

**Ausbildung intramolekularer  
Wasserstoffbrückenbindungen und ihre Effekte auf  
die elektronisch angeregten Zustände von  
N-Methylacridon-Derivaten**

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

**Bachelorarbeit**

von

**Hendrik Knaup**

Februar 2024

Erstgutachterin: Prof. Dr. Christel M. Marian  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Constantin Czekelius



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit mit dem Titel „Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen und ihre Effekte auf die elektronisch angeregten Zustände von N-Methylacridon-Derivaten“ selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen erstellt habe.

Wörtliche oder inhaltliche Stellen, sowie Abbildungen und Formeln, die aus anderen Werken entnommen worden sind, sind als solche gekennzeichnet.

---

(Hendrik Knaup)

---

(Ort, Datum)



## **Danksagung**

Zuallererst möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christel M. Marian dafür bedanken, meine Bachelorarbeit in Ihrem Institut schreiben zu können. Des Weiteren möchte ich mich für die Auswahl des interessanten Themas und die zahlreichen Anregungen bedanken.

Ich möchte mich außerdem bei Herrn Prof. Dr. Constantin Czekelius für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch Tobias Böhmer für die sehr gute Betreuung. Vielen Dank für die gute Einarbeitung, Deine Unterstützung bei Problemen und Deine Geduld. Zudem möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis für die gute Arbeitsatmosphäre, die zahlreichen Gespräche und die gemeinsame Zeit bedanken.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie und bei Freunden für die Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken.



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis .....	III
Tabellenverzeichnis.....	VII
Zusammenfassung.....	IX
Einleitung und Motivation .....	1
Theorie .....	6
Lumineszenz und Photophysik der Acridone .....	6
El Sayed Regeln .....	7
Photophysik der Acridone .....	7
Quantenchemische Grundlagen.....	7
Dichtefunktionaltheorie (DFT).....	7
Funktionale und Basissatz .....	9
PBE0.....	9
BH-LYP.....	9
def2-SVP .....	9
MRCI.....	10
DFT/ MRCI.....	10
TDDFT .....	11
Umgebungseffekte .....	11
Details zu den Rechnungen:.....	12
Ergebnisse und Auswertung.....	14
Grundzustände .....	14
NMAM-B.....	14
NMAM-bFPUH: .....	16
Offenes Konformer: .....	16
Gefaltetes Konformer: .....	20
Tabellarische Zusammenfassung der Grundzustandsenergien.....	23
Angeregte Zustände: .....	24
NMAM-B:.....	24
NMAM-B im Vergleich zum NMA .....	27
NMAM-bFPUH .....	28
Offenes Konformer .....	28
Gefaltetes Konformer .....	32
Fazit .....	35
Ausblick.....	36
Literatur .....	37
Anhang .....	41

Adiabatische Zustandsenergien .....	41
DFT/MRCI-Ergebnisse.....	42
Koordinaten der Grundzustände .....	70
Relevante Bindungslängen .....	73
Experimentelle Daten.....	78



## Abkürzungsverzeichnis

DFT	Dichtefunktionaltheorie
GGA	Generalisierte Gradienten Näherung
HF	Hartree-Fock
HOMO/ H	Höchstes besetztes Molekülorbital
ISC	Intersystem Crossing
LED	Licht emittierende Diode
LUMO/ L	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MRCI	Multireferenzkonfigurationswechselwirkung
NMA	N-Methylacridon
NMA-dF	N-Methyl-difluor-acridon
NMAM-B	10-Methyl-9-oxo-9,10-dihydroacridin-2-yl)methylbutyrat
NMAM-bFPUH	(10-Methyl-9-oxo-9,10-dihydroacridin-2-yl)methyl-6-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ureido)hexanoat)
OLED	Organische LED
PCM	Polarizable Continuum Model
rISC	Reverses ISC
TADF	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz
TDDFT	Zeitabhängige DFT
t-FMPBU	1-(3,5-bis (Trifluoromethyl)phenyl)-3-butylurea)
THF	Tetrahydrofuran



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Acridon (AC) und AC-Derivate (links), Fluoreszenzspektrum in Methanol von Acridon (grün), Thioxanthon (orange) und NMA-dF (blau), skaliert auf deren Fluoreszenzquantenausbeute (rechts). Entnommen aus Ref. [10]	2
Abbildung 2: Darstellung des Absorptionsspektrums der synthetisierten Moleküle. NMAM-bFPUH zeigt dabei das Absorptionsmaximum bei 397. Entnommen aus Ref. [13].	3
Abbildung 3: Darstellung der skalierten Fluoreszenzquantenausbeuten der synthetisierten NMA-Derivate. Von diesen Molekülen werden NMAM-B und NMAM-bFPUH quantenchemisch untersucht. Entnommen aus Ref. [13].	4
Abbildung 4: Darstellung der im Arbeitskreis von Prof. Dr. Czekelius synthetisierten Moleküle; untersucht werden davon NMAM-B und NMAM-bFPUH (schwarz umrandet).	5
Abbildung 5: Darstellung aller Zustandsänderungen in einem Jablonski- Diagramm. Entnommen aus Ref. [17].	6
Abbildung 6: Mit DFT optimierte Grundzustands-geometrie von NMAM-B. Ansicht von vorne (oben) und der Seite (unten).	14
Abbildung 7: Diederwinkel (blau) zwischen dem aromatischen Grundkörper und dem Rest in NMAM-B.	14
Abbildung 8: Absorptionsspektren von NMAM-B aus dem Experiment (blau) und berechnet (rot).	15
Abbildung 9: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).	16
Abbildung 10: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (zweites offenes Konformer).	17
Abbildung 11: Mit Crest gefundenes, energetisch günstigstes Konformer von NMAM-bFPUH.	17
Abbildung 12: Diederwinkel (blau) zwischen dem aromatischen Grundkörper und dem Rest in NMAM-bFPUH.	18
Abbildung 13: Absorptionsspektren von NMAM-bFPUH aus dem Experiment (blau) und berechnet (rot).	19
Abbildung 14: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer 1).	20
Abbildung 15: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer 2).	20
Abbildung 16: Lewis-Struktur des gefalteten Konformers und Nummerierung der in Tabelle 2 betrachteten Atome.	21
Abbildung 17: Absorptionsspektren von NMAM-bFPUH aus dem Experiment (blau), sowie berechnet (offenes Konformer (rot) und gefaltetes Konformer (grün)).	22

Abbildung 18: Zustandsdiagramm der vertikalen und adiabatischen niedrigsten Singulett- und Triplett- $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-B. Die Berechnung der Energien erfolgte mit DFT/MRCI. _____	24
Abbildung 19: Darstellung der Differenzdichten von NMAM-B. Abgebildet sind die Übergänge in den S- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben links), in den T- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben rechts), in den S- $n\pi^*$ -Zustand (unten links) und in den T- $n\pi^*$ -Zustand (unten rechts). _____	25
Abbildung 20: DFT/MRCI-Energien der niedrigsten Singulett- und Triplett- $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-B an den entsprechenden Geometrien (x-Achse). _____	26
Abbildung 21: Berechnetes und experimentell bestimmtes Emissionsspektrum von NMAM-B. _____	26
Abbildung 22: Zustandsdiagramm adiabatischen niedrigsten Singulett- und Triplett- $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ - Zustände von NMA (entnommen aus Ref. [48]) und NMAM-B. Die Berechnung der Energien erfolgte mit DFT/MRCI. _____	27
Abbildung 23: Zustandsdiagramm der vertikalen und adiabatischen niedrigsten Singulett- und Triplett- $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Die Berechnung der Energien erfolgte mit DFT/MRCI. _____	28
Abbildung 24: DFT/MRCI-Energien der niedrigsten Singulett- und Triplett- $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-bFPUH (offenes Konformer) an den entsprechenden Geometrien (x-Achse). _____	29
Abbildung 25: Darstellung der Differenzdichten von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Abgebildet sind die Übergänge in den S- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben links), in den T- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben rechts), in den S- $n\pi^*$ -Zustand (unten links) und in den T- $n\pi^*$ -Zustand (unten rechts). _____	30
Abbildung 26: Berechnetes und experimentell bestimmtes Emissionsspektrum von NMAM-bFPUH. _____	31
Abbildung 27: Zustandsdiagramm der vertikalen und adiabatischen niedrigsten Singulett- und Triplett- $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Die Berechnung der Energien erfolgte mit DFT/MRCI. _____	32
Abbildung 28: DFT/MRCI-Energien der niedrigsten Singulett- und Triplett- $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer) an den entsprechenden Geometrien (x-Achse). _____	33
Abbildung 29: Emissionsspektren von NMAM-bFPUH aus dem Experiment (blau), sowie berechnet (offenes Konformer (rot) und gefaltetes Konformer (grün)). _____	33
Abbildung 30: Darstellung der Differenzdichten von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Abgebildet sind die Übergänge in den S- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben links), in den T- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben rechts), in den S- $n\pi^*$ -Zustand (unten links) und in den T- $n\pi^*$ -Zustand (unten rechts). _____	34

Abbildung 31: Adiabatisches Zustandsdiagramm von NMAM-B und NMAM-bFPUH (offenes und gefaltetes Konformer).	35
Abbildung 32: Ausgewählte Orbitale an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-B	47
Abbildung 33: Ausgewählte Orbitale an der $S_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B	48
Abbildung 34: Ausgewählte Orbitale an der $S_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B	49
Abbildung 35: Ausgewählte Orbitale an der $T_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B	50
Abbildung 36: Ausgewählte Orbitale an der $S_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B	51
Abbildung 37: Ausgewählte Orbitale an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).	56
Abbildung 38: Ausgewählte Orbitale an der $S_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).	57
Abbildung 39: Ausgewählte Orbitale an der $S_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).	58
Abbildung 40: Ausgewählte Orbitale an der $T_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).	59
Abbildung 41: Ausgewählte Orbitale an der $T_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).	60
Abbildung 42: Ausgewählte Orbitale an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).	65
Abbildung 43: Ausgewählte Orbitale an der $S_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).	66
Abbildung 44: Ausgewählte Orbitale an der $S_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).	67
Abbildung 45: Ausgewählte Orbitale an der $T_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).	68
Abbildung 46: Ausgewählte Orbitale an der $T_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).	69
Abbildung 47: Nummerierung der Atome in NMAM-B für Tabelle 28.	73
Abbildung 48: Nummerierung der Atome in NMAM-bFPUH (offenes Konformer) für Tabelle 29.	74
Abbildung 49: Nummerierung der Atome in NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer) für Tabelle 30.	76
Abbildung 50: Experimentell ermittelte Daten, die als Grundlage für die Erstellung der Absorptions- und Emissionsspektren von NMAM-B und NMAM-bFPUH verwendet wurden.	78



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der in Abbildung 12 gezeigten Diederwinkel der verschiedenen Konformere von NMAM-bFPUH (ohne gefaltete Form). _____	18
Tabelle 2: Relevante Abstände und Winkel in den gefalteten Konformeren von NMAM-bFPUH. _____	21
Tabelle 3: Darstellung der DFT- Grundzustandsenergien in Hartree und die DFT und DFT/MRCI Energiedifferenzen zum offenen Konformer in eV. _____	23
Tabelle 4: Gemessene Diederwinkel (Abbildung 7) an den optimierten Geometrien von NMAM-B. _____	24
Tabelle 5: Gemessene Diederwinkel (Abbildung 12) an den optimierten Geometrien von NMAM-bFPUH. _____	29
Tabelle 6: Gemessene Diederwinkel (Abbildung 16) an den optimierten Geometrien von NMAM-bFPUH (gefaltet). _____	32
Tabelle 7: Adiabatische Zustandsenergien von NMAM-B. _____	41
Tabelle 8: Adiabatische Zustandsenergien von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). _____	41
Tabelle 9: Adiabatische Zustandsenergien von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). _____	41
Tabelle 10: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %. _____	42
Tabelle 11: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %. _____	43
Tabelle 12: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %. _____	43
Tabelle 13: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %. _____	44
Tabelle 14: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %. _____	45
Tabelle 15: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %. _____	52

Tabelle 16: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	52
Tabelle 17: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	53
Tabelle 18: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	54
Tabelle 19: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	55
Tabelle 20: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	61
Tabelle 21: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	61
Tabelle 22: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	62
Tabelle 23: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	63
Tabelle 24: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.	64
Tabelle 25: Koordinaten des Grundzustands von NMAM-B	70
Tabelle 26: Koordinaten des Grundzustands von NMAM-bFPUH (offenes Konformer)	71
Tabelle 27: Koordinaten des Grundzustands von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer 1)	72
Tabelle 28: Relevante Bindungslängen in NMAM-B an den optimierten Zustandsgeometrien.	73
Tabelle 29: Relevante Bindungslängen in NMAM-bFPUH (offenes Konformer) an den optimierten Zustandsgeometrien.	74
Tabelle 30: Relevante Bindungslängen in NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer) an den optimierten Zustandsgeometrien.	76



## Zusammenfassung

Die Grundzustände von NMAM-B und dem offenen sowie gefalteten Konformer von NMAM-bFPUH konnten uneingeschränkt optimiert werden. Bei der Optimierung des gefalteten Konformers gab es jedoch zunächst Probleme, da sich dieses bei den ersten Versuchen wieder geöffnet hat. Neben den gezeigten Konformeren wurden zusätzlich weitere Konformere gefunden. Die Energien der Grundzustände zeigen, dass das gefaltete Konformer von NMAM-bFPUH nach DFT etwas ungünstiger als das offene Konformer ist. Nach DFT/MRCI ist dieser Unterschied sogar noch größer. Die Faltung des Moleküls erscheint daher unwahrscheinlich.

Von allen Molekülen konnten zudem die ersten angeregten  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Singulett- und Triplett-Zustände optimiert werden. Die Zustandsdiagramme zeigen nur einen geringen Effekt des längeren Substituenten im NMAM-bFPUH gegenüber NMAM-B. Ein deutlich größerer Effekt ist durch die Wasserstoffbrückenbindung im gefalteten Konformer zu sehen.

Von den drei Molekülen konnten zudem Absorptions- und Emissionsspektren mit Vibes unter der Verwendung der *Vertical Hessian* Methode erstellt werden. Die Spektren geben die im Experiment zu sehende Schwingungsprogression wieder, sind jedoch blauverschoben.



## Einleitung und Motivation

Fluoreszenzfarbstoffe, vor allem organische, sind Gegenstand aktueller Forschungen. Die Eigenschaften dieser Farbstoffe sind dabei unter anderem in Anwendungen wie Displays mit organischen Licht emittierenden Dioden (OLED) von besonders großer Bedeutung. OLED sind eine Weiterentwicklung der Licht-emittierenden Dioden (LED), die vor allem aus kristallinen Halbleitern bestehen. OLED bestehen aus organischen Farbstoffen und behalten nicht nur die Vorteile von LEDs, wie z.B. eine hohe Effizienz, bei, sondern es kann zusätzlich auf Schwermetalle verzichtet werden (die jedoch die Lumineszenzquantenausbeute erhöhen), haben vorteilhafte mechanische Eigenschaften und können nahezu beliebig verändert werden. [1,2] OLED-Displays sind zudem in ihrer Herstellung LCD-Displays überlegen, da diese weniger Energie benötigt, kompaktere Bauformen möglich sind und auf eine Hintergrundbeleuchtung verzichtet werden kann. [3,4]

Es gibt mehrere Generationen von OLED, die sich in ihrer Funktionsweise unterscheiden. Die Farbstoffe werden in Displays immer elektrisch angeregt. In den ersten Generationen von OLED-Displays geben die Farbstoffmoleküle nach der Anregung ihre Energie wieder in Form von Fluoreszenz ab. [5] Die Anregung erfolgt dabei in die Zustände  $S_1$  und  $T_1$  in einem Verhältnis von 1:3. Das Verhältnis von 1:3 resultiert aus der Statistik der Spin-Multiplizitäten. Bei einem System mit einer Gesamtspinquantenzahl von 1 wird von einem Singulett-Zustand und bei einer Gesamtspinquantenzahl von 3 von einem Triplett-Zustand gesprochen. [6,7] Da eine Rückkehr in den Grundzustand durch Fluoreszenz nur aus dem  $S_1$  Zustand möglich ist, werden in der ersten Generation maximal 25% der Anregungsenergie in Fluoreszenz umgewandelt. [5] Aus diesem Grund wird an Farbstoffen geforscht, bei denen auch die Energie aus den angeregten Triplett- Zuständen genutzt werden kann. Bei der zweiten Generation von OLED werden Moleküle verwendet, die phosphoreszieren können. Dort geht das Molekül aus einem Triplett- Zustand durch Emission von Licht in den Grundzustand über; dieser Prozess ist etwas langsamer als Fluoreszenz, da dieser unter Spinumkehr verlaufen muss und das in einer nichtrelativistischen Beschreibung verboten ist. Die Lumineszenzquantenausbeute beträgt durch Phosphoreszenz allein maximal 75%; durch den Einsatz von Schwermetallen ist allerdings schnelles Intersystem- Crossing (ISC) vom Singulett- zum Triplett-Zustand möglich, wodurch die Lumineszenzquantenausbeute maximal 100% betragen kann. [5] Auch in der dritten Generation von OLED wird an Molekülen geforscht, die sowohl die Anregungsenergie der Singulett- als auch Triplett-Exzitonen in Licht umwandeln können. Um dies zu erreichen, sind vor allem zwei Möglichkeiten bekannt. In dieser Generation wird auf eine Umwandlung der Triplett-Zustände in Singulett-Zustände gesetzt. Dabei geht das Molekül durch reverses Intersystem- Crossing (rISC) aus dem  $T_1$ -Zustand wieder in den  $S_1$ -Zustand über;

anschließend wird die Energie durch Übergang in den Grundzustand durch Fluoreszenz abgegeben. Diese Farbstoffe werden als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz-Emitter (TADF) bezeichnet. [8,9] Eine weitere Möglichkeit ist die Anregung von Molekülen in höhere Triplett Zustände. Dabei wird ein Molekül in einen Triplett-Zustand höher  $T_1$  angeregt, geht durch ISC in den  $S_1$ -Zustand über und gibt dann seine Energie in Form von Fluoreszenz ab. Diese Moleküle werden HIGHrISC Fluorophore genannt. [10] Beispiele für solche Moleküle sind Derivate von Acridon wie das N-Methyl-difluor-acridon (NMA-dF). Durch die Substitution zweier Wasserstoffe durch Fluor im NMA-dF wurde eine Verschiebung des Emissionsmaximums in den blauen Bereich erreicht, außerdem erhöhte sich die Fluoreszenzquantenausbeute auf  $\Phi_f = 0,87$ . [10] Die Emission im blauen Bereich ist von großer Bedeutung, da es bis jetzt keine stabilen TADF- Emitter in diesem Bereich des Spektrums gibt. [8]

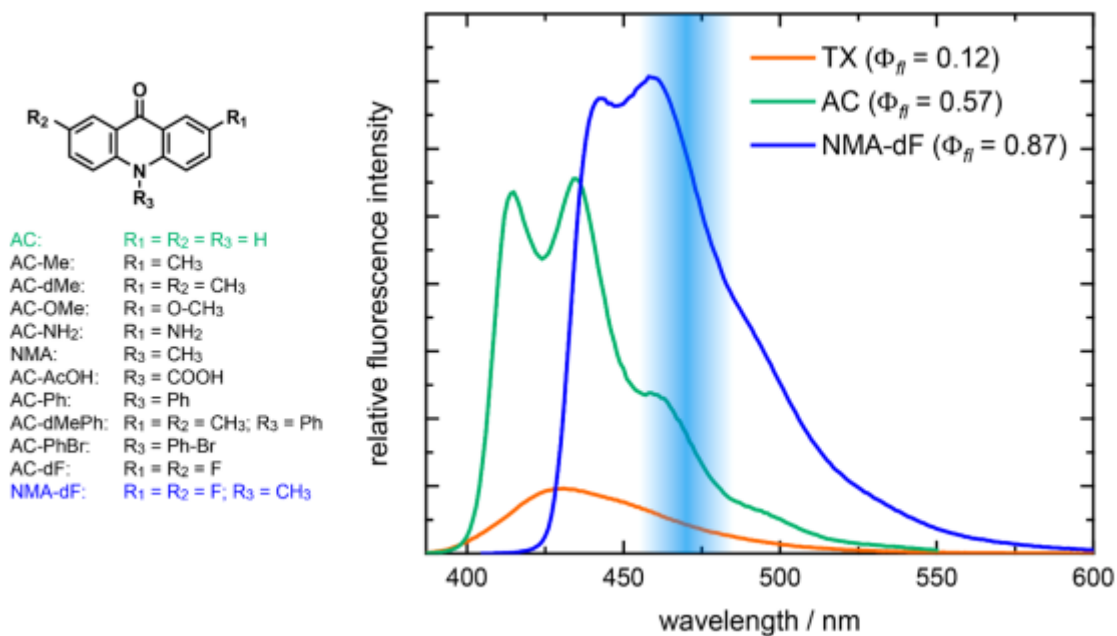


Abbildung 1: Acridon (AC) und AC-Derivate (links), Fluoreszenzspektrum in Methanol von Acridon (grün), Thioxanthon (orange) und NMA-dF (blau), skaliert auf deren Fluoreszenzquantenausbeute (rechts). Entnommen aus Ref. [10]

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Czekelius wurden einige Derivate von N-Methylacridon (NMA) synthetisiert und auf deren photochemische sowie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gilch auf deren photophysikalische Eigenschaften hin untersucht. Dabei wurden nicht nur die Substituenteneffekte, sondern auch die Einflüsse von Wasserstoffbrückenbindungen betrachtet. [11] Es ist bekannt, dass NMA-Derivate in polar protischen Umgebungen fluoreszieren, in unpolaren Umgebungen nicht. [12] Daher wurde unter anderem das NMA-Derivat 10-Methyl-9-oxo-9,10-dihydroacridin-2-yl)methylbutyrat (NMAM-B) mit dem Harnstoff-Derivat 1-(3,5-bis (Trifluoromethyl)phenyl)-3-butylurea (tFMPBU) titriert, wobei die Fluoreszenzquantenausbeute deutlich anstieg. In einem weiteren Schritt wurde die Harnstoffgruppe aus dem tFMPBU an das NMA- Derivat NMAM-B gebunden (siehe Abbildung

4); auch bei diesem Molekül wurde ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet. [13] Daher wird vermutet, dass die Wasserstoffbrückenbindungen des Ketons zu dem Harnstoff analog zu polar protischen Lösungsmitteln einen Einfluss auf die energetische Lage der Molekülorbitale (MO) haben. [11] Studien von Rai-Constapel et al. haben gezeigt, dass polar protische Lösungsmittel die  $\pi\pi^*$  Zustände in ihrer Energie anheben, da sie die n-Orbitale stark stabilisieren. Die  $\pi\pi^*$ -Anregungen werden durch diesen Effekt energetisch so weit angehoben, dass der  $S_1$ -Zustand in NMA-dF beispielsweise  $\pi\pi^*$ -Charakter annimmt und das Molekül fluoresziert. [10,14] Der gleiche Effekt wird auch bei den untersuchten NMA-Derivaten vermutet. Dabei soll der  $S_1$ -Zustand  $\pi\pi^*$ -Charakter annehmen; gemäß der El-Sayed-Regeln ist dann schnelles rISC zwischen diesen Zuständen möglich. [15,16] Besonders das NMA-Derivat (10-methyl-9-oxo-9,10-dihydroacridin-2-yl)methyl-6-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ureido)hexanoat) (NMAM-bFPUH, siehe Abbildung 4) zeigt dabei neben der gewünschten Emission im blauen Bereich eine relativ hohe Fluoreszenzquantenausbeute, die über der der anderen synthetisierten Moleküle liegt.

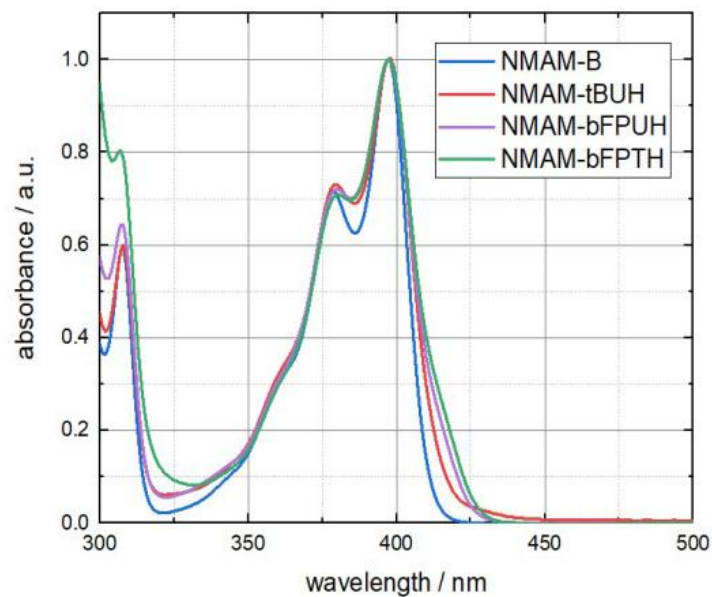


Abbildung 2: Darstellung des Absorptionsspektrums der synthetisierten Moleküle. NMAM-bFPUH zeigt dabei das Absorptionsmaximum bei 397. Entnommen aus Ref. [13].

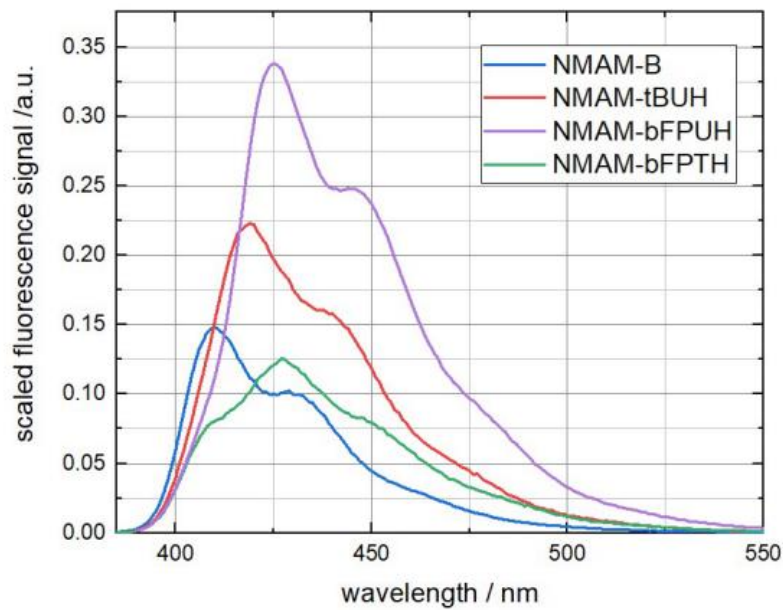


Abbildung 3: Darstellung der skalierten Fluoreszenzquantenausbeuten der synthetisierten NMA-Derivate. Von diesen Molekülen werden NMAM-B und NMAM-bFPUH quantenchemisch untersucht. Entnommen aus Ref. [13].

Alle synthetisierten Moleküle zeigen Fluoreszenz im gewünschten blauen Bereich. Das Molekül NMAM-bFPUH scheint aufgrund der hohen Fluoreszenzquantenausbeute als Emitter am geeignetsten.

Ziel dieser Arbeit ist die quantenchemische Untersuchung des Substituenteneinflusses und der Auswirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen in NMAM-bFPUH. Dazu wird die energetische Lage der Zustände von NMA und von NMAM-bFPUH in einer offenkettigen Form sowie in einer gefalteten Form in einer Tetrahydrofuran-Umgebung (THF) berechnet.

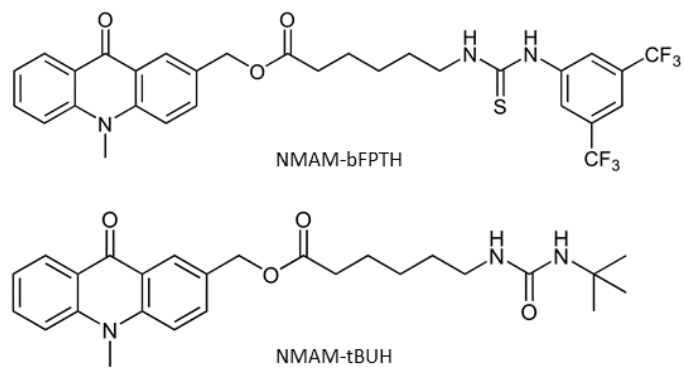
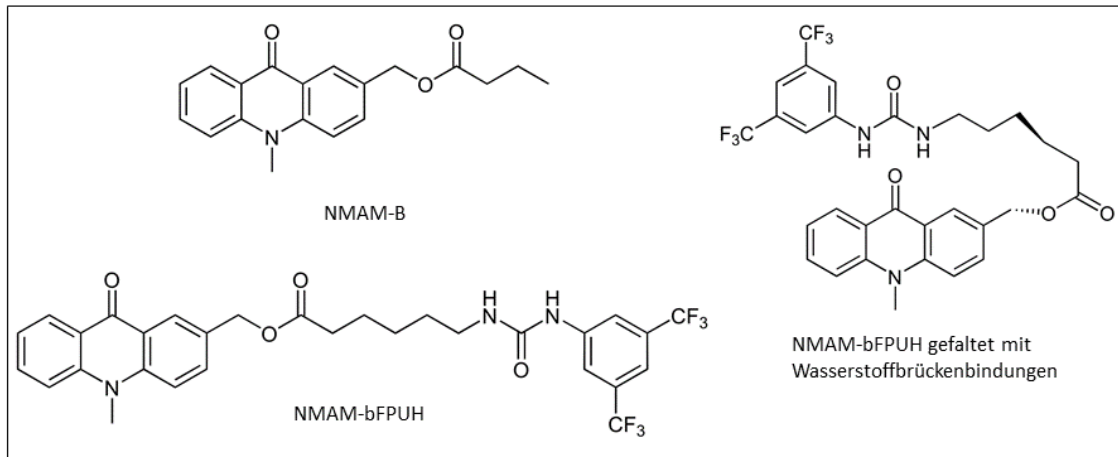


Abbildung 4: Darstellung der im Arbeitskreis von Prof. Dr. Czekelius synthetisierten Moleküle; untersucht werden davon NMAM-B und NMAM-bFPUH (schwarz umrandet).

# Theorie

## Lumineszenz und Photophysik der Acridone

Nach einer elektrischen Anregung kann sich das Molekül entweder in einem Singulett- oder einem Triplett- Zustand befinden. Aus diesem angeregten Zustand heraus bestehen viele Möglichkeiten, den Zustand zu ändern. Diese werden in einem Jablonski- Diagramm zusammengefasst:

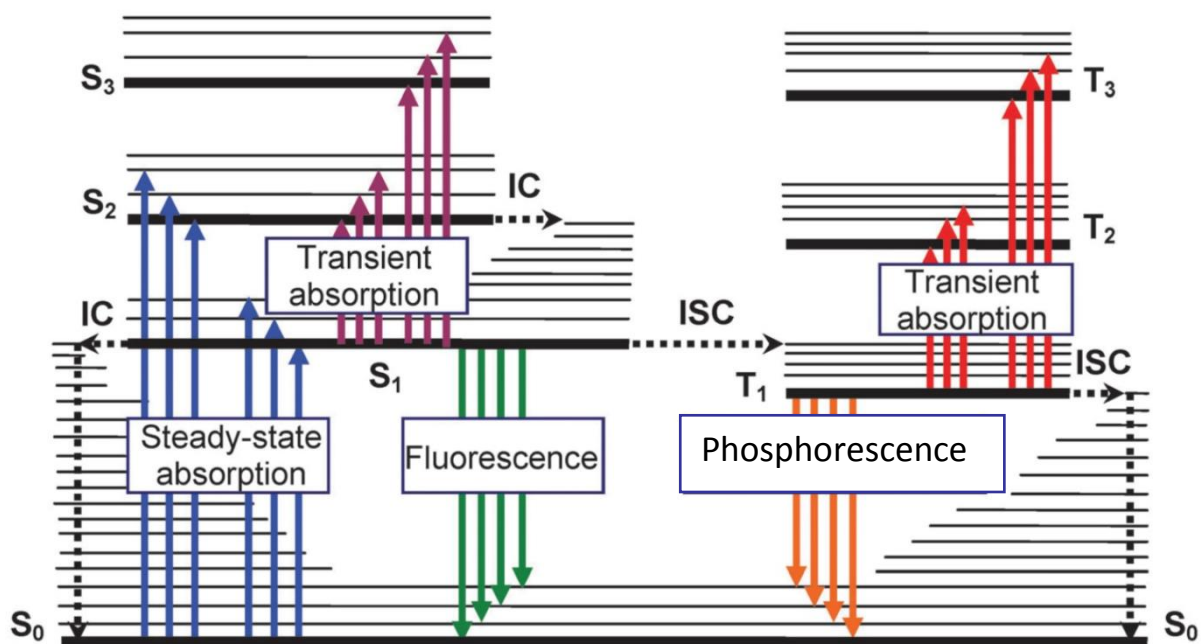


Abbildung 5: Darstellung aller Zustandsänderungen in einem Jablonski- Diagramm. Entnommen aus Ref. [17].

Wird bei der strahlungslosen Desaktivierung die Spinmultiplizität beibehalten, handelt es sich um eine Interne Konversion (IC). Ändert sich die Spinmultiplizität, z.B. wenn das Molekül aus einem Singulett- in einen Triplett- Zustand übergeht, wird der Prozess als Intersystem Crossing (ISC) bezeichnet, der umgekehrte Prozess als rISC. Beide Prozesse verlaufen isoenergetisch, daher befindet sich das Molekül nach einem Übergang in einen niedrigeren Zustand in einem höheren darauf aufbauenden Schwingungszustand. Die Abgabe von Energie durch Schwingungen wird als Schwingungsrelaxation bezeichnet. Befindet sich das Molekül in einem angeregten Singulett-Zustand und geht durch Abgabe von Licht und unter Erhalt der Spinmultiplizität in den Grundzustand über, wird dieser Prozess als Fluoreszenz bezeichnet, der entsprechende Übergang aus einem Triplett-Zustand unter Wechsel der Spinmultiplizität als Phosphoreszenz. [18]



## El Sayed Regeln

Nach El-Sayed verlaufen Übergänge zwischen Zuständen immer dann besonders schnell, wenn die dazugehörigen Orbitaltypen verschieden sind. Daher sind Übergänge zwischen  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Zuständen schnell. Sind die Orbitale der beteiligten Zustände ihrem Charakter her gleich, verlaufen diese Übergänge weniger wahrscheinlich und nur langsam. [15,16]

## Photophysik der Acridone

Die Idee, Acridon (und Derivate davon), als Fluoreszenzfarbstoff in Betracht zu ziehen, resultiert aus den Untersuchungen von Xanthon und Thioxanthon. [12] Rai-Constapel et al. konnten zeigen, dass Lösungsmittel einen Einfluss auf die energetischen Lagen der angeregten Zustände haben. [12] Polar protische Lösungsmittel destabilisieren die  $n\pi^*$ -Zustände und heben sie in ihrer Energie an. [12,19] Die untersuchten Lösungsmittel sind in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen zu den Acridonen zu bilden. Andere Moleküle, die ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, zeigen ähnliche Einflüsse. Neben den Umgebungsmolekülen haben auch Substituenten einen Einfluss auf die energetische Lage der Orbitale. Durch eine Substitution von Wasserstoff durch Fluor im NMA-dF an der 2- und 7-Position (siehe Abbildung 1) wurde eine Verschiebung des Emissionsmaximums in den blauen Bereich erreicht, außerdem erhöhte sich die Fluoreszenzquantenausbeute auf  $\Phi_f = 0,87$ . [10]

## Quantenchemische Grundlagen

### Dichtefunktionaltheorie (DFT)

In der DFT wird im Gegensatz zur Hartree-Fock-Theorie (HF) die Elektronendichte statt einer Wellenfunktion zur Beschreibung von Atomen und Molekülen verwendet. Die Verwendung der Elektronendichte hat den Vorteil, von nur 3 statt  $3N$  Koordinaten abhängig zu sein. Nach Hohenberg und Kohn ist die Energie des Grundzustands durch die Einelektronendichte bestimmt. Die Energie ist dabei durch das sogenannte Dichtefunktional mit der Dichte verknüpft. Nach Hohenberg und Kohn gilt das Variationsprinzip, wodurch eine Annäherung einer beliebigen Elektronendichte gleicher Elektronenzahl an die exakte Elektronendichte angenähert werden kann und dabei in der Energie immer über oder gleich der exakten Energie liegt. [20] Allerdings ist das exakte Dichtefunktional nicht bekannt. Analog dem Ansatz von Wellenfunktionen wird das Dichtefunktional aufgeteilt:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (1)$$

Dabei beschreiben  $E[\rho]$  die Energie in Abhängigkeit von der Elektronendichte,  $T[\rho]$  die kinetische Energie,  $E_{\text{ext}}[\rho]$  die Kern- Elektronenwechselwirkung als externes Potential,  $J[\rho]$  die Coulomb- Wechselwirkung der Elektronen untereinander und  $K[\rho]$  die Austauschwechselwirkung. [21]

Im Kohn-Sham-Formalismus werden Orbitale mit nicht wechselwirkenden Elektronen eingeführt, da das exakte Dichtefunktional nicht bekannt ist:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r})\right\}\Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

Die Elektronendichte errechnet sich dann als Summe der Betragsquadrate der Orbitale:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

Das kinetische Energiefunktional besteht aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen aus einem Teil ohne Wechselwirkungen [22]:

$$T_S[\rho] = \frac{1}{2}\sum_i^n \int d\vec{r} |\nabla\Phi_i|^2 \quad (4)$$

und dem Korrekturterm  $T_C[\rho]$  [21].

Zudem wird außerdem die Austauschkorrelationsenergie definiert [21]:

$$T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (5)$$

Das Austauschkorrelationsfunktional wird in ein Austausch- und ein Korrelationsfunktional aufgeteilt; es gibt viele verschiedene Funktionale, die zusätzlich unterschiedliche Korrekturen/ Anpassungen enthalten. Auch eine Mischung aus DFT und HF ist möglich (Hybridfunktional).

## Funktionale und Basissatz

Zur Beschreibung der Austauschkorrelationsenergie werden in dieser Arbeit die Hybridfunktionale PBE0 und BH-LYP verwendet.

### PBE0

Das PBE0-Hybridfunktional wurde von John P. Perdew, Matthias Ernzerhof und Kieron Burke entwickelt. Es kombiniert das Austauschfunktional und den Korrelationsterm vom PBE-Funktional mit einem HF-Austauschfunktional. Der HF-Austauschterm wird dabei auch mit Kohn-Sham-Orbitalen berechnet. Das PBE-Funktional basiert auf der Generalisierten Gradienten Näherung (GGA) und hängt von der Elektronendichte und dem Gradienten der Dichte ab. [21,23,24]

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (6)$$

### BH-LYP

Das BH-LYP-Funktional ist ebenfalls ein Hybridfunktional. Der Elektronenaustausch wird zu 50% durch das LDA/B88-Austauschfunktional von Axel D. Becke und zu 50% durch ein HF-Austauschfunktional beschrieben. Die Elektronenkorrelation wird durch das LYP-Funktional von Lee, Yang und Parr beschrieben. Das BH-LYP-Funktional basiert ebenfalls auf der Generalisierten Gradienten Näherung. [21,24–26]

$$E_{XC}^{BHLYP} = \frac{1}{2}E_X^{HF} + \frac{1}{2}E_X^{LDA/B88} + E_C^{LYP} \quad (7)$$

### def2-SVP

Molekülorbitale werden in der Hartree-Fock-Theorie durch eine Summe von gewichteten Slaterfunktionen beschrieben. Zur Vereinfachung der Berechnungen werden diese Slaterfunktionen durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen ausgedrückt. Die Gesamtheit der verwendeten Funktionen wird als Basissatz bezeichnet. Durch die Wahl des Basissatzes kann daher neben der Anzahl der Funktionen außerdem bestimmt werden, wie die Funktionen kontrahiert werden und ob es zusätzliche Polarisations- und/ oder diffuse Funktionen zur besseren Beschreibung der Atome gibt. Der def2-SVP-Basissatz ist ein Split-Valence Basissatz, bei dem die Valenzorbitale aus verschiedenen Funktionen und in

unterschiedlicher Anzahl je Orbital beschrieben werden kombiniert mit p-Funktionen am Wasserstoff und an schwereren Elementen zur Beschreibung der Polarisation. [21,24,27–29]

## MRCI

Die Multireferenzkonfigurationswechselwirkung ist eine Weiterentwicklung der Konfigurationswechselwirkung (CI). Dabei setzt sich die Wellenfunktion aus einer Linearkombination von mit Koeffizienten versehenen Konfigurationen zusammen, die den Grundzustand und mehrere angeregte Zustände beschreiben:

$$\Phi_{CI} = c_0 \Phi_0 + \sum_a^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} c_a^r \Phi_a^r + \sum_a^{\text{occ}} \sum_b^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} \sum_s^{\text{virt}} c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \sum_a^{\text{occ}} \sum_b^{\text{occ}} \sum_c^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} \sum_s^{\text{virt}} \sum_t^{\text{virt}} c_{abc}^{rst} \Phi_{abc}^{rst} + \dots \quad (8)$$

Dabei werden sowohl besetzte (occ) als auch unbesetzte Orbitale (virt) berücksichtigt. [21] Eine Berücksichtigung aller möglichen Anregungen wird als Full-CI bezeichnet. [30] Die verwendeten Orbitale der angeregten Zustände werden beim CI-Verfahren allerdings aus dem Grundzustand hergeleitet. Da sich die Orbitale der angeregten Zustände allerdings von denen im Grundzustand unterscheiden, ist eine Rechnung mit optimierten Orbitalen für die angeregten Zustände genauer. Dies wird bei Multikonfigurations- und Multireferenz-Verfahren berücksichtigt.

## DFT/ MRCI

Das DFT/MRCI-Verfahren ist eine Kombination aus DFT und MRCI. Dabei wird versucht, möglichst nur die Vorteile von beiden Methoden zu kombinieren. [30] DFT eignet sich nur zur Beschreibung von Grundzuständen; die zusätzlichen Berechnungen der angeregten Zustände geschehen über MRCI. [30–32] Bei dieser Methode wird ein parametrisierter Hamiltonoperator verwendet. Dadurch ist es unter anderem möglich, eine Doppelzählung der Elektronenkorrelation, die aufgrund der Kopplung von zwei Methoden auftreten würde, zu verhindern. Die Vermeidung der Doppelzählung wird mittels Dämpfungsfunktionen für Nichtdiagonalelemente der CI-Matrix erreicht. Die Dämpfungsfunktion kann durch Wahl des Hamiltonoperators angepasst werden. Bei der Verwendung der Methode werden neben dem Hamiltonoperator auch die Orbitale, die bei der Berechnung berücksichtigt werden sollen, und die möglichen Konfigurationen durch ein Energiekriterium ausgewählt. [24,33]

## TDDFT

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie ist eine Möglichkeit zur Beschreibung von angeregten Zuständen und erweitert die DFT um die Zeitabhängigkeit. [34,35] Dabei lässt man ein elektromagnetisches Feld als Störung auf das Molekül wirken und erhält über die Reaktion dieses Moleküls auf die Störung Informationen über die angeregten Zustände. [33] Bei den Berechnungen in dieser Arbeit wird zusätzlich die Tamm-Dancoff-Näherung (TDA) verwendet und nur 1-Elektron-1-Loch- Anregungen berücksichtigt. [36,37] Durch Verwendung der TDA werden einige Matrixelemente der Eigenwertgleichung vernachlässigt, sodass sich die Rechenzeit stark verkürzt. [38] Die TDDFT eignet sich nicht zur Beschreibung von Charge-Transfer-Zuständen.

## Umgebungseffekte

Die Umgebung (z.B. Lösungsmittel) wechselwirken in vielen Fällen mit dem Chromophor. Dabei können die Energien spezifischer Orbitale so beeinflusst werden, dass sich die Energien relevanter elektronischer Zustände ändern und es zu einem veränderten Deaktivierungs-Mechanismus kommt. Ein Beispiel sind die Wasserstoffbrückenbindungen von polar protischen Lösungsmitteln zu N-Methylacridonderivaten, die aufgrund dieser Bindungen fluoreszieren. Zur Beschreibung der Umgebung gibt es mehrere Möglichkeiten.

Das Polarizable Continuum Model (PCM) ist eine Möglichkeit zur Berücksichtigung von Umgebungseffekten. Hier wird mittels PCM das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) simuliert. PCM gehört zu den dielektrischen Kontinuumsmodellen [39] und basiert auf den Berechnungen von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem zu untersuchenden Molekül und den Lösungsmittelmolekülen mit einer bestimmten Dielektrizitätskonstante als Kavität. Zunächst wird aus den van der Waals-Radien der Atome die van der Waals-Oberfläche des Moleküls gebildet. Es gibt dabei an dem Molekül Stellen, die außerhalb des von dem Molekül beanspruchten Volumens liegen, aber nicht von einem Lösungsmittelmolekül aufgrund dessen eigener Größe erreicht werden können. Deshalb wird um das Molekül eine weitere Oberfläche aufgespannt, die sogenannte *Solvent Accessible Surface*, die an jedem Punkt von einem Lösungsmittelmolekül erreicht werden kann. Diese Oberfläche stellt die verwendete Kavität dar. Anschließend werden die Wechselwirkungen des Lösungsmittels als elektrisches Feld an mehreren Stellen um das Molekül bzw. die errechnete Kavität herum berechnet. Dabei werden auch die Änderungen der elektrostatischen Eigenschaften des Moleküls durch die Umgebungseinflüsse berücksichtigt. [39] Die Effekte des Lösens eines Moleküls in einem Lösungsmittel werden durch Berechnung der Änderung der Freien Enthalpie berücksichtigt. Dazu gehören das Erzeugen der Kavität,

Dispersionswechselwirkungen und die Polarisierung des Lösungsmittels durch das Molekül und umgekehrt.

Neben der Beschreibung des Lösungsmittels als elektrisches Feld kann dieses auch durch explizite Lösemittelmoleküle simuliert werden. Dabei werden diese Moleküle um das zu untersuchende Molekül herum angeordnet und ebenfalls quantenchemisch beschrieben. Dabei können entweder wenige Lösemittelmoleküle explizit berücksichtigt werden, um z.B. Wasserstoffbrückenbindungen besser zu beschreiben oder auch viele Moleküle um das zu untersuchende Molekül herum. Da diese Moleküle ebenfalls quantenchemisch beschrieben werden, erhöht sich der Rechenaufwand mit jedem zusätzlichen Molekül enorm. Dieser Nachteil kann z.B. durch Kombination von quantenchemischer Beschreibung und PCM vermindert werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Beschreibung des Lösungsmittels mittels Molekülmechanik (auch in Kombination mit quantenchemischer Beschreibung [40]). Dabei werden die Lösemittelmoleküle als explizite Moleküle betrachtet, die Atome jedoch als Kugeln mit einer Ladung genährt. Die Wechselwirkungen zwischen den Kugeln werden durch klassische Potentiale dargestellt. Die potentielle Energie wird parametrisiert, um die Eigenschaften der Atome und Bindungen besser beschreiben zu können. Bindungen können mit dem Morse-Potential beschrieben oder durch ein harmonisches Potential mit eventuellen anharmonischen Korrekturen genährt werden. Intermolekulare Wechselwirkungen können mittels Lennard-Jones-Potential berechnet werden.

Dieses Verfahren eignet sich auch zur Beschreibung von (sehr großen) Molekülen im Grundzustand. Elektronische Effekte können nur begrenzt dargestellt werden, da dieses Verfahren Elektronen nicht explizit beschreibt. [21,24]

## Details zu den Rechnungen:

Die Moleküle werden zunächst mit dem Programm Chemcraft (Version 1.8) erstellt. [41] Anschließend wird eine Geometrieoptimierung des  $S_0$ -Zustands in Gaussian 16 durchgeführt. [42] Dabei wird das Konformer mit der niedrigsten Energie gesucht. Zusätzlich wird das Lösungsmittel THF mittels PCM simuliert. [39] Bei der Berechnung wird als Methode die DFT [20–22] mit dem PBE0- Dichtefunktional verwendet. [23] Als Basis dient die def2-SVP-Basis der Turbomole Basisdatenbank. [27–29] Die Gleichgewichtsstrukturen werden in Turbomole 7.5.0 importiert und dort DFT/MRCI Rechnungen der 10 niedrigsten S- und T- Zustände durchgeführt. [30–32] Zunächst werden dazu mit dem BH-LYP Funktional KS-DFT Orbitale und RI-genährte Zweielektronenintegrale berechnet. [25,26] Bei der DFT/MRCI Rechnung wird der R2022-Hamiltonoperator verwendet. [32] Bei den Rechnungen wird außerdem der

Parametersatz short und ein Selektionsschwellenwert von  $0,8 E_h$  verwendet. Die Zustände werden charakterisiert und mit Literaturdaten verglichen. Die niedrigsten  $^1n\pi^*$ ,  $^1\pi\pi^*$ ,  $^3n\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$  Zustände werden mit TDDFT optimiert, bei den Triplet-Zuständen wird zusätzlich die TDA verwendet. Anschließend werden wieder die 10 niedrigsten angeregten Singulett- und Triplet-Zustände mit DFT/MCRI berechnet. Die Ergebnisse für die  $S_1$ -,  $S_2$ -,  $T_1$ - und  $T_2$ -Zustände werden mit denen für NMA aus einer weiteren Bachelorarbeit verglichen. Zum Schluss werden Franck-Condon-Spektren mit dem Programm VIBES berechnet. [43] Dabei werden als Parameter für die Temperatur 298 K, für das Integrationsintervall 300 fs, für die Breite der Dämpfungsfunktion  $100 \text{ cm}^{-1}$  und 16384 Stützstellen verwendet. Des Weiteren werden die Absorptions- und Emissionsspektren mittels *Vertical Hessian* erstellt. Dabei verwendet das Programm nicht nur die Frequenzanalysen an den optimierten Minima eines Zustands, sondern auch Frequenzanalysen eines Zustands an der jeweils anderen Geometrie. Das Programm extrapoliert dann bis zum Minimum des Zustands, an dessen Geometrie die Frequenzanalyse durchgeführt wurde. Diese Methode eignet sich daher besonders gut zur Berechnung von Spektren von Molekülen, bei denen sich die Struktur des Moleküls durch die Anregung stark ändert oder bei großen, beweglichen Molekülen. [44]

Zur Findung der gefalteten Konformere wurden auch die Programme Crest [45] und CENSO [46] verwendet. Crest geht von einer gegebenen Struktur eines Moleküls aus und optimiert alle möglichen Konformere in einem vorgegebenen Energieintervall mithilfe der GFNn-xTB Tight-Binding Methode. Dieses Verfahren ist eine semiempirische, parametrisierte und selbstkonsistente Methode und dadurch weniger rechenintensiv als Dichtefunktionaltheorie. Dieses Verfahren ist ungenau und einige Effekte werden entweder gar nicht berücksichtigt oder über-/unterschätzt, wie z.B. die Wechselwirkungen mit benachbarten Atomen, die lediglich parametrisch bestimmt werden. Ein Problem stellte hier auch die Wechselwirkung von  $\pi$ -Systemen dar, die von Crest überschätzt wurde. Deshalb wurden die gefundenen Konformere anschließend mit CENSO untersucht, ihre Energie neu berechnet und hinsichtlich ihrer Energie neu geordnet. CENSO verwendet bei der Berechnung DFT; dabei werden als Funktional PBE0-d4 und als Basissatz def2-SVP benutzt.

Die Abbildungen der Differenzdichten zeigen die Elektronendichtedifferenz bei Anregung in den jeweiligen Zustand an der optimierten Zustandsgeometrie. Dabei stehen die gelben Bereiche für eine Zunahme der Elektronendichte und die roten Bereiche für eine Abnahme dieser. Die Bilder sind mit einem cutoff von 0,001 erstellt worden.

# Ergebnisse und Auswertung

## Grundzustände

### NMAM-B

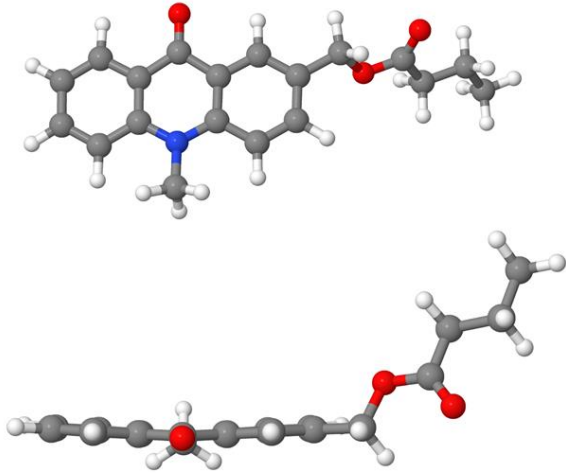
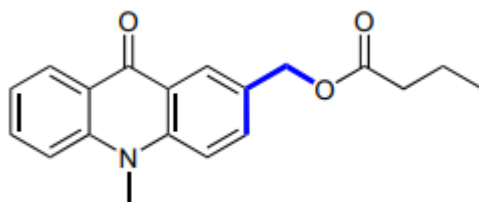


Abbildung 6: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-B. Ansicht von vorne (oben) und der Seite (unten).

Der aromatische Grundkörper von NMAM-B ähnelt dem von NMA. Dieser ist nicht planar, sondern leicht gebogen. [47] Dies zeigt, dass der Rest sich nicht auf die Struktur des aromatischen Grundkörpers auswirkt. Der Ester-Rest liegt nicht in derselben Ebene wie der aromatische Teil, sondern ist etwas von dieser Ansicht aus nach hinten gedreht. Die Ester-Gruppe und der aromatische Teil des Moleküls liegen dadurch nicht mehr in einer Ebene. Nach dem VSEPR-Prinzip ist diese Anordnung günstiger, da den freien

Elektronenpaaren des Sauerstoffs in der Kette dadurch mehr Platz zur Verfügung steht.



Diederwinkel:  $62,7^\circ$

Abbildung 7: Diederwinkel (blau) zwischen dem aromatischen Grundkörper und dem Rest in NMAM-B.

Der Diederwinkel von  $62,7^\circ$  quantifiziert die beobachtete Drehung des Restes aus der Ebene des aromatischen Grundkörpers. Dieser Winkel wird auch bei der Untersuchung nachfolgender Moleküle als charakteristischer Geometrieparameter verwendet.



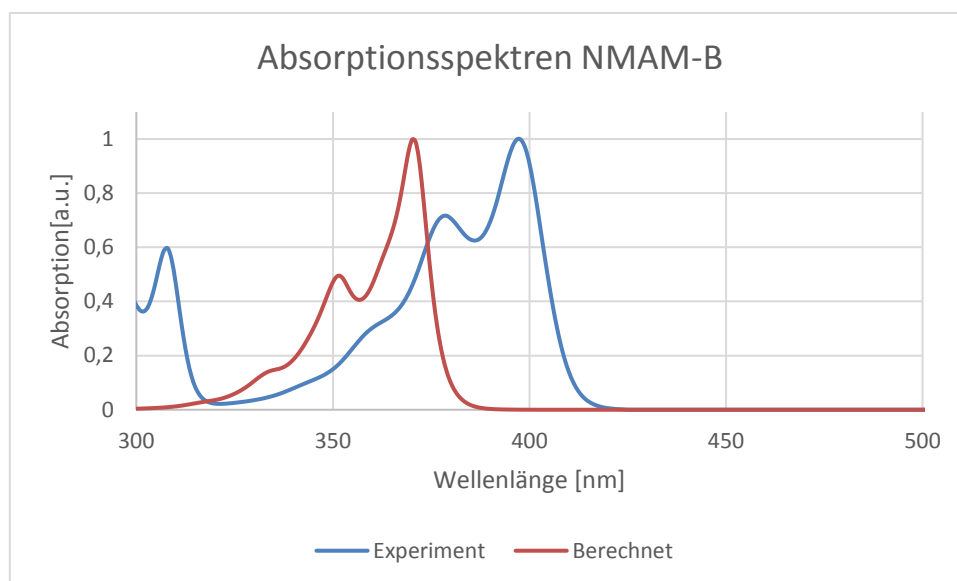


Abbildung 8: Absorptionsspektren von NMAM-B aus dem Experiment (blau) und berechnet (rot).

Das berechnete Absorptionsspektrum weicht von dem im Experiment ermittelten Spektrum ab. Die dargestellten Maxima gehören zu dem Übergang in den  $S_1$ . Das berechnete Maximum liegt bei 370 nm und ist damit im Vergleich zu dem Maximum aus dem Experiment bei 397 nm etwas blauverschoben. Die Anregung von Molekülen geschieht aus verschiedenen Schwingungsniveaus in mehrere Schwingungsniveaus eines anderen Zustands. Dadurch entsteht die, im Spektrum aus dem Experiment zu sehende, charakteristische Schwingungsprogression. Die Schwingung, die das Spektrum am stärksten prägt, ist eine C-C-Schwingung der Kohlenstoffatome des Aromaten, die mit  $1482\text{ cm}^{-1}$  in dem Bereich des Abstands der beiden zu sehenden Maxima liegt. Durch die Verwendung der *Vertical Hessian*-Methode können diese Übergänge ebenfalls berechnet werden und es entsteht das gezeigte schwingungsaufgelöste Spektrum. Das Fehlen des Peaks knapp über 300 nm und die abweichende Höhe des Peaks bei ca. 350 nm kann dadurch erklärt werden, dass bei der Berechnung des Spektrums nur Übergänge in den  $S_1$  berücksichtigt worden sind. Mit den Ergebnissen der DFT/MRCI-Rechnung kann ebenfalls ein Absorptionsspektrum erstellt werden. Dort werden die Übergänge in die angeregten Zustände berechnet. Das entstehende Linienspektrum kann dann mit Gaußfunktionen verbreitert werden. Bei dieser Methode ist jedoch keine Schwingungsprogression zu sehen. Da diese im Experiment sehr prägnant zu sehen ist, wurde die *Vertical Hessian*-Methode mit VIBES verwendet. Die Ergebnisse der DFT/MRCI-Rechnung zeigen, dass der betrachtete Übergang mit einer Oszillatorstärke von 0,15822 eine  $\pi\pi^*$ -Anregung ist und sich zu 82,36 % aus einer Anregung vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) zusammensetzt (siehe Tabelle 10 im Anhang). Der Bereich unter 300 nm ist nicht dargestellt, da das berechnete Spektrum dort keinen weiteren Peak zeigt und das Signal von NMAM-B im experimentellen Spektrum dort durch das von THF überlagert wird.

## NMAM-bFPUH:

### Offenes Konformer:

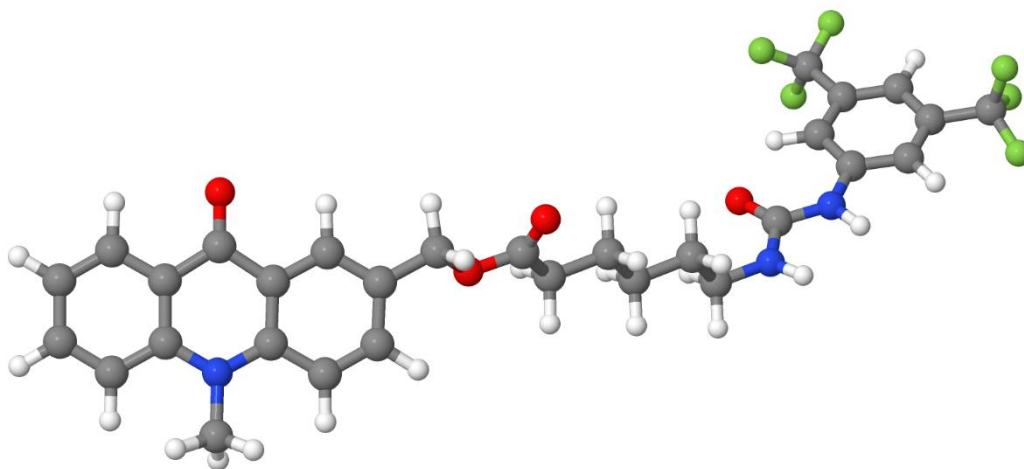


Abbildung 9: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).

Das NMAM-bFPUH besteht aus dem NMAM-B als Grundgerüst und einem zusätzlichen Harnstoff als Substituent. Dieser Harnstoff ist an den gleichen Rest gebunden wie der im tFMPBU, welches in der Bachelorarbeit von Dana Koch als zweites Molekül zur Untersuchung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen betrachtet wird. [48] Der Substituent hat hier keinen Einfluss auf die Geometrie des NMAM-B- Grundkörpers (*Abbildung 9*). Der aromatische Rest an der Harnstoffgruppe liegt in einer Ebene zu dieser, so sind Wechselwirkungen der  $\pi$ - Orbitale möglich. In diesem Konformer sind keine Wechselwirkungen zwischen dem Harnstoffrest und dem NMA- Grundkörper zu erkennen. Zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ist eine Faltung des offenen Konformers zu einem geschlossenen notwendig, damit sich der Harnstoff in der Nähe des Keto-Sauerstoffs an dem Aromaten befindet. Die Faltung des gezeigten Moleküls wird durch die Ausrichtung der Ester-Gruppe behindert, daher wurde ebenfalls ein Konformer untersucht, bei dem diese Gruppe spiegelverkehrt angeordnet ist (*Abbildung 10*). Von diesem Konformer wurde ebenfalls der Grundzustand optimiert. Dabei zeigte sich, dass die optimierte Geometrie ebenfalls eine Faltung aufweist; die funktionellen Gruppen sind für die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung allerdings zu weit entfernt (Entfernung aromatischer Keto-Sauerstoff zu den Wasserstoffen der Harnstoff-Gruppe: 12,23 Å und 13,34 Å).

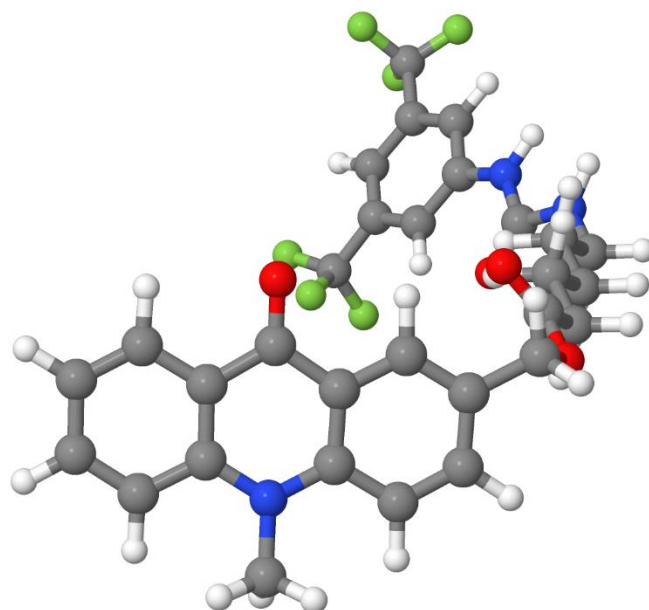


Abbildung 10: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (zweites offenes Konformer).

Da sich diese halb-geschlossene Form bei der Optimierung einer vollständig offenen Form ergeben hat, wurden mit dem Programm Crest von dieser halb-geschlossenen Form aus weitere Konformere gesucht, die in ihrer Energie niedriger liegen. Dadurch sollten eventuelle weitere Geometrien gefunden werden, die noch nicht berücksichtigt wurden. Bei diesen Geometrien sollten die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Formen bestimmt werden, um dadurch das energetisch optimale Konformer zu finden. Als Ergebnis lieferte das Programm ausschließlich geschlossene Geometrien, die in ihrer Energie sehr nahe beieinander liegen. Als optimale Geometrie wurde ein Konformer gefunden, bei welchem der Harnstoff Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Ester ausbildet und es ein  $\pi$ - $\pi$ -stacking zwischen dem NMA- Grundgerüst und dem aromatischen Rest gibt (Abb. 11).

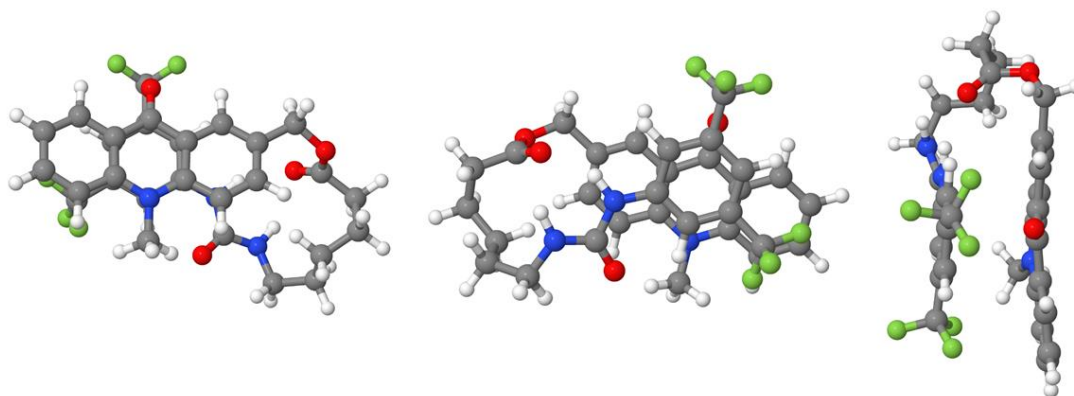


Abbildung 11: Mit Crest gefundenes, energetisch günstigstes Konformer von NMAM-bFPUH.

Eine solche Anordnung zeigt zwar Wasserstoffbrückenbindungen, allerdings nicht an der erwarteten Stelle. Durch diese Wechselwirkungen würde das n-Orbital des Ketons am NMA-

Grundkörper vermutlich nicht auf die gleiche Art und Weise beeinflusst. Dies würde sich daher auch anders auf die  $\pi\pi^*$ -Zustände und damit auch auf die Fluoreszenz auswirken. Die gefundenen Konformere, die in ihrer Energie am höchsten, aber dennoch nahe an der optimalen Geometrie liegen, zeigen die erwartete Faltung und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Harnstoff und dem aromatischen Keton. Das Ergebnis der CENSO-Rechnung zeigt, dass die Konformere mit  $\pi$ - $\pi$ -stacking (Abbildung 11) energetisch über den Konformeren liegen, die die erwartete Faltung zeigen (siehe Abschnitt zum gefalteten Konformer). Aus diesem Grund werden neben den offenen Konformeren nur diese beiden gefalteten Konformere betrachtet (siehe Abbildung 14 und Abbildung 15). Die energetischen Lagen dieser Geometrien werden am Ende dieses Teils näher diskutiert (siehe Tabelle 3).

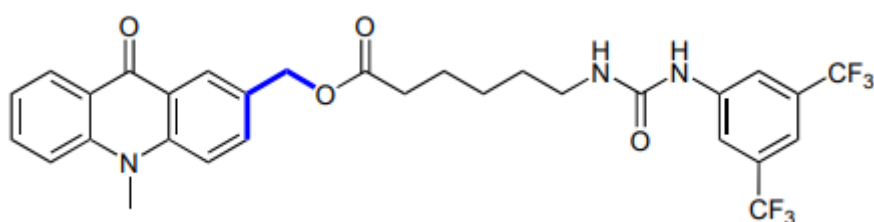


Abbildung 12: Diederwinkel (blau) zwischen dem aromatischen Grundkörper und dem Rest in NMAM-bFPUH.

Tabelle 1: Zusammenfassung der in Abbildung 12 gezeigten Diederwinkel der verschiedenen Konformere von NMAM-bFPUH (ohne gefaltete Form).

Konformer	Diederwinkel [°]
Offenes Konformer	57,9
Zweites offenes Konformer	64,8
Offenes Konformer Crest	28,5

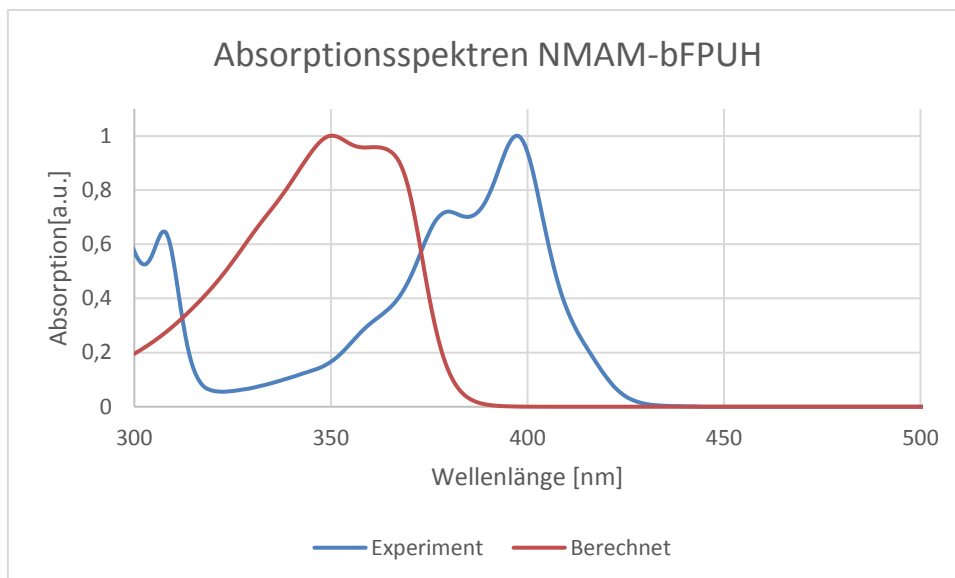


Abbildung 13: Absorptionsspektren von NMAM-bFPUH aus dem Experiment (blau) und berechnet (rot).

Auch bei NMAM-bFPUH weicht das berechnete Spektrum wieder von dem experimentell bestimmten Spektrum ab. Das Maximum liegt bei ca. 350 nm und damit im Vergleich zum experimentellen Spektrum weiter im blauen Bereich. Das berechnete Absorptionsspektrum von NMAM-bFPUH ähnelt dem von NMAM-B nicht. Das Maximum ist bei NMAM-bFPUH um 20 nm blauverschoben; die Form des Spektrums ist stark unterschiedlich. Bei diesem Spektrum ist kaum eine Schwingungsstruktur zu sehen, das Signal ist deutlich verbreitert und hier liegt der nächst kleinere Peak rechts statt links neben dem Maximum. Die Verschiebung und Verbreiterung könnten an dem längeren Substituenten liegen; dieser hätte daher einen größeren Einfluss auf die Absorption. Aufgrund des längeren Restes hat das Molekül deutlich mehr Möglichkeiten zu Schwingen und daher auch viel mehr Schwingungsniveaus. Bei diesem Molekül sind außerdem Schwingungen relevant, die ein Abknicken oder eine Torsion des Restes bewirken, da diese zu der Verbreiterung des Spektrums führen können. Analog zu NMAM-B kann die Verschiebung des Maximums teilweise durch C-C-Streckschwingungen erklärt werden. Da die experimentell bestimmten Spektren von NMAM-B und NMAM-bFPUH nahezu gleich aussehen, ist die größere Abweichung im Vergleich zu NMAM-B vermutlich zusätzlich auf eine nicht korrekte Beschreibung der Lösemittelleffekte zurückzuführen. Der Übergang bei Anregung in den S1 mit einer Oszillatorstärke von 0,16421 hat  $\pi\pi^*$ -Charakter und setzt sich zu 81,70 % aus einer HOMO-LUMO-Anregung zusammen (siehe *Tabelle 15*).

### Gefaltetes Konformer:

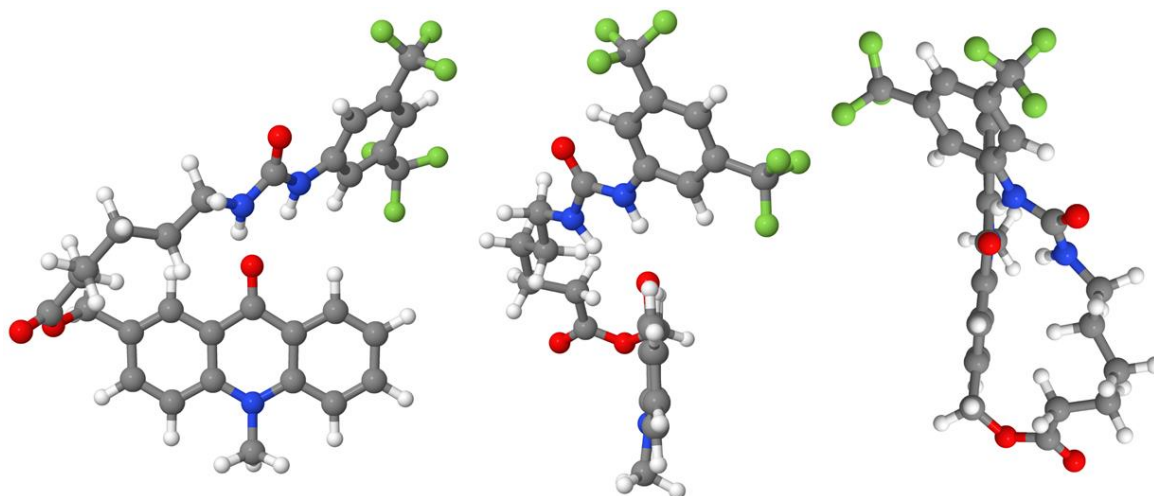


Abbildung 14: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer 1).

Neben den bereits gezeigten Geometrien wurde ebenfalls eine wie in Abbildung 14 gezeigte Geometrie mittels Chemcraft erstellt und der Grundzustand optimiert. Dazu war es erforderlich, die ermittelten Konformere manuell mehrfach erneut zu falten, da sich das Molekül bei den Geometrieoptimierungen zunächst mehrfach wieder geöffnet hat. Zusätzlich wurden bei einer Geometrie die Atome der Wasserstoffbrückenbindung festgehalten, sodass diese nicht mitoptimiert werden, um eine Öffnung des Konformers zu verhindern. Das Konformer, das durch mehrfaches Falten des Moleküls erhalten wurde, ist in Abbildung 14 zu sehen, das Konformer, welches durch Festhalten der Atome erhalten wurde, in Abbildung 15.

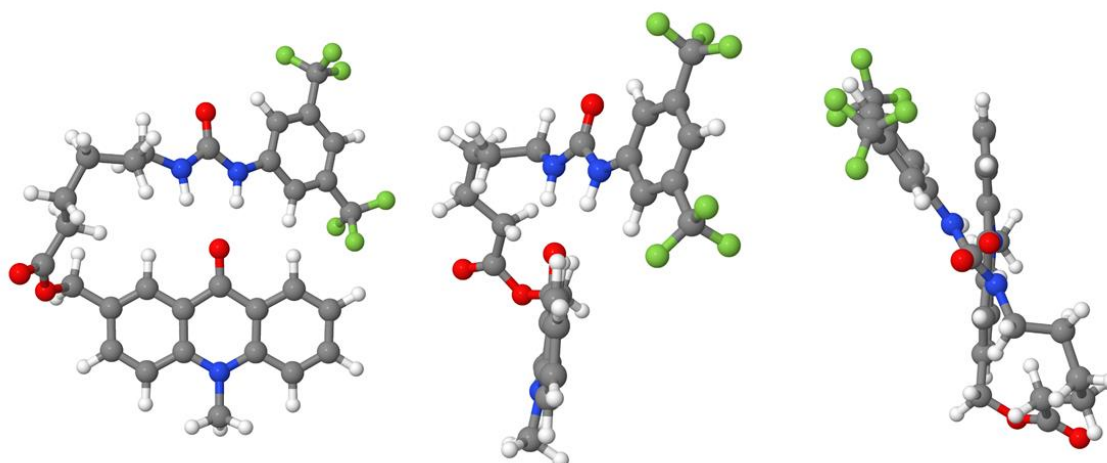


Abbildung 15: Mit DFT optimierte Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer 2).

Im Gegensatz zu Konformer 1 steht der Harnstoff bei Konformer 2 nahezu senkrecht über dem Keton. Dadurch sind auch die Atome in der Alkylkette etwas anders angeordnet. Die Anordnung des Harnstoffs führt zu anderen Winkeln in der Wasserstoffbrückenbindung, wodurch die Stärke dieser im Vergleich zu der von Konformer 1 leicht verschieden ist. [49,50]

Diese Anordnung resultiert aus dem Festhalten der Atome der Wasserstoffbrückenbindung bei den ersten Geometrieoptimierungen. Die Grundzustände der beiden Konformere konnten in einem letzten Schritt uneingeschränkt optimiert werden. Die optimierte Geometrie von Konformer 1 (Abbildung 14) ähnelt der von Konformer 2 (Abbildung 15) und ist energetisch nach DFT zwar ca. 0,03 eV ungünstiger, nach DFT/MRCI jedoch um 0,03 eV günstiger (Tabelle 3). Der optimierte Grundzustand und die optimierten angeregten Zustände wurden von Konformer 1 deutlich früher gefunden. Aus diesen Gründen wird im Folgenden nur Konformer 1 näher diskutiert.

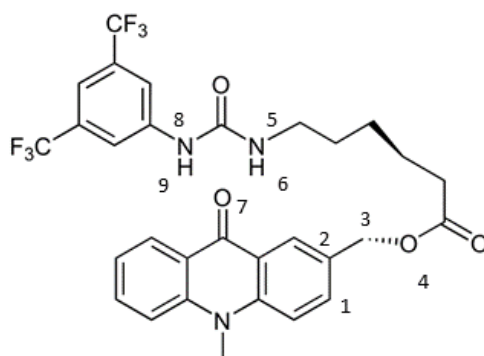


Abbildung 16: Lewis-Struktur des gefalteten Konformers und Nummerierung der in Tabelle 2 betrachteten Atome.

Tabelle 2: Relevante Abstände und Winkel in den gefalteten Konformeren von NMAM-bFPUH.

Molekül	Messgröße	Messwert
NMAM-bFPUH gefaltet 1	Diederwinkel 1-2-3-4	55,1°
	Abstand 6-7 (H-O)	1,97 Å
	Abstand 9-7 (H-O)	1,98 Å
	Abstand 5-6 (N-H)	1,02 Å
	Abstand 8-9 (N-H)	1,02 Å
	Winkel 5-6-7 (N-H-O)	156,5°
NMAM-bFPUH gefaltet 2	Winkel 8-9-7 (N-H-O)	157,0°
	Diederwinkel 1-2-3-4	68,4°
	Abstand 6-7 (H-O)	2,00 Å
	Abstand 9-7 (H-O)	1,87 Å
	Abstand 5-6 (N-H)	1,02 Å
	Abstand 8-9 (N-H)	1,02 Å
	Winkel 5-6-7 (N-H-O)	153,1°
Winkel 8-9-7 (N-H-O)	159,5°	

Die Ergebnisse in *Tabelle 2* zeigen, dass sich die Konformere bezüglich der Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden. Die verschiedenen Diederwinkel zeigen, dass die unterschiedlichen Faltungen der Moleküle ein Grund dafür sind. Bei Konformer 1 sind die Wasserstoffbrückenbindungen bezüglich ihrer Charakteristika gleich, bei Konformer 2 leicht verschieden. Dennoch sind die Messwerte so ähnlich, dass die Stärke der Wasserstoffbrücken vermutlich ähnlich ist. Die Ergebnisse einer Studie von Hao [50] zeigen, dass Differenzen in dieser Größenordnung nur einen kleinen Effekt auf die Stärke der Bindung haben. Verglichen mit den Ergebnissen für die Auswirkungen von Abständen und Winkeln zeigt sich, dass die Charakteristika der Wasserstoffbrückenbindungen nahe dem Optimum liegen. Mit Berücksichtigung der kleinen Abweichungen lassen sich die Wasserstoffbrückenbindungen der Konformere 1 und zwei als mittelstarke bis starke Bindungen einordnen. [50]

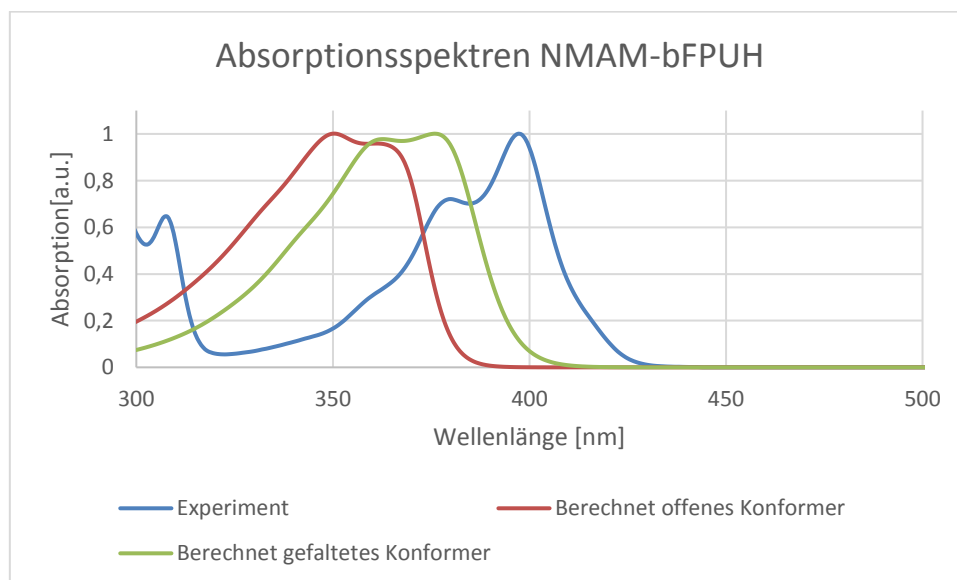


Abbildung 17: Absorptionsspektren von NMAM-bFPUH aus dem Experiment (blau), sowie berechnet (offenes Konformer (rot) und gefaltetes Konformer (grün)).

Das berechnete Spektrum für das gefaltete Konformer ähnelt dem des offenen Konformers. Allerdings liegt dort das Maximum wieder rechts neben dem nächst kleineren Peak, sodass diese der Schwingungsstruktur des experimentell bestimmten Spektrums ähnlicher sind. Das Maximum liegt bei ca. 375 nm und damit zwischen denen der anderen beiden Spektren. Das berechnete Spektrum des gefalteten Konformers ist dem Spektrum aus dem Experiment ähnlicher. Auch bei diesem Konformer gibt es C-C-Schwingungen, die die Form dieses Spektrums beeinflussen. Die Anregung hat wie beim offenen Konformer  $\pi\pi^*$ -Charakter und setzt sich mit einer Oszillatorstärke von 0,19864 zu 83,04 % aus einer HOMO-LUMO-Anregung zusammen (*Tabelle 20*).



## Tabellarische Zusammenfassung der Grundzustandsenergien

Tabelle 3: Darstellung der DFT- Grundzustandsenergien in Hartree und die DFT und DFT/MRCI Energiedifferenzen zum offenen Konformer in eV.

Molekül	Energie [Hartree]	Energiedifferenz DFT [eV]	Energiedifferenz DFT/MRCI [eV]
NMAM-bFPUH offen	-2219,785189	0,0000	0,0000
NMAM-bFPUH 2. Konf.	-2219,785261	-0,0019	-0,0100
NMAM-bFPUH gefaltet 1	-2219,783539	0,0449	0,2397
NMAM-bFPUH gefaltet 2	-2219,784698	0,0134	0,2624

Die Energien in der Tabelle zeigen, dass die gefundenen Geometrien der offenen Konformere energetisch sehr nahe beieinander liegen. Die gefalteten Konformere liegen energetisch alle über den offenen Geometrien; das bedeutet, dass diese energetisch ungünstiger sind und dementsprechend in einer geringeren Anzahl vorliegen. Da die aus der Faltung des Moleküls resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen die vergleichsweise starke Fluoreszenz des Moleküls erklären sollen, die Faltung anhand der Grundzustandsenergien allerdings wenig wahrscheinlich ist, müssen weitere, mögliche Ursachen untersucht werden. Die Energieunterschiede nach DFT sind allerdings so gering, dass diese Barriere bei Raumtemperatur überwunden werden kann und eine Umorientierung der Kette möglich ist. Nach DFT/MRCI sind die Energieunterschiede zwischen dem offenen Konformer und den geschlossenen Konformeren so groß, dass die Faltung des Moleküls wenig wahrscheinlich ist. Die Kraft, die die Faltung des Moleküls am stärksten behindert, ist die Ringspannung, die durch die Änderungen der Bindungswinkel zu ungünstigeren Winkeln entsteht. Diese könnte im Wesentlichen durch die Kettenlänge, also die Anzahl an CH<sub>2</sub>- Gruppen zwischen dem NMA-Grundgerüst und dem Harnstoff, beeinflusst werden. Die Kettenlänge beeinflusst die Deformation der Bindungswinkel und die Wahrscheinlichkeit der Faltung und damit auch die resultierende Bildung der Wasserstoffbrücken. Diese Vermutung würde nahelegen, entsprechende Konformere mit verkürzter und verlängerter Kettenlänge zu untersuchen und den Effekt der Kettenlänge auf die Faltung des Moleküls zu beurteilen.

## Angeregte Zustände:

### NMAM-B:

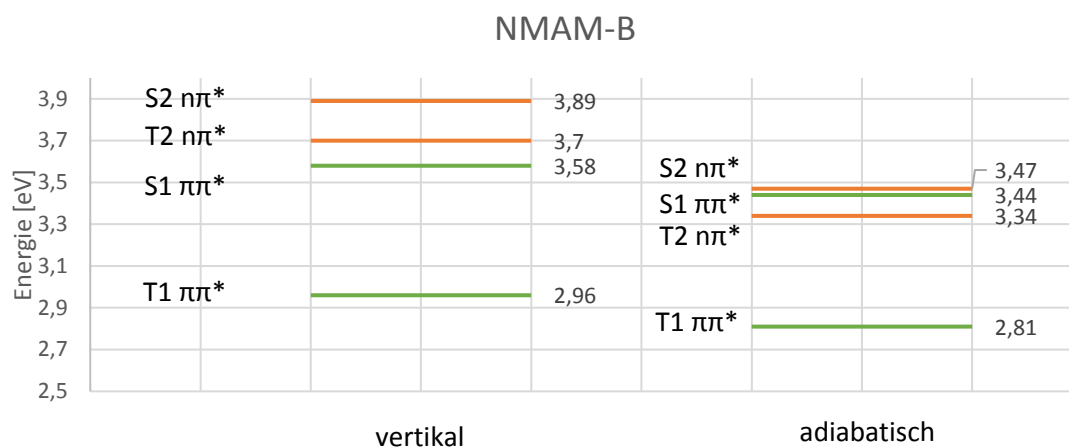


Abbildung 18: Zustandsdiagramm der vertikalen und adiabatischen niedrigsten Singulett- und Triplett-  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-B. Die Berechnung der Energien erfolgte mit DFT/MRCI.

Dieses Diagramm zeigt die DFT/MRCI- Energien der niedrigsten Singulett und Triplett  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Zustände. Links sind die vertikalen Lagen an der optimierten Grundzustandsgeometrie zu sehen und rechts die adiabatischen Energien an der optimierten Geometrie des jeweiligen Zustands. Diese Energien liegen unter den vertikalen Energien, da dies die Minimumsenergie ist. Die  $\pi\pi^*$ - Anregungen liegen energetisch immer unter den jeweiligen  $n\pi^*$ - Anregungen einer Spinmultiplizität und die beiden Triplett- Zustände unter den Singulett- Zuständen. Gemäß der El-Sayed-Regeln wird der  $S_1$ -Zustand durch schnelles ISC in den  $T_2$ -Zustand zerfallen, da diese Zustände einen unterschiedlichen Charakter haben.

Tabelle 4: Gemessene Diederwinkel (Abbildung 7) an den optimierten Geometrien von NMAM-B.

Optimierte Zustandsgeometrie	Diederwinkel
S- $\pi\pi^*$	- 1,1°
T- $\pi\pi^*$	- 3,7°
S- $n\pi^*$	90,7°
T- $n\pi^*$	98,0°

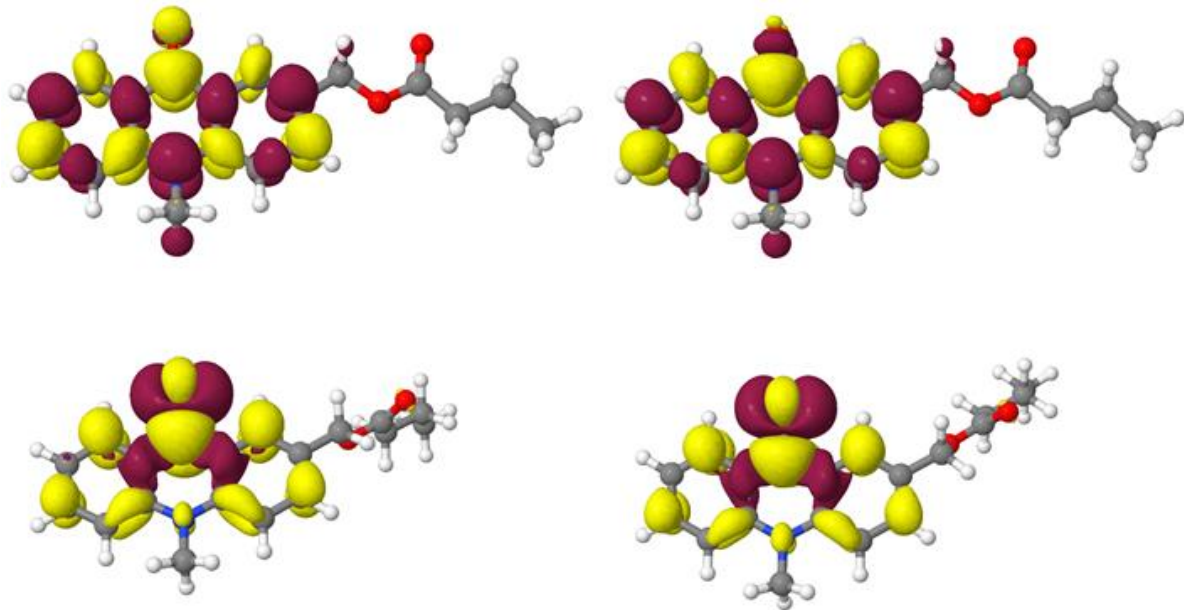


Abbildung 19: Darstellung der Differenzdichten von NMAM-B. Abgebildet sind die Übergänge in den S- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben links), in den T- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben rechts), in den S- $n\pi\pi^*$ -Zustand (unten links) und in den T- $n\pi\pi^*$ -Zustand (unten rechts).

Die Differenzdichten für Singulett und Triplett eines Zustands sind sehr ähnlich. Bei allen Anregungen ändert sich die Elektronendichte fast ausschließlich an dem aromatischen Grundkörper. Die Differenzdichten sind außerdem nahezu symmetrisch bezüglich einer Spiegelebene orthogonal zur Bildebene, die von dem Keton bis zum Stickstoff verläuft (ohne Berücksichtigung des Restes). Bei den  $\pi\pi^*$ -Zuständen wechseln sich die Bereiche, bei denen sich die Elektronendichte erhöht, mit denen, bei denen diese sich verringert, von Atom zu Atom ab. An dem Stickstoff und an einem Wasserstoff der Methylgruppe verringert sich die Elektronendichte. Singulett und Triplett unterscheiden sich bei der Differenzdichte am Keton; beim Singulett-Zustand erhöht sich dort die Elektronendichte, beim Triplett-Zustand verringert sie sich. Daher sollten Wasserstoffbrückenbindungen oder polare Lösungsmittel einen größeren Einfluss auf den Singulett-Zustand haben. Dies ist im Zustandsdiagramm des gefalteten Konformers (*Abbildung 27*) zu sehen. Bei beiden Zuständen ist zudem ein sehr kleiner Beitrag von der ersten  $\text{CH}_2$ -Einheit des Restes zu sehen. Die  $n\pi\pi^*$ -Zustände zeichnen sich durch eine Verringerung der Elektronendichte am n-Orbital des Ketons und den beiden benachbarten C-Atomen aus. Polare Lösungsmittel oder Wasserstoffbrückenbindungen sollten daher den  $n\pi\pi^*$ -Zustand anheben. Die Elektronendichte erhöht sich in den  $\pi$ -Bereichen des aromatischen Teils, wobei sie umso stärker zunimmt, je näher sich der Bereich am Keton befindet. Zudem erhöht sich die Elektronendichte etwas auf dem Stickstoff und in sehr geringem Maße auf dem Carbonyl-Sauerstoff des Esters.

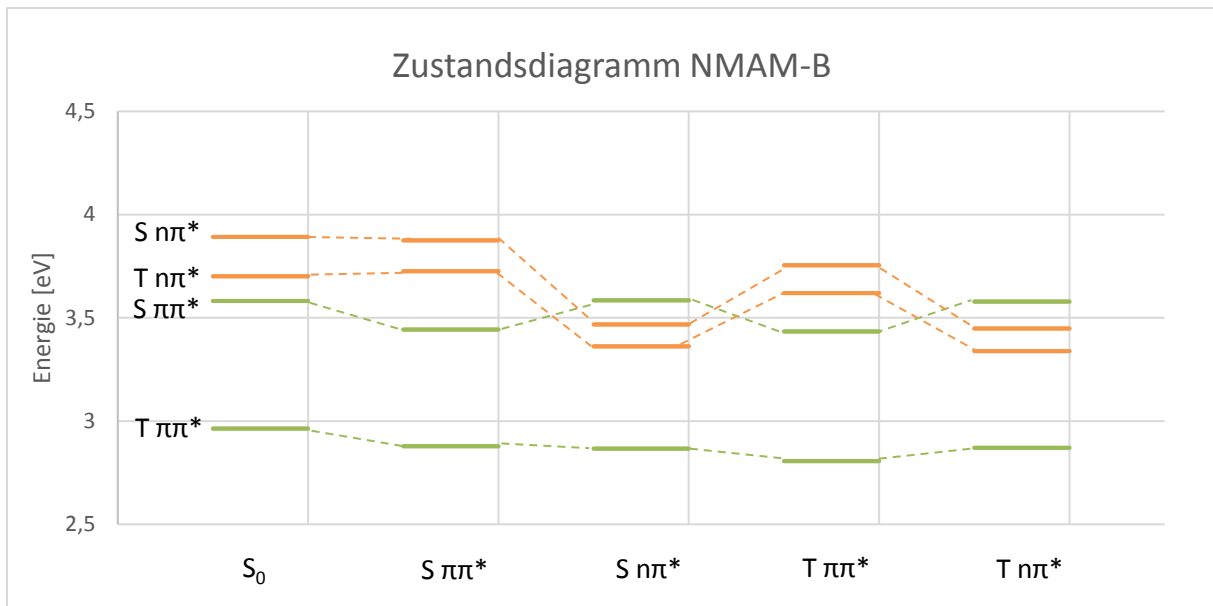


Abbildung 20: DFT/MRCI-Energien der niedrigsten Singulett- und Triplett-  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-B an den entsprechenden Geometrien (x-Achse).

Der Triplett- $\pi\pi^*$ -Zustand ist an jeder Geometrie der niedrigste Zustand. An der Grundzustandsgeometrie und denen der  $\pi\pi^*$ -Zustände sind die nächst höheren angeregten Zustände der  $S$ - $\pi\pi^*$ -Zustand, der  $T$ - $n\pi^*$ -Zustand und der  $S$ - $n\pi^*$ -Zustand. An den  $n\pi^*$ -Geometrien wird der  $S$ - $\pi\pi^*$ -Zustand jedoch über den  $S$ - $n\pi^*$ -Zustand gehoben. Das Diagramm zeigt außerdem, dass ein Zustand in seiner Energie umso stärker abgesenkt wird, je ähnlicher die Geometrie dem Zustand ist, dessen Energie betrachtet wird. Das Diagramm zeigt, dass der optimierte  $S$ - $n\pi^*$ -Zustand unter dem optimierten  $S$ - $\pi\pi^*$ -Zustand liegt. Eine Anregung in den  $S$ - $\pi\pi^*$ -Zustand führt daher zu einer schnellen Reorganisation in den  $S$ - $n\pi^*$ -Zustand und von diesem folgt durch schnelles ISC eine strahlungslose Deaktivierung in den  $T$ - $\pi\pi^*$ -Zustand.

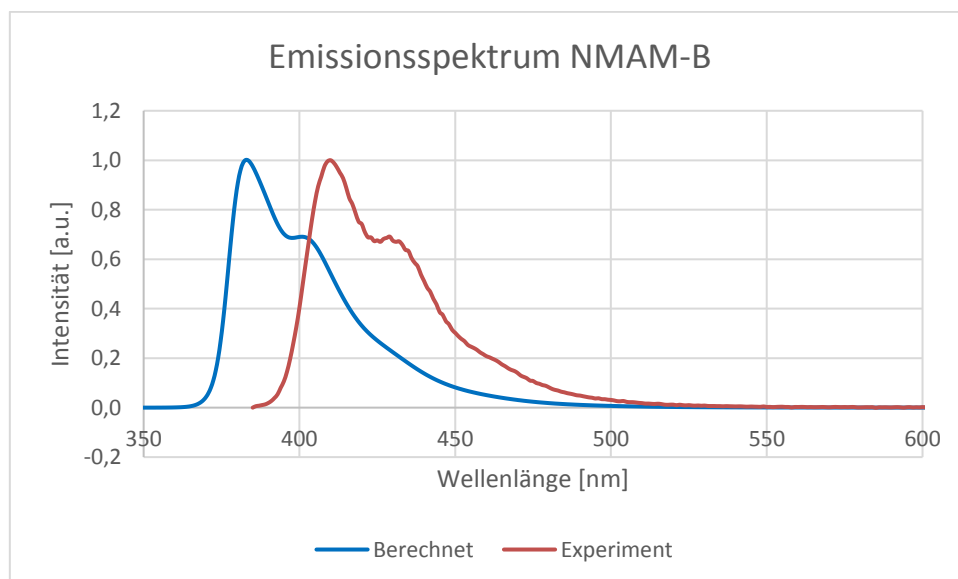


Abbildung 21: Berechnetes und experimentell bestimmtes Emissionsspektrum von NMAM-B.

Das berechnete Spektrum zeigt die gleiche Schwingungsstruktur wie das experimentell ermittelte Spektrum. Das Maximum bei 383 nm ist jedoch im Vergleich zum Maximum des experimentell bestimmten Spektrums bei 410 nm blauverschoben. Die Verschiebung des Spektrums kann zum einen wie beim Absorptionsspektrum (Abbildung 8) durch C-C-Schwingungen erklärt werden und zum anderen durch Geometrieänderungen. Besonders ausschlaggebend ist die Änderung der Position des Rests (Abbildung 7 und Tabelle 4). Die C-C-Bindungslängen im aromatischen Grundkörper ändern sich zudem in einem Bereich bis maximal 0,04 Å (siehe Tabelle 28 im Anhang).

### NMAM-B im Vergleich zum NMA

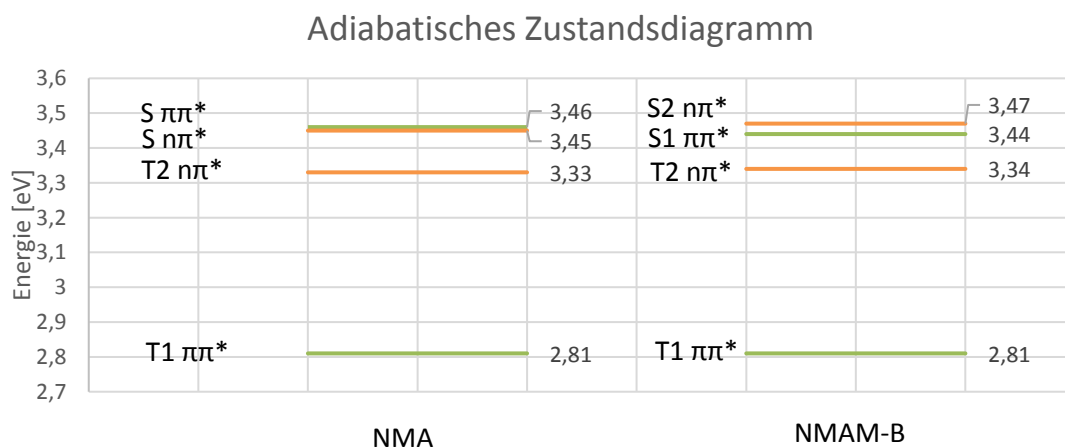


Abbildung 22: Zustandsdiagramm adiabatischen niedrigsten Singulett- und Triplett-  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Zustände von NMA (entnommen aus Ref. [48]) und NMAM-B. Die Berechnung der Energien erfolgte mit DFT/MRCI.

Die Anregungsenergien der Triplett-Zustände von NMA und NMAM-B sind nahezu gleich. Die Singulett-Zustände unterscheiden sich leicht. Dort ist der  $\pi\pi^*$ -Zustand vom NMAM-B im Vergleich zum NMA um 0,02 eV abgesenkt, der  $n\pi^*$ -Zustand um 0,02 eV angehoben. Dies führt zu einer Änderung der Reihenfolge der Zustände. Im NMA ist der  $n\pi^*$ -Zustand der erste angeregte Zustand und der  $\pi\pi^*$ -Zustand der zweite; beim NMAM-B ist diese Reihenfolge vertauscht. Die Substitution eines Wasserstoffs durch den Ester-Rest ist daher schon ausreichend, um die Vertauschung der Zustände zu erreichen, sodass der  $S_1$   $\pi\pi^*$ -Charakter annimmt. Der  $S_1$  liegt jedoch immer noch über dem  $T_2$ , sodass die Fluoreszenzausbeute nur minimal höher sein könnte.

## NMAM-bFPUH

### Offenes Konformer

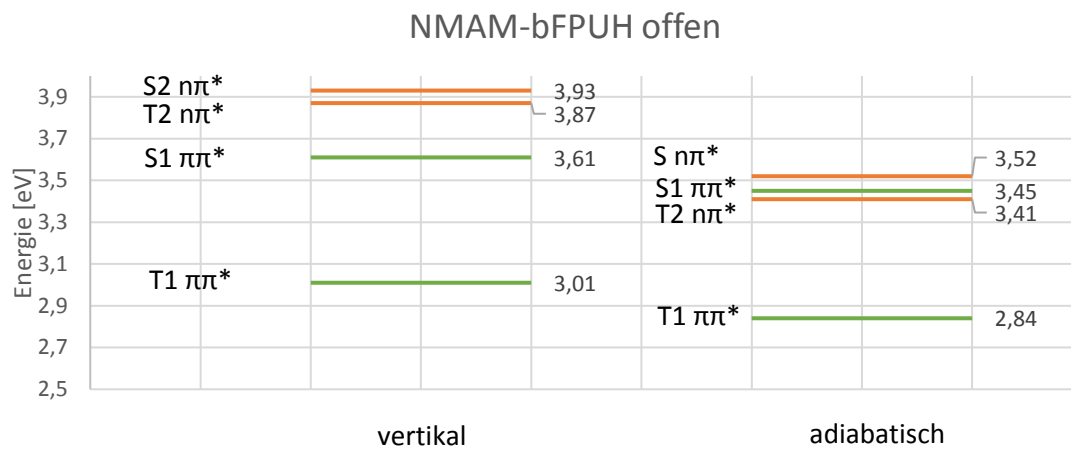


Abbildung 23: Zustandsdiagramm der vertikalen und adiabatischen niedrigsten Singulett- und Triplett-  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Die Berechnung der Energien erfolgte mit DFT/MRCI.

Die vertikalen und adiabatischen Anregungsenergien der Zustände von NMAM-bFPUH haben sich gegenüber denen von NMAM-B bis auf T<sub>2</sub>  $n\pi^*$  leicht erhöht, die Reihenfolge der Zustände hat sich nicht verändert. Beim T<sub>2</sub>  $n\pi^*$  erhöhten sich die Anregungsenergien deutlich stärker. Auffällig ist, dass die Energiedifferenz vom S<sub>1</sub>  $\pi\pi^*$  und T<sub>2</sub>  $n\pi^*$  von 0,1 eV auf 0,04 eV gesunken ist. Die  $n\pi^*$ -Zustände wurden in ihrer Energie zudem stärker angehoben als die  $\pi\pi^*$ -Zustände. Der Singulett  $n\pi^*$ -Zustand ist an der Grundzustandsgeometrie der 2. angeregte Zustand, an der  $n\pi^*$ -Geometrie der 1. angeregte Zustand. Die Potentialflächen des Singulett  $\pi\pi^*$ - und des  $n\pi^*$ - Zustands kreuzen sich demnach.

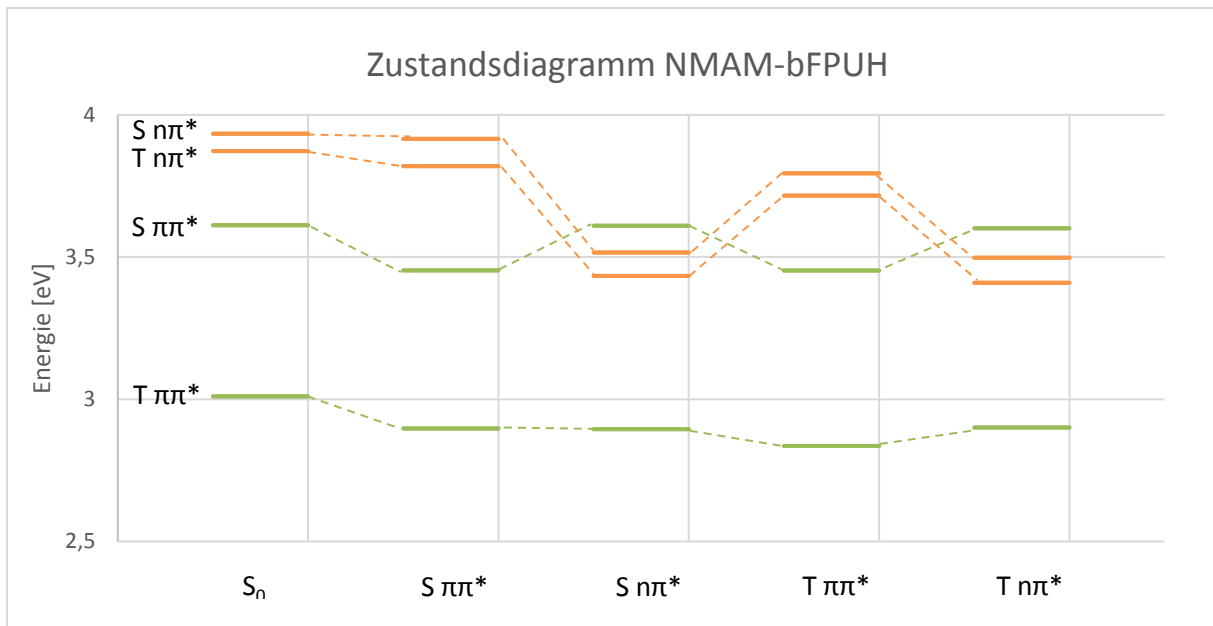


Abbildung 24: DFT/MRCI-Energien der niedrigsten Singulett- und Triplett-  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-bFPUH (offenes Konformer) an den entsprechenden Geometrien (x-Achse).

Anhand dieser Ergebnisse kann auf den Einfluss des Substituenten geschlossen werden. Trotz der großen Entfernung zum NMA-Grundkörper beeinflusste die Ergänzung des Harnstoff-Derivats die Lage der Zustände. Wie zuvor beschrieben ist hier die Lage des  $S_1$ - und des  $T_2$ -Zustands interessant. Die energetische Nähe dieser Zustände ist entscheidend für die Geschwindigkeit von ISC und rISC. Dabei werden angeregte Triplett-Zustände in Singulett-Zustände umgewandelt und können dann ihre Energie in Form von Fluoreszenz abgeben. In diesem Molekül könnte die Fluoreszenzintensität im Vergleich zu NMAM-B daher erhöht sein. Der  $T_2$ -Zustand liegt jedoch immer noch unter dem  $S_1$ -Zustand und zusammen mit ebenfalls schnellerem ISC könnte sich die Fluoreszenzquantenausbeute auch verringern.

Tabelle 5: Gemessene Diederwinkel (Abbildung 12) an den optimierten Geometrien von NMAM-bFPUH.

Optimierte Zustandsgeometrie	Diederwinkel
S- $\pi\pi^*$	- 4,2°
T- $\pi\pi^*$	- 1,9°
S- $n\pi^*$	- 86,5°
T- $n\pi^*$	94,4°

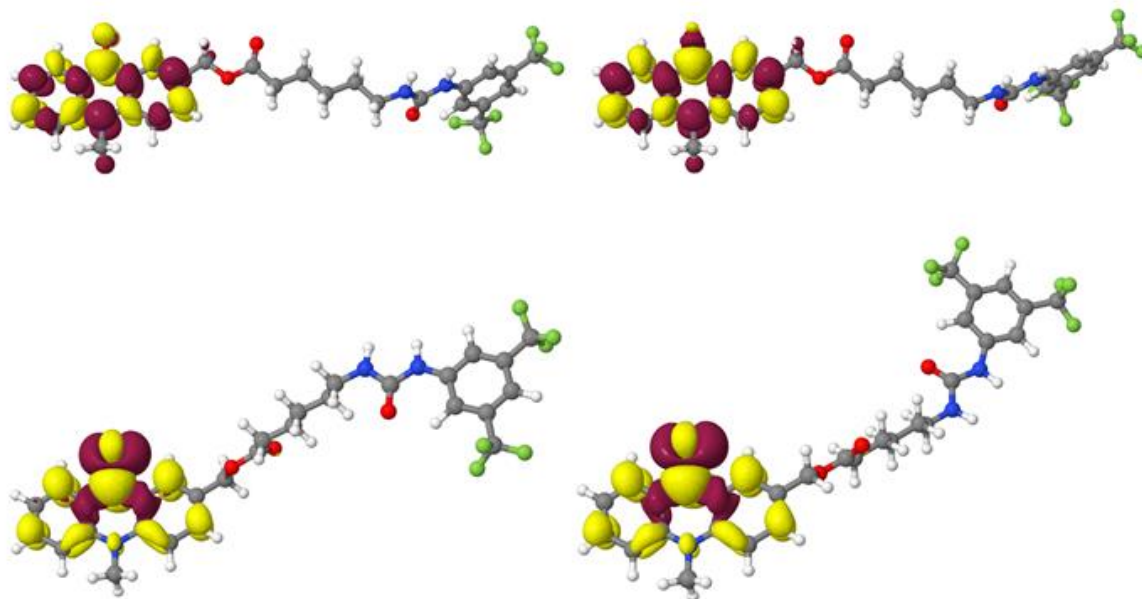


Abbildung 25: Darstellung der Differenzdichten von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Abgebildet sind die Übergänge in den S- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben links), in den T- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben rechts), in den S- $n\pi^*$ -Zustand (unten links) und in den T- $n\pi^*$ -Zustand (unten rechts).

Die Differenzdichten bei NMAM-bFPUH zeigen die gleichen Charakteristika wie bei NMAM-B. Es sind im Vergleich zu NMAM-B keine Unterschiede bezüglich Form, Ort oder Größe der Bereiche, an denen sich die Elektronendichte erhöht oder verringert, zu erkennen. Die zusätzliche Harnstoff-Gruppe am Rest sollte daher nahezu keinen Einfluss auf die energetische Lage der Zustände haben. Wie im Zustandsdiagramm von NMAM-bFPUH (Abbildung 23) zu sehen ist, ändern sich die Zustände in ihrer Energie im Vergleich zu NMAM-B (Abbildung 18) kaum.



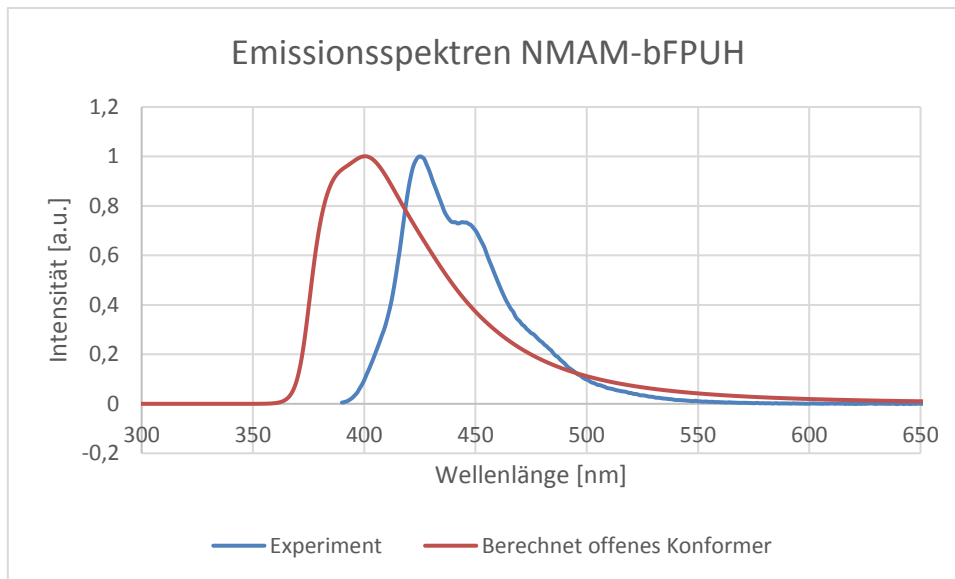


Abbildung 26: Berechnetes und experimentell bestimmtes Emissionsspektrum von NMAM-bFPUH.

Das berechnete Spektrum von dem offenen Konformer von NMAM-bFPUH weicht deutlich von der Struktur des gemessenen Spektrums ab. Es zeigt nicht die charakteristische Schwingungsstruktur und ist blauverschoben. Das Maximum liegt bei 400 nm, im Experiment bei 425 nm. Wie bereits beim Absorptionsspektrum (Abbildung 13) angesprochen, gibt es bei diesem Molekül C-C-Schwingungen, bei denen sich die Bindungslängen in dem aromatischen Grundkörper ändern und zusätzlich Schwingungen, die eine Dreh- oder Kippbewegung des Rests zeigen (siehe dazu auch Tabelle 5). Die Bindungslängen unterscheiden sich ansonsten zwischen dem  $S_0$  und dem  $S_1$  wie beim NMAM-B nur um maximal 0,04 Å.

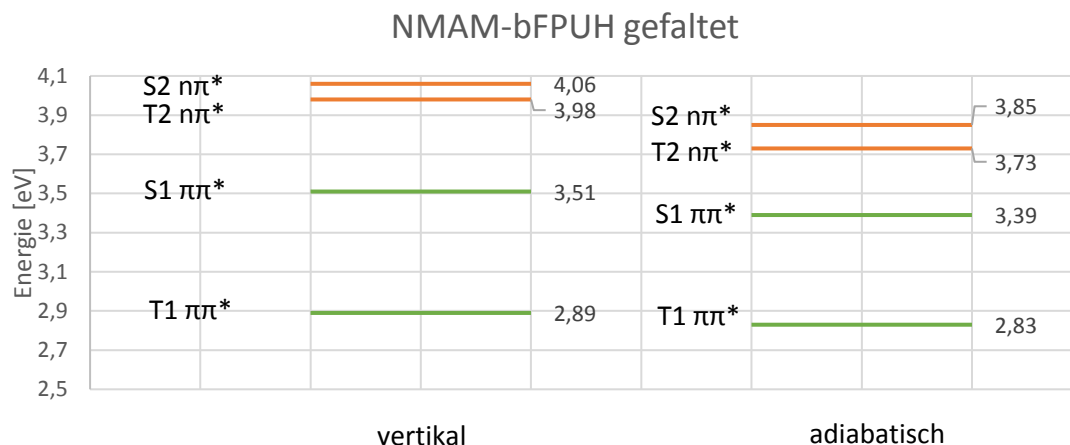


Abbildung 27: Zustandsdiagramm der vertikalen und adiabatischen niedrigsten Singulett- und Triplett-  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Die Berechnung der Energien erfolgte mit DFT/MRCI.

Im Vergleich zu dem offenen Konformer fällt auf, dass sich die Lage der  $\pi\pi^*$ -Zustände kaum verändert hat. Diese sind in ihrer energetischen Lage um 0,01 eV (Triplet) bzw. 0,06 eV (Singulett) gesunken. Besonders deutlich ist der Unterschied der energetischen Lagen der  $n\pi^*$ -Zustände. Diese sind im Vergleich zu den  $\pi\pi^*$ -Zuständen sehr weit (der Singulett-Zustand um 0,33 eV und der Triplett-Zustand um 0,32 eV) angehoben worden. Dadurch liegen die  $n\pi^*$ -Zustände in dem gefalteten Konformer weit über den  $\pi\pi^*$ -Zuständen. Die Wasserstoffbrückenbindungen haben nach diesen Ergebnissen einen großen Einfluss auf die energetische Lage der Zustände. Dabei beeinflussen sie nur die  $n\pi^*$ -Zustände stark, da die n-Orbitale sich an demselben Sauerstoffatom befinden, zu dem auch die Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet wird.

Tabelle 6: Gemessene Diederwinkel (Abbildung 16) an den optimierten Geometrien von NMAM-bFPUH (gefaltet).

Optimierte Zustandsgeometrie	Diederwinkel
S- $\pi\pi^*$	50,3°
T- $\pi\pi^*$	43,2°
S- $n\pi^*$	56,1°
T- $n\pi^*$	53,7°

Die Ergebnisse in *Tabelle 6* zeigen, dass sich die Diederwinkel in dem gefalteten Konformer kaum noch ändern. Dies ist auf die Fixierung der Molekülen durch die Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen. Der Winkel ändert sich nur noch durch die

Reorganisation der Atome in der Kette aufgrund der unterschiedlichen Anordnung der Enden zueinander (Abbildung 30).

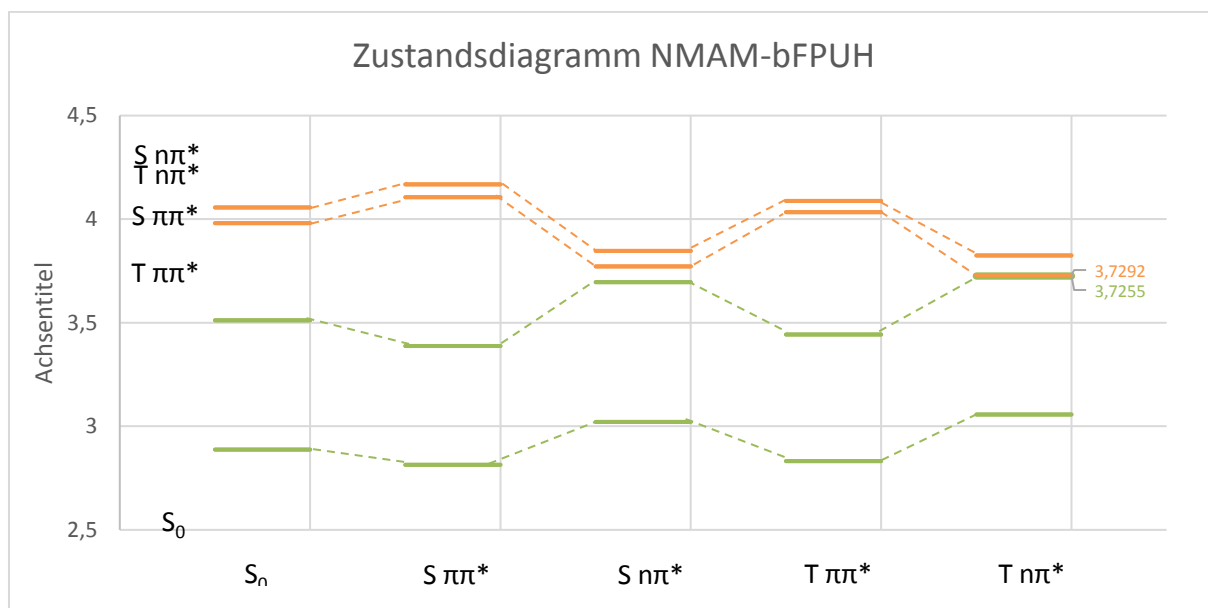


Abbildung 28: DFT/MRCI-Energien der niedrigsten Singulett- und Triplet-  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Zustände von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer) an den entsprechenden Geometrien (x-Achse).

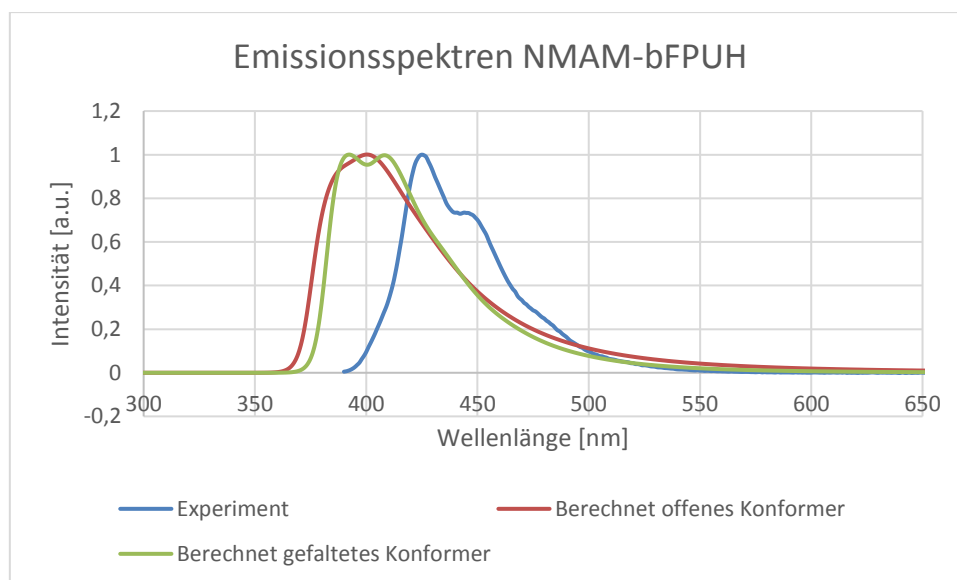


Abbildung 29: Emissionsspektren von NMAM-bFPUH aus dem Experiment (blau), sowie berechnet (offenes Konformer (rot) und gefaltetes Konformer (grün)).

Das berechnete Spektrum des gefalteten Konformers liegt über dem des offenen Konformers und zeigt ebenfalls keine schwingungsaufgelöste Struktur. Es besitzt zwei Maxima um 400 nm herum verteilt. Das Spektrum zeigt, dass sich die Faltung des Moleküls und die Wasserstoffbrückenbindungen nicht auf die Wellenlänge des emittierten Lichts auswirken.

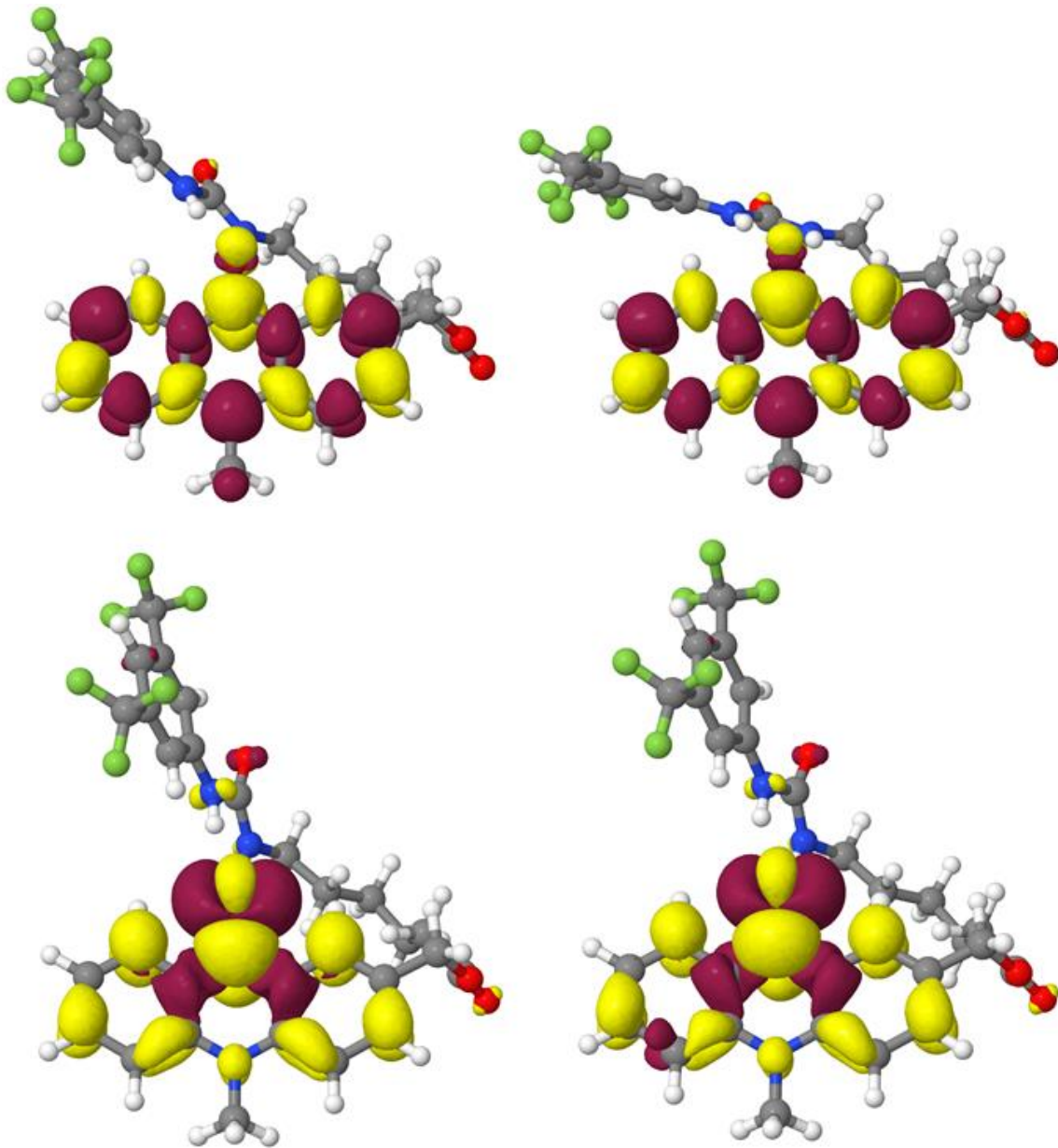


Abbildung 30: Darstellung der Differenzdichten von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Abgebildet sind die Übergänge in den S- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben links), in den T- $\pi\pi^*$ -Zustand (oben rechts), in den S- $n\pi^*$ -Zustand (unten links) und in den T- $n\pi^*$ -Zustand (unten rechts).

Im Gegensatz zu NMAM-B und dem gefalteten Konformer sind die Differenzdichten der Singulett- und Triplett- $\pi\pi^*$ -Zustände bei dem gefalteten Konformer gleich. Bei beiden ist nun eine Zunahme der Elektronendichte am aromatischen Keton zu sehen. Die Singulett- und Triplett- $n\pi^*$ -Zustände sind sich auch hier sehr ähnlich. Beim Triplett-Zustand verringert sich die Elektronendichte auf dem NMA-Grundkörper etwas stärker. Es sind außerdem wieder kleine Beiträge am Ester und zusätzlich auch am Harnstoff zu sehen. Die Abbildung zeigt zusätzlich die Nähe des Harnstoffs zum aromatischen Keton und dessen n-Orbital. Dies erklärt den starken Effekt der Wasserstoffbrückenbindung auf die  $n\pi^*$ -Zustände.

## Fazit

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Erklärung für die im Experiment beobachtete starke Fluoreszenz von NMAM-bFPUH zu geben. Dazu soll die Veränderung der energetischen Lage der niedrigsten  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ - Singulett und –Triplet- Zustände von dem gefalteten Konformer von NMAM-bFPUH im Vergleich zu NMAM-B untersucht werden. Dabei werden im Wesentlichen die Einflüsse des Substituenten und der Wasserstoffbrückenbindung betrachtet.

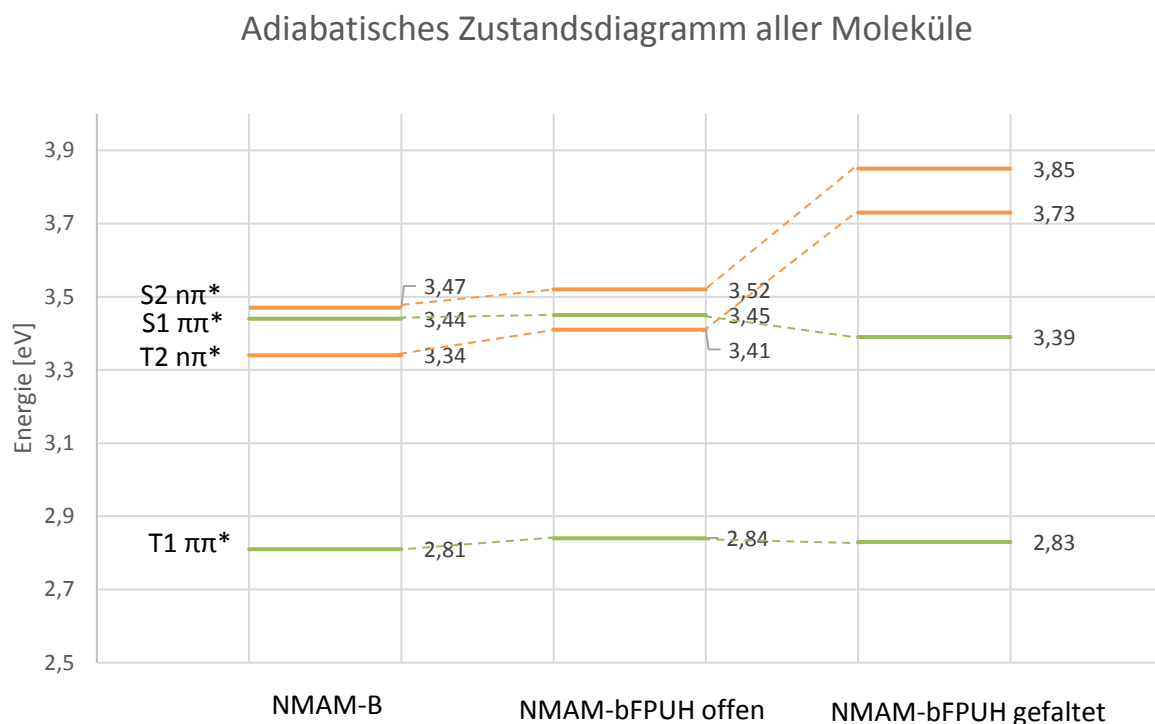


Abbildung 31: Adiabatisches Zustandsdiagramm von NMAM-B und NMAM-bFPUH (offenes und gefaltetes Konformer).

Wie in Abbildung 31 zu sehen ist, sind die Unterschiede der Anregungsenergien zwischen NMAM-B und dem offenen Konformer von NMAM-bFPUH sehr gering. Dies lässt auf einen nur kleinen Einfluss des zusätzlichen Restes am Substituenten schließen. Auch die Differenzdichten zeigen, dass der Substituent nahezu keinen Einfluss hat. Die Wasserstoffbrückenbindung im gefalteten Konformer hat jedoch einen sehr großen Einfluss auf die Zustände. Auf die  $\pi\pi^*$ -Zustände wirkt sie sich nur leicht aus, dort jedoch stärker auf den Singulett-Zustand. Dies liegt an dem geringen Beitrag der Bereiche der Differenzdichten am aromatischen Keton in Relation zur gesamten Elektronendichteänderung. Die  $n\pi^*$ -Zustände werden wie erwartet aufgrund des großen Beitrags des n-Orbitals am Keton sehr

stark angehoben. Dies zeigt deutlich, dass Wasserstoffbrückenbindungen die Fluoreszenzquantenausbeute dieses Moleküls stark erhöhen. Die mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden ermittelten Grundzustandsenergien zeigen jedoch, dass die für die Bildung der Wasserstoffbrückenbindung notwendige Faltung des Moleküls eher unwahrscheinlich ist. Die im Experiment zu sehende erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute kann daher trotz der energetischen Lage der Zustände nicht mit Sicherheit auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden. Es sind daher weitere Einflüsse auf die Faltung des Moleküls und Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen.

Ein weiterer wichtiger Punkt sind die Einflüsse des verwendeten Hamiltonoperators R2022. Die Verwendung dieser Parametrisierung wirkt sich auf die energetische Lage der Zustände so aus, dass die Energien der angeregten Zustände systematisch um 0,2 eV überschätzt werden; die Reihenfolge der Zustände wird jedoch korrekt wiedergegeben. [32]

## Ausblick

Diese Arbeit zeigt, dass Wasserstoffbrückenbindungen die starke Fluoreszenz hervorrufen können. Da sich die Wasserstoffbrückenbindungen wahrscheinlich nicht intramolekular bilden, müssen weitere Effekte untersucht werden. Dazu gehören die Berechnungen des Einflusses von verschiedenen Kettenlängen auf die Faltung des Moleküls und eventuell vorliegendes Wasser in der Wasserstoffbrückenbindung. Generell ist der Einfluss von anderen Lösungsmitteln durch beispielsweise explizite Lösemittelmoleküle bei den Berechnungen zu ermitteln. Das NMAM-bFPUH stellt einen guten Fluoreszenzemitter dar, dennoch sollten neben der Ausbildung von Wasserstoffbrücken auch andere Substituenten (z.B. Fluor als zusätzlicher Substituent) untersucht werden, da dies allein schon die Fluoreszenzquantenausbeute, wie beim NMA-dF zu sehen, stark erhöht.

## Literatur

- [1] Chitnis, D., Thejo Kalyani, N., Swart, H. C., Dhoble, S. J. (2016). Escalating opportunities in the field of lighting. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **64**, 727–748.
- [2] Volz, D., Wallesch, M., Fléchon, C., Danz, M., Verma, A., Navarro, J. M., Zink, D. M., Bräse, S., Baumann, T. (2015). From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. *Green Chem.* **17/4**, 1988–2011.
- [3] Thejo Kalyani, N., Dhoble, S. J. (2012). Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **16/5**, 2696–2723.
- [4] Kang, S.-J. (2015). Image-Quality-Based Power Control Technique for Organic Light Emitting Diode Displays. *J. Disp. Technol.* **11/1**, 104–109.
- [5] Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J. M., Bräse, S. (2021). A Brief History of OLEDs-Emitter Development and Industry Milestones. *Adv. Mater.* **33/9**, e2005630.
- [6] Atkins, P. W., Paula, J. de, Keeler, J. J. (2022). *Physikalische Chemie*, 6. Aufl. WILEY-VCH, Weinheim.
- [7] Wang, J., Chepelianskii, A., Gao, F., Greenham, N. C. (2012). Control of exciton spin statistics through spin polarization in organic optoelectronic devices. *Nat. Commun.* **3**, 1191.
- [8] Monkman, A. (2022). Why Do We Still Need a Stable Long Lifetime Deep Blue OLED Emitter? *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14/18**, 20463–20467.
- [9] Dias, F. B., Penfold, T. J., Monkman, A. P. (2017). Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. *Methods. Appl. Fluoresc.* **5/1**, 12001.
- [10] Thom, K. A., Wieser, F., Diestelhorst, K., Reiffers, A., Czekelius, C., Kleinschmidt, M., Bracker, M., Marian, C. M., Gilch, P. (2021). Acridones: Strongly Emissive HIGHrISC Fluorophores. *J. Phys. Chem. Lett.* **12/24**, 5703–5709.
- [11] Klaverkamp, D. (2022). Anhebung von  $n\pi^*$ -Energien in Acridonen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Masterarbeit. Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf.
- [12] Rai-Constapel, V., Marian, C. M. (2016). Solvent tunable photophysics of acridone: a quantum chemical perspective. *RSC Adv.* **6/22**, 18530–18537.
- [13] Jantz, M. (2023). Persönliche Mitteilung. AK Gilch. Heinrich Heine Universität Düsseldorf.
- [14] Marian, C. M. (2021). Understanding and Controlling Intersystem Crossing in Molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **72**, 617–640.
- [15] El-Sayed, M. A. (1962). The Radiationless Processes Involving Change of Multiplicity in the Diazenes. *J. Chem. Phys.* **36/2**, 573–574.

- [16] El-Sayed, M. A. (1963). Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *J. Chem. Phys.* **38**/12, 2834–2838.
- [17] Zhao, J., Wu, W., Sun, J., Guo, S. (2013). Triplet photosensitizers: from molecular design to applications. *Chem. Soc. Rev.* **42**/12, 5323–5351.
- [18] Klán, P., Wirz, J. (2009). *Photochemistry of organic compounds. From concepts to practice.* Wiley, Chichester.
- [19] Meissner, J., Kasper, B., Marian, C. M., Weinkauff, R. (2021). Lowest Triplet and Singlet States in N-Methylacridone and N,N'-Dimethylquinacridone: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. A* **125**/40, 8777–8790.
- [20] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**/3B, B864-B871.
- [21] Marian, C. M. (2022). *Vorlesung Einführung in die Quantenchemie und Computerchemie.* Heinrich Heine Universität Düsseldorf.
- [22] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**/4A, A1133-A1138.
- [23] Perdew, J. P., Ernzerhof, M., Burke, K. (1996). Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **105**/22, 9982–9985.
- [24] Weingart, O. (2023). *Vorlesung Angewandte Quantenchemie und Computerchemie.* Heinrich Heine Universität Düsseldorf.
- [25] Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**/2, 1372–1377.
- [26] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **37**/2, 785–789.
- [27] Weigend, F., Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**/18, 3297–3305.
- [28] Hellweg, A., Rappoport, D. (2015). Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**/2, 1010–1017.
- [29] Schäfer, A., Horn, H., Ahlrichs, R. (1992). Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **97**/4, 2571–2577.
- [30] Grimme, S., Waletzke, M. (1999). A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.* **111**/13, 5645–5655.



- [31] Kleinschmidt, M., Marian, C. M., Waletzke, M., Grimme, S. (2009). Parallel multireference configuration interaction calculations on mini-beta-carotenes and beta-carotene. *J. Chem. Phys.* **130**/4, 44708.
- [32] Dombrowski, D. R., Schulz, T., Kleinschmidt, M., Marian, C. M. (2023). R2022: A DFT/MRCI Ansatz with Improved Performance for Double Excitations. *J. Phys. Chem. A* **127**/8, 2011–2025.
- [33] Kleinschmidt, M. (2006). Konfigurationswechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung: Neue Methoden zur Behandlung großer Moleküle. Dissertation. Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf.
- [34] Gross, E. K., Kohn, W. (1985). Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Phys. Rev. Lett.* **55**/26, 2850–2852.
- [35] Runge, E., Gross, E. K. U. (1984). Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **52**/12, 997–1000.
- [36] Casida, M. E., Jamorski, C., Casida, K. C., Salahub, D. R. (1998). Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J. Chem. Phys.* **108**/11, 4439–4449.
- [37] Tozer, D. J., Handy, N. C. (1998). Improving virtual Kohn–Sham orbitals and eigenvalues: Application to excitation energies and static polarizabilities. *J. Chem. Phys.* **109**/23, 10180–10189.
- [38] Hirata, S., Head-Gordon, M. (1999). Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation. *Chem. Phys. Lett.* **314**/3-4, 291–299.
- [39] Miertuš, S., Scrocco, E., Tomasi, J. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.* **55**/1, 117–129.
- [40] Groenhof, G. (2013). Introduction to QM/MM simulations. *Methods Mol. Biol.* **924**, 43–66.
- [41] Chemcraft. Graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, built 682.
- [42] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E. (2016). Gaussian 16. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [43] Tatchen, J., Gilka, N., Marian, C. M. (2007). Intersystem crossing driven by vibronic spin-orbit coupling: a case study on psoralen. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**/38, 5209–5221.
- [44] Cerezo, J., Aranda, D., Avila Ferrer, F. J., Prampolini, G., Santoro, F. (2020). Adiabatic-Molecular Dynamics Generalized Vertical Hessian Approach: A Mixed Quantum Classical Method To Compute Electronic Spectra of Flexible Molecules in the Condensed Phase. *J. Chem. Theory. Comput.* **16**/2, 1215–1231.

- [45] Pracht, P., Bohle, F., Grimme, S. (2020). Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**/14, 7169–7192.
- [46] Grimme, S., Bohle, F., Hansen, A., Pracht, P., Spicher, S., Stahn, M. (2021). Efficient Quantum Chemical Calculation of Structure Ensembles and Free Energies for Nonrigid Molecules. *J. Phys. Chem. A* **125**/19, 4039–4054.
- [47] Meissner, J. (2021). Theorie und Gasphasenexperimente zu Elektronenaffinitäten und angeregten Zuständen ausgesuchter ploycyclischer Aromaten. Masterarbeit. Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf.
- [48] Koch, D. (2024). Effekte intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen auf ein elektronisch angeregtes N-Methylacridon-Derivat. Bachelorarbeit. Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf.
- [49] Dong, H., Hua, W., Li, S. (2007). Estimation on the individual hydrogen-bond strength in molecules with multiple hydrogen bonds. *J. Phys. Chem. A* **111**/15, 2941–2945.
- [50] Hao, M.-H. (2006). Theoretical Calculation of Hydrogen-Bonding Strength for Drug Molecules. *J. Chem. Theory. Comput.* **2**/3, 863–872.

# Anhang

## Adiabatische Zustandsenergien

Tabelle 7: Adiabatische Zustandsenergien von NMAM-B.

	Geometrie	$S_0$	S $\pi\pi^*$	S $n\pi^*$	T $\pi\pi^*$	T $n\pi^*$
Zustand						
$S_0$		0	0,1784	0,2417	0,1526	0,2502
S $\pi\pi^*$		3,5819	3,4433	3,5849	3,4341	3,5789
S $n\pi^*$		3,8921	3,8752	3,4679	3,7548	3,4484
T $\pi\pi^*$		2,9637	2,878	2,8665	2,8059	2,8706
T $n\pi^*$		3,7013	3,7259	3,3618	3,6199	3,3388

Tabelle 8: Adiabatische Zustandsenergien von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).

	Geometrie	$S_0$	S $\pi\pi^*$	S $n\pi^*$	T $\pi\pi^*$	T $n\pi^*$
Zustand						
$S_0$		0	0,1549	0,2262	0,1386	0,23
S $\pi\pi^*$		3,6119	3,4531	3,6101	3,4526	3,601
S $n\pi^*$		3,9337	3,9156	3,516	3,7943	3,4976
T $\pi\pi^*$		3,0101	2,8972	2,8948	2,8358	2,9007
T $n\pi^*$		3,8725	3,8196	3,4336	3,7159	3,4095

Tabelle 9: Adiabatische Zustandsenergien von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).

	Geometrie	$S_0$	S $\pi\pi^*$	S $n\pi^*$	T $\pi\pi^*$	T $n\pi^*$
Zustand						
$S_0$		0	0,1801	0,3857	0,2067	0,4027
S $\pi\pi^*$		3,5117	3,3876	3,6959	3,4432	3,7255
S $n\pi^*$		4,0565	4,168	3,8468	4,088	3,8248
T $\pi\pi^*$		2,8875	2,8141	3,0211	2,8319	3,0569
T $n\pi^*$		3,9808	4,106	3,7718	4,0338	3,7292

## DFT/MRCI-Ergebnisse

In den folgenden Tabellen werden das höchste besetzte Molekülorbital mit H und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital mit L abgekürzt. Die Orbitalbilder wurden alle mit einem cutoff von 0,03 erstellt.

Tabelle 10: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	95,98	0,0000	-
S <sub>1</sub>	H	L	82,36	3,5819	0,15822
S <sub>2</sub>	H-4	L	79,76	3,8921	0,00039
S <sub>3</sub>	H	L+1	44,04	4,3820	0,01259
	H-1	L	28,04		
S <sub>4</sub>	H	L+2	28,95	4,7693	0,11540
	H-3	L	21,61		
	H	L+1	19,99		
	H-2	L+1	10,24		
S <sub>5</sub>	H-2	L	69,74	5,0996	0,06328
T <sub>1</sub>	H	L	86,78	2,9637	
T <sub>2</sub>	H	L+1	25,72	3,7013	
	H-1	L	19,67		
	H-4	L	15,91		
T <sub>3</sub>	H-2	L	53,56	3,7357	
	H-3	L+2	11,46		
T <sub>4</sub>	H-4	L	63,16	3,7611	
	H	L+1	12,55		
T <sub>5</sub>	H-3	L	33,96	4,0068	
	H	L+1	33,64		
	H	L+2	14,55		

Tabelle 11: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	95,61	0,1784	-
S <sub>1</sub>	H	L	83,28	3,4433	0,14834
S <sub>2</sub>	H-4	L	81,07	3,8752	0,00035
S <sub>3</sub>	H-1	L	40,23	4,4419	0,00200
	H	L+1	25,45		
	H	L+2	12,86		
S <sub>4</sub>	H-2	L	33,97	4,8305	0,03427
	H	L+1	26,49		
	H	L+2	18,38		
S <sub>5</sub>	H-3	L	76,19	8,0864	0,03770
T <sub>1</sub>	H	L	87,67	2,878	
T <sub>2</sub>	H-3	L	55,33	3,7004	
T <sub>3</sub>	H-4	L	63,50	3,7259	
T <sub>4</sub>	H-2	L	30,87	3,7799	
	H	L+1	14,34		
	H-4	L	14,29		
T <sub>5</sub>	H-1	L	34,57	4,057	
	H	L+1	22,42		
	H	L+2	21,20		

Tabelle 12: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	95,38	0,2417	-
S <sub>1</sub>	H-4	L	78,47	3,4679	0,00050
S <sub>2</sub>	H	L	82,18	3,5849	0,16886
S <sub>3</sub>	H	L+1	36,38	4,5004	0,00439
	H-2	L	16,56		
	H-1	L	14,20		
	H-3	L	10,55		
S <sub>4</sub>	H-1	L	45,77	4,7651	0,02621
	H-2	L	31,50		

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>5</sub>	H-3	L	28,94	4,8485	0,01698
	H	L+2	19,95		
	H	L+1	14,38		
T <sub>1</sub>	H	L	80,35	2,8665	
T <sub>2</sub>	H-4	L	76,86	3,3618	
T <sub>3</sub>	H-1	L	35,62	3,6224	
	H-2	L	30,97		
T <sub>4</sub>	H-2	L	19,83	3,848	
	H-1	L	19,62		
	H-3	L	13,06		
	H	L+1	11,19		
T <sub>5</sub>	H	L+1	37,12	4,1552	
	H-3	L	32,60		
	H	L+2	13,31		

Tabelle 13: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	95,53	0,1526	-
S <sub>1</sub>	H	L	83,01	3,4341	0,15777
S <sub>2</sub>	H-4	L	81,22	3,7548	0,00029
S <sub>3</sub>	H-1	L	40,61	4,39	0,00251
	H	L+1	31,06		
S <sub>4</sub>	H-3	L	34,25	4,7999	0,04021
	H	L+2	22,07		
	H	L+1	21,40		
S <sub>5</sub>	H-2	L	76,40	4,9747	0,03499
T <sub>1</sub>	H	L	86,94	2,8059	
T <sub>2</sub>	H-4	L	78,18	3,6199	
T <sub>3</sub>	H-2	L	56,86	3,6611	
	H-3	L+2	11,89		

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
T <sub>4</sub>	H-3	L	28,62	3,7726	
	H	L+1	18,09		
	H-1	L	11,21		
	H-2	L+2	10,09		
T <sub>5</sub>	H-1	L	28,89	4,0069	
	H	L+1	22,32		
	H	L+2	20,90		
	H-3	L	13,55		

Tabelle 14: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B. Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	95,39	0,2502	-
S <sub>1</sub>	H-4	L	76,54	3,4484	0,00081
S <sub>2</sub>	H	L	82,32	3,5789	0,16540
S <sub>3</sub>	H	L+1	34,00	4,5169	0,00403
	H-2	L	18,75		
	H-3	L	12,23		
	H-1	L	10,76		
S <sub>4</sub>	H-1	L	53,50	4,794	0,02649
	H-2	L	21,71		
S <sub>5</sub>	H-3	L	26,58	4,8562	0,02279
	H	L+2	18,08		
	H	L+1	16,80		
	H-2	L	10,02		
T <sub>1</sub>	H	L	80,21	2,8706	
T <sub>2</sub>	H-4	L	73,79	3,3388	
T <sub>3</sub>	H-1	L	41,34	3,6288	
	H-2	L	25,00		

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
T <sub>4</sub>	H-2	L	19,76	3,8685	
	H-1	L	14,90		
	H-3	L	13,67		
	H	L+1	12,20		
T <sub>5</sub>	H	L+1	34,06	4,1674	
	H-3	L	32,32		
	H	L+2	14,98		



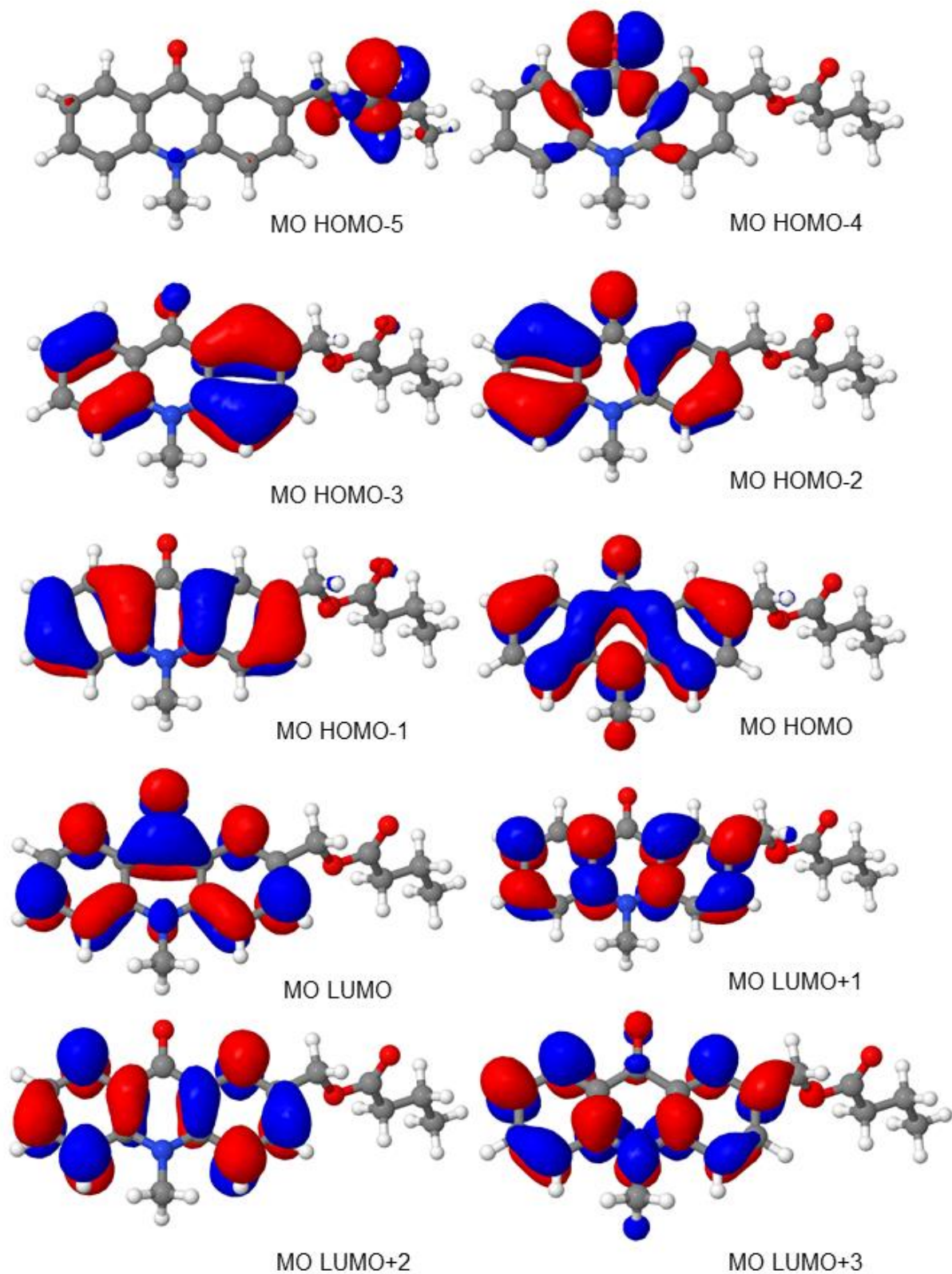


Abbildung 32: Ausgewählte Orbitale an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-B

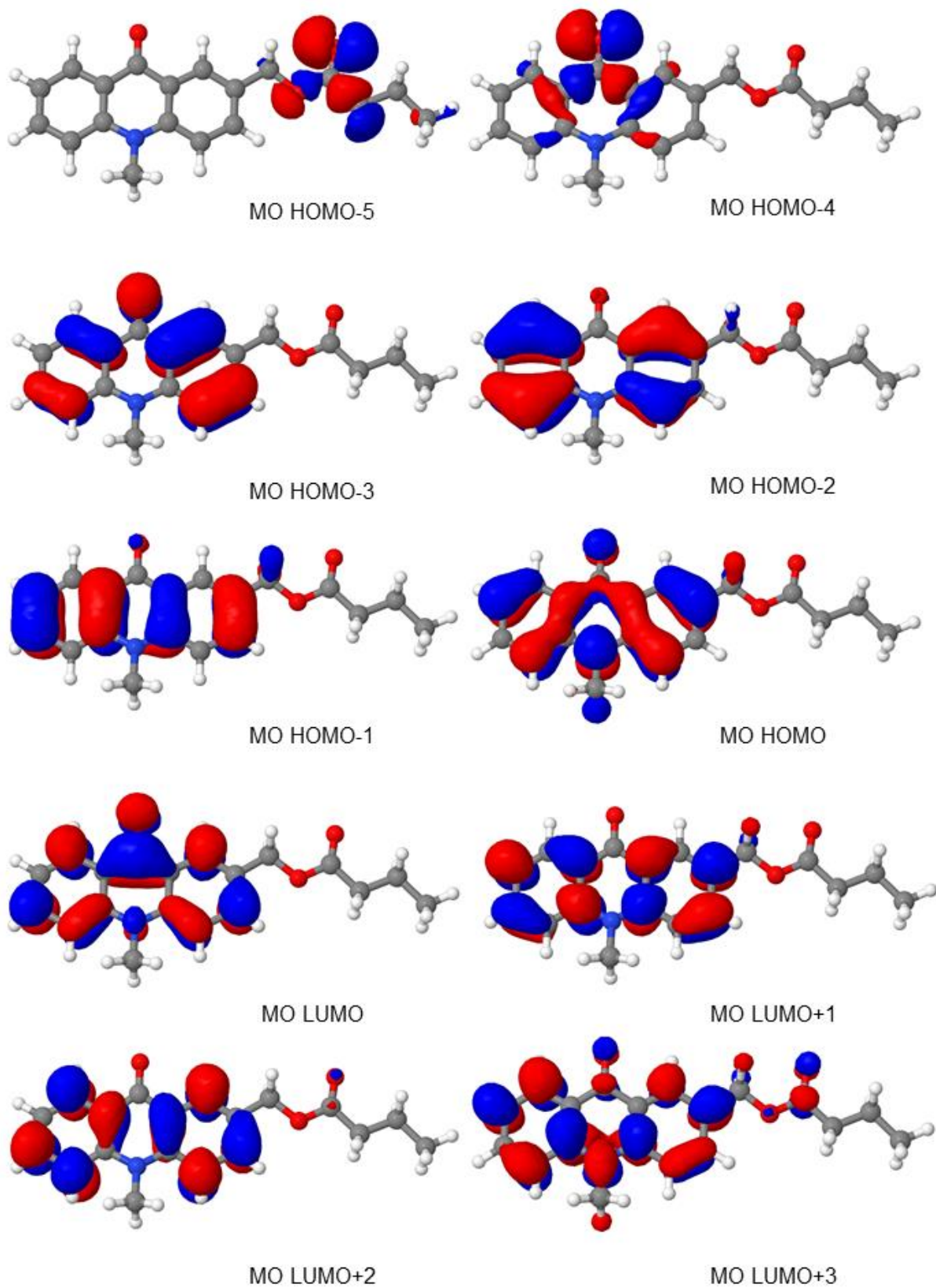


Abbildung 33: Ausgewählte Orbitale an der  $S_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B

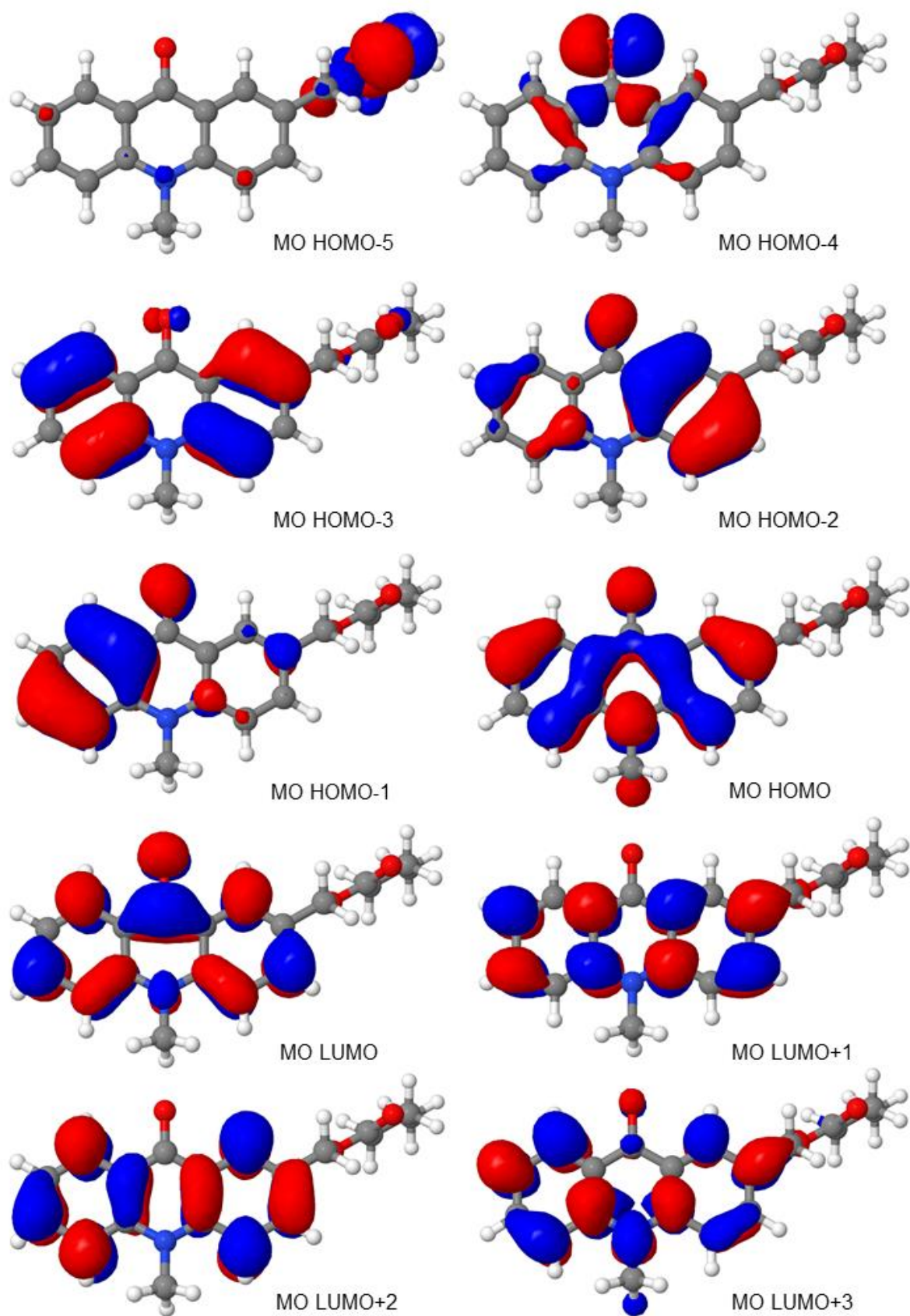


Abbildung 34: Ausgewählte Orbitale an der  $S_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B



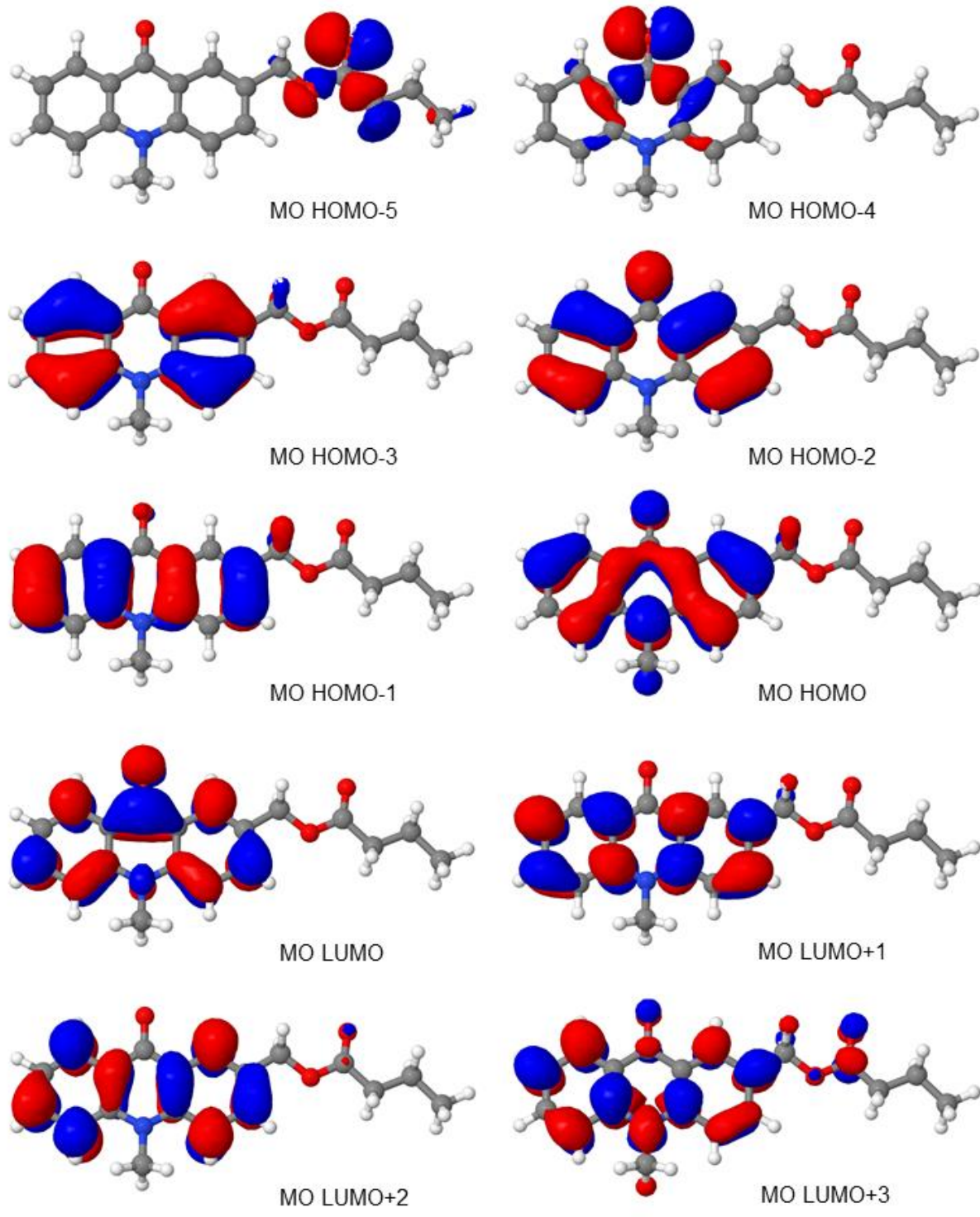


Abbildung 35: Ausgewählte Orbitale an der  $T_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B

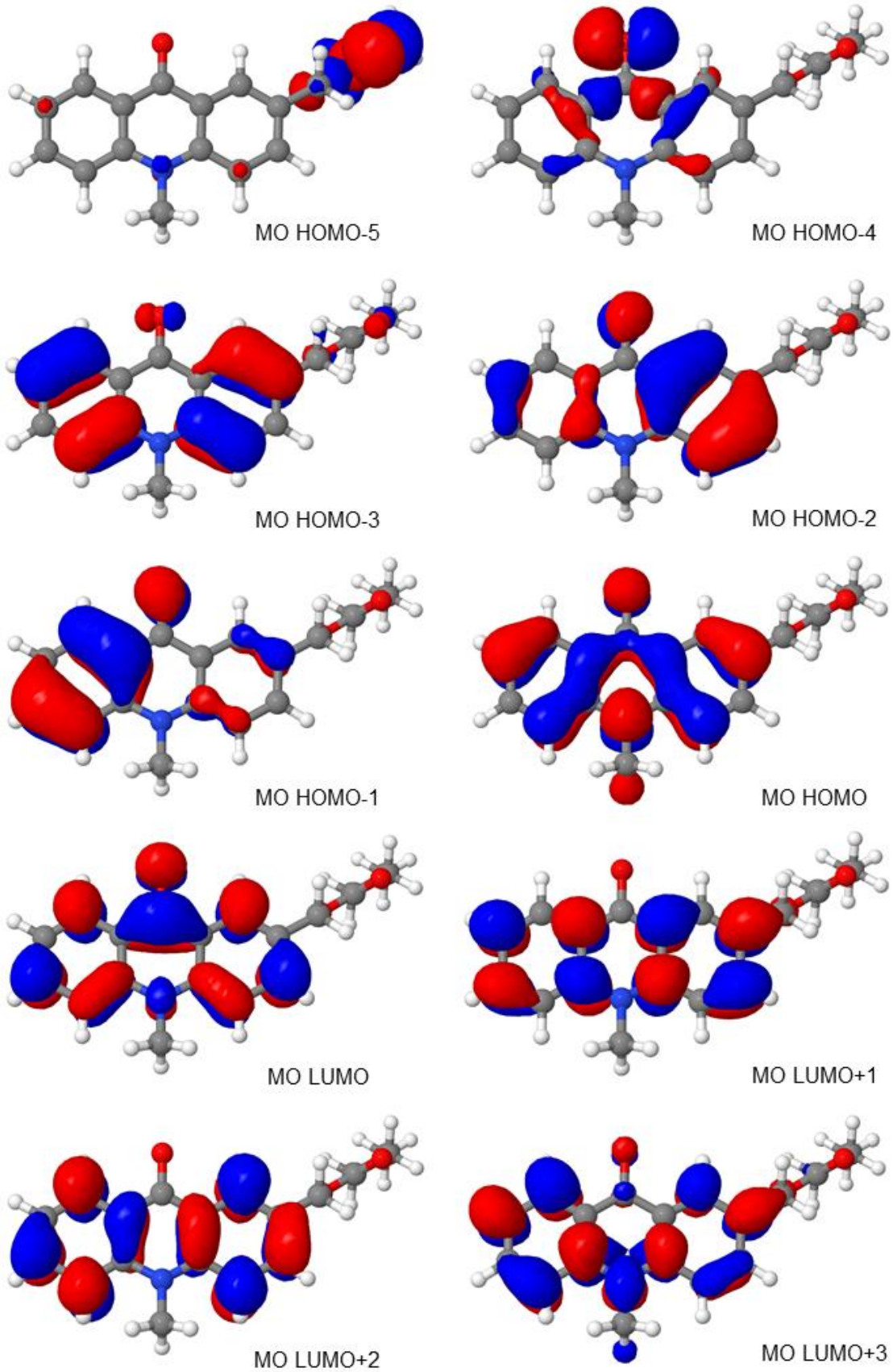


Abbildung 36: Ausgewählte Orbitale an der  $S_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-B

Tabelle 15: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	94,38	0,0000	-
S <sub>1</sub>	H	L	81,70	3,6119	0,16421
S <sub>2</sub>	H-6	L	78,31	3,9337	0,00041
S <sub>3</sub>	H	L+3	44,76	4,4113	0,01593
	H-2	L	27,76		
S <sub>4</sub>	H-1	L+1	69,54	4,6012	0,04711
	H-7	L+2	15,86		
S <sub>5</sub>	H	L+4	29,63	4,8060	0,12264
	H-4	L	21,72		
	H	L+3	17,95		
T <sub>1</sub>	H	L	86,14	3,0101	
T <sub>2</sub>	H	L+3	33,44	3,7975	
	H-2	L	21,21		
T <sub>3</sub>	H-3	L	53,86	3,8326	
	H-4	L+4	10,74		
T <sub>4</sub>	H-6	L	70,67	3,8725	
T <sub>5</sub>	H-1	L+2	66,25	4,0180	
	H-7	L+1	10,67		

Tabelle 16: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	94,03	0,1549	-
S <sub>1</sub>	H	L	82,69	3,4531	0,15545
S <sub>2</sub>	H-6	L	80,78	3,9156	0,00037
S <sub>3</sub>	H-2	L	39,96	4,4594	0,00171
	H	L+3	26,38		
	H	L+4	12,15		
S <sub>4</sub>	113	L+1	69,56	4,7776	0,04797
	H-7	L+2	15,89		

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>5</sub>	H-3	L	33,77	4,8443	0,03752
	H	L+3	25,28		
	H	L+4	18,80		
T <sub>1</sub>	H	L	86,94	2,8972	
T <sub>2</sub>	H-4	L	60,05	3,7638	
T <sub>3</sub>	H-6	L	39,72	3,8196	
	H-3	L	22,11		
T <sub>4</sub>	H-6	L	41,63	3,8594	
	H-3	L	18,57		
T <sub>5</sub>	H-2	L	34,63	4,1002	
	H	L+3	23,24		
	H	L+4	20,46		

Tabelle 17: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	93,87	0,2262	-
S <sub>1</sub>	H-5	L	77,61	3,516	0,00044
S <sub>2</sub>	H	L	81,82	3,6101	0,17688
S <sub>3</sub>	H	L+2	37,93	4,5230	0,00356
	H-3	L	16,26		
	H-2	L	15,43		
S <sub>4</sub>	H-2	L	44,33	4,8100	0,02677
	H-3	L	33,59		
S <sub>5</sub>	H-1	L+1	69,61	4,8517	0,04880
	H-7	L+3	15,78		
T <sub>1</sub>	H	L	80,15	2,8948	
T <sub>2</sub>	H-5	L	76,14	3,4336	
T <sub>3</sub>	H-2	L	34,55	3,6844	
	H-3	L	32,64		

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
T <sub>4</sub>	H-2	L	21,58	3,9157	
	H-3	L	20,17		
	H-4	L	11,88		
	H	L+2	11,58		
T <sub>5</sub>	H	L+2	37,17	4,1978	
	H-4	L	32,64		
	H	L+4	12,94		

Tabelle 18: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplet-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	93,95	0,1386	-
S <sub>1</sub>	H	L	82,44	3,4526	0,16494
S <sub>2</sub>	H-6	L	80,11	3,7943	0,00032
S <sub>3</sub>	H-2	L	40,38	4,4185	0,00239
	H	L+3	31,74		
S <sub>4</sub>	H-1	L+1	69,56	4,7638	0,04822
	H-7	L+2	15,87		
S <sub>5</sub>	H-4	L	34,34	4,8288	0,04531
	H	L+4	22,53		
	H	L+3	20,44		
T <sub>1</sub>	H	L	86,31	2,8358	
T <sub>2</sub>	H-6	L	73,42	3,7159	
T <sub>3</sub>	H-3	L	54,74	3,7372	
	H-4	L+4	10,88		
T <sub>4</sub>	H-4	L	28,65	3,8568	
	H	L+3	18,51		
	H-2	L	11,26		
T <sub>5</sub>	H-2	L	28,48	4,0608	
	H	L+3	22,03		
	H	L+4	20,97		
	H-4	L	13,15		



Tabelle 19: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	93,87	0,2300	-
S <sub>1</sub>	H-5	L	75,42	3,4976	0,00095
S <sub>2</sub>	H	L	81,87	3,6010	0,17420
S <sub>3</sub>	H	L+2	35,39	4,5421	0,00346
	H-3	L	18,51		
	H-2	L	11,57		
	H-4	L	10,96		
S <sub>4</sub>	H-2	L	52,69	4,8389	0,02523
	H-3	L	21,84		
S <sub>5</sub>	H-1	L+1	69,73	4,8579	0,04940
	H-7	L+3	15,62		
T <sub>1</sub>	H	L	80,06	2,9007	
T <sub>2</sub>	H-5	L	72,41	3,4095	
T <sub>3</sub>	H-2	L	40,97	3,6931	
	H-3	L	26,02		
T <sub>4</sub>	H-3	L	20,29	3,9420	
	H-2	L	15,84		
	H	L+2	12,66		
	H-4	L	12,30		
T <sub>5</sub>	H	L+2	33,50	4,2125	
	H-4	L	32,76		
	H	L+4	14,97		

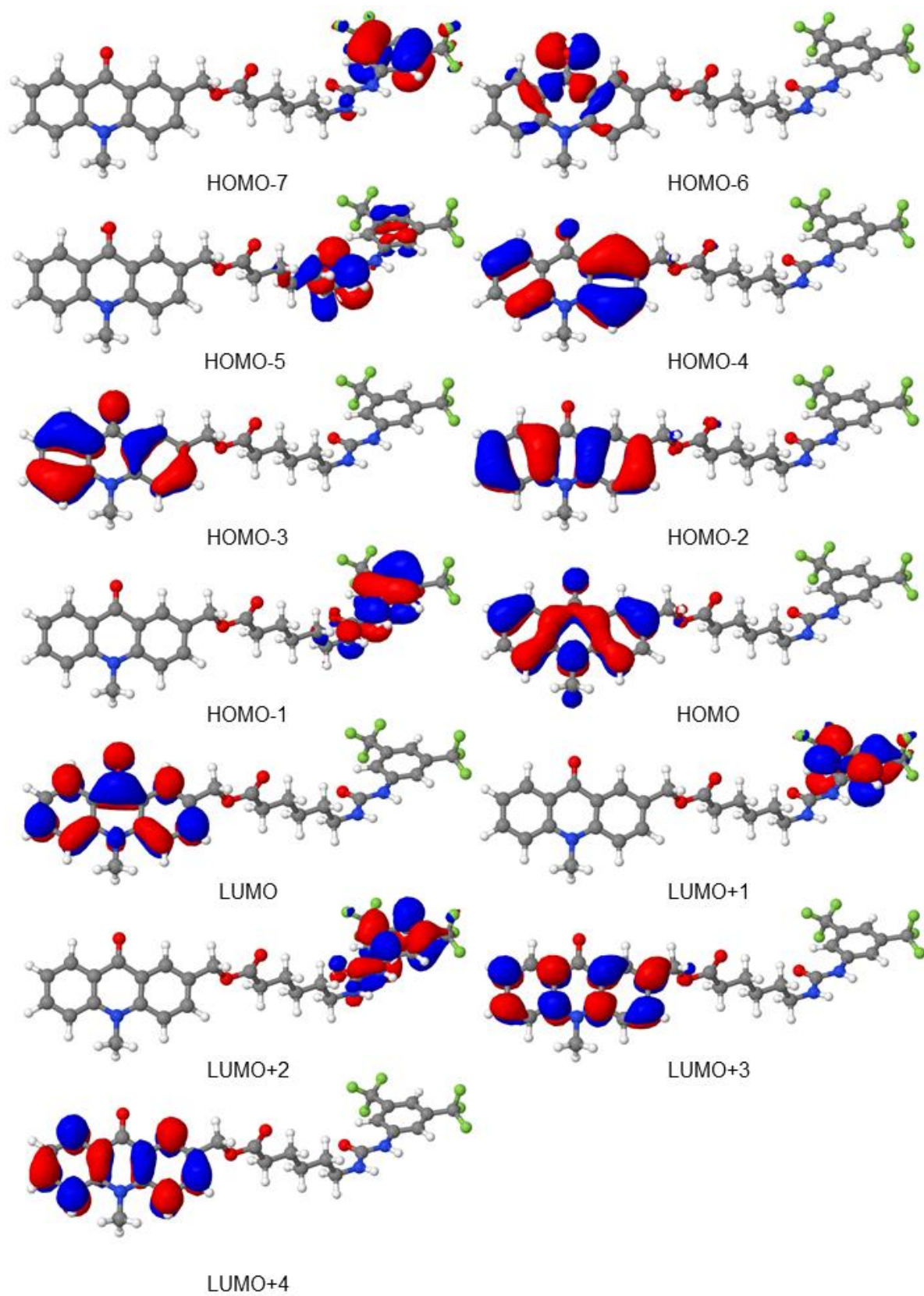


Abbildung 37: Ausgewählte Orbitale an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).

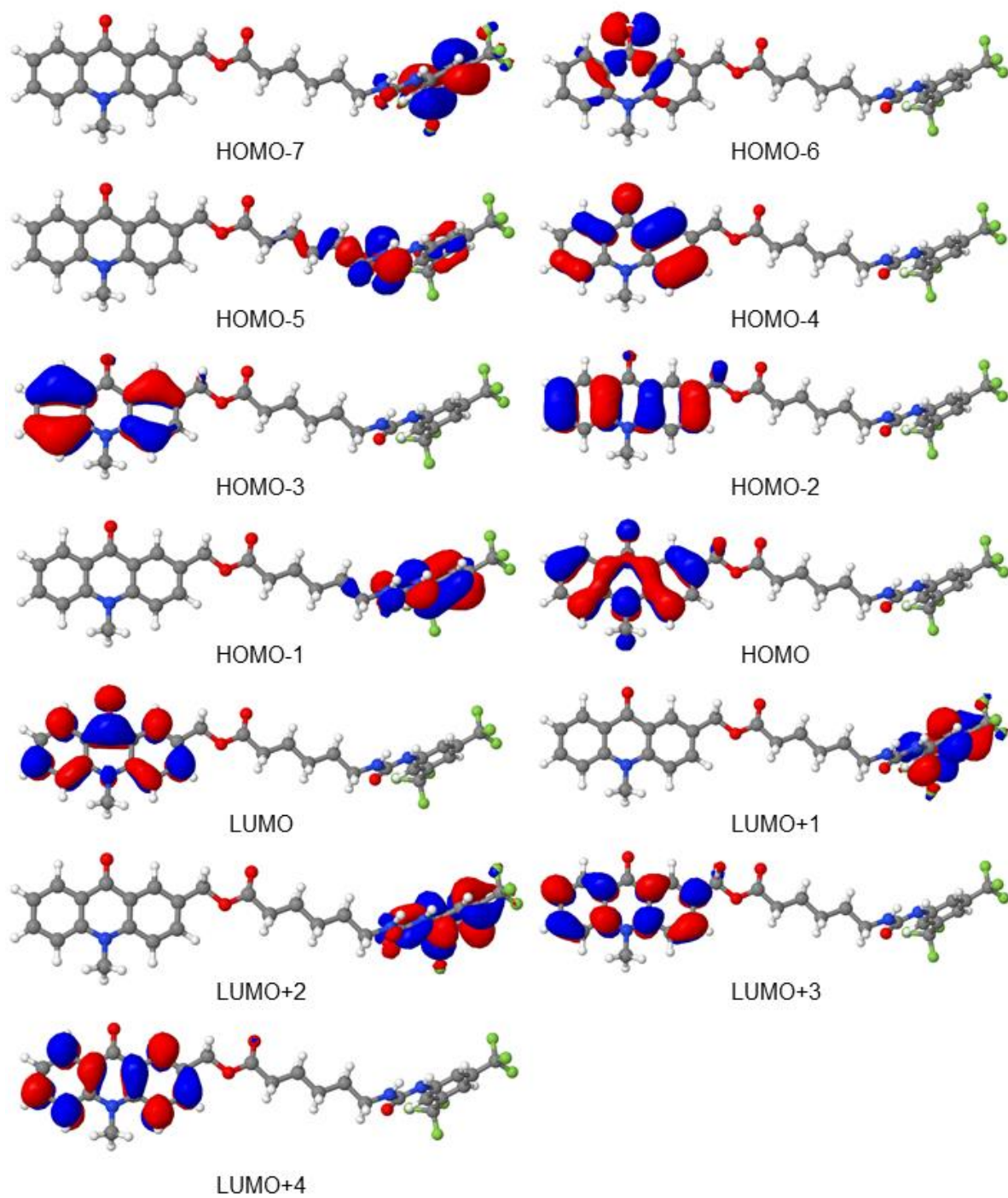


Abbildung 38: Ausgewählte Orbitale an der  $S_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).

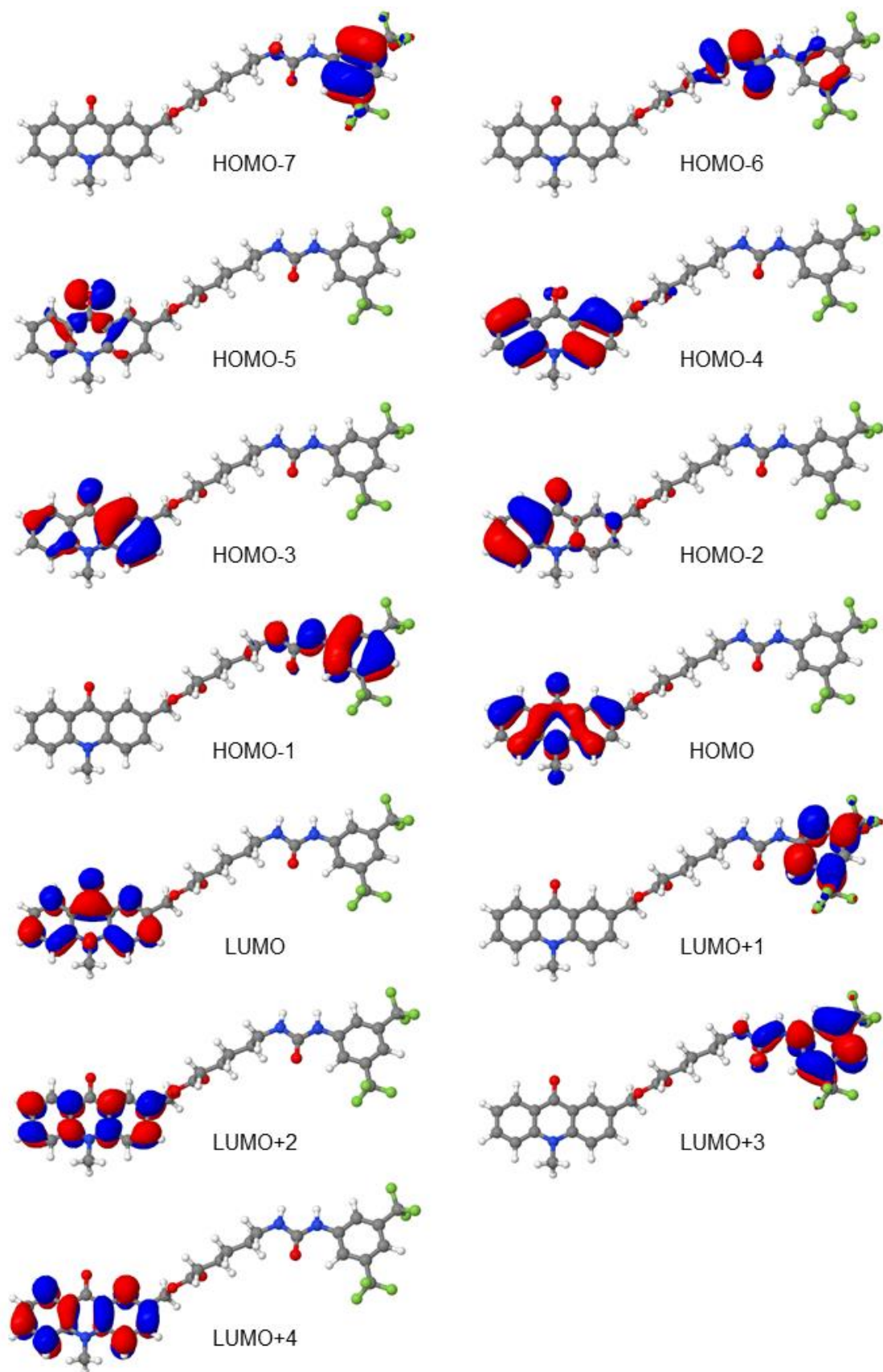


Abbildung 39: Ausgewählte Orbitale an der  $S_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).



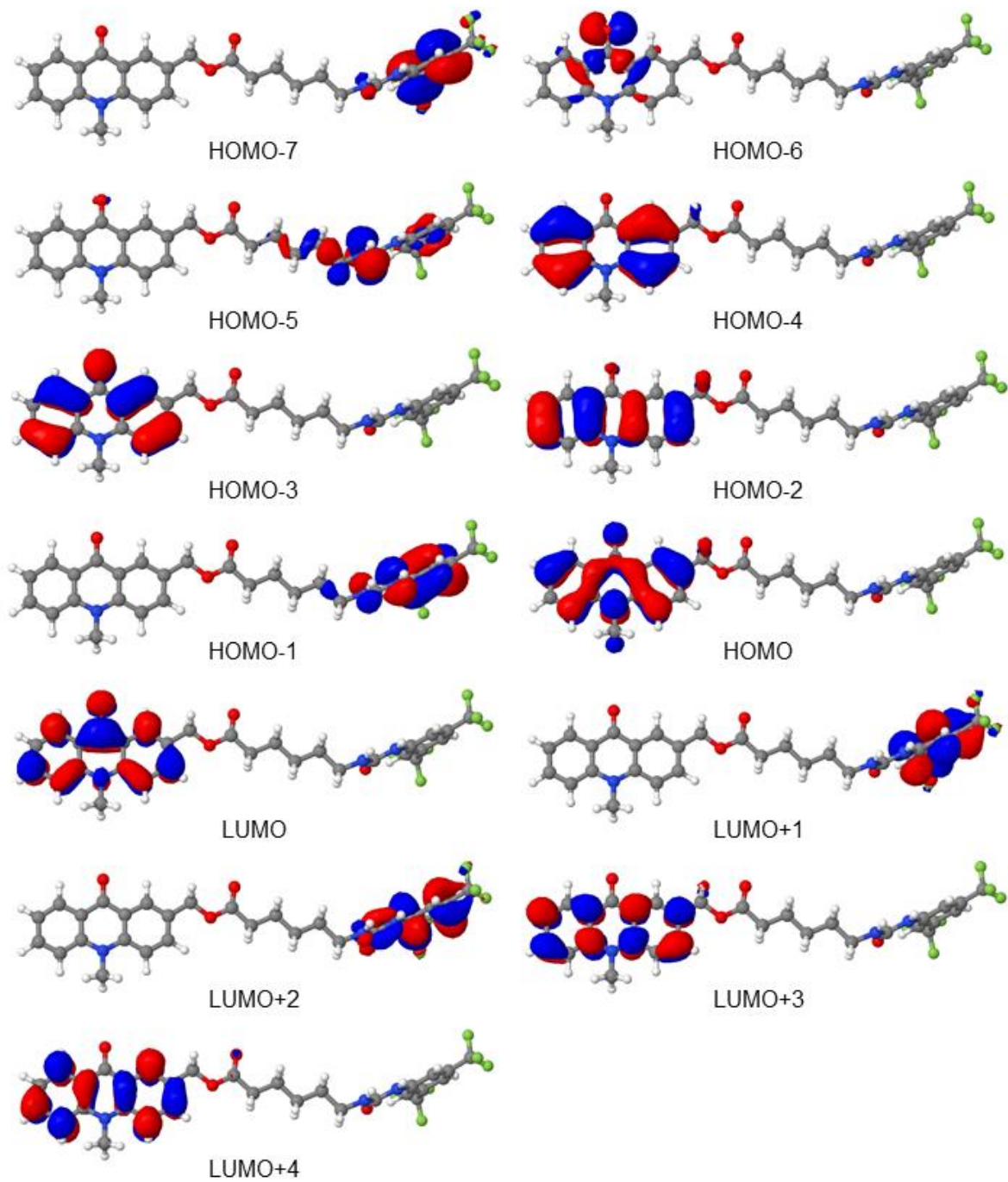


Abbildung 40: Ausgewählte Orbitale an der  $T_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).

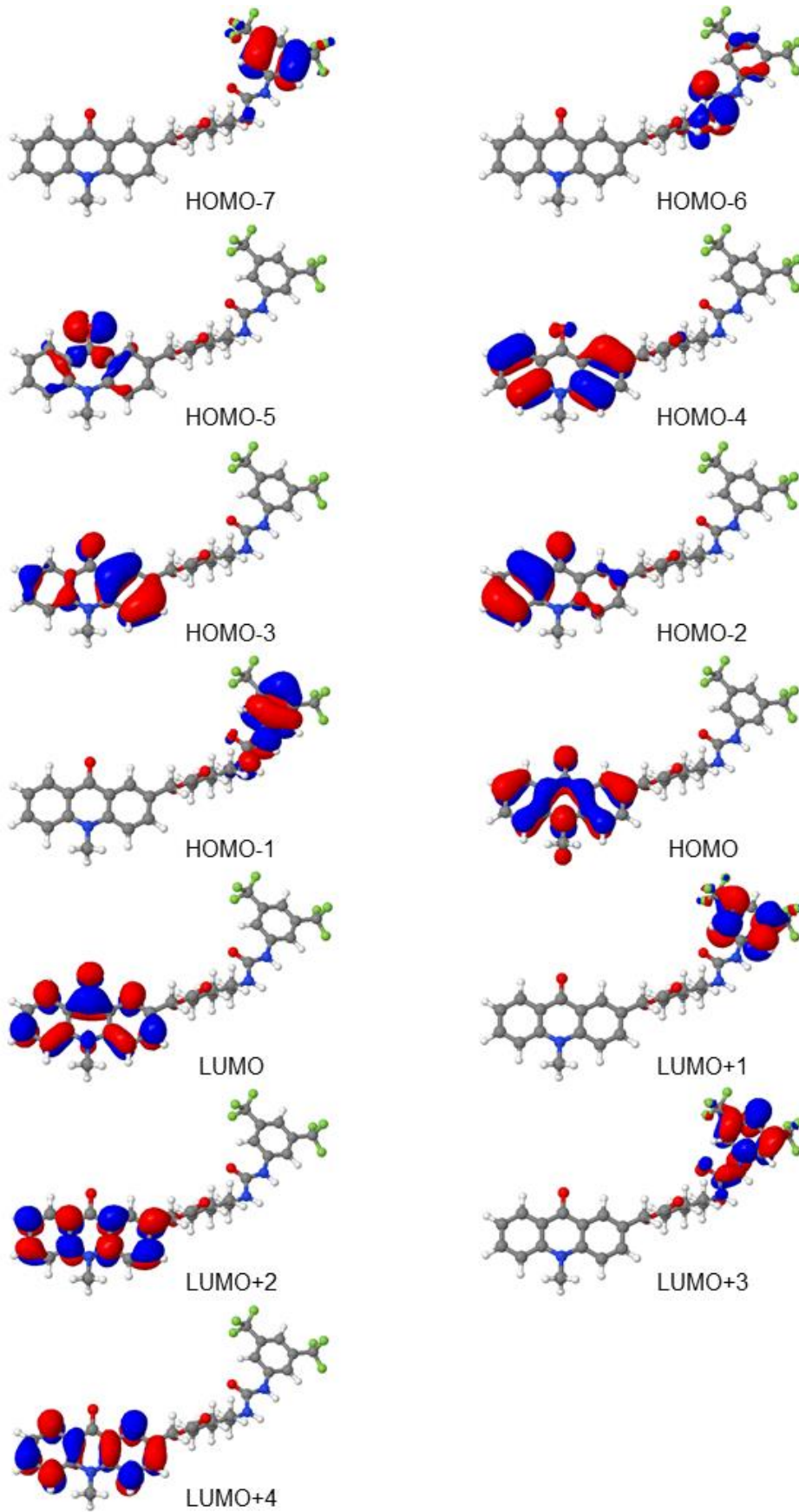


Abbildung 41: Ausgewählte Orbitale an der  $T_2$ - $n\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (offenes Konformer).

Tabelle 20: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	94,32	0,0000	-
S <sub>1</sub>	H	L	82,65	3,5117	0,21378
S <sub>2</sub>	H-8	L	45,44	4,0565	0,00065
	H-7	L	33,93		
S <sub>3</sub>	H-2	L	39,06	4,3292	0,00018
	H	L+2	38,91		
S <sub>4</sub>	H-1	L+1	72,27	4,5470	0,05829
	H-6	L+3	13,31		
S <sub>5</sub>	H-1	L	88,73	4,5812	0,00238
T <sub>1</sub>	H	L	88,22	2,8875	
T <sub>2</sub>	H-4	L	29,31	3,7872	
	H-2	L	24,65		
	H	L+2	11,63		
T <sub>3</sub>	H-5	L	48,84	3,8281	
T <sub>4</sub>	H-1	L+1	73,73	3,9416	
T <sub>5</sub>	H-8	L	45,42	3,9808	
	H-7	L	32,81		

Tabelle 21: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	94,00	0,1801	-
S <sub>1</sub>	H	L	83,04	3,3876	0,19864
S <sub>2</sub>	H-9	L	58,77	4,1680	0,00128
	H-7	L	19,15		
S <sub>3</sub>	H-2	L	44,04	4,3672	0,00722
	H	L+2	31,06		
S <sub>4</sub>	H-1	L	88,34	4,4320	0,00330
S <sub>5</sub>	H-1	L+1	71,80	4,7164	0,05996
	H-6	L+3	12,83		

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
T <sub>1</sub>	H	L	88,58	2,8141	
T <sub>2</sub>	H-4	L	44,18	3,7978	
	H-2	L	13,54		
	H	L+4	13,07		
T <sub>3</sub>	H-5	L	64,79	3,8406	
T <sub>4</sub>	H-2	L	37,60	4,0823	
	H-9	L	15,62		
	H	L+4	12,38		
T <sub>5</sub>	H-9	L	43,85	4,1060	
	H-7	L	13,52		
	H-2	L	12,13		

Tabelle 22: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der S-nπ\*-Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	93,94	0,3857	-
S <sub>1</sub>	H	L	82,18	3,6959	0,22819
S <sub>2</sub>	H-7	L	73,19	3,8468	0,00140
S <sub>3</sub>	H-2	L	33,90	4,5838	0,02338
	H	L+2	32,89		
S <sub>4</sub>	H-3	L	37,67	4,7775	0,05457
	H-4	L	21,75		
	H-2	L	11,73		
S <sub>5</sub>	H-1	L	78,88	4,8757	0,00320
T <sub>1</sub>	H	L	84,28	3,0211	
T <sub>2</sub>	H-3	L	41,08	3,7647	
	H-4	L	24,16		
T <sub>3</sub>	H-7	L	64,00	3,7718	
T <sub>4</sub>	H-2	L	39,25	4,0298	
	H-5	L	14,12		
	H-7	L	11,51		



Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
T <sub>5</sub>	H-5	L	35,41	4,3208	
	H	L+4	17,41		
	H	L+2	15,56		
	H-2	L	15,26		

Tabelle 23: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	94,00	0,2067	-
S <sub>1</sub>	H	L	83,28	3,4432	0,19394
S <sub>2</sub>	H-8	L	49,34	4,0880	0,00068
	H-7	L	28,90		
S <sub>3</sub>	H-2	L	47,07	4,3821	0,01193
	H	L+2	30,63		
S <sub>4</sub>	H-1	L	85,49	4,4871	0,00137
S <sub>5</sub>	H-1	L+1	68,78	4,7688	0,05683
	H-6	L+3	12,75		
T <sub>1</sub>	H	L	88,70	2,8319	
T <sub>2</sub>	H-4	L	42,51	3,8561	
	H-2	L	12,77		
	H	L+4	11,81		
T <sub>3</sub>	H-5	L	64,68	3,8872	
T <sub>4</sub>	H-8	L	46,79	4,0338	
	H-7	L	26,98		
T <sub>5</sub>	H-2	L	51,26	4,0950	
	H	L+4	15,46		
	H	L+2	10,18		
	H-4	L	10,04		

Tabelle 24: DFT/MRCI-Ergebnisse des Grundzustands und der ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-Zustände an der T- $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer). Gezeigt werden nur Übergänge mit einem Anteil >10 %.

Zustand	Orbitale		Anteil [%]	Delta zu S <sub>0</sub> an S <sub>0</sub> [eV]	Oszillatorstärke
	von	nach			
S <sub>0</sub>	-	-	93,89	0,4027	-
S <sub>1</sub>	H	L	82,38	3,7255	0,22208
S <sub>2</sub>	H-7	L	68,55	3,8248	0,00302
S <sub>3</sub>	H	L+2	33,88	4,6407	0,01511
	H-2	L	31,86		
S <sub>4</sub>	H-3	L	52,08	4,9119	0,05845
	H-1	L	12,42		
	H-2	L	10,91		
S <sub>5</sub>	H-1	L	70,77	4,9919	0,01345
T <sub>1</sub>	H	L	84,28	3,0569	
T <sub>2</sub>	H-7	L	55,42	3,7292	
	H-2	L	13,72		
T <sub>3</sub>	H-3	L	55,80	3,8599	
T <sub>4</sub>	H-2	L	32,00	4,1121	
	H-7	L	18,54		
	H-5	L	10,66		
T <sub>5</sub>	H-5	L	33,65	4,3587	
	H	L+2	18,43		
	H	L+4	17,54		
	H-2	L	12,34		

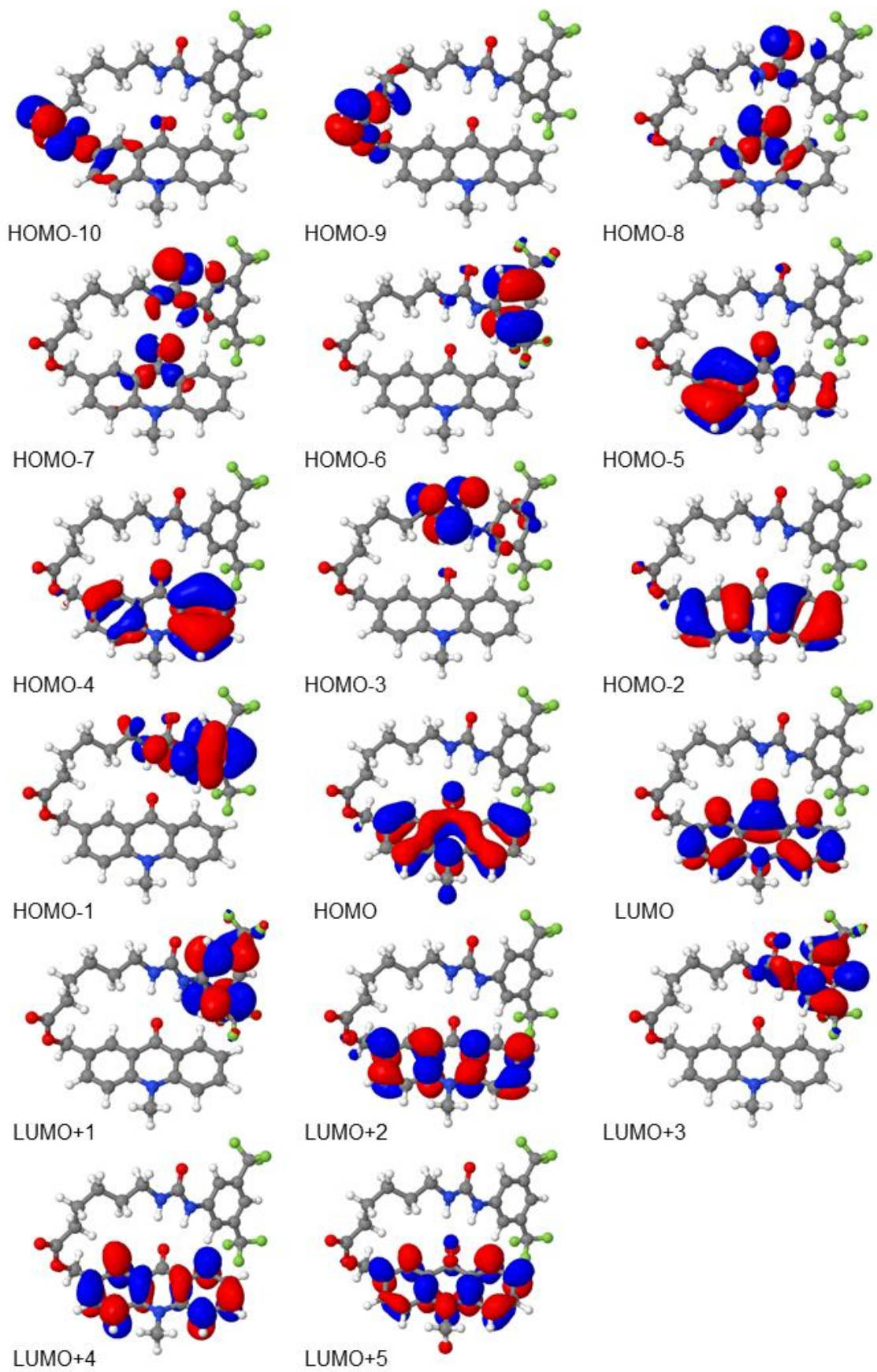


Abbildung 42: Ausgewählte Orbitale an der Grundzustandsgeometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).

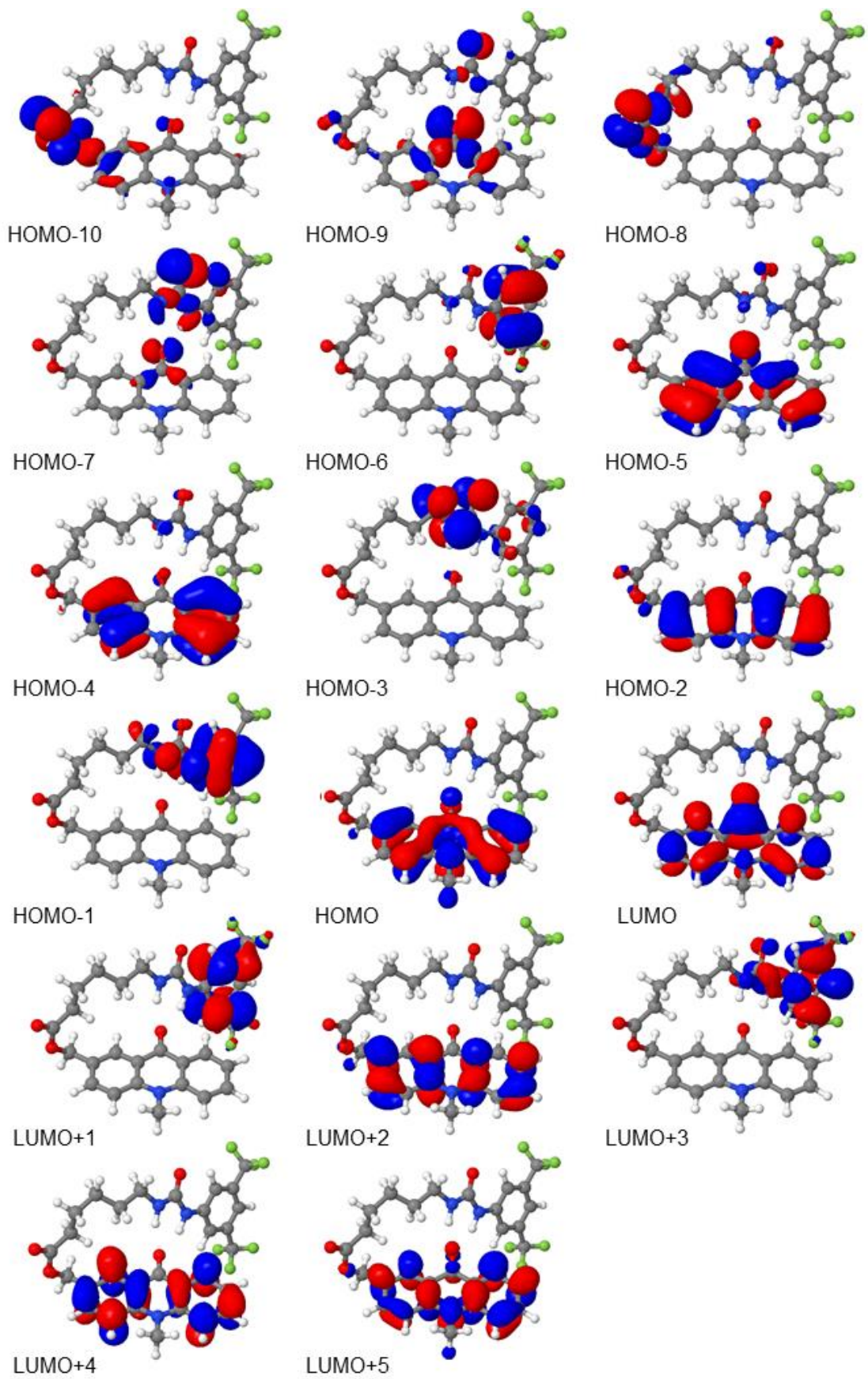


Abbildung 43: Ausgewählte Orbitale an der  $S_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).



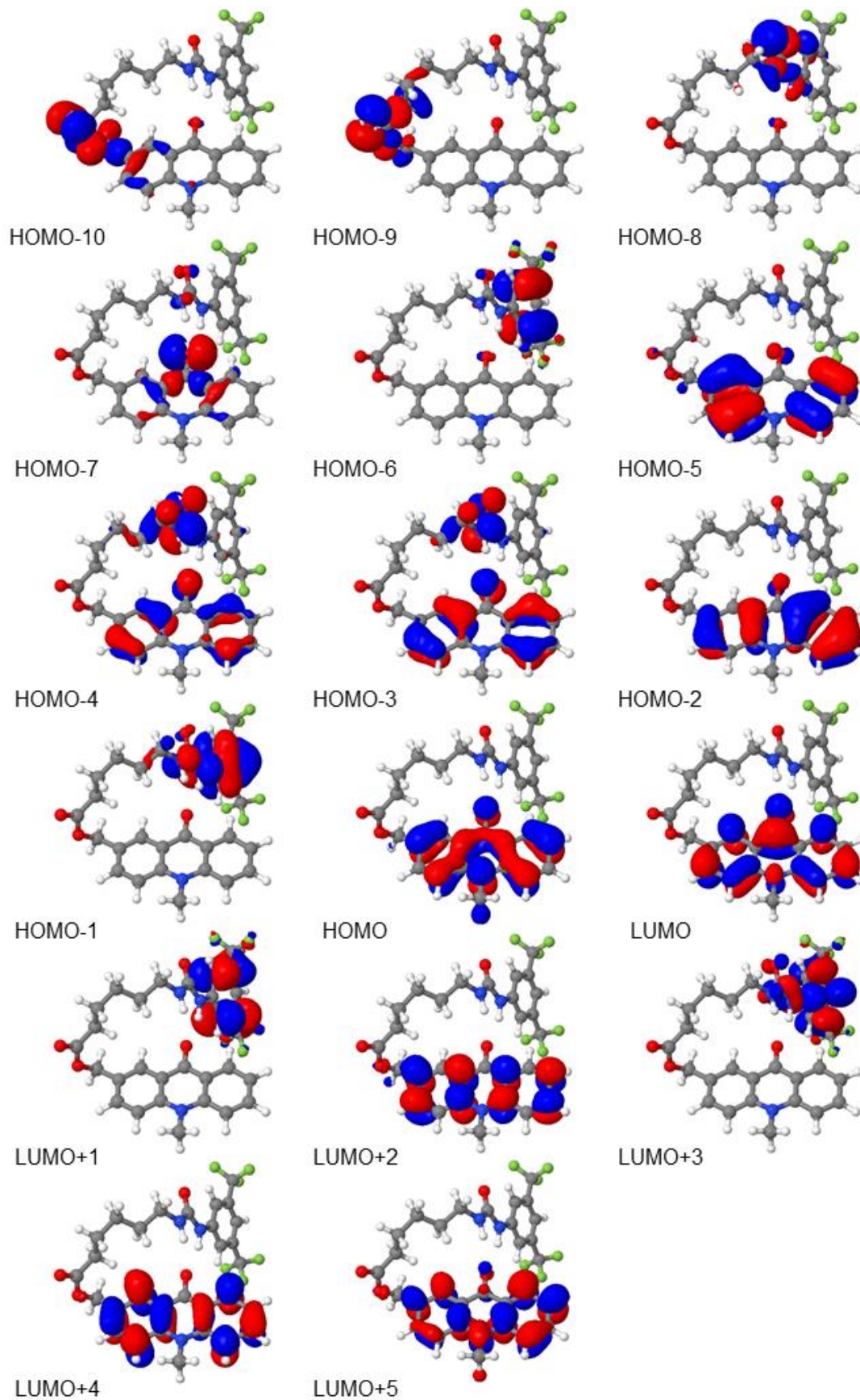


Abbildung 44: Ausgewählte Orbitale an der  $S_2$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).

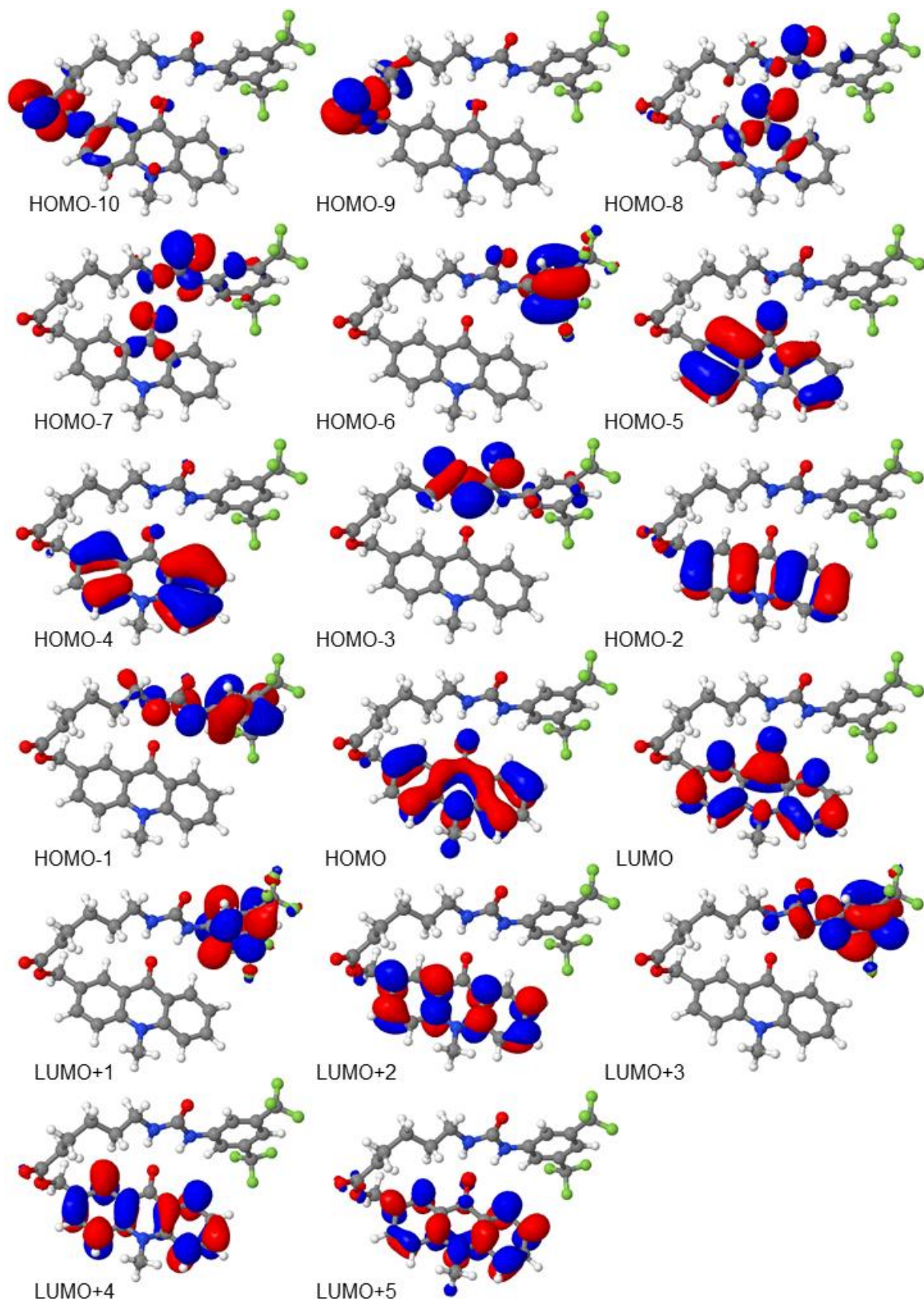


Abbildung 45: Ausgewählte Orbitale an der  $T_1$ - $\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).



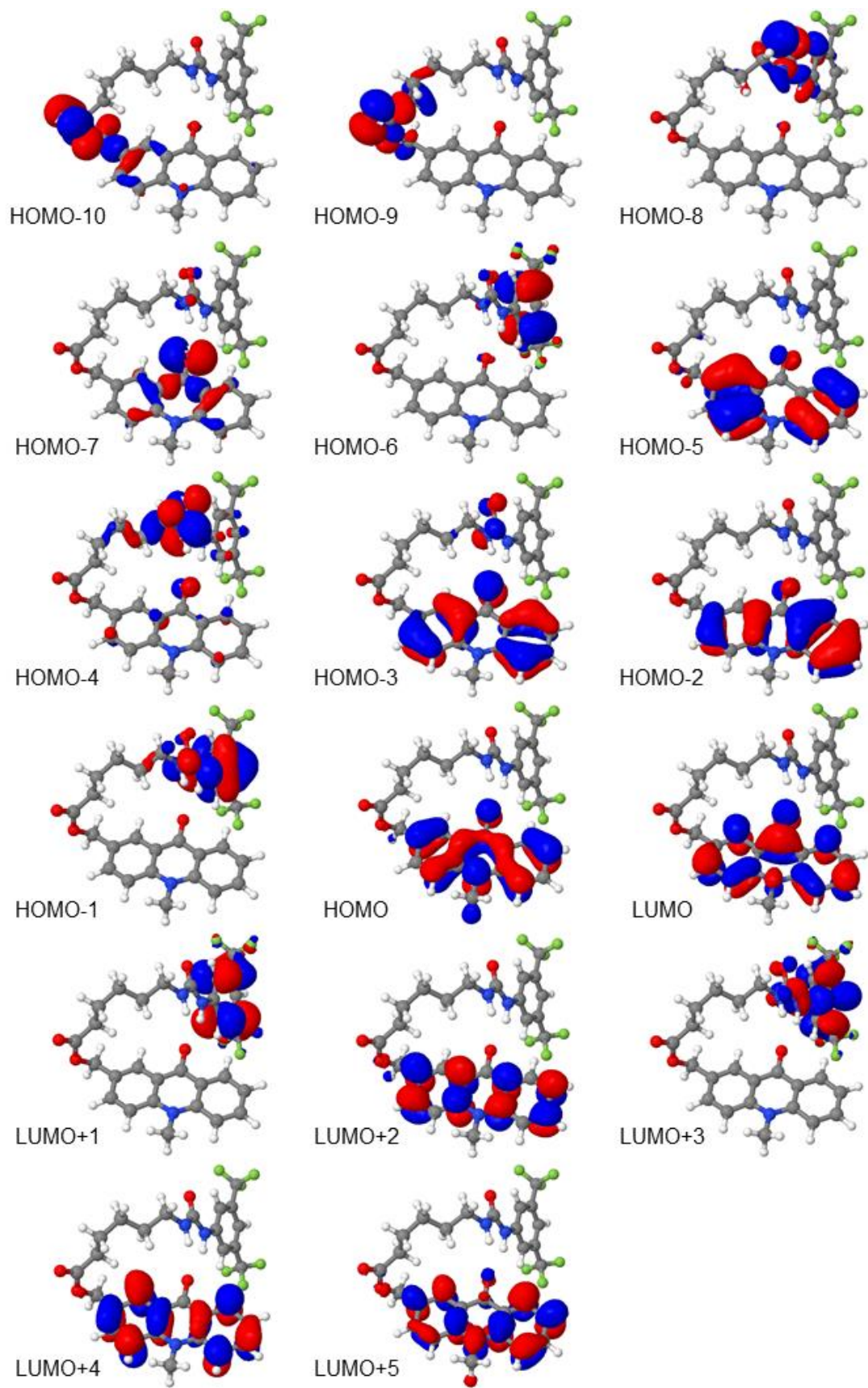


Abbildung 46: Ausgewählte Orbitale an der  $T_2\text{-}\pi\pi^*$ -Geometrie von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer).

## Koordinaten der Grundzustände

Tabelle 25: Koordinaten des Grundzustands von NMAM-B

C	-0,62923	1,09067	-6,04162
C	-1,87577	1,007529	-5,40447
C	0,548371	0,853775	-5,35157
H	-2,7962	1,194887	-5,96107
H	1,493388	0,953387	-5,88282
C	-1,91243	0,697157	-4,05834
C	0,524289	0,516268	-3,97909
H	-2,8533	0,630499	-3,5081
C	-0,73416	0,45731	-3,3318
H	-0,57479	1,354979	-7,10064
C	-0,83825	0,159249	-1,89961
C	0,446364	0,034643	-1,20311
C	1,671661	0,1052	-1,90663
C	0,442072	-0,14258	0,189994
C	2,867675	0,021774	-1,15428
C	2,830031	-0,1549	0,215723
C	1,613291	-0,24925	0,918651
C	1,59959	-0,45131	2,402237
O	2,217914	0,679726	3,02458
O	-1,91713	0,051385	-1,3219
C	2,383658	0,614905	4,349853
C	3,055749	1,851095	4,881025
C	3,223177	1,857899	6,390496
O	2,028953	-0,33192	5,00993
C	3,911334	3,11481	6,898176
N	1,691737	0,257082	-3,28027
H	-0,53562	-0,19154	0,675817
H	3,837706	0,112381	-1,64016
H	3,774146	-0,21066	0,764197
H	4,029598	1,94015	4,368626
H	0,570713	-0,56027	2,776687
H	4,919195	3,223699	6,465891
H	3,340363	4,019786	6,634767

H	4,018978	3,096101	7,993054
H	2,232503	1,752028	6,862274
H	3,793627	0,964458	6,692729
H	2,153116	-1,35888	2,69233
H	2,470322	2,72025	4,535329
C	2,951096	0,161634	-3,99643
H	3,61832	-0,53836	-3,48287
H	2,778119	-0,24481	-4,99848
H	3,455096	1,137324	-4,08712



Tabelle 26: Koordinaten des Grundzustands von NMAM-bFPUH (offenes Konformer)

C	-0,58769	2,041834	-6,95297
C	-1,53405	2,845438	-6,30077
C	0,15832	1,102668	-6,25978
H	-2,11643	3,580471	-6,85993
H	0,897913	0,518365	-6,80462
C	-1,70326	2,696004	-4,93739
C	-0,01862	0,925836	-4,86847
H	-2,41665	3,302638	-4,37567
C	-0,95709	1,755592	-4,20761
H	-0,42232	2,156975	-8,02709
C	-1,16394	1,663872	-2,75867
C	-0,26473	0,734329	-2,06713
C	0,654327	-0,06681	-2,78449
C	-0,31929	0,663051	-0,66552
C	1,519016	-0,90288	-2,03844
C	1,43863	-0,95334	-0,65987
C	0,509833	-0,17533	0,058021
C	0,427907	-0,26293	1,55089
O	1,707725	0,06198	2,101006
O	-2,00542	2,334457	-2,16572
C	1,849748	-0,09549	3,421242
C	3,242077	0,256783	3,868161
C	3,437134	0,186716	5,3719
O	0,956395	-0,478	4,137438
C	4,860006	0,519189	5,799238
N	0,705206	-0,02274	-4,1652
H	-1,05046	1,306264	-0,16952
H	2,274726	-1,50753	-2,53692
H	2,126827	-1,60655	-0,11697
H	3,934241	-0,42338	3,34165
H	-0,33024	0,430114	1,945503
H	5,562734	-0,17897	5,308654
H	5,129353	1,524869	5,429128
H	2,729843	0,876304	5,862673
H	3,165329	-0,82158	5,726467

H	0,14937	-1,27652	1,882216
H	3,473307	1,261317	3,475589
C	1,538527	-0,96795	-4,88636
H	1,596999	-1,91037	-4,33222
H	1,083463	-1,19945	-5,85528
H	2,558307	-0,58445	-5,05165
C	5,063325	0,466088	7,306657
C	6,49372	0,793502	7,720075
N	6,717319	0,732287	9,145694
C	6,672141	1,844517	9,925487
N	6,827578	1,577085	11,27796
O	6,52545	2,972617	9,477981
C	6,655313	3,861894	12,17711
C	6,832978	2,478882	12,33158
C	6,676035	4,69086	13,29781
C	7,02546	1,965939	13,6262
C	6,864297	4,187779	14,58117
H	7,170339	0,892541	13,76711
H	6,878022	4,85075	15,4464
C	7,03704	2,811225	14,72824
H	6,503123	4,266992	11,17872
C	7,184111	2,2307	16,10818
F	5,990401	2,01815	16,6795
F	7,822643	1,056975	16,09425
F	7,861059	3,048193	16,91966
C	6,538083	6,174479	13,08543
F	5,607893	6,460556	12,16928
F	6,204867	6,814541	14,20947
F	7,685773	6,714724	12,6524
H	4,795717	-0,53775	7,681903
H	7,198424	0,105345	7,224407
H	6,74877	-0,18227	9,579394
H	6,9675	0,609144	11,54268
H	4,379287	1,176494	7,802119
H	6,754095	1,811929	7,397451

Tabelle 27: Koordinaten des Grundzustands von NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer 1)

C	-5,79141	-3,91051	-13,6542
C	-4,55698	-4,2648	-13,0712
C	-6,59181	-4,84082	-14,2839
H	-7,51828	-4,50183	-14,7431
C	-4,16404	-5,58842	-13,1547
C	-6,20661	-6,20188	-14,3525
H	-3,21089	-5,92649	-12,7398
C	-4,96405	-6,56665	-13,7773
H	-6,12283	-2,86963	-13,6173
C	-4,50569	-7,9511	-13,8013
C	-5,34651	-8,87486	-14,5512
C	-6,56096	-8,4396	-15,141
N	-7,00836	-7,14432	-14,9599
O	-3,46059	-8,30675	-13,2312
C	-8,33763	-6,77152	-15,4173
H	-9,0041	-7,63772	-15,3631
H	-8,7583	-6,00876	-14,7543
H	-8,32666	-6,38762	-16,4494
C	-4,94204	-10,2161	-14,6939
C	-7,29607	-9,36841	-15,9136
C	-6,8606	-10,6739	-16,051
C	-5,68296	-11,1177	-15,4289
H	-5,35716	-12,1541	-15,5345
H	-4,02086	-10,5204	-14,1961
H	-7,44848	-11,3651	-16,6597
H	-8,20549	-9,06498	-16,4289
C	-3,72163	-3,21199	-12,3912
O	-4,44754	-2,51963	-11,3719
C	-4,62796	-3,01467	-10,1314
C	-3,91095	-4,2895	-9,782
O	-5,33345	-2,40134	-9,37213
C	-4,40175	-4,97491	-8,51586
H	-2,78626	-3,63762	-12,0006
H	-3,44751	-2,42373	-13,1068
H	-2,83301	-4,05325	-9,70617

H	-4,00299	-4,97239	-10,6359
H	-5,48132	-5,178	-8,61927
H	-4,30134	-4,29067	-7,65975
C	-0,40322	-12,484	-11,978
C	-1,07737	-11,4793	-12,6927
C	0,324093	-13,4532	-12,6642
C	-0,98446	-11,4794	-14,0958
C	0,412719	-13,4604	-14,0546
H	-1,49113	-10,7002	-14,6706
H	0,986273	-14,2258	-14,5771
C	-0,25148	-12,4574	-14,7586
H	-0,45543	-12,4812	-10,891
N	-1,83791	-10,4918	-12,0963
H	-2,31049	-9,83689	-12,7233
C	-1,98213	-10,2274	-10,7382
C	-0,13202	-12,3887	-16,2563
F	-1,25295	-11,9305	-16,8241
F	0,856357	-11,5655	-16,6337
F	0,130954	-13,5833	-16,7926
C	0,980899	-14,552	-11,8734
F	2,010049	-15,0959	-12,5302
F	1,440519	-14,1164	-10,697
F	0,120003	-15,5457	-11,6088
N	-2,84101	-9,20707	-10,5067
O	-1,39961	-10,8398	-9,85308
C	-2,98232	-8,57441	-9,21394
C	-3,67569	-7,23755	-9,41869
C	-3,65762	-6,28226	-8,2339
H	-4,10551	-6,76592	-7,34985
H	-2,60951	-6,06022	-7,96451
H	-3,17123	-6,75687	-10,2729
H	-4,71887	-7,41424	-9,73855
H	-3,55265	-9,2147	-8,51795
H	-1,98629	-8,42925	-8,76005
H	-3,22092	-8,71937	-11,3175

## Relevante Bindungslängen

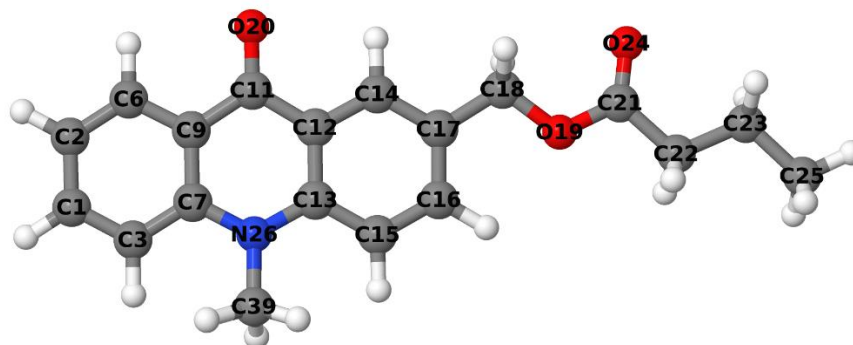


Abbildung 47: Nummerierung der Atome in NMAM-B für *Tabelle 28*.

Tabelle 28: Relevante Bindungslängen in NMAM-B an den optimierten Zustandsgeometrien.

Bindung		S0 [Å]	S1 [Å]	S2 [Å]	T1 [Å]	T2 [Å]
C1	C2	1,4	1,39	1,4	1,4	1,39
C1	C3	1,39	1,41	1,4	1,4	1,4
C2	C6	1,38	1,41	1,39	1,39	1,39
C3	C7	1,41	1,4	1,4	1,4	1,4
C6	C9	1,4	1,4	1,42	1,4	1,41
C7	C9	1,42	1,43	1,43	1,43	1,43
C7	N26	1,39	1,4	1,39	1,39	1,39
C9	C11	1,47	1,46	1,42	1,45	1,43
C11	C12	1,47	1,46	1,42	1,45	1,43
C11	O20	1,23	1,25	1,31	1,26	1,31
C12	C13	1,41	1,43	1,43	1,43	1,43
C12	C14	1,4	1,39	1,41	1,4	1,41
C13	C15	1,42	1,4	1,4	1,41	1,4
C13	N26	1,38	1,39	1,39	1,38	1,39
C14	C17	1,38	1,42	1,39	1,41	1,39
C15	C16	1,38	1,41	1,4	1,4	1,4
C16	C17	1,41	1,39	1,4	1,4	1,4
C17	C18	1,5	1,49	1,5	1,5	1,5
C18	O19	1,43	1,42	1,43	1,42	1,43
O19	C21	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34
C21	C22	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C21	O24	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
C22	C23	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
C23	C25	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
N26	C39	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45

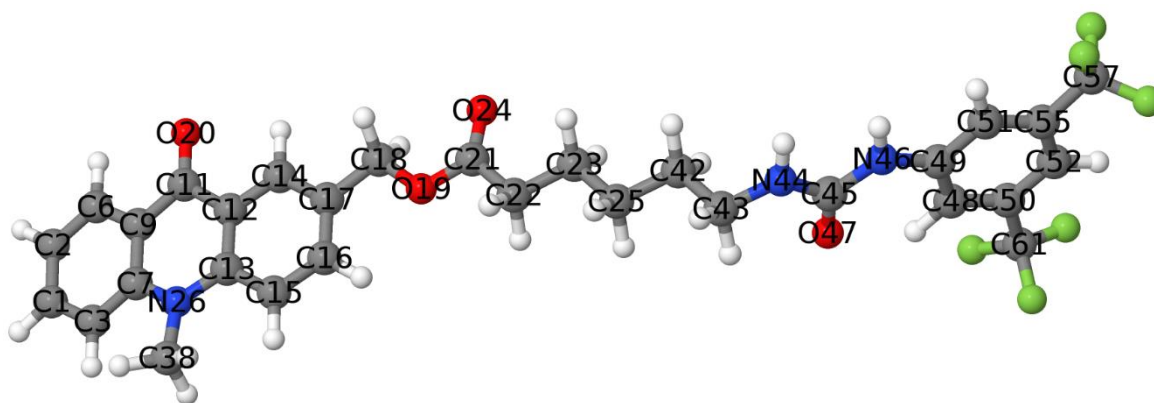


Abbildung 48: Nummerierung der Atome in NMAM-bFPUH (offenes Konformer) für *Tabelle 29*.

Tabelle 29: Relevante Bindungslängen in NMAM-bFPUH (offenes Konformer) an den optimierten Zustandsgeometrien.

Bindung		S0 [Å]	S1 [Å]	S2 [Å]	T1 [Å]	T2 [Å]
C1	C2	1,4	1,39	1,4	1,4	1,39
C1	C3	1,39	1,41	1,4	1,4	1,4
C2	C6	1,38	1,41	1,39	1,39	1,39
C3	C7	1,41	1,4	1,4	1,4	1,4
C6	C9	1,4	1,4	1,42	1,4	1,41
C7	C9	1,42	1,43	1,43	1,43	1,43
C7	N26	1,39	1,4	1,39	1,39	1,39
C9	C11	1,47	1,46	1,42	1,45	1,43
C11	C12	1,47	1,46	1,42	1,45	1,43
C11	O20	1,23	1,25	1,31	1,26	1,31
C12	C13	1,41	1,43	1,43	1,43	1,43
C12	C14	1,4	1,39	1,41	1,4	1,41
C13	C15	1,42	1,4	1,4	1,41	1,4
C13	N26	1,38	1,39	1,39	1,38	1,39
C14	C17	1,38	1,42	1,39	1,41	1,39
C15	C16	1,38	1,41	1,4	1,4	1,4
C16	C17	1,41	1,39	1,4	1,4	1,4
C17	C18	1,5	1,49	1,5	1,5	1,5
C18	O19	1,43	1,42	1,44	1,42	1,44
O19	C21	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33
C21	C22	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C21	O24	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
C22	C23	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52

C23	C25	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
C25	C42	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
N26	C38	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
C42	C43	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
C43	N44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
N44	C45	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36
C45	N46	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C45	O47	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22
N46	C49	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C48	C49	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
C48	C50	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C49	C51	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
C50	C52	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C50	C61	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
C51	C55	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C52	C55	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
C55	C57	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

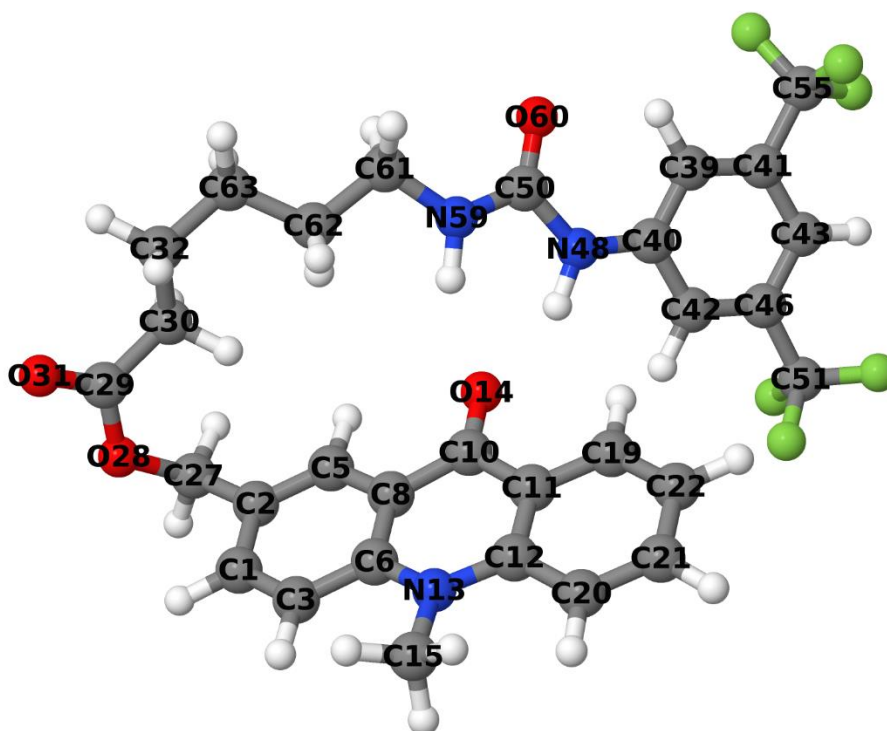


Abbildung 49: Nummerierung der Atome in NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer) für *Tabelle 30*.

*Tabelle 30*: Relevante Bindungslängen in NMAM-bFPUH (gefaltetes Konformer) an den optimierten Zustandsgeometrien.

Bindung		S0 [Å]	S1 [Å]	S2 [Å]	T1 [Å]	T2 [Å]
C1	C2	1,41	1,39	1,4	1,4	1,4
C1	C3	1,38	1,41	1,39	1,4	1,39
C2	C5	1,38	1,41	1,39	1,41	1,39
C2	C27	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
C3	C6	1,42	1,4	1,4	1,4	1,4
C5	C8	1,41	1,4	1,42	1,4	1,41
C6	C8	1,42	1,43	1,43	1,43	1,43
C6	N13	1,38	1,39	1,38	1,39	1,39
C8	C10	1,46	1,45	1,42	1,45	1,42
C10	C11	1,46	1,46	1,42	1,45	1,43
C10	O14	1,24	1,26	1,32	1,27	1,31
C11	C12	1,42	1,43	1,43	1,43	1,43
C11	C19	1,41	1,4	1,42	1,4	1,41
C12	N13	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39
C12	C20	1,41	1,4	1,4	1,41	1,4
N13	C15	1,45	1,45	1,45	1,46	1,45

C19	C22	1,38	1,41	1,39	1,4	1,39
C20	C21	1,38	1,41	1,4	1,4	1,4
C21	C22	1,4	1,39	1,4	1,39	1,39
C27	O28	1,43	1,43	1,43	1,42	1,43
O28	C29	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
C29	C30	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C29	O31	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
C30	C32	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
C32	C63	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53
C39	C40	1,41	1,41	1,4	1,41	1,4
C39	C41	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C40	C42	1,41	1,41	1,41	1,4	1,41
C40	N48	1,38	1,38	1,39	1,38	1,39
C41	C43	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C41	C55	1,5	1,5	1,51	1,5	1,51
C42	C46	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C43	C46	1,39	1,39	1,4	1,39	1,4
C46	C51	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N48	C50	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C50	N59	1,35	1,35	1,36	1,35	1,36
C50	O60	1,22	1,22	1,22	1,23	1,22
N59	C61	1,45	1,45	1,45	1,44	1,45
C61	C62	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
C62	C63	1,52	1,52	1,52	1,53	1,52

## Experimentelle Daten

In der folgenden Abbildung sind die experimentell ermittelten Graphen dargestellt, deren Daten für die Erstellung der Absorptions- und Emissionsspektren verwendet wurden.

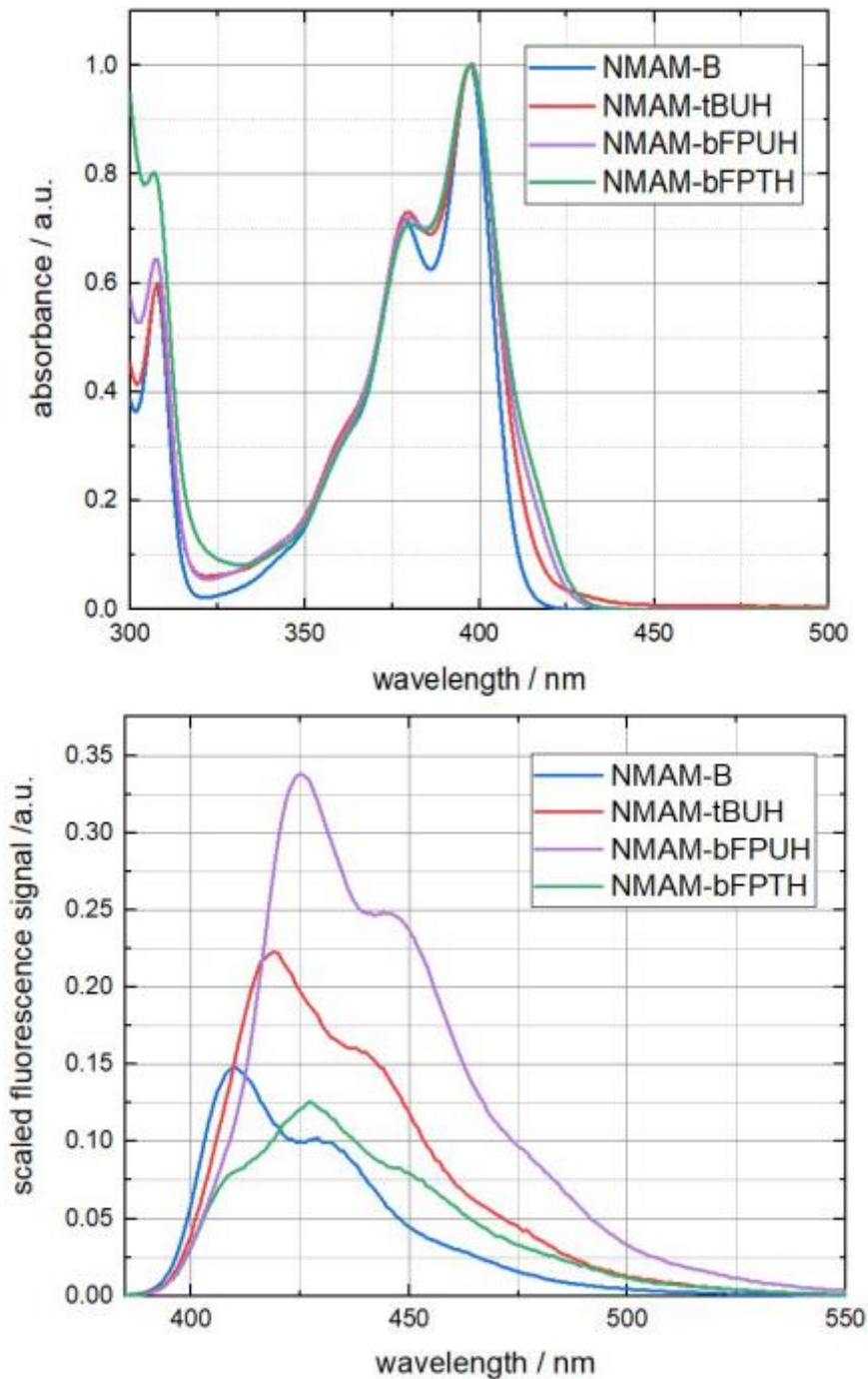


Abbildung 50: Experimentell ermittelte Daten, die als Grundlage für die Erstellung der Absorptions- und Emissionsspektren von NMAM-B und NMAM-bFPUH verwendet wurden.