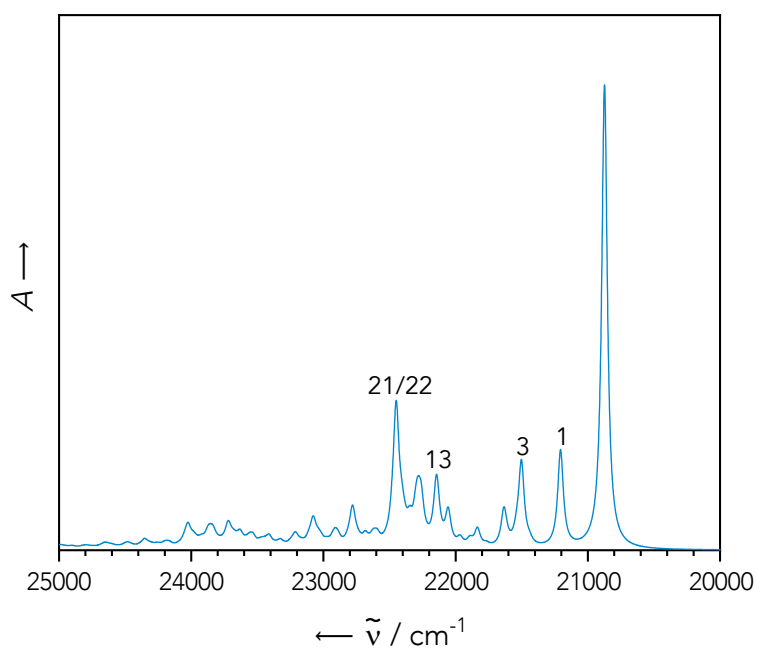


Abb. 54: Berechnetes schwingungsaufgelöstes elektronisches Anregungsspektrum von **DAT** (B3LYP-D3/def2-TZVP, blauverschoben um  $1740 \text{ cm}^{-1}$ ) mit Bezeichnung der wesentlichen Schwingungsmoden, die in Abb. 57 illustriert sind. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

## Ergänzende Daten

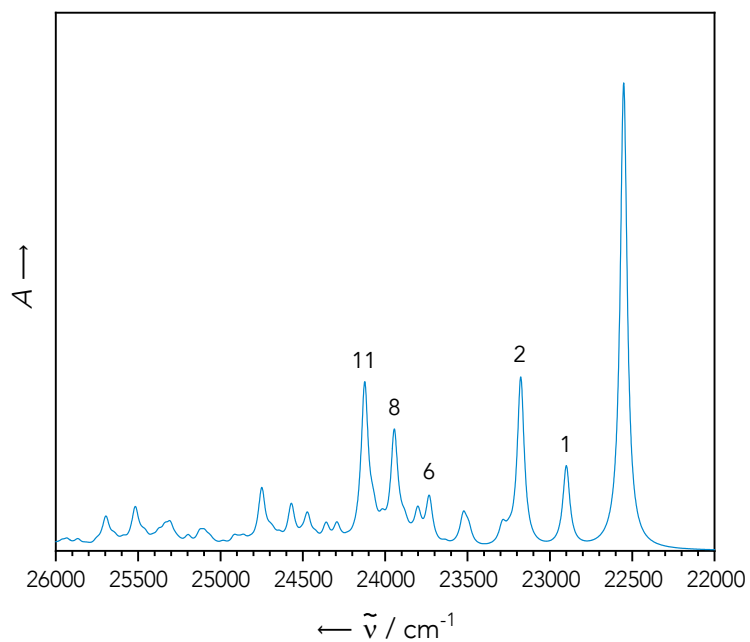


Abb. 55: Berechnetes schwingungsaufgelöstes elektronisches Anregungsspektrum von **TAT** (B3LYP-D3/def2-TZVP, blauverschoben um  $1975 \text{ cm}^{-1}$ ) mit Bezeichnung der wesentlichen Schwingungsmoden, die in Abb. 58 illustriert sind. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

## Ergänzende Daten

Mode	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Normalkoordinaten- Verschiebung (dimensionslos)
1	304	0,0540
2	320	-0,6464
3	506	0,0264
4	634	0,2241
5	768	-0,3166
6	790	-0,0102
7	872	-0,0595
8	1024	-0,1773
9	1153	-0,0179
10	1188	0,3280
11	1206	-0,0256
12	1227	-0,4853
13	1364	0,0094
14	1411	0,5516
15	1425	-0,5483
16	1484	-0,1802
17	1486	0,0624
18	1559	-0,1717
19	1575	0,6381
20	1648	0,0159
21	1663	-0,0092
22	3156	-0,0004
23	3191	0,0174

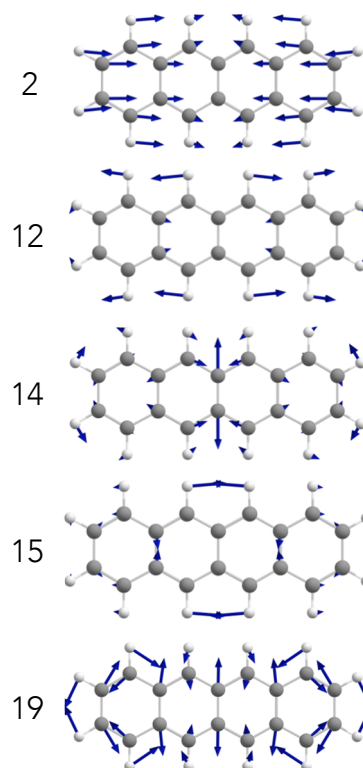


Abb. 56: Berechnete (B3LYP-D3/def2-TZVP) Normalmoden und entsprechende Verschiebungsvektoren von **TET** in Bezug auf den ersten angeregten Zustand  $S_1$  über einem Schwellwert von 0,0004. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

## Ergänzende Daten

Mode	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Normalkoordinaten- Verschiebung (dimensionslos)
1	333	0,6395
2	568	0,1317
3	628	0,5737
4	634	0,1338
5	747	0,1424
6	762	0,3755
7	891	0,0878
8	1014	0,0899
9	1022	0,1423
10	1146	0,0296
11	1182	0,3652
12	1191	0,0315
13	1271	0,4921
14	1333	0,0272
15	1386	0,3455
16	1410	0,3443
17	1428	0,2888
18	1473	0,2617
19	1503	0,0572
20	1536	0,2788
21	1572	0,4431
22	1578	0,5749
23	3180	0,0097
24	3182	0,0038
25	3193	0,0165
26	3198	0,0045

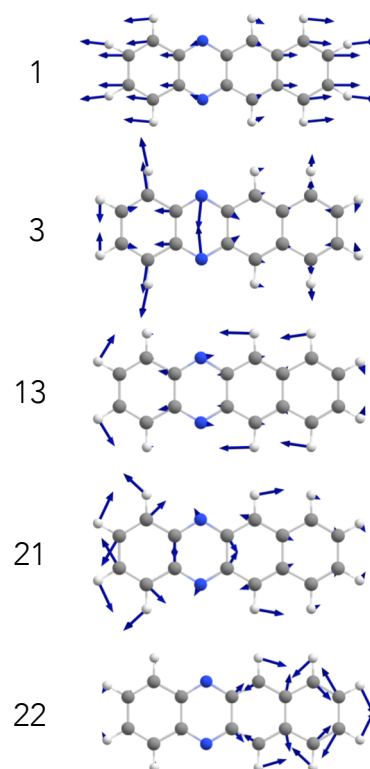


Abb. 57: Berechnete (B3LYP-D3/def2-TZVP) Normalmoden und entsprechende Verschiebungsvektoren von **DAT** in Bezug auf den ersten angeregten Zustand  $S_1$  über einem Schwellwert von 0,0004. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

## Ergänzende Daten

Mode	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Normalkoordinaten-Verschiebung (dimensionslos)
1	348	0,5833
2	625	0,8398
3	736	0,2772
4	943	0,2541
5	1014	0,0582
6	1181	0,4371
7	1332	0,2294
8	1393	0,6602
9	1466	0,2422
10	1518	0,2556
11	1573	0,7738
12	3185	0,0159
13	3202	0,0123

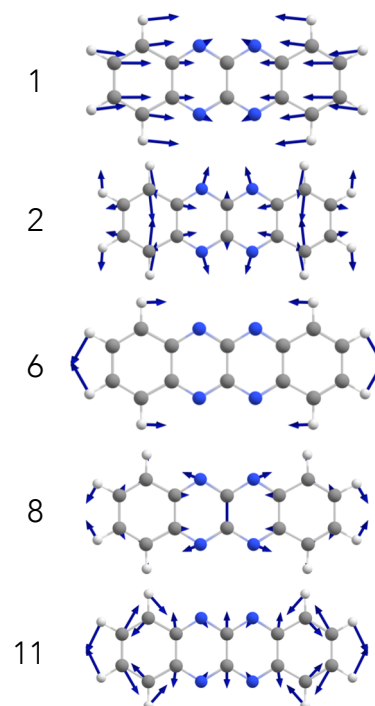


Abb. 58: Berechnete (B3LYP-D3/def2-TZVP) Normalmoden und entsprechende Verschiebungsvektoren von **TAT** in Bezug auf den ersten angeregten Zustand  $S_1$  über einem Schwellwert von 0,0004. Rechnungen von Marvin Hoffmann.



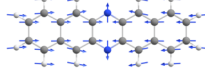
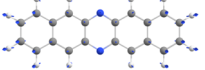
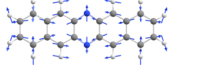
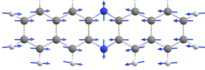
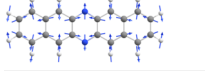
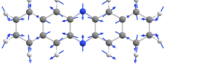
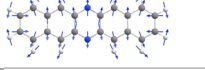
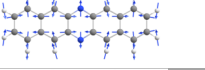
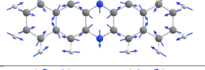
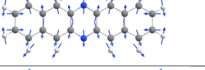
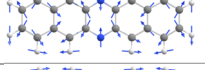
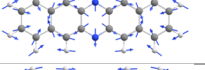
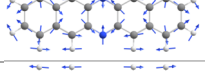
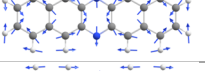
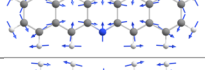
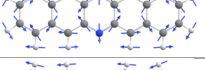
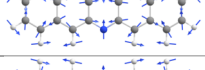
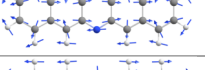
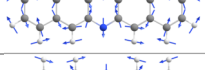
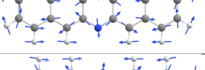
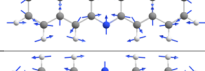
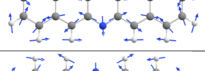
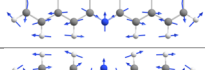
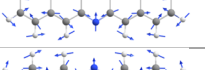
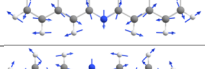
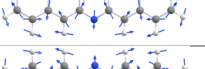
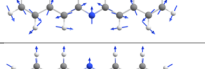
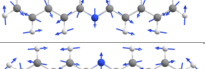
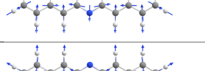
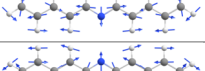
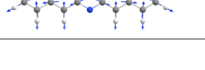
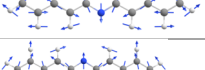
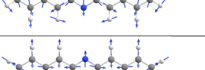
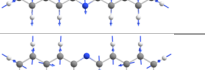
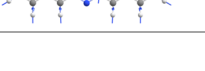
## Ergänzende Daten

Tabelle 22: Zuordnung der berechneten (B3LYP/def2-TZVP) Normalmoden mit zugehöriger Energie  $E$  und dimensionsloser Normalkoordinaten-Verschiebung  $D$  zu den vibronisch aufgelösten Absorbanz- und Fluoreszenzspektren in Abb. 44 von **PEN** in Ne bei 4 K. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Mode	Absorbanz			Fluoreszenz		
	Normalmode	$E / \text{cm}^{-1}$	$D$	Normalmode	$E / \text{cm}^{-1}$	$D$
1		265,49	0,55		264,31	0,58
2		616,86	0,21		615,21	0,16
3		641,38	0,05		631,32	0,08
4		767,44	0,34		764,59	0,33
5		800,90	0,14		808,39	0,01
6		1020,32	0,18		1047,91	0,02
7		1186,08	0,30		1184,33	0,27
8		1209,83	0,49		1219,39	0,01
9		1338,34	0,12		1229,39	0,34
10		1409,67	0,61		1330,53	0,10
11		1433,85	0,37		1401,24	0,43
12		1497,17	0,11		1446,30	0,53
13		1555,90	0,46		1512,64	0,05
14		1576,49	0,23		1554,59	0,01
15		3190,57	0,01		1555,68	0,45
16					1572,21	0,17
17					3195,77	0,01

## Ergänzende Daten

Tabelle 23: Zuordnung der berechneten (B3LYP-def2-TZVP) Normalmoden mit zugehöriger Energie  $E$  und dimensionsloser Normalkoordinaten-Verschiebung  $D$  zu den vibronisch aufgelösten Absorbanz- und Fluoreszenzspektren in Abb. 48 von **DAP** in Ne bei 4 K. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Mode	Absorbanz			Fluoreszenz		
	Normalmode	$E / \text{cm}^{-1}$	D	Normalmode	$E / \text{cm}^{-1}$	D
1		275,77	0,54		43,32	0,01
2		619,12	0,38		274,57	0,56
3		631,95	0,27		616,22	0,43
4		751,31	0,33		620,93	0,06
5		803,24	0,25		750,19	0,33
6		1019,85	0,19		815,18	0,14
7		1187,03	0,13		1047,19	0,03
8		1192,78	0,50		1185,46	0,23
9		1351,06	0,24		1204,86	0,01
10		1414,65	0,32		1206,98	0,06
11		1433,41	0,49		1207,47	0,33
12		1495,74	0,03		1331,13	0,13
13		1548,41	0,49		1403,57	0,48
14		1577,58	0,35		1434,47	0,29
15		3180,03	0,01		1512,56	0,08
16		3192,70	0,01		1544,82	0,53
17					1580,34	0,26
18					3175,79	0,01
19					3198,51	0,01

## Ergänzende Daten

Tabelle 24: Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung der in Tabelle 4 gezeigten möglichen Konformere von Pyridin (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ). Die Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie  $\Delta E$  sind die geometrische Präparation  $\Delta E_{\text{geo-prep}}$ , die elektronische Präparation (Hartree-Fock)  $\Delta E_{\text{el-prep,HF}}$ , Elektrostatik  $E_{\text{elstat}}$ , Austausch  $E_{\text{exch}}$ , die elektronische Präparation (Korrelation)  $\Delta E_{\text{el-prep,C}}$ , Dispersion  $E_{\text{disp}}$ , Ladungstransfer (1,2)  $E_{\text{CT,12}}$ , Ladungstransfer (2,1)  $E_{\text{CT,21}}$ , die schwachen Paare  $E_{\text{WP}}$  sowie die störungstheoretische Triple-Korrektur  $E_{\text{(T)}}$ .

Konformer	A	B	C	D	E	F	G	H
$\Delta E$	-15,55	-15,10	-19,55	-16,25	-15,28	-15,53	-11,32	-12,10
$\Delta E_{\text{geo-prep}}$	0,29	0,34	0,01	0,12	-0,02	0,11	0,40	0,31
$\Delta E_{\text{el-prep,HF}}$	83,95	87,55	60,60	43,42	49,55	42,15	67,98	52,50
$E_{\text{elstat}}$	-49,25	-50,77	-55,94	-37,39	-35,65	-36,02	-35,42	-33,99
$E_{\text{exch}}$	-20,80	-21,93	-12,00	-9,64	-12,05	-9,22	-16,79	-11,91
$\Delta E_{\text{el-prep,C}}$	16,44	15,87	19,51	14,72	13,33	13,88	11,93	12,57
$E_{\text{disp}}$	-23,02	-22,81	-8,92	-9,32	-13,15	-8,73	-20,97	-13,23
$E_{\text{CT,12}}$	-8,83	-7,92	-9,22	-1,74	-10,04	-2,20	-6,03	-6,20
$E_{\text{CT,21}}$	-7,28	-8,16	-9,24	-12,27	-2,20	-11,33	-6,02	-6,98
$E_{\text{WP}}$	-1,40	-1,50	-1,97	-1,80	-1,94	-1,94	-1,41	-1,94
$E_{\text{(T)}}$	-5,66	-5,77	-2,38	-2,36	-3,11	-2,22	-4,98	-3,24

Tabelle 25: Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung der in Tabelle 4 gezeigten möglichen Konformere von Pyridin (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ). Die Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie  $\Delta E$  sind die geometrische Präparation  $\Delta E_{\text{geo-prep}}$ , die elektronische Präparation (Hartree-Fock)  $\Delta E_{\text{el-prep,HF}}$ , Elektrostatik  $E_{\text{elstat}}$ , Austausch  $E_{\text{exch}}$ , die elektronische Präparation (Korrelation)  $\Delta E_{\text{el-prep,C}}$ , Dispersion  $E_{\text{disp}}$ , Ladungstransfer (1,2)  $E_{\text{CT,12}}$ , Ladungstransfer (2,1)  $E_{\text{CT,21}}$ , die schwachen Paare  $E_{\text{WP}}$  sowie die störungstheoretische Triple-Korrektur  $E_{\text{(T)}}$ .

Konformer	A	B	C	D	E	F	G	H
$\Delta E$	-15,09	-14,53	-17,85	-15,43	-14,68	-14,44	-10,60	-10,94
$\Delta E_{\text{geo-prep}}$	0,20	0,24	0,05	0,14	-0,01	0,10	0,27	0,21
$\Delta E_{\text{el-prep,HF}}$	85,38	89,12	62,24	44,75	50,68	43,43	69,84	54,62
$E_{\text{elstat}}$	-49,45	-51,06	-55,96	-37,47	-35,78	-36,05	-35,92	-34,64
$E_{\text{exch}}$	-20,84	-22,01	-11,96	-9,65	-12,09	-9,22	-16,87	-11,98
$\Delta E_{\text{el-prep,C}}$	19,56	17,41	22,38	13,12	14,44	12,82	13,91	15,62
$E_{\text{disp}}$	-24,22	-24,01	-9,51	-10,35	-13,86	-9,94	-21,97	-14,33
$E_{\text{CT,12}}$	-9,55	-8,18	-10,24	-2,09	-10,88	-1,98	-6,33	-5,94
$E_{\text{CT,21}}$	-8,22	-7,97	-10,15	-9,12	-1,69	-9,20	-6,34	-8,89
$E_{\text{WP}}$	-1,63	-1,64	-2,08	-2,17	-1,99	-1,90	-1,56	-1,92
$E_{\text{(T)}}$	-6,32	-6,43	-2,63	-2,60	-3,49	-2,50	-5,61	-3,68

## Ergänzende Daten

Tabelle 26: Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung der in Tabelle 10 gezeigten möglichen Konformere von **TET** (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ). Die Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie  $\Delta E$  sind die geometrische Präparation  $\Delta E_{geo-prep}$ , die elektronische Präparation (Hartree-Fock)  $\Delta E_{el-prep,HF}$ , Elektrostatik  $E_{elstat}$ , Austausch  $E_{exch}$ , die elektronische Präparation (Korrelation)  $\Delta E_{el-prep,C}$ , Dispersion  $E_{disp}$ , Ladungstransfer (1,2)  $E_{CT,12}$ , Ladungstransfer (2,1)  $E_{CT,21}$ , die schwachen Paare  $E_{WP}$  sowie die störungstheoretische Triple-Korrektur  $E_{(T)}$ .

Konformer	A	B
$\Delta E$	-62,84	-61,02
$\Delta E_{geo-prep}$	1,10	1,16
$\Delta E_{el-prep,HF}$	400,41	317,53
$E_{elstat}$	-220,78	-169,81
$E_{exch}$	-109,99	-83,47
$\Delta E_{el-prep,C}$	70,91	59,63
$E_{disp}$	-99,27	-93,79
$E_{CT,12}$	-31,58	-27,24
$E_{CT,21}$	-31,88	-27,31
$E_{WP}$	-13,48	-12,28
$E_{(T)}$	-28,30	-25,43

## Ergänzende Daten

Tabelle 27: Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung der in Tabelle 12 gezeigten möglichen Konformere von **DAT** (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ). Die Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie  $\Delta E$  sind die geometrische Präparation  $\Delta E_{\text{geo-prep}}$ , die elektronische Präparation (Hartree-Fock)  $\Delta E_{\text{el-prep,HF}}$ , Elektrostatik  $E_{\text{elstat}}$ , Austausch  $E_{\text{exch}}$ , die elektronische Präparation (Korrelation)  $\Delta E_{\text{el-prep,C}}$ , Dispersion  $E_{\text{disp}}$ , Ladungstransfer (1,2)  $E_{\text{CT},12}$ , Ladungstransfer (2,1)  $E_{\text{CT},21}$ , die schwachen Paare  $E_{\text{WP}}$  sowie die störungstheoretische Triple-Korrektur  $E_{(T)}$ .

Konformer	A	B	C	D	E
$\Delta E$	-65,19	-64,10	-64,61	-63,42	-62,81
$\Delta E_{\text{geo-prep}}$	0,91	1,01	1,12	1,03	1,05
$\Delta E_{\text{el-prep,HF}}$	393,44	373,52	319,38	321,70	309,41
$E_{\text{elstat}}$	-224,20	-209,76	-177,73	-179,63	-170,74
$E_{\text{exch}}$	-105,52	-100,03	-82,57	-83,81	-80,26
$\Delta E_{\text{el-prep,C}}$	78,08	72,96	58,68	61,03	59,60
$E_{\text{disp}}$	-97,00	-95,97	-91,60	-91,34	-90,16
$E_{\text{CT},12}$	-34,92	-31,86	-27,06	-27,37	-27,26
$E_{\text{CT},21}$	-34,97	-33,81	-27,07	-27,28	-27,36
$E_{\text{WP}}$	-13,48	-13,24	-12,72	-12,94	-12,62
$E_{(T)}$	-27,53	-26,92	-25,04	-24,82	-24,47
Konformer	F	G	H	I	J
$\Delta E$	-58,74	-59,09	-44,03	-28,81	-25,13
$\Delta E_{\text{geo-prep}}$	1,41	1,70	0,95	0,30	0,08
$\Delta E_{\text{el-prep,HF}}$	290,54	264,68	214,67	91,32	67,44
$E_{\text{elstat}}$	-165,19	-148,80	-123,61	-71,21	-51,52
$E_{\text{exch}}$	-75,80	-67,43	-55,62	-19,10	-14,76
$\Delta E_{\text{el-prep,C}}$	57,95	51,38	42,43	19,66	17,26
$E_{\text{disp}}$	-79,79	-78,89	-57,36	-17,93	-14,87
$E_{\text{CT},12}$	-27,27	-21,96	-22,11	-8,33	-11,35
$E_{\text{CT},21}$	-26,97	-25,86	-17,68	-9,80	-4,99
$E_{\text{WP}}$	-11,45	-12,62	-9,97	-8,92	-8,48
$E_{(T)}$	-22,16	-21,29	-15,71	-4,79	-3,95
Konformer	K	L	M	N	O
$\Delta E$	-23,62	-20,24	-20,29	-19,72	-19,84
$\Delta E_{\text{geo-prep}}$	0,08	0,20	0,17	0,13	0,18
$\Delta E_{\text{el-prep,HF}}$	63,90	52,75	52,75	50,82	51,49
$E_{\text{elstat}}$	-50,43	-41,99	-41,42	-39,97	-40,56
$E_{\text{exch}}$	-13,62	-11,61	-11,66	-11,24	-11,33
$\Delta E_{\text{el-prep,C}}$	16,07	15,21	14,90	13,63	14,44
$E_{\text{disp}}$	-13,59	-12,16	-11,65	-12,04	-11,27
$E_{\text{CT},12}$	-12,28	-9,35	-10,41	-9,52	-9,70
$E_{\text{CT},21}$	-2,51	-4,49	-4,04	-2,97	-4,14
$E_{\text{WP}}$	-7,72	-5,75	-5,88	-5,54	-6,03
$E_{(T)}$	-3,53	-3,04	-3,05	-3,02	-2,91

## Ergänzende Daten

Tabelle 28: Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung der in Tabelle 14 gezeigten möglichen Konformere von **TAT** (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ). Die Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie  $\Delta E$  sind die geometrische Präparation  $\Delta E_{geo-prep}$ , die elektronische Präparation (Hartree-Fock)  $\Delta E_{el-prep,HF}$ , Elektrostatik  $E_{elstat}$ , Austausch  $E_{exch}$ , die elektronische Präparation (Korrelation)  $\Delta E_{el-prep,C}$ , Dispersion  $E_{disp}$ , Ladungstransfer (1,2)  $E_{CT,12}$ , Ladungstransfer (2,1)  $E_{CT,21}$ , die schwachen Paare  $E_{WP}$  sowie die störungstheoretische Triple-Korrektur  $E_{(T)}$ .

Konformer	A	B	C	D	E	F
$\Delta E$	-60,29	-58,87	-59,11	-45,75	-35,96	-24,36
$\Delta E_{geo-prep}$	0,94	0,90	1,65	1,07	0,44	0,40
$\Delta E_{el-prep,HF}$	285,47	331,67	266,27	200,49	101,64	57,84
$E_{elstat}$	-160,17	-184,10	-154,76	-119,61	-92,26	-52,27
$E_{exch}$	-72,62	-86,86	-67,62	-50,05	-19,03	-11,91
$\Delta E_{el-prep,C}$	57,00	70,57	54,90	46,26	22,73	16,28
$E_{disp}$	-83,46	-90,86	-75,90	-56,02	-15,65	-12,19
$E_{CT,12}$	-25,93	-31,16	-24,97	-21,19	-10,71	-12,14
$E_{CT,21}$	-25,92	-31,20	-25,03	-21,60	-10,96	-1,89
$E_{WP}$	-13,06	-13,06	-13,00	-10,08	-7,92	-5,40
$E_{(T)}$	-22,55	-24,77	-20,65	-15,01	-4,23	-3,08

Tabelle 29: Berechnete (ADC(2)/def2-SVPD) Energien der drei niedrigsten angeregten elektronischen Zustände von **TET**. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Zustand	Anregungsenergie / eV	Oszillatorstärke
B <sub>2g</sub> (n-π*)	2,53	0,00
B <sub>2u</sub> (1L <sub>a</sub> )	3,13	0,06
B <sub>3u</sub> (1L <sub>b</sub> )	3,53	0,40

Tabelle 30: Berechnete (ADC(2)/def2-SVPD) Energien der drei niedrigsten angeregten elektronischen Zustände von **DAT**. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Zustand	Anregungsenergie / eV	Oszillatorstärke
B <sub>1</sub> (1L <sub>a</sub> )	2,85	0,06
B <sub>2</sub> (n-π*)	3,00	0,00
A <sub>1</sub> (1L <sub>b</sub> )	3,54	0,14

Tabelle 31: Berechnete (ADC(2)/def2-SVPD) Energien der drei niedrigsten angeregten elektronischen Zustände von **TAT**. Rechnungen von Marvin Hoffmann.

Zustand	Anregungsenergie / eV	Oszillatorstärke
B <sub>2u</sub> (1L <sub>a</sub> )	2,95	0,09
B <sub>3u</sub> (1L <sub>b</sub> )	3,56	0,00
B <sub>1g</sub>	4,33	0,00

## Ergänzende Daten

Tabelle 32: Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung der in Tabelle 15 gezeigten möglichen Konformere von **PEN** (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ). Die Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie  $\Delta E$  sind die geometrische Präparation  $\Delta E_{geo-prep}$ , die elektronische Präparation (Hartree-Fock)  $\Delta E_{el-prep,HF}$ , Elektrostatik  $E_{elstat}$ , Austausch  $E_{exch}$ , die elektronische Präparation (Korrelation)  $\Delta E_{el-prep,C}$ , Dispersion  $E_{disp}$ , Ladungstransfer (1,2)  $E_{CT,12}$ , Ladungstransfer (2,1)  $E_{CT,21}$ , die schwachen Paare  $E_{WP}$  sowie die störungstheoretische Triple-Korrektur  $E_{(T)}$ .

Konformer	A	B	C	D
$\Delta E$	-81,36	-78,75	-72,39	-57,01
$\Delta E_{geo-prep}$	1,63	1,43	2,02	1,30
$\Delta E_{el-prep,HF}$	537,99	404,49	334,55	344,68
$E_{elstat}$	-301,56	-218,17	-180,87	-191,94
$E_{exch}$	-149,96	-107,13	-86,40	-94,59
$\Delta E_{el-prep,C}$	96,66	76,37	62,25	58,56
$E_{disp}$	-124,32	-118,26	-102,94	-83,03
$E_{CT,12}$	-42,99	-34,10	-28,03	-26,91
$E_{CT,21}$	-42,91	-34,02	-28,09	-26,78
$E_{WP}$	-19,24	-16,87	-17,09	-14,23
$E_{(T)}$	-36,65	-32,48	-27,78	-24,08

## Ergänzende Daten

Tabelle 33: Energieaufschlüsselung der Wechselwirkung der in Tabelle 17 gezeigten möglichen Konformere von **DAP** (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ). Die Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie  $\Delta E$  sind die geometrische Präparation  $\Delta E_{geo-prep}$ , die elektronische Präparation (Hartree-Fock)  $\Delta E_{el-prep,HF}$ , Elektrostatik  $E_{elstat}$ , Austausch  $E_{exch}$ , die elektronische Präparation (Korrelation)  $\Delta E_{el-prep,C}$ , Dispersion  $E_{disp}$ , Ladungstransfer (1,2)  $E_{CT,12}$ , Ladungstransfer (2,1)  $E_{CT,21}$ , die schwachen Paare  $E_{WP}$  sowie die störungstheoretische Triple-Korrektur  $E_{(T)}$ .

Konformer	A	B	C	D
$\Delta E$	-83,29	-80,97	-75,61	-62,06
$\Delta E_{geo-prep}$	1,33	1,36	2,02	1,65
$\Delta E_{el-prep,HF}$	401,76	520,61	348,55	307,25
$E_{elstat}$	-222,66	-297,97	-195,88	-176,85
$E_{exch}$	-105,58	-142,25	-90,38	-80,60
$\Delta E_{el-prep,C}$	77,85	100,57	65,46	59,91
$E_{disp}$	-114,90	-122,09	-101,26	-81,32
$E_{CT,12}$	-34,83	-44,65	-29,42	-27,72
$E_{CT,21}$	-34,79	-44,31	-29,40	-27,51
$E_{WP}$	-17,51	-19,01	-17,60	-13,96
$E_{(T)}$	-31,65	-35,55	-27,71	-22,90
Konformer	E	F	G	H
$\Delta E$	-36,53	-26,07	-21,14	-20,67
$\Delta E_{geo-prep}$	0,45	0,05	0,08	0,16
$\Delta E_{el-prep,HF}$	107,27	68,86	51,81	53,28
$E_{elstat}$	-80,06	-52,94	-41,75	-41,73
$E_{exch}$	-23,33	-15,00	-11,36	-11,84
$\Delta E_{el-prep,C}$	21,95	16,10	15,62	13,63
$E_{disp}$	-23,45	-15,10	-10,99	-12,28
$E_{CT,12}$	-10,21	-9,73	-11,48	-8,62
$E_{CT,21}$	-10,11	-5,07	-3,66	-3,78
$E_{WP}$	-12,70	-9,23	-6,44	-6,32
$E_{(T)}$	-6,34	-4,01	-2,98	-3,17



## 7. Abkürzungen und Definitionen

$\alpha$	Polarisierbarkeit
$a$	Onsager-Kavitäts-Radius
$A$	Grundfläche des Schwingquarzes
Å	Ångström (= $10^{-10}$ m), Einheit der Länge
$A_0$	Fläche der Austrittsöffnung der Knudsen-Zelle
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorbanz
ADC(2)	<i>2nd order Algebraic Diagrammatic Construction</i> (Algebraische diagrammatische Konstruktion zweiter Ordnung, hochentwickelte Rechenmethode)
B3LYP	3-parametriges Dichtefunktional nach Becke, Lee, Yang und Parr
bar	Bar, Einheit des Drucks
BLYP-D	Funktional nach Becke, Lee, Yang und Parr mit Dispersionskorrektur
bohr	Bohr, Einheit der Länge
c	Zenti (Vorsilbe $1 \cdot 10^{-2}$ )
CC	<i>Coupled Cluster</i>
cc-pVTZ	<i>Correlation-Consistent Polarised Valence-only Triple-zeta basis set</i> (korrelationskonsistenter Valenz-Triple-Zeta-Basissatz)
cc-pVQZ	<i>Correlation-Consistent Polarised Valence-only Quadruple-zeta basis set</i> (korrelationskonsistenter Valenz-Quadrupel-Zeta-Basissatz)
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (ladungsgekoppeltes Gerät)
$\text{cm}^{-1}$	inverse Zentimeter, Einheit der Wellenzahl
$\Delta$	Differenz oder thermische Energie
$d$	Schichtdicke
$\delta_s$	symmetrische Scherschwingung

## Abkürzungen und Definitionen

D3	Dispersionskorrektur dritter Generation nach Grimme
D4	Dispersionskorrektur vierter Generation nach Grimme
DAP	6,13-Diazapentacen
DAT	5,12-Diazatetracen
def2-SVP	Split-Valenz-Basissatz mit zusätzlichen diffusen Funktionen nach Ahlrich
def2-TZVP	Valenz-Triple-Zeta-Basissatz nach Ahlrich
def2-TZVPP	Valenz-Triple-Zeta-Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen nach Ahlrich
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DLPNO-CCSD(T)	<i>Domain-based Local Pair-Natural Orbital approach to Coupled Cluster with Singles, Doubles and (perturbative) Triples configurations</i> (hochentwickelte Rechenmethode)
DNTT	Dinaphtho(2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>f</i> )thiopheno(2,3- <i>b</i> )thiophen
$E$	Energie
e	Einheit des Elektrons
$E_I^{(G/W)}$	Ionisierungsenergien von Wirtteilchen ( $W$ ) oder Gastteilchen ( $G$ )
Em.	Emission
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
etc.	<i>et cetera</i> , unter anderen
eV	Elektronvolt, Einheit der Energie
exp.	experimentell
$f$	Frequenz des Schwingquarzes
FET	Feldeffekttransistor
FIR	ferner Infrarot-Bereich
h	Plancksches Wirkungsquantum
Hz	Hertz (= s <sup>-1</sup> , Einheit der Frequenz)
IR	Infrarot

## Abkürzungen und Definitionen

ISC	<i>Inter System Crossing</i> (Interkombination)
$J$	Kopplungskonstante
J	Joule, SI-Einheit der Energie
K	Kelvin, SI-Einheit der Temperatur
k	kilo (Vorsilbe $1 \cdot 10^3$ )
$k_B$	Boltzmann-Konstante
l	Liter (Einheit des Volumens)
$\lambda_r^{(i/e)}$	(innere ( <i>i</i> ) oder äußere ( <i>e</i> )) Reorganisationsenergie
LED	<i>Local Energy Decomposition</i> (Lokale Energieaufschlüsselung)
lg	dekadischer Logarithmus
LIFS	<i>Laser-induced Integrated Fluorescence Spectroscopy</i> (laserinduzierte integrierte Fluoreszenzspektroskopie)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
$\mu$	Leitfähigkeit von Elektronen oder Löchern
$m$	Masse
$M$	molare Masse
m	milli (Vorsilbe $1 \cdot 10^{-3}$ ) oder Meter (SI-Einheit der Länge)
MCT	<i>Mercury Cadmium Telluride</i> (Quecksilber-Cadmium-Tellurid)
min	Minute (Einheit der Zeit)
MIR	mittlerer Infrarot-Bereich
MOFET	<i>Monolayer Organic Field-Effect Transistor</i> (organischer Einzelschicht-Feldeffekttransistor)
mol	Mol, SI-Einheit der Stoffmenge
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahlen
$n$	Brechungsindex
n	Bezeichnung für Halbleiter mit frei beweglichen Elektronen oder nano (Vorsilbe $1 \cdot 10^{-9}$ )
$\nu_s$	symmetrische Streckschwingung

## Abkürzungen und Definitionen

NIR	naher Infrarot-Bereich
$\omega$ B97X-D4	abstandssepariertes Dichtefunktional mit D4-Korrektur
OPV	Organische Photovoltaik
p	Bezeichnung für Halbleiter mit frei beweglichen Löchern
$p$	Dampfdruck
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PBTTT	Poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno(3,2- <i>b</i> )thiophen)
PE	Photoelektronen
PEN	Pentacen
PEN-a	5,14-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen
PEN-b	6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen
PQT	Poly(3,3'''-dialkylquaterthiophen)
$\vartheta$	Temperatur (in °C)
R	Güte der Anpassung
$R$	universelle Gaskonstante
$r_A$	Aufdampftrate
$\rho_Q$	Dichte des Schwingquarzes
RIJCOSX	<i>Resolution of the Identity / Chain Of Spheres</i> (Rechnungsbeschleunigung)
$\sigma$	Standardfehler
s	Sekunde, SI-Einheit der Zeit
$S_n$	n-ter angeregter elektronischer Singulett-Zustand
SFB	Sonderforschungsbereich der Deutschen Forschungsgemeinschaft
ST	Strahlenteiler
$\tau$	Transferintegral oder Transmission
$t$	Zeit
$T$	Temperatur (in K)
$T_n$	n-ter angeregter elektronischer Triplett-Zustand

## Abkürzungen und Definitionen

$t_k$	Zeit nach Anlegen der Heizspannung, nach der eine konstante Aufdampftrate erhalten wird
TAT	5,6,11,12-Tetraazatetracen
TET	Tetracen
TZV2P	Valenz-Triple-Zeta-Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen
$U$	Spannung
UV	Ultraviolett
V	Volt, Einheit der Spannung
Vis	Visible (sichtbar)
$W$	Breite des Valenz- oder Leitungsbands
$w_0$	Faktor, der die Wahrscheinlichkeit des Austritts aus einer Knudsen-Zelle in Abhängigkeit vom Radius und der Länge der Öffnung beschreibt
${}^nX_{ny}$	Termsymbolik für elektronische Zustände



## 8. Literatur

- [1] J. K. Borchardt, *Mater. Today* **2004**, *7*, 42–46.
- [2] M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9048–9065.
- [3] F. Yang, Y. Huang, Y. Li, Y. Li, *npj Flex. Electron.* **2021**, *5*, 30.
- [4] R. Su, S. H. Park, X. Ouyang, S. I. Ahn, M. C. McAlpine, *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabl8798.
- [5] V. Lami, D. Leibold, P. Fassel, Y. J. Hofstetter, D. Becker-Koch, P. Biegger, F. Paulus, P. E. Hopkinson, M. Adams, U. H. F. Bunz, S. Huettner, I. Howard, A. A. Bakulin, Y. Vaynzof, *Sol. RRL* **2017**, *1*, 1700053.
- [6] C. Reese, M. Roberts, M. M. Ling, Z. Bao, *Mater. Today* **2004**, *7*, 20–27.
- [7] Y. Yamashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024313.
- [8] H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643–2666.
- [9] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319–1335.
- [10] Z. A. Lampion, H. F. Haneef, S. Anand, M. Waldrip, O. D. Jurchescu, *J. Appl. Phys.* **2018**, *124*, 071101.
- [11] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.
- [12] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. Da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436–4451.
- [13] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. Da Silva Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 5804–5809.
- [14] O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279–13412.
- [15] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378–3379.
- [16] I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. Delongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1091–1109.
- [17] V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 1–4.
- [18] H. Chung, Y. Diao, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3915–3933.
- [19] M. L. Clapham, E. C. Murphy, C. J. Douglas, *Synth.* **2021**, *53*, 461–474.
- [20] E. Clar, *Berichte der Bunsengesellschaft* **1939**, *72*, 2137–2139.

- [21] D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475–1489.
- [22] A. G. Mamalis, L. O. G. Vogtländer, A. Markopoulos, *Precis. Eng.* **2004**, *28*, 16–30.
- [23] J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 125–128.
- [24] T. J. Chow, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 1137–1139.
- [25] G. Levet, N. K. Hung, M. Šámal, J. Rybáček, I. Cisařová, A. Jancarík, A. Gourdon, *European J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1658–1664.
- [26] M. Watanabe, Y. J. Chang, S. W. Liu, T. H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C. H. Yuan, Y. T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574–578.
- [27] R. Dorel, A. M. Echavarren, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 14–24.
- [28] R. Einholz, T. Fang, R. Berger, P. Grüninger, A. Früh, T. Chassé, R. F. Fink, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4435–4442.
- [29] R. Zuzak, R. Dorel, M. Kolmer, M. Szymonski, S. Godlewski, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10500–10505.
- [30] F. Eisenhut, T. Kühne, F. García, S. Fernández, E. Guitián, D. Pérez, G. Trinquier, G. Cuniberti, C. Joachim, D. Peña, F. Moresco, *ACS Nano* **2020**, *14*, 1011–1017.
- [31] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. Da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764–3774.
- [32] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. Da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764–3774.
- [33] G. Brocks, J. Van Den Brink, A. F. Morpurgo, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 146405.
- [34] W. Q. Deng, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8614–8621.
- [35] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- [36] N. E. Gruhn, D. A. Da Silva Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7918–7919.
- [37] T. Minakata, I. Nagoya, M. Ozaki, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 7354–7356.
- [38] T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki, K. Saco, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 5220–5225.
- [39] T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 4178–4182.
- [40] D. Ji, Y. Zou, K. Wu, F. Yang, S. Amirjalayer, L. Li, X. Huang, T. Li, W. Hu, H. Fuchs, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1907153.
- [41] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061–3063.
- [42] S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrinevski, B. Nickel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10316–10317.
- [43] C. Yumusak, N. S. Sariciftci, M. Irimia-Vladu, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 3678–



3689.

- [44] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.
- [45] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
- [46] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.
- [47] W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071-15082.
- [48] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179.
- [49] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003.
- [50] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15-18.
- [51] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, M. Halik, *Nature* **2007**, *445*, 745-748.
- [52] T. Fujimoto, Y. Miyoshi, M. M. Matsushita, K. Awaga, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5837-5839.
- [53] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296-1323.
- [54] Y. Ren, X. Yang, L. Zhou, J. Mao, S. Han, Y. Zhou, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1902105.
- [55] Y. F. Lim, Y. Shu, S. R. Parkin, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3049-3056.
- [56] A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J. Bredas, S. R. Marder, U. H. F. Bunz, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 91.
- [57] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286.
- [58] M. Krzeszewski, D. Gryko, D. T. Gryko, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2334-2345.
- [59] J. Wang, Z. Chai, S. Liu, M. Fang, K. Chang, M. Han, L. Hong, H. Han, Q. Li, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 18032-18042.
- [60] D. Wu, J. Zheng, C. Xu, D. Kang, W. Hong, Z. Duan, F. Mathey, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 6347-6352.
- [61] J. I. Nishida, Naraso, S. Murai, E. Fujiwara, H. Tada, M. Tomura, Y. Yamashita, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2007-2010.
- [62] M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1805-1815.
- [63] S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4990-4993.
- [64] U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780-6789.
- [65] U. H. F. Bunz, J. Freudenberg, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1575-1587.
- [66] K. E. Maly, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5628-5633.

- [67] J. I. Wu, S. Barlow, S. M. Brombosz, S. R. Marder, P. v. R. Schleyer, U. H. F. Bunz, K. I. Hardcastle, S. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339–7344.
- [68] Q. Miao, T. Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10284–10287.
- [69] S. Miao, S. M. Brombosz, P. v. R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339–7344.
- [70] S. Z. Weng, P. Shukla, M. Y. Kuo, Y. C. Chang, H. S. Sheu, I. Chao, Y. T. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2071–2079.
- [71] M. M. Islam, S. Pola, Y. T. Tao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6356–6358.
- [72] Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541–5549.
- [73] G. R. Andrews, L.; Barnes, A. J.; Hallam, H. E.; McKean, D. C.; Scrimshaw, G. F.; Ozin, G. A.; Snelson, A.; Sherman, W. F.; Wilkinson, *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species: Infrared and Raman Studies of Matrix-Isolated Molecules, Radicals and Ions*, John Wiley & Sons, Swansea, **1973**.
- [74] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [75] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4191–4242.
- [76] M. E. Jacox, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 108–115.
- [77] G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3005–3018.
- [78] G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2801–2808.
- [79] I. Norman, G. Porter, *Nature* **1954**, *174*, 508–509.
- [80] C. K. Ien, V. A. Bowers, E. L. Cochran, S. N. Foner, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1749–1757.
- [81] J. P. Goldsborough, T. R. Koehler, *Phys. Rev.* **1964**, *133*, A135.
- [82] R. Jones, J. A. Howard, H. A. Joly, P. P. Edwards, R. J. Singer, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, S98–S106.
- [83] A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufrès, *Matrix Isolation Spectroscopy*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1981**.
- [84] P. Dubey, J. Saini, K. Verma, G. Karir, A. Mukhopadhyay, K. S. Viswanathan, in *Mol. Laser Spectrosc.*, Elsevier, **2018**, pp. 317–340.
- [85] M. E. Fajardo, P. G. Carrick, J. W. Kenney, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5812–5825.
- [86] M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 110–118.
- [87] S. Tam, M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 854–860.
- [88] M. Knudsen, *Ann. Phys.* **1909**, *333*, 75–130.
- [89] M. Knudsen, *Ann. Phys.* **1909**, *333*, 999–1016.
- [90] M. Knudsen, *Ann. Phys.* **1909**, *334*, 179–193.

- [91] C. I. Whitman, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 161-164.
- [92] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 778-787.
- [93] M. Knudsen, *Ann. Phys.* **1910**, *338*, 1435-1448.
- [94] G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Phys.* **1959**, *155*, 206-222.
- [95] J. L. Richards, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 2014-2023.
- [96] J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1984**, *23*, 113-140.
- [97] N. G. Bakhshiev, O. P. Girin, I. V. Piperskaya, *Opt. Spektrosk.* **1968**, *24*, 901-909.
- [98] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493.
- [99] M. Banasiewicz, I. Deperasińska, B. Kozankiewicz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 662-667.
- [100] Y. Durand, A. Bloëß, A. M. Van Oijen, J. Köhler, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 232-237.
- [101] E. Heinecke, D. Hartmann, R. Müller, A. Hese, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 906-911.
- [102] A. Amirav, U. Even, J. Jortner, *Opt. Commun.* **1980**, *32*, 266-268.
- [103] W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 828-845.
- [104] J. Szczepanski, C. Wehlburg, M. Vala, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 221-228.
- [105] D. M. Hudgins, L. J. Allamandola, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8978-8986.
- [106] T. M. Halasinski, D. M. Hudgins, F. Salama, L. J. Allamandola, T. Bally, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7484-7491.
- [107] S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2019-2028.
- [108] F. Salama, L. J. Allamandola, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6964-6977.
- [109] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281-14289.
- [110] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125-4128.
- [111] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, London, **1964**.
- [112] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484-495.
- [113] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4946.
- [114] J. L. Marshall, D. Lehnher, B. D. Lindner, R. R. Tykwinski, *Chempluschem* **2017**, *82*, 967-1001.
- [115] H. B. Klevens, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 470-481.
- [116] J. Ferguson, L. W. Reeves, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 1117-

1136.

- [117] J. M. Robertson, *Rev. Mod. Phys.* **1958**, *30*, 155–158.
- [118] A. Klimkans, S. Larsson, *Chem. Phys.* **1994**, *189*, 25–31.
- [119] J. M. L. Martin, J. El-Yazal, J.-P. François, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15358–15367.
- [120] H. Shinohara, Y. Yamakita, K. Ohno, *J. Mol. Struct.* **1998**, *442*, 221–234.
- [121] Y. Kawashima, T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 49–64.
- [122] K. Yoshizawa, T. Tada, A. Staykov, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9406–9413.
- [123] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [124] L. Hahn, F. Maaß, T. Bleith, U. Zschieschang, H. Wadepohl, H. Klauk, P. Tegeder, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17691–17700.
- [125] S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 452–461.
- [126] Q. Ye, C. Chi, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046–4056.
- [127] M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng, W. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7416–7444.
- [128] K. Senthilkumar, F. C. Grozema, F. M. Bickelhaupt, L. D. A. Siebbeles, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9809–9817.
- [129] Z. F. Yao, J. Y. Wang, J. Pei, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7–15.
- [130] F. Kummer, H. Zimmermann, *Berichte der Bunsengesellschaft* **1967**, *71*, 1119–1126.
- [131] X.-D. Tang, Y. Liao, H. Geng, Z.-G. Shuai, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18181.
- [132] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [133] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [134] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
- [135] L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670–6688.
- [136] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 2315–2372.
- [137] L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32184–32215.
- [138] X. W. Sheng, L. Mentel, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 2896–2901.
- [139] P. E. Hofmann, M. W. Tripp, D. Bischof, Y. Grell, A. L. C. Schiller, T. Breuer, S. I. Ivlev, G. Witte, U. Koert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16501–16505.
- [140] G. Maes, *Bull. Soc. Chim Belg.* **1981**, *90*, 1093–1107.

- [141] W. B. Schneider, G. Bistoni, M. Sparta, M. Saitow, C. Riplinger, A. A. Auer, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 4778–4792.
- [142] V. Sladek, M. Ilčin, *Acta Chim. Slovaca* **2013**, *6*, 187–193.
- [143] M. Piacenza, S. Grimme, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1554–1558.
- [144] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- [145] A. Destexhe, J. Smets, L. Adamowicz, G. Maes, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1506–1514.
- [146] E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009–1010.
- [147] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212–219.
- [148] A. Eisfeld, J. S. Briggs, *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 376–384.
- [149] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410.
- [150] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962–1052.
- [151] C. Shao, M. Grüne, M. Stolte, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13665–13677.
- [152] H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998–1001.
- [153] T. Azumi, K. Matsuzaki, *Photochem. Photobiol.* **1977**, *25*, 315–326.
- [154] C. J. Ballhausen, A. E. Hansen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1972**, *23*, 15–38.
- [155] G. Orlandi, W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 465–468.
- [156] G. Orlandi, W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4513–4523.
- [157] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.
- [158] B. J. Walker, A. J. Musser, D. Beljonne, R. H. Friend, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1019–1024.
- [159] J. Zirzmeier, D. Lehnerr, P. B. Coto, E. T. Chernick, R. Casillas, B. S. Basel, M. Thoss, R. R. Tykwinski, D. M. Guldi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, 5325–5330.
- [160] J. P. Mora-Fuentes, I. Papadopoulos, D. Thiel, R. Álvarez-Boto, D. Cortizo-Lacalle, T. Clark, M. Melle-Franco, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1113–1117.
- [161] J. Herz, T. Buckup, F. Paulus, J. Engelhart, U. H. F. Bunz, M. Motzkus, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2425–2430.
- [162] M. Ajdari, T. Schmitt, M. Hoffmann, F. Maass, H. Reiss, U. H. F. Bunz, A. Dreuw, P. Tegeder, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 13196–13205.
- [163] M. Hoffmann, S. A. Mewes, S. Wieland, C. Popp, A. Dreuw, *J. Phys. Chem. Lett.*

## Literatur

2019, 10, 6112-6117.

[164] B. Engels, V. Engel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 12604-12619.

## 9. Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Herrn *Prof. Hans-Jörg Himmel*, der mir die Promotion in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht hat. Auch wenn man im Laufe des Chemiestudiums wenig Berührungspunkte mit der Matrix hatte, bin ich froh, diese faszinierende Technik kennengelernt haben zu dürfen. Für die mir gewährte Freiheit und Unterstützung bin ich sehr dankbar, auch und insbesondere in den Zeiten, in denen das Experimentieren einen erheblichen ingenieurtechnischen Charakter angenommen hat.

Herrn *Prof. Dreuw* möchte ich nicht nur für die freundliche Übernahme des Koreferats danken, sondern auch für die Möglichkeit der unproblematischen und sehr angenehmen Kooperation.

Der *gesamten Arbeitsgruppe* danke ich für die angenehme Atmosphäre sowie den Zusammenhalt und die gegenseitige Unterstützung. Das ist etwas ganz Besonderes. Hier zu nennen ist auch die herzliche und zuverlässige Hilfe in allen nicht-fachlichen Belangen von *Karin*, die uns stets die Last der deutschen Bürokratie abgenommen hat. Auch dir, *Silke*, danke ich sehr, dass du als ihre Nachfolge diesen meist undankbaren Job so gewissenhaft fortführst.

Meiner *Familie* gebührt ein besonderer Dank für die Unterstützung und die Geduld insbesondere gegen Ende der Schreibphase. Das Thema mag für Außenstehende recht abstrakt wirken, dennoch hoffe ich, dass das Ergebnis ein wenig Freude zu machen vermag.

Daran anschließend bin ich auch sehr froh, dass du, *Theresa*, mich während der gesamten Zeit unterstützt hat. Auch der sanfte Druck in der Schreibphase war sicherlich richtig und wichtig. Ohne dich wäre weder diese Arbeit noch ich selbst das was sie jetzt sind. Dafür, für das Ertragen meiner Launen nach missglückten Experimenten und das Verständnis dafür, wenn sich der Messtag mal wieder erheblich verzögert, bin ich dir unglaublich dankbar. Jetzt bin ich gespannt, was unsere Zukunft mit sich bringt und wohin es uns verschlägt...

Diese Arbeit wäre natürlich nicht das, was sie ist, ohne die fleißigen Korrekturleserinnen *Johanna*, *Theresa* und *Lena*, die sich dieses Textes ohne zu Murren angenommen haben. Ich bin mir durchaus bewusst, dass die Salamtaktik beim Übergeben der zu korrigierenden Abschnitte sehr zermürend sein kann. Dennoch danke ich euch, dass ihr so gewissenhaft alle Ungereimtheiten herausgefischt habt, die man unmöglich selbst sehen kann.

Vielen Dank, lieber *Olaf*, für die langfristige Beherbergung in deinen Büros. Deine Expertise in fachlichen Fragen ist unbezahlbar und hat maßgeblich zum Gelingen

## Danksagung

der einzelnen Projekte beigetragen. Ich bin mir sicher, die Matrix hat es uns auch nicht übel genommen, dass wie sie abwechselnd mit Metallen und organischen Substanzen molestiert haben.

Auch dir, lieber *Thomas*, möchte ich für die unermüdliche Unterstützung danken. Als Teil unserer Matrix-Crew warst du stets im Einsatz, um (natürlich äußerst selten) anfallende Reparaturen in die Wege zu leiten oder bei allen denkbaren sonstigen technischen Belangen. Dabei kamen natürlich auch die angenehmen politischen Diskussionen nicht zu kurz.

Unser jüngstes Mitglied im Matrix-Team möchte ich hiermit nochmals ganz besonders willkommen heißen. Vielen Dank an *Stafan*, dass du dich nicht von diversen bürokratischen und technischen Unwegsamkeiten hast davon abbringen lassen, meine Nachfolge anzutreten und das Projekt wie schon in deiner Masterarbeit erfolgreich fortzuführen. Ich bin mir sicher, es ist bei dir in den allerbesten Händen.

Um allerdings den Eindruck im Keim zu ersticken, die Arbeitsgruppe bestünde ausschließlich aus Matrixisolation, möchte ich nun einige dankende Worte an einige Laborkollegen richten, auch wenn sich der Kontakt durch eine gewisse räumliche und thematische Trennung erst später verfestigt hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt hier zunächst *Johanna*, die den folgenschweren Fehler gemacht hat, mir die Betreuung meines Synthesepraktikums anzubieten. Zwar hat es dieses Projekt nicht in die Arbeit geschafft, aber dank der gewonnenen Freundschaft und vielen vertrauensvollen Gesprächen blicke ich sehr gerne auf unsere schöne Labor-WG-Zeit zurück. Ich würde mich freuen, noch die eine oder andere Minigolf-Runde gegen dich verlieren zu dürfen. ;)

Mitglied dieser Labor-WG ist auch *der junge Magnus Carlsen*, vielen auch einfach als *Lukas* bekannt. Dir habe ich neben vielen wertvollen fachlichen Gesprächen auch wichtige Tipps zum Gelingen meiner Schachkarriere zu verdanken, was sich im ELO-Wert leider noch nicht ganz widerspiegelt. Auch die Einführung von Geotastic-Runden in der Mittagspause hat sicher zur Verbesserung der analytischen Fähigkeiten beigetragen.

Auch ein Labor weiter wurde ich auf meiner Durchreise mit offenen Armen empfangen. Ich freue mich besonders *Lena*, die ich während der widrigen Umstände der OCII-Schmach kennenlernen durfte, wieder getroffen zu haben. Danke für viele angenehme Gespräche über die Arbeit und alles andere Irdische, gegenseitige virtuelle Reisebegleitungen während der Inanspruchnahme der zuverlässigen Dienste der Deutschen Bahn AG oder einfach fürs Döneressen. Gerne weiter so!

Dir, lieber *Marco*, möchte ich gerne das „Es war mir ein Fest“ zurückgeben. Ich habe mich immer gefreut, mit dir zu plaudern. Auch über das mir entgegengebrachte



## Danksagung

Vertrauen bei schwierigen Fragen zu deiner Komplexchemie, das bisweilen eine herbe Enttäuschung erfahren musste. Es wäre schön, sich zu vielen weiteren Spikeball®-Partien zu treffen!

Führt man den virtuellen Rundgang durch die Labore im Uhrzeigersinn fort, kommen wir nun im LaBor an. *Erik*, ich danke dir für unterhaltsame Diskussionen im Kaffeezimmer, natürlich ohne die vielen selbsterdachten Schachrätsel zu vergessen, in denen ich wohl nicht besonders glänzen konnte. *Daniel* gilt ein besonderer Dank für die Übernahme zahlreicher undankbarer Aufgaben für die Arbeitsgruppe wie das Verteilen von Praktikanten auf die Doktoranden weit jenseits der Kapazitätsgrenze oder die Verwaltung der Kaffeekasse.

Labor 2.04 danke ich für das stete Versprühen guter Laune. Obzwar sich über Musikgeschmack bekanntlich streiten lässt, war ich immer gerne zu Besuch bei euch. *Lucas*, ein großes Dankeschön für das Organisieren des letzten Skiliziums! Auch die Um-die-Ecke-gedacht-Rätsel waren mir immer eine Freude, selbst wenn die gelegentlich die Sorge eines Schlaganfalls hervorrufen. *Sebastian*, danke für viele unterhaltsame Gespräche und die stete Bereitschaft, pünktlich um 11:25 Uhr den Weg zur Mensa anzutreten.

Ein großer Dank gilt auch *Lizzy* für die Übernahme vieler organisatorischer Aufgaben. Insbesondere die Planung des Erstsemesterpraktikums ist jedes Jahr wieder eine Herkulesaufgabe. Danke, dass du dich besonders zu Coronazeiten nicht von den bürokratischen Stolperfelsbrocken hast zermürben lassen.

Eine besondere Verantwortung tragen unsere technischen Angestellten *Simone*, *Ute* und *Petra*. Zwar hatten wir fachlich nicht viele Überschneidungen, doch weiß ich euren unermüdlichen Einsatz in fachlichen oder organisatorischen Fragen sehr zu schätzen.

Als ehemaligem Mitglied unserer Arbeitsgruppe danke ich *Julian*, bei dem ich bereits im Rahmen eines Forschungspraktikums Kontakt zur Borchemie haben durfte und für die kompetente Übernahme der Admin-Aufgaben. Es war mir eine Ehre, hierbei in deine großen Fußstapfen treten zu dürfen. Auch bei *Bodo* möchte ich mich sehr bedanken, der bis zuletzt ohne Unterlass im Dienst der Instituts-EDV stand. Nicht jeder weiß zu schätzen, was diese Arbeit bedeutet und wie viel Aufwand wirklich dahintersteckt. Herzlichen Dank dafür!

Auch gibt es Menschen außerhalb der Arbeitsgruppe Himmel, denen ein großer Dank gebührt. So habe ich mich immer über die kollegiale Zusammenarbeit mit der gesamten *Arbeitsgruppe Greb* gefreut. *Lutz*, vielen Dank für einige erhellende Gespräche im Zusammenhang mit der Theorie quantenchemischer Rechnungen. Selbst profane Gespräche über die teils unergründliche Funktionsweise der Cluster waren immer sehr hilfreich. Vielen Dank an *Coco*, *Rezi* und *Debbie* für die

## Danksagung

angenehme Nachbarschaft im Computerraum. Natürlich bin ich auch *Paul* für seine unvergleichliche Art der Motivation zum Schreiben überaus dankbar.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Dreuw danke ich für die sehr angenehme und unproblematische Kooperation bei unseren gemeinsamen Projekten. *Marvin*, ich hoffe, dir haben diverse zusätzliche Banden, die nicht berechnet werden konnten, nicht zu viele schlaflose Nächte bereitet. Danke für die tolle Zusammenarbeit.

Ebenso danke ich der Arbeitsgruppe von Prof. Bunz, insbesondere *Olena* und *Hendrik*, für die freundliche Bereitstellung der N-Acene. Mir ist bewusst, dass die Synthese der Acene ohne Seitenketten keine große Beliebtheit genießen. Ich weiß den Aufwand sehr zu schätzen.

Zuletzt möchte ich meinen besonderen Dank an drei Werkstätten unseres Instituts ausdrücken, bei denen wir Stammkunden waren. *German*, *Andreas* und *Frank* von der Installationswerkstatt haben uns stets bei technischen Notfällen spontan unterstützt und zuverlässig Pannendienst geleistet. Dies gilt auch für *Jan* und *Dustin* von der feinmechanischen Wertstatt, die kontinuierlich dabei geholfen haben, unsere Apparatur Stück für Stück besser und zuverlässiger zu machen. Ebenso bin ich *Christian* und *Oliver* sehr dankbar für Reparaturen und Verbesserungen an vielen Stellschrauben unserer Apparatur. Und auch die Admin-Aufgaben haben uns oft zusammengebracht. Ohne die Werkstätten wäre vieles nicht möglich gewesen.

# 10. Eidesstattliche Versicherung

**GESAMTFAKULTÄT FÜR MATHEMATIK, INGENIEUR-  
UND NATURWISSENSCHAFTEN**  
**COMBINED FACULTY OF MATHEMATICS, ENGINEERING  
AND NATURAL SCIENCES**

RUPRECHT-KARLS-  
UNIVERSITÄT  
HEIDELBERG



**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg / Sworn Affidavit according to § 8 of the doctoral degree regulations of the Combined Faculty of Mathematics, Engineering and Natural Sciences at Heidelberg University**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema / *The thesis I have submitted entitled*  
*Spektroskopische Untersuchungen an Matrix-isolierten N-Heteropolyzyklen* .....

.....  
handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung / *is my own work*.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht. / *I have only used the sources indicated and have not made unauthorised use of services of a third party. Where the work of others has been quoted or reproduced, the source is always given.*

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht<sup>1)</sup> an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt. / *I have not yet/have already<sup>1)</sup> presented this thesis or parts thereof to a university as part of an examination or degree.*

Titel der Arbeit / *Title of the thesis*: .....

Hochschule und Jahr / *University and year*: .....

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung / *Type of examination or degree*: .....

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. / *I confirm that the declarations made above are correct.*

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. / *I am aware of the importance of a sworn affidavit and the criminal prosecution in case of a false or incomplete affidavit.*

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe. / *I affirm that the above is the absolute truth to the best of my knowledge and that I have not concealed anything.*

.....  
Ort und Datum / *Place and date*

.....  
Unterschrift / *Signature*

<sup>1)</sup>Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung. / *Please cross out what is not applicable. If applicable, please provide: the title of the thesis that was presented elsewhere, the name of the university, the year of presentation and the type of examination or degree.*

The German text is legally binding.

