

Struktur, Reaktivität und Photophysik von Kupfer(I)-Komplexen



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

vorgelegt von
Jörn S. Nitsch (geb. Lube)

aus Werne a. d. Lippe

Würzburg 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Für Lisa

*“A beautiful chemical world, of molecules
waiting to be made, [...]. No
exaggeration, none at all, is needed to
build this world.”*

R. Hoffmann, P. v. R. Schleyer und H. F. Schaefer III in der Angewandten Chemie Int. Ed.
(2008)^[1a]

Die Experimente und Berechnungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 2011 bis August 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg und in der Zeit von November 2013 bis Februar 2014 am Institut für Theoretische Chemie der Vrije Universiteit Amsterdam unter Anleitung von Dr. Andreas Steffen durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Abkürzungen	11
1. Kapitel: Einleitung	14
1.1. OLEDs und LEECs.....	14
1.2. Allgemeine Aspekte der molekularen Photophysik	15
1.3. Photophysik von Kupfer(I)-Verbindungen: Warum d ¹⁰ -Komplexe?	21
1.4. N-heterozyklische Carbene	27
1.5. Motivation.....	30
2. Kapitel: Kupfer(I)-(Pseudo-)Halogen-Komplexe mit Phenanthrolinen.	
Einfache Strukturen mit komplizierter Photophysik	34
2.1. Einleitung.....	34
2.2. Synthese und Charakterisierung	36
2.3. Strukturen im Festkörper	39
2.4. Photophysikalische Studie	44
2.5. DFT- und TD-DFT-Berechnungen.....	55
3. Kapitel: Photolumineszenz neuartiger [L₄Cu₄X₄]-Cluster mit Phosphininliganden als π-Akzeptoren	65
3.1. Einleitung.....	65
3.2. Synthese und Strukturen im Festkörper.....	68
3.3. Photophysikalische Studie	69
4. Kapitel: Lumineszenz von poly-, di- und mononuklearen CuCl-Komplexen mit NHC-Picolyl-Liganden	77
4.1. Einleitung.....	77
4.2. Strukturen im Festkörper	79
4.3. Photophysikalische Studie	83
4.4. DFT- und TD-DFT-Berechnungen.....	92
5. Kapitel: Mechanochrome Lumineszenz von dinuklearen Kupfer(I)-Bis-NHC-Komplexen mit variablen Cu-Cu-Abständen	94
5.1. Einleitung.....	94
5.2. Synthese und Charakterisierung	98
5.3. Strukturen im Festkörper	101

5.4.	Photophysikalische Studie	103
5.5.	DFT- und TD-DFT-Berechnungen.....	110
6.	Kapitel: Eine DFT-Studie über die Stabilität von d^{10}-M(NHC)_n-Komplexen.....	118
6.1.	Einleitung.....	118
6.2.	Modellsysteme und optimierte Strukturen.....	124
6.3.	Thermodynamische Stabilität von [M(^H NHC) _n]-Komplexen.....	128
6.4.	Bindungsanalyse der Metall-Carben-Bindung	133
6.5.	Die Deformationsenergie.....	138
6.6.	Der Bindungsmechanismus in [M(NHC) _n]-Komplexen	144
6.7.	Interpretation der Reaktivität [M(NHC) ₂]-Komplexen der Gruppe 10 auf Grundlage der Deformationsenergie.....	147
7.	Kapitel: Zusammenfassung.....	150
7.1.	Zusammenfassungen der Arbeit in deutscher Sprache	150
7.2.	Zusammenfassungen der Arbeit in englischer Sprache (Summary).....	152
8.	Kapitel: Experimenteller Teil	155
8.1.	Arbeitstechnik und Ausgangschemikalien	155
8.2.	NMR-Spektroskopie	155
8.3.	Massenspektrometrie	156
8.4.	Elementaranalyse (CHN-Analyse)	156
8.5.	Röntgendiffraktometrie.....	156
8.6.	Photophysikalische Messungen	156
8.7.	DFT- und TD-DFT-Rechnungen.....	157
8.8.	Synthese und Charakterisierung	160
9.	Danksagung	166
10.	Vollständige Publikationsliste.....	168
10.1.	Journalbeiträge.....	168
10.2.	Vorträge und Konferenzbeiträge	169
11.	Literaturverzeichnis	171
12.	Anhang.....	182

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau einer OLED	14
Abbildung 1.2: Vereinfachtes Perrin-Jablonski Diagramm	16
Abbildung 1.3: Singulett- und Triplett-Zustände im Vektorbild	17
Abbildung 1.4: Schematisches Absorptions- und Emissionsspektrum	18
Abbildung 1.5: Das Franck Condon Prinzip des „vertikalen“ Überganges	20
Abbildung 1.6: Die Rekombination des Loch/Elektron Paares	22
Abbildung 1.7: Der Komplex <i>fac</i> -[Ir(ppy) ₃] (1) mit photophysikalischen Kenndaten	23
Abbildung 1.8: [Cu(phen) ₂] ⁺ Komplexe 2-4 mit photophysikalischen Kenndaten	24
Abbildung 1.9: Verzerrung von der idealen tetraedrischen Umgebung und mögliche pentakoordinierte Spezies im angeregten Zustand	25
Abbildung 1.10: Rein organische Emitter 5-7 mit TADF	26
Abbildung 1.11: Kupfer(I)-Komplexe [Cu(phen)(DPEPhos)] ⁺ 8-10 und deren photophysikalische Kenndaten	27
Abbildung 1.12: 1,3-Diadamantyl-Imidazolin-2-yliden (11) und repräsentative Beispiele von <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen	28
Abbildung 1.13: Wichtige elektronische und sterische Faktoren für NHCs	28
Abbildung 1.14: Energetische Lage der Grenzorbitale von CO, PH ₃ und 2,3-Dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden	29
Abbildung 1.15: Vergleich der MLCT-Anteile an dem S ₀ →T ₁ -Überganges trigonaler Kupfer(I)-Komplexe mit verschiedenen σ-Donorliganden	32
Abbildung 2.1: Einige von CuX abgeleitete Struktur motive	35
Abbildung 2.2: Lumineszenzeigenschaften der chelatisierten Phosphankomplexe [CuX(dtpb)] 22-24	35
Abbildung 2.3: Synthese der Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe 16-21 (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten)	36
Abbildung 2.4: ¹ H-NMR Spektrum von [CuI(dtbphen)] (16) (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten)	38
Abbildung 2.5: Experimentelles und simuliertes Pulverdiffraktogramm von der Verbindung 20 · MeCN (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten)	39

- Abbildung 2.6:** Strukturen im Festkörper von **16** und **19** aus den Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen (aus Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **43**
- Abbildung 2.7:** Struktur von Verbindung **21** im Festkörper (aus Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **43**
- Abbildung 2.8:** Normierte Anregungs- und Emissionsspektren im Festkörper von den Verbindungen **16-21** (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **45**
- Abbildung 2.9:** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren im Festkörper von Verbindungen **16-21** (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **45**
- Abbildung 2.10:** Temperaturabhängiges Festkörper Emissionsspektrum von [CuI(dtbphen)] (**16**) und [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**) (aus Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **49**
- Abbildung 2.11:** Festkörper-Emissionsspektrum von [CuBr(dtbphen)] (**17**, absolute Intensitäten) bei 298 K und 77 K (aus Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **50**
- Abbildung 2.12:** Normierte Anregungs- und Emissionsspektren von den Verbindungen **16** und **17** bei Raumtemperatur und bei 4 K (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **50**
- Abbildung 2.13:** Temperaturabhängigkeit der absoluten Emissionsintensität im Festkörper von den Verbindungen **16** und **21** (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **51**
- Abbildung 2.14:** Temperaturabhängigkeit der Emissionslebenszeiten im Festkörper von [CuI(dtbphen)] (**16**) und [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**) (aus Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **52**
- Abbildung 2.15:** Schematisches Energiediagramm für ein Mehrzustandsmodell (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **52**
- Abbildung 2.16:** Absorption- (293 K), Anregungs- (77 K) und Emissionsspektrum (77 K und 100 K) von [CuBr(tbphen)] (**17**) gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten) **54**

Abbildung 2.17: Emissionsspektren (77 K) von der Verbindung [CuBr(tbphen)] (17) gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran bei verschiedenen Konzentrationen (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten)	54
Abbildung 2.18: Ausgewählte Grenzmolekülorbitale von [CuBr(tbphen)] (17) (verändert nach Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten)	57
Abbildung 2.19: Experimentelles Absorptions- (293 K) und Anregungsspektren (77 K) sowie berechnete Übergänge von [CuBr(tbphen)] (17) und [CuBr(tbphen)] (17 π) (aus Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten)	61
Abbildung 2.20: Differenzelektronendichte-Darstellungen von [CuBr(dtphen)] (17) (aus Ref. [1b] mit freundlicher Genehmigung, ©The Royal Society of Chemistry, alle Rechte vorbehalten)	62
Abbildung 3.1: Grenzorbitale von Phosphinin und Pyridin	66
Abbildung 3.2: Bekannte Phosphininkomplexe des Kupfers (verändert nach Ref. [35] mit freundlicher Genehmigung, ©American Chemical Society, alle Rechte vorbehalten)	67
Abbildung 3.3: Synthese der Kupfer(I)-Halogenid-Phosphinin-Cubane [L ₄ Cu ₄ X ₄] 32 (X = Br) und 33 (X = Cl)	68
Abbildung 3.4: Molekulare Strukturen von den Verbindungen 32 und 33 im Festkörper (aus Ref. [35] mit freundlicher Genehmigung, ©American Chemical Society, alle Rechte vorbehalten)	69
Abbildung 3.5: Anregungs- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur von der Verbindung [L ₄ Cu ₄ Br ₄] (32) (aus Ref. [35] mit freundlicher Genehmigung, ©American Chemical Society, alle Rechte vorbehalten)	70
Abbildung 3.6: Anregungs- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur von der Verbindung [L ₄ Cu ₄ Cl ₄] (33)	70
Abbildung 3.7: Anregungs- und Emissionsspektren bei 77 K von [L ₄ Cu ₄ Br ₄] (32) (verändert nach Ref. [35] mit freundlicher Genehmigung, ©American Chemical Society, alle Rechte vorbehalten)	71
Abbildung 3.8: Zweizustandsmodell für Pyridinkomplexe des Typs [Py ₄ Cu ₄ X ₄]	72
Abbildung 3.9: Temperaturabhängige Emissionsspektren von [L ₄ Cu ₄ Br ₄] (32) (verändert nach Ref. [35] mit freundlicher Genehmigung, ©American Chemical Society, alle Rechte vorbehalten)	73

Abbildung 3.10: Anregungs- und Emissionsspektren des Phosphininliganden (verändert nach Ref. [35] mit freundlicher Genehmigung, ©American Chemical Society, alle Rechte vorbehalten)	74
Abbildung 4.1: Münzmetallkomplexe mit NHCs und substituierten Picolyl-/Pyridin-Liganden	78
Abbildung 4.2: Synthese der dinuklearen, mononuklearen und polymeren Kupfer(I)-NHC-Picolyl-Komplexe 41-46	80
Abbildung 4.3: Molekulare Strukturen der dimeren Verbindung $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{H}})]$ (41) und des Monomers $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{NO}_2})]$ (45).	82
Abbildung 4.4: Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen 41-44 und 46 im Festkörper	84
Abbildung 4.5: Absorptionsspektren von den Verbindungen 43-45 in entgasten wasserfreien Dichlormethan bei Raumtemperatur	85
Abbildung 4.6: Anregungs- und Emissionsspektren von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Cl}})_2]$ (43) in entgasten wasserfreien Dichlormethan bei Raumtemperatur	86
Abbildung 4.7: Anregungs- und Emissionsspektren von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{OMe}})_2]$ (44) und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Me}})_2]$ (42) bei Raumtemperatur und 77 K	89
Abbildung 4.8: Temperaturabhängiger Verlauf der gemittelten Lebenszeiten von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{OMe}})_2]$ (44) und $[\text{CuCl}(\text{IDippPic}^{\text{H}})_\infty]$ (46)	89
Abbildung 4.9: Temperaturabhängiger Verlauf der gemittelten Lebenszeiten von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Me}})_2]$ (42) und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Cl}})_2]$ (43)	90
Abbildung 4.10: Vergrößerung des Cu-Cu-Abstandes bei Temperaturerhöhung von 100 K auf Raumtemperatur	91
Abbildung 5.1: Kupfer-Kupfer-Abstände in den Verbindungen $[\text{Cu}_2(\text{dcpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ (47) und $[\text{Cu}_2(\text{dcpm})_2](\text{PF}_6)_2$ (48 · CH_2Cl_2) sowie in den Acetonitrilsolvaten 47 · 2 MeCN und 48 · 3 MeCN	96
Abbildung 5.2: Struktur des ersten dokumentierten Beispiels eines lumineszenten Kupfer(I)-NHC-Komplexes (49) und dessen photophysikalische Kenndaten	97
Abbildung 5.3: Synthese der dinuklearen Bis NHC-Komplexe 50-52	98
Abbildung 5.4: Synthese des mononuklearen Komplexes 53	99
Abbildung 5.5: ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von der Verbindung 51 in deuteriertem Acetonitril	100
Abbildung 5.6: Molekulare Strukturen von den Verbindungen 50 · MeCN, 51 · MeCN und 52 im Festkörper	101

Abbildung 5.7: Normierte Emissionsspektren der Verbindungen 50-53 im Festkörper bei Raumtemperatur	105
Abbildung 5.8: Normierte Anregungsspektren der Verbindungen 50 und 51 im Festkörper bei Raumtemperatur	105
Abbildung 5.9: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen 50-53 in Lösung (entgastem und wasserfreiem MeCN) bei Raumtemperatur	106
Abbildung 5.10: Emissionsspektren der Verbindung 52 im Feststoff (mikrokristallines Pulver 52B und gemahlenes Pulver 52G) bei Raumtemperatur	108
Abbildung 5.11: Experimentelles und simuliertes Pulverdiffraktogramm von der Verbindung 52	109
Abbildung 5.12: Experimentelle Absorptionsspektren (in MeCN) und berechnete Übergänge von den Verbindungen 50 und 51	113
Abbildung 5.13: Experimentelle Absorptionsspektren (in MeCN) und berechnete Übergänge von den Verbindungen 52 und 53	113
Abbildung 5.14: Spindichte des T_1 -Zustandes und Differenzelektronendichte-Darstellungen von der Verbindung 50	114
Abbildung 5.15: Spindichte des T_1 -Zustandes und Differenzelektronendichte-Darstellungen von der Verbindung 53	115
Abbildung 5.16: Unbekannte tetraedrische Kupfer(I)-NHC-Komplexe	117
Abbildung 6.1: Darstellung der Grenzorbitale von den <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen $MeNHC$ und $HNHC$	120
Abbildung 6.2: Vorgeschlagene Struktur einer $[Zn(NHC)_4]$ Spezies (61)	120
Abbildung 6.3: Bekannte Strukturen di- und trikoordinierter NHC-Komplexe der Gruppe 10 in d^{10} -Elektronenkonfiguration	121
Abbildung 6.4: Kupfer(I)-Komplex mit tripodalen NHC-Liganden und trigonale AgX -, CuX -Komplexe, sowie typische 14 VE-Komplexe mit den Münzmetallen	122
Abbildung 6.5: Bekannte Bis-NHC-Komplexe der Gruppe 12	123
Abbildung 6.6: Bekannte tetrakoordinierte Triphenylphosphan-Komplexe der Gruppen 10-12	123
Abbildung 6.7: Relevante Orbitalwechselwirkungen in der d^{10} -Metall-Kohlenstoffbindung in $M-NHC$	125
Abbildung 6.8: Zunahme des elektrostatischen/ionischen Anteils der Metall-Kohlenstoff Bindung in d^{10} - $M(NHC)$ -Fragmenten	125
Abbildung 6.9: Übersicht über die berechneten Systeme	126

Abbildung 6.10: Gleichgewichtsstrukturen der mono-, di-, tri-, und tetrakoordinierten $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_n]$ -Komplexe	128
Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der stufenweise durchgeführten Koordination zu tetrakoordinierten 18 VE-Komplexen	129
Abbildung 6.12: Koordinationszahlen der in Lösung (DMSO) bei 298.15 K thermodynamisch stabilsten homoleptischen Komplexe	132
Abbildung 6.13: Deformation des linearen $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]$ -Fragmentes zum Erreichen der trigonalen Koordinationsgeometrie	137
Abbildung 6.14: Deformations-Scans der dikoordinierten Komplexe	139
Abbildung 6.15: Graphische Übersicht über die erhaltenen Deformationsenergien	141
Abbildung 6.16: Orbitalwechselwirkung in $[\text{M}(\text{Me}^{\text{NHC}})_2]$ -Komplexen	142
Abbildung 6.17: Energien der Atomgrenzorbitale der verwendeten Metalle	143
Abbildung 6.18: Verlauf der Deformationsenergie der dikoordinierten Komplexe des vertikalen D_{2h} -Scans	144
Abbildung 6.19: Vereinfachtes Walsh-Diagramm der d^{10} -Metalle in ML_2 -Komplexen mit σ - und π -Orbitalwechselwirkungen	145
Abbildung 6.20: Elektronentransfer zwischen Metall und Liganden in $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})]$ -Fragmenten	146
Abbildung 6.21: Von Radius und Mitarbeitern isolierte homoleptische d^{10} -Metall-NHC-Komplexe	148

Abkürzungen

		HC	Hirshfeld-Ladung (engl. <i>Hirshfeld Charge</i>)
biq	2,2'-Bichinolin	HIL	Loch-Injektions-Schicht (engl. <i>Hole-Injection-Layer</i>)
bpy	2,2'-Bipyridin		
CC	Clusterzentriert		
DCM	Dichlormethan	HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>Highest Occupied MO</i>)
dcpm	Bis-(dicyclohexylphosphino)-methan		
dmphen	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin	HTL	Loch-Transport-Schicht (engl. <i>Hole-Transport-Layer</i>)
DMSO	Dimethylsulfoxid		
dpmp	2-(Diphenylmethyl)pyridin	IC	interne Konversion (engl. <i>internal Conversion</i>)
dppm	Bis-(diphenylphosphino)-methan	ⁱ Pr	<i>Iso</i> -propyl-
dtbphen	2,9-Di-(<i>tert</i> -butyl)-1,10-phenanthrolin	IQE	interne Quanteneffizienz
dtpb	1,2-Bis(di- <i>o</i> -tolylphosphino)-benzol	ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
EDA	Bindungsanalyse (engl. <i>Energy Decomposition Analyse</i>)	ITO	Indiumzinnoxid
EIL	Elektronen-Injektions-Schicht (engl. <i>Electron-Injection-Layer</i>)	KZ	Koordinationszahl
EL	Elektrolumineszenz	LC	Ligandenzentriert
EML	emittierende Schicht (engl. <i>Emissive Layer</i>)	LEEC	Lichtemittierende elektrochemische Zelle (engl. <i>Light-Emitting Electrochemical Cell</i>)
EQE	externe Quanteneffizienz	LLCT	Ligand-zu-Ligand-Ladungstransfer
ETL	Elektronen-Transport-Schicht (engl. <i>Electron-Transport-Layer</i>)	LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>Lowest Unoccupied MO</i>)
FC	Franck-Condon	MC	Metallzentriert
		MeCN	Acetonitril
		MeIm ₂ (CH ₂)	1,1'-Methylen-bis-(3,3'-methyl)-imidazolin-2-yliden
		MeOH	Methanol

Mes	Mesityl-	^t BuIm ₂ (C ₂ H ₄)	1,1'-Ethylen-bis-(3,3'- <i>tert</i> -butyl)-imidazolin-2- yliden
MLCT	Metall-zu-Ligand- Ladungstransfer		
MO	Molekülorbital (engl. <i>Molecular Orbital</i>)	^t BuIm ₂ (C ₃ H ₆)	1,1'-Propylen-bis-(3,3'- <i>tert</i> -butyl)-imidazolin-2- yliden
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben	TEP	Tolmans elektronischer Parameter
OMe	Methoxy-	THF	Tetrahydrofuran
OLED	Organische und organo- metallische Licht-emit- tierende Diode	TPP	2,4,6-Triphenyl-phos- phinin
OTf	Triflat, Trifluormethan- sulfonat	VE	Valenzelektronen
phen	1,10-Phenanthrolin	VDD	Voronoi Deformations- ladung (engl. <i>Voronoi</i> <i>Deformation Charge</i>)
PL	Photolumineszenz		
ppy	2-Phenylpyridin	XLCT	Halogen-zu-Ligand- Ladungstransfer
py	Pyridin		
QY	Quantenausbeute (engl. <i>Quantum Yield</i>)		
RT	Raumtemperatur (298 K)		
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (engl. <i>Spin-Orbit-Coup- ling</i>)		
TADF	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. <i>Thermally Acti- vated Delayed Fluor- escence</i>)		
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl-		
^t BuIm ₂ (CH ₂)	1,1'-Methylen-bis-(3,3'- <i>tert</i> -butyl)-imidazolin-2- yliden		

1. Kapitel: Einleitung

1.1. OLEDs und LEECs

Organische und organometallische Licht-emittierende Dioden (OLEDs) und Licht-emittierende elektrochemische Zellen (engl. *Light-Emitting Electrochemical Cells*, kurz LEECs) sind optoelektronische Bauelemente, die es gestatten, elektrische Energie sehr effizient und ohne viel Wärmeverlust in Licht umzuwandeln.^[2] Diese Bauelemente können als sehr dünne polymere Filme (von wenigen 100 nm Schichtdicke) fabriziert werden und besitzen damit das Potenzial für großflächige und flexible Anwendungen.

Im einfachsten Fall besteht eine OLED aus drei Schichten (EIL/ETL, EML und HIL/HTL siehe Abb. 1.1), einer transparente Anode (meist Indiumzinnoxid, kurz ITO) und einer metallischen Kathode mit geringer Elektronenaustrittsarbeit. In der emittierenden Schicht (EML) befindet sich der eigentliche Emitter, meist umschlossen von einer Polymermatrix. Diese Schicht ist umgeben von der Loch- (engl. *Hole-Injection/Transport-Layer*; kurz HIL/HTL) bzw. von der Elektronen-Injektion/Transport-Matrix (engl. *Electron-Injection/Transport-Layer*; kurz EIL/ETL). Legt man nun ein elektrisches Feld an, wird das Material an der Kathode reduziert und ein Elektron wird injiziert. Simultan entsteht durch Oxidation an der Anode eine positive Ladung (Loch). Loch und Elektron driften aufeinander zu und rekombinieren in der EML. Dieses Elektron-Loch-Paar wird Exziton genannt. Das Exziton kann seine Energie durch Energietransfer auf den Emitter übertragen, der sich sodann in einem angeregten Zustand befindet.

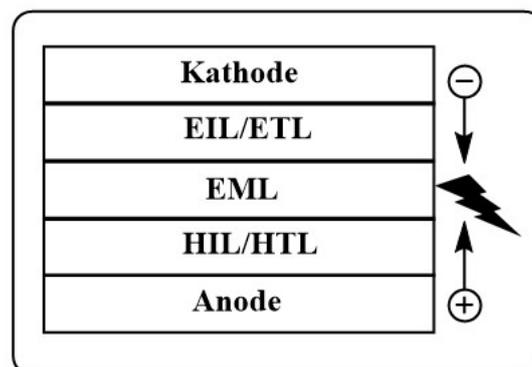


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau einer OLED (EIL/ETL: Elektronen-Injektion/Transport-Schicht; EML: Emitterschicht; HIL/HTL: Loch-Injektion/Transport-Schicht).

Nach Abgabe eines Photons erreicht der Emitter wieder seinen Grundzustand. Der Aufbau einer LEEC ist dem der OLED sehr ähnlich, ein wesentlicher Unterschied liegt in der essentiellen Verwendung von Ionen in der Emitterschicht. In OLEDs werden normalerweise neutrale

Emittermoleküle verwendet. LEECs sind sehr dünne, kostengünstige und einfache Bauelemente, die jedoch bezüglich der Bauelementlebensdauer und Effizienz gegenüber der OLED erheblichen Optimierungsbedarf haben.^[3]

Während in der Vergangenheit oft fluoreszierende, organische Emitter verwendet wurden, setzen sich mehr und mehr phosphoreszierende Übergangsmetallkomplexe und organische Emitter durch, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF, s.u.) zeigen. Durch deren Einsatz als Emittermaterial lassen sich optische Bauelemente fabrizieren, die gegenüber Bauelementen die auf reinen fluoreszierenden Emittern basieren, eine viermal höhere Effizienz aufweisen (s. u.).^[4]

1.2. Allgemeine Aspekte der molekularen Photophysik

Lumineszenz ist ein photophysikalischer Prozess, in dem ein energetisch angeregter Zustand unter Abgabe von Licht in einen energetisch niedrig liegenden Zustandⁱ übergeht. Lumineszenz im Kontext dieser Arbeit kann in zwei Kategorien unterteilt werden: in Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL). Die Klassifizierung erfolgt auf Grundlage der Art des Anregungsprozesses. Wird ein Photon absorbiert, so wird von Photolumineszenz gesprochen; wird die Lumineszenz durch ein elektromagnetisches Feld bzw. das Anlegen einer Spannung hervorgerufen, wird dies als Elektrolumineszenz bezeichnet. Zur Beschreibung lumineszierender Prozesse, wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz dient das Perrin-Jablonski Diagramm (Abb. 1.2). Hier finden sich neben dem Singulett-Grundzustand S_0 des Moleküls verschiedene angeregte Singulett- (S_n) und Triplettzustände (T_n). Durch die Absorption eines Photons mit der ausreichenden Energie $h\nu$ geht das Molekül in einen angeregten Singulettzustand (hier S_2) unter Erhalt der Gesamtspins (S) über. Oft führt diese Anregung auch zu der Population eines höheren Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes. Durch Schwingungsrelaxation unter Abgabe von thermischer Energie wird der energetisch niedrigste Schwingungszustand von S_2 erreicht und ein weiterer Übergang zum S_1 -Zustand kann stattfinden.

ⁱ in den meisten Fällen ist das der Grundzustand

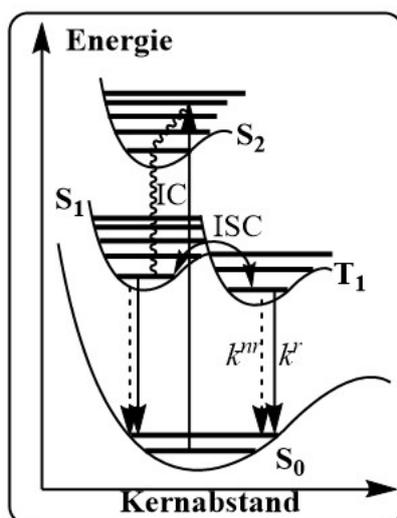


Abbildung 1.2: Vereinfachtes Perrin-Jablonski-Diagramm für Absorption, interne Konversion (IC), *Intersystem Crossing* (ISC) und Emission.

Diese Prozesse unter Erhalt des Gesamtspins werden interne Konversion (engl. *Internal Conversion*, kurz IC) genannt und besitzen Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von 10^{12} s^{-1} , d.h. sie sind um mehrere Größenordnungen schneller als Lumineszenz-Erscheinungen (vgl. Fluoreszenz: $10^6\text{-}10^9 \text{ s}^{-1}$).

Dieser Sachverhalt manifestiert sich in Kashas Regel. Sie besagt, dass eine Emission normalerweise von dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität, das heißt Phosphoreszenz vom T_1 - und Fluoreszenz vom S_1 -Zustand, stattfindet. Das Gleiche gilt für die Schwingungsniveaus eines gegebenen Zustandes. Ist das Molekül im niedrigsten Schwingungszustand des S_1 , kann es zur Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) kommen oder es findet ein weiterer Prozess statt, der *Intersystem Crossing* (ISC) genannt wird. Dieser Übergang geschieht zwischen elektronischen Zuständen verschiedener Multiplizität (z.B. $S_1 \rightarrow T_1$). Es handelt sich um einen nach der Spinauswahlregel ($\Delta S = 0$) formal verbotenen Vorgang. Durch Spin-Bahn-Kopplung (engl. *Spin-Orbit-Coupling*, kurz SOC) kann dieser Übergang dennoch stattfinden und mitunter sehr schnell ablaufen ($k_{ISC} = 10^4\text{-}10^{12} \text{ s}^{-1}$). Dies liegt an der Tatsache, dass die Kopplung des Spindrehimpulses mit dem Bahndrehimpuls zu einer Mischung der Wellenfunktionen von Singulett- und Triplettzuständen führt. Dabei ist die Stärke dieser Kopplung proportional zur Ordnungszahl Z (bzw. $\propto Z^4$) und umgekehrt proportional zum energetischen Abstand (ΔE_{ST}) der beiden mischenden Zuständen.

Die Emission aus einem Triplett-Zustand ($T_1 \rightarrow S_0$) wird als Phosphoreszenz bezeichnet und ist damit ebenfalls ein formal spinverbotener Prozess. Je nachdem wie stark ausgeprägt die Spin-Bahn-Kopplung ist, finden sich hier Geschwindigkeitskonstanten die in den Größenordnungen

von $k_r = 10^2\text{-}10^4 \text{ s}^{-1}$ liegen. Neben Lumineszenzvorgängen kann das Molekül auch strahlungslos in den Grundzustand übergehen. Dies bedeutet, dass es seine Energie in Form von Wärme (z.B. durch intermolekulare Stöße) oder durch chemische Reaktionen an die Umgebung abgibt. Hier wird dann von strahlungsloser Desaktivierung gesprochen.

Die Spinnmultiplizität I von Singulett- und Triplett-Zuständen ergibt sich aus der Beziehung $I = 2S + 1$, wobei S die elektronische Spinquantenzahl angibt. Für einen Singulettzustand ergibt sich eine Multiplizität von eins, während für einen Triplettzustand die elektronische Spinnmultiplizität drei beträgt. Graphisch können die möglichen elektronischen Spinorientierungen auch von einem einfachen Vektormodell (Abb. 1.3) abgeleitet werden. In diesem Bild ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten der Spinorientierungen für einen Triplett-Zustand, während für einen Singulett-Zustand nur eine Möglichkeit besteht.

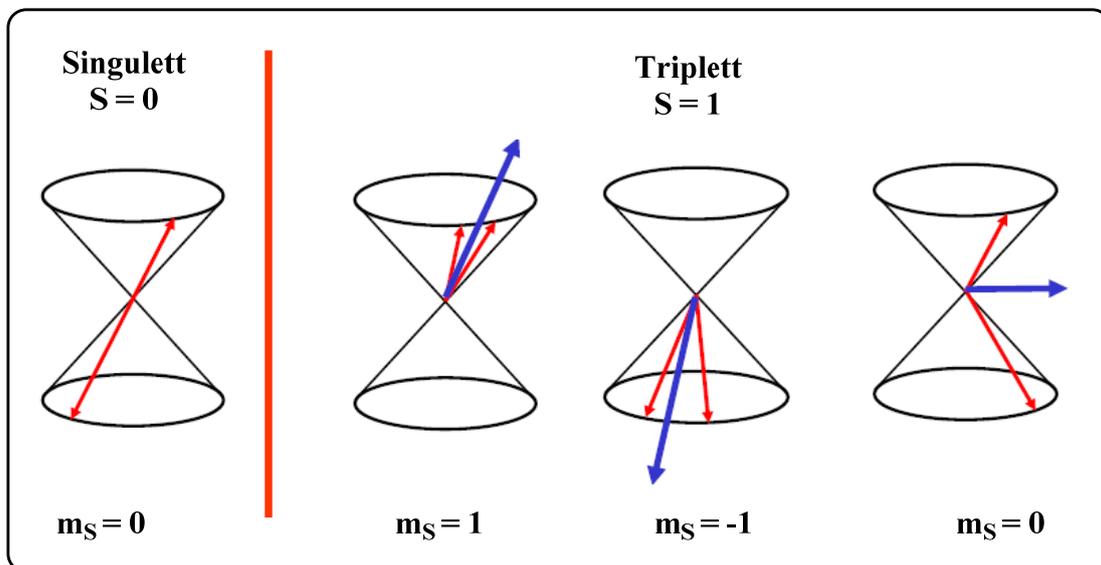


Abbildung 1.3: Singulett- und Triplett-Zustände im Vektormodell (S entspricht der elektronischen Spinquantenzahl und m_S der magnetischen Quantenzahl). Rote Pfeile: räumliche Orientierung der Elektronenspins; blau: resultierende Orientierung des Elektron-Bahndrehimpulses.

In Abbildung 1.4 ist ein schematisches Absorptions- und Emissionsspektrum gezeigt. Erkennbar sind die deutliche Überschneidung von Absorptions- und Fluoreszenzbande, sowie der spiegelbildliche Verlauf dieser beiden Banden. Diese Spiegelsymmetrie ist immer dann besonders ausgeprägt, wenn der angeregte Zustand eine sehr ähnliche Geometrie wie der Grundzustand besitzt. Eine Feinstruktur der Banden ergibt sich aus Übergängen in unterschiedliche Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes bzw. des Grundzustandes. Eine weitere wichtige Kenngröße ist der energetische Abstand (ΔE_{\max}) zwischen dem Emissions- und dem Absorptionsmaximum. Sind die beiden Banden von gleicher Spinnmultiplizität, spricht man von der Stokes-Verschiebung. Da der Triplettzustand aufgrund

der Austauschenergie normalerweise energetisch niedriger liegt als der S_1 -Zustand, ist die Verschiebung für die Phosphoreszenz am größten.

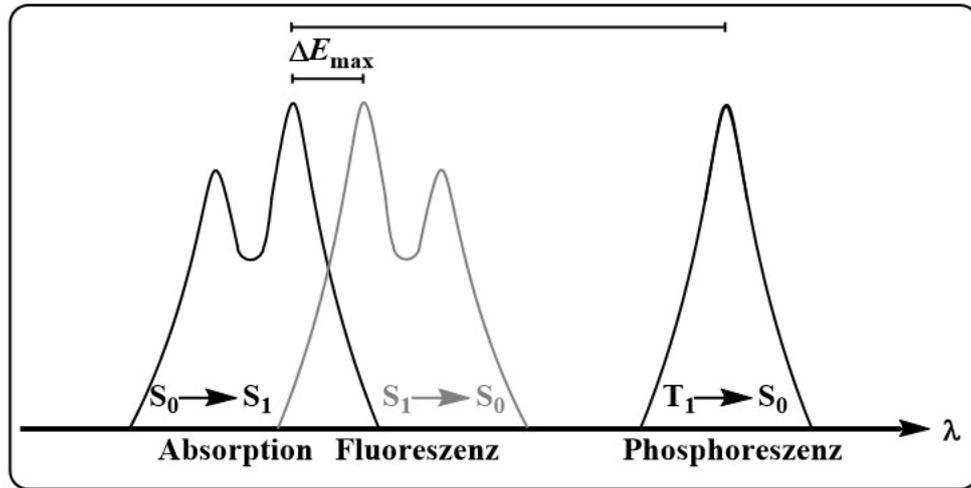


Abbildung 1.4: Schematisches Absorptions- und Emissionsspektrum mit Absorption ($S_0 \rightarrow S_1$), Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) und Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$).

Mit Einführung der Geschwindigkeitskonstanten k für die strahlenden (k_r) und strahlungslosen (k_{nr}) Übergänge aus dem Singulett- und dem Triplettzustand kann man die Photolumineszenz-Quantenausbeute Φ (QY) für Fluoreszenz Φ_F und Phosphoreszenz Φ_P definieren (Gleichungen 1.1 und 1.2).

$$\Phi_F = \frac{k_r^{S_1}}{k_r^{S_1} + k_{nr}^{S_1}} \quad (\text{Gl. 1.1})$$

$$\Phi_P = \frac{k_r^{T_1}}{k_r^{T_1} + k_{nr}^{T_1}} \Phi_{ISC} \quad (\text{Gl. 1.2})$$

Wobei Φ_{ISC} die Quantenausbeute des ISC-Prozesses darstellt. Anschaulich ist die Photolumineszenz-Quantenausbeute Φ das Verhältnis zwischen emittierten zu absorbierten Photonen und kann damit mit Hilfe der Intensität im Absorptions- und Emissionsspektrum bestimmt werden (Gl.1.3).

$$\Phi_{PL} = \frac{\int I_{Em.}}{\int I_{Abs.}} \quad (\text{Gl. 1.3})$$

Mit den Geschwindigkeitskonstanten lassen sich die intrinsische oder natürliche Lebenszeit τ_0 und die Emissionslebenszeit τ_F der Fluoreszenz definieren (Gleichung 1.4).

$$\tau_F = \frac{1}{k_r^{S_1} + k_{nr}^{S_1}} \text{ und } \tau_0 = \frac{1}{k_r^{S_1}} \quad (\text{Gl. 1.4})$$

Die Fluoreszenzlebenszeit τ_F ist somit die reziproke Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Emission und aller Konkurrenzreaktionen oder -prozesse,ⁱⁱ während die intrinsische

ⁱⁱ Hier vereinfacht als nicht strahlende Desaktivierung beschrieben.

Lebenszeit τ_0 der Fluoreszenzlebenszeit beim Fehlen jeglicher Konkurrenzprozesse entspricht. Sie ist damit ein Maß für die „reine“ Emissionslebenszeit. Die intrinsische Lebenszeit der Fluoreszenz lässt sich aus einer Messung der Fluoreszenzlebenszeit τ_F und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F mit Gleichung 1.5 berechnen. Die intrinsische Lebenszeit und Phosphoreszenzlebenszeit des Triplettzustandes ergeben sich aus Gleichung 1.6, wobei zusätzlich die Quantenausbeute des ISC-Prozesses berücksichtigt werden muss.ⁱⁱⁱ

$$\tau_0 = \frac{\tau_F}{\Phi_F} \quad (\text{Gl. 1.5})$$

$$\tau_0 = \frac{\tau_P}{\Phi_P} \Phi_{ISC} \quad (\text{Gl. 1.6})$$

Ein erlaubter elektronischer Übergang erfolgt im Vergleich zu den Schwingungen der trägen Atomkerne sehr viel schneller (ca. 10^{-15} s vs. ca. 10^{-12} s), so dass der Atomabstand der Kerne während des elektronischen Übergangs praktisch unverändert bleibt.^[5] Dies bedeutet, dass der Absorptionsvorgang auf der Potentialfläche „vertikal“ verläuft (Abb. 1.5). Nach dem Franck-Condon-Prinzip haben diejenigen Übergänge die größte Wahrscheinlichkeit (und damit auch die höchste Intensität), bei denen die Geometrie des Kerngerüsts im Anfangs- und Endzustand die Gleiche ist. Somit erfolgt der elektronische Übergang meist in ein höheres Schwingungsniveau des angeregten Zustandes, welches an der gleichen Stelle einen maximalen Wert für die Kernaufenthaltswahrscheinlichkeit Ψ^2 annimmt wie im Grundzustand. Alle anderen Übergänge haben geringere Intensitäten bzw. kleinere Wahrscheinlichkeiten. Die Oszillatorstärke f_{nm} und damit die Intensität eines vibronischen Überganges, d.h. eines elektronischen Überganges verbunden mit einem Schwingungsübergang zwischen dem Zustand n und m , ergibt sich aus einem proportionalen Zusammenhang mit dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments μ_{ev} (Gleichung 1.7).

$$f_{nm} = \frac{8\pi^2 \cdot g \cdot c \cdot m_e \cdot \tilde{\nu}_{nm}}{3h \cdot e^2} \cdot |\mu_{ev}|^2 \quad (\text{Gl. 1.7})$$

Hierbei ist g der Entartungsgrad des angeregten Zustandes, c die Lichtgeschwindigkeit, m_e die Elektronenmasse, $\tilde{\nu}_{nm}$ die Absorptionswellenzahl, h das Planck'sche Wirkungsquantum und e die Elementarladung.

ⁱⁱⁱ Bei starker Spin-Bahn-Kopplung gilt näherungsweise $\Phi_{ISC} \approx 1$.

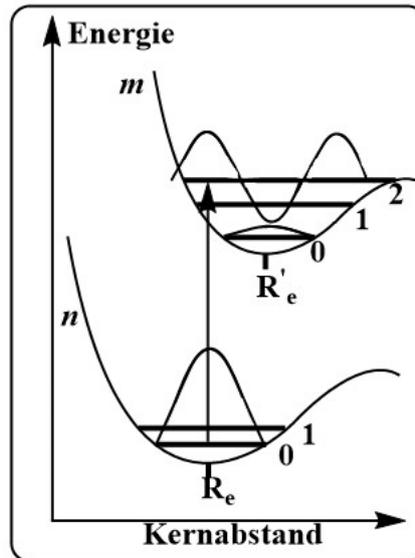


Abbildung 1.5: Franck-Condon-Prinzip des „vertikalen“ Überganges vom Zustand n zu einem höheren Schwingungsniveau des Zustandes m (schematisch für ein zweiatomiges Molekül). Im angeregten Zustand resultiert ein neuer Gleichgewichtsabstand R'_e .

Die quantenmechanische Beschreibung des vibronischen Übergangsdipolmomentes μ_{ev} (unter Berücksichtigung der Born-Oppenheim- und der Dipol-Näherung)^{iv} erfolgt mit Gleichung 1.8.

$$\mu_{ev} = \mu_e \int \Psi_v^{m*} \Psi_v^n dr \quad (\text{Gl. 1.8})$$

Dabei ist μ_e das Übergangsdipolmoment des elektronischen Übergangs, während das Integral das sogenannte Schwingungsüberlappungsintegral wiedergibt. Dessen Quadrat wird auch als Franck-Condon-Faktor R_{nm} bezeichnet. Der Franck-Condon-Faktor ist damit ein Wert, der die Wahrscheinlichkeit eines Überganges zwischen zwei Schwingungsniveaus angibt. Bei orthogonalen Schwingungswellenfunktionen nimmt dieses Integral den Wert Null an und damit ist der Übergang verboten. Der nach dem Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 1.9) experimentell zugängliche molare Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\tilde{\nu})$ steht mit der Oszillatorstärke f_{nm} gemäß Gleichung 1.10 in einem direkt proportionalen Zusammenhang.

$$E_\lambda \equiv \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = c \cdot l \cdot \varepsilon(\tilde{\nu}) \quad (\text{Gl. 1.9})$$

$$f_{nm} = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (\text{Gl. 1.10})$$

Hier ist E_λ die dimensionslose Extinktion, I_0/I das Verhältnis zwischen der Intensität des einfallenden Lichtes I_0 zur Intensität des austretenden Lichtes I , c die Konzentration des absorbierenden Stoffes und l die Länge des Lichtweges. Die Oszillatorstärke f_{nm} nimmt für

^{iv} Die Born-Oppenheim Näherung geht von der Trägheit der Kerne im Vergleich zur sehr viel schnelleren elektronischen Bewegung aus, während die Dipol-Näherung von der Annahme ausgeht, dass Kern und Elektron annähernd das gleiche Potential erfahren

erlaubte Übergänge etwa die Größenordnung von 1 an.^[5-6] Das photophysikalische Verhalten von Übergangsmetallkomplexen wird maßgeblich von der Art und der energetischen Lage der an dem elektronischen Übergang beteiligten Molekülorbitale (MO) bestimmt.^[7] Die Klassifizierung von elektronischen Übergängen und den zugehörigen Endzuständen im Kontext dieser Arbeit erfolgt nach der (vereinfachten) Einteilung:

- Ligandenzentriert (engl. *Ligand Centered*, kurz LC), z. B. π - π^* -Übergänge
- Metallzentriert (engl. *Metal Centered*, kurz MC), z. B. d-d-Übergänge (in vielen Fällen nicht strahlend)
- Halogen/Metall zu Ligand Ladungstransfer (engl. *Halogen/Metal-to-Ligand Charge Transfer*, kurz XLCT oder MLCT), z. B. p(X)- π^* -Übergänge
- Ligand zu Ligand Ladungstransfer (engl. *Ligand-to-Ligand Charge Transfer*, kurz LLCT)
- (Metall-)Clusterzentriert (engl. *Cluster-Centered*, kurz CC) z. B. (M)d-(M)s-Übergänge

Die Zuordnung zu einem Spinzustand erfolgt mit dem Präfix 1 (für Singulett) oder 3 (für Triplett) und wird der Kurzbezeichnung vorangestellt, beispielsweise ¹MLCT.

1.3. Photophysik von Kupfer(I)-Verbindungen: Warum d¹⁰-Komplexe?

Die Strategie, Übergangsmetallkomplexe aufgrund ihrer starken Spin-Bahn-Kopplung in optoelektronischen Bauteilen zu verwenden, geht auf Baldo *et al.* zurück.^[4] Sie berücksichtigt die Spin-Statistik bei der Bildung von Exzitonen. In der Emitterschicht treffen Loch und Elektron aufeinander und rekombinieren (s.o.). Das gebildete Exziton kann entweder als Singulett oder als Triplett gebildet werden. Das Verhältnis von Triplett zu Singulett ist aufgrund der Spinnultiplizität 2S+1 drei zu eins (Abb. 1.3 und vgl. Abb. 1.6). Ein phosphoreszenter Übergangsmetallkomplex kann die Energie, sowohl von gebildeten Singulett-Exzitonen als auch von Triplett-Exzitonen, in Photonen umwandeln. Dieses Konzept wird deswegen als *Triplet Harvesting* beschrieben.^[4,7-8] Auf diese Weise lassen sich optoelektronische Bauteile realisieren, die theoretisch eine interne Quanteneffizienz (IQE) von 100% aufweisen können. Im Gegensatz dazu lassen sich mit der Verwendung reiner Fluoreszenzemitter nur IQE von maximal 25% erreichen.

Der Grund für die vierfach höhere Effizienz liegt in der hohen Geschwindigkeitskonstanten k_{ISC} des *Intersystem Crossing*-Prozesses, die durch die hohe Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ des Übergangsmetalls begünstigt wird. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ ist proportional zur Ordnungszahl Z, daher wird ein schnelles ISC in Übergangsmetallkomplexen auch als Schweratomeffekt bezeichnet.^[9]

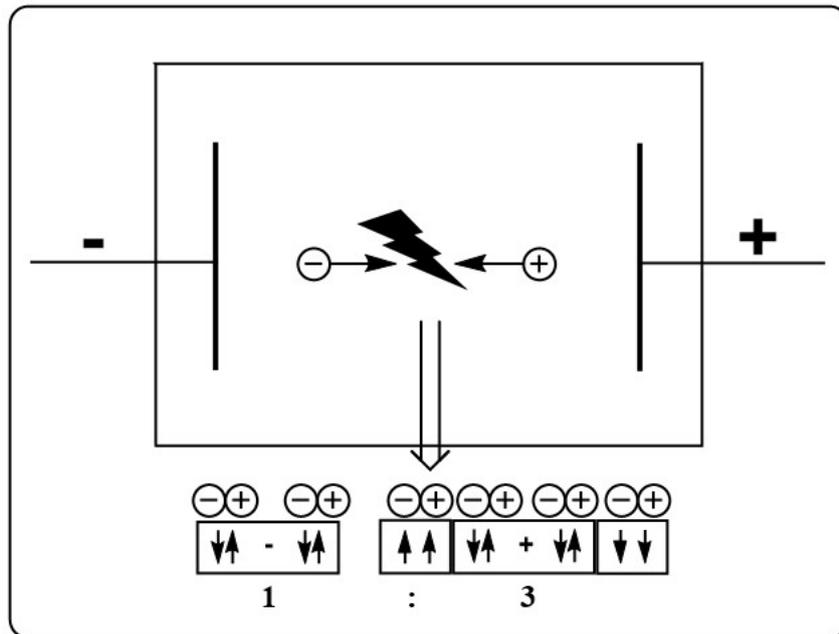


Abbildung 1.6: Die Rekombination des Loch/Elektronen-Paares ergibt nach der Spinstatistik drei Triplett- und ein Singulett-Exziton(en).

Seit dem Bekanntwerden dieses Konzeptes konnte bereits eine große Bandbreite an phosphoreszenten Übergangsmetallkomplexen synthetisiert, photophysikalisch charakterisiert und erfolgreich in optoelektronischen Bauteilen verwendet werden.^[7,10] Neben Systemen die auf Osmium(II), Rhenium(II), Ruthenium(II) und Platin(II) basieren, sind Iridium(III)-Komplexe mit 2-Phenylpyridin (ppy) als Liganden und dessen Derivaten die wohl am besten untersuchten (Abb. 1.7).^[8b,11] Der Komplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (**1**) stellt bisher den einzigen Übergangsmetall-Emitter dar, der kommerziell in OLEDs verwendet wird. Trotz großer Fortschritte auf diesem Gebiet gibt es wegen der begrenzten Verfügbarkeit^v und dem hohem Preis der Übergangsmetalle Limitationen, die eine Substitution wünschenswert erscheinen lassen. Neben diesem ökonomischen Aspekt ist auch unter photophysikalischen Gesichtspunkten die Suche nach Alternativen wichtig. Emittermaterialien, die auf Übergangsmetallen mit nicht vollständig gefüllter d-Schale basieren (z.B. d^6 -Iridium(III), d^8 -Platin(II), etc.) können mitunter an desaktivierenden metallzentrierten d-d-Übergängen (MC-Zustände) leiden, wodurch eine effiziente Phosphoreszenz verhindert wird. Insbesondere bei blauen Emittern führt dies zu nicht unerheblichen Problemen, denn um eine strahlungsfreie Desaktivierung durch diesen Mechanismus zu verhindern, müssen sich die MC-Zustände energetisch *über* dem emittierenden Zustand, also im hochenergetischen UV-Bereich, befinden.

^v Iridium ist 10^5 -mal seltener in der Erdkruste vorhanden als Kupfer.

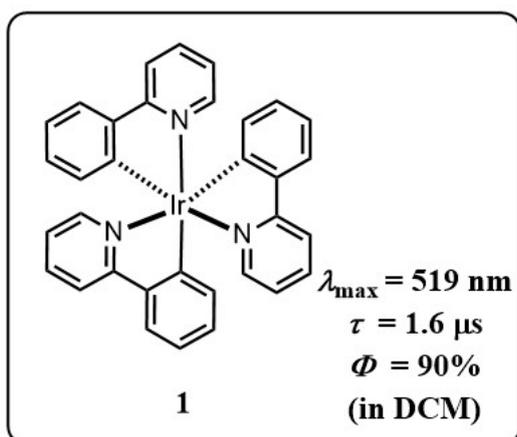


Abbildung 1.7: Bekannter Komplex *fac*-[Ir(ppy)₃] (**1**) und photophysikalische Kenndaten.^[11a]

Eine Anforderung, die in der Realität durch einfache Modifikation der Liganden nur schwer zu erfüllen ist. Einen Ausweg bieten die Münzmetalle in der Oxidationsstufe +I, d.h. mit einer d¹⁰-Elektronenkonfiguration. Aufgrund der gefüllten d-Schale sind MC-Übergänge in den auf Metallen der Gruppe 11 basierenden Emittlern nicht vorhanden. Münzmetallkomplexe bieten somit einen intrinsischen Vorteil für das Design blauer Emittermaterialien.^[12]

Insbesondere Kupfer(I) ist interessant, da es eine relative hohe Spin-Bahn-Kopplungskonstante ($\zeta_{\text{Cu}} = 812 \text{ cm}^{-1}$) besitzt, die durchaus vergleichbar mit der von Ruthenium ($\zeta_{\text{Ru}} = 1200 \text{ cm}^{-1}$) ist.^[13] Ruthenium ist bekannt dafür, einen sehr schnellen *Intersystem Crossing*-Prozess im Femtosekundenbereich zu ermöglichen.^[14]

Erste Arbeiten von McMillin und Breddels über lumineszente Kupfer(I)-Komplexe gehen über 35 Jahren zurück.^[15] In diesen Arbeiten wurden homoleptische 1,10-Phenanthrolin-Komplexe des Kupfers (Abb. 1.8) vorgestellt, die durch eine schwache rote Lumineszenz gekennzeichnet sind. Die Emission dieser Komplexe erfolgt aus MLCT-Zuständen. Allgemein ist Kupfer(I) dafür prädestiniert, tiefliegende MLCT-Übergänge aufzuweisen, da das Oxidationspotential von Kupfer(I) ($E_{\text{aq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ V}$) im Gegensatz zu Iridium(III) ($E_{\text{aq}}([\text{Ir}(\text{OH})_2]^{2+}/\text{Ir}^{3+}) = 0.40 \text{ V}$) geringer ist.^[16] Durch die Absorption eines Photons ausreichender Energie werden MLCT-Zustände populiert, die zu einem Ladungstransfer vom Kupferatom in das π^* -Orbital des Phenanthrolins führen. Da dieses Orbital relativ niedrig liegt, erfolgt eine Emission aus diesen Zuständen mit einer Wellenlänge im roten Bereich des sichtbaren Lichtes.

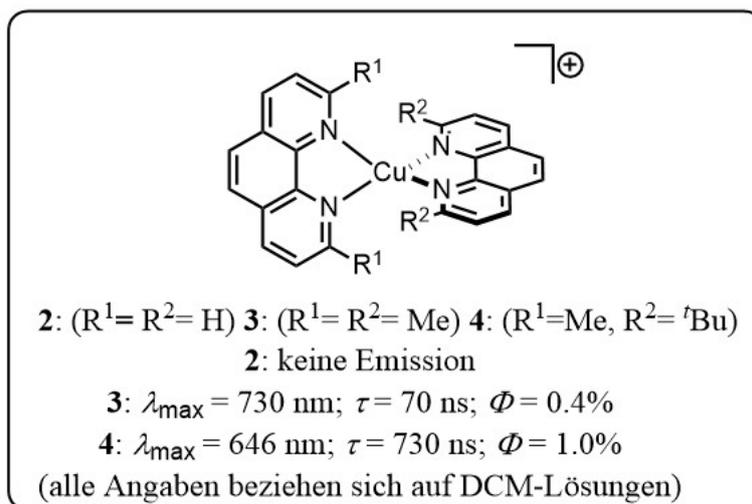


Abbildung 1.8: Exemplarische $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ -Komplexe **2-4** und photophysikalische Kenndaten.^[17]

Werden aber Liganden verwendet, die relativ hoch liegende π^* -Orbitale besitzen (NHCs erfüllen dieses Kriterium, s.u.), können blaue Emitter realisiert werden. Während des MLCT-Übergangs ändert sich formal die Oxidationsstufe des Metalls in $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ von +I zu +II. Damit einher ändert sich, abhängig von den Substituenten am Phenanthrolin, die Komplexgeometrie von tetraedrisch im Grundzustand zu quadratisch-planar im angeregten Zustand (Abb. 1.9).^[18] Die quadratisch-planare Komplexgeometrie im angeregten Zustand kann von Nukleophilen, wie Lösungsmittelmolekülen, koordinativ abgesättigt werden und damit Wege der strahlungslosen Desaktivierung eröffnen. Diese Exciplex-Bildung ist ein Grund warum $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ (**2**) und viele abgeleitete Derivate sehr *ineffiziente* Emitter darstellen.^[17b] Eine Strategie, die Quantenausbeute von homoleptischen Diiminkomplexen des Kupfers signifikant zu erhöhen, besteht in der Einführung von sterisch anspruchsvollen Gruppen in der 2,9-Position des Phenanthrolins. Diese Substitution führt zu einer Destabilisierung der quadratisch-planaren Koordination im angeregten Zustand. Während für $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ (**2**) die Emission in DCM vollständig erlischt, kann für $[\text{Cu}(\text{dmphen})(\text{dtbphen})]^+$ (**4**) (dmphen = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, dtbphen = 2,9-Di-*tert*-butyl-1,10-phenanthrolin) immerhin eine Quantenausbeute von 1% beobachtet werden.^[17] Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die relativ kurzen Emissionslebenszeiten der Kupferkomplexe im ns-Bereich, die für einen spinverbotenen Übergang ungewöhnlich kurz sind.^{vi,[8a]}

^{vi} für Komplex **3** und **4** ergeben sich bei der Annahme von $\Phi_{ISC} \approx 1$, intrinsische Lebenszeiten von 18 und 73 μs . Für reine Triplett-Emitter die auf Kupfer(I) basieren, sollten Lebenszeiten im Bereich von einigen Hundert μs zu erwarten sein.

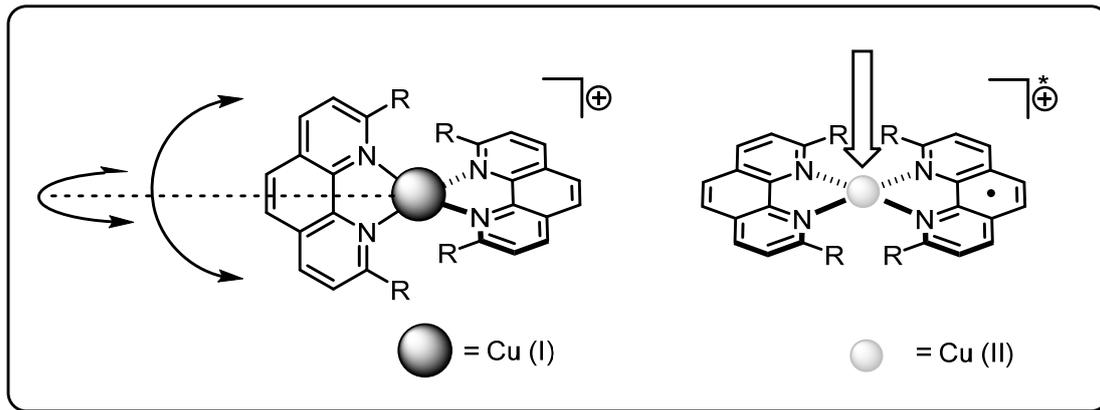


Abbildung 1.9: Links: Verzerrung von der idealen tetraedrischen Umgebung. Rechts: Mögliche pentakoordinierte Spezies im angeregten Zustand durch axiale Koordination an das Kupfer-(II)-Zentrum.^[17b]

Folgerichtig handelt es sich bei diesen Komplexen auch nicht um reine Triplett-Emitter, sondern es tritt thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. *Thermally Activated Delayed Fluorescence*, kurz TADF) auf.^[17b] Bei diesem Prozess findet ein thermisch aktiviertes *Back-Intersystem Crossing* ($T_1 \rightarrow S_1$) statt, gefolgt von einer Emission aus dem S_1 -Zustand.^[15a,15b,19] McMillin *et al.* beschreiben den untersten Singulett- und Triplettzustand in **2** als 1MLCT bzw. 3MLCT . Durch den kleinen energetischen Abstand (ΔE_{ST}) zwischen den beiden Zuständen von ca. 1800 cm^{-1} ist es bei Raumtemperatur möglich, dass eine Repopulation des S_1 stattfinden kann. Da ein kleines ΔE_{ST} eine notwendige Bedingung für das Vorliegen von TADF ist, tritt es typischerweise für Iridium- und Platinkomplexen nicht auf. Hier sind normalerweise sehr viel größere Werte für ΔE_{ST} anzutreffen. Da der TADF-Prozess auf die Beteiligung von Singulett- und Triplettzuständen beruht, kann er genutzt werden, um in optoelektronischen Bauelementen Triplett- und Singulett-Excitonen in Photonen umzuwandeln. Deaton und Peters konnten damit auf Kupfer(I)-Komplexen basierende Bauelemente darstellen, die sich durch eine IQE von 72% auszeichnen.^[20] Yersin und Mitarbeiter konnten dieses Konzept weiterentwickeln und haben dafür den Begriff *Singlet-Harvesting-Effect* geprägt.^[8a,20-21] Dennoch sollte nicht unerwähnt bleiben, dass kleine Werte für ΔE_{ST} und damit das Auftreten von TADF nicht exklusiv bei Kupfer(I)-Komplexen zu finden ist. Adachi und Mitarbeiter konnten unter Verwendung rein organischer Carbazolyl-Dicyanobenzole (CDCB) **5-7** (Abb. 1.10) Emitter für optoelektronische Bauteile realisieren, die interne Quanteneffizienzen von bis zu 97% aufweisen.^[22]

Auch wenn bei Farbreinheit bzw. -diversität noch Optimierungsbedarf besteht, so zeigen diese Beispiele dennoch das Potential, das TADF-aufweisende organische und organometallische Emitter für die Verwendung in optoelektronische Bauelementen haben. Kupfer(I)-Komplexe

haben den Vorteil, dass durch die Wahl der Liganden die Geometrie der Komplexe und damit auch die photophysikalischen Eigenschaften relativ leicht beeinflusst werden können.

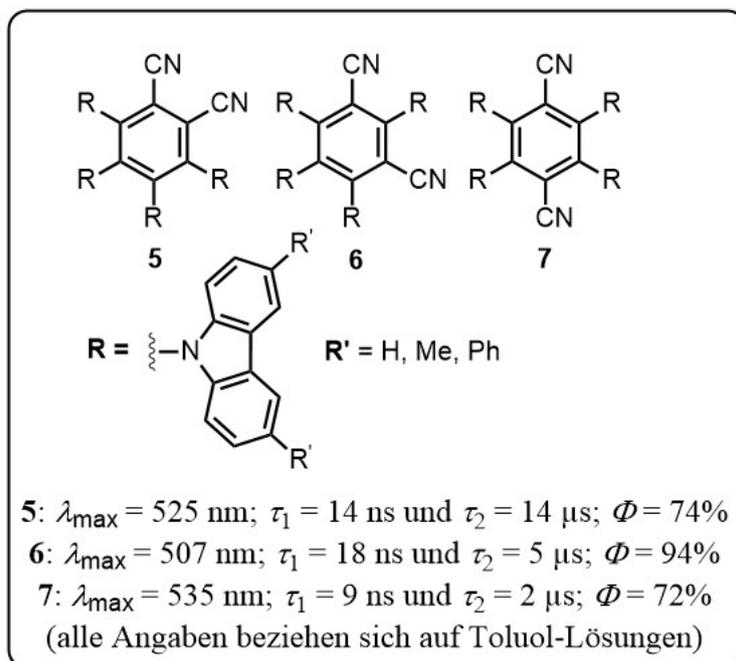


Abbildung 1.10: Rein organische Emittler **5-7**, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz aufweisen und eine längere Lebenszeitkomponente im μs -Bereich besitzen.^[22]

Die archetypischen homoleptischen $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ -Komplexe sind jedoch mit Blick auf ihre Quantenausbeuten in der Verwendung in optoelektronischen Bauteilen wie OLEDs nicht geeignet.

Selbst bei der Verwendung sterisch sehr anspruchsvoller Substituenten in der 2,9-Position des Liganden, wie *tert*-Butylgruppen oder großen Arylreste, werden nur mäßige Emissionseffizienzen erreicht. Ein weiterer Durchbruch konnte mit der Einführung von Phosphanliganden in Kupfer(I)-Komplexen bewerkstelligt werden. So konnte mit der Substitution eines Diiminliganden in $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ mit dem chelatisierenden Phosphan Bis-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)ether (DPEPhos) die Komplexe **8-10** des Typs $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{DPEPhos})]^+$ (Abb. 1.11) realisiert werden, welche eine beachtliche Steigerung der Quantenausbeuten (QY bis zu 69%) zeigen.^[23] Diese heteroleptischen Phosphan-Komplexe weisen im Vergleich zu den schwach emittierenden homoleptischen Diimin-Komplexen höher liegende MLCT-Zustände auf, die wesentlich weniger von strahlungsloser Desaktivierung betroffen sind.^[12] Weitere Variationen sind nötig, um Farbdiversität und Effizienz weiter zu optimieren. Dazu ist es wichtig, die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden und ihren Einfluss auf die Komplexgeometrie zu kennen. In diesem Zusammenhang wird in

dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf starke σ -Donorliganden gelegt, namentlich *N*-heterozyklische Carbene (NHCs).

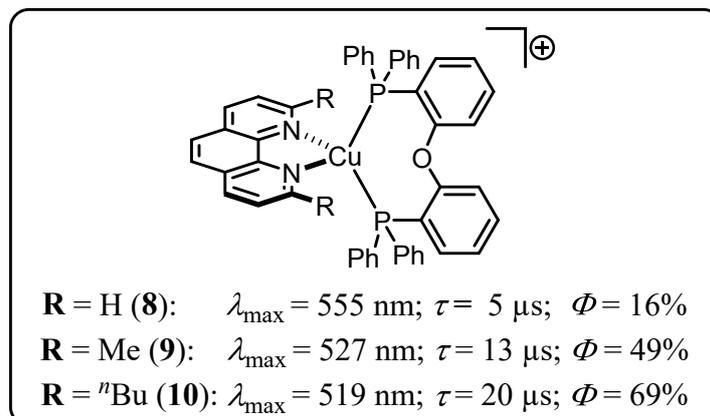


Abbildung 1.11: Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{DPEPhos})]^+$ **8-10** mit chelatisierendem Phosphan und deren photophysikalische Kenndaten.^[23]

Einen kurzen Überblick über die Entwicklungen dieses Forschungsfeldes wird im nächsten Kapitel gegeben. Insbesondere soll ein Verständnis dafür entwickelt werden, warum diese Liganden eine so rapide Entwicklung in den letzten Jahrzehnten erfahren haben.

1.4. *N*-heterozyklische Carbene

Nachdem Arduengo *et al.* 1991 mit 1,3-Diadamantyl-Imidazolin-2-yliden (IAd, **11**) das erste isolierbare und freie *N*-heterozyklische Carben (NHC) berichteten (Abb. 1.12), entwickelte sich dieses Forschungsfeld in den letzten 25 Jahren sehr rapide.^[24] Ermöglicht wurde diese Arbeit durch die Überlegungen und Pionierarbeiten von Wanzlick und Öfele an Metall-Carben-Komplexen.^[25] NHCs haben sich sehr schnell von einer Laborkuriosität zu einem der wichtigsten Liganden in der Übergangsmetallchemie entwickelt und haben in dieser Funktion eine breite Anwendungen in der homogenen Katalyse,^[26] als Pharmazeutika,^[27] Funktionswerkstoffe^[28] und als photoaktives Material^[29] gefunden. Seit den Anfängen wurden eine Bandbreite an verschiedensten Derivaten synthetisiert.^[30] Ein repräsentativer Ausschnitt an möglichen Variationen in den Strukturen *N*-heterozyklischer Carbene ist in Abbildung 1.12 dargestellt. *Per definitionem* ist der Carbenkohlenstoff wenigstens von einem Stickstoffatom umgeben. Viele NHCs haben weiter gemeinsam, dass sie sterisch anspruchsvolle Reste als Substituenten am Stickstoff aufweisen (Abb. 1.13), welche die kinetische Stabilität des freien Carbens erhöhen und eine mögliche Dimerisierung zum Alken (das sog. Wanzlick-Gleichgewicht) unterdrücken.^[30-31] Trotz dieses kinetischen Einflusses haben elektronische

Eigenschaften die weitaus größere Auswirkung auf die Stabilität und Ligandeneigenschaften der Carbene.

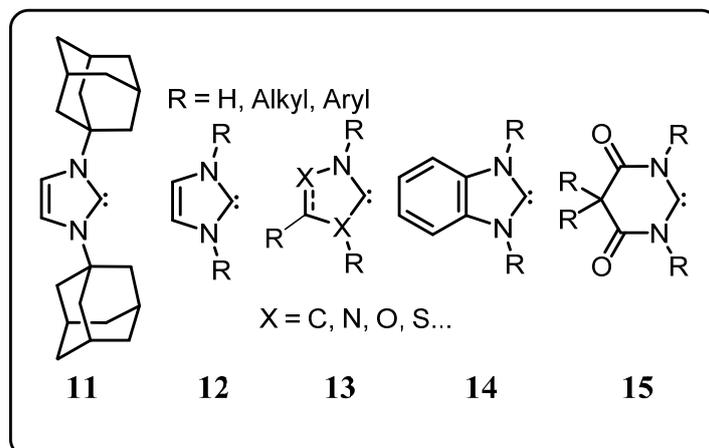


Abbildung 1.12: 1,3-Diadamantyl-Imidazolin-2-yliden (**11**), das erste freie stabile NHC von Arduengo und repräsentative Beispiele von *N*-heterozyklischen Carbenen.

Eine thermodynamische Stabilisierung erfährt das NHC durch die Konjugation der an den Stickstoffatomen lokalisierten freien Elektronenpaare in das p_z -Orbital des Kohlenstoffatoms, während induktive Effekte für eine weitere energetische Stabilisierung des besetzten σ -Orbitals (HOMO) sorgen (Abb. 1.13). Dieses HOMO kann formal als ein sp^2 -Hybridorbital des Carbenkohlenstoffes beschrieben werden, dessen energetische Lage ist maßgeblich für die σ -Donorstärke des NHC-Liganden verantwortlich.

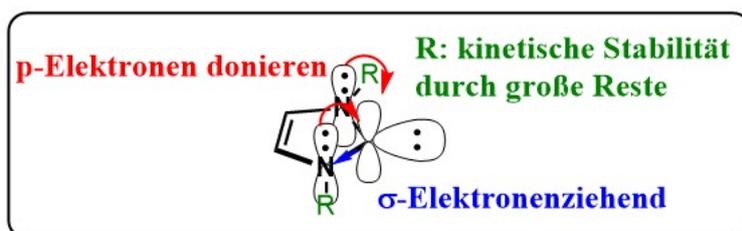


Abbildung 1.13: Wichtige elektronische und sterische Faktoren für *N*-heterozyklische Carbene.

In Abbildung 1.14 sind die wichtigen Grenzorbitale des einfachen Modellcarbena 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (^HNHC) im Vergleich zu anderen wichtigen Liganden in der Übergangsmetallchemie (CO und Phosphan) gezeigt. Aus diesem Schema werden die grundsätzlichen elektronischen Bindungseigenschaften dieser drei repräsentativen Liganden deutlich. Während Carbonyle niedrige π^* -Akzeptor-Orbitale aufweisen, steigt deren Energie für Phosphane und insbesondere für NHCs auf ein sehr hohes Niveau an. Gleiches gilt auch für das besetzte σ -Donor-Orbital, dessen Energie in der Reihenfolge $\text{CO} < \text{PH}_3 < ^H\text{NHC}$ ansteigt. Auch wenn die Hauptquantenzahl n ($n = 2$ für Kohlenstoff und $n = 3$ für Phosphor) der

beteiligten Atomorbitale berücksichtigt werden muss, so ist die relative Lage dieses Orbitals dennoch ein guter Indikator für die σ -Donorstärke der Liganden. Ebenfalls ist ein Anstieg des π -Donor-Orbitals ($\text{CO} < \text{PH}_3 \ll \text{}^{\text{H}}\text{NHC}$) zu beobachten, welches eine eventuelle π -Hinbindung bilden kann. Durch Substitutionen, wie in Abbildung 1.12 gezeigt, lassen sich *N*-heterozyklische Carbene leicht in ihren σ -Donor- bzw. in ihren π -Akzeptor/Donor-Eigenschaften verändern. Empirisch lassen sich diese elektronischen Veränderungen mithilfe Tolmans elektronischen Parameters (TEP) quantifizieren.^[32] Dieser Ansatz wurde ursprünglich für Phosphane entwickelt und basiert auf der Fähigkeit eines Liganden, durch seine σ -Donation (aber auch durch seine π -Akzeptor/Donor-Eigenschaft) die IR-Schwingungsfrequenz der *trans*-ständigen Carbonylliganden in einem $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{L})]$ -Modellkomplex zu beeinflussen.

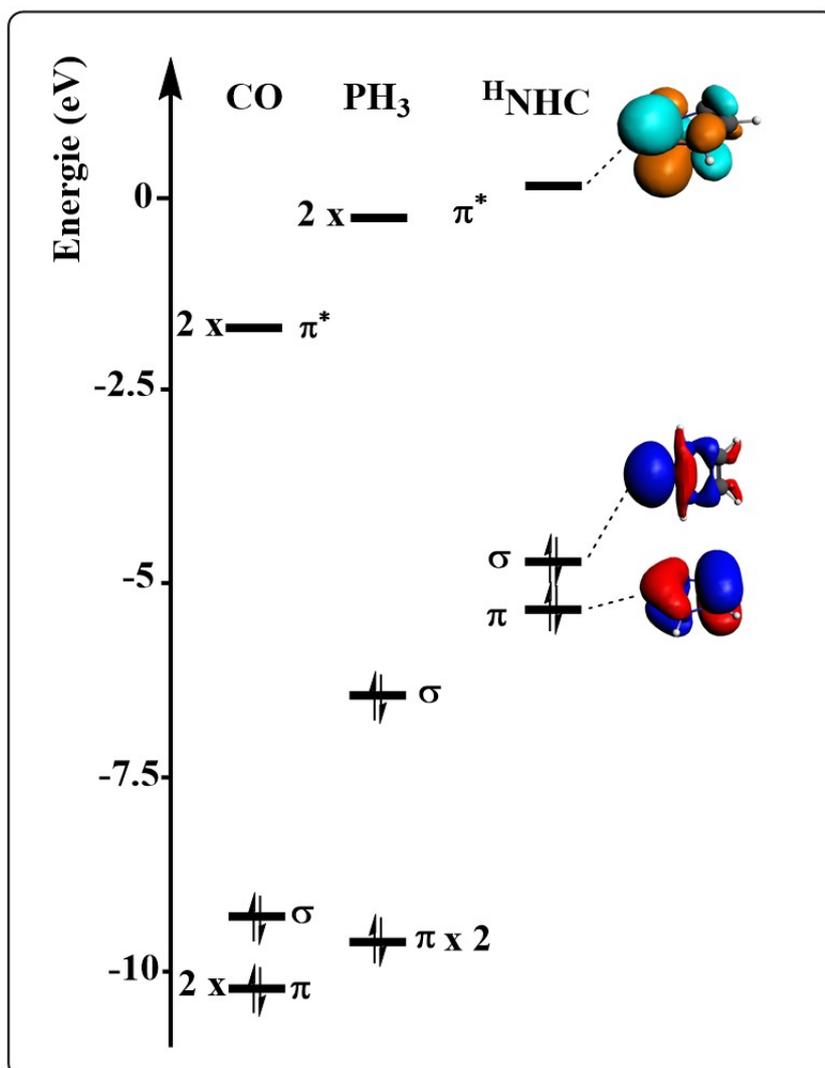


Abbildung 1.14: Energetische Lage der Grenzorbitale von CO ($C_{\infty v}$), PH_3 (C_{3v}) und 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (${}^{\text{H}}\text{NHC}$; C_{2v}) (Rechnungen mit ADF/BLYP/TZ2P durchgeführt, Isokonturwert: 0.03 e/bohr³).

Je stärker die σ -Donation zum Metall ist, desto elektronenreicher wird das Nickelzentrum und desto stärker wird die π -Rückbindung zu dem Carbonylliganden, welches sich wiederum in der Verringerung der observablen IR-Schwingungsfrequenz widerspiegelt. TEP-Werte werden direkt in cm^{-1} angegeben und umspannen für NHCs einen Bereich^{vii} von ca. 2029 bis 2069 cm^{-1} .^[33] Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von NHCs soll im Kontext dieser Arbeit die Diskussion (vgl. auch Kapitel VI) auf Strukturen beschränkt werden, die vom „klassischen“ Arduengo-Carben **11** (IAd; Abb. 1.12) abgeleitet werden können. Der sterische Anspruch eines NHCs kann mit dem verdeckten Kugelvolumen $\%V_{\text{Bur}}$ (engl. *Buried Volume*) beschrieben werden. In dieser von Nolan, Cavallo und Mitarbeitern entwickelten Methode wird der Prozentsatz einer Kugeloberfläche (mit einem festen Radius von 3 Å) angegeben, der von dem NHC-Liganden verdeckt wird. Für archetypische NHCs wie IMes (1,3-Dimesityl-imidazolin-2-yliden) oder IPr (1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)-imidazolin-2-yliden) finden sich Werte von 26% bzw. von 28%. Sie liegen damit zwischen dem Raumbedarf von Triphenylphosphan (22%) und Triisopropylphosphan (32%).^[34]

1.5. Motivation

Der Weg zum rational maßgeschneiderten Emitter, der genau definierte photophysikalische Eigenschaften aufweist, ist oft mühsam und langwierig. Der übergeordnete Leitgedanke und die Motivation für diese Arbeit besteht stets darin, ein tieferes Verständnis der grundlegenden photophysikalischen Prozesse zu erhalten: Was sind die Charakteristika der angeregten Zustände und wie wirken sich chemische Modifikationen, wie zum Beispiel die Wahl der Halogenatome auf die Emissionseigenschaften aus? Wie können durch *chemische* Modifikation *physikalische* Prozesse beeinflusst werden?

Ein Ziel dieser Arbeit liegt in der Synthese neuartiger Kupfer(I)-Komplexe, deren photophysikalische Eigenschaften beschrieben werden sollen. Die Klassifizierung der angeregten Zustände darf hierbei kein Selbstzweck darstellen, sondern es sollen Struktur-Eigenschaft-Beziehungen erstellt werden, d.h. es wird untersucht, wie sich photophysikalische Eigenschaften mit den elektronischen und strukturellen Parametern eines Moleküls verknüpfen lassen. Im ersten Teil dieser Arbeit sollen neutrale Kupfer(I)-Halogenid- und Pseudohalogenid-Verbindungen $[\text{CuX}]$ und $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ mit 1,10-Phenanthrolin (Phen) und dessen Derivaten als Liganden Gegenstand dieser photophysikalischen Untersuchungen sein. Diese Studie resultierte aus der Suche nach

^{vii} zum Vergleich: freies CO ($\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$)

geeigneten {PhenCu}-Synthonen für die Synthese tetraedrischer [(Phen)Cu(NHC)₂]-Komplexe, die bis dato unbekannt sind. Der Fokus der Untersuchungen liegt hier auf den Eigenschaften der Kupfer(I)-Halogenid- und –Pseudohalogenid-Verbindungen im Festkörper, aber auch das photophysikalische Verhalten in einer Glasmatrix wird beschrieben. So soll der Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen wie π - π -Interaktionen auf die Photophysik herausgearbeitet und untersucht werden.

Neben 1,10-Phenanthrolin stellen sterisch anspruchsvolle Phosphinine eine weitere Klasse von π -Akzeptorliganden da. Durch Umsetzung mit CuX eröffnen sie den synthetischen Zugang zu heterocubanartigen [L₄Cu₄X₄]-Systemen mit L = 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-(2,3-(dimethyl)-phosphinin und X = Cl und Br. Diese [Cu₄X₄]-Verbindungen wurden in einer weiteren photophysikalischen Studie genauer untersucht (Kapitel III).^[35] Bemerkenswert an dieser Studie ist, dass im Gegensatz zu Phosphinin-Komplexen von Metallen mit deutlich höheren Spin-Bahn-Kopplungs-Konstanten, wie der in der Literatur beschriebene *fac*-[Ir(C[^]P)₃]-Komplex^[36] (mit C[^]P = cyclometalliertes 2,4,6-Triphenylphosphinin), der nur eine schwache ligandenbasierte Fluoreszenz zeigt, die entsprechenden [Cu₄X₄]-Komplexe, Phosphoreszenz vom einem ³XMLCT-Zustand aufweisen. Dieser Unterschied zeigt das Potenzial, welches Kupfer(I)-Halogenide für die Realisierung effizienter Triplett-Emitter haben. Interessanterweise unterscheiden sich diese Komplexe in der Photophysik auch von den strukturell analogen Pyridin-Systemen ([Py₄Cu₄X₄]), die von Ford *et al.* zuerst beschrieben wurden und bei denen eine duale Emission von ³XMLCT- und ³CC-Zuständen beobachtet wurde.^[37]

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit geht es um eine weitere *chemische* Modifikation. Es sollten Kupfer(I)-Verbindungen untersucht werden, die starke σ -Donoren als Liganden besitzen. Liganden mit diesen Eigenschaften sind NHCs. So erhöht sich die Elektronendichte auf dem Kupfer(I)-Atom im Vergleich zu schwächeren σ -Donorliganden, wie ein Vergleich der Voronoi-Deformationsladung (engl. *Voronoi Deformation Charge*, kurz VDC) von [Cu(CO)]⁺ (+0.7), [Cu(PH₃)]⁺ (+0.5) und [Cu(^HNHC)]⁺ (+0.4) zeigt. Neben einem grundlegenden strukturellen Interesse an Kupfer(I)-NHC-Komplexen, sollte die Photophysik solcher Systeme genauer untersucht werden. Bereits bekannt ist, dass ein im Vergleich zum Phosphan höherliegendes π^* -Orbital des NHC-Liganden zur Realisierung von seltenen blauen/blaugrünen Emittlern geeignet ist.^[38] Neben dieser wichtigen Farbdiversifizierung kann der NHC-Ligand den MLCT-Anteil erhöhen. So zeigt sich für den S₀→FC-T₁-Übergang von einfachen trikoordinierten Cu(I)-Phosphan- und -NHC-Komplexen A-C (Abb. 1.15; berechnet mit

wB97XD/6-31g*) eine Zunahme des MLCT-Charakters bei gleichzeitig steigender σ -Donorstärke des Liganden.

In Kapitel IV werden Systeme beschrieben, in denen verschieden substituierte Picolyl-Chromophore mit NHCs verknüpft wurden, um so σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften in einem Hybridliganden zu vereinen. Durch die Umsetzung solcher Liganden mit CuCl resultieren neutrale dinukleare Komplexe, die im Festkörper auffallend hohe Quantenausbeuten (QY) von bis zu 70% aufweisen.

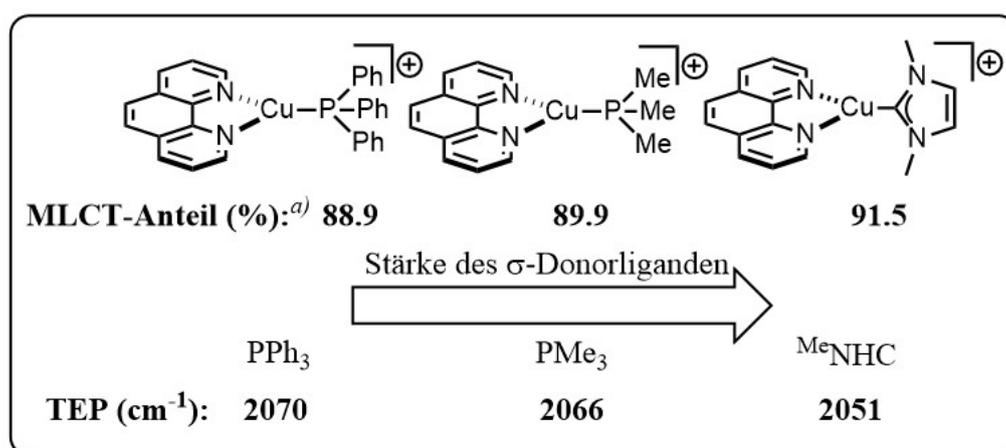


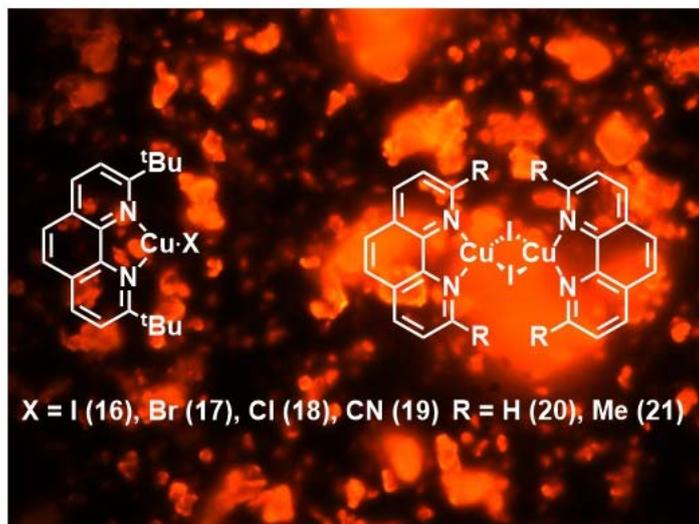
Abbildung 1.15: Vergleich der MLCT-Anteile an dem $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang trigonaler Kupfer(I)-Komplexe mit verschiedenen σ -Donorliganden (Berechnet mit wB97XD/6-31g*)
^{a)} MLCT-Anteile des S_0 - zu FC- T_1 -Übergangs mit >50% Cu-Orbitalbeteiligung. TEP-Werte aus Ref. [33].

Es zeigt sich, dass die Cu-Cu-Wechselwirkung die Spin-Bahn-Kopplung drastisch erhöht und so die Geschwindigkeitskonstanten des *Intersystem Crossing* (ISC) vergrößert. Dadurch kann die Quantenausbeute im Vergleich zu Komplexen ohne diese Wechselwirkungen nahezu verdoppelt werden. Die gezielte Nutzung cuprophiler Wechselwirkungen könnte somit eine neue Strategie für die Entwicklung effizienter Emittier für optoelektronische Bauelemente darstellen und rechtfertigt somit das Interesse an diesen Systemen.

Dinukleare Systeme mit variablen Kupfer-Kupfer-Abständen und verbrückenden NHC-Liganden sind Gegenstand sowohl synthetischer, photophysikalischer als auch bindungstheoretischer Betrachtungen in Kapitel V. Diese dikationischen Komplexe zeigen eine interessante mechanochrome Lumineszenz und sie wurden genutzt, um dieses Phänomen und die Photophysik dinuklearer Systeme besser zu verstehen. Insbesondere wird der Frage nachgegangen, welche Rolle dispersive Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen in der Photophysik dieser Systeme spielen.

Aus diesem Themenkomplex resultiert ein weiteres Ziel dieser Arbeit: die Strukturen und Reaktivitäten von Kupfer(I) und anderen d^{10} -Metallen der Gruppen 9-12 in homoleptischen NHC-Komplexen auf Basis einer quantitativen Kohn-Sham-Orbitalbetrachtung und thermodynamischen Berechnungen zu verstehen (Kapitel VI). In dieser *in silico*-Studie wird der grundlegenden Fragestellung nachgegangen, welche Faktoren die Koordinationschemie von d^{10} -Metall-NHC-Komplexen bestimmen.

2. Kapitel: Kupfer(I)-(Pseudo-)Halogen-Komplexe mit Phenanthrolinen. Einfache Strukturen mit komplizierter Photophysik



2.1. Einleitung

Mit dem Ziel geeignete {PhenCu}-Synthone für weitere Synthesen zu erhalten, wurden verschieden substituierte Phenanthroline mit Kupfer(I)-Halogeniden umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass diese Präkursorkomplexe im Festkörper rot lumineszieren.

Von Kupfer(I)-Halogeniden [CuX] (X = Cl, Br und I) abgeleitete Komplexverbindungen zeigen im Festkörper eine Bandbreite von möglichen Strukturmotiven (Abb. 2.1). So kann die CuX-Einheit als Tetramer ([Cu₄X₄]-Cluster), wie es z.B. in heterocubanartigen Strukturen (vgl. Kapitel III) anzufinden ist, als auch in dimeren [Cu₂X₂] und polymeren [CuX]_n-Strukturen vorliegen.^[39] Auch das einfach komplexierte CuX ist bekannt.^[40] Viele mono- und multinukleare Kupfer(I)-Halogenidkomplexe wurden von der Gruppe um Ford intensiv strukturell und photophysikalisch untersucht.^[37d,37f,39a,41] Das Interesse an diesen Systemen erfährt aktuell wieder eine größere Aufmerksamkeit, seitdem bekannt ist, dass sehr effiziente grüne OLED-Bauelemente von Osawa und Mitarbeiter auf einfachen, verzerrt-trigonalen Kupfer(I)-Halogen-Verbindungen basieren. Als chelatisierender Ligand wurde hier das Phosphan 1,2-Bis(di-*o*-tolylphosphino)-benzol (dtpb; Abb. 2.2) verwendet. OLEDs mit diesen Emittern zeichnen sich mitunter durch eine sehr hohe externe Quanteneffizienz von bis zu $\Phi_{\text{ext}} = 21.3\%$ aus.^[40]

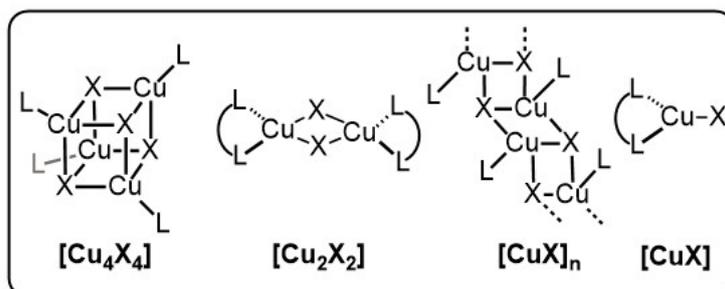


Abbildung 2.1: Einige von CuX abgeleitete Strukturmotive.

Trotz der vergleichbar einfachen Strukturen dieser Systeme ist jedoch relativ wenig über den Einfluss von inter- und intramolekularen π -Wechselwirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften des Festkörpers und die mögliche Auswirkungen auf ein Mehrzustandssystem bekannt. Die Photophysik in mono- und multinuklearen Systemen hängt neben intermolekularen Wechselwirkungen stark von der Art der CuX-Einheit ab. Liegen z.B. wie in vielen $[\text{Cu}_4\text{X}_4]$ - oder $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ -Clustern, Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen, also *cuprophile* Wechselwirkungen vor, so findet man beispielsweise in $[(\text{dpmp})_4\text{Cu}_4\text{X}_4]$ (mit dpmp = 2-(Diphenylmethyl)pyridin), neben einem Halogen-zu-Ligand-Ladungs-Transfer (XLCT-Übergang), eine Emission von einem niederenergetischen Cluster-zentrierten-Übergang (CC-Emission, vgl. Kapitel III).^[37d]

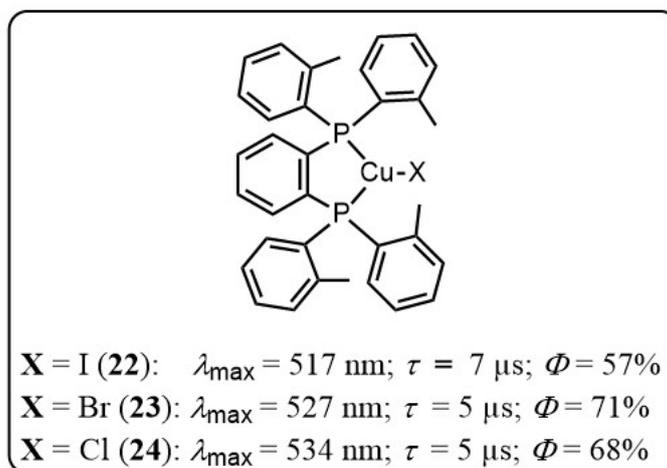


Abbildung 2.2: Lumineszenzeigenschaften der Kupfer(I)-Phosphankomplexe $[\text{CuX}(\text{dtpb})]$ **22-24** (mit dtpb = 1,2-Bis(di-*o*-tolylphosphino)benzol).^[40]

Weitere wichtige Faktoren, die die Photophysik der mono- und dinuklearen CuX-Komplexen beeinflussen sind, neben der Komplexgeometrie, die Orbitale des Liganden (π^* -Akzeptor-Orbitale) und die elektronischen Eigenschaften des Halogenatoms. All diese Faktoren zusammen bestimmen die wichtigen photophysikalischen Kenngrößen der Systeme, wie das Absorptions- bzw. Emissionsmaximum, die Quantenausbeute und die Emissions-

lebenszeiten. Diese Größen sind, zusammen mit einem detaillierten Wissen über den oder die angeregten Zustände des Moleküls, für ein mögliches weitergehendes Emitterdesign von größter Bedeutung.

Eine Beziehung zwischen Struktur und photophysikalischen Eigenschaften von Kupfer(I)-Komplexen herzustellen, im Sinne einer rationalen Designstrategie, ist schwierig und es ist bis dato nur ein Beispiel aus den Gruppen von Thompson und Yersin bekannt, in dem eine direkte Beziehung zwischen Strukturparametern^{viii} in Kupfer(I)-Carben-Komplexen und dem Auftreten von TADF gezeigt werden konnte.^[42]

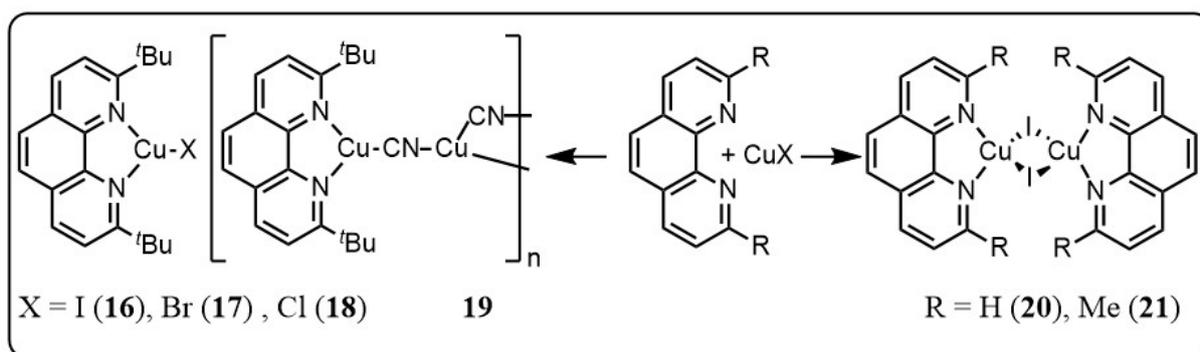


Abbildung 2.3: Synthese der Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe **16-21**.

Werden die einfachen Strukturen der hocheffizienten trigonalen CuX-Komplexe **22-24** von Osawa und Mitarbeitern (Abb. 2.2) betrachtet, so erscheint es wünschenswert, für solche Systeme den Einfluss von Ligand und Komplexgeometrie auf ein eventuelles Auftreten von TADF genauer zu untersuchen. Dazu wurden einfache, teilweise literaturbekannte Komplexe,^[43] aber auch neue Kupfer(I)-(Pseudo-)Halogen-Komplexe synthetisiert. Diese bilden mit 1,10-Phenanthrolin und dessen Derivaten einerseits mononukleare Komplexe; so werden mit 2,9-Di-(*tert*-butyl)-1,10-phenanthrolin (dtbphen) die verzerrt trigonalen [CuX]-Verbindungen **16-19** erhalten. Andererseits werden mit 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (dmphen) und unsubstituierten 1,10-Phenanthrolin (phen) die dimeren [Cu₂L₂]-Systeme **20** und **21** gebildet (Abb. 2.3).

2.2. Synthese und Charakterisierung

Die Komplexe **16-21** wurden durch Zugabe der entsprechenden Kupfer(I)-Halogenide bzw. -Pseudohalogenide zu Lösungen von 1,10-Phenanthrolin und seinen Derivaten in THF (**17**), DCM (**18**) oder Acetonitril (**16**, **19**, **20** und **21**) synthetisiert. Die Verbindungen **16-18**, **20**

^{viii} D.h. der Diederwinkel zwischen den Liganden.

und **21** fallen bereits bei Raumtemperatur aus der Lösung aus, während **19** sich nach Erhitzen der Suspension zum Rückfluss über 3 h, bildet. Die Produkte wurden mit Hilfe von Elementaranalyse, Röntgendiffraktometrie, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie für **16**, **17** und **19**, und MALDI-Spektrometrie für **18** charakterisiert. Die aus der Röntgendiffraktometrie erhaltenen Strukturen zeigen, dass eine Erhöhung des sterischen Anspruches in 2,9-Position des Phenanthrolins durch die Einführung einer *tert*-Butylgruppe, im Gegensatz zu den dimeren Strukturen von **20** und **21**, zu mononuklearen Kupfer(I)-Halogenid-Komplexen führt. Aus dem ambivalenten Bindungsmodus des Cyanidanions resultiert für **19** ein polymeres Lewis-Säure-Base-Addukt von $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen})]$ und CuCN-Einheiten (Abb. 2.6).

Interessanterweise sind Lösungen von **17** und **18** in THF und DCM koordinativ stabil, während $[\text{CuI}(\text{dtbphen})]$ (**16**) in deuteriertem Chloroform den Zerfall in freien Liganden und mit hoher Wahrscheinlichkeit in CuI zeigt (Abb. 2.4). Die dinuklearen Cu-Komplexe $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{phen})_2]$ (**20**) und $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{dmphen})_2]$ (**21**) sind nahezu unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wegen seiner polymeren Struktur ist $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen}) \cdot \text{Cu}(\text{CN})]_\infty$ (**19**) nur mäßig löslich in heißem DMSO (bei ca. 80 °C). Die Lösungen von $[\text{CuCl}(\text{dtbphen})]$ (**18**) und $[\text{CuBr}(\text{dtbphen})]$ (**17**) zeigen Oxidationsinstabilität, wenn sie einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt werden, wohingegen im festen Zustand alle Verbindungen nur wenig (**17**, **18**, **19** und **20**) bis keine merkbare Oxidation (**16** und **21**) an Sauerstoffatmosphäre zeigen.

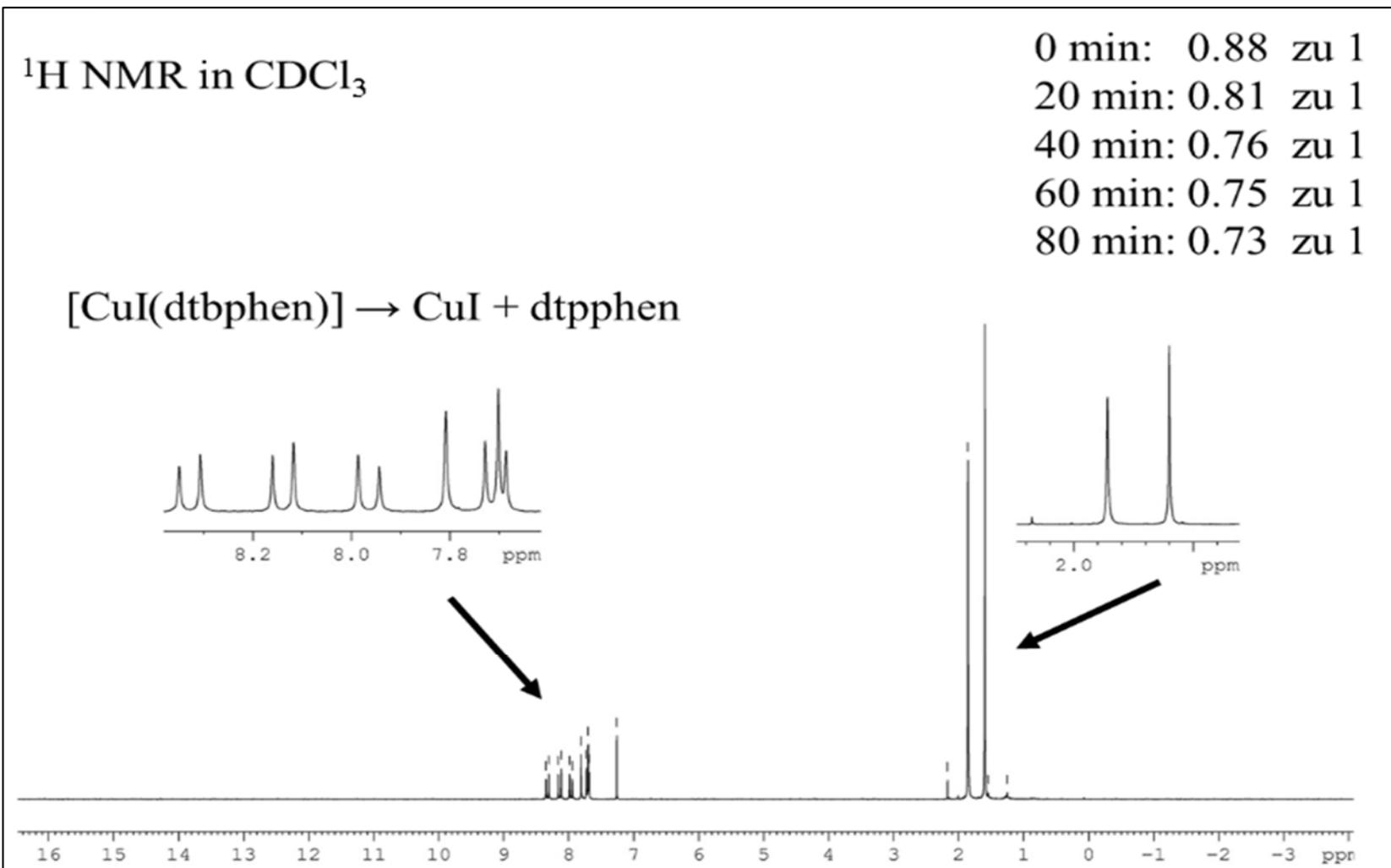


Abbildung 2.4: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von $[\text{CuI}(\text{dtbphen})]$ (**16**) in deuteriertem Chloroform. Die Signale bei 8.34, 7.96, 7.81 und 1.86 ppm sind dem Komplex zuzuordnen, während die Signale bei 8.14, 7.74-7.67 und 1.60 ppm dem freien Liganden (dtbphen) zugeordnet werden können. Die zeitaufgelöste Messung zeigt die Dekomplexierung von **16** in Lösung an, quantifiziert am kleiner werdenden Verhältnis der *tert*-Butyl-Protonen des Komplexes zu denen des freien Liganden.

2.3. Strukturen im Festkörper

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **16** und **17**, konnten durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Acetonitril-Lösung gewonnen werden, während **19** aus heißem Dimethylsulfoxid kristallisiert werden konnte. Trotz der schlechten Löslichkeit von $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{phen})_2]$ (**20**) und $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{dmphen})_2]$ (**21**), konnten von diesen Verbindungen ein mikrokristalliner Feststoff gewonnen werden, indem eine Suspension dieser Komplexe mehrere Tage in Acetonitril unter Rückfluss erhitzt wurde. Die Beugungsdaten am Einkristall konnten für $[\text{CuI}(\text{dtbphen})]$ (**16**), $[\text{CuBr}(\text{dtbphen})]$ (**17**) und $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen}) \cdot \text{Cu}(\text{CN})]_\infty$ (**19**) erstmalig gewonnen werden, während sich für die Daten von $[\text{CuCl}(\text{dtbphen})]$ (**18**) und $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{dmphen})_2]$ (**21**) eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten^[43a,c] ergab.

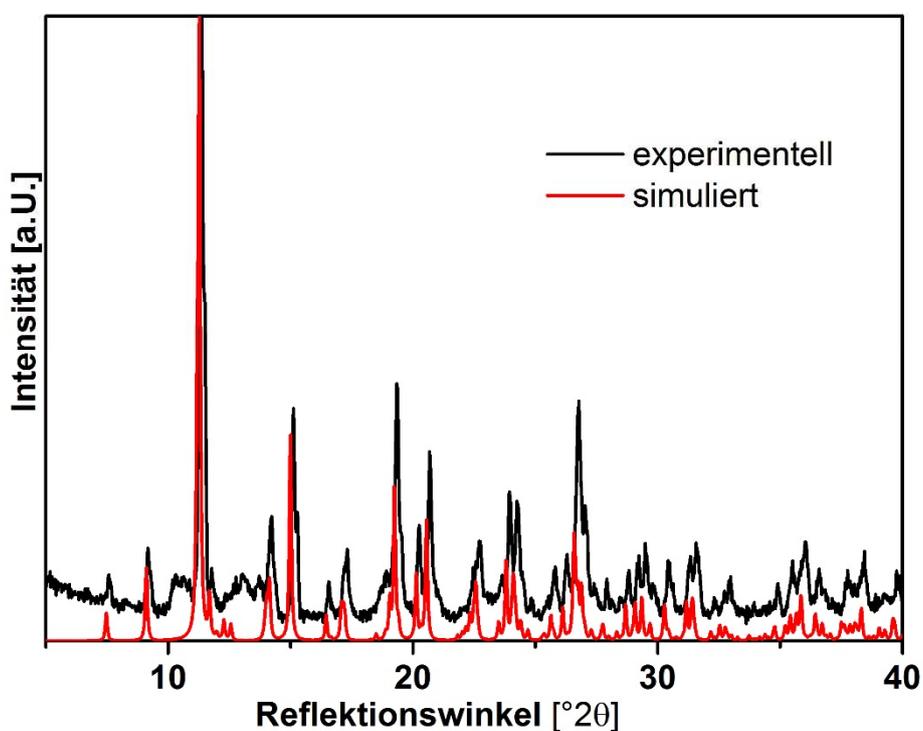


Abbildung 2.5: Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) Pulverdiffraktogramm von **20** · MeCN zeigen gute Übereinstimmung.

Tabelle 2.1: Ausgewählte kristallografische Daten für die Komplexe **16**, **17** und **19**.

	16	17	19
Formel	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ CuI	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ CuBr	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ CuCN · CuCN
FW [g/mol]	482.82	435.86	471.53
Raumgr.	orthorhomb. <i>Pca</i> 2 ₁	orthorhomb. <i>Pbca</i>	monocl. <i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	20.4147(4)	9.6421(3)	8.5167(3)
<i>b</i> [Å]	9.7229(2)	19.6933(5)	12.2692(3)
<i>c</i> [Å]	19.5841(3)	19.7231(5)	20.6552(5)
β [°]			94.754(3)
<i>V</i> [Å ³]	3887.25(13)	3745.12(18)	2150.90(11)
$\rho_{ber.}$ [g/cm ³]	1.650	1.546	1.456
<i>Z</i>	8	8	4
<i>T</i> [K]	223	100	100
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>GOF</i>	1.090	1.031	1.045
<i>R</i> _{int}	0.0500	0.0703	0.0502
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0554	0.0309	0.0305
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1319	0.0652	0.0684
Flack-Parameter	0.51(4)		
CCDC Nr.	1006445	1006215	1006216

In Übereinstimmung mit der Literatur^[43b] und mit den Werten der gefundenen Elementaranalyse liegt [Cu₂(μ -I)₂(phen)₂] als ein Acetonitrilsolvat der Form **20** · MeCN vor. Ein Pulverdiffraktogramm von **20** · MeCN zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm der bereits publizierten Strukturdaten (Abb. 2.5). Die Elementaranalysen aller Verbindungen zeigen exzellente Übereinstimmung mit den Summenformeln, die aus den Röntgenbeugungsexperimenten gewonnen wurden. Eine Ausnahme bildet [CuCl(dtbphen)] (**18**), von welchem kein zufriedenstellendes Ergebnis für die Elementaranalyse erhalten werden konnte. Möglicherweise findet eine partielle Oxidation des Feststoffes statt. Für diese Verbindung zeigt jedoch das MALDI-Massenspektrogramm ein Signal bei 390.084 m/z, das dem Komplex zugeordnet werden kann. Ausgewählte kristallografische Daten von den Röntgenbeugungsexperimenten der Komplexe **16**, **17** und **19** sind in Tabelle 2.1 gezeigt. Die Verbindungen [CuI(dtbphen)] (**16**) und [CuBr(dtbphen)] (**17**) kristallisieren in den orthorhombischen Raumgruppen *Pca*2₁ und *Pbca*. In diesen Komplexen findet sich das Kupferatom in einer verzerrt trigonalen Koordinationsumgebung (Abb. 2.6) mit Kupfer-Halogen-Abständen von 2.4432(13) Å für [CuI(dtbphen)] (**16**) und 2.2975(3) Å für [CuBr(dtbphen)] (**17**). Diese Abstände sind aufgrund der größeren Ionenradien der Halogenide deutlich länger als in [CuCl(dtbphen)] (**18**) (2.147(4) Å).^[43a]

Der größere sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen in den Positionen 2 und 9 des Phenanthrolins führt bei den Verbindungen **16-18** zu einer Verschiebung der CuX-Einheit aus der Ebene des Phenanthrolins. Dies bedingt auch unterschiedliche Cu-N-Abstände in den Komplexen (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Ausgewählte Strukturdaten für die Komplexe **16-21**.

Komplex	d(Cu–X) [Å]	d(Cu–N _{phen}) [Å]	d(Cu–Cu) [Å]	d(phen–phen) [Å]
16	2.4432(13)	2.064(8), 2.086(8)	-	3.457 ^{a)} /3.423 ^{b)}
17	2.2975(3)	2.0649(16), 2.0857(14)	-	3.497
18 ^[43a]	2.147(4) ^{c)}	2.077(10), 2.093(10) ^{c)}	-	3.629 ^{c)}
19	1.8558(19)	2.0297(14), 2.0542(14)	-	-
20 · MeCN ^[43b]	2.589(1), 2.632(1) ^{c)}	2.078(6)-2.103(6) ^{c)}	2.609(2) ^{c)}	3.455 ^{c)}
21 ^[43c]	2.563(1), 2.673(1)	2.088(6)-2.093(6)	3.024(2)	3.414

^{a)} gemessen bei 223 K; ^{b)} gemessen bei 100 K; ^{c)} gemessen bei 295 K.

Im Gegensatz dazu befindet sich das Kupferatom in den Komplexen $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{MeCN}$ (**20**)^[43b] und $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{dmphen})_2]$ (**21**)^[43c] in einer Ebene mit dem organischen Liganden und in einer leicht verzerrten tetraedrischen Koordinationsumgebung. Hier sind im Vergleich zu $[\text{CuI}(\text{dtbphen})]$ (**16**) deutlich längere Kupfer-Iodid-Abstände (2.563(1)-2.673(1) Å) zu beobachten. Eine ähnliche Abweichung von der idealen tetraedrischen Koordinationsumgebung des Kupfers wird in artverwandten Komplexen, wie z.B. in $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{dtbphen})]$ (Cu–N: 1.990(2), 2.102(2) Å) und in $[\text{Cu}(\text{dtbphen})_2](\text{BPh}_4)$ (Cu–N: 2.096(3)-2.130(1) Å), beobachtet.^[44] In der Verbindung $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{MeCN}$ (**20** · MeCN) sind die Cu-Cu-Abstände im Gegensatz zu dem dinuklearen Kupferkomplex $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{dmphen})_2]$ (**21**) deutlich kürzer (2.609(2) Å vs. 3.024(2) Å). Dies könnte ein Hinweis auf eine stärkere cuprophile Wechselwirkung sein, da in **20** · MeCN der Abstand unter dem doppelten van-der-Waals-Radius von Kupfer (2.8 Å) liegt.^[39a] Die Kupfer-Halogenide **16-18** und **20-21** weisen intermolekulare π -Wechselwirkungen des organischen Liganden auf. Die Abstände zwischen den Phenanthrolinebenen liegen zwischen 3.414 und 3.629 Å. Diese kurzen Abstände führen bei **16-18** zum Vorliegen von molekularen Dimeren, während es aufgrund der Iodid-Brücken in **20** und **21** zu kettenartigen Strukturen kommt (Abb. 2.6 und 2.7).

Der Komplex $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen}) \cdot \text{Cu}(\text{CN})]_{\infty}$ (**19**) kristallisiert als Lewis-Säure-Base-Addukt einer $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen})]$ - und einer $\text{Cu}(\text{CN})$ -Einheit, welches zu einer polymeren Struktur führt (Abb. 2.6). Dieses Strukturmotiv wird auch bei weiteren, literaturbekannten Phenanthrolin-Komplexen mit CuCN , wie z.B. bei $[\text{CuCN}(\text{phen}) \cdot \text{CuCN}]_{\infty}$, gefunden.^[45] Die polymere Kette von $\text{Cu}(\text{CN})$ -Einheiten weist, wie zu erwarten, eine Fehlordnung von 50:50 des Cyanid-Stickstoff- und Kohlenstoffatoms auf. In den „Kopfgruppen“, bestehend aus $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen})]$ -Einheiten, werden jedoch ausschließlich Kupfer-Kohlenstoffbindungen mit einem Abstand von 1.8558(19) Å beobachtet. Ähnlich zu den Komplexen **16-18** ist die $\text{Cu}(\text{CN})$ -Einheit aus der Phenanthrolinebene verschoben. In $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen}) \cdot \text{Cu}(\text{CN})]_{\infty}$ (**19**) finden sich im Gegensatz zu den Kupfer-Halogenid-Phenanthrolin-Komplexen und den literaturbekannten polymeren $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{phen})]$ -Strukturen^[43d,45] keine π - π -Wechselwirkungen der Liganden.

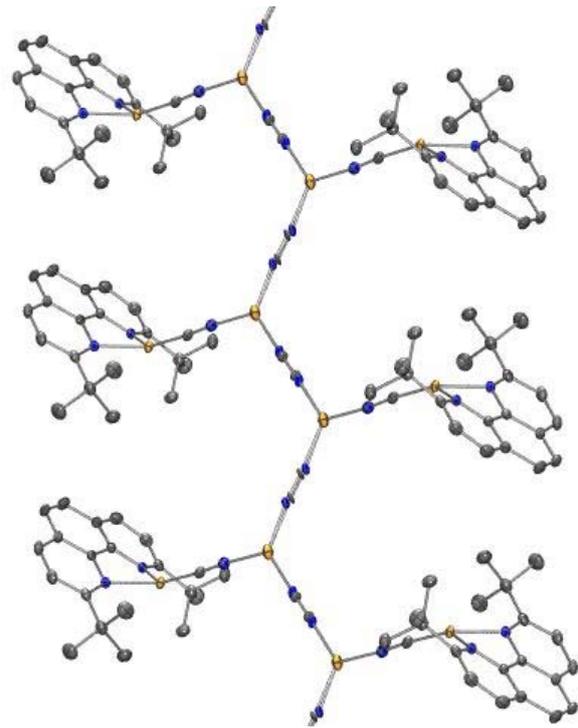
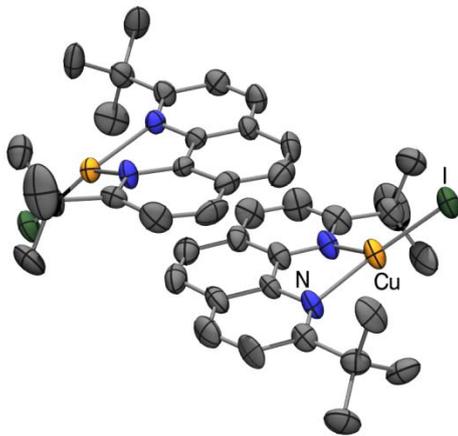


Abbildung 2.6: Strukturen im Festkörper von **16** (oben) und **19** (rechts) aus den Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeigt, H-Atome sind zur Übersichtlichkeit ausgeblendet.

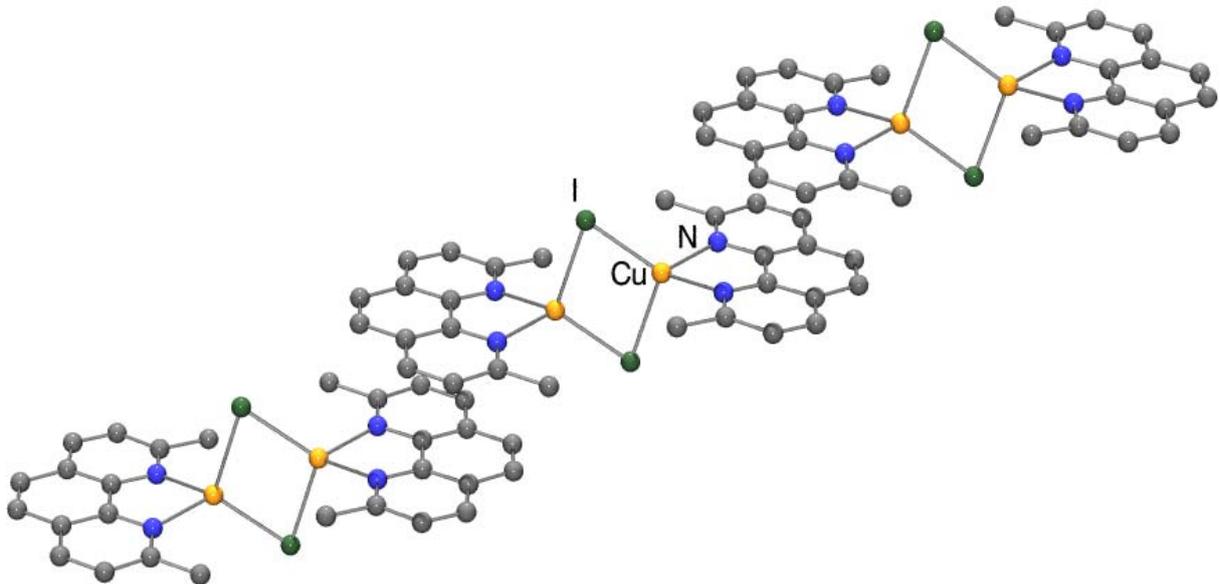


Abbildung 2.7: Struktur von Verbindung **21**^[43c] im Festkörper aus dem Röntgenbeugungsexperiment. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeigt, H-Atome sind zur Übersichtlichkeit ausgeblendet.

2.4. Photophysikalische Studie

Die Anregungs- und Absorptionsspektren (Abb. 2.8 und Abb. 2.9) der Komplexe im Festkörper sind nahezu identisch, welches auf eine einzige emittierende Spezies in den Proben hinweist und es somit kein Anzeichen auf photophysikalisch relevante Verunreinigungen in den Proben gibt. Die Verbindungen **16-21** besitzen eine breite und unstrukturierte hochenergetische Bande bei 310-420 nm. Diese Absorptionsbande könnte von einer MLCT- oder XMLCT-Anregung stammen, wie sie auch in $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ und seinen Derivaten vorkommt, auch wenn ein gewisser LC-(π - π^*)-Anteil durchaus denkbar ist (s.u.).^[15c,17a,46] Zusätzlich zu dieser hochenergetischen Absorptionsbande sind niederenergetische Banden zwischen 420-640 nm erkennbar, die auch in den beiden dimeren Verbindungen **20** und **21** auftreten. Eine Ausnahme bildet die Verbindung $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen}) \cdot \text{Cu}(\text{CN})]_\infty$ (**19**). Hier findet sich nur eine hochenergetische Absorptionsbande bei ca. 360 nm. Relativ zur hochenergetischen Absorptionsbande sinkt die Intensität der niederenergetischen Bande in der Reihenfolge **16** > **17** > **18** > **19**. Eine mögliche Erklärung geht von einem XMLCT-Charakter dieser Bande aus und korreliert die Absorptionsintensität mit der Polarisierbarkeit des Halogenids oder Pseudohalogenids ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CN}^-$). Alternativ könnte die Stärke und das Vorliegen von π -Wechselwirkungen zwischen den organischen Liganden, welche in $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen}) \cdot \text{Cu}(\text{CN})]_\infty$ (**19**) vollständig fehlen, eine Rolle spielen (vgl. Tabelle 2.2). Ein Einfluss dieser Interaktionen auf die Photophysik wurde für *intermolekulare* π -Wechselwirkungen in $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ und für *intramolekulare* π -Wechselwirkungen in $[\text{Cu}(\text{bpy}(\text{Mes})_2)(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ (mit $\text{bpy}(\text{Mes})_2 = 6,6'$ -Dimesityl-2,2'-bipyridin und $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin) von Coppens und Gordon *et al.* bereits nachgewiesen.^[46d,47]

Werden die Komplexe **16-18** mit Strahlung einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 396$ nm angeregt, so ist eine intensive rote Lumineszenz, die bis in den NIR-Bereich reicht, zu beobachten (Abb. 2.8 und Abb. 2.9). Die Emissionsmaxima λ_{max} sind bathochrom von 624 nm (**16**), via 658 nm (**17**) zu 677 nm (**18**) verschoben und folgen somit der Reihenfolge $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Im Gegensatz dazu wird für die Iodide in den verbrückten Dimeren $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{MeCN}$ (**20** · MeCN) und $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{dmphen})_2]$ (**21**) eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima (Abb. 2.8) beobachtet. Im Unterschied zu diesen roten Emittlern zeigt die Pseudohalogen-Verbindung $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dtbphen}) \cdot \text{Cu}(\text{CN})]_\infty$ (**19**) eine unstrukturierte Emissionsbande zwischen 490 und 790 nm und ist damit hypsochrom in den gelben Bereich des sichtbaren Lichts verschoben.

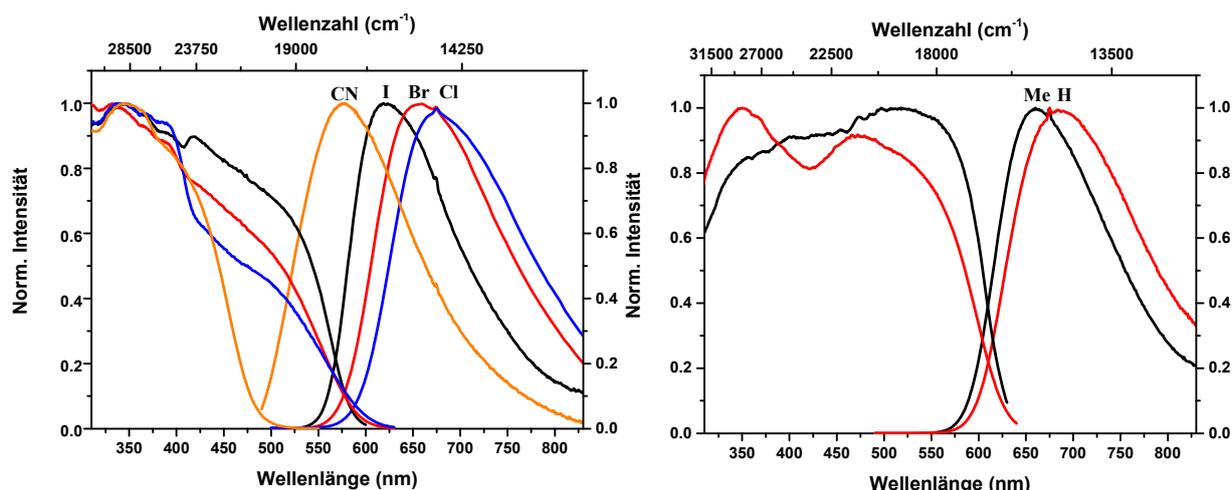


Abbildung 2.8: Normierte Anregungs- (am Emissionsmaximum aufgenommen) und Emissionsspektren im Festkörper ($\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ nm}$). Graph links: [CuI(dtbphen)] (**16**, schwarz), [CuBr(dtbphen)] (**17**, rot), [CuCl(dtbphen)] (**18**, blau) und [Cu(CN)(dtbphen) · Cu(CN)]_∞ (**19**, orange). Graph rechts: [Cu₂(μ₂-I)₂(phen)₂] · MeCN (**20**, rot), [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**, schwarz).

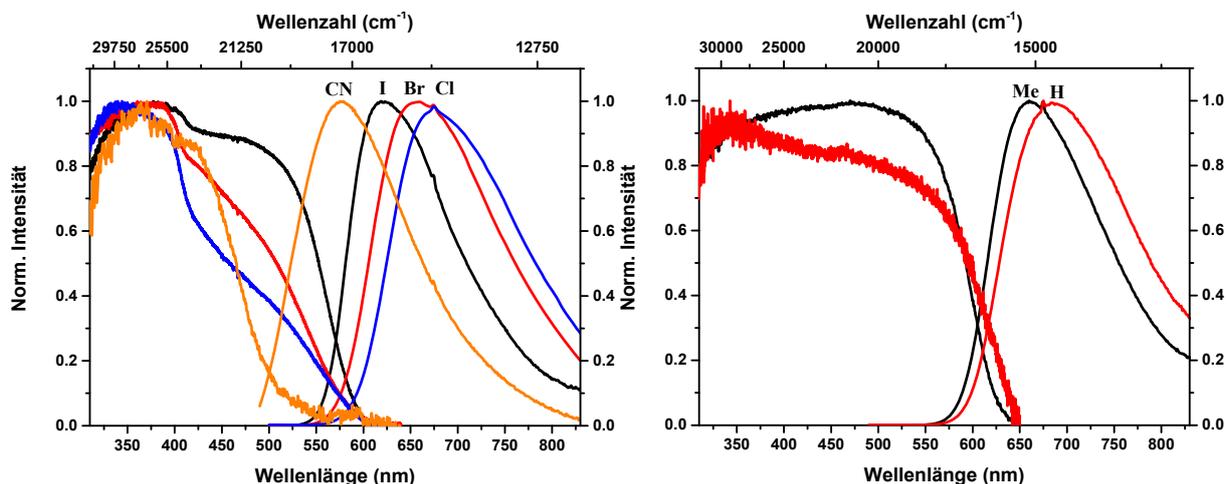


Abbildung 2.9: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren im Festkörper ($\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ nm}$). Graph links: [CuI(dtbphen)] (**16**, schwarz), [CuBr(dtbphen)] (**17**, rot), [CuCl(dtbphen)] (**18**, blau) und [Cu(CN)(dtbphen) · Cu(CN)]_∞ (**19**, orange). Graph rechts: [Cu₂(μ₂-I)₂(phen)₂] · MeCN (**20**, rot), [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**, schwarz).

Eine ähnliche Rotverschiebung der Emission bei Kupfer(I)-Halogenid-Komplexen in der Reihenfolge $I^- > Br^- > Cl^-$ beobachteten auch Osawa und Mitarbeiter für die homologe Serie $[CuX(dtpb)]$ ($dtpb = 1,2\text{-Bis}(\text{di-}o\text{-tolylphosphino})\text{benzol}$) mit $X = Cl$ (**22**), Br (**23**) und I (**24**) (vgl. Abb. 2.2).^[40b] Hier nahmen die Autoren an, dass das Emissionsmaximum von der Ligandenfeldstärke ($I^- < Br^- < Cl^-$) beeinflusst wird. Je stärker diese ist, desto stärker werden die gefüllten d-Orbitale des Kupfers destabilisiert und verkleinern so die HOMO-LUMO-Lücke.^[40b] Dieser Trend legt nahe, dass der emittierende Zustand wenigstens teilweise XLCT-Charakter hat, also eine Halogenbeteiligung vorliegt. Der XLCT-Anteil an der Emission und die Destabilisierung sollte in den Iodid-Dimeren **20** und **21** noch stärker ausgeprägt sein, da hier zwei Iodatome die Kupferzentren verbrücken. Damit könnte die bathochrome Verschiebung dieser Verbindungen, im Vergleich zu dem unverbrückten Iodid-Komplex $[CuI(dtbphen)]$ (**16**) erklärt werden.

Die hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums der Pseudohalogen-Verbindung $[Cu(CN)(dtbphen) \cdot Cu(CN)]_\infty$ (**19**) muss entweder auf eine Stabilisierung des Grundzustandes oder durch eine Destabilisierung des angeregten emittierenden Zustandes zu erklären sein. DFT-Berechnungen zeigen, dass ein größerer HOMO-LUMO-Abstand im Vergleich zu den Komplexen **16-18** die Blauverschiebung von **19** erklären kann (s. u.). Zusätzlich könnten sterische Gründe eine wesentliche Rolle spielen, denn die Größe der Anionen ($I^- > Br^- > Cl^-$) kann einer strukturellen Relaxation im angeregten Zustand entgegenstehen und somit eine alternative Erklärung für die beobachtete Emissionsrotverschiebung in der gleichen Reihenfolge darstellen. Die Quantenausbeute bei Raumtemperatur ist für die Komplexe **17-19** und **20** kleiner als 5% (Tabelle 2.3). Eine Ausnahmen bildet die Verbindung $[CuI(dtbphen)]$ (**16**) und das Iodid-verbrückte Dimer $[Cu_2(\mu_2-I)_2(dmphen)_2]$ (**21**). Diese Komplexe zeigen eine etwas höhere Quantenausbeute von 15% bzw. 18%. Interessant ist der recht große Unterschied in den Quantenausbeuten von $[Cu_2(\mu_2-I)_2(dmphen)_2]$ (**21**) und $[Cu_2(\mu_2-I)_2(phen)_2]$ (**20**). Offensichtlich vermindern die Methyl-Substitutionen in der Position 2 und 9 des Phenanthrolins und die damit verbundene Erhöhung des sterischen Anspruches des Liganden die nichtstrahlende Desaktivierung des angeregten Zustandes. Ein Effekt, der für tetraedrische Kupfer(I)-Diimin-Komplexe in Lösung gut dokumentiert ist und der auf der fehlenden Verzerrung des Tetraeders (vgl. hierzu Kapitel 1.3) zu einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie beruht.^[12,17b,46d-f,47a,48] Die Emissionslebenszeiten bei Raumtemperatur liegen zwischen einigen Hundert Nanosekunden für **18** und **20**, bis zu wenigen Mikrosekunden für **16**, **17**, **19** und **21**. Diese Werte lassen auf eine intrinsische Lebenszeit τ_0 zwischen 25 μs

und 100 μs schließen.^{ix} Interessanterweise zeigen die Anregungs- und Emissionsspektren der Komplexe **16-18**, **20** und **21**, nicht jedoch für den Pseudohalogenid-Komplex **19**, eine deutliche Überschneidung der niederenergetischen Anregungsbande und der Emissionsbande. Dieses Phänomen ist besonders ausgeprägt bei den Iodiden **16**, **20** und **21**. Normalerweise findet sich eine solche Überlagerung von Absorptions- und Emissionsbanden zusammen mit einer geringen Stokes-Verschiebung bei Fluoreszenz mit Lebenszeiten von wenigen Nanosekunden. Das steht aber im deutlichen Widerspruch zu den um den Faktor 10^2 - 10^3 längeren, gemessenen Emissionslebensdauern. Eine mögliche Erklärung liegt in dem Auftreten von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF), bei der es zu einer Repopulation des S_1 -Zustandes vom T_1 -Zustand kommt. Das *Back-Intersystem Crossing* ($S_1 \leftarrow T_1$) stellt hierbei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.^[6a,19] Dieser Mechanismus wurde bereits für andere Kupfer(I)-Komplexe beschrieben, jedoch nicht für Addukte von Phenanthrolin mit Kupfer(I)-Halogeniden.^[12,15,17b,21b,21d,46d,46e,48a,48d,49]

Tieftemperatur-Emissionsspektren im Festkörper der Komplexe **16**, **17** und **21** zeigen unterhalb von 200 K eine Vibrationsfeinstruktur. In dieser sind die Banden um 1200 - 1350 cm^{-1} voneinander separiert (Abb. 2.10).

^{ix} Unter der Annahme von $\Phi_{\text{ISC}} = 1$.

Tabelle 2.3: Photophysikalische Daten der Komplexe **16-21** im Festkörper, unter Inertgas-Bedingungen bei Raumtemperatur (Ausnahmen sind entsprechend gekennzeichnet).

Komplex	λ_{\max} [nm]	τ [μ s] (%)	Φ [%]	τ_0 [μ s] ^{a)}
[CuI(dtbphe)] (16)	624	3.7 (100) / 17 (100) @ 4K	15	ca. 25
[CuBr(tbphe)] (17)	658	1.1 (86), 0.6 (14)	2	ca. 52
[CuCl(tbphe)] (18)	677	0.9 (20), 0.4 (80)	< 1	> 100
[CuCN(dtbphe) · CuCN] _∞ (19)	587	1.7 (100)	4	ca. 43
[Cu ₂ (μ -I) ₂ (phen) ₂] (20 · MeCN)	688	0.9 (88), 0.2 (12)	< 1	> 100
[Cu ₂ (μ -I) ₂ (dmphen) ₂] (21)	667	6.4 (100) / 25 (100) @ 22K	18	ca. 36

^{a)} unter der Annahme von $\Phi_{ISC} = 1$

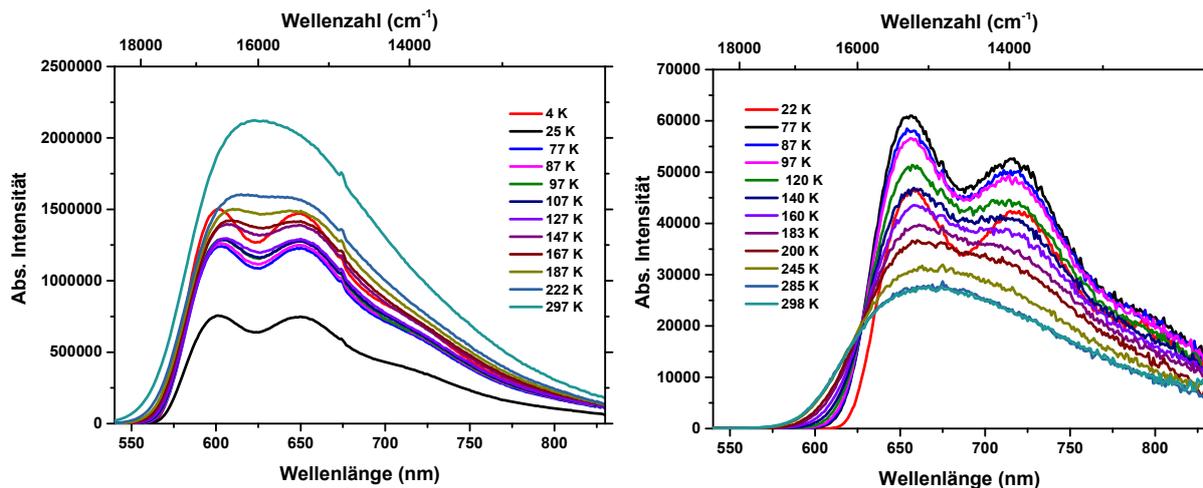


Abbildung 2.10: Temperaturabhängiges Festkörper-Emissionsspektrum von [CuI(dtbphen)] (**16**, links) und [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**, rechts).

Der Kurvenanfang der Emission ist im Vergleich zur Raumtemperaturemission signifikant bathochrom verschoben, die Verschiebung beträgt ca. 1000 cm⁻¹ für **16** und **21**, bzw. 1500 cm⁻¹ für **17**. Eine hypsochrome Verschiebung findet sich hingegen für die Anregungsspektren. In der Summe führt dies zu einer deutlichen Separierung von Anregung und Emission (Abb. 2.11). Interessant ist der temperaturabhängige Verlauf der Emissionsintensität für den Komplex [CuI(dtbphen)] (**16**). Hier lässt sich zunächst eine *Abnahme* der Intensität bei Temperaturniedrigung feststellen, bis ein Minimum bei T = 25 K erreicht wird. Unterhalb dieser Temperatur steigt die Intensität wieder an (Abb. 2.13). Für reine Phosphoreszenz sollte man eigentlich ein anderes Verhalten erwarten dürfen, d.h. eine *Zunahme* der Emissionsintensität bei tieferen Temperaturen, aufgrund der Reduzierung von strahlungslosen Desaktivierungsprozessen. Dieses „normale“ Verhalten findet sich im temperaturabhängigen Verlauf der Emissionsintensität vom Komplex [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**) in dem Temperaturbereich zwischen 297 und 77 K. Jedoch nimmt unterhalb von 25 K die Emissionsintensität drastisch ab (Abb. 2.13).

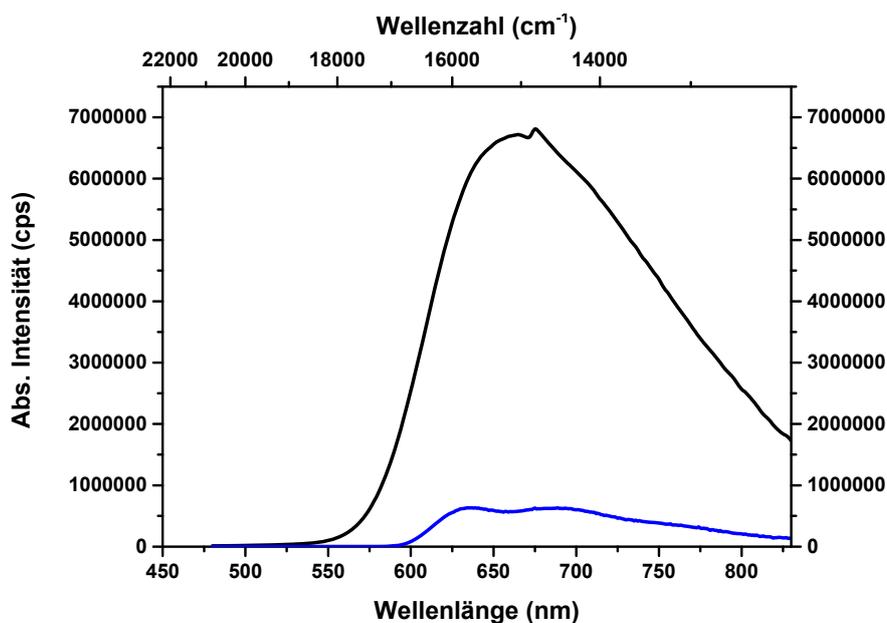


Abbildung 2.11: Festkörper-Emissionsspektrum von $[\text{CuBr}(\text{dtbphen})]$ (**17**, absolute Intensitäten) bei 298 K (schwarz) und 77 K (blau).

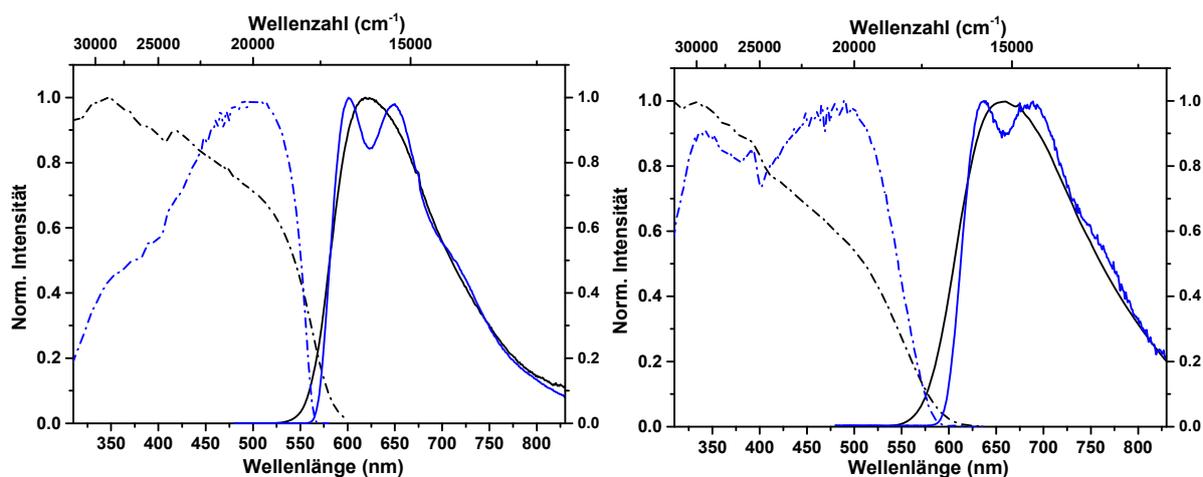


Abbildung 2.12: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) von $[\text{CuI}(\text{dtbphen})]$ (**16**, links) und $[\text{CuBr}(\text{dtbphen})]$ (**17**, rechts) im Festkörper bei Raumtemperatur (schwarz) und bei 4 K (blau).

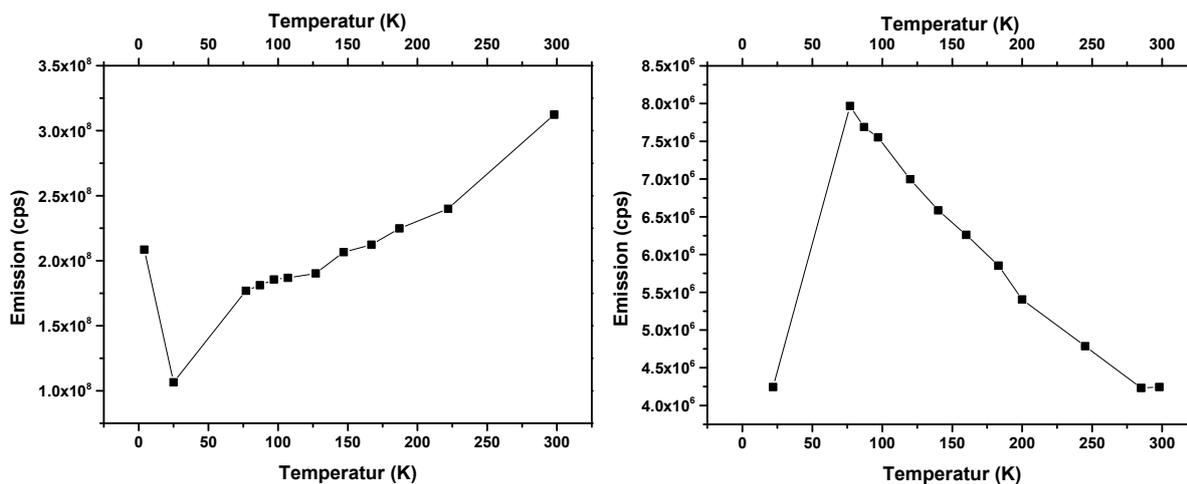


Abbildung 2.13: Temperaturabhängigkeit der absoluten Emissionsintensität im Festkörper von [CuI(dtbphen)] (**16**, links) und [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**, rechts).

Der temperaturabhängige Verlauf der Emissionslebenszeiten (Abb. 2.14) von den Komplexen [CuI(dtbphen)] (**16**) und [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**) zeigt einen linearen Anstieg mit Temperaturerniedrigung bis 77 K. Bei noch tieferen Temperaturen verlängert sich die Lebenszeit auf 17 μs (4 K) für **16**, bzw. auf 24 μs bei einer Temperatur von 54 K für **21**. Einen ähnlichen Verlauf der Emissionslebenszeiten fanden bereits Breddels *et al.* für die kationischen Diiminkomplexe [Cu(biq)(PPh₃)₂]⁺ und [Cu(bpy)(PPh₃)₂]⁺ (mit biq = 2,2'-Bi-chinolin, bpy = 2,2'-Bipyridin). Hier wurde jedoch ein nahezu exponentieller Anstieg der Lebenszeiten unterhalb einer Temperatur von 100 K beobachtet. Die Emissionslebenszeiten dieser Komplexe betragen bei Raumtemperatur ca. 7 μs und erreichen ein Maximum von 50 μs bei 30 K.^[15b] Die Autoren rationalisieren dieses Verhalten mit einem photophysikalischen Modell, in dem mindestens zwei angeregte Zustände an der Emission beteiligt sind und die miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen (Abb. 2.15). Abhängig von der Beschaffenheit des π-Akzeptorliganden liegt entweder thermisch aktivierte Fluoreszenz (TADF) oder ein System mit zwei emittierenden Triplett-Subzuständen vor.^[15b,50] Besonders wichtig ist in diesen Zusammenhang, dass die Emissionslebenszeit von **16** mit sinkender Temperatur ansteigt, welches normalerweise mit einer *gesteigerten* Emissionseffizienz einhergeht; der Verlauf der Emissionsintensität^x bis zu einer Temperatur von 25 K (Abb. 2.13) zeigt aber gegensätzliches Verhalten, d. h. *sinkende* Emissionseffizienz.

^x als integrale Emissionsintensität

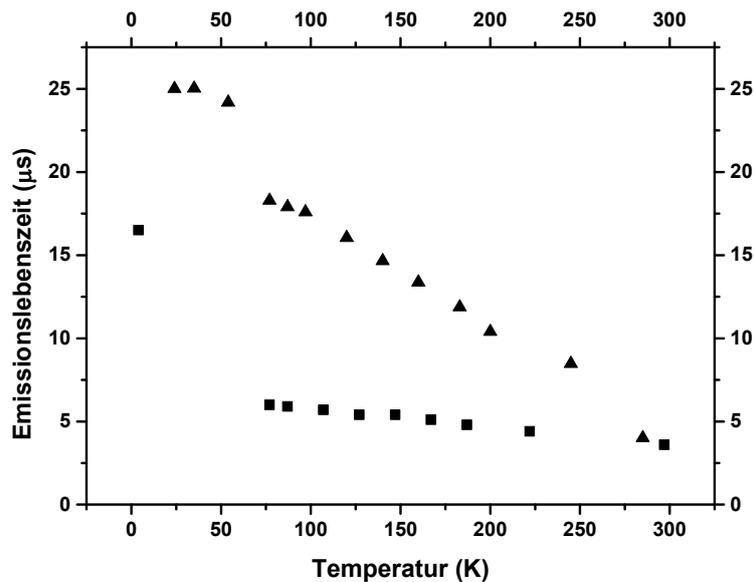


Abbildung 2.14: Temperaturabhängigkeit der Emissionslebenszeiten im Festkörper von [CuI(dtbphe)] (**16**, ■) und [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**, ▲).

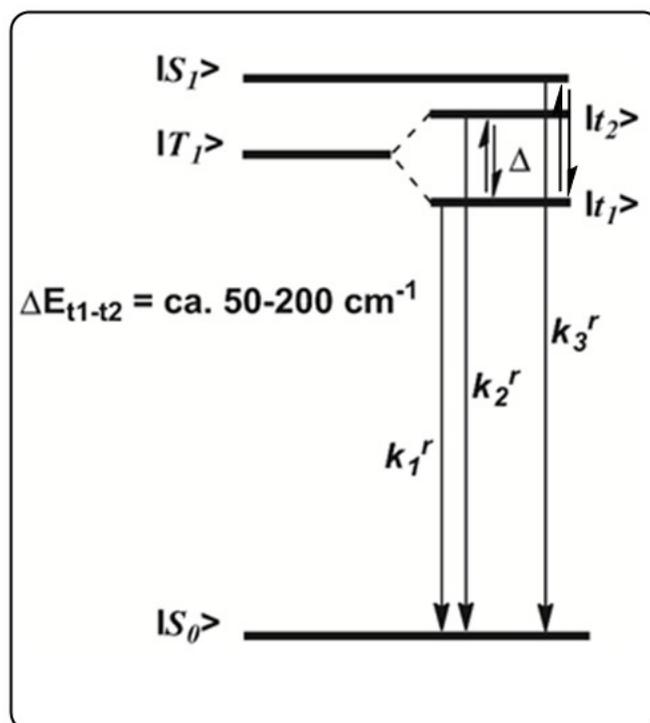


Abbildung 2.15: Energie-Diagramm für ein Mehrzustandsmodell nach Breddels und McMillin.^[15b]

Bei der Verbindung **16** liegt also ein ähnlicher Mechanismus vor, wie er von Breddels und McMillin beschrieben wurde und der die thermisch induzierte Repopulation eines (oder mehrerer) angeregten Zustands (oder Zustände) beinhaltet.^[15,50] Für den Bromid-Komplex **17**

nimmt ebenfalls die Emissionsintensität bei tiefen Temperaturen ab (Abb. 2.11). Es ist also plausibel, auch für diese Verbindung einen entsprechenden Mechanismus anzunehmen.

Prinzipiell ist es jedoch auch denkbar, dass intermolekulare π -Wechselwirkungen zwischen den Phenanthrolinliganden das photophysikalische Verhalten im Festkörper beeinflussen. Diese intermolekularen Wechselwirkungen können von Temperaturveränderungen gestärkt oder geschwächt werden, weshalb eine Temperaturniedrigung ebenfalls zu einem veränderten Emissionsverhalten führen könnte. Des Weiteren können diese intermolekularen Wechselwirkungen bzw. kurze Kontakte zwischen den Molekülen die Exzitonendiffusion im Kristall beeinflussen und so verschiedene Relaxationsprozessen (strahlend, wie nicht-strahlend) erlauben. Solche Prozesse wurden beispielsweise in Perylenderivaten diskutiert.^[51]

In Verbindung **21** ist offensichtlich ein anderer Mechanismus für das Emissionsverhalten verantwortlich, da hier die Emissionsintensität einen anderen temperaturabhängigen Verlauf nimmt, als für die Verbindung **16** und **17** beobachtet wird (vgl. Abb. 2.13). Dies könnte unter anderem an dem kurzen Kupfer-Kupfer-Abstand von 3.024(2) Å liegen, bzw. auf mögliche dispersive Cu-Cu-Wechselwirkungen in **21** zurückzuführen sein. Im Unterschied zu den mononuklearen Komplexen **16-18**, in denen keine kurzen Cu-Cu-Abstände zu finden sind, sind diese Abstände überproportional von Temperaturveränderungen betroffen und können sich bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu Raumtemperatur um 4 bis 5% verkürzen (vgl. Kapitel IV).

Auf Grund seiner Stabilität in Lösung (s.o.) wurde für weitere Messungen im optischen Glas der Komplex **17** gewählt. Dazu wurden verdünnte Lösungen von **17** in entgasten und wasserfreien 2-Methyltetrahydrofuran ($c = 0.1-1.7$ mM) hergestellt. Die Tieftemperaturmessungen in der Glasmatrix sollten eine, von intermolekularen π -Wechselwirkungen unabhängige photophysikalische Untersuchung ermöglichen. Während die Lösungen von **17** in 2-Methyltetrahydrofuran und Dichlormethan bei Raumtemperatur keine detektierbare Emission zeigen, kann bei 77 und 100 K ein Emissionsspektrum von **17** aufgenommen werden (Abb. 2.16). In diesen sind zwei Emissionsmaxima (bei 642 und 692 nm) erkennbar, die das Ergebnis einer Vibrationsfeinstruktur und nur wenig bathochrom zum Festkörperspektrum bei 77 K (637 und 687 nm) verschoben sind. Das Anregungsspektrum ist dem Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur in 2-Methyltetrahydrofuran sehr ähnlich, es finden sich jedoch zwischen 410 nm und 550 nm zwei breite zusätzliche Banden mit schwachen Oszillatorstärken. Diese Banden sind im Absorptions- und Anregungsspektrum des Festkörpers erheblich intensiver (vgl. Abb. 2.12).

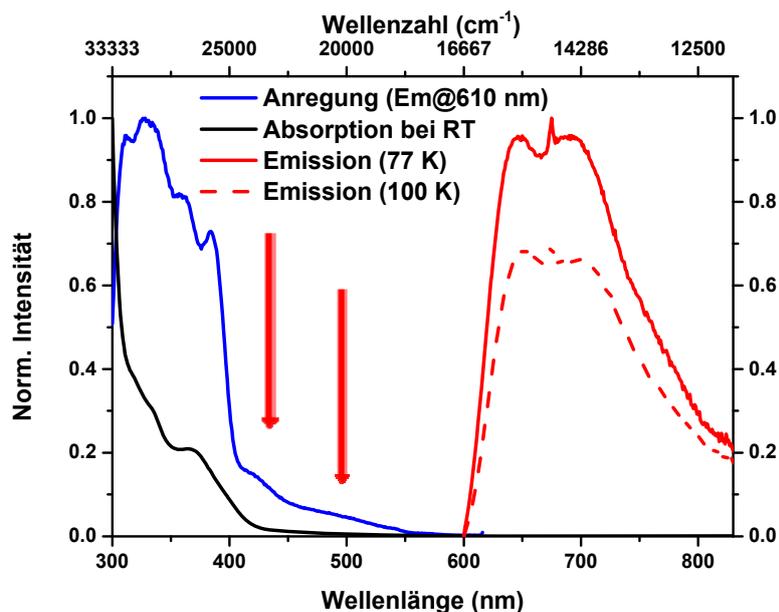


Abbildung 2.16: Absorption- (schwarz, 293 K), Anregungs- (bau, 77 K, $\lambda_{em} = 670$ nm) und Emissionsspektrum (rot, 77 und 100 K, $\lambda_{exc} = 390$ nm) von [CuBr(tbphen)] (17) gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran ($c = 0.14$ mM).

Die konzentrationsabhängigen Messungen der Emission bei 77 K im optischen Glas zeigen keine Veränderung in der Emission. Damit ist eine Emission, die aus Aggregation resultiert, unwahrscheinlich und kennzeichnet die Photophysik von 17 als molekulare Eigenschaft. Im Unterschied zum Festkörper führt eine Temperaturerniedrigung in der Glasmatrix jedoch zu einer *Zunahme* der Emissionsintensität.

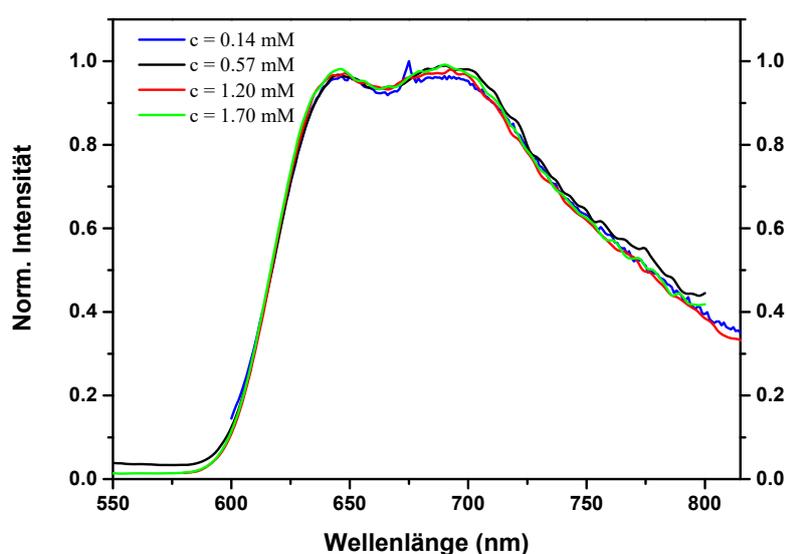


Abbildung 2.17: Emissionsspektren (77 K, $\lambda_{exc} = 390$ nm) von [CuBr(tbphen)] (17) gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran bei verschiedenen Konzentrationen.

Aus dem Vergleich zwischen Glasmatrix und Festkörper, lässt sich der Einfluss von intermolekularer Wechselwirkung ableiten, insbesondere die Banden zwischen 410 und 550 nm werden durch diese Wechselwirkungen im Festkörper sehr viel intensiver. Trotzdem ist eine genaue Zuordnung zu einem photophysikalischen Mechanismus schwierig. Um weitergehende Aussagen zu treffen, wurden DFT- und TD-DFT-Berechnungen der Systeme erstellt.

2.5. DFT- und TD-DFT-Berechnungen

Die Grundzustandsgeometrien von [CuI(dtbphen)] (**16**), [CuBr(dtbphen)] (**17**) und [CuCl(dtbphen)] (**18**) wurden ausgehend von den molekularen Strukturen im Festkörper optimiert (MPW1PW91/LANL2DZ; siehe 8.7 für Details). Bei der polymeren Verbindung **19** wurde das monomere Fragment [CuCN(dtbphen)] (**19m**) verwendet. Für die optimierten Komplexe finden sich gute Übereinstimmungen mit den aus Beugungsexperimenten gewonnen Strukturen (s. Tabelle 2.4). Eine Ausnahme bildet die Abwinklung der CuX-Einheit aus der Phenanthrolinebene, welche in der berechneten Gasphasenstruktur für die CuCl- und CuCN-Einheiten kleiner ist.

Tabelle 2.4: Strukturdaten von Beugungsexperimenten im Vergleich zu berechneten Daten (MPW1PW91/LANL2DZ).

Verb.	d(Cu-X) [\AA] _{exp.}	d(Cu-X)[\AA] _{ber.}	d(Cu-N) [\AA] _{exp.}	d(Cu-N) [\AA] _{ber.}	$\tau(\text{Cu-X}) [^\circ]$ _{exp.^{c)}}	$\tau(\text{Cu-X}) [^\circ]$ _{ber.^{c)}}
16	2.443	2.476	2.064, 2.086	2.102	48.7	48.2
17	2.298	2.318	2.065, 2.086	2.099	40.6	35.5
18^{a)}	2.147	2.246	2.075, 2.093	2.091	39.4	6.4
19m^{b)}	1.853	1.894	2.030, 2.054	2.099	61.7	12.5

^{a)} aus Ref. [43a]; ^{b)} $[\text{CuCN}(\text{dtbphen}) \cdot \text{CuCN}]_\infty$ **19** wurde durch das monomere Fragment $[\text{CuCN}(\text{dtbphen})]$ **19m** ersetzt; ^{c)} definiert als Winkel zwischen Ebene (N1, N10, C13, C14) und Ebene (N1, Cu, X). Nummerierung erfolgt nach IUPAC (s. Anhang Abb. A.1 für Atombezeichnung).

Die dimeren Strukturen **20** und **21** können sich im Gegensatz zu den mononuklearen Verbindungen **16-18** bilden, da eine energetisch günstige, zusätzliche Cu-I Wechselwirkung nicht durch die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl Gruppen verhindert werden kann. Eine hypothetische trigonal-planare-Struktur [CuI(dmphen)] ist zwar um 49.1 kJ/mol stabiler als eine verzerrte Struktur. Die Dimerisierungsenergie beträgt für [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**) in der Gasphase jedoch ca. -162.2 kJ/mol.

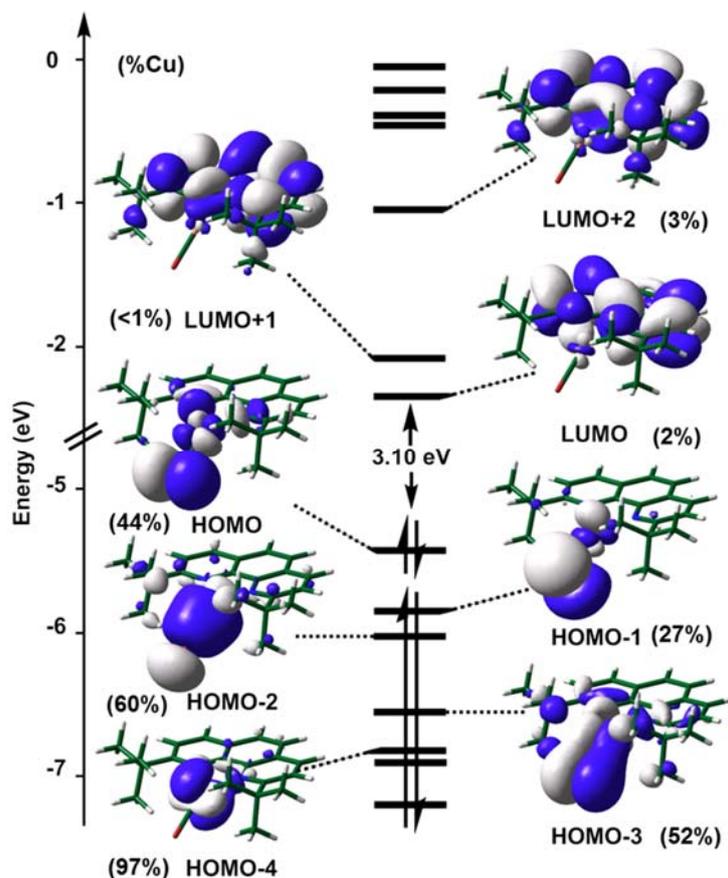


Abbildung 2.18: Ausgewählte Grenzmolekülorbitale (Isokonturwert: 0.02 e/bohr³) von [CuBr(tbphen)] (**17**).

Das Molekülorbitaldiagramm für Verbindung [CuBr(dtbphe)] (**17**) ist in Abb. 2.18 dargestellt, das entsprechende Diagramm für [Cu₂(μ₂-I)₂(phen)₂] (**20**) ist dem Anhang (Abb. A.2) zu entnehmen. Erkennbar ist, dass das HOMO eine antibindende Kombination des in der Phenanthrolin-Ebene liegenden Bromid-p-Orbital und einem Cu(d)-phen-σ*-Orbital ist. Eine ähnliche Situation wurde auch bei Typ 1 (T1) Kupferzentren von Proteinen gefunden, die von Solomon und Mitarbeitern untersucht wurden.^[52] Die tieferliegenden Orbitale (HOMO-1 bis HOMO-4) sind größtenteils Kombinationen von Cu(d)- und Br(p)-Orbitalen. Das LUMO ist ein π*-Orbital des 2,9-Di-(*tert*-butyl)-1,10-phenanthrolin-Liganden. Die Beteiligung des Halogenatoms zum HOMO variiert für die Komplexe **16-18** (**16**: 63%; **17**: 44%; **18**: 27%).

Die HOMO-LUMO-Abstände sind ähnlich, mit der Ausnahme von Verbindung **19m**, die den größten Abstand aufweist (**16**: 3.03 eV; **17**: 3.10 eV; **18**: 3.03 eV; **19m**: 3.46 eV). Experimentell findet sich für die Verbindung $[\text{CuCN}(\text{dtbphen}) \cdot \text{CuCN}]_{\infty}$ (**19**) die größte hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums. Der für die Emission verantwortliche angeregte Zustand muss also einen größeren Abstand vom Grundzustand besitzen, als es bei den übrigen Verbindungen der Fall ist. Die Rotverschiebung der Emissionsmaxima der Verbindungen **16-19** folgt der Reihenfolge $\text{CN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ (s.o. Abb. 2.8), eine Tendenz, die auch für $[(2\text{-Diphenylphosphino})\text{pyridin}]_3\text{Cu}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) beobachtet wurde.^[49d] Die Autoren dieser Studie verweisen als Erklärung für diesen Verlauf auf eine halogenabhängige Stabilisierung des HOMOs. Diese Stabilisierung kann im vorliegenden Fall nicht festgestellt werden. Es findet sich jedoch eine abnehmende Halogen-Beteiligung am HOMO ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$). Die energetisch niedrigsten 50 vertikalen elektronischen Übergänge (Franck-Condon-Übergänge, kurz FC) von **16-18** und **20** wurden mit Hilfe von TD-DFT auf CAM-B3LYP-Niveau von A. Steffen berechnet und sind in Tabelle 2.5 und im Anhang (Tabellen A.1 bzw. A.2) zusammengestellt. Die energetisch niedrigsten Singulett-Übergänge (mit ¹XMLCT-Charakter) für $[\text{CuBr}(\text{tbphen})]$ (**17**) finden sich bei 2.76 bzw. 3.30 eV und haben nur geringe Oszillatorstärken. Die Übergänge zu höheren Singulett-Zuständen haben ebenfalls ¹XMLCT-Charakter, wobei der XLCT- und MLCT-Anteil variiert. Der erste Übergang mit einer etwas höheren Intensität ($f = 0.0116$) ist der $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_3$ bei 3.46 eV. Dieser Übergang ist eine Kombination aus einem HOMO-2 \rightarrow LUMO und HOMO-9 \rightarrow LUMO+1. Die Übergänge zu den Franck-Condon-Zuständen S_4 (3.61 eV), S_5 (3.94 eV) und S_{12} (4.55 eV), welche Oszillatorstärken zwischen 0.0183-0.0301 aufweisen, sind Übergänge zwischen HOMO-1, HOMO-2 und HOMO-4 zu LUMO oder LUMO+1. Interessanterweise scheinen die hochenergetischen Übergänge zwischen 260 und 300 nm von ¹MLCT-Übergängen (mit ¹XLCT-Beimischung) hervorgerufen zu werden und nicht von einem Phenanthrolin π - π^* -Übergang (LC).

Tabelle 2.5: Berechnete vertikale elektronische Übergänge mit zugehörigen Energien von 17.

	Energie		Oszillator Stärke f	Übergang (%) ^{a)}	Zuordnung ^{b)}
	[eV]	[nm]			
S ₁	2.76	449	0.0002	H→L (83), H-3→L (11)	¹ XMLCT
S ₂	3.30	375	0.0008	H→L+1 (86), H-3→L+1 (8)	¹ XMLCT
S ₃	3.46	358	0.0116	H-2→L (88), H-9→L+1 (9)	¹ XMLCT
S ₄	3.61	343	0.0301	H-1→L (83), H-8→L (7)	¹ XLCT (53%) ¹ MLCT (38%)
S ₅	3.94	315	0.0242	H-2→L+1 (85), H-1→L+1 (8)	¹ XLCT (71%) ¹ MLCT (26%)
S ₁₂	4.55	272	0.0183	H-4→L+1 (44), H-7→L (24), H-6→L+1 (23)	¹ MLCT (59%) ¹ XLCT (29%)
S ₁₅	4.85	256	0.2865	H-7→L (25), H-6→L+1 (22), H→L+5 (8)	¹ MLCT (45%) ¹ XLCT (33%)
T ₁	2.60	476	-	H→L (54), H-3→L (13), H-6→L+1 (12)	³ XMLCT
T ₂	2.66	467	-	H→L+1 (25), H-6→L+1 (29), H-7→L (9), H-4→L+1 (7), H-5→L (7)	³ XMLCT

^{a)} Angabe von Anteilen >5%; H = HOMO, L = LUMO. ^{b)} Keine Prozentangabe = Beteiligung von Metall und Halogen 50/50

Die Übergänge in die zwei niedrigsten Franck-Condon-Triplettzustände (FC-T₁ und FC-T₂) sind von ³XMLCT-Natur und sind mit den Energien 2.60 und 2.66 eV assoziiert. Anregungen zu diesen Charge-Transfer-Zuständen führen zu einer Elektronenumverteilung von besetzten Orbitalen, die antibindend bezüglich der Kupfer-Halogen- oder der Kupfer-N(phen)-Bindungen sind, in π*-Orbitale des Phenanthrolins. Sowohl der FC-S₁- als auch der FC-T₁-Zustand erfahren damit, im Vergleich zum Grundzustand, eine große geometrische Verzerrung. Die Konsequenz sollte eine entsprechend große Stokes-Verschiebung sein. Tatsächlich ergibt sich ein Unterschied von 0.8 eV zwischen dem Franck-Condon-T₁-Zustand und dessen relaxierter Geometrie.

Dagegen findet sich für den Abstand zwischen den vertikalen S₁- und T₁-Übergängen ein Wert von nur 0.16 eV. Auch wenn diese Analyse von den Franck-Condon-Zuständen ausgeht, sollte man für die relaxierten Zustände einen ähnlich kleinen Wert erwarten dürfen. Damit wäre ein notwendiges Kriterium für das Auftreten von TADF erfüllt ($\Delta E_{ST} = 0.16 \text{ eV} \approx 1300 \text{ cm}^{-1}$).

Trotz einer systematischen Blauverschiebung spiegelt das berechnete Absorptionsspektrum das experimentelle Absorptionsspektrum in 2-Methyltetrahydrofuran recht gut wider (Abb. 2.19). Die schwachen niederenergetischen Banden im experimentellen Anregungsspektrum ($\lambda_{em} = 670 \text{ nm}$ bei 77 K in der Glasmatrix) bei 420 und 500 nm finden sich im berechneten Spektrum bei 375 nm (3.30 eV) und 449 nm (2.76 eV) und sind den vertikalen S₀→S₂ bzw. S₀→S₁ Übergängen zuzuordnen.

Die Komplexe **16**, **17** und **20** zeigen in den relaxierten T₁-Geometrien eine starke Verzerrung im Vergleich zum Grundzustand S₀ (Tabelle 2.6). Besonders die Cu-N(phen)-Bindung wird signifikant verkürzt. Dies geht einher mit einer Verlängerung der N-C11- bzw. Verkürzung der C11-C12-Bindung. Die sterische Abschirmung des Kupferatoms, hervorgerufen durch die *tert*-Butylgruppen, verhindert, dass das Halogenatom den Abstand zum Kupferatom verkürzen kann. Dies wäre aufgrund der Orbitalbeteiligungen des FC-T₁-Überganges zu erwarten gewesen (s.o.).

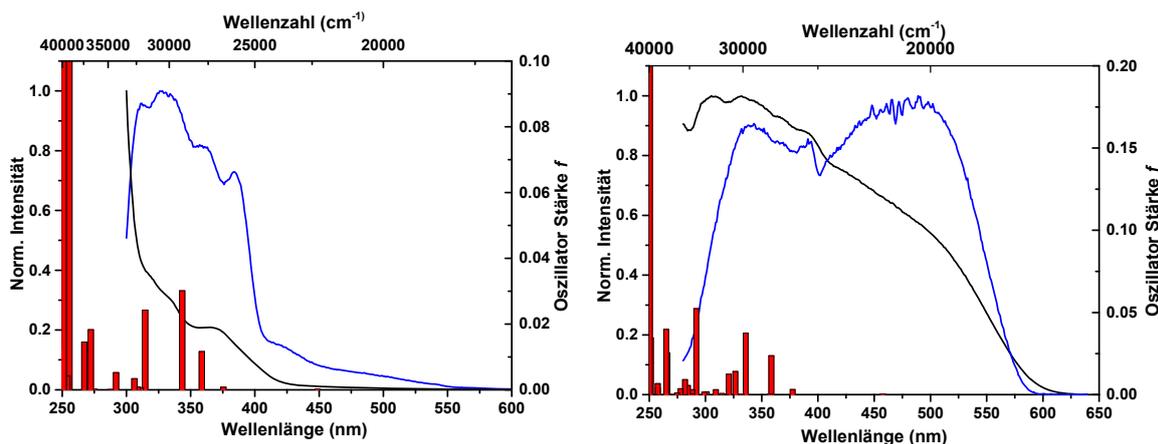


Abbildung 2.19: Experimentelles Absorptions- (schwarz, 293 K) und Anregungsspektrum (blau, 77 K, $\lambda_{em} = 670$ nm) in 2-Methyltetrahydrofuran und berechnete Übergänge (rot) von [CuBr(tbphen)] (**17**, links). Experimentelles Anregungsspektrum (blau, 77 K, schwarz, 293 K, $\lambda_{em} = 670$ nm) im Festkörper und berechnete Übergänge (rot) von [CuBr(tbphen)] (**17** π).

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von den berechneten S₀- und T₁-Zuständen.

Verb.	d(Cu–X)		d(Cu–N)		d(N–C11)		d(C11–C12)		d(Cu–Cu)	
	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁
16	2.476	2.486	2.102	1.950	1.359	1.390	1.452	1.403	-	-
17	2.318	2.344	2.099	1.946	1.356	1.388	1.453	1.402	-	-
17 $\pi^{a)}$	2.292	2.287	2.140, 2.025	$b)$	1.349	1.380	1.441	1.391	-	-
20	2.633	2.588	2.127	2.080	1.353	1.369	1.446	1.428	2.594	2.572

^{a)} Die Hauptänderung ist an einem [CuBr(dtbphe)]-Fragment lokalisiert, dessen Werte angegeben sind. ^{b)} Eine asymmetrische Bindungslängenänderung ist für den T₁-Zustand zu beobachten. Für ein Fragment finden sich Cu–N–Abstände von 1.932 und 1.923 \AA , während für das andere Fragment Abstände von 2.177 und 2.006 \AA zu finden sind.

Um den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf die Photophysik von [CuBr(dtbphen)] (**17**) abschätzen zu können, wurden weitere Rechnungen von A. Steffen an diesem System durchgeführt. Dabei wurde ein intermolekulares π -Dimer **17 π** , ausgehend von der Struktur aus dem Röntgenbeugungsexperiment, auf PBE0/def2-TZVP-Niveau und mit empirischer Dispersionskorrektur (Grimme-D3) optimiert.^[53] Das allgemeine Molekülorbitalbild ändert sich mit der Einführung des zweiten Moleküls nicht, es treten wie erwartet Entartungen auf. Zusammenfassend kann man für die Berechnungen des π -gestackten Dimers eine höhere Dichte an angeregten Zuständen feststellen (Abb. 2.19, rechts), welches im berechneten Absorptionsspektrum zu zusätzlichen FC-Übergängen führt, die in **17** nicht auftreten. Damit lässt sich die Differenz in den Anregungsspektren von Glasmatrix und Festkörper qualitativ erklären. Die höhere Dichte an Zuständen und das hohe Absorptionsvermögen in Festkörpern machen Zustände mit geringerer Oszillatorstärke sichtbar.

Die Differenzelektronendichte der Triplet-Emission ($T_1 \rightarrow FC-S_0$) von Verbindung [CuBr(dtbphen)] (**17**) ist in Abbildung 2.20 dargestellt und ist mit einer Energie von 1.86 eV (665 nm) assoziiert. Für den Phosphoreszenzprozess findet eine Elektronendichteverteilung von einem π^* -Orbital des 2,9-Di-*tert*-butyl-1,10-Phenanthrolins (mit Metallorbitalbeteiligung) zu Kupfer-, Halogenid- und Stickstofforbitalen statt. Damit kann die T_1 -Emission am besten als Mischung aus Ligand zu Metall/Halogen Charge-Transfer (3LMXCT) und Liganden zentrierten Übergang (3LC) beschrieben werden.

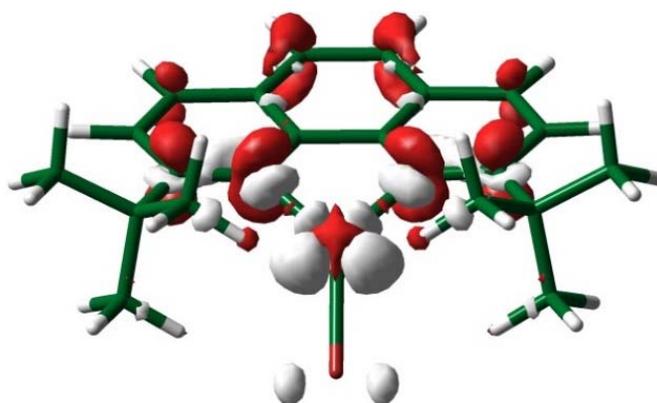


Abbildung 2.20: Differenzelektronendichte-Darstellungen von [CuBr(dtbphen)] (**17**) als Differenz der Gesamtelektronendichte des optimierten Triplett $|T_1\rangle$ und des Singulett Grundzustandes $|S_0^{FC}\rangle$ bei gleicher Symmetrie (1.86 eV, 665 nm; Isokonturwert: 0.02 e/bohr³).

Der berechnete Wert für das Maximum der Triplettemission findet eine exzellente Übereinstimmung mit dem experimentellen Emissionsmaximum des Festkörpers (658 nm) und

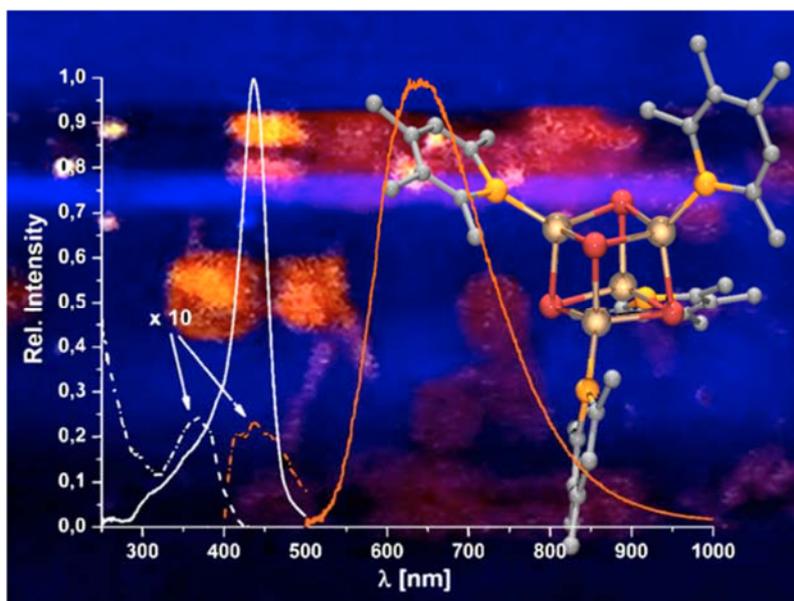
der Glasmatrix (688 nm). Trotzdem ist jedoch für [CuBr(dtbphen)] (**17**) nicht abschließend geklärt, ob die hypsochrome Verschiebung der Emissionskurve bei Raumtemperatur (und der damit verbundene Überschneidung von Emission- und Absorptions-/Anregungsspektren) entweder von der Beteiligung eines zweiten Triplett-Zustandes (d.h. FC-T₂) oder von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz vom S₁-Zustand stammt. Für letzteren Mechanismus spricht jedenfalls, dass der FC-S₁-Zustand nur um 0.16 eV vom FC-T₁-Zustand entfernt ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die einfachen Strukturen der [CuX]- und [Cu₂I₂]-Verbindungen im Festkörper und in der Glasmatrix ein interessantes, aber auch sehr komplexes Bild in der photophysikalischen Studie zeichnen. In den Verbindungen **16** und **17** liegen mindestens zwei emittierende Zustände vor. Die niederenergetischen Anregungen sind als XMLCT-Übergänge zu charakterisieren, während die Emission typische Merkmale von Phosphoreszenz (lange Emissionslebenszeiten im Mikrosekundenbereich), als auch von Fluoreszenz (Überschneidung von Anregung und Emissionsspektren) zeigen. Die Emissions- und Anregungsspektren separieren bei tiefen Temperaturen. Der temperaturabhängige Verlauf der Emissionsintensitäten unterscheidet sich für die mononuklearen [CuI(dtbphen)] (**16**) und [CuBr(dtbphen)] (**17**) Verbindungen von dem Dimer [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**). Für **16** weicht der temperaturabhängige Verlauf der Lebenszeiten von der „normalen“ Linearität ab. Diese Messungen zusammen mit dem temperaturabhängigen Verlauf der Emissionsintensitäten zeigen, dass ein Zweizustandssystem sehr wahrscheinlich ist, wie es beispielsweise bei TADF auftritt. Die Photophysik von [CuBr(dtbphen)] (**17**) in 2-Methyltetrahydrofuran zeigt im Gegensatz dazu keinen Hinweis auf TADF und deutet auf eine wichtige Rolle von π-Wechselwirkungen hin. Die mit dem Experiment in Einklang stehenden DFT- und TD-DFT-Berechnungen zeigen den für TADF notwendigen kleinen energetischen Abstand zwischen dem S₁- und T₁-Zustand. Zusätzlich zu den diskutierten Mechanismen sind noch andere physikalische Einflüsse für den Festkörper wichtig, die die Exzitonendiffusion im Kristall betreffen.^[51]

In der Summe zeigt diese Studie, dass Vorsichtig geboten ist, wenn auf der Grundlage eines einzigen Merkmales die Charakterisierung der Photophysik im Festkörper mit einem bestimmten Mechanismus in Zusammenhang gebracht wird. Besonders die Tieftemperaturmessungen der Emission im Festkörper können von Strukturveränderungen beeinflusst werden. Da diese Effekte schon bei diesen strukturell einfachen Verbindungen auftreten, ist es denkbar, dass komplizierte Multizustandssysteme für Kupfer(I)-Komplexe sehr viel häufiger anzutreffen sind, als in der Vergangenheit beschrieben wurde.

Nachdem eingehend das System von Phenanthrolin und Derivaten in Verbindung mit [CuX]- bzw. [Cu₂I₂]-Einheiten untersucht wurde, sollen nun Kupfer(I)-Halogenide strukturell und photophysikalisch untersucht werden, die Phosphinine als π -Akzeptorliganden tragen und zu [Cu₄X₄]-Systemen führen. Es zeigt sich, dass für diese Cu-Komplexe in Gegensatz zu Komplexen des Phosphinins mit Iridium bereits bei Raumtemperatur eine Triplettemission zu beobachten ist.

3. Kapitel: Photolumineszenz neuartiger $[L_4Cu_4X_4]$ -Cluster mit Phosphininliganden als π -Akzeptoren



(Aus Ref. [36] mit freundlicher Genehmigung, ©American Chemical Society, alle Rechte vorbehalten).

3.1. Einleitung

Phosphinin oder Phosphabenzol stellt das Phosphaanalogon zum Pyridin dar und wurde 1966 in der Gruppe um Märkl mit der Synthese von 2,4,6-Triphenylphosphinin erstmals erfolgreich dargestellt.^[54] Es ist dienlich, die Grenzorbitale des Phosphinins mit denen des Pyridins zu vergleichen (Abb. 3.1). Während das HOMO des Pyridins klar am Stickstoff lokalisiert und von σ -Symmetrie ist, ergibt sich für das Phosphinin eine andere Situation. Hier befindet sich das σ -Donororbital energetisch *unter* dem eigentlichen HOMO, welches als π -Donororbital fungieren kann. Es ist von dieser einfachen Orbitalbetrachtung zu erwarten, dass das Phosphinin ein schlechterer σ -Donor und zugleich ein besserer π -Donor als Pyridin ist. Das unbesetzte π^* -Orbital liegt energetisch niedriger als das des Pyridins, deswegen sollte das Phosphinin auch ein besserer π -Akzeptor sein.^[55] Phosphinin ist um ca. 12% weniger aromatisch als Benzol^[56] und besitzt nur schwache Basizität ($pK_a(C_5H_6P^+) = -16.1 \pm 1.0$ in wässriger Lösung).^[55b] Generell ist das Phosphoratom in diesen heterozyklischen Verbindungen relativ inert gegenüber einem elektrophilen Angriff. Unter photophysikalischen Gesichtspunkt sollte die Einführung des Phosphoratoms zu einer schnelleren Geschwindigkeitskonstanten des ISC-Prozesses führen, da das Phosphoratom eine größere Spinbahn-Kopplung-Konstante besitzt. Interessanterweise findet sich jedoch für den literaturbekannten Komplex $[Ir(C^{\wedge}P)_3]$ (mit

C[^]P = cyclometalliertes 2,4,6-Triphenylphosphinin), der das Phosphininanalogon des archetypischen Triplettemitterkomplex *fac*-[Ir(ppy)₃] (Φ = 90%)^[11a] darstellt, eine nur sehr schwache ligandenbasierte *Fluoreszenz* mit einem Maximum bei 410 nm.^[36]

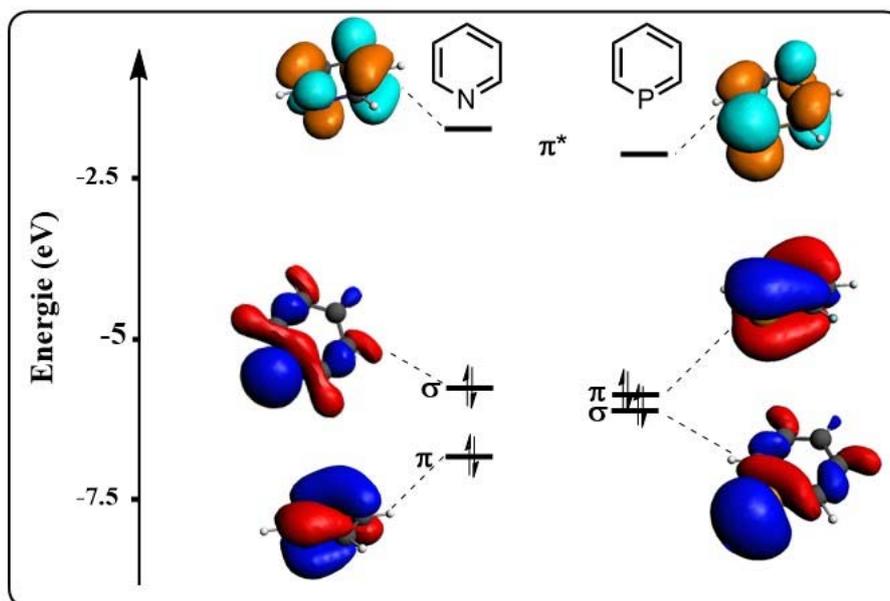


Abbildung 3.1: Grenzorbitale von den heterozyklischen Verbindungen Phosphinin und Pyridin (Rechnungen mit ADF/BLYP/TZ2P durchgeführt, Isokonturwert: 0.03 e/bohr³).

Aufgrund dieser Eigenschaften ist der Phosphininligand in seiner Koordinationschemie in der Lage, Metalle in niedrigen Oxidationsstufen effizient durch π -Rückbindung zu stabilisieren. Zugleich vermag er durch eine π -Hinbindung stabile Wechselwirkungen zu Metallzentren in hoher Oxidationsstufe auszubilden. Diese Ambivalenz und die Tatsache, dass das Phosphinin in verschiedener Haptizität (η^1 und η^6) auftreten kann, gestalten das Koordinationsverhalten dieses Liganden divergent und machten ihn in den letzten Jahrzehnten zum Gegenstand zahlreicher Studien.^[55,57] Auch unter photophysikalischen Gesichtspunkten bilden Phosphinine in der Koordinationssphäre von Kupfer(I), aufgrund des relativ tiefliegenden π^* -Orbitals und dem daraus resultierenden, möglichen MLCT-Übergang, ein interessantes Forschungsobjekt. Nur wenige Komplexe von späten Übergangsmetallen mit Phosphininen sind bekannt. Besonders für Kupfer(I) ist nur von einigen wenigen Vertretern, ausschließlich in η^1 -Haptizität, berichtet worden. So berichteten Kanter und Dimroth spektroskopische Daten des Komplexes 2,4,6-Triphenyl-phosphinin mit CuCl, **25** (s. Abb. 3.2).^[58] Matsuda und Mitarbeiter erforschten die Koordinationschemie von 2-Phenyl-3,4-dimethylphosphinin mit Kupfer(I)-Halogenide.^[59]

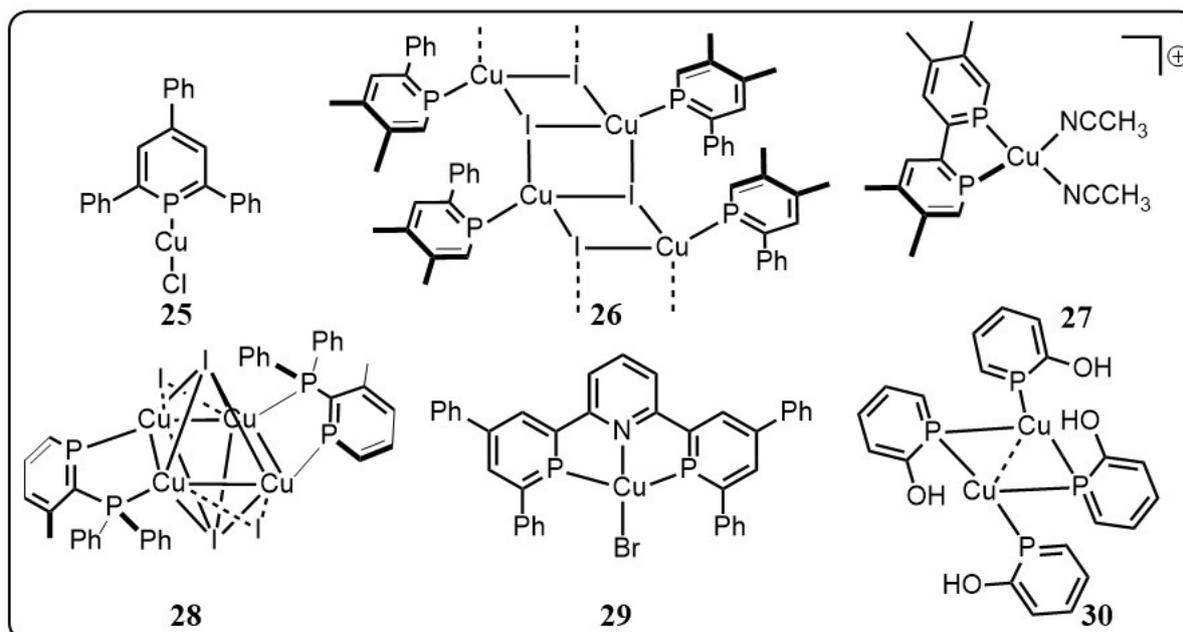


Abbildung 3.2: Bekannte Phosphininkomplexe des Kupfers **25-30**.

Sie konnten Strukturen wie **26** isolieren, welche als stufenartige Polymere beschrieben werden können. Später folgten die entsprechenden Verbindungen von CuCl und CuBr.^[60] Die gleiche Gruppe beschrieb die Reaktion von 2,4,6-Triphenylphosphinin (TPP) mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)$ zu einem ungewöhnlichen cofacialen oxidativen Additionsprodukt (TPP_2O_3), welches interessanterweise unter Dearomatisierung des Phosphinins verläuft.^[61] Dem gegenüber demonstrierten Le Floch und Mathey die Koordination von 2,2'-Bisphosphinin an $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ zu dem Komplex **27**.^[62] Diese Gruppe berichtete auch über einen tetranuklearen $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ -Cluster **22**, welcher durch zwei chelatisierende 2-Diphenylphosphino-3-methylphosphinin-Liganden stabilisiert wird.^[63] Der Gruppe um Müller gelang die Komplexierung des Diphosphaanalogons des Terpyridins mit CuBr (Komplex **29**).^[64] Ferner zeigen neuere Arbeiten von Mathey, dass 2-Phosphaphenol in dimeren $[\text{L}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ -Komplexen **30** sowohl als η^1 -P terminal, als auch als μ_2 -P verbrückend fungieren kann.^[65]

3.2. Synthese und Strukturen im Festkörper

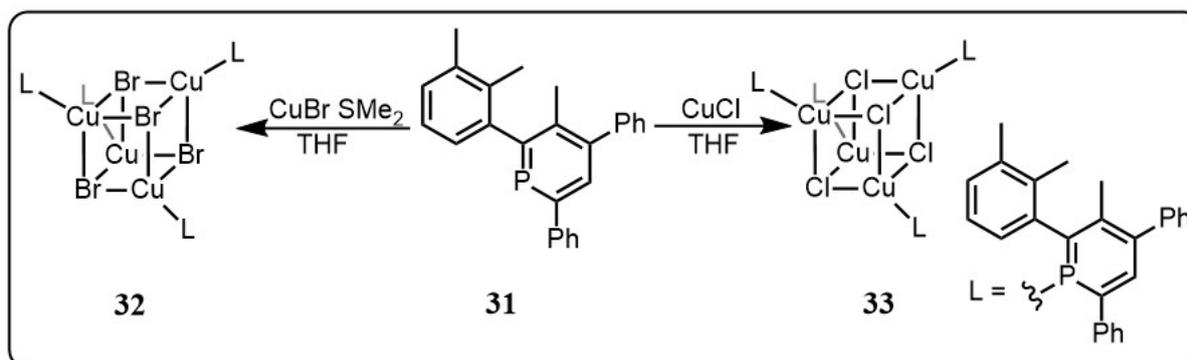


Abbildung 3.3: Synthese der Kupfer(I)-Halogenid-Phosphinin-Cubane [L₄Cu₄X₄] **32** (X = Br) und **33** (X = Cl).

Die Umsetzung von 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-(2,3-dimethylphenyl)-phosphinin (**31**) mit Kupfer(I)-Halogeniden in THF (Abb. 3.3) führt zu den entsprechenden 1:1-Addukten [L₄Cu₄X₄] **32** (X = Br) und **33** (X = Cl).^[35] Nach Umkristallisation aus THF/Pentan erhält man gelbe Kristalle in ausreichender Reinheit für photophysikalische Studien. Die Verbindung **32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 3.4 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln dargestellt. Aufgrund der gehinderten Rotation um die C-C-Bindungsachse liegt bei den Phosphinin axiale Chiralität vor. Im Cluster sind zwei enantiomere Paare von R_a- und S_a-Liganden vorhanden. Die Struktur von **32** kann mit der symmetrischen Verbindung [L₄Cu₄Br₄] (**34**, L = 2-Methylpyridin) verglichen werden, in der die Cu-Br-Abstände mit 2.425(1) bis 2.625(2) Å sehr ähnlich zu **32** sind.^[66] Die Verbindungen **32** und **33** sind die ersten bekannten Vertreter, die das Heterocuban als Strukturmotiv aufweisen und zugleich von einem aromatischen Phosphorheterozyklus koordinativ abgesättigt werden.

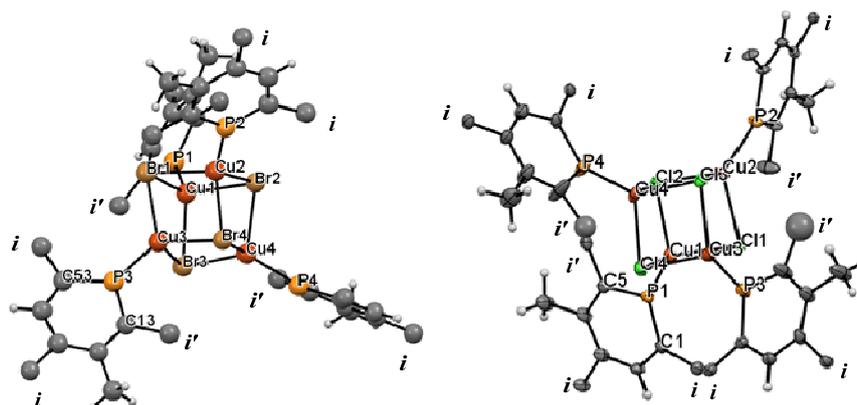


Abbildung 3.4: Molekulare Struktur von **32** (links) und **33** (rechts) im Festkörper. Auslenkungs-ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Phenyl- und 2,3-Dimethylphenyl-Substituenten und THF (für **33**) sind der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet, nur das *ipso*-Kohlenstoffatom *i* (von Phenyl) und *i'* (von 2,3-Dimethylphenyl) ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) **32**: Cu1-P1: 2.1847(17); Cu2-P2: 2.1716(18); Cu3-P3: 2.1758(19); Cu4-P4: 2.1760(18); Cu1-Br1: 2.5155(10); Cu1-Br2: 2.5445(10); Cu1-Br3: 2.5378(9); Cu2-Br1: 2.5161(10); Cu2-Br2: 2.4825(10); Cu2-Br4: 2.5616(10); Cu3-Br1: 2.4810(10); Cu3-Br3: 2.5638(10); Cu3-Br4: 2.5280(10); Cu4-Br2: 2.5404(10); Cu4-Br3: 2.5170(11); Cu4-Br4: 2.4943(10); C53-P3-C13: 103.6(3). **33**: Cu1-P1: 2.15976(5); Cu2-P2: 2.14732(4); Cu3-P3: 2.16730(3); Cu4-P4: 2.16398(4); Cu1-Cl1: 2.41555(4); Cu1-Cl2: 2.38832(4); Cu1-Cl4: 2.42443(5); Cu2-Cl1: 2.43163(4); Cu2-Cl2: 2.43124(4); Cu3-Cl3: 2.43214(4); Cu3-Cl1: 2.5638(10); Cu3-Cl4: 2.37353(4); Cu4-Cl2: 2.39769(5); Cu4-Cl3: 2.39687(4); Cu4-Cl4: 2.40807(4); C(1)1-P(1)-C(5)1: 103.9360(12).

3.3. Photophysikalische Studie

Die Verbindungen [L₄Cu₄Br₄] (**32**) (Abb. 3.5) und [L₄Cu₄Cl₄] (**33**) (Abb. 3.6) weisen eine breite, intensive orange bzw. rote Lumineszenz mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{\max} = 640$ nm (**32**) bzw. 680 nm (**33**) bei einer Anregungswellen von 430 nm bzw. 425 nm, auf. Die breite Emission zwischen 500 und 1000 nm weist eine relative lange, gemittelte Emissionslebenszeit von $\tau_{\text{av}} = 171$ μs (**32**) und 156 μs (**33**) auf (Tab. 3.1). Diese Werte deuten auf einen phosphoreszenten Charakter der Emission hin. Beide Verbindungen ähneln sich sehr stark in ihren Spektren, wobei die Emission von [L₄Cu₄Cl₄] bathochrom zu der von [L₄Cu₄Br₄] verschoben ist. Die gemittelte Emissionslebenszeit verlängert sich für [L₄Cu₄Br₄] bei Abkühlung der Probe auf 77 K auf 1516 μs . Bei dieser Temperatur ist eine schwache hochenergetische (HE) Bande, mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{\max} = 450$ nm, zu erkennen (Abb. 3.7). Die literaturbekannte Photophysik des Heterocubanclusters des Pyridins [Py₄Cu₄X₄] (**35**) soll als Vergleich dienen.^[39a,41c,67] Diese Verbindung wurde intensiv studiert und weist eine *duale* Emission auf.

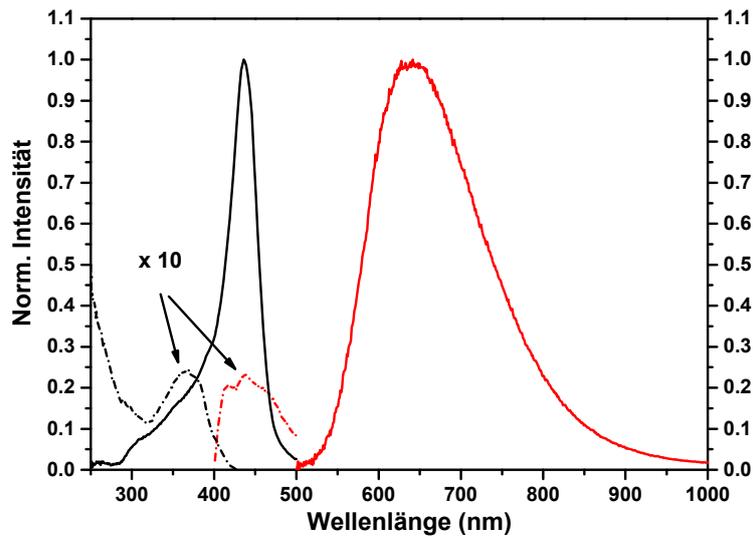


Abbildung 3.5: Anregungs- (schwarze gestrichelte Linie: $\lambda_{em} = 465$ nm; schwarze durchgezogene Linie $\lambda_{em} = 620$ nm) und Emissionsspektren bei Raumtemperatur von $[L_4Cu_4Br_4]$ (**32**, rote gestrichelte Linie: $\lambda_{ex} = 350$ nm, rote durchgezogene Linie: $\lambda_{ex} = 350$ nm oder $\lambda_{ex} = 410$ nm).

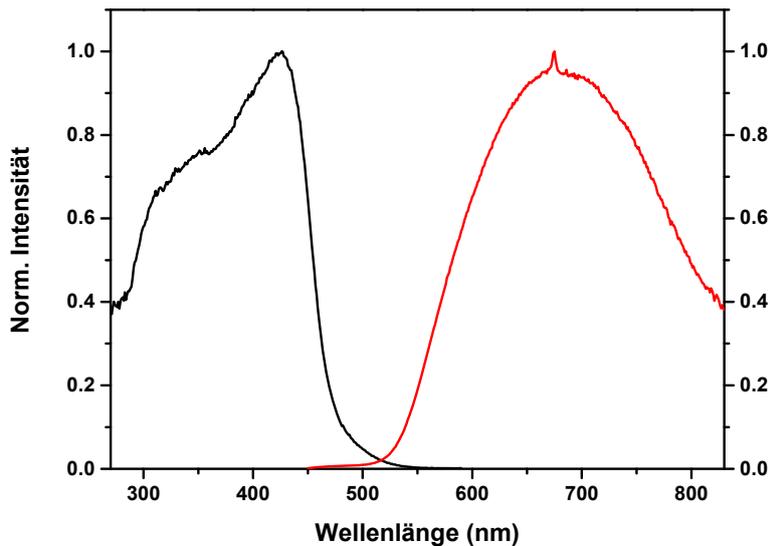


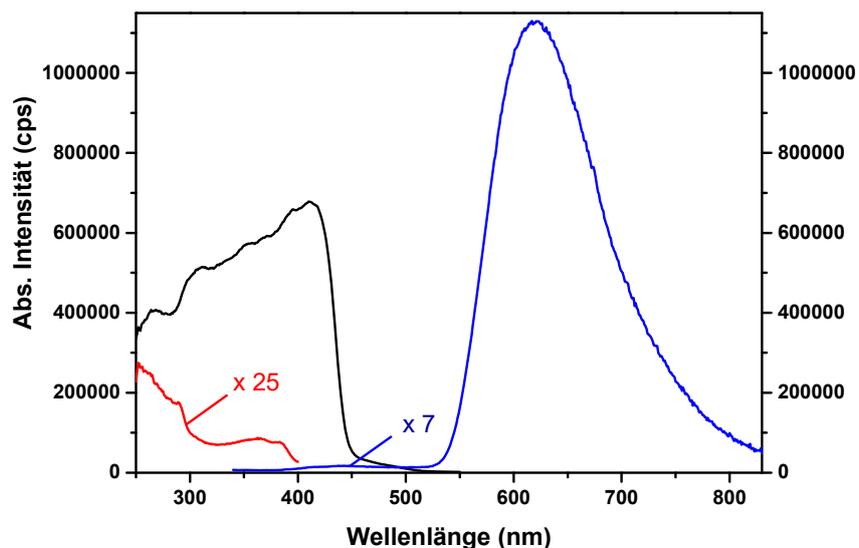
Abbildung 3.6: Anregungs- (schwarz $\lambda_{em} = 620$ nm) und Emissionsspektren bei Raumtemperatur von $[L_4Cu_4Cl_4]$ (**33**, rot: $\lambda_{ex} = 425$ nm).

Es finden sich für X=I eine hochenergetische (HE; $\lambda_{max} = 460$ nm) und eine weitere niederenergetische Emissionsbande (LE; $\lambda_{max} = 690$ nm), die sich zudem in ihrer Intensität mit Temperaturveränderung stark verändern (sog. Thermochromie).^[37]

Tabelle 3.1: Photophysikalische Daten der Komplexe **32** und **33**.

	T[K]	λ [nm]	τ_1 [μ s] (%)	τ_2 [μ s] (%)	τ_3 [μ s] (%)	χ^2	τ_{av} [μ s]
[L ₄ Cu ₄ Br ₄] (32)	77	620	660 (9)	1530 (85)	3124 (5)	1.516	1516
	298	600	79 (35)	184 (53)	386 (12)	1.068	171
[L ₄ Cu ₄ Cl ₄] (33)	298	655	93 (23)	175 (77)	-	1.130	156

L = 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-(2,3-dimethylphenyl)-phosphinin

**Abbildung 3.7:** Anregungs- (schwarz: $\lambda_{em} = 620$ nm; rot: $\lambda_{em} = 425$ nm) und Emissions- (blau: $\lambda_{ex} = 266$ nm) Spektren bei 77 K von [L₄Cu₄Br₄] (**32**).

Diese duale Emission wird verständlich, wenn von Phosphoreszenz ausgegangen wird, die von zwei *unterschiedlichen* angeregten Zuständen hervorgerufen wird, namentlich von einem ³CC- und einem ³XLCT-Zustand (Abb. 3.8). Dabei resultiert die HE-Bande von einem Übergang aus dem ³XLCT-Zustand, während die intensivere LE-Bande von einem ³CC-Zustand herrührt.^[41c]

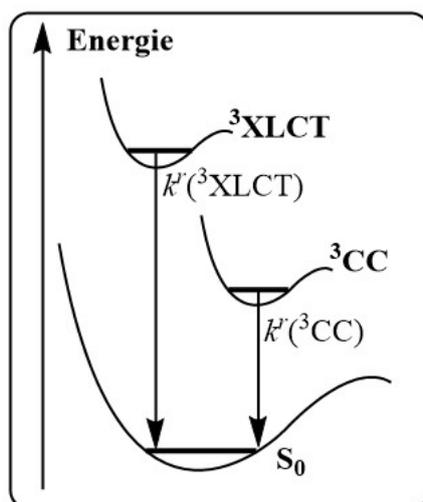


Abbildung 3.8: Zweizustandsmodell für Pyridinkomplexe des Typs $[\text{Py}_4\text{Cu}_4\text{X}_4]$ nach De Angelis und Ford.^[41c]

Beide Zustände können, abhängig von der Natur des Halogens, thermisch unterschiedlich stark interkonvertieren und beeinflussen damit maßgeblich die Thermochromie dieser Verbindungen.^[37a-e,41c,68] Die Cluster des Typs $[\text{Py}_4\text{Cu}_4\text{X}_4]$ besitzen jedoch deutlich kürzere Kupfer-Kupfer-Abstände ($d_{\text{CuCu}} < 2.8 \text{ \AA}$) als in $[\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (**32**) und $[\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_4]$ (**33**) gefunden wurden ($d_{\text{CuCu}} = 3.1\text{-}3.3 \text{ \AA}$). In pyridinbasierten Systemen sind aufgrund dessen, stärkere cuprophile Wechselwirkungen zu erwarten. Damit ist die Beteiligung von ${}^3\text{CC}$ -Zuständen an der dualen Emission von $[\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ eher unwahrscheinlich. Auch das für $[\text{Py}_4\text{Cu}_4\text{X}_4]$ typische thermochrome Verhalten wurde bei $[\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (**32**) nicht beobachtet (Abb. 3.9).

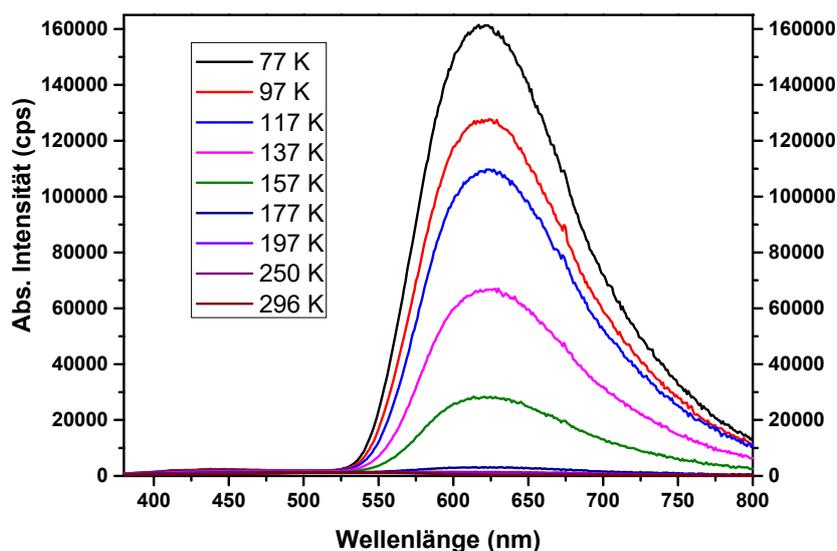


Abbildung 3.9: Temperaturabhängige Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$) von $[\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (**32**).

DFT- und TD-DFT-Berechnungen, durchgeführt von A. Steffen auf PBE0/LANL2DZ-Niveau, untermauern diese Vermutung für **32**. Sie beschreiben den S_1 - und T_1 -Zustand als größtenteils Liganden-(Phosphinin-)-basierte Zustände unter Orbitalbeteiligung der Kupfer- bzw. Bromatome. Die intensive LE-Triplettemission von **32** kann als $^3\text{XMLCT}$ charakterisiert werden. $[\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (**32**) zeigt einige Parallelen zu der Photophysik von 2,6-Bis(2-thienyl)-4-phenylphosphinin.^[69] Diese Phosphininverbindung weist eine HE-Fluoreszenzbande ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) und eine LE-Phosphoreszenzbande ($\lambda_{\text{max}} = 601 \text{ nm}$) mit einer Emissionslebenszeit von ca. 1 ms auf. Aus diesem Grund wurde ebenfalls der freie Ligand 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-(2,3-dimethylphenyl)-phosphinin (**31**) photophysikalisch untersucht (Abb. 3.10). Das freie Phosphinin zeigt bei Raumtemperatur und bei 77 K Emissionslebenszeiten von 1.38 ns bzw. 1.56 ns (siehe Tabelle 3.2). Diese Lebenszeiten kennzeichnen die Emission als Fluoreszenz, eine Phosphoreszenz konnte weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K detektiert werden. Offensichtlich ist in **31** im Gegensatz zu 2,6-Bis(2-thienyl)-4-phenylphosphinin das ISC und eine evtl. Phosphoreszenz nicht schnell genug, um mit der strahlungslosen Desaktivierung zu konkurrieren. Die schwache HE-Bande bei 450 nm für den Komplex $[\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (**32**) sollte demnach der Restfluoreszenz des Liganden **31** geschuldet sein. Sie ist von einer schwachen Intensität, da sie nahezu vollständig durch das ISC ausgelöscht wird, welches aus der hohen Spin-Bahn-Kopplung (SOC) des $[\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ -Kerns resultiert.

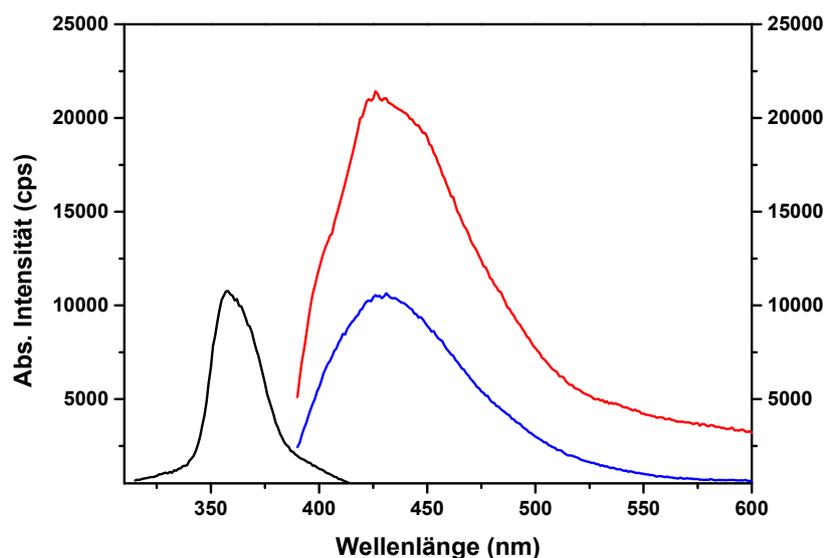


Abbildung 3.10: Anregungs- (schwarz: $\lambda_{em} = 430$ nm, bei Raumtemperatur) und Emissionsspektren (schwarz: bei Raumtemperatur; rot: bei 77 K; $\lambda_{ex} = 365$ nm) des Phosphinins Liganden **31**.

Ein ähnlicher Mechanismus wurde von Moussa und Amouri *et al.* bei Phosphinin-Komplexen des Platins [Pt(ppy)(Phosphinin)₂](OTf) (Phosphinin = 2,6-Diphenyl-4-methylphosphinin) beschrieben.^[70] Hier vermittelt das Platinatom das ISC und verhindert die Fluoreszenz des Liganden.

Tabelle 3.2: Photophysikalische Daten des Phosphinins 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-(2,3-dimethylphenyl)-phosphinin (**31**).

T[K]	λ [nm]	τ_1 [ns] (%)	τ_2 [ns] (%)	τ_3 [ns] (%)	χ^2	τ_{av} [ns]
77	430	0.7 (26)	1.7 (71)	5.7 (3)	1.059	1.56
295	430	1.1 (69)	2.0 (31)	-	1.413	1.38

Ferner berichten Müller, Hissler und Boucekkine über die Photophysik von [Ir(C[^]P)₃].^[36] In diesem System wird nur eine ligandenbasierte, sehr schwache Emissionsbande mit einem Maximum bei 430 nm festgestellt. Offensichtlich kann der Cu₄X₄-Kern in [L₄Cu₄Br₄] (**32**) und [L₄Cu₄Cl₄] (**33**) eine sehr viel stärkere Spin-Bahn-Kopplung induzieren, als es das Iridiumatom in [Ir(C[^]P)₃] vermag. In einer alternativen Erklärung wird für die Komplexe [L₄Cu₄X₄] die nicht-strahlende Desaktivierung vom T₁-Zustand sehr viel besser unterdrückt, als das für

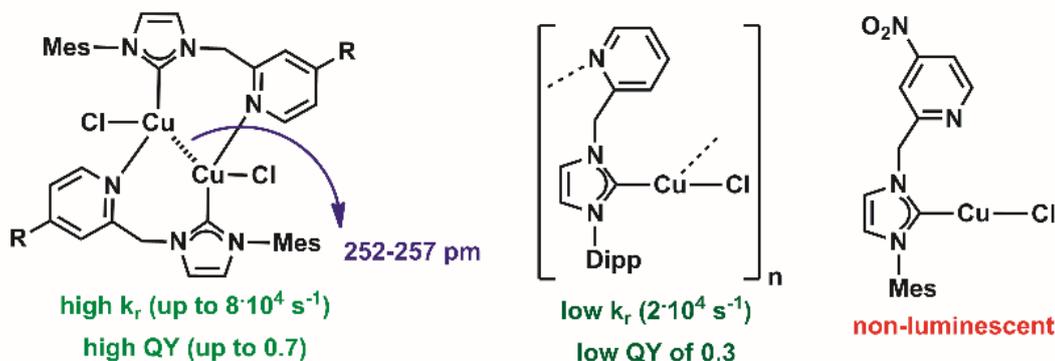
[Ir(C[^]P)₃] der Fall ist. Damit scheinen die Verbindung **32** und **33** die einzigen Beispiele einer Metall-Phosphinin-Spezies zu sein, die schon bei Raumtemperatur eine Phosphoreszenz zeigt. Zusammenfassend lässt sich die breite intensive LE-Emission des [L₄Cu₄Br₄]-Heterocubans **32** auf einen ³XMLCT-Zustand zurückführen, während die HE-Bande mit hoher Wahrscheinlichkeit von der Restfluoreszenz des Phosphinins **31** verursacht wird. Eine zusätzliche clusterzentrierte ³CC-Emission, wie sie in strukturell-analogen Pyridinverbindungen auftritt, ist nicht festzustellen. Die Emissionsbande von [L₄Cu₄Cl₄] (**33**) ist bathochrom zu dem [L₄Cu₄Br₄]-Cluster (**32**) verschoben. Dieses Verhalten wurde bereits in Kapitel II für die verschiedene Halogenide der [CuX]-Komplexe des Phenanthrolins beobachtet und kann mit der Ligandenfeldstärke der Halogene bzw. mit der deren Einfluss auf das HOMO erklärt werden kann (s.o.). Die Cu-Cu-Abstände sind in **33** vergleichbar lang wie in **32** (d_{CuCu} = 3.1-3.3 Å) und die Emissionslebenszeiten von [L₄Cu₄Cl₄] sind denen von [L₄Cu₄Br₄] sehr ähnlich (τ_{av} = 171 (**32**) vs. 156 μs (**33**)). Dies legt eine analoge Photophysik des angeregten Zustandes nahe und kennzeichnet diesen Zustand ebenfalls als ³XMLCT.

Nachdem in den letzten zwei Kapiteln gelb bis rot emittierende Komplexe vorgestellt wurden, deren Liganden relativ niedrigliegende π*-Orbitale (Phenanthrolin und Phosphinin) aufweisen, soll in den nächsten Kapiteln von der Synthese, Struktur und Photophysik von Kupfer(I)-Komplexen berichtet werden, deren Liganden *N*-heterozyklische Carbene (NHCs) sind. Diese Liganden besitzen ein energetisch sehr viel höherliegendes π*-Orbital (vgl. 1,10-Phenanthrolin: -2.2 eV; Phosphinin: -2.1 eV; PH₃: -0.24 eV ^{Me}NHC: +0.21 eV; mit ^{Me}NHC = 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden).^{xi} Heteroleptische Phosphankomplexe, wie z.B. [Cu(phen)(DPEPhos)]⁺ (mit DPEPhos = Bis-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)ether) weisen im Vergleich zu den schwach emittierenden homoleptischen Diiminkomplexen höher liegende MLCT-Zustände auf, die wesentlich weniger von strahlungsloser Desaktivierung betroffen sind (vgl. Kapitel 1.3).^[12] Da das π*-Orbital von NHCs energetisch noch höher liegt, als es bei Phosphanen beobachtet wird, sollte die energetische Lage von ³MLCT-Zuständen in Cu(I)-NHC-Komplexen ebenfalls weiter ansteigen. Dieses kann für das Design von grünen bis blauen Emitter ausgenutzt werden, die sich zusätzlich durch eine hohe Emissionseffizienz auszeichnen sollten. Da NHCs auch gleichzeitig sehr viel stärkere σ-Donoren sind, führt die Verwendung von chelatisierenden Bis-NHC-Liganden zu linearen dinuklearen Kupfer(I)-Komplexen, welche variable Cu-Cu-Abstände aufweisen (vgl. Kapitel V und VI). Verbindungen mit sehr kurzen Cu-Cu-Abständen (2.5-2.6 Å) erhält man auch unter

^{xi} Rechnungen mit ADF durchgeführt (BLYP/TZ2P), siehe 8.7 für Details.

Verwendung elektronenreicher chelatisierenden Picolyl-NHC-Hybridliganden in dinuklearen CuCl-Komplexen. Die Photophysik dieser Komplexe, welche sich unter anderem durch hohe Quantenausbeuten auszeichnen, wird im folgenden Kapitel behandelt.

4. Kapitel: Lumineszenz von poly-, di- und mononuklearen CuCl-Komplexen mit NHC-Picolyl-Liganden



4.1. Einleitung

Multidentate Liganden mit substituierten 2-Picolyl-Gruppen (NHC[^]Pic_n mit Pic = 2-Pyridylmethyl) haben einige Bedeutung in der Koordinationschemie gefunden, da sich die elektronischen Eigenschaften durch Funktionalisierung in verschiedenen Positionen des Pyridins und Imidazoliumstickstoffatoms leicht verändern lassen.^[71] Auf diese Weise lassen sich mono- und multinukleare Komplexe darstellen, die sehr unterschiedliche Eigenschaften und Struktur motive aufweisen, wie z.B. [(Ag)₃(NHC[^]Pic₂)₃](PF₆)₃, [(Ag)₂(NHC[^]Pic)₂(μ-Cl)₂] oder [Ag(NHC[^]Pic)₂](BF₄).^[71-72] Durch die Einführung einer Donorgruppe (wie die Methoxygruppe; OMe) in der 4-Position des Pyridins kann die Metall-Pyridin-Bindung verstärkt werden.^[73] In Eisen(II)-Komplexen können mit Hilfe der 2-Picolyl-Gruppe sehr stabile Low-Spin-Grundzustände erhalten werden.^[74] Auch andere Eigenschaften wie Reaktivität, Lumineszenz und das Redoxverhalten der Komplexe lassen sich auf diese Weise modulieren.^[73-75] Allen berichteten Beispielen ist gemein, dass die Einführung von verschiedenen funktionalen Gruppen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften in der 4-Position des Pyridins synthetisch relativ einfach durchgeführt werden kann.^[73] Picolyl-substituierte Imidazolin-2-ylidene (NHC[^]Pic) sind seit den Anfängen der Chemie der *N*-heterozyklischen Carbene durch die Arbeit von Danopoulos bekannt.^[76] Neben anderen Systemen beschreiben die Autoren die Synthese von Kupfer(I)-Bromid-Komplexen mit *N*-2,4,6-Trimethylphenyl-*N'*-(2-picolyl)-imidazolin-2-yliden (IMesPic) als Liganden. Diese Verbindungen bilden, abhängig von dem Lösungsmittel in dem die Kristallisation erfolgte, entweder dimere [L₂Cu₂Br₂]-Komplexe **39** oder polymere Strukturen **40** (Abb. 4.1).^[76a] Interessanterweise finden sich andere Metallkomplexe mit bidentaten funktionalisierten NHC-Pyridin-Liganden nur in drei weiteren aktuellen Publikationen.^[75e,77] Helaja *et al.*

berichten von dem Gold(III)-Komplex **36** (Abb. 4.1). Dieser elektronenreiche methoxy-substituierte Picolyl-Komplex weist hohe katalytische Aktivität in Isomerisierungsreaktionen von Alkinfuranen zu 1,3-Dihydro-Isobenzofuranen und *o*-Alkinanilinen zu Indolen, auf.^[75e] Willans und Mitarbeiter beschreiben stabile Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Komplexe (**37** und **38**) in Zusammenhang mit Kupfer(I)-Alken-Wechselwirkungen,^[77] während Cisnetti und Mitarbeiter die Synthese und Charakterisierung des dinuklearen Komplexes [Cu₂Cl₂(IMesPic)₂] (**41**) beschreiben. Dieser Komplex stellt ein Chlorid-Analogon des zuvor von Danopoulos berichteten Bromid-Komplexes **39** dar, der entweder durch Transmetallierung^[78] mit CuSPh^[79] und einem Silber-Präkursor oder mit einer silberfreien Methode in sauerstofffreier wässriger ammoniakalischer Lösung synthetisiert werden kann.^[80] Die letztere Methode eröffnet einen einfachen Weg mit hohen Ausbeuten für die Synthese der Kupfer(I)-Komplexe.

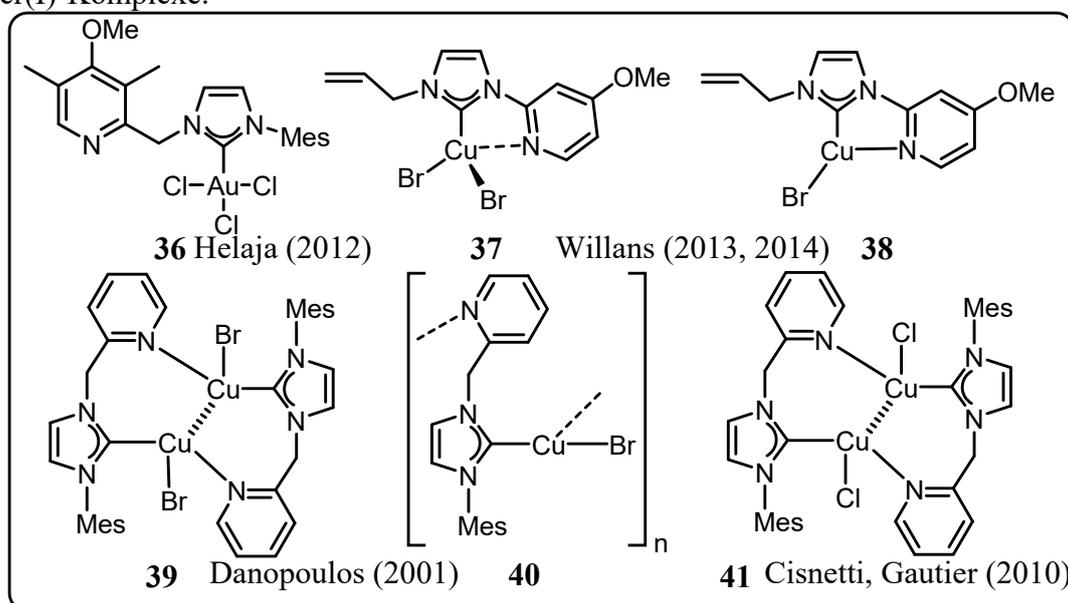


Abbildung 4.1: Oben: Münzmetallkomplexe mit NHCs und substituierten Picolyl/Pyridin-Liganden. Unten: dimere (**39**, **41**) und polymere (**40**) Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe mit unsubstituierten IMesPic-Liganden.

Die Effizienz dieser Methode ist durchaus vergleichbar mit einer Syntheseroute von Santoro *et al.*, welche Kaliumcarbonat als Base und Aceton als Reaktionsmedium verwendet. Darüber hinaus zeichnet sie sich durch milde Reaktionsbedingungen, kurze Reaktionszeiten und durch eine einfache Isolierungsprozedur aus.^[81]

Der Komplex [Cu₂Cl₂(IMesPic)₂] (**41**) zeigt im Festkörper sehr kurze Cu-Cu-Abstände von 2.564(2) Å, welche in erster Linie eine Konsequenz des verbrückenden, bidentaten Liganden sind. Jedes Kupferatom ist durch das Carben-Kohlenstoff des einen Liganden und durch das Pyridinstickstoffatom des anderen Liganden koordiniert.^[79]

Signifikante cuprophile Wechselwirkungen können bei Kupfer-Kupfer-Abständen unterhalb von 2.8 Å, dem doppelten van-der-Waals Radius von Kupfer(I), erwartet werden. Dennoch liegen cuprophile Wechselwirkungen in der Stärke deutlich unter den gut untersuchten aurophilen Wechselwirkungen (4 vs. 15 kcal/mol).^[67b,82] Durch die Pionierarbeit von Che und Mitarbeitern wurde gezeigt, dass diese Wechselwirkung auch für lumineszierende Kupfer-Phosphan-Komplexe wichtig ist (siehe Kapitel V).^[83] Am Beispiel dieser Verbindungen wurde mit Hilfe von Resonanz-Raman-Spektroskopie bewiesen, dass die Cu-Cu-Wechselwirkungen den Ursprung der Lumineszenz darstellen können und dass eine Emission aus der Bildung von $(\text{Cu})3d\sigma^* \rightarrow 4p\sigma$ -Zuständen resultiert.^[83-84] Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen spielen auch eine wichtige Rolle für die Photophysik von Kupfer(I)-Halogenid-Clustern $[\text{L}_4\text{Cu}_4\text{X}_4]$ (s.o.; mit L = Pyridin).^[35,37a,37d,39,41c,67c,68,82o,82ab,85] Trotz dem Wissen über den photophysikalischen Einfluss der cuprophilen Wechselwirkungen ist wenig über die Reichweite dieser Wechselwirkungen in molekularen Komplexen bekannt. Der Komplex $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic})_2]$ (**41**) zeigt im Feststoff eine sehr intensive Emission. Da viele Derivate von IMesPic, bzw. dem sterisch anspruchsvollen *N*-2,6-Di-(isopropyl)phenyl-*N'*-(2-picolyl)-imidazolin-2-yliden Liganden (IDippPic), synthetisch leicht zugänglich sind, bieten diese Systeme die Möglichkeit einer systematischen photophysikalischen Studie mit dem Ziel, den Einfluss der Cu-Cu-Wechselwirkungen auf die Emissionseigenschaften genauer zu untersuchen.

4.2. Strukturen im Festkörper

Für Röntgenbeugungsexperimente verwendbare Einkristalle konnten durch langsame Etherdiffusion in konzentrierten Dichlormethanolösungen von **41-46** gewonnen werden. Aus den Beugungsdaten wird ersichtlich, dass der Substituent in der 4-Position des Pyridins einen strukturbestimmenden Faktor darstellt. Dieser bestimmt, ob dimere Komplexe $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{R}})_2]$ (R = H, Me, Cl und OMe: **41-44**) oder die monomere Struktur $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{NO}_2})]$ (**45**) gebildet werden (Abb. 4.2). Ein Vergleich der pK_a -Werte von 4-R-substituierten Pyridinen mit Pyridin selbst ($\text{pK}_a = 5.2$) zeigt kleine Effekte für Me (+0.8), OMe (+1.4), und Cl (-1.4), jedoch führt die Einführung des NO_2 -Substituent zu einer starken Reduktion der Basizität. Hier findet sich ein pK_a -Wert von 1.6.^[86]

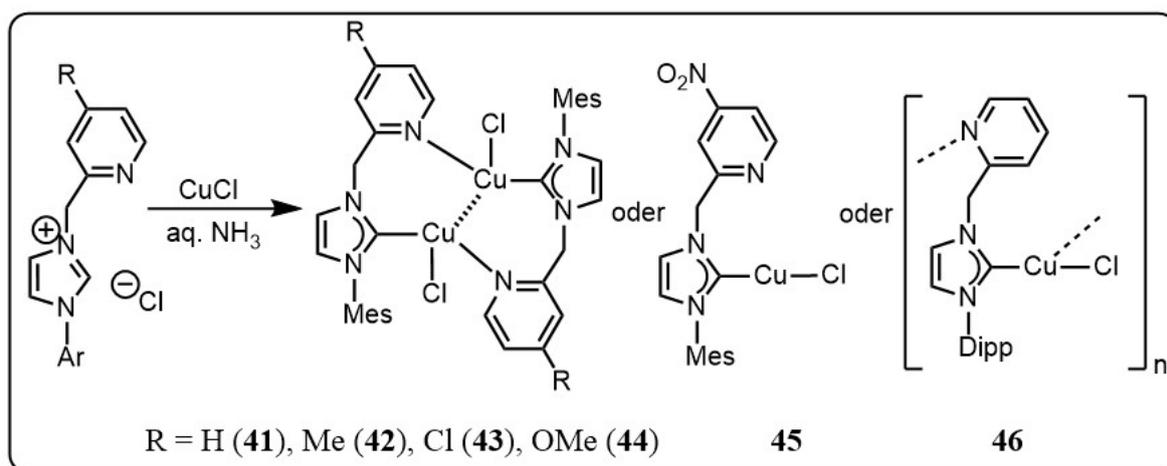


Abbildung 4.2: Synthese der dinuklearen, mononuklearen und polymeren Kupfer(I)-NHC-Picolyl-Komplexe **41-46**.

Möglicherweise existieren in Lösung Gleichgewichte zwischen dem Monomer, Dimer und eventuell auch Oligomeren. Ein Anhaltspunkt auf ein solches Gleichgewicht wird dadurch erhalten, dass sich die Verbindung $[\text{CuBr}(\text{IMesPic})]$, abhängig vom Lösungsmittel, entweder als Dimer **39** oder als Polymer **40** kristallisieren lässt (vgl. Abb. 4.1).^[76a] Einen weiteren Hinweis auf ein dynamisches Gleichgewicht liefert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in deuterierten Dichlormethan gelösten Kristalle von Verbindung **41** (Lösungen in Aceton- d_6 und DMSO- d_6 zeigen ähnliche Ergebnisse).^[79-80] Dieses zeigt *breite* Signale bei 2.08, 2.40 und 7.07 ppm für die CH_3 - und CH -Protonen der Mesitylgruppen. Ein breites Signal bei 5.55 ppm gehört zu der verbrückenden Methylengruppe, die das NHC mit dem Pyridin verknüpft. Signale bei 6.97, 7.34 (m), 7.79 (t) und 8.65 ppm werden von den Protonen des Pyridins und Imidazolin-2-ylidens hervorgerufen.

Der Substituent am Stickstoff des NHC beeinflusst ebenfalls die Struktur im Festkörper. Die Einführung des 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten (Dipp) führt zu der polymeren Struktur $[\text{CuCl}(\text{IDippPic})]_\infty$ (**46**) im Festkörper. Die bei 100 K erhaltenen Röntgenbeugungsdaten zeigen somit drei verschiedene Struktur motive. Die Komplexe **41-44** kristallisieren in zentrosymmetrischer dimerer Form, jeweils mit zwei Äquivalenten CH_2Cl_2 . Im Gegensatz dazu kristallisieren die Verbindungen **45** und **46** als lösungsmittelfreie monomere bzw. polymere Moleküle. Repräsentative Beispiele für die Komplexe sind in Abbildung 4.3 dargestellt und Tabelle 4.1 zeigt ausgewählte strukturelle Daten aller Komplexe. In den dimeren Strukturen **41-44** liegt das $\text{IMesPic}^{\text{R}}$ als verbrückender Ligand von zwei CuCl -Einheiten vor, sodass die zwei Kupferzentren kurze Abstände von 2.5226(8) (**43**) bis 2.5744(9) Å (**44**) aufweisen (Tabelle 4.1). Der Carben-Kohlenstoff eines NHCs zeigt Wechselwirkungen zu *beiden* Metallzentren und hat so ebenfalls verbrückenden Charakter. Die kürzere Cu-C-Bindungslänge

liegt zwischen 1.940(2) (**44**) und 1.9462(19) Å (**43**), während die längere Bindungslänge einen Abstand zwischen 2.5483(19) (**43**) und 2.621(3) Å (**44**) annimmt.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Cu⋯Cu Abstände [Å] der Verbindungen **41-46** im Festkörper (T = 100 K) und mit PBE0-D3/ZORA/def2-tzvp berechneten Strukturdaten zum Vergleich [in eckigen Klammern].

Verb.	Cu⋯Cu	Cu1–C1	Cu1⋯C1A	Cu1–Cl1	Cu1–N3A
41 · 2 CH ₂ Cl ₂	2.5638(4) [2.58]	1.9447(15) [1.92/1.91]	2.5825(17) [2.69/2.70]	2.3679(4) [2.29]	2.0482(13) [2.03/2.02]
42 · 2 CH ₂ Cl ₂	2.5668(8)	1.945(3)	2.593(3)	2.3762(8)	2.049(2)
43 · 2 CH ₂ Cl ₂	2.5226(8) [2.57]	1.9462(19) [1.91]	2.5483(19) [2.68]	2.3407(7) [2.30]	2.0453(16) [2.04]
44 · 2 CH ₂ Cl ₂	2.5744(9) [2.60]	1.940(2) [1.91/1.90]	2.621(3) [2.73/2.72]	2.3620(8) [2.30/2.28]	2.032(2) [2.06/2.04]
45	-	1.891(2) [1.86]	-	2.1215(7) [2.09]	-
46	-	1.9036(18)	-	2.2456(5)	2.0631(16)

Die aromatische Mesitylgruppe und das Pyridin stehen in nahezu coplanarer Anordnung mit einem durchschnittlichen Centroid-Abstand von 3.79 Å (**41**: 3.8183(2) Å; **42**: 3.8067(5) Å; **43**: 3.7639(8) Å; **44**: 3.7753(8) Å). Diese kurzen Abstände deuten auf π - π -Wechselwirkungen zwischen der elektronenreichen Mesitylgruppe und dem elektronenarmen Pyridinring hin.^[87] Während für die Substituenten R = H, Me, Cl, OMe in der 4-Position des Pyridins kein signifikanter Einfluss auf die Koordinationsgeometrie der Moleküle im Festkörper festgestellt werden kann, erfolgt im Nitro-Derivat **45** die Koordination ausschließlich über das Carben ($d(\text{Cu}-\text{C}) = 1.891(2)$ Å) und den Chloridoliganden ($d(\text{Cu}-\text{Cl}) = 2.1215(7)$ Å) in einer *linearen* Geometrie mit einem C-Cu-Cl Winkel von 178.08(9)°. Das Pyridin-Stickstoffatom zeigt keine inter- oder intramolekularen Kontakte zu Kupferatomen (kürzester N_{py}-Cu-Abstand: 3.668(3) Å). Die fehlende Koordination des 4-Nitropyridins in **45** könnte mit der im Vergleich zu den elektronenreicheren Pyridinen **41-44** und **46**, niedrigeren Interaktionsenergie des Kupfer- und Stickstoffatoms erklärt werden. Diese reicht in **45** möglicherweise nicht aus, die vermutlich hohe Deformationsenergie des linearen NHC-Cu-Cl- Fragments zu kompensieren (vgl. Kapitel VI).

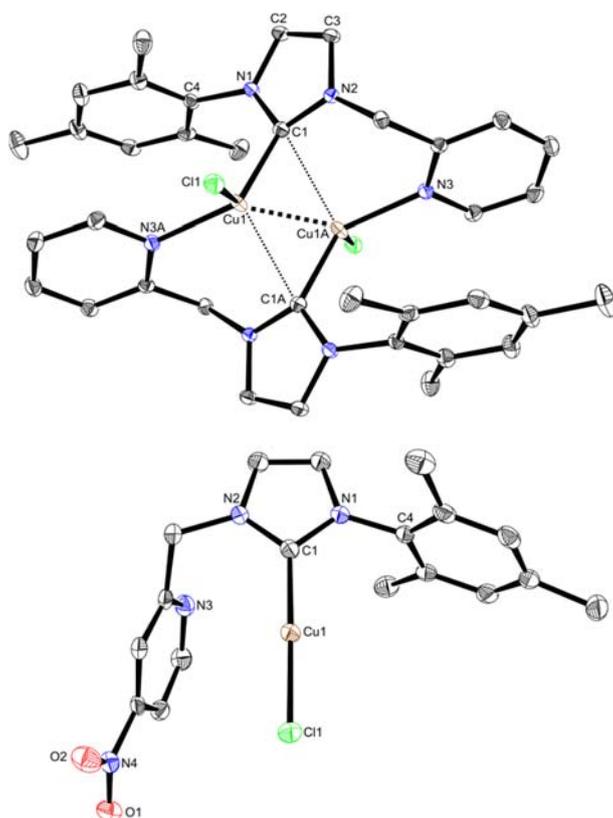
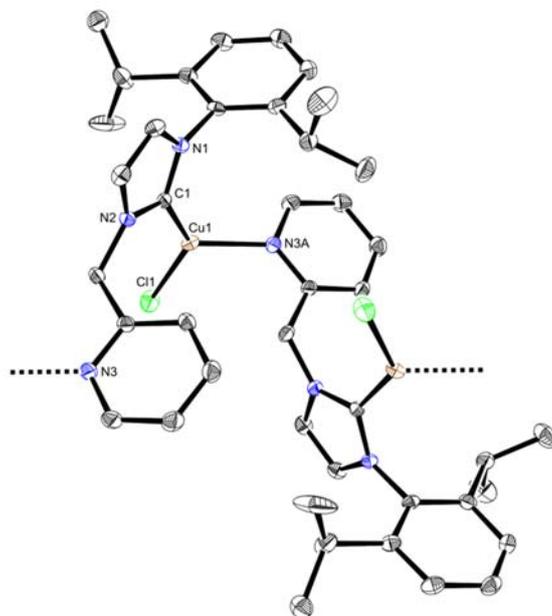


Abbildung 4.3: Molekulare Strukturen der dimeren Verbindung $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{H}})]$ (**41**, oben), des Monomers $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{NO}_2})]$ (**45**, unten). Auslenkungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome und CH_2Cl_2 (für **41**) sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.



Ähnlich wie bei den Strukturen **41-44** treten bei **45** zwischen den Mesityl- und Pyridingruppen π - π -Wechselwirkungen auf (Abstand der Centroiden: 3.9217(5) Å).

Das dritte Strukturmotiv erhält man, wenn der Mesitylsubstituent durch eine 2,6-Diisopropylgruppe ersetzt wird. Wie auch in den Komplexen **41-44** verbrückt der zweizählige Ligand zwei Kupferzentren. Dies führt jedoch bei der Verbindung **46** im Festkörper zu einem Koordinationspolymer. Ein Vergleich der Bindungslängen zeigt eine signifikante Verlängerung der Cu-Cl-Bindung um 0.122 Å und der Cu-N-Bindung um 0.015 Å in dem Komplex **46**, während es zu einer Verkürzung der Cu-C-Bindung (um 0.041 Å) kommt. Die Summe der Bindungswinkel um das trigonale Kupferzentrum ergibt 359.9° (N-Cu-Cl = 101.46(4)°; C-Cu-Cl = 134.78(6)°; C-Cu-N = 123.67(7)°) und zeugt damit von einer planaren aber verzerrt trigonalen Koordinationsgeometrie. Das polymere Bromid-Analogon von Komplex **46**, welches von Danopoulos *et al.* publiziert wurde, zeigt ähnliche Cu-C- (1.914(4) für **40** vs. 1.9036(18) Å für **46**) und Cu-N-Bindungslängen (2.044(3) für **40** vs. 2.0631(16) Å für **46**).^[76a] Auch die Summe der Bindungswinkel um das Kupferzentrum zeigt nur eine Abweichung von 4° von den Werten, die für Komplex **46** gefunden wurden (N-Cu-Br = 103.43(10)°; C-Cu-Br = 130.73(13)°; C-Cu-N = 125.24(16)°).^[76a]

4.3. Photophysikalische Studie

Die dimeren Komplexe **41-44** und die polymere Verbindung **46** weisen im kristallinen Zustand eine intensive Lumineszenz auf, sobald sie mit UV-Licht bestrahlt werden. Im Unterschied dazu zeigt [CuCl(IMesPic^{NO2})] (**45**) keine sichtbare Emission. Die photophysikalischen Daten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst, während die Emissions- und Anregungsspektren im Festkörper in Abbildung 4.4 dargestellt sind. Der Komplex [Cu₂Cl₂(IMesPic^H)₂] (**41**) zeigt eine intensive grüne Emission mit einem Maximum von 520 nm, welches bathochrom mit der Einführung einer Me (**42**), OMe (**44**) und Cl (**43**) Gruppe verschoben wird und zu Emissionsmaxima bei 523, 538 und 549 nm führt. Die Anregungsspektren von **44** und **41**, aufgenommen bei dem jeweiligen Emissionsmaximum, zeigen zwei intensive Absorptionsmaxima bei 302 und 328 nm mit breiten Schulterbanden zwischen 380 und 400 nm. Die Maxima der Anregungsspektren von [Cu₂Cl₂(IMesPic^{Me})₂] (**42**) und [Cu₂Cl₂(IMesPic^{Cl})₂] (**43**) sind zu 398 und 366 nm verschoben. Auch wenn es keine einfache Erklärung für dieses Verhalten gibt, deutet dies auf die Beteiligung des Pyridins an dem S₀→S₁-Übergang hin (vgl. TD-DFT-Berechnungen).

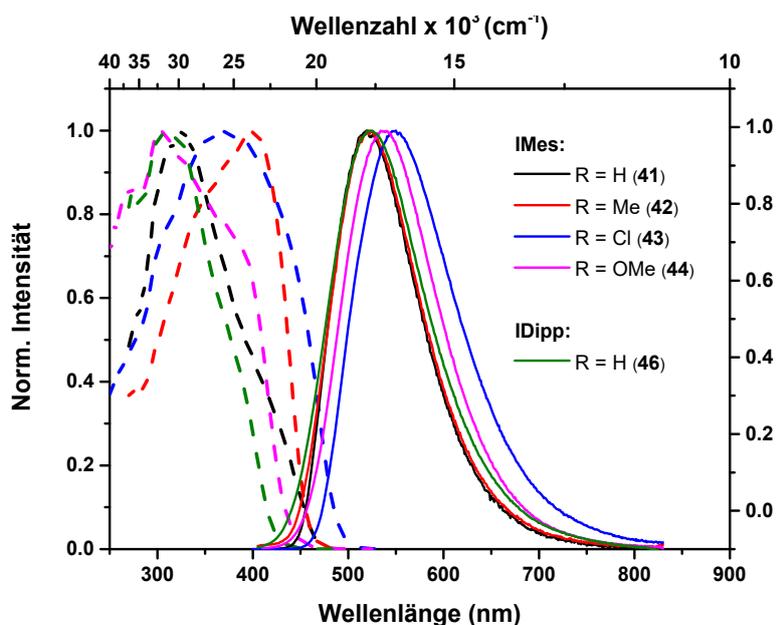


Abbildung 4.4: Anregungs- (gestrichelte Linie; am jeweiligen Emissionsmaximum aufgenommen) und Emissionsspektren (durchgezogene Linie, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) der Verbindungen **41-44** und **46** im Festkörper.

Das Emissions- und das Anregungsspektrum der polymeren Verbindung $[\text{CuCl}(\text{IDippPic}^{\text{H}})_{\infty}]$ (**46**), welche eine unsubstituierte Picolylgruppe, aber einen anderen *N*-Substituenten am NHC trägt als $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{H}})_2]$ (**41**), ist dem von **41** sehr ähnlich (Emissionsmaximum bei 520 nm für **41** vs. 525 nm für **46**).

Um einen Einblick in die vermutete Dynamik der monomeren und dimeren Komplexe in Lösung zu erhalten, wurde das Absorptionsverhalten der Verbindungen studiert. Gelöst in entgastem und wasserfreiem Dichlormethan (Abbildung 4.5) zeigen die Verbindungen $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Cl}})_2]$ (**43**) und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{OMe}})_2]$ (**44**) eine sehr intensive Absorptionsbande bei 300 nm und eine schwache Absorptionsschulter zwischen 325-425 nm (für **43**) bzw. zwischen 325-400 nm (für **44**). Im Gegensatz dazu weist das Monomer $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{NO}_2})]$ (**45**) nur die Absorptionsbande bei 300 nm (Abbildung 4.5) auf. Die schwache niederenergetische Absorptionsbande in den Lösungsspektren von **43** und **44**, die auch in den Anregungsspektren des Festkörpers (Abbildung 4.4) zu finden sind, könnte ein Hinweis auf vorhandene dimere Strukturen sein. Für Verbindung $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{NO}_2})]$ (**45**) ist aufgrund des niedrigeren pK_a -Wertes des elektronenarmen Pyridins ein Gleichgewicht zu erwarten, welches weit auf der Seite der monomeren Spezies liegt. Die niederenergetische Bande in Lösung und im Festkörper ist auf Grundlage von DFT- und TD-DFT Berechnungen (s.u.) von XML(Cu-Cl-py)CT-Charakter, während die hochenergetischen Banden möglicherweise von π - π^* -Übergängen des Pyridins oder ML(Cu-NHC)CT-Übergängen

stammen. Dies könnte das vollständige Fehlen niederenergetischer Absorptionsbanden bei dem Komplex **45** erklären, da hier kaum Wechselwirkungen zwischen den elektronenarmen Pyridin und dem Kupferatom zu erwarten sind.

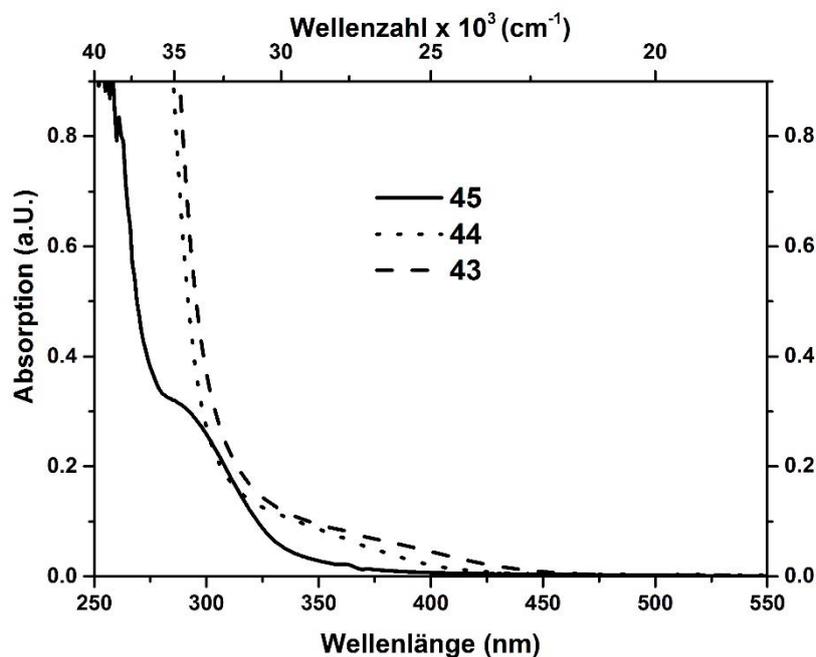


Abbildung 4.5: Absorptionsspektren von den Verbindungen **43-45** in entgasten wasserfreien Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Ein weiterer Hinweis auf ein mögliches Gleichgewicht verschiedener Spezies in Lösung wird mit der Emissionsspektroskopie von Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Cl}})_2]$ (**43**) in Dichlormethan (Abbildung 4.6) erhalten. Eine Anregung mit einer Anregungswellenlänge von 350 nm führt zu einer breiten aber schwachen Emission mit einem Maximum bei 650 nm. Das Anregungsspektrum dieser Emission zeigt eine Bande zwischen 300-420 nm und eine schwächere Schulter zwischen 420-600 nm. Interessanterweise findet sich bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm eine noch schwächere Emission, die sich deutlich von der ersten Emissionsbande unterscheidet. Eine mögliche Erklärung läge in dem Vorhandensein eines Gleichgewichtes verschiedener Spezies (Monomer, Dimer und evtl. Oligomere) in Dichlormethan.

Die Emissionsquantenausbeuten von **41-44** und **46** liegen im Festkörper zwischen $\Phi = 0.49-0.68$, während die Lumineszenzlebenszeiten $\tau = 9-16 \mu\text{s}$ betragen. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen kann für $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{NO}_2})]$ (**45**) kaum Emission im Festkörper detektiert werden. Vermutlich ist, wie auch für die schwache Emission von Komplex **43** in Lösung, die fehlende Koordination der chromophoren Pyridingruppe dafür verantwortlich. Zusätzlich finden sich in diesem Komplex keine kurzen Cu-Cu-Abstände.

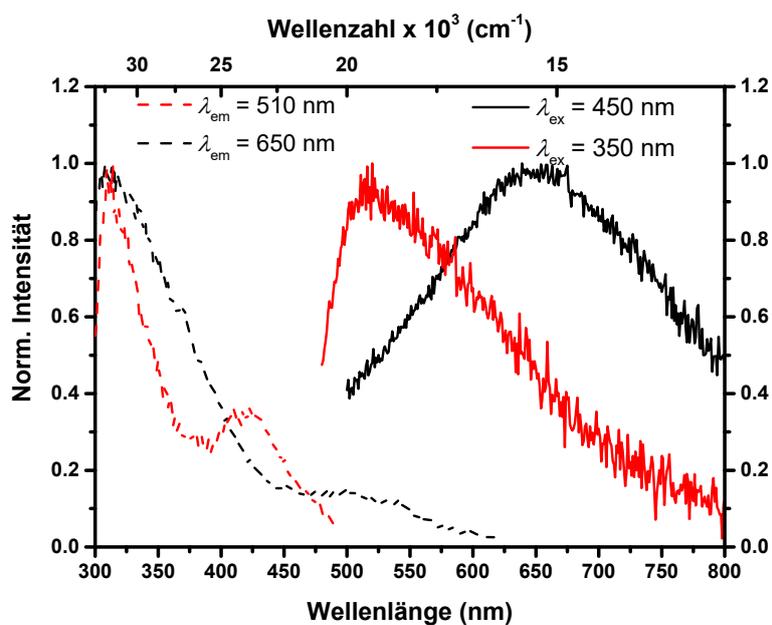


Abbildung 4.6: Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Cl}})_2]$ (43) in entgasten wasserfreien Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Tabelle 4.2: Ausgewählte photophysikalische Daten im Festkörper bei Raumtemperatur und unter Inertgas-Bedingungen. Ausnahmen sind besonders gekennzeichnet.

	T [K]	$\lambda_{\text{abs}}^{a)}$ [nm]	λ_{em} [nm]	Φ	τ [μs] (%)	$\tau_{\text{av}}^{b)}$ [μs]	τ_0 [μs]	k_r [10^4 s^{-1}]	k_{nr} [10^4 s^{-1}]
41	298	-	520	0.59	9 (100)	9	15	6.6	4.6
	77		548		20 (52), 60 (38), 143 (10)	48			
42	298	-	523	0.68	9 (100)	9	13	7.7	3.6
	77		534		24 (62), 120 (38)	61			
43	298	370	549	0.49	9 (79), 4 (21)	8	16	6.3	6.5
	77		559		90 (74), 155 (26)	107			
44	298	350	538	0.67	16 (98), 41 (2)	17	25	4.0	2.0
	77		544		19 (97), 70 (2)	19			
45	298	300	540	$^{-c)}$	$^{-c)}$	-	-	-	-
46	298	-	525	0.32	14 (100)	14	44	2.3	4.9
	77		537		19 (95), 36 (5)	20			

^{a)} Aufgenommen in entgastem Dichlormethan bei Raumtemperatur. ^{b)} $\tau_{\text{av}} = \sum B_n \tau_n$ ^{c)} Emissionsintensität zu schwach um das Abklingsignal zu detektieren. (τ_0 unter der Annahme von $\Phi_{\text{ISC}} = 1$).

Auffallend ist, dass die Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Übergangs k_r für die Verbindung **44** mit $4.0 \cdot 10^4 \cdot \text{s}^{-1}$ kleiner ist, als für die anderen dimeren Verbindungen **41-43**. Für diese Verbindung findet sich der längste Cu-Cu-Abstand der dimeren Verbindungen. Möglicherweise ist damit eine geringere Schweratombeteiligung an dem Emissionsübergang verbunden. Ebenfalls sinkt im Vergleich zu den Verbindungen **41-43** auch k_{nr} um den Faktor zwei bis drei, so dass trotzdem eine relative hohe Quantenausbeute von 67% zu beobachten ist. Aus dem Vergleich der Verbindung $[\text{CuCl}(\text{IDippPic}^{\text{H}})_\infty]$ (**46**), die keine Cu-Cu-Wechselwirkungen aufweist, mit der Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{H}})_2]$ (**41**; Cu-Cu-Abstand: 2.56 Å) wird deutlich, dass kurze Abstände zwischen den Kupferatomen die Emissionseigenschaften von Verbindung **41-44** stark beeinflussen. In dem Komplex **41** wird eine um den Faktor zwei größere Quantenausbeute (32% für **46** vs. 59% für **41**) und eine signifikant kürzere intrinsische Emissionslebenszeiten (44 μs für **46** vs. 15 μs für **41**) gefunden. Auch die Geschwindigkeitskonstanten des strahlenden Überganges der dinuklearen Verbindungen **41-44** sind circa um einen Faktor zwischen zwei und drei größer als im Polymer **46**.

Die Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen zeigen keine Veränderung, wenn sie in einer Luftatmosphäre gemessen werden und demonstrieren somit ihre Stabilität und das Potential dieser Verbindungen für eine eventuelle Verwendung in optoelektronischen Bauteilen.

Die Emissionslebenszeiten im Festkörper bei Raumtemperatur von den Verbindungen sind für rein phosphoreszente Kupfer(I)-Komplexe relativ kurz ($\tau = 9-16 \mu\text{s}$) und könnten ein Indiz für das Auftreten von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF) sein.^[8a,42,49b,88] Kupfer(I)-Komplexe die TADF aufweisen haben bei Raumtemperatur gewöhnlich Lebenszeiten von wenigen μs , während der *reine* Triplett-Zustand (d.h. der $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang) erst bei tieferen Temperaturen in Erscheinung tritt und eine sehr viel längere Lebenszeit im Bereich von mehreren Hundert μs zeigt.^[8a,15a,89] Die Abbildung 4.7 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{OMe}})_2]$ (**44**) und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Me}})_2]$ (**42**) bei Raumtemperatur und 77 K. Der Kurvenanfang und das Emissionsmaximum der Emission sind bathochrom um ca. 30 nm bzw. 6 nm für **44** verschoben, wie es für TADF zu erwarten ist. Die gemittelte Emissionslebenszeit verlängert sich für **44** jedoch nur moderat von 17 μs auf 19 μs bei 77 K (Tabelle 4.2). Dieser Unterschied scheint zu klein, um die Emission bei den verschiedenen Temperaturen zweifelsfrei unterschiedlichen angeregten Zuständen (d.h. vom S_1 - und T_1 -Zustand) zuzuordnen. Ein ähnliches Verhalten für gemittelte Emissionslebenszeit bei 77 K und Raumtemperatur wird für die polymere Struktur $[\text{CuCl}(\text{IDippPic}^{\text{H}})_\infty]$ (**46**),

beobachtet. Hier steigt die Emissionslebenszeit ebenfalls nur leicht von 14 μs auf 20 μs an (Tabelle 4.2). Der temperaturabhängige Verlauf der gemittelten Lebenszeiten dieser beiden Verbindungen zeigt einen nahezu linearen Anstieg in dem beobachteten Temperaturbereich (298 K bis 77 K, Abb. 4.8).

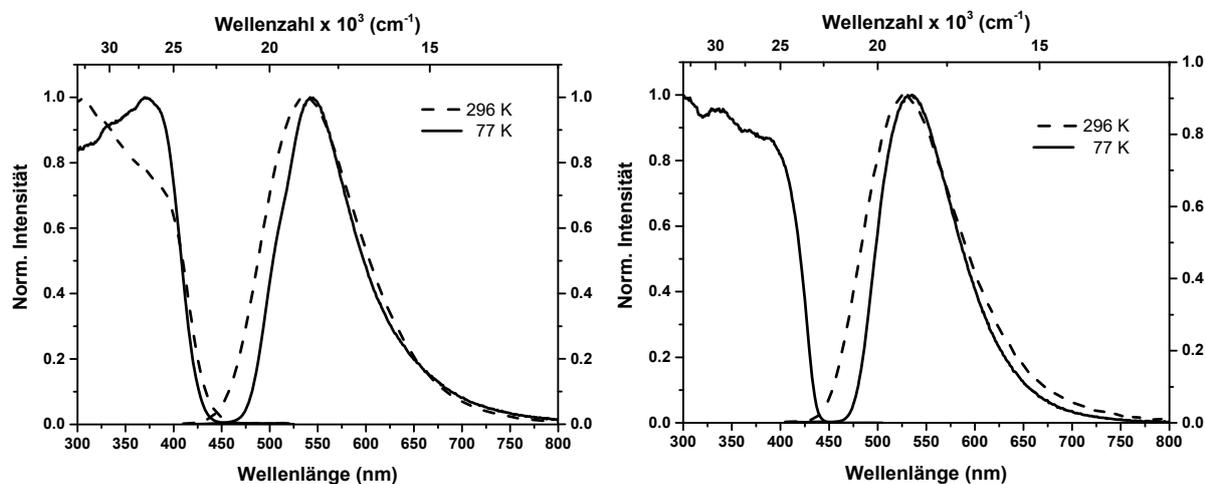


Abbildung 4.7: Anregungs- und Emissionsspektren von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{OMe}})_2]$ (**44**, links) und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Me}})_2]$ (**42**, rechts) bei Raumtemperatur und 77 K.

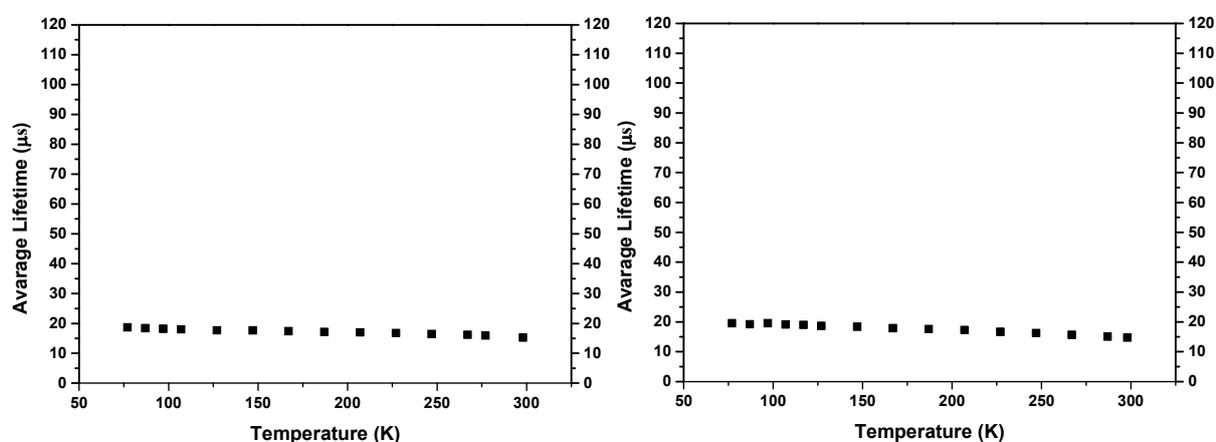


Abbildung 4.8: Temperaturabhängiger Verlauf der gemittelten Lebenszeiten τ_{av} von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{OMe}})_2]$ (**44**, links) und $[\text{CuCl}(\text{IDippPic}^{\text{H}})_\infty]$ (**46**, rechts).

Eine bathochrome Verschiebung der Emission bei Temperaturniedrigung von 296 K auf 77 K findet auch bei $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Me}})_2]$ (**42**) statt (Abbildung 4.7, rechts). Doch im Gegensatz zu den Verbindung **44** und **46** ist hier die Differenz zwischen der Emissionslebenszeit bei Raumtemperatur ($\tau = 9 \mu\text{s}$) und der gemittelten Lebenszeit bei 77 K ($\tau_{\text{av}} = 61 \mu\text{s}$) sehr viel größer (Tabelle 4.2). Die gemittelte Emissionslebenszeit bei 77 K übersteigt die bei Raumtemperatur theoretisch berechnete intrinsische Lebenszeit ($\tau_0 = 13 \mu\text{s}$), welches den Prozess der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) bei dieser Verbindung möglich erscheinen lässt.

Für die Verbindungen $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{H}})_2]$ (**41**) und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Cl}})_2]$ (**43**) findet sich für die gemittelte Emissionslebenszeit bei 77 K ebenfalls eine Überschreitung der bei Raumtemperatur berechneten intrinsischen Lebenszeit um das Dreifache (**41**) bzw. das Siebenfache (**43**).

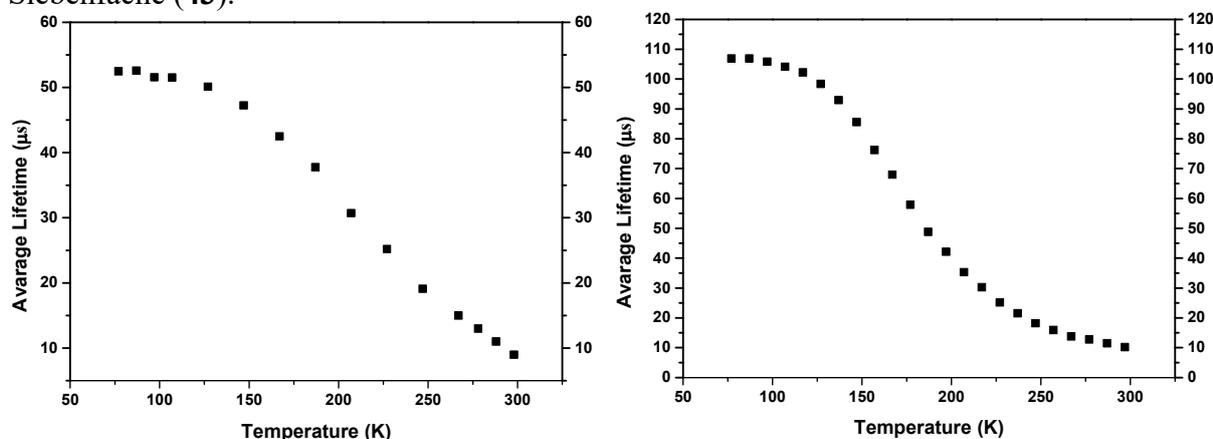


Abbildung 4.9: Temperaturabhängiger Verlauf der gemittelten Lebenszeiten τ_{av} von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Me}})_2]$ (**42**, links) und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Cl}})_2]$ (**43**, rechts).

Der temperaturabhängige Verlauf der gemittelten Lebenszeiten für die Komplexe **42** und **43** (Abb. 4.9) weicht vom linearen Verlauf, der für die Komplexe **44** und **46** gefunden wurde, ab und erreicht ein Plateau bei Temperaturen unterhalb von ca. 120 K. Ein solches Plateau bei tiefen Temperaturen kann durch die Emission eines Triplett-Zustandes erklärt werden, dem das thermisch induziertes *Back-Intersystemcrossing* nicht mehr möglich ist.

Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine strukturelle Änderung ausgelöst durch die Temperaturniedrigung einen Einfluss auf die Natur des emittierenden Zustands hat und zu einer Reduktion der Oszillatorstärke, bzw. zu kleineren Geschwindigkeitskonstanten des strahlenden Überganges führt. Insbesondere kann der Kupfer-Kupfer-Abstand in den dimeren Komplexen besonders stark von Temperaturveränderungen beeinflusst werden, wie es bereits für verschiedenen Kupfer(I)-Cluster beschrieben wurde.^[35,37a,37d,39,41c,67c,68,85] Um diesen Effekt besser abschätzen zu können, wurden Röntgenbeugungsexperimente an den Kristallen von den dimeren Verbindungen **41** und **42** bei Raumtemperatur und bei 100 K durchgeführt und die Bindungslängen aller Bindungen^{xii} miteinander verglichen. Wider der Erwartung konnte hier eine geringfügige *Verkürzung* der mittleren Bindungslängen um 0.40% (**41**) bzw. 0.86% (**42**) bei Temperaturerhöhung beobachtet werden. Die individuellen Beiträge an den Änderungen der Bindungslängen schwanken zwischen -0.87% und +0.13% (**41**) bzw. -1.74% und -0.07% (**42**). Im Gegensatz dazu verlängert sich der Cu-Cu-Abstand tatsächlich überproportional um +4.66%

^{xii} außer genommen Bindungen zu Wasserstoffatomen

von 2.5638(4) Å auf 2.6832(7) Å für **41** bzw. um +3.86% von 2.5668(8) Å auf 2.6659(10) Å für **42** (Abbildung 4.10). Eine komplementäre Erklärung für die bei 77 K gemessenen langen Emissionslebenszeiten der Komplexe **41-43** könnten eine Phosphoreszenz von einem weiteren *zweiten* Triplett-Zustand mit mehr Metallbeteiligung sein. Dieser strukturell verzerrte Zustand hat eine geringere Oszillatorstärke und deswegen eine sehr viel längere Lebenszeit. Dieses Phänomen wird für $[\text{CuCl}(\text{IDippPic}^{\text{H}})_{\infty}]$ (**46**) nicht beobachtet und dies könnte als Argument für diese These verstanden werden, da die Verbindung keine Cu-Cu-Wechselwirkungen bei tiefen Temperaturen ausbilden kann. Jedoch bleibt es dann teilweise unklar, warum für die dimere Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{OMe}})_2]$ (**44**) *kein* drastischer Anstieg der Emissionslebenszeit bei 77 K zu beobachten ist, auch wenn für **44** ein etwas längerer Kupfer-Kupfer-Abstand als für die Verbindungen **41-43** zu finden ist (bei 100 K: 2.5744(9) Å vs. 2.5226(8)-2.5668(8) Å). Gemäß der DFT-Berechnungen des optimierten Triplett-Zustandes (s.u.) von **44** findet sich im Vergleich zum Grundzustand eine Verkürzung des Cu-Cu-Abstandes um 0.177 Å. Eventuell tritt für **44** somit das Phänomen erst bei noch tieferen Temperaturen ($T < 77$ K) in Erscheinung.

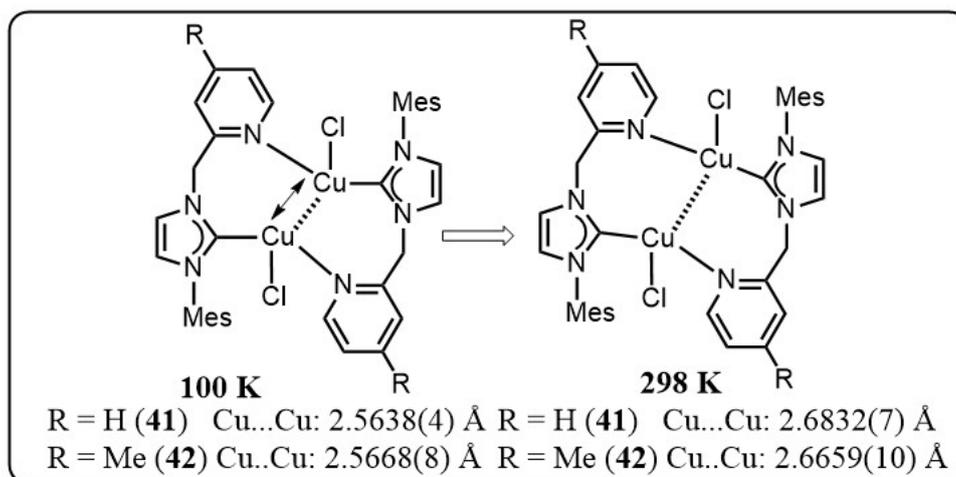


Abbildung 4.10: Vergrößerung des Cu-Cu-Abstandes bei Temperaturerhöhung von 100 K auf Raumtemperatur.

4.4. DFT- und TD-DFT-Berechnungen

Ein Faktor der die Emission des Komplexes [CuCl(IMesPic^{NO2})] (**45**) fast vollständig erlöschen lässt, ist definitiv die fehlende Koordination des Pyridin-Chromophors an das Kupferatom. Die Festkörperstrukturen der dimeren Verbindungen **41-44** zeigen jedoch neben der koordinierten Pyridineinheit auch das Vorliegen kurzer Cu-Cu-Abständen. Da das Polymer **46**, welches keine Cu-Cu-Wechselwirkungen aufweist, eine wesentlich kleinere strahlende Geschwindigkeitskonstante k_r besitzt als die analoge dinukleare Verbindung [Cu₂Cl₂(IMesPic^H)₂] (**41**), wurden DFT- und TD-DFT-Berechnungen von A. Steffen auf PBE0-D3-BJ/ZORA/def2-tzvp-Niveau durchgeführt, um die Bedeutung von cuprophilen Wechselwirkungen auf die Photophysik besser zu verstehen. Ausgewählte Bindungslängen der optimierten Strukturen der Grundzustände (S₀) sind in Tabelle 4.1 dargestellt und zeigen nur geringe Abweichungen von den experimentellen Daten. Insbesondere die Cu-Cu-Abstände (**41**: 2.58, **43**: 2.57, **44**: 2.60 Å) und die Kupfer-Pyridin-Abstände (**41**: 2.03/2.02, **43**: 2.04, **44**: 2.06/2.04 Å) weisen eine exzellente Übereinstimmung mit den Werten, die aus den Röntgenbeugungsexperimenten gewonnen wurden (Cu-Cu; **41**: 2.5638(4), **43**: 2.5226(8), **44**: 2.5744(9) Å bzw. Cu-py; **41**: 2.0482(13), **43**: 2.0453(16), **44**: 2.032(2) Å).

Tabelle 4.3: TD DFT (PBE0-D3-BJ/ZORA/def2-tzvp/COSMO) Ergebnisse von **41**, **43** und **44**.

Verbindung.	Übergang	nm	eV	f	Orbitalbeteiligung ^{a)}
41	S ₁	434	2.86	0.081	HOMO→LUMO (90)
	T ₁	447	2.77	-	HOMO→L+1 (73)
43	S ₁	473	2.62	0.104	HOMO→LUMO (94)
	T ₁	486	2.55	-	HOMO→L+1 (89)
44	S ₁	394	3.15	0.094	HOMO→LUMO (72), HOMO→L+1 (12)
	T ₁	423	2.93	-	HOMO→LUMO (59), HOMO→L+8 (16)

^{a)}Nur Orbitalbeteiligung mit Anteilen > 10% sind angegeben

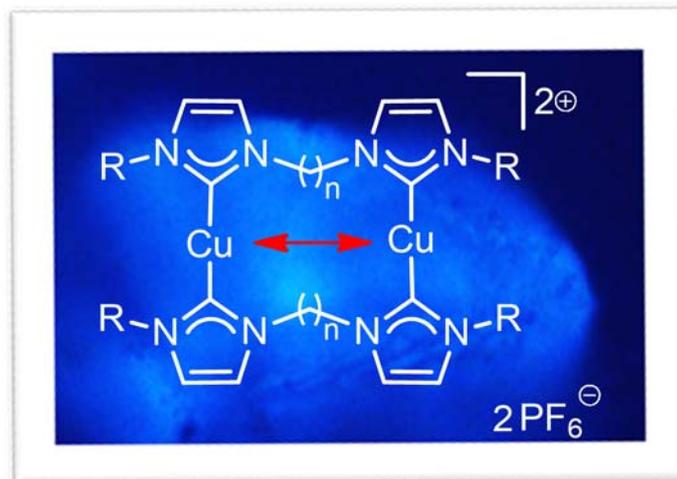
Das HOMO in diesen Verbindungen ist hauptsächlich eine antibindende Kombination von Cu(d)- und Cl(p)-Orbitalen, die ebenfalls anitbindend bzgl. der Cu-Cu-Bindungsachse sind. Das LUMO und LUMO+1 sind am Pyridin lokalisiert. Der HOMO-LUMO-Abstand wird von dem *para*-Substituenten des Pyridins beeinflusst und sinkt in der Reihenfolge [Cu₂Cl₂(IMesPic^{OMe})₂] (**44**: 3.79 eV) > [Cu₂Cl₂(IMesPic^H)₂] (**41**: 3.51 eV) > [Cu₂Cl₂(IMesPic^{Cl})₂] (**43**: 3.31 eV), die ebenfalls mit der Änderung der pK_a-Werte übereinstimmt (s.o.).

Ausgewählte FC-Übergänge, die aus der TD-DFT-Berechnung erhalten wurden, sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Der niedrigste Singulett-Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$) wird für die Dimere **41**, **43** und **44**, bei jeweils 434 (2.86 eV), 473 (2.62 eV) und 394 nm (3.15 eV) gefunden. Diese Übergänge haben hohe Oszillatorstärken und ihre Position stimmt ungefähr mit der niederenergetischen Bande in den experimentellen Absorptions- und Anregungsspektren in Dichlormethan überein (vgl. Abb. 4.6 und Abb. 4.7). In den experimentellen Lösungsspektren ist jedoch aufgrund des vermuteten Gleichgewichtes eine geringe Absorptionsintensität zu beobachten. Eine gute Übereinstimmung findet sich auch im Anregungsspektrum des Festkörpers für die niederenergetische Bande. Dieser $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ist zu einem großen Teil ein HOMO \rightarrow LUMO-Übergang und beinhaltet deswegen eine Elektronenumverteilung aus antibindenden Orbitalen bzgl. Cu-Cl- und Cu-Cu-Bindungsachse in ein π^* -Orbital des Pyridins. Eine ähnliche Situation findet sich für den FC- T_1 -Übergang, der bei 447 nm (2.77 eV) für **41**, bei 486 nm (2.55 eV) für **43** und bei 423 nm (2.93 eV) für **44** gefunden wird. In der Konsequenz führt dies zu einer größeren geometrischen Verzerrung durch die Verkürzung des Kupfer-Chlorid- und Kupfer-Kupfer-Abstandes. Die Struktur des relaxierten T_1 -Zustandes von Komplex $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{OMe}})_2]$ (**44**) zeigt die erwartete Verkürzung um 0.052 und 0.117 Å für die Cu-Cl- und für den Cu-Cu-Abstand im Vergleich zum Grundzustand. Die Emission aus dem T_1 -Zustand führt zu einer Elektronumverteilung von der Pyridin- bzw. Carben-Funktionalität zum Kupfer- bzw. Chloridatom (LMXCT-Übergang).

Zusammenfassend wurde gezeigt, wie Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen das Emissionsverhalten bzw. die Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Überganges in den dinuklearen Kupfer(I)-Chlorid-Komplexen des 2-(4-R-Picolyl)-imidazolin-2-yliden beeinflussen können. Dies zeigt sich besonders gut im direkten Vergleich zwischen den polymeren Komplex $[\text{CuCl}(\text{IDippPic}^{\text{H}})_\infty]$ (**46**) ohne kurzen Cu-Cu-Abstand und dem dinuklearen Komplex $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{H}})_2]$ (**41**), der eine nahezu doppelte Quantenausbeute (von 32% auf 59%) aufweist. Damit könnten Cu-Cu-Wechselwirkungen, neben einer Emission die auf TADF basiert, ein zusätzliches Designmotiv für intensive Emittier darstellen. Jedoch im Gegensatz zu dem schwervorhersagbaren TADF-Mechanismus lassen sich Cu-Cu-Wechselwirkungen wenigstens im Festkörper relativ leicht realisieren. Weitere Modifikationen sind nötig, um dimeren Strukturen auch in Lösung zu stabilisieren.

In dem nächsten Kapitel werden dinukleare Kupfer(I)-Komplexe mit chelatisierenden Bis-NHC-Liganden untersucht, in denen verschiedene Cu-Cu-Abstände realisiert wurden, um so weitergehende Aussagen über den Einfluss cuprophiler Wechselwirkungen treffen zu können. Zusätzlich zeigen einige dieser Komplexe eine ausgeprägte Mechanochromie.

5. Kapitel: Mechanochrome Lumineszenz von dinuklearen Kupfer(I)-Bis-NHC-Komplexen mit variablen Cu-Cu-Abständen



5.1. Einleitung

Metall-Metall-Wechselwirkungen in d^{10} -Übergangsmetallkomplexen sind Diskussionsgegenstand in verschiedenen photophysikalischen Studien.^[84c,90] Im Jahr 1989 berichteten Fackler und Che unabhängig voneinander von der Lumineszenz und dem Redoxverhalten von $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2](\text{X})_2$ (mit dppm = Bis(diphenylphosphino)methan und $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$).^[91] Der Komplex $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2](\text{BF}_4)_2$ zeigt in Lösung eine intensive Emission mit einem Maximum bei ca. 600 nm ($\tau = 21 \mu\text{s}$). Der angeregte Zustand weist eine bindende Au-Au-Wechselwirkung auf, resultierend aus einem $[5d\sigma^* \rightarrow 6p\sigma]$ -Übergang, und ist ein starkes Reduktionsmittel ($E^\circ = -1.6(1) \text{ V}$).^[91a,92] Im Festkörper werden für die Verbindung $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$ Au-Au-Abstände von 2.962(1) Å beobachtet, die den doppelten van-der-Waals-Radius (3.3 Å) von Gold deutlich unterschreiten, und es konnte gezeigt werden, dass diese kurzen Abstände eine Folge von dispersiven Wechselwirkungen sind.^[82b,82f,91b,93] Metallophile Wechselwirkungen liegen für d^{10} -Metalle im Grundzustand im Bereich von 4-15 kcal/mol.^[82a,94] Cuprophile Wechselwirkungen sind jedoch mit 4 kcal/mol im Vergleich zu aurophilen Wechselwirkungen (7-15 kcal/mol) deutlich schwächer und sind damit mit Wasserstoffbrückenbindungen energetisch äquivalent.^[82e-g] Die relative Schwäche der Cu-Cu-Interaktion ist höchstwahrscheinlich auch der Grund dafür, warum diese disperse Wechselwirkung für Gold sehr viel häufiger beobachtet und besser erforscht ist.^[82b] Wie in Kapitel IV gezeigt wurde, sind cuprophile Wechselwirkungen jedoch in der Lage die Quantenausbeute in dinuklearen Systemen signifikant zu erhöhen und sie könnten somit ein

Designmotiv für effiziente Emitter darstellen. Eine systematische photophysikalische Untersuchung cuprophiler Wechselwirkungen, sowohl im Festkörper als auch in Lösung, ist deswegen von größtem Interesse.

Es ist bereits gut dokumentiert worden, dass metallophile Wechselwirkungen zwischen d^{10} -Metallionen zu Aggregation von Molekülen (Dimere, Oligomere und Polymeren) führen können, von denen einige sehr intensive Emitter darstellen.^[82b,95] So konnten Ito und Mitarbeiter für den linearen Phenyl(Phenyl-*iso*-cyanid)-Gold(I)-Komplex zwei verschiedene Einkristalle isolieren, wobei eine Packung, mit 3.1773(5) Å deutlich kürzere Au-Au-Abstände aufweist als die andere (hier: $d(\text{Au-Au}) = 5.7334(7)$ Å).^[96] Doch während der Einkristall mit langen Metallabständen eine blaue Emission mit einer Quantenausbeute von nur 15% aufweist, verschiebt sich für den Kristall mit kurzen d^{10} -Metallabständen das Emissionsmaximum in den gelben Bereich des sichtbaren Lichtes und die Quantenausbeute erhöht sich auf 43%. Die photophysikalischen Eigenschaften der poly- und dinuklearen Emitter können schon durch kleinste Veränderungen in der Umgebung, beispielsweise durch die Anwesenheit von Lösungsmittelmolekülen oder anderen kleinen organischen Molekülen, im Festkörper beeinflusst werden.^[97] Auch die Gegenionen in dikationischen Komplexen der Münzmetalle haben einen Einfluss auf die Packung im Festkörper und damit auch auf den Metall-Metall-Abstand. So werden in $[\text{Cu}_2(\text{dcpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**47** mit $\text{dcpm} = \text{Bis(dicyclohexylphosphino)methan}$) zwei verschiedene Cu-Cu-Abstände von 2.639(2) und 2.731(2) Å gefunden, während er in $[\text{Cu}_2(\text{dcpm})_2](\text{PF}_6)_2$ (**48** · CH_2Cl_2) 2.790(6) Å beträgt (Abbildung 5.1).^[83] In den Festkörperstrukturen der entsprechenden Acetonitrilsolvate **47** · 2 MeCN und **48** · 3 MeCN verlängert sich dieser Abstand auf 2.8096(9) und 2.810(2) Å.

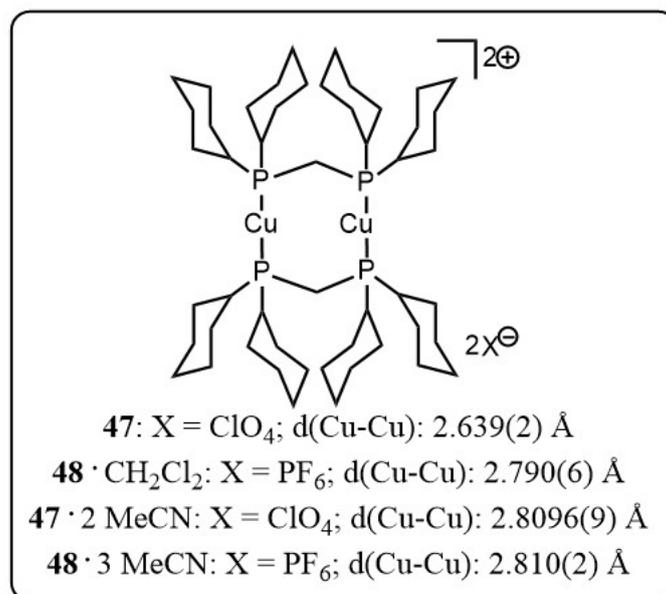


Abbildung 5.1: Kupfer-Kupfer-Abstände in den Verbindungen [Cu₂(dcpm)₂](ClO₄)₂ (**47**) und [Cu₂(dcpm)₂](PF₆)₂ (**48** · CH₂Cl₂) sowie in den Acetonitrilsolvaten **47** · 2 MeCN und **48** · 3 MeCN.^[83]

Alle Verbindungen zeigen in Acetonitrillösung eine Absorptionsbande bei ca. 320 nm, die einem [3dσ* → 4pσ]-Cu-Cu-Übergang zugeordnet werden konnte und haben ansonsten *identisches* Emissionsverhalten mit einem Maximum bei 480 nm (τ = 4 μs). Im Gegensatz dazu weisen die Feststoffe *unterschiedliches* Emissionsverhalten auf (λ_{max} = 410-475 nm).

Neben den dinuklearen Bis-Phosphan-Komplexen sind auch lumineszierende dinukleare Bis-Carben-Komplexe des Kupfers bekannt; so berichteten Tsubomura und Mitarbeiter 2009 von der Synthese und Photophysik des Komplexes [Cu₂(MeIm₂(CH₂))₂](PF₆)₂ (**49**, (MeIm₂(CH₂)) = 1,1'-Methylen-bis(3,3'-methyl)-imidazolin-2-yliden, Abb. 5.2). Diese Verbindung, die gleichzeitig das erste dokumentierte Beispiel eines lumineszierenden Kupfer(I)-NHC-Komplexes darstellt, zeigt in der Pulverprobe eine intensive blaugrüne *duale* Emission mit einem Maximum bei ca. 480 nm und eine weitere, höherenergetische Bande bei ca. 370 nm. Die Emissionslebenszeiten betragen 27 (14%) und 133 μs (86%) bei 480 nm, bzw. 16 (9%) und 123 μs (91%) für die hochenergetischen Emissionsbande bei 370 nm. Die Gesamtquantenausbeute des Festkörpers beträgt 43%.

Die molekulare Struktur von **49** im Festkörper ist ein Solvat der Form **49** · 0.75 Me₂CO · 0.5 H₂O, in welcher der Kupfer-Kupfer-Abstand 2.9031(17) Å beträgt.^[38b]

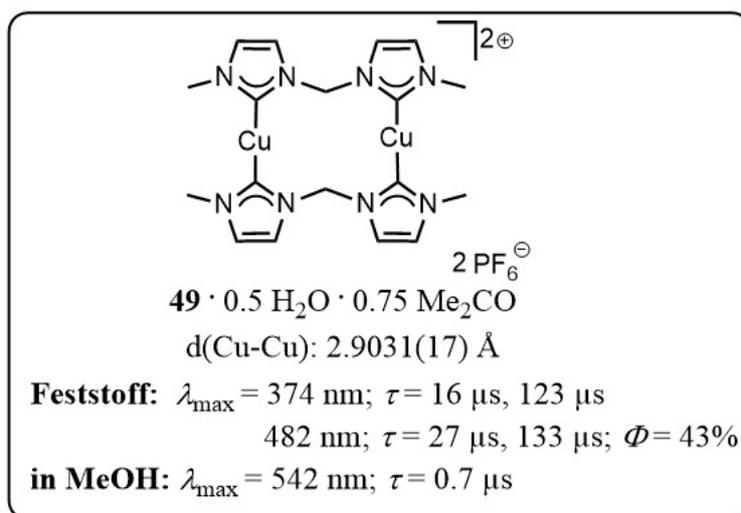


Abbildung 5.2: Struktur des ersten dokumentierten Beispiels eines lumineszenten Kupfer(I)-NHC-Komplexes (**49**) und dessen photophysikalische Kenndaten.^[38b]

Leider ist nicht berichtet worden, ob das gemessene Emissionsspektrum des Pulvers dem Emissionsverhalten des Solvates $\text{49} \cdot 0.75 \text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ entspricht, d.h. ob die aus dem Röntgenbeugungsexperiment erhaltene Struktur repräsentativ für den photophysikalisch untersuchten Feststoff ist. Damit ist der Ursprung der dualen Emission von **49** nicht abschließend geklärt. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre die Existenz verschiedener Konformere in der Pulverprobe. Dies macht eine Abschätzung des Einflusses eventueller dispersiver Cu-Cu-Wechselwirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindung auch aufgrund mangelnder Vergleichbarkeit schwierig. Allerdings könnte die Rotverschiebung der Emission ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) zusammen mit dem Intensitätsverlust der hochenergetischen Bande in methanolischer Lösung auf eine Verstärkung dieser Wechselwirkung hindeuten (s.u.).

Mit der ursprünglichen Absicht, einen geeigneten Präkursor für tetraedrische Kupfer(I)-NHC-Komplexe zu erhalten, wurde ein zu **49** analoger Komplex $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50** mit $\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{CH}_2) = 1,1'$ -Methylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden) synthetisiert. Die Pulverprobe dieses Komplexes zeigt ebenfalls eine intensive duale Emission. Mit dem Ziel, die duale Emission der Verbindungen **49** und **50** mit Blick auf cuprophile Wechselwirkungen im Festkörper und in Lösung zu verstehen und weitergehende Aussagen über den Einfluss und die Reichweite solcher Wechselwirkungen auf die Photophysik von dinuklearen Systemen zu treffen, wurden weitere Derivate durch eine Verlängerung der Methylenbrücke synthetisiert. Die dargestellten dinuklearen Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**), $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) und $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52** mit $\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4) =$

1,1'-Ethylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden und ${}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6)_2 = 1,1'$ -Propylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden) wurden strukturell und photophysikalisch mit dem literaturbekannten^[98] mononuklearen Kupferkomplex $[\text{Cu}({}^t\text{Bu}_2\text{Im})_2](\text{PF}_6)$ (**53** mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Im} = 1,3$ -Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden) verglichen. Verbindung **50** wurde unabhängig von den eigenen Arbeiten parallel von Hofmann und Mitarbeitern im Jahr 2012 publiziert.^[99]

5.2. Synthese und Charakterisierung

Die Ausgangsverbindungen 1,3-Di-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazoliumchlorid **54** und 1-*tert*-Butylimidazol **55** wurden in einer literaturbekannten modifizierten Radziszewski-Synthese dargestellt.^[100] Die Imidazoliumsalze **56-58** konnten ausgehend von **55** und den entsprechenden Dihalogenalkanen und anschließender Umsalzung mit KPF_6 in guten Ausbeuten (77-100%) gewonnen werden.^[100b,101] Die di- und mononuklearen Kupfer(I)-Komplexe **50-53** wurden durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze mit Kalium-*tert*-butanolat in THF bei tiefen Temperaturen (für **53** bei Raumtemperatur) und anschließender Umsetzung mit dem Kupfer-Präkursor $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ gelöst in Acetonitril gemäß der in den Abbildungen 5.3 und 5.4 dargestellten Reaktionsgleichungen in mäßigen bis guten Ausbeuten (22-80%) gewonnen.

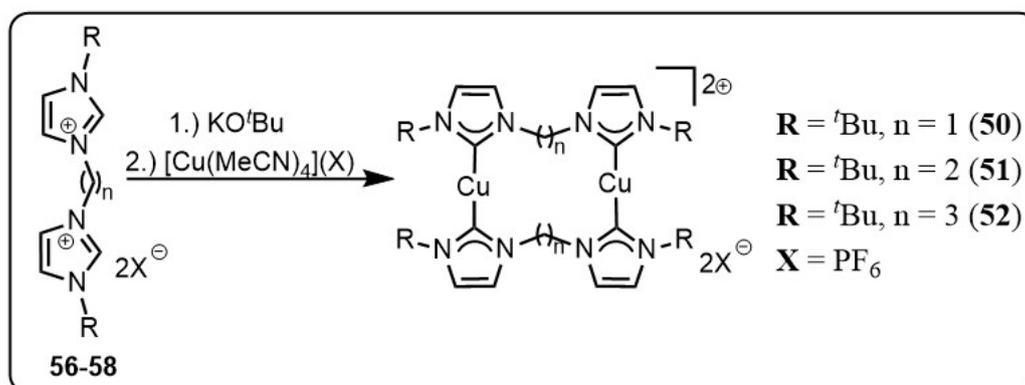


Abbildung 5.3: Synthese der dinuklearen Bis-NHC-Komplexe **50-52**.

Nach Umkristallisation durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitril-Lösung konnten farblose Kristalle der Verbindungen **50-52** erhalten werden, die sich für Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall eigneten. Weitere Charakterisierung erfolgte durch ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ - und ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie.

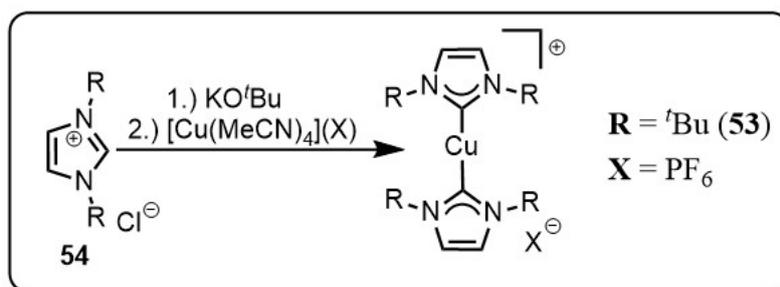


Abbildung 5.4: Synthese des mononuklearen Komplexes **53**.

Exemplarisch sind in Abbildung 5.5 für $[\text{Cu}_2({}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren, aufgenommen in $d_3\text{-MeCN}$, dargestellt. Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms beträgt 173.8 ppm und ist mit der des literaturbekannten Komplexes **50** (174.2 ppm in CD_2Cl_2) vergleichbar.^[99] Ferner sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signale der NHC-Rückgrat-Kohlenstoffe ($\text{C}3$ - und $\text{C}4$ -Kohlenstoffatome) bei 120.1 und 119.7 ppm, das Signal der Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke bei 57.5 ppm und des quartären Kohlenstoffatoms der *tert*-Butylgruppe bei 51.1 ppm detektierbar.

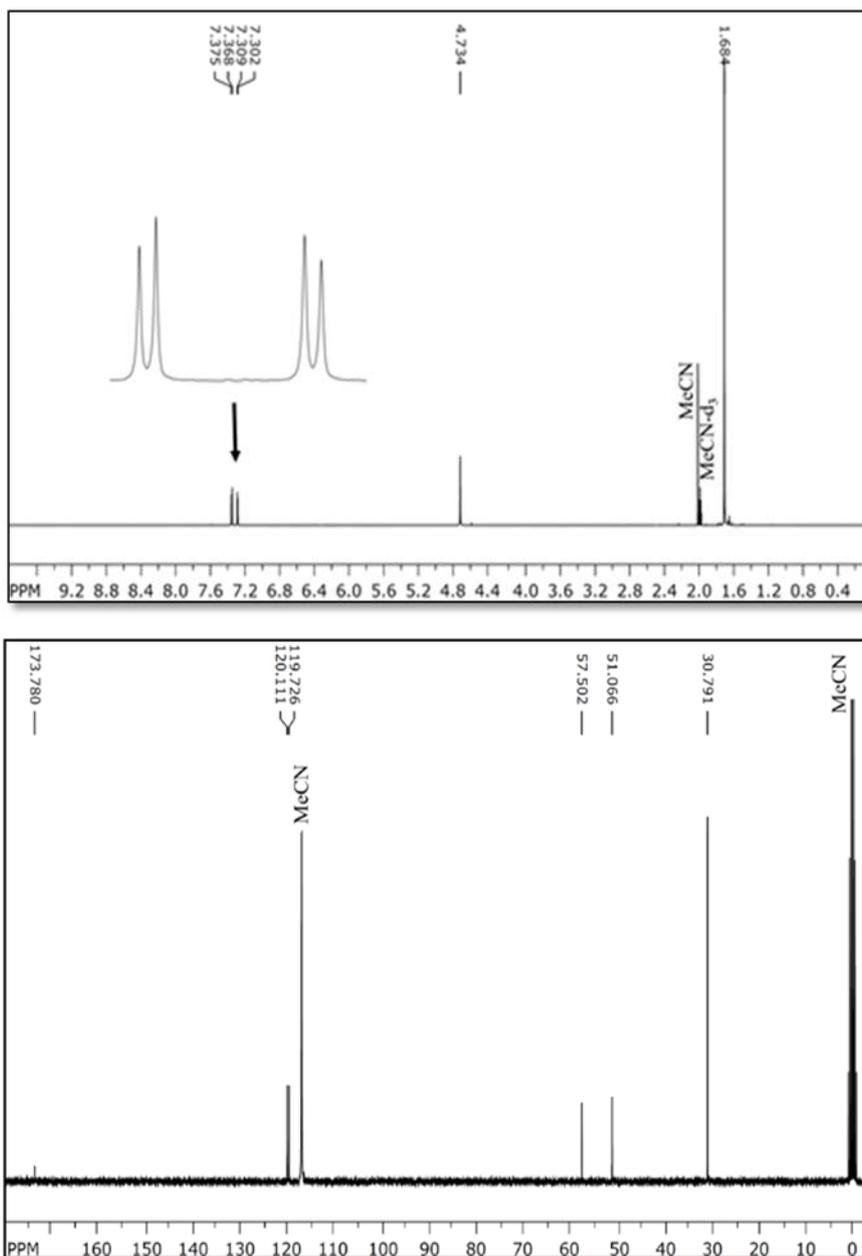


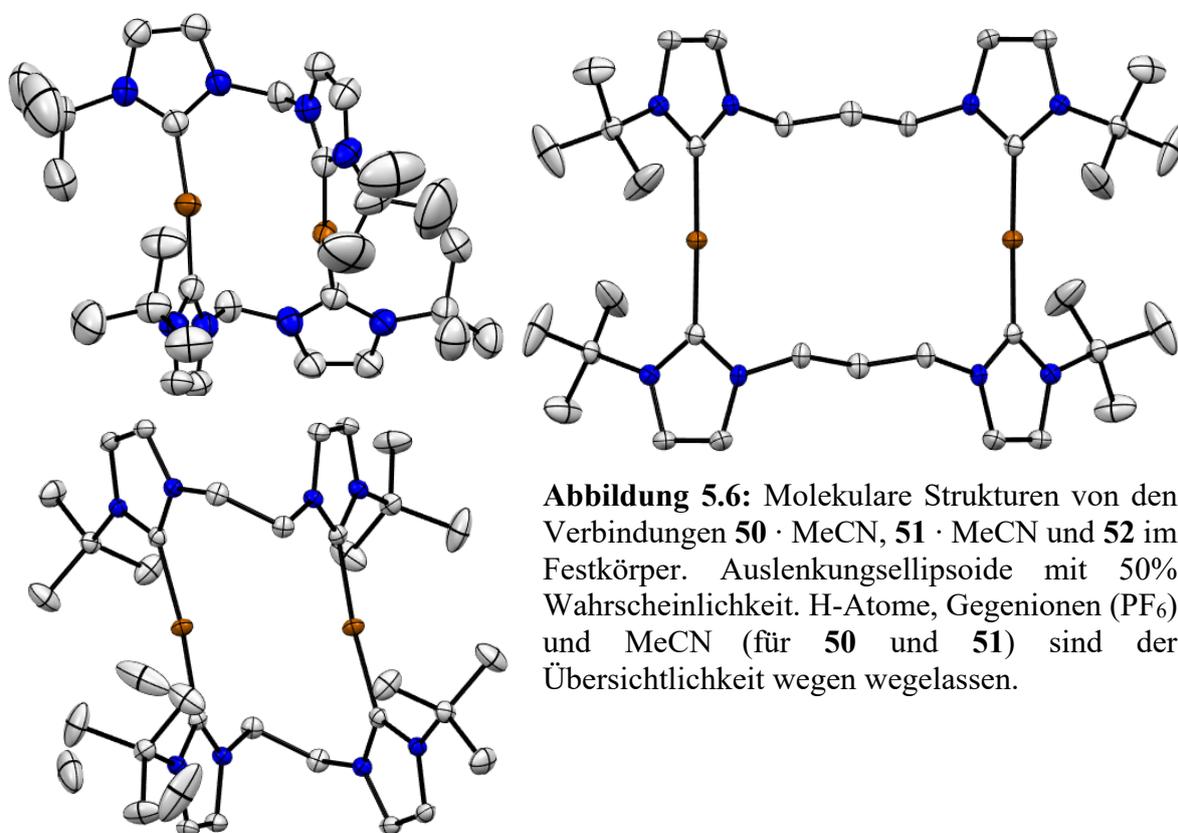
Abbildung 5.5: ^1H -NMR- (300 MHz; oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von **51** in deuteriertem Acetonitril (Zuordnung siehe Text).

Die CH_3 -Kohlenstoffatome der *tert*-Butyleinheit treten bei 30.8 ppm in Resonanz. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts ($^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz) für die Wasserstoffatome am Imidazolin-2-yliden-Ring bei 7.37 und 7.31 ppm. Die Wasserstoffatome der Ethenbrücke weisen eine chemische Verschiebung von 4.73 ppm auf, während die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen ein Singulett bei 1.68 ppm ergeben. Das Anion PF_6^- ergibt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die erwartete Resonanz bei -144.6 ppm als Septett ($^1J_{\text{PF}} = 707.0$ Hz). Für die übrigen Verbindungen ergeben sich analoge Spektren bzw. chemische Verschiebungen (siehe Kapitel VIII, experimenteller Teil). Von den Verbindungen **50-53** konnten keine

zufriedenstellenden Elementaranalysen gewonnen werden, möglicherweise hervorgerufen durch partielle Oxidation der Feststoffe. Die Acetonitril-Lösungen der dinuklearen Komplexe **50-52** zeigen in ihren ESI-Massenspektrogrammen Signale, die den monokationischen Komplexen $[M-PF_6]^+$ zugeordnet werden können.

5.3. Strukturen im Festkörper

Die Strukturen der Komplexe **50-52** im Festkörper konnten durch Röntgenbeugung an Einkristallen erhalten werden. Die Strukturen von **50**, **51** und **52** in Abbildung 5.6 dargestellt und ausgewählte Atom-Atom-Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.1 gezeigt.



Die Kupfer-Kupfer-Abstände der dargestellten Verbindungen überstreichen im Festkörper einen Bereich von 3.191(1) Å (für **50** · MeCN) bis 6.7228(11) Å (für **52**) und liegen damit in einer Größenordnung, in dem man keine effizienten cuprophilen Wechselwirkung im Grundzustand erwarten kann, da sie oberhalb des doppelten van-der-Waals-Radius von 2.8 Å liegen.^[102] Die Abstände der Kupfer-Carbon-Bindungen für die Komplexe **51** · MeCN und **52** liegen zwischen 1.902(2)-1.910(2) Å. Sie sind damit vergleichbar mit dem Cu-C-Bindungsabstand des literaturbekannten mononuklearen Komplex $[Cu('Bu_2Im)_2BF_4]$ (**60**: 1.909(2) Å).^[103] Eine Ausnahme bildet hier der methylenverbrückte dinukleare

Kupfer(I)-Komplex **50** · MeCN, in dem vier *unterschiedliche* Kupfer-Carben-Abstände beobachtet werden, die alle längere Bindungsabstände von 1.92 bis 2.01 Å aufweisen. Dieser Komplex weicht um 8.6° signifikant von der linearen Geometrie (180.0°) ab. Eine weitere größere Abweichung von der Linearität des C-Cu-C-Winkels findet sich für den Komplex **51** · MeCN (6.2°). Für diese beiden Komplexe sind auch die kürzesten Cu-Cu-Abstände festzustellen. Bemerkenswert ist, dass für [Cu₂(^tBuIm₂(CH₂))₂](PF₆)₂ (**50**) und [Cu₂(^tBuIm₂(C₂H₄))₂](PF₆)₂ (**51**) Acetonitrilsolvate der Form **50** · MeCN und **51** · MeCN im Festkörper gefunden werden. Interessant ist der Vergleich mit der berichteten Festkörperstruktur von **50**, die von Hofmann und Mitarbeitern beschrieben wurde.^[99] In dieser Arbeit finden die Autoren ein DCM-Solvat der Form **50** · 2 CH₂Cl₂. Die Inkorporation verschiedener organischer Lösungsmittelmoleküle kann zu erheblichen Änderungen in der Molekülstruktur führen (vgl. auch Abb. 5.1). Im vorliegenden Fall verkürzt sich der Metall-Metall-Abstand von 3.191(1) Å (in **50** · MeCN) auf 2.8661(3) Å (in **50** · 2 CH₂Cl₂) um 9%.^{xiii}

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å], Cu···Cu-Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **50** · MeCN, **51** · MeCN, **52** und **60** im Festkörper, sowie berechnete Daten (in eckigen Klammern, DFT-wB97XD/6-31g*, ohne Lösungsmittelmoleküle und Anionen).

Verb.	Cu···Cu	Cu–C	C–Cu–C
50 · 2 CH ₂ Cl ₂ ^{b),c)}	2.8661(3)	1.915(2)-1.921(2)	167.00(9)/168.89(8)
50 · MeCN ^{a)}	3.191(1) [2.43]	1.929(4)-2.007(4) [1.89-1.90]	171.37(18)/172.12(18) [165.7/165.8]
51 · MeCN ^{c)}	3.5170(7) [2.72]	1.902(2)/1.904(2) [1.89-1.90]	173.82(9) [159.9]
52 ^{c)}	6.4161(12)/6.7228(11) [6.44]	1.906(2)/1.910(2) [1.88-1.89]	179.08(17)/178.49(18) [177]
60 ^{d)}	-	1.909(2) [1.90]	180.0 [180.0]

^{a)}T = 223 K, ^{b)} aus Ref. [99] ^{c)}T = 100 K; ^{d)} in [Cu(^tBu₂Im)₂BF₄] (**60**), T = 295 K, aus Ref. [103]

Dieser kürzere Wert, der dem doppelten van-der-Waals-Radius von Kupfer(I) schon sehr nahe kommt, zeigt, dass **50** eine gewisse konformere Flexibilität bezüglich dieses Abstandes hat. Ebenfalls ergibt sich eine Veränderung für die Kupfer-Carben-Abstände. Sie sind im

^{xiii} Einen Teil der beobachteten Vergrößerung des Abstandes zwischen den Kupferzentren in **50** · MeCN kann auf die höhere Messtemperatur (223 K) des Beugungsexperimentes zurückgeführt werden.

DCM-Solvat durchschnittlich etwas kürzer als die Abstände im Acetonitril-Solvat ($50 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: zwischen 1.915(2)-1921(2) Å vs. $50 \cdot \text{MeCN}$: zwischen 1.929(4)-2.007(4) Å).

5.4. Photophysikalische Studie

Die Komplexe **50-53** zeichnen sich im Festkörper durch eine intensive blaue (**52** und **53**) bis blaugrüne (**50** und **51**) Emission aus, sobald sie mit UV-Licht einer Wellenlänge von 310 nm bestrahlt werden. Die Emissionsspektren der Verbindungen **50-53** sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Alle photophysikalischen Daten der Festkörper sind in der Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Für die dinuklearen Komplexe **50** und **51** ist eine breite *duale* Emission feststellbar, die zwei Maxima (hochenergetisch: HE und niederenergetisch: LE) aufweist. Deren jeweilige Position und Intensität sind jedoch unterschiedlich. Für **50** finden sich Maxima bei 372 nm (intensiver) und 472 nm, während für **51** die Emission bei 400 und 511 nm (intensiver) maximale Werte annimmt. Die Anregungsspektren an den entsprechenden Emissionsmaxima (s. Abb. 5.8) zeigen für Verbindung **50** ein Maximum bei $\lambda_{\text{exc}} = 328$ nm für beide Emissionsbanden, während für Verbindung **51** zwei *unterschiedliche* Anregungsspektren für die Emissionsmaxima bei 400 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 316$ nm) und 511 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 292$ nm) erhalten werden (Abb. 5.8, rechts). Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf die Existenz von mindestens zwei Kristallstrukturen bzw. Polymorphen in der Pulverprobe. Ein kristalliner Polymorph ist eine Phase, in der mindestens zwei *verschiedene* Anordnungen der Moleküle anzutreffen sind.^[104] Perruchas und Boilot beschreiben die *unterschiedlichen* Lumineszenzeigenschaften von den polymorphen Kupfer(I)-Iodid-Cubanclustern $[\text{P}_4\text{Cu}_4\text{I}_4]$ und $[(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (mit P = Diphenyl-2-propenylphosphan, Ethoxydiphenylphosphan und $\text{P}^{\wedge}\text{P} = 1,3\text{-Bis}(2\text{-(diphenylphosphino)ethyl)-1,1,3,3-tetra-methyl-disiloxan}$).^[105] Diese Verbindungen sind zudem die ersten dokumentierten Vertreter mechanochromer Kupferkomplexe. Die Autoren konnten für die Verbindung $[(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ eine Verkürzung des Kupfer-Kupfer-Abstandes von 3.104(1) (Polymorph **A**) auf 2.953(1)/2.816(1) Å (Polymorph **B**) mit einer Rotverschiebung der Emission (von $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm zu $\lambda_{\text{max}} = 580$ nm) korrelieren.^[105b] Gleichzeitig erhöht sich die Intensität der höherenergetischen Anregungsbande für das Polymorph **B**. Bemerkenswert ist auch, dass sich die Lebenszeit des emittierenden Zustandes von 2.6 μs (in Polymorph **A**) auf 6.1 μs (in Polymorph **B**) verdoppelt, jedoch sich die Gesamtquantenausbeute mit 62% (für **A**) und 67% (für **B**) innerhalb der Fehlergrenzen kaum unterscheidet.

Tabelle 5.2: Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **50-53** im Festkörper bei Raumtemperatur unter Inertgas-Bedingungen.

Verb.	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ	τ [μs] (%) HE-Bande	τ [μs] (%) LE-Bande
50	328	372; 472	0.47	35(30), 50(70)	43(92), 80(8)
51	292; 316	400; 511	0.25	12(62), 59(16), 2(22)	19(51), 61(49)
52	300	395	0.12	509 (91), 88 (9)	-
53	304	359	0.23	451(94), 1149(6)	-

HE = hochenergetische Bande, LE = niederenergetische Bande

Das duale Emissionsverhalten von **50** und **51** könnte mit einer Polymorphie rationalisiert werden. Folgt man der Argumentation von Perruchas und Boilot, dann wäre es denkbar, dass die HE-Bande von einer Struktur hervorgerufen wird, in der Cu-Cu-Wechselwirkungen schwach sind. Im Gegensatz dazu könnten unbekannte polymorphe Phasen mit kürzeren Cu-Cu-Abständen, als in den Strukturen des Röntgenexperimentes gefunden wurden, für die LE-Bande verantwortlich sein (vergleiche auch DFT-/TD-DFT-Berechnungen).

Die Intensität der HE- und LE-Emissionsbanden verändert sich für **50** bei Temperaturerniedrigung. So nimmt bei 77 K die Intensität der LE-Bande zu, während die HE-Bande relativ dazu schwächer wird.

Im Kontrast zu den *dualen* Emissionsverhalten der Verbindungen **50** und **51** findet sich in den Emissionsspektren für den mononuklearen Komplex $[\text{Cu}(\text{Bu}_2\text{Im})_2](\text{PF}_6)$ (**53**) und den propylenverbrückten Komplex $[\text{Cu}_2(\text{BuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**) nur *eine* hochenergetische Bande mit einem Emissionsmaximum bei 359 nm (für **53**) bzw. 395 nm (für **52**) (Abb. 5.7, rechts). Da in beiden Verbindungen im Festkörper keine kurzen Cu-Cu-Abstände gefunden wurden, muss diese Emission von einem Zustand herrühren, der nicht von cuprophiler Wechselwirkung beeinflusst wird. Tatsächlich kann dieser Übergang für die Komplexe **53** und **52** auf der Grundlage von DFT-Berechnungen (s.u.) als ein $^3\text{LMCT}$ -Übergang charakterisiert werden.

Die Lebenszeiten für die duale Emission der Verbindungen **50** und **51** liegen zwischen 2 und 80 μs , während für den mononuklearen Komplex **53** und für $[\text{Cu}_2(\text{BuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**) sehr viel längere Lebenszeiten von mehreren Hundert μs gefunden werden.

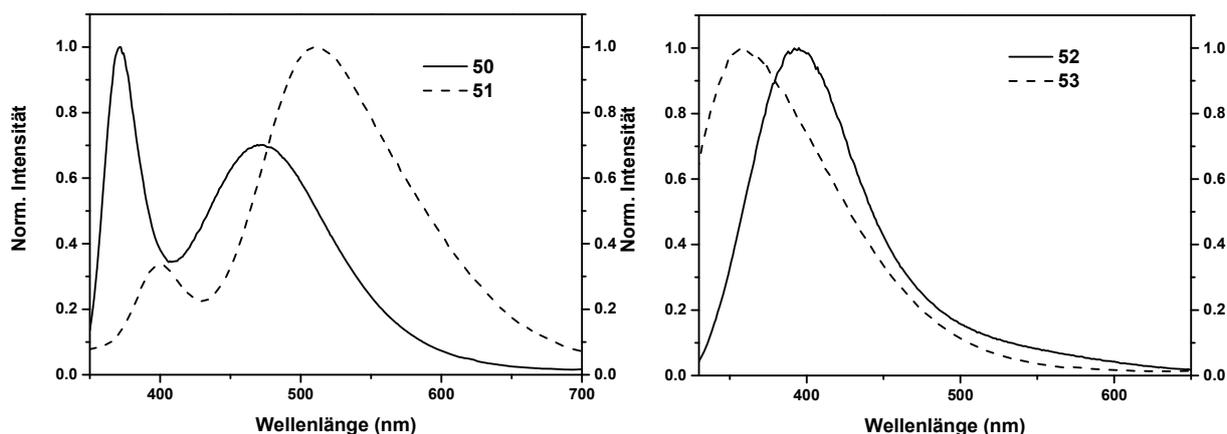


Abbildung 5.7: Normierte Emissionsspektren der Verbindungen **50-53** im Festkörper bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$).

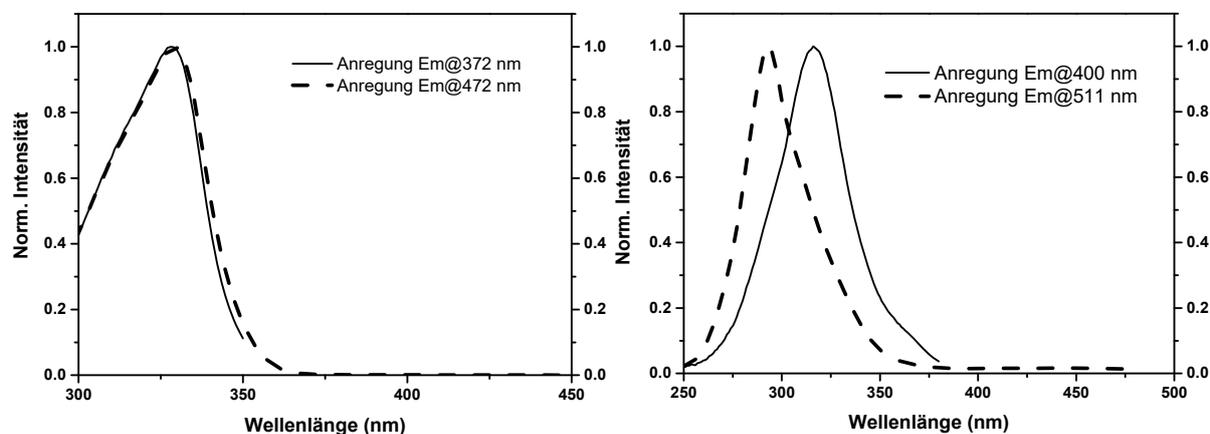


Abbildung 5.8: Normierte Anregungsspektren der Verbindungen **50** und **51** im Festkörper bei Raumtemperatur.

Die Gesamtquantenausbeute im Festkörper ist für die methylenverbrückte Verbindung **50** mit 47% am höchsten und sinkt für den ethylenverbrückten Komplex **51** auf 25%, bzw. für den propylenverbrückten Komplex **52** auf 12% ab. Für den mononuklearen Komplex $[\text{Cu}(\text{Bu}_2\text{Im})_2](\text{PF}_6)$ (**53**) findet sich eine Quantenausbeute von 23%.

Die Emissions- und Absorptionsspektren der beschriebenen Verbindungen in Acetonitrillösung sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Alle Verbindungen **50-53** zeigen zwei hochenergetische Absorptionsbanden zwischen 200 und 250 nm (Tabelle 5.3). Zusätzlich weisen die Komplexe eine schmale Schulterbande bei 260 nm auf. Die intensive Bande zwischen 200-250 nm kann auf Grundlage von TD-DFT-Berechnungen (s.u.) einem $\pi(\text{NHC}) \rightarrow \pi^*(\text{NHC})$ -Übergang zugeordnet werden, an dem ebenfalls Kupfer(d)-Orbitale beteiligt sind (LC/MLCT).

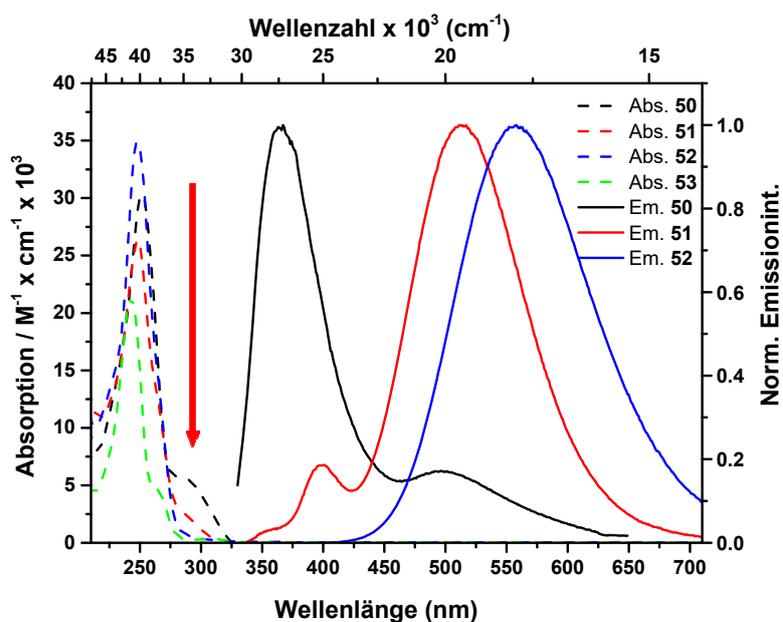


Abbildung 5.9: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **50-53** in Lösung (entgastem und wasserfreiem MeCN) bei Raumtemperatur.

Zusätzlich zeigen die dinuklearen Verbindungen **50** und **51** eine niederenergetische Absorptionsbande bei 287 nm, die im Spektrum des mononuklearen Komplexes **53** und des propylenverbrückten Komplexes **52** fehlen (roter Pfeil in Abb. 5.9). Diese Bande kann mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen (s.u.) dem $[3d\sigma^* \rightarrow 4p\sigma]$ -Cu-Cu-Übergang $(MC)^{xiv}$ zugeordnet werden, der für die literaturbekannte Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{MeIm}_2(\text{CH}_2)_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (**49**) von Tsubomura und Mitarbeitern in methanolischer Lösung bei 300 nm gefunden wurde.^[38b] Die artverwandten Phosphankomplexe $[\text{Cu}_2(\text{dcpm})_2](\text{X})_2$ (**47** und **48**) zeigen diese Bande bei ca. 320 nm (in MeCN).^[83]

In Lösung (MeCN) kann für den mononuklearen Komplex **53** keine Emission detektiert werden, während für die dinuklearen Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{CH}_2)_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**) und $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) analog zum Festkörper eine *duale* Emission auftritt. Die Maxima der hochenergetischen Banden sind bei 367 nm (für **50**) bzw. 400 nm (schwach für **51**) zu finden, während die niederenergetischen Banden bei 496 (schwach für **50**) bzw. 511 nm (für **51**) anzutreffen sind. Für den methylenverbrückten Komplex $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{CH}_2)_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**) ist die HE-Bande intensiver, während für den Komplex **51** der umkehrte Fall zu beobachten ist. Der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6)_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**) weist die größte Veränderung zum Festkörper auf, das Emissionsmaximum verschiebt sich bathochrom von 396 nm (Festkörper) zu 558 nm (in Lösung). Es ist nur eine *einzig*e breite und sehr schwache Emissionsbande zu finden.

^{xiv} bei gleichzeitiger geringer NHC-Beteiligung

Wiederum könnte das duale Emissionsverhalten für die Verbindung **50** und **51** auf die Existenz mindestens zwei verschiedener Konformere der makrozyklischen Metallkomplexe in Lösung hindeuten. Hierbei wird die hochenergetische Bande von den Komplexen **50** und **51** von einem $^3\text{LC}/^3\text{LMCT}$ -Übergang verursacht, während die niederenergetische Bande bei den Komplexen **50-52** auf ein Konformer zurückgeführt werden könnte, bei denen Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen stärker sind und damit ein ^3MC -Übergang ermöglicht wird. Die eventuell vorhandene hochenergetische Emission unterliegt mit zunehmender Länge der verbrückenden Einheit (Methylen > Ethylen > Propylen) einer stärkeren strahlungslosen Desaktivierung. Für **53** ist die strahlungslose Desaktivierung in Lösung so wirksam, dass für diesen mononuklearen Komplex keine Emission zu detektieren ist.

Tabelle 5.3: Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **50-53** in Lösung (MeCN) bei Raumtemperatur unter Inertgas-Bedingungen.

Verb.	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ	τ [μs] (%) HE-Bande	τ [μs] (%) LE-Bande
50	200; 251; 287	367; 496	<0.01	<1	14(100)
51	209; 248; 287	400; 511	0.09	2(58), 0.1(22), 10(20)	2(85), 9(15)
52	200; 249	558	n/a ^{a)}	-	26(100)
53	203; 243	-	-	-	-

HE = hochenergetische Bande, LE = niederenergetische Bande ^{a)} Emission zu schwach

Die Gesamtquantenausbeuten der Verbindungen **50** und **51** (für **53** ist sie zu schwach, um gemessen zu werden) fallen in Lösung auf unter 9%. Entweder wird durch Solvens-Koordination oder durch den Verlust der Rigidität der molekularen Struktur die Geschwindigkeitskonstante des nichtstrahlenden Überganges in Lösung deutlich erhöht. Interessant ist, dass sich unter Ausübung von mechanischer Beanspruchung die Emissionseigenschaften des Festkörpers mitunter deutlich verändern. Der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**) verändert die Emissionsfarbe von blau (mikrokristalliner Feststoff, Probe **52B**) zu gelb (gemahlener Feststoff, Probe **52G**).^{xv} Dabei erkennt man im Emissionsspektrum von Probe **52G** das Entstehen einer niederenergetischen Bande bei ca. 530 nm (Abbildung 5.10), die energetisch ungefähr mit der Emissionsbande in Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 558$ nm) übereinstimmt. Das blauemittierende Pulver **52B** und das gelbemittierende Pulver **52G** wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht (Abb. 5.11).

^{xv} nach Verreibung der mikrokristallinen Probe mit einem Spatel oder durch Mahlen mit einer Kugelmühle

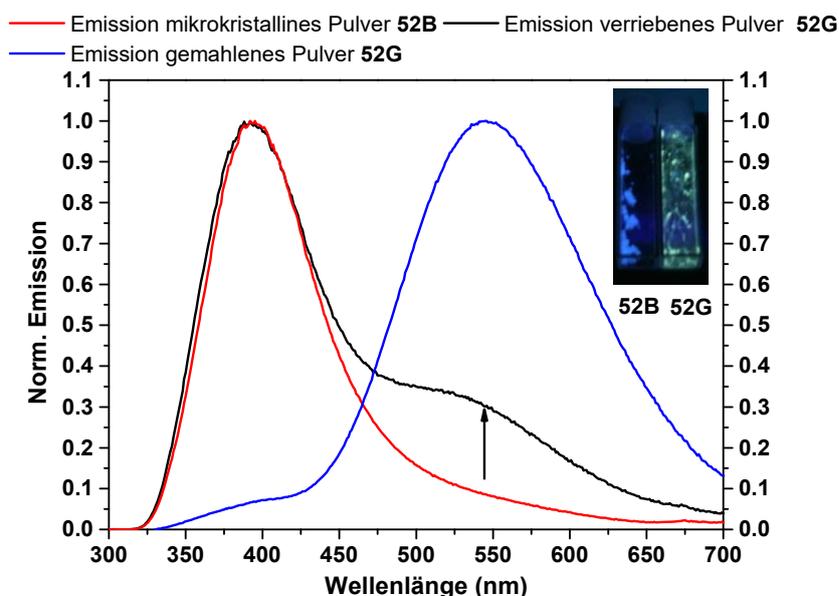


Abbildung 5.10: Emissionsspektren der Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**) im Feststoff (mikrokristallines Pulver **52B** und gemahlenes Pulver **52G**) bei Raumtemperatur. Foto: Probe unter UV-Licht; mikrokristallines Pulver **52B** (links, blau) und mit einer Kugelmühle gemahlenes Pulver **52G** (rechts, gelb).

Die experimentell erhaltenen Diffraktogramme wurden mit den simulierten Reflexen der erhaltenen Struktur aus der Einkristallstrukturanalyse verglichen. Während Probe **52B** und das simulierte Diffraktogramm gute Übereinstimmung zeigen, fällt bei dem Diffraktogramm des gemahlten Pulvers **52G** ein deutlicher Anstieg amorpher Domänen ins Auge. Leider lässt sich aufgrund des amorphen Charakters keine Aussage über die Art der strukturellen Veränderung der molekularen Struktur machen. Denkbar ist eine Verkürzung der Kupfer-Kupfer-Abstände in den neugebildeten amorphen Domänen und eine Emission aus den daraus resultierenden niederenergetischen ${}^3\text{MC}$ -Zuständen. Beispiele für mechanochrome Übergangsmetallkomplexen, die nach Verreibung oder Mörsern ihre Emissionsfarbe ändern, sind vor allem von Gold(I),^[106] aber auch von Kupfer(I)^[105] bekannt. Diese polymorphen Komplexe zeigen oft in irgendeiner Form eine Veränderung von d^{10} - d^{10} -Metallwechselwirkung und eine damit verbundene Änderung der Lumineszenz. Perruchas und Mitarbeiter können für die Verbindung $[(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ einen ähnlichen mechanochromen Effekt, wie für **52** gefunden, feststellen.^[105b] Nachdem eine mikrokristalline Pulverprobe in einem Mörser zerrieben wurde, änderte sich die Emissionsfarbe von grün zu gelb. Im Pulverdiffraktogramm zeigt der zerriebene gelbemittierende Feststoff das Entstehen von amorphen Domänen, jedoch verläuft dieser Prozess nicht vollständig.

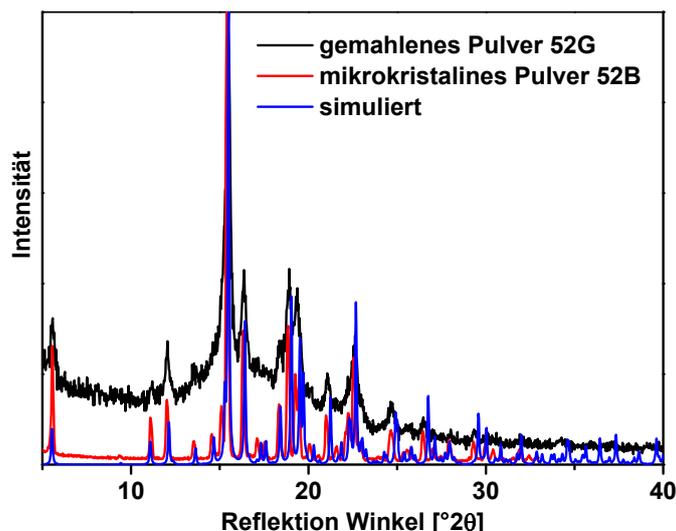


Abbildung 5.11: Experimentelles (schwarz: gemahlenes Pulver **52G** bzw. blau: mikrokristallines Pulver **52B**) und simuliertes Pulverdiffraktogramm (rot) von $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**).

Das breite ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektrum dieser mehrheitlich amorphen Phase deutet auf eine Veränderung der Kupfer-Phosphor-Bindung hin. Zusammen mit den Daten eines weiteren gelbemittierenden (Pseudo-)Polymorphs, dessen Struktur im Festkörper mittels Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt werden konnte, lässt dies den Schluss zu, dass die Emissionsfarbänderung auf eine durch die mechanische Beanspruchung induzierte Verkürzung der Kupfer-Kupfer-Abstände im Cu_4I_4 -Kern zurückzuführen ist. Auch für die Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**) (Abb. A.6) und $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) (Abb. A.7) finden sich Veränderungen im Emissionsverhalten vor und nach Behandlung mit einer Kugelmühle. Hier sind die Veränderungen jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie es für den propylenverbrückten Komplex $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**) gefunden wurde. Bei diesen Komplexen verändert sich die relative Intensität der hochenergetischen im Vergleich zur niederenergetischen Bande.

Um den Einfluss der dispersiven Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen besser abschätzen zu können, wurden DFT- und TD-DFT-Berechnungen an den mono- und dinuklearen Kupfer-NHC-Komplexen auf wB97XD/6-31g*-Niveau mit dispersiver Korrektur durchgeführt.

5.5. DFT- und TD-DFT-Berechnungen

Ausgehend von den Strukturen im Festkörper wurden die di- und monokationischen Komplexe **50-53** in der Gasphase optimiert.^{xvi} Ein Vergleich wichtiger Parameter der optimierten S_0 -Grundzustandsstrukturen mit den Strukturen, die aus den Einkristallstrukturanalysen gewonnen wurden, ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Dabei fällt auf, dass die dispersiven Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen mit der verwendeten theoretischen Methode stärker als im Festkörper berücksichtigt werden. Dies führt insbesondere bei den in der Gasphase berechneten Strukturen der methylen- und ethylenverbrückten Komplexe **50** und **51** zu deutlich kürzeren Kupfer-Kupfer-Abständen von 2.43 Å (für **50**) bzw. 2.72 Å (für **51**) und kleineren NHC-Cu-NHC-Bindungswinkeln von 165.7°/165.8° (für **50**) und 159.9° (für **51**) als im Festkörper. Neben einer möglichen Überbewertung dieser Wechselwirkung durch die gegebene Methode, könnten auch Packungseffekte im Festkörper ein Grund für die Abweichungen darstellen.^{xvii} Trotzdem lässt sich gerade aus dem Vergleich zwischen den berechneten Strukturen des mononuklearen Komplexes **53** und des dimeren propylenverbrückten Komplexes **52** ($d(\text{Cu-Cu}): \geq 6.44 \text{ \AA}$) mit den Komplexen **50** und **51** der Einfluss dieser Wechselwirkungen auf die Photophysik besonders gut herausarbeiten.

Von der Grundzustandsgeometrie (S_0) wurden mit Hilfe der zeitabhängigen DFT-Methode die Franck-Condon-Übergänge berechnet. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst, während in den Abbildungen 5.12 und 5.13 die experimentellen Absorptionsspektren mit den berechneten Übergängen verglichen werden. Die berechneten Spektren zeigen, abgesehen von einer systematischen Blauverschiebung der hochenergetischen Übergänge, gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Absorptionsspektren in Acetonitril. Die simulierten Spektren von den Verbindungen $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**) und $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) zeigen eine niederenergetische Absorptionsbande bei 329 nm (3.78 eV; experimentell für **50** gefunden: 287 nm (4.32 eV)) und 321 nm (3.87 eV; experimentell für **51** gefunden: 287 nm (4.32 eV)). Diese Bande fehlt, wie im Experiment beobachtet, für die berechneten Spektren der mononuklearen und propylenverbrückten Komplexe **52** und **53**. Auch der Übergang mit den höchsten Extinktionskoeffizienten wird für alle Komplexe in den berechneten Spektren gut reproduziert (**50**, experimentell gefunden: 251 nm (4.94 eV), berechnet: 235 nm (5.28 eV); **52**, experimentell gefunden: 249 nm (4.98 eV), berechnet: 226 nm (5.46 eV); **53**, experimentell gefunden: 243 nm (5.10 eV), berechnet: 225 nm (5.52 eV)). Eine Ausnahme bildet der Komplex **51**, bei dem eine wesentlich

^{xvi} ohne Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle

^{xvii} vgl. hierzu die Rolle von Lösungsmittelmolekülen in Tabelle 5.1 und den unterschiedlichen Cu-Cu-Abstand in **50** · MeCN und **50** · 2 CH₂Cl₂

größere Blauverschiebung gefunden wurde (experimentell gefunden: 248 nm (5.00 eV), berechnet: 212 nm (5.84 eV)). Bei diesen Komplex findet sich jedoch im Kontrast zu den anderen Komplexen die stärkste Verzerrung in der optimierten Grundzustandsstruktur im Vergleich zur molekularen Struktur aus dem Röntgenbeugungsexperiment (vgl. Tabelle 5.1).

Die FC-S₁-Übergänge der dinuklearen Komplexe **50** und **51**, in denen kurze Cu-Cu-Abstände berechnet wurden, sind im Vergleich zu der mononuklearen Verbindung **53** und dem dinuklearen propylenverbrückten Komplex [Cu₂(^tBuIm₂(C₃H₆)₂)(PF₆)₂] (**52**) bathochrom zu 329 nm (3.78 eV) für **50** bzw. zu 321 nm (3.87 eV) für **51** verschoben. Dieser niederenergetische Übergang ist für **50** und **51** ein ¹MC-Übergang, der größtenteils einen HOMO→LUMO- bzw. [3dσ*→4pσ]-Übergang darstellt. Die Population eines ¹MC-Zustands findet in den mononuklearen und propylenverbrückten Komplexen **53** und **52** nicht statt. Hier ist der FC-S₁-Übergang hypsochrom zu 275 nm (4.51 eV) für **53** bzw. zu 274 nm (4.53 eV) für **52** verschoben und als ¹MLCT-Übergang zu charakterisieren, wobei für den dinuklearen Komplex **52** ein sehr geringer ¹MC-Anteil vorhanden ist. Die hochenergetische Bande mit hoher Oszillatorstärke *f* der Komplexe **50-53** kann einer Mischung aus ¹LC bzw. π(NHC)→π*(NHC) und ¹MLCT zugeordnet werden. Der FC-T₁-Übergang ist für die Verbindungen [Cu₂(^tBuIm₂(CH₂)₂)(PF₆)₂] (**50**) und [Cu₂(^tBuIm₂(C₂H₄)₂)(PF₆)₂] (**51**) mit 380 nm (3.27 eV) und 373 nm (3.33 eV) deutlich niederenergetischer als für die Verbindungen [Cu₂(^tBuIm₂(C₃H₆)₂)(PF₆)₂] (**52**: 296 nm; 4.19 eV) und [Cu(^tBu₂Im)₂(PF₆)] (**53**: 297 nm; 4.18 eV).

Tabelle 5.4: TD-DFT (wB97XD/6-31g*) Ergebnisse von **50-53**.

Verb.	Übergang	nm	eV	<i>f</i>	Orbitalbeteiligung ^{a)}
50	FC-S ₁	329	3.78	0.119	HOMO→LUMO (79), HOMO→L+1 (16)
	FC-T ₁	380	3.27	-	HOMO→LUMO (87)
	FC-S ₁₆	235	5.28	0.205	H-2→LUMO (28), H-3→LUMO (23)
51	FC-S ₁	321	3.87	0.233	HOMO→LUMO (92)
	FC-T ₁	373	3.33	-	HOMO→LUMO (90)
	FC-S ₂₁	212	5.84	0.256	H-5→L+1 (43), H-10→L+1 (21)
52	FC-S ₁	275	4.51	0.029	HOMO→L+1 (36), HOMO→LUMO (30), HOMO→L+2 (25)
	FC-T ₁	296	4.19	-	HOMO→L+1 (38), HOMO→LUMO (17), HOMO→L+2 (27)
	FC-S ₂₀	226	5.46	0.267	H-5→L+3 (32), H-5→L+1 (17), H-10→L+3 (14)
53	FC-S ₁	274	4.53	0.041	HOMO→LUMO (94)
	FC-T ₁	297	4.18	-	HOMO→LUMO (96)
	FC-S ₇	225	5.52	0.228	H-1→L+1 (75), H-6→L+1 (18)

^{a)} Nur Orbitalbeteiligung mit Anteilen > 10% sind angegeben

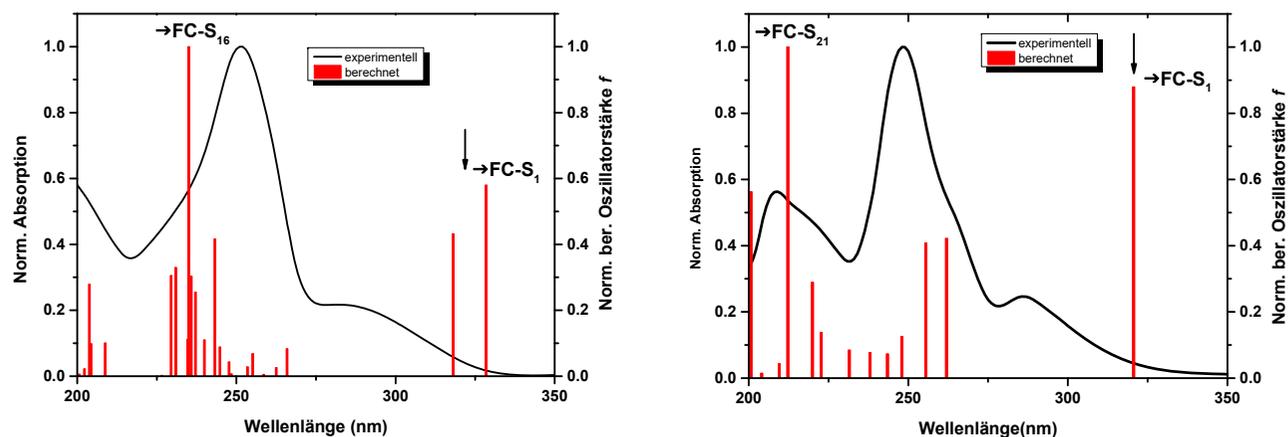


Abbildung 5.12: Experimentelle Absorptionsspektren (schwarz, in MeCN) und berechnete Übergänge (wB97XD/6-31g*) von $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**, links) und $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**, rechts).

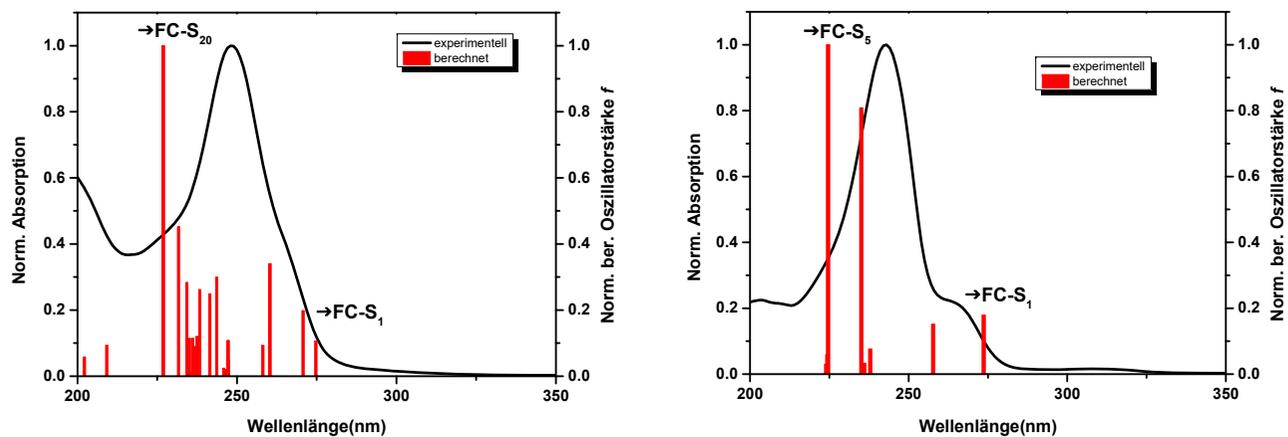


Abbildung 5.13: Experimentelle Absorptionsspektren (schwarz, in MeCN) und berechnete Übergänge (wB97XD/6-31g*) von $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**, links) und $[\text{Cu}(\text{tBu}_2\text{Im})_2](\text{PF}_6)$ (**53**, rechts).

Zusätzlich wurden die relaxierten T₁-Zustände der Verbindungen **50-53** in der Gasphase berechnet. Ein Vergleich wichtiger Strukturparameter von S₀- und T₁-Zustand ist in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Ausgewählte Cu···Cu-Abstände [Å], Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der berechneten S₀- und T₁-Zustände (wB97XD/6-31g*).

Verb.	Cu···Cu		Cu–C		C–Cu–C	
	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁
50	2.429	2.326	1.896 ^{a)}	1.908 ^{a)}	165.7 ^{a)}	163.95 ^{a)}
51	2.721	2.398	1.896 ^{a)}	1.935 ^{a)}	159.9 ^{a)}	152.5 ^{a)}
52	6.439	5.512	1.885 ^{a)}	1.896 ^{a)}	176.7 ^{a)}	166.6 ^{a)}
53	-	-	1.897	1.889 ^{a)}	180.0	180.0

^{a)}arithmetischer Mittelwert

Hierbei fällt auf, dass sich der Kupfer-Kupfer-Abstand im Triplett-Zustand der Komplexe **50-52** im Vergleich zum Grundzustand drastisch verkürzt, und zwar auf 2.33 (für **50**), 2.40 (für **51**) und 5.51 Å (für **52**). Das Gleiche gilt für den Bindungswinkel der Kupfer-Carben-Bindung, der sich infolge dessen ebenfalls verkleinert. Dies lässt auf eine Beteiligung eines ³MC-[4pσ→3dσ*]-Zustandes an der Phosphoreszenz schließen.

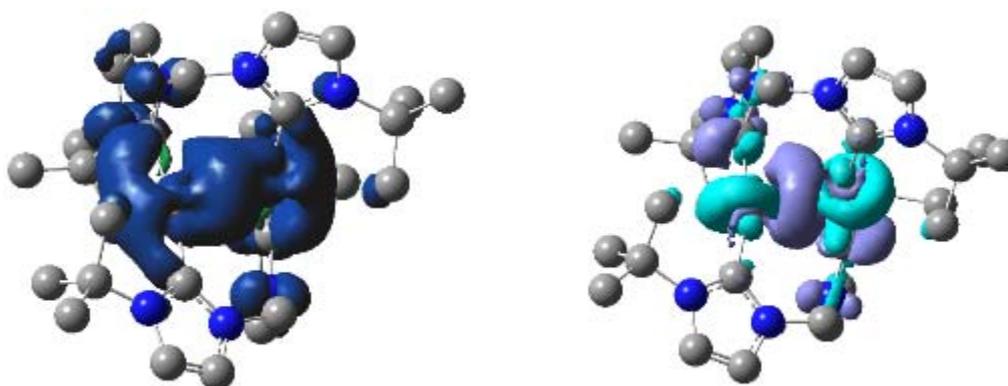


Abbildung 5.14: Spindichte des T₁-Zustandes (links) und Differenzelektronendichte-Darstellungen (rechts) von [Cu₂('BuIm₂(CH₂))₂](PF₆)₂ (**50**) als Differenz der Gesamtelektronendichte der relaxierten Triplett- und Singulett-Grundzustände bei gleicher Geometrie ($|T_1\rangle - |S_0^{FC}\rangle$): 2.98 eV, 416 nm; Isokonturwert: 0.002 e/bohr³). H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Gewissheit erhält man mit der Darstellung der Differenzelektronendichte des T_1 -Zustandes und des S_0 -Zustandes bei gleicher Geometrie (Abb. 5.14-5.15 und Abb. A.8-A.9). In den Komplexen $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**) und $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) wird Elektronendichte aus einem bindenden Orbital ($\text{Cu}(4p)$) zwischen den beiden Kupferatomen entfernt. Das zugehörige Maximum der Triplettemission in der Gasphase errechnet sich bei 416 nm (für **50**) und 451 nm (für **51**) und ist in tendenzieller Übereinstimmung mit dem experimentellen niederenergetischen Emissionsmaximum dieser Verbindungen in Lösung 496 nm (für **50**) bzw. 511 nm (für **51**).

Ohne dispersive Cu-Cu-Wechselwirkungen hat die Triplettemission eine viel höhere NHC-Beteiligung, wie es in den Abbildungen 5.14 und A.9 für die Komplexe **53** und **52** dargestellt ist. Hier ist die Phosphoreszenz als ein $^3\text{LMCT}$ -Übergang zu kennzeichnen. Für die Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{tBuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**) und $[\text{Cu}(\text{tBu}_2\text{Im})_2](\text{PF}_6)$ (**53**) führt das zu einer hypsochromen Verschiebung der Phosphoreszenzmaxima zu 347 nm für **52** und 344 nm für **53**.

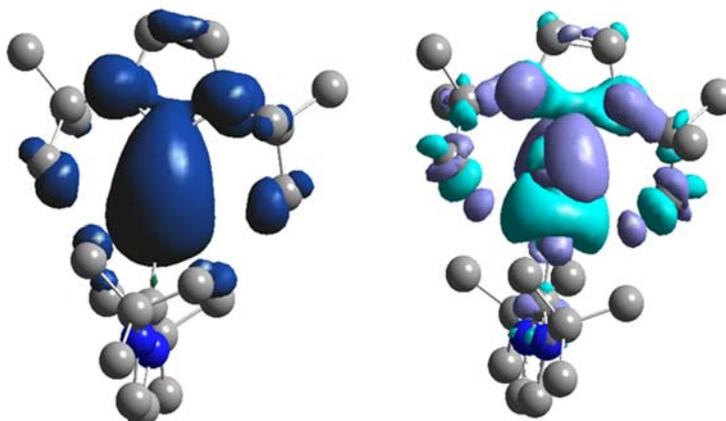


Abbildung 5.15: Spindichte des T_1 -Zustandes (links) und Differenzelektronendichte-Darstellungen (rechts) von $[\text{Cu}(\text{tBu}_2\text{Im})_2](\text{PF}_6)$ (**53**) als Differenz der Gesamtelektronendichte der relaxierten Triplet- und Singulett-Grundzustände bei gleicher Geometrie ($|T_1\rangle - |S_0^{FC}\rangle$): 3.61 eV, 344 nm; Isokonturwert: 0.002 e/bohr³). H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Zusammenfassend ist die intensive Absorptionsbande mit dem höchsten Extinktionskoeffizienten in Lösung für alle Komplexe einem $^1\text{LC}/^1\text{MLCT}$ -Übergang zuzuschreiben, während die hochenergetischen Emissionsbanden in den NHC-Cu-NHC-Komplexen von $^3\text{LMCT}$ -Zuständen stammen, die von Konformeren hervorgerufen werden könnten, in denen die dispersiven Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. Niederenergetische Absorptions- und Emissionsbanden treten immer dann auf, wenn $[3d\sigma^* \rightarrow 4p\sigma]$ - ^1MC - bzw. $[3d\sigma^* \rightarrow 4p\sigma]$ -

³MC-Zustände populiert werden können; dies ist vor allem für die Komplexe **50** und **51** der Fall. Hier könnte die niederenergetische Bande im Emissionsspektrum des Festkörpers von unbekanntem Polymorphen hervorgerufen werden, in denen ein deutlich kleinerer Cu-Cu-Abstand vorliegt. Diese Erklärung steht sowohl mit den DFT-Berechnungen in Einklang, als auch mit den Beobachtungen von Perruchas und Boilot über die Lumineszenzeigenschaften von polymorphen mechanochromen Kupfer(I)-Iodid-Clustern [P₄Cu₄I₄] und [(P[^]P)₂Cu₄I₄].^[105] Folglich könnte der ausgeprägte mechanochrome Effekt, bzw. die gelbe Emission für die gemahlene Probe **52G** des propylenverbrückten Komplexes [Cu₂(^tBuIm₂(C₃H₆))₂](PF₆)₂ (**52**) von einer bisher unbekanntem Struktur hervorgerufen werden, in denen Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen deutlich stärker ausgeprägt sind als in der mikrokristallinen Probe **52B**, deren Beugungsdaten mit denen des Einkristalls übereinstimmen. Um diese Hypothese jedoch zu beweisen, ist es nötig, die verschiedenen Polymorphe der Verbindung **50-52** zu isolieren und photophysikalisch einzeln zu charakterisieren. Aufgrund der zu erwartenden kleinen energetischen Unterschiede der verschiedenen Polymorphe ist dieses Unterfangen möglicherweise nicht ganz einfach.

Eine alternative Erklärung geht nicht von verschiedenen Polymorphen als Ursache für die duale Emission in **50/51** und den ausgeprägten mechanochromen Effekt von **52** aus, sondern von mindestens zwei emittierenden Zuständen (HE- und LE-Zustand) einer einzigen Struktur. Die beiden Zustände sollten in dieser Argumentation in einem thermischen Gleichgewicht stehen. Durch das Verreiben oder Mahlen entstehen in der Probe amorphe Bereiche in denen es zu einer Anregung zusätzlicher Phononen kommt. Diese Phononenanregung könnte den niederenergetischen Übergang deutlich „erlaubter“ machen. Ein solcher Prozess wird z.B. für Perylene diskutiert und zeigt eine Abhängigkeit vom Packungsmotiv der Moleküle.^[51c]

Im nächsten Kapitel soll einer noch grundsätzlicheren Frage nachgegangen werden. Die eigentliche Intention für die Synthese der dinuklearen Verbindung **50** bestand in dessen Verwendung als Präkursorkomplex für die Synthese tetraedrischer Kupfer(I)-Bis-NHC-Komplexe vom Typ [Cu(N[^]N)(C[^]C)]⁺ (Abb. 5.16).

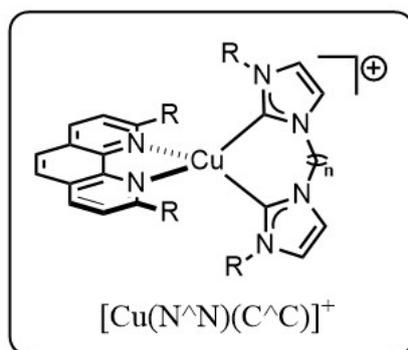
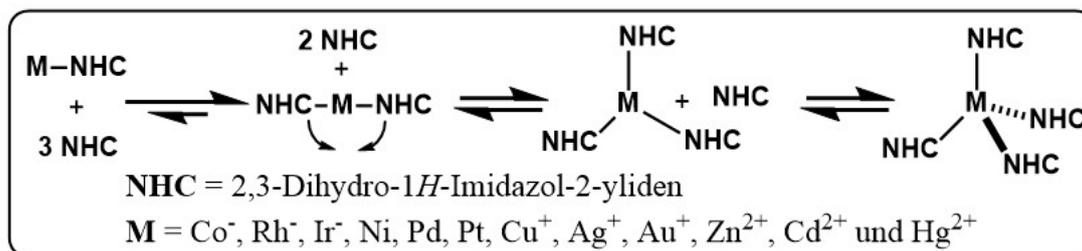


Abbildung 5.16: Unbekannte tetraedrische Kupfer(I)-NHC-Komplexe $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}^{\wedge}\text{C})]^+$.

Diese Komplexe, die die NHC-Homologe zu bekannten intensiv emittierenden Kupfer(I)-Phosphan-Komplexe $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ darstellen, sollten sich durch ein elektronenreiches Kupferzentrum und einen ausgeprägten MLCT-Charakter der Absorption auszeichnen (vgl. Kapitel 1.3 und Abb.1.15). Diese Komplexe sind jedoch bis dato unbekannt und es werden in dem folgenden Kapitel die thermodynamischen Faktoren untersucht, die bestimmen, welche Koordinationszahl in d^{10} -Metall-NHC-Komplexen die energetisch günstigste ist. Dabei wurden DFT-Rechnungen an den Modellsystemen $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_n]$ und $[\text{M}(\text{Me}^{\text{NHC}})_n]$ (M = Metall in d^{10} -Elektronenkonfiguration, H^{NHC} = 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden und Me^{NHC} = 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden, $n = 1-4$) durchgeführt.

6. Kapitel: Eine DFT-Studie über die Stabilität von d^{10} - $M(NHC)_n$ -Komplexen



6.1. Einleitung

Späte Übergangsmetallkomplexe von Metallen in einer d^{10} -Elektronenkonfiguration sind für die homogene Katalyse von überragendem Interesse.^[26a,26d,107] Der Chemie-Nobelpreis 2010 wurde mit der Palladium-katalysierten-Kreuzkupplung auf einem Forschungsgebiet vergeben, in dem d^{10} -Metallen ebenfalls eine Schlüsselfunktion zukommt.^[108]

Die Verwendung von *N*-heterozyklische Carbene als Liganden in d^{10} -Metall-Komplexen ist auf diesen Forschungsfeld weitverbreitet. So haben beispielsweise d^{10} -Metall-NHC-Komplexe, die auf Nickel, Kupfer und Gold basieren, große Bedeutung in der Katalyse.^[78,98,109] Bemerkenswert ist, dass diese Gruppe katalytisch aktiver d^{10} -Metall-NHC-Komplexe, erst kürzlich durch die Verwendung von Zink(II) in Borylierungsreaktionen erweitert wurde.^[110] NHCs sind aufgrund ihrer σ -Donorstärke eine vorteilhafte Alternative zu der Verwendung von Phosphanliganden in der C-H und C-X-Bindungsaktivierung. So kann die Verwendung dieser Liganden zu sehr elektronenreichen Metallzentren führen, die eine schnelle oxidative Addition an Kohlenstoff-Elementbindungen ermöglichen.^[26a,30,107,111]

Photoaktive Materialien die auf NHC-Komplexen von Cu(I), Au(I) und Zn(II) basieren, werden für die Anwendung in OLEDs oder für die Verwendung als Photosensibilisatoren diskutiert.^[8a,21b,49d,88,112] Die elektronenreichen Metallzentren können ausgeprägte MLCT-Übergänge ermöglichen und sehr intensive Emmitter darstellen (vgl. auch Kapitel 1.5 und Kapitel IV und V).^[38a]

Trotz der nicht zu überschätzenden Bedeutung dieses Themenbereiches, bleibt es oft schwierig, einfachste Vorhersagen zu treffen; z.B. welche Koordinationszahl (KZ) und Geometrie bei gegebenen Liganden und d^{10} -Metall angenommen wird, bzw. welche Koordinationszahl und Valenzelektronenzahl (VE) die thermodynamisch stabilste ist.^[113] Ebenso war bisweilen unklar, warum jeder Synthesversuch zu tetraedrischen Kupfer(I)-Bis-NHC-Komplexen vom Typ $[Cu(N^{\wedge}N)(C^{\wedge}C)]^+$ (Kapitel V, Abb. 5.15) fehlschlug.

Abgesehen von NHC-Komplexen sind sowohl di- (14-VE-Komplexe), tri- (16-VE-Komplexe), als auch tetrakoordinierten 18-VE-Metallkomplexe in d^{10} -Elektronenkonfiguration mit unterschiedlichen Liganden isoliert worden oder es bestehen in Lösung Gleichgewichte zwischen den einzelnen Spezies.^[114] Diese gleichzeitige Stabilität von verschiedenen Spezies bzw. die Multivalenz der d^{10} -Metalle wird besonders gut am Beispiel der Münzmetalle (Cu, Ag und Au) deutlich. Hier konnten Alvarez und Mitarbeiter mit Hilfe einer Recherche in der Cambridge-Struktur-Datenbank zeigen, dass diese Metalle in der d^{10} -Elektronenkonfiguration mit verschiedenen Liganden in der Reihenfolge $Au^+ < Ag^+ < Cu^+$ häufiger in höherer Koordination, d.h. in tetrakoordinierten Komplexen (18 VE) auftreten.^[113a] Die Beständigkeit der höchsten Koordinationszahl scheint innerhalb dieser Gruppe von Kupfer *via* Silber zu Gold zu sinken.

Die Fragestellung der vorliegenden Studie soll nun darin bestehen, wie die Stabilität der höherkoordinierten d^{10} -Metalle der Gruppen 9-12 in ML_n -Komplexen (mit $n = 2-4$) durch die Einführung neutraler, stark σ -donierender NHC-Liganden (und gleichzeitig schwachen π -Akzeptors, wenn man von den „klassischen“ Arduengo-Carbenen ausgeht) beeinflusst wird. Aus der Abbildung 6.1 wird ersichtlich, warum NHCs allgemein als starke σ -Donoren bezeichnet werden,^[26a,111a-e,115] im Vergleich zu anderen neutralen Liganden, liegt das besetzte σ -Orbital (HOMO) mit -4.7 (für ^HNHC) bzw. -4.5 eV (für ^{Me}NHC) erheblich höher als in Phosphanen (PH_3 : -6.6 eV; vgl. auch Kapitel 1.4).

Eine weitergehende Recherche in der SCIFINDER[®]-Datenbank zeigt, dass keinerlei NHC-Komplexe der Gruppe 9 (Co^- , Rh^- und Ir^-) in d^{10} -Elektronenkonfiguration bis dato experimentell nachgewiesen wurden. Ebenfalls sind homoleptische Komplexe mit vier NHC-Liganden der d^{10} -Metalle der Gruppen 9-12 bislang gänzlich unbekannt. Eine Ausnahme bildet die Spezies $[\text{Zn}(\text{NHC})_4]^{2+}$. Sie findet sich als Strukturvorschlag in diversen Patenten in Form eines makrozyklischen Komplexes **61** (Abb. 6.2) Erwähnung.^[116]

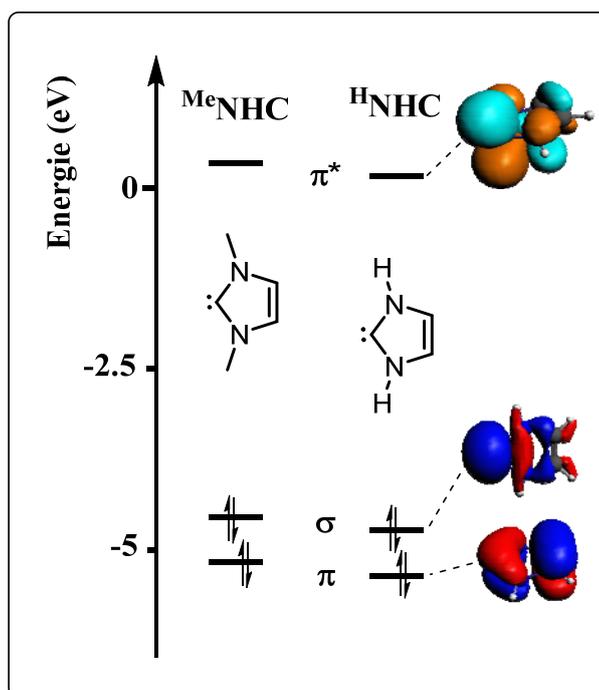


Abbildung 6.1: Grenzorbitale von den *N*-heterozyklischen Carbenen MeNHC und HNHC (Rechnungen mit ADF/BLYP/TZ2P, Isokonturwert: 0.03 e/bohr³).

Die für die Katalyse wichtige Gruppe 10, zeigt für experimentell nachgewiesene Strukturen eine starke Präferenz für dikoordinierte NHC-Komplexe (Abb. 6.3, links), wie von Arbeiten aus den Gruppen von Herrmann,^[117] Radius,^[115c,118] Nolan^[119] und anderen^[120] bekannt ist.

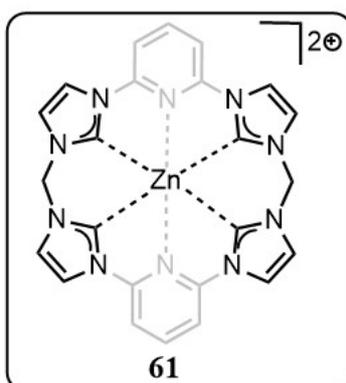


Abbildung 6.2: Vorgeschlagene Struktur (ohne Angabe der Stereochemie des Zentralatoms) einer makrozyklischen Zn(NHC)_4 -Spezies **61** von Park *et al.*^[116h]

Eine Ausnahme bildet hier das kleinste Metall der Gruppe: Nickel-NHC-Komplexe sind in verschiedenen trikoordinierten 16-VE-Komplexen von Meyer und Radius synthetisiert worden, die für die höheren homologen Palladium und Platin unbekannt sind (Abb. 6.3, Mitte).^[121]

Dennoch finden sich *heteroleptische* trikoordinierte Pd- und Pt-Komplexe mit chelatisierenden NHC-Liganden, die von den Gruppen von Elsevier und Hofmann synthetisiert wurden und die

η^2 -gebundene Alkene aufweisen (Abb. 6.3, rechts).^[122] Kontrovers kann jedoch hier die Oxidationsstufe der Metalle in diesen Komplexen diskutiert werden (0 vs. +II), d. h. ob wirklich eine d^{10} -Elektronenkonfiguration vorliegt. Analog gilt dies auch für die bekannten η^2 -gebundenen Nickel-Komplexe mit chelatisierenden Bis-NHC und einzähnigen NHC-Liganden, von denen Hofmann bzw. Radius berichten (Abb. 6.3, rechts).^[121b,122b]

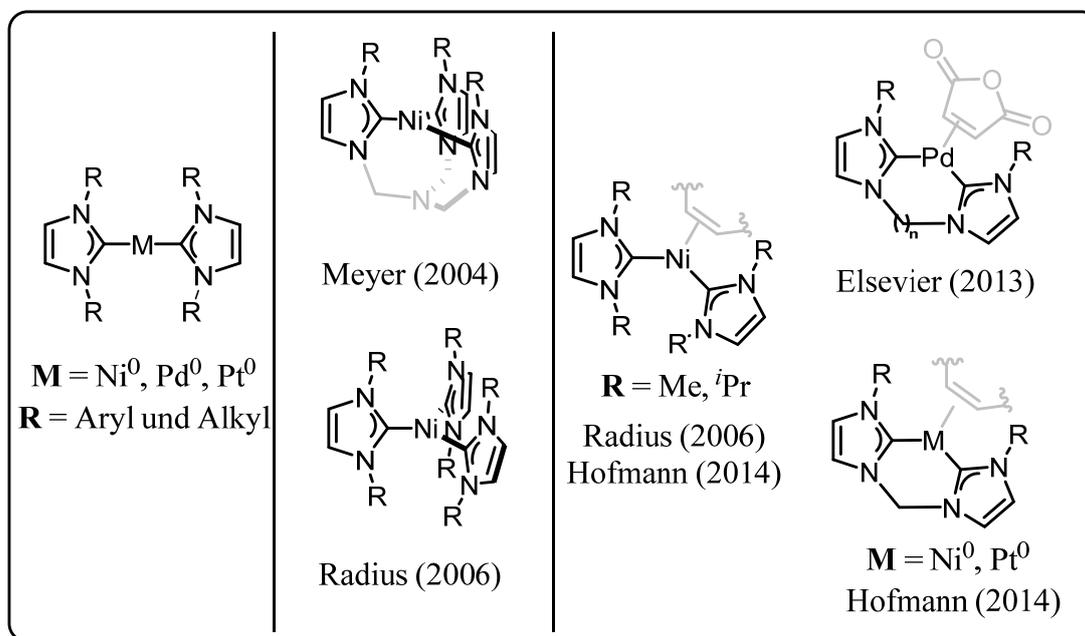


Abbildung 6.3: Bekannte Strukturen di- und trikoordinierter-NHC-Komplexe der Gruppe 10 in d^{10} -Elektronenkonfiguration (vgl. Anmerkungen im Text).

Koordinativ ungesättigte dikoordinierte lineare NHC-Komplexe (Abb. 6.4, links) sind auch für die Münzmetalle die bei weitem dominante Spezies unter den isolierten homoleptischen NHC-Metallverbindungen, wie Lin und Mitarbeiter in ihrem Review zusammengestellt haben.^[78] Eine Ausnahme bilden neutrale trigonale AgX - und CuX -NHC-Komplexe, die durch Koordination eines Halogenids (oder eines anderen anionischen Liganden mit hohem ionischen Bindungsanteil) von der linearen Geometrie abweichen.^[77b,123] Für Kupfer finden sich zudem trikoordinierte NHC-Komplexe (Abb. 6.3, links). Diese Verbindungen konnten von Meyer und Mitarbeitern isoliert und NMR-spektroskopisch in Lösung charakterisiert werden.^[124]

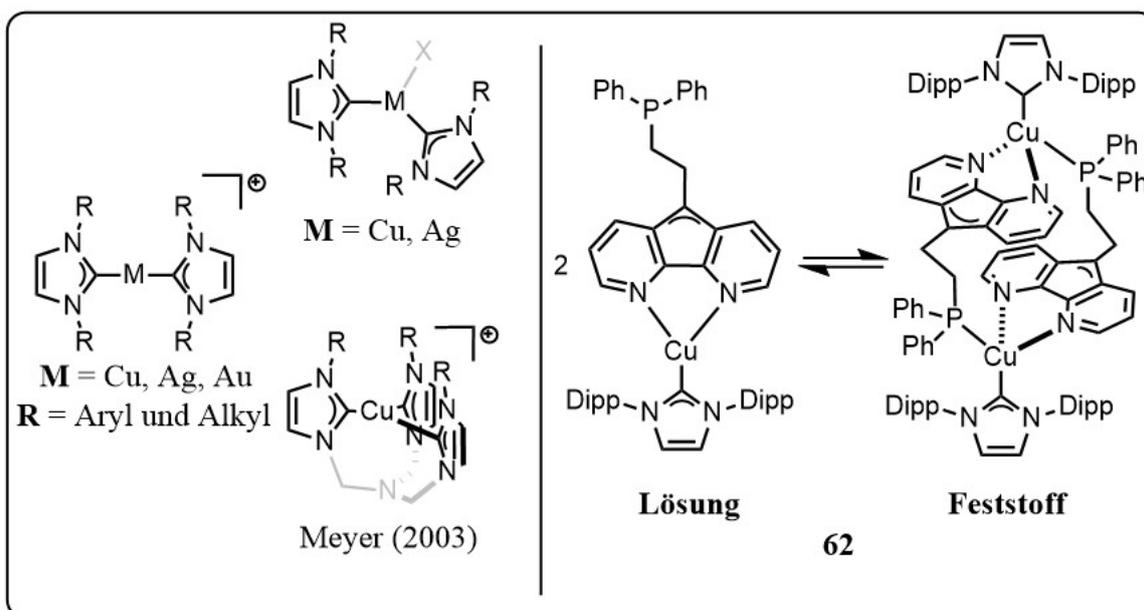


Abbildung 6.4: Kupfer(I)-Komplex mit tripodalen NHC-Liganden und trigonale AgX- und CuX-Komplexe,^[77b,123] sowie typische 14-VE-Komplexe des NHC-Liganden mit den Münzmetallen (links).^[78] Rechts: labile Cu-Phosphan-Bindung in dem neutralen tetraedrischen Kupfer(I)-NHC-Komplex **62**.^[124a,125]

Das den tripodalen Liganden verbrückende Aminstickstoffatom hat in den Komplexen Abstände zu den Kupferatomen zwischen 2.365(4)–2.567(3) Å, welche signifikant länger sind als in dem archetypischen Kupfer(I)-Ammin-Komplex [Cu(NH₃)₂Br] ($d(\text{Cu-N}_{\text{Ammin}}) = 1.894(3) \text{ \AA}$).^[126]

Auch für heteroleptische Komplexe mit nur einem (*sic!*) NHC-Liganden ist die tetraedrische Komplexgeometrie für Kupfer(I) eher ungewöhnlich. Song und Mitarbeiter berichten von dem einzigen bekannten Beispiel (**62**, Abb. 6.4, rechts).^[125,127] Dieser Komplex, in dem ein anionischer Fluorenylligand verwendet wird, liegt im Festkörper in tetraedrischer Geometrie als Dimer vor. In benzolischer Lösung dissoziiert er zu einem neutralen trigonalen Komplex, wie mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte.^[125]

Über trikoordinierte homoleptische NHC-Komplexe der Gruppe 12 ist bis dato nicht berichtet worden, während dikoordinierte heteroleptische NHC-Komplexe bereits seit 1996 von Arduengo mit der Synthese von [HgCl₂(^{Me}NHC)₂] bekannt sind.^[128] Seitdem wurden auch einige andere dikoordinierte Derivate des Quecksilbers vom Typ [Hg(^RNHC)₂]²⁺ (Abb. 6.5) synthetisiert.^[129] Von Cadmium sind interessanterweise keine dikoordinierten NHC-Komplexe berichtet worden und für Zink(II) sind die höherkoordinierte Komplexe **63** (KZ=5!) bzw. **64** bekannt (Abb. 6.5).^[130]

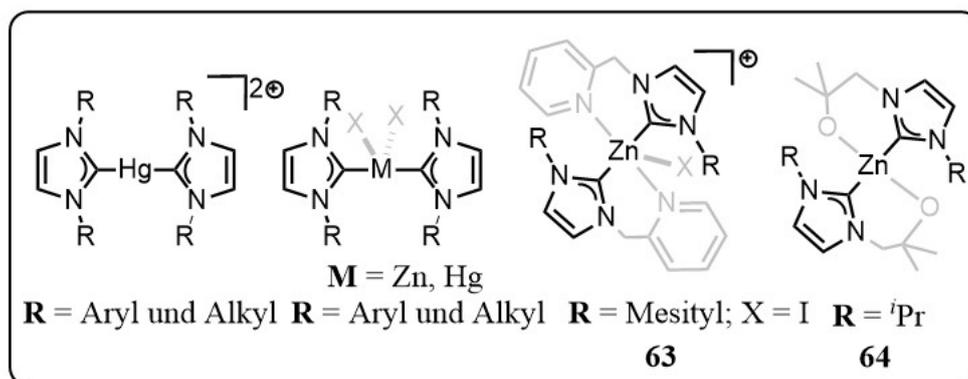


Abbildung 6.5: Bekannte Bis-NHC-Komplexe der Gruppe 12.

Warum ergibt sich diese Unterrepräsentanz der höheren Koordinationszahlen ($KZ > 2$) insbesondere für die Gruppen 10 und 11? Bemerkenswert ist, dass fast vollständige Fehlen^{xviii} der homoleptischen 18 VE-Komplexe in der Chemie von d^{10} -Metallen und *N*-heterozyklischen Carbenen. Dies ist umso verwunderlicher, da tetraedrische Phosphankomplexe $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$ (Abb. 6.6) der Gruppen 10-12 (Ni , Pd , Pt , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} und Hg^{2+}) charakterisiert werden konnten^[131] und das verdeckte Kugelvolumen $\%V_{\text{Bur}}$ von PPh_3 und z.B. dem Carbenliganden ICy (1,3-Dicyclohexyl-imidazolin-2-yliden) nahezu identisch ist (22% vs. 23%).^[132] In der vorliegenden theoretischen Betrachtung soll die thermodynamische Stabilität von homoleptischen $\text{M}(\text{NHC})_n$ -Komplexen berechnet werden und eine quantitative Bindungsanalyse der Metall-Carben-Bindung auf der Basis der Molekülorbital-Theorie soll die Faktoren enthüllen, die die Strukturchemie der *N*-heterozyklischen Carbene in d^{10} -Metallkomplexen bestimmen.

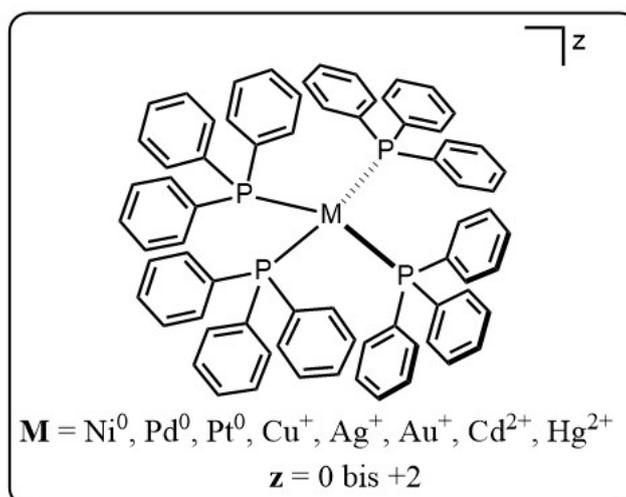


Abbildung 6.6: Bekannte tetrakoordinierte Triphenylphosphan-Komplexe der Gruppen 10-12.

^{xviii} ausgenommen $[\text{Zn}(\text{NHC})_4]^{2+}$ (s.o.)

Die aus der Analyse der thermodynamischen Stabilität der $M(\text{NHC})_n$ -Komplexe gewonnenen Erkenntnisse, können qualitativ auch auf andere Liganden übertragen werden, wenn die σ -Donorstärke und π -Akzeptorfähigkeit des Liganden, die d-Orbitallagen des d^{10} -Metalls und der ionische Anteil an der Ligand-Metall-Bindung abgeschätzt werden können.

6.2. Modellsysteme und optimierte Strukturen

Für die theoretische Studie wurden die 3d-, 4d- und 5d-Metalle der Gruppen 9-12 in d^{10} -Konfiguration ausgewählt, um mögliche Trends abschätzen zu können und die Studie in einen breiteren Kontext zu stellen. Da eine Vielzahl von *N*-heterozyklischen Carbenen mit sehr unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften bekannt ist (vgl. Kapitel 1.4), musste eine Auswahl getroffen werden. Um sterische Einflüsse und den Rechenaufwand möglichst zu minimieren, wurden die „klassischen“ Arduengo-Carbene 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (kurz $^{\text{H}}\text{NHC}$) und 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden (kurz $^{\text{Me}}\text{NHC}$) als Modellcarbene gewählt. Beide Carbene unterscheiden sich hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften kaum, wie die ähnlichen TEP-Werte (*Tolman Electronic Parameter* = $\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1)$) von $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})$, vgl. Kapitel 1.4) von 2054.1 cm^{-1} für $^{\text{H}}\text{NHC}$ bzw. 2058.1 cm^{-1} für $^{\text{Me}}\text{NHC}$ belegen.^[133] Der etwas niedrigere Wert für das 2,3-Dihydro-1*H*-Imidazol-2-yliden $^{\text{H}}\text{NHC}$ ist auf ein geringfügig niedriger liegendes π^* -Orbital zurückzuführen (Abb. 6.1), welches zu einer etwas stärkeren π -Rückbindung in der Nickel-Carben-Bindung führt. Sterisch ist $^{\text{Me}}\text{NHC}$ mit einem verdeckten Kugelvolumen von 25% anspruchsvoller als das unsubstituierte Carbene ($^{\text{H}}\text{NHC}$: $\%V_{\text{Bur}} = 19\%$).

Die Orbitalwechselwirkung der Metall-Kohlenstoff-Bindung in $M(\text{NHC})$ -Fragmenten (C_{2v} -Symmetrie), kann nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[134] in drei wesentliche Wechselwirkungen unterteilt werden (Abb. 6.7). Die σ -Hinbindung (A_1 -Symmetrie) resultiert aus der Wechselwirkung eines besetzten Ligandenorbitals (HOMO) und einem leeren Metallorbital gleicher Symmetrie. Im Falle der d^{10} -Metalle ist das eine Mischung aus dem besetzten $n d_{z^2}$ - und den leeren $(n+1) s$ -Metallorbitalen.^{xix} Weitere Orbitalwechselwirkungen ergeben sich aus der Kombination von Metall-p- und d-Orbitalen mit einem gefüllten Ligandenorbital mit π -Symmetrie (π -Hinbindung: B_1 - und B_2 -Symmetrie) bzw. mit dem leeren π^* -Orbital des Liganden (π -Rückbindung). Hinsichtlich ihrer irreduziblen Darstellung unterscheiden sich π -Hin- und Rückbindung selbstverständlich nicht.

^{xix} ggfs. auch $n p_z$ -Orbitalen

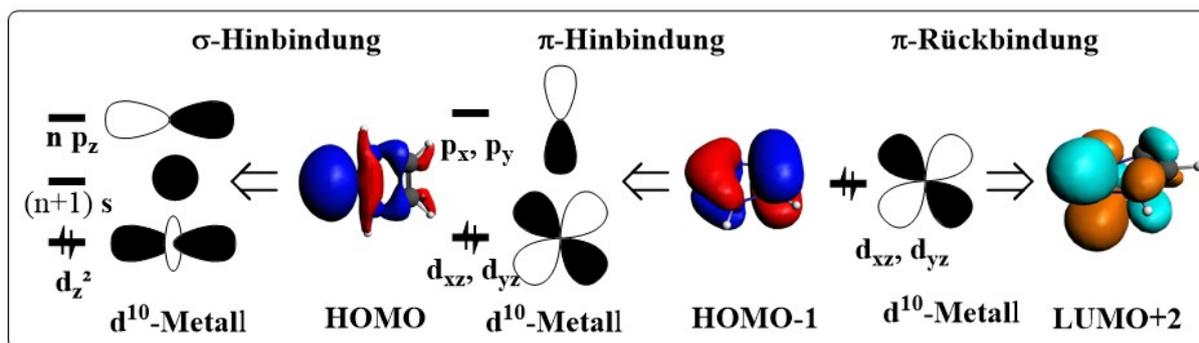


Abbildung 6.7: Relevante Orbitalwechselwirkungen (Isokonturwert: 0.03 e/bohr^3) in der d^{10} -Metall-Kohlenstoffbindung in M-NHC (C_{2v} -Symmetrie; Rechnungen mit ADF/BLYP/TZ2P).

Aufgrund der hohen positiven Ladung insbesondere bei den Metallen der Gruppe 12 ist ein hoher elektrostatischer Anteil der Metall-Kohlenstoff-Bindung in M-NHC-Fragmenten zu erwarten (Abb. 6.8). In der vorliegenden Studie wurden mittels DFT ca. 150 Strukturen optimiert und thermodynamische Parameter der einzelnen Systeme miteinander verglichen. Als Vergleich wurde K^+ in die Studie mit aufgenommen, um mit der Elektronenkonfiguration d^0 das Fehlen jeglicher Metall-d-Elektronen zu untersuchen.

	-I	0	+I	+II
	Co 111	Ni 110	Cu 112	Zn 118
	Rh 125	Pd 120	Ag 128	Cd 136
	Ir 122	Pt 123	Au 124	Hg 133

↑
↔
Elektrostatischer Anteil der M-C Bindung steigt

Abbildung 6.8: Zunahme des elektrostatischen/ionischen Anteils der Metall-Kohlenstoff-Bindung in d^{10} -M(NHC)-Fragmenten, sowie Kovalenzradien [ppm] der Elemente nach Pyykkö und Atsumi.^[135]

Eine Übersicht über die idealisierten Strukturen der 12-, 14-, 16- und 18-VE-Komplexe ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Wichtige Parameter für die Beschreibung dieser Systeme sind der Bindungswinkel α ($\angle(C2-M-C2')$) und der Diederwinkel δ , der in linearen 14-VE-Systemen den Winkel zwischen den zwei Carben-Ebenen angibt, d.h. den Diederwinkel entlang der $N1-C2-C2'-N1'$ Achse.

Denkbare Struktur motive für 14-VE-Komplexe sind lineare ($\alpha < 180^\circ$, $\Lambda = 0^\circ$) oder gewinkelte ($\alpha < 180^\circ$, $\Lambda \neq 0^\circ$) Geometrien, während für 16-VE-Komplexe theoretisch drei Struktur motive auftreten können (trigonal-planar, trigonal-pyramidal und T-förmig). Es zeigt sich, dass trigonal-pyramidale Strukturen nicht zu beobachten sind (Tabelle 6.1). Für 18-VE-Komplexe mit vier Liganden besteht die Möglichkeit einer Tetraedergeometrie ($\alpha = 109.5^\circ$, $\Lambda = 0^\circ$), eines pyramidalen Aufbaus oder einer quadratisch-planaren Anordnung ($\alpha = 90.0^\circ$, $\Lambda = 0^\circ$), wobei eine pyramidale Struktur nicht gefunden wird. Alle wichtigen strukturellen Parameter der Systeme $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_n]$ ($n = 2-4$) sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Systeme $[M(\text{MeNHC})_2]$, die in der späteren Diskussion über die Deformationsenergie noch eine Rolle spielen werden, sind im Anhang zu finden (Tabelle A.4).

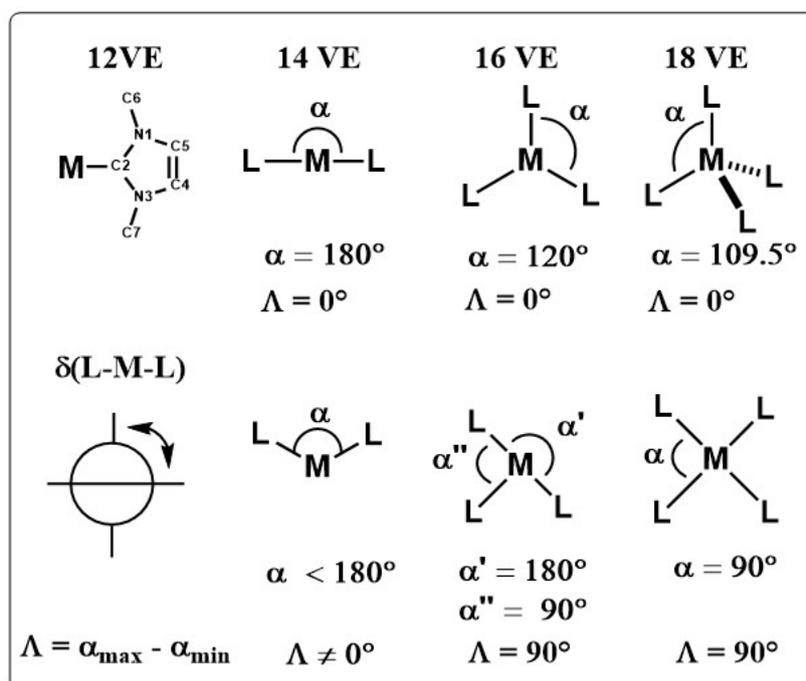


Abbildung 6.9: Übersicht über die berechneten Systeme und idealisierte Struktur motive.

Die Werte für die Metall-Carben-Bindung in den dikoordinierten Komplexen reichen für die d^{10} -Metalle von 1.792 Å (Co^-) bis 2.132 Å (Cd^{2+}), während Kalium in $[\text{K}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^+$ mit 2.878 Å den längsten Abstand der $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]$ -Fragmente aufweist.

Das bemerkenswerteste Ergebnis aus dem Vergleich der dikoordinierten Strukturen ist, dass für 14-VE-Metall-Komplexe der Gruppe 9 stark von der linearen Geometrie der anderen Gruppen abweichen ($\alpha = 130.5^\circ-138.5^\circ$). Für alle anderen $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]$ -Fragmente werden ausschließlich Winkel von 180° gefunden.

Tabelle 6.1: Ausgewählte strukturelle Parameter der optimierten $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_n]$ -Komplexe der Gruppen 9-12. Für Bezeichnung siehe Abb. 6.9 und Text.

M	$[M(\text{H}^{\text{NHC}})_2]$				$[M(\text{H}^{\text{NHC}})_3]$			$[M(\text{H}^{\text{NHC}})_4]$		
	d(M-L) [Å]	α [°]	δ [°]	Λ [°]	d(M-L) [Å]	α [°]	Λ [°]	d(M-L) [Å]	α [°]	Λ [°]
K⁺	2.878	179.9	-90.0	0.1	2.910-2.911	118.5-121.5	3.0	2.977-2.978	68.6-133.4	64.8
Co⁻	1.792	130.5	-0.2	98.9	1.831	120.0	0	1.851	101.1-113.9	12.8
Rh⁻	1.950	138.2	-0.1	83.6	1.990	120.0	0	2.023-2.024	95.1-117.4	22.3
Ir⁻	1.933	138.0	0	84.0	1.962-1.977	119.1-121.7	2.6	2.007-2.012	90.2-173.0	82.8
Ni	1.839	180.0	0.8	0	1.867-1.868	119.9-120.2	0.3	1.922	102.7-113.0	10.2
Pd	2.018	180.0	98.1	0	2.065	120.0	0	2.132-2.133	97.2-116.1	18.9
Pt	1.989	180.0	43.8	0	2.021	119.9-120.0	0.1	2.026-2.060	88.1-160.1	72.0
Cu⁺	1.896	180.0	-85.1	0	1.958	119.9-120.1	0.2	1.994	105.5-111.6	6.1
Ag⁺	2.098	180.0	15.9	0	2.206	119.9-120.1	0.2	2.260-2.261	101.0-113.8	12.9
Au⁺	2.044	180.0	15.9	0	2.029-3.073 ^{a)}	90.0-180.0 ^{a)}	90.0 ^{a)}	2.197-2.198	100.4-114.2	13.8
Zn²⁺	1.937	180.0	16.0	0	2.011	120.0	0	2.064	106.5-111.0	4.5
Cd²⁺	2.132	180.0	90.0	0	2.231-2.232	120.0	0	2.290	105.2-111.7	6.5
Hg²⁺	2.099	180.0	89.9	0	2.227-2.228	120.0	0	2.293	104.8-111.9	7.1

^{a)}Das Fragment $[\text{Au}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ ist instabil bzgl. Ligandendissoziation. Eine erzwungene trigonale Geometrie ($\alpha = 120^\circ$) ist um 10.0 kcal/mol instabiler als eine erzwungene T-förmige Komplexgeometrie ($\alpha' = 180^\circ$; $\alpha' = 90^\circ$), in dem ein Ligand einen langen Kohlenstoff-Metall-Abstand von 3.073 Å aufweist.

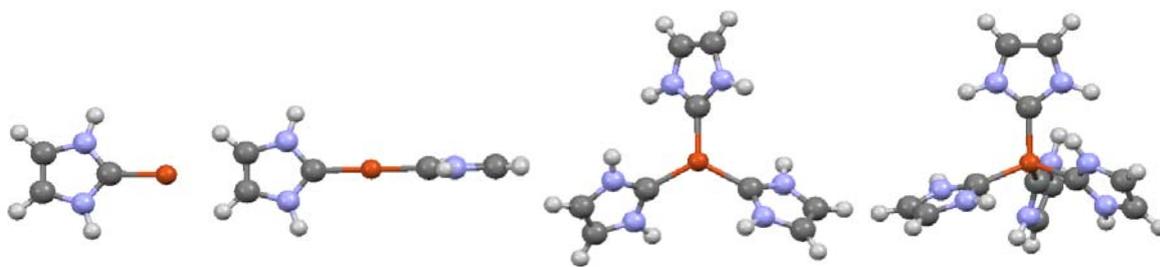


Abbildung 6.10: Gleichgewichtsstrukturen der mono-, di-, tri-, und tetrakoordinierte $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_n]$ -Komplexe.

Eine weitere Auffälligkeit ist für $[\text{Au}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ festzustellen. Diese Struktur erweist sich bezüglich Ligandendissoziation als instabil. Eine erzwungene T-förmige Struktur ist um 10.0 kcal/mol stabiler als eine erzwungene trigonal-planare Geometrie. Für die 18-VE- $\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_4$ -Komplexe finden sich nur wenig Verzerrungen von der idealen Tetraedergeometrie. Ausnahmen bilden die Komplexe der 4d-Elemente Rh und Pd, sowie die 5d-Elemente Ir und Pt.

Absehen von diesen Ausnahmen bilden die d^{10} -Metalle ideale lineare, trigonal-planare und tetraedrische Komplexe, mit nur geringen Abweichungen von den idealisierten Strukturen (Tabelle 6.1). Für das repräsentative Beispiel Kupfer sind die Gleichgewichtsstrukturen $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_n]^+$ ($n = 1-4$) der 12- bis 18-VE-Spezies in Abbildung 6.10 dargestellt. Der M-C-Bindungsabstand nimmt in den höher koordinierten Spezies von 1.856 Å für $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})]^+$ auf 1.994 Å für $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_4]^+$ zu. Dies deutet auf eine schwächere Metall-Carben-Bindung in höher koordinierten Komplexen hin (s. Bindungsanalyse). Das Fragment $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})]^+$ liegt in C_{2v} -Symmetrie vor, während der Bindungswinkel von 180° in $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^+$ aus einer perfekten D_{2d} -Symmetrie (Diederwinkel $\delta = 90^\circ$) resultiert. Die Summe der Bindungswinkel für den Komplex $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ ergibt 360.0° und zeigt eine planare Komplexgeometrie. Die sechs Bindungswinkel in dem tetrakoordinierten Komplex $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_4]^+$ nehmen Werte zwischen 105.5° und 111.6° an und weichen nur marginal von dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab.

6.3. Thermodynamische Stabilität von $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_n]$ -Komplexen

Für die thermodynamischen Betrachtungen an höher koordinierten $\text{M}(\text{NHC})_n$ -Komplexen wurde das Modellcarben 2,3-Dihydro-1*H*-Imidazol-2-yliden (H^{NHC}) als Ligand gewählt. Zum einen um den rechentechnischen Bedarf möglichst gering zu halten, aber auch um den sterischen Anspruch der Substituenten am Stickstoff zu minimieren. Damit sollte der Einfluss der elektronischen Faktoren herausgearbeitet werden.

Die stufenweise durchgeführte Komplexbildung ist in Abbildung 6.11 schematisch dargestellt. Ebenfalls in dieser Abbildung findet sich die Nomenklatur für Gibbs freie Energie der einzelnen Schritte. Dabei ist die Produktseite immer als höher koordinierter Metallkomplex definiert. Für jede Zwischenstufe wurden die Enthalpie H° und die Entropie S° bei einer Temperatur von 298.15 K sowohl in der Gasphase (1 atm), als auch in Lösung (DMSO) berechnet und die Änderung von Gibbs freier Energie ($\Delta G(n)^\circ$), Enthalpie ($\Delta H(n)^\circ$) und Entropie ($\Delta S(n)^\circ$) hinsichtlich höherer Koordination gemäß der thermodynamischen Beziehung $\Delta G(n)^\circ = \Delta H(n)^\circ - T\Delta S(n)^\circ$ berechnet. Die ermittelten thermodynamischen Beziehungen der Schritte I.-IV. in Lösung sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Die entsprechenden Werte der Gasphasenreaktionen sind dem Anhang (Tabelle A.6) zu entnehmen.

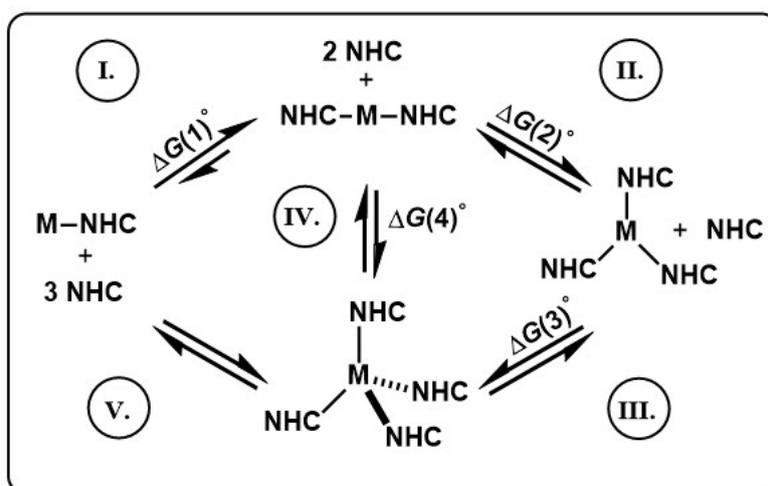


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der stufenweise durchgeführten Koordination zu tetrakoordinierten 18-VE-Komplexen $[M(HNHC)_4]$. Die Produktseite eines gegebenen Einzelschrittes wird durch die höher koordinierte Metallspezies definiert.

Nachdem Gibbs freie Energie für die Einzelschritte bekannt ist, kann die thermodynamisch stabilste Koordinationszahl und damit der stabilste Komplex des Gesamtgleichgewichtes identifiziert werden.

Die Daten in Tabelle 6.3 zeigen, dass die dikoordinierten 14-VE-Komplexe $[M(HNHC)_2]$ in Lösung und einer Temperatur von 298.15 K stabile Spezies darstellen. Die Koordination des zweiten $^H NHC$ -Liganden, ausgehend vom monokoordinierten Fragment (Schritt I.), ist für alle d^{10} -Metalle, exergonisch ($\Delta G(1)_s^\circ$ zwischen -28.7 für Rhodium und -72.2 kcal/mol für Quecksilber). Dieses Ergebnis erklärt quantitativ, warum die Bis-NHC-Komplexe die bei weitem am häufigsten isolierte Spezies für die Metalle der Gruppen 10 und 11 sind (siehe oben).

Tabelle 6.3: Berechnete thermodynamische Daten die stufenweisen Komplexierung I.-IV. in Lösung (DMSO) bei 298.15 K.

$[M(\text{H}^{\text{NHC}})_n]$	$\Delta H(1)_s^\circ$	$T\Delta S(1)_s^\circ$	$\Delta G(1)_s^\circ$	$\Delta H(2)_s^\circ$	$T\Delta S(2)_s^\circ$	$\Delta G(2)_s^\circ$	$\Delta H(3)_s^\circ$	$T\Delta S(3)_s^\circ$	$\Delta G(3)_s^\circ$	$\Delta G_s(4)^\circ$
K	-7.3	-8.7	+1.4	-6.8	-15.2	+8.4	-12.3	-8.2	-4.1	+4.3
Co ^{a)}	-46.9	-9.2	-37.7	-27.8	-10.7	-17.1	-18.0	-12.9	-5.1	-22.2
Rh	-42.0	-13.3	-28.7	+0.8	-9.7	+10.5	-16.4	-14.2	-2.2	+8.3
Ir	-48.8	-14.0	-34.8	-3.6	-8.1	+4.5	-22.9	-15.5	-7.4	-3.1
Ni	-51.3	-13.1	-38.2	-19.8	-10.3	-9.5	-3.0	-9.3	+6.3	-3.2
Pd	-43.0	-10.3	-32.7	-0.1	-12.1	+12.0	+2.7	-10.7	+13.3	+25.4
Pt	-55.0	-11.3	-43.7	+3.8	-8.6	+12.4	+0.2	-15.5	+15.7	+28.1
Cu	-57.6	-10.0	-47.4	-14.0	-11.7	-2.3	-10.5	-13.8	+3.3	+1.0
Ag	-47.3	-10.3	-37.0	-3.4	-11.3	+7.9	-4.6	-11.9	+7.3	+15.1
Au ^{b)}	-66.3	-12.3	-54.0	+5.4	-10.9	+16.5	-21.1	-10.3	-10.8	+5.6
Zn ^{a)}	-82.6	-15.0	-67.6	-31.2	-8.2	-23.0	-24.6	-13.7	-10.9	-33.9
Cd	-68.4	-11.5	-56.9	-26.3	-13.2	-13.1	-20.1	-11.9	-8.2	-21.3
Hg	-85.8	-13.6	-72.2	-16.0	-15.6	-0.4	-10.6	-6.7	-3.9	-4.3

in kcal/mol; ^{a)} Für das Fragment $[\text{Co}(\text{H}^{\text{NHC}})]^-$ und $[\text{Zn}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^{2+}$ wurden eine kleine negative, aber nicht verschwindende IR-Frequenz gefunden. Diese wurde nicht für die Berechnung des Entropieterms verwendet. ^{b)} Das Fragment $[\text{Au}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ ist instabil bzgl. Ligandendissoziation. Eine erzwungene trigonale Geometrie ($\alpha = 120^\circ$) ist um 10.0 kcal/mol instabiler als eine erzwungene T-förmige Komplexgeometrie ($\alpha' = 180^\circ$; $\alpha' = 90^\circ$), in dem ein Ligand einen langen Kohlenstoff-Metall Abstand von 3.073 Å aufweist. Aus Vergleichbarkeitsgründen wurde der trigonale Komplex für die thermodynamischen Berechnungen gewählt.

Eine weitere wichtige Feststellung ist, dass monokoordinierte Spezies aller Metalle nur eine untergeordnete Rolle spielen, solange eine höhere Koordination möglich ist.^{xx} Daraus ergibt sich eine Implikation für die Palladiumkatalysierte Kreuzkupplung bei der [Pd(NHC)]-Fragmente als aktive Spezies diskutiert werden.^[30,109am] Für diese Reaktionen ist, bei Verwendung eines Bis-NHC-Komplexes, die Dissoziation des Präkursorkomplexes in der Form $[\text{Pd}(\text{NHC})_2] \rightarrow [\text{Pd}(\text{NHC})] + \text{NHC}$ nötig. Diese ist sollte jedoch wegen des Terms $T\Delta S$ nur bei hohen Temperaturen ($>298 \text{ K}$) möglich sein.^[136]

Einmal mehr unterscheiden sich die 4d-Metalle von ihren 3d- und 5d-Homologen. Für diese Metalle werden innerhalb einer Gruppe die am wenigsten exergonischen Reaktionen zum dikoordinierten Komplex beobachtet.

Jede weitere Koordination (Reaktionen II.-IV.) ist stark vom Metall abhängig. So finden sich für die Trikoordination für alle 3d-Metalle und alle Metalle der Gruppe 12 (Co^- , Ni , Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+}) exergonische Reaktionen. Der höchste Wert von -23.0 kcal/mol wird für das harte dikationische Zink(II) beobachtet, aber auch für Cobalt(-I) ist die Reaktion mit -17.1 kcal/mol stark exergonisch. Im Einklang mit den einzigen experimentell isolierten trikoordinierten Strukturen (s.o.) finden sich für Nickel(0) und Kupfer(I) (schwach) exergonische Reaktionen.

Dem gegenüber stehen endergonische Reaktionen zu trikoordinierten NHC-Komplexen der 4d- und 5d-Metalle der Gruppen 9-11 (Ir^- , Pd , Pt , Ag^+ und Au^+). Die höchsten endergonischen Werte werden für Gold ($+16.5 \text{ kcal/mol}$), Platin ($+12.4 \text{ kcal/mol}$), Palladium ($+12.0 \text{ kcal/mol}$) und Rhodium ($+10.5 \text{ kcal/mol}$) erhalten. Bemerkenswert ist, dass sich für Platin und Rhodium sogar *endothemer* Reaktionen finden. Hier liegt das Gleichgewicht unabhängig vom Entropieterm auf der Seite der niederkoordinierten Bis-NHC-Komplexe. In diesen thermodynamischen Berechnungen spiegelt sich die Präferenz der Metalle Gold, Palladium und Platin für die Koordinationszahl zwei wider, die im Einklang mit den experimentell isolierten Strukturen steht.

Im Folgenden müssen zwei Gleichgewichte betrachtet werden, in denen tetrakoordinierte 18-VE-Komplexe involviert sind. Zum einen ist das die Reaktion III: $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_3] + \text{H}^{\text{NHC}} \rightarrow [\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_4]$. Zum anderen handelt es sich um das Gleichgewicht zwischen den dikoordinierten $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]$ und den tetrakoordinierten $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})_4]$ -Komplexen (Reaktion IV.). Exergonische Reaktionen finden sich für Cobalt(-I) und Iridium(-I), sowie für alle Dikationen der Gruppe 12. Damit sagen die Rechnungen voraus, dass das Gesamtgleichgewicht in Lösung für diese Metalle auf der Seite der tetrakoordinierten 18-VE-Komplexe liegt. Für Nickel und

^{xx} Schritt V. wurde aus diesem Grund nicht weiter berücksichtigt

Kupfer ergibt sich in Lösung ein Gesamtgleichgewicht, das auf der Seite des trikoordinierten Komplexes liegt, während für Rhodium(-I) und die Münzmetalle Silber(I) und Gold(I) dikoordinierte Komplexe die thermodynamisch stabilsten Verbindungen darstellen. Am deutlichsten ist die Präferenz für die Koordinationszahl zwei aber für die Metalle Palladium und Platin ausgeprägt. Für die Reaktion $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_2] + 2 \text{H}^{\text{NHC}} \rightarrow [M(\text{H}^{\text{NHC}})_4]$ ergeben sich Werte für Gibbs freie Energie von +25.4 (für Pd) bzw. +28.1 kcal/mol (für Pt). Das Ergebnis der thermodynamischen Stabilitätsberechnungen bzw. die stabilste Koordinationszahl in den Systemen $M(\text{NHC})_n$ in Lösung (DMSO) ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Ein entsprechendes Schema für die Gasphasenreaktionen findet sich im Anhang (Abbildung A.10).

Thermodynamisch stabilsten KZs			
-I	0	+I	+II
4 Co	3 Ni	3 Cu	4 Zn
2 Rh	2 Pd	2 Ag	4 Cd
4 Ir	2 Pt	2 Au	4 Hg

Abbildung 6.12: Koordinationszahlen der in Lösung (DMSO) bei 298.15 K thermodynamisch stabilsten homoleptischen Komplexe der allgemeinen Summenformel $[M(\text{NHC})_n]$ ($n = 1-4$).

Einige allgemeine Bemerkungen zu diesen Ergebnissen: 1. Die Berechnungen von ΔG° gehen von Standardbedingungen aus, insbesondere von einer Temperatur von 298.15 K. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Erhöhung des Entropieterms $T\Delta S$ und damit zu einer Begünstigung niederkoordinierter Komplexe, während eine Temperaturniedrigung den gegenteiligen Effekt hat. 2. Alle Berechnungen wurden mit einem polaren Lösungsmittelmodell (DMSO) durchgeführt. Ein Vergleich mit den Werten, die für die Gasphasenreaktionen berechnet wurden (siehe Anhang Tabelle A.6), zeigt, dass die Solvataion besonders die thermodynamische Stabilität von mono- und dikationschen Bis-NHC-Komplexen der Gruppen 11 und 12 erhöht. Dieser Befund ist durch die hohe effektive Ladung dieser Systeme erklärbar, die durch das polare Lösungsmittel zu einem Teil stabilisiert werden kann. 3. Bei den Berechnungen wird von dem Modellcarben H^{NHC} ausgegangen. Jedoch sind in realen Systemen deutlich größeren N -Substituenten vorhanden, die zu zusätzlichen sterischen Wechselwirkungen zwischen den Liganden führen können. Da zu erwarten ist, dass die Pauli-Repulsion die dispersive Wechselwirkung übertrifft, sollte dies niederkoordinierte Spezies begünstigen.

6.4. Bindungsanalyse der Metall-Carben-Bindung

Die Bindungsanalyse erfolgte mit Hilfe der *Energy Decomposition Analysis* (EDA), die von Ziegler und Rauk entwickelt wurde.^[137] In dieser Methode wird die Bindungsenergie ΔE zwischen den einzelnen Fragmenten in die Verzerrungs- (engl. *Strain*-)energie ΔE_{strain} , die mit der geometrischen Deformation der Fragmente verbunden ist, sobald die Bindungsknüpfung stattfindet und der eigentlichen Interaktionsenergie ΔE_{int} , aufgeteilt (Gleichung 6.1).

$$\Delta E = \Delta E_{\text{strain}} + \Delta E_{\text{int}} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta V_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{oi}} + \Delta E_{\text{disp}} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

$$\Delta E_{\text{steric}} = \Delta V_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Die Interaktionsenergie ΔE_{int} zweier Fragmente kann ihrerseits in die Terme ΔV_{elstat} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{oi} und ΔE_{disp} (Gleichung 6.2) separiert werden. Der Term ΔV_{elstat} gehört zu der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung der ungestörten Ladungsverteilungen $\rho_A(r) + \rho_B(r)$ der deformierten Fragmente A und B. Der Pauli-Repulsionsterm ΔE_{Pauli} wird von den destabilisierenden Wechselwirkungen zwischen zwei besetzten Orbitalen bewirkt, bzw. wird durch die Tatsache hervorgerufen, dass zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen (Pauli-Prinzip). Diese Wechselwirkung ist damit für die sterische Repulsion verantwortlich. Die Orbitalwechselwirkungen ΔE_{oi} ergeben sich aus dem Ladungstransfer (Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen des einen Fragmentes mit unbesetzten Orbitalen des anderen Fragmentes, inklusive HOMO-LUMO Wechselwirkungen) und der Polarisierung (Orbitalmischung in einem Fragment durch die Anwesenheit des anderen Fragmentes). Die Orbitalwechselwirkung ΔE_{oi} kann mit dieser Methode in Beiträge der irreduziblen Darstellungen Γ des wechselwirkenden Systems (Gleichung 6.4) aufgeteilt werden.

$$\Delta E_{\text{oi}} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\text{oi}}^{\Gamma} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Dispersive Wechselwirkungen werden ebenfalls berücksichtigt und sind verantwortlich für den verbleibenden Term ΔE_{disp} in Gleichung 6.2. Zunächst wurde die Interaktionsenergie ΔE_{int} zwischen dem d^{10} -Metall (in $d^{10}s^0$ Elektronenkonfiguration) und 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden ($^{\text{H}}\text{NHC}$) in dem Fragment $[\text{M}(\text{H}^{\text{NHC}})]$ berechnet. Das Ergebnis für die Metall-Carben-Bindung findet sich in Tabelle 6.4. Eine entsprechende graphische Darstellung ist dem Anhang (Abb. A.11) zu entnehmen.

Tabelle 6.4: Interaktionsenergie ΔE_{int} der Kohlenstoff-Metall-Bindung in $[M(\text{H}^{\text{NHC}})]$ -Fragmenten.

		ΔE_{disp}	ΔV_{elstat}	ΔE_{pauli}	ΔE_{steric}	$\Delta E_{\text{oi}}^{\sigma}$	$\Delta E_{\text{oi}}^{\pi}$	ΔE_{oi}	ΔE_{int}
Gruppe 1	$[\text{K}(\text{H}^{\text{NHC}})]^+$	-2.4	-37.6	+18.0	-19.7	-6.7	-3.8	-10.5	-32.6
Gruppe 9	$[\text{Co}(\text{H}^{\text{NHC}})]^{-a)}$	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i> ^{a)}	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
	$[\text{Rh}(\text{H}^{\text{NHC}})]^{-b)}$	-5.1	-291.9	+372.3	+80.4	-110.1	-68.5	-178.7	-103.4
	$[\text{Ir}(\text{H}^{\text{NHC}})]^{-b)}$	-5.4	-391.5	+479.4	+89.9	<i>n/a</i> ^{c)}	<i>n/a</i> ^{c)}	-233.3	-150.8
Gruppe 10	$[\text{Ni}(\text{H}^{\text{NHC}})]^{b)}$	-4.1	-201.2	+218.5	+17.3	-80.5	-46.2	-126.7	-113.4
	$[\text{Pd}(\text{H}^{\text{NHC}})]$	-4.8	-202.9	+227.1	+24.2	-52.0	-29.4	-75.4	-55.9
	$[\text{Pt}(\text{H}^{\text{NHC}})]$	-5.1	-335.2	+377.5	+42.3	-99.3	-41.0	-140.3	-103.2
Gruppe 11	$[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})]^+$	-3.7	-178.4	+139.5	-38.9	-51.1	-22.3	-73.4	-115.9
	$[\text{Ag}(\text{H}^{\text{NHC}})]^+$	-4.1	-150.3	+121.8	-28.6	-41.3	-15.1	-56.4	-89.1
	$[\text{Au}(\text{H}^{\text{NHC}})]^+$	-4.8	-259.6	+243.5	-16.1	-85.0	-25.6	-110.6	-131.4
Gruppe 12	$[\text{Zn}(\text{H}^{\text{NHC}})]^{2+}$	-3.6	-183.7	+93.7	-90.0	<i>n/a</i> ^{c)}	<i>n/a</i> ^{c)}	-150.1	-243.8
	$[\text{Cd}(\text{H}^{\text{NHC}})]^{2+}$	-4.1	-166.1	+94.1	-72.0	<i>n/a</i> ^{c)}	<i>n/a</i> ^{c)}	-123.7	-199.8
	$[\text{Hg}(\text{H}^{\text{NHC}})]^{2+}$	-4.4	-213.2	+145.9	-67.3	<i>n/a</i> ^{c)}	<i>n/a</i> ^{c)}	-174.0	-245.7

in kcal/mol; $\Delta E_{\text{steric}} = \Delta V_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{pauli}}$; $\Delta E_{\text{oi}} = \Delta E_{\text{oi}}^{\sigma} + \Delta E_{\text{oi}}^{\pi}$ und $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{steric}} + \Delta E_{\text{oi}} + \Delta E_{\text{disp}}$; in C_{2v} -Symmetrie korrespondiert A_1 zu $\Delta E_{\text{oi}}^{\sigma}$ und B_1/B_2 zu $\Delta E_{\text{oi}}^{\pi}$ ($\Delta E_{\text{oi}}^{\delta}$ hat A_2 als irreduzible Darstellung, deren Anteil ist stets kleiner als 1.5 kcal/mol und wird hier zu $\Delta E_{\text{oi}}^{\pi}$ gezählt). ^{a)}Für das Fragment $[\text{Co}(\text{H}^{\text{NHC}})]$ konvergiert die SCF Gleichung nicht.

^{b)} $d^{10}s^0$ -Konfiguration wurde für das freie Metallatom erzwungen. ^{c)} C_{2v} -Symmetrie ist ein Übergangszustand; C_s -Symmetrie wurde verwendet.

Während das Alkalimetall eine nur geringe Interaktionsenergie von -32.6 kcal/mol aufweist, die zu 2/3 elektrostatischen Ursprungs ist, finden sich für die d^{10} -Metalle mit geschlossener d -Schale sehr viel höhere Beträge zwischen -55.9 für Pd und -245.7 kcal/mol für Hg^{2+} . Der sich schon in den Bindungslängen (s.o.) abzeichnende Trend der schwächeren Bindung in den 4d-Metall-Komplexen (Rh^- , Pd, Ag^+ und Cd^{2+}), wird durch die Bindungsanalyse bestätigt. Innerhalb einer Gruppe weisen diese Metalle stets die geringste Interaktionsenergie auf (Rh^- : -103.4; Pd: -55.9; Ag^+ : -89.1 und Cd^{2+} : -199.8 kcal/mol). Im Falle von Silber(I)-NHC-Komplexen kann dies auch experimentell nachgewiesen bzw. genutzt werden. Sie eignen sich als leicht handhabbare NHC-Transferreagenzien, die ihren Liganden bereitwillig auf Kupfer- oder Gold- Komplexe übertragen.^[111b] Der Wechselwirkungsterm ΔE_{steric} der Metall-Carben-Bindung, der sich aus der Summe der abstoßenden Pauli-Repulsion und attraktiver Coulomb-Wechselwirkung ergibt, nimmt für die Gruppen 11 und 12 die höchsten Werte an (-16.1 bis -90.0 kcal/mol). Dieser Term ist umso höher, je höher die positive Ladungsdichte des Metalls, bzw. je „härter“ das Metallatom ist (vgl. Abb. 6.8). Damit finden sich für die dikationischen Metalle sehr hohe elektrostatische Bindungsanteile ($Hg^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+}$). Zink(II) nimmt mit -90.0 kcal/mol den höchsten Wert aller d^{10} -Metalle an.

Mit dem Ziel, das Koordinationsverhalten der d^{10} -Metalle zu verstehen, wurde eine weitere Untersuchung der Metall-Carben-Bindung in $[Cu(HNHC)_n]^+$ -Komplexen durchgeführt.^[137] Hier wurde der Komplex in die Fragmente $[Cu(HNHC)_n]^+$ und $HNHC$ „zerschnitten“ und die einzelnen Beiträge von ΔE analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyseverfahren sind in Tabelle 6.5 dargestellt.

Die Metall-Carben-Bindungsenergie ΔE für die mono- und dikoordinierten Komplexe $[Cu(HNHC)]^+$ und $[Cu(HNHC)_2]^+$ beträgt -114.2 und -82.9 kcal/mol. Die Bindungsenergie zwischen den Fragmenten $[(HNHC)Cu]^+$ und $HNHC$ ist in exzellenter Übereinstimmung mit dem Wert, der von Frenking und Mitarbeitern gefunden wurde (-82.4 kcal/mol).^[138] Eine weitere Koordination von $HNHC$ zu tri- und tetrakoordinierten Komplexen geht einher mit einer signifikanten Erniedrigung der Bindungsenergie (-28.7 bzw. -23.9 kcal/mol), die nur noch 35% bzw. 29% der Bindungsenergie des Liganden im dikoordinierten Komplex darstellt.

Tabelle 6.5: Energy-Decomposition-Analyse (EDA) der Kohlenstoff-Metall-Bindung in $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_n]^+$ Komplexen ($n = 1-4$).

	$[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})]^+$	$[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^+$	$[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$	$[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_4]^+$
ΔV_{elstat}	-178.4	-144.2	-130.3	-117.5
ΔE_{pauli}	+139.5	+112.3	+132.6	+130.8
ΔE_{steric}	-38.9	-31.9	+2.4	+13.3
ΔE_{oi}	-73.4	-48.0	-46.6	-42.8
ΔE_{disp}	-3.7	-4.2	-5.9	-8.4
ΔE_{int}	-115.9	-84.1	-50.2	-38.0
ΔE_{strain}	+1.7	+1.2	+21.4	+14.0
ΔE	-114.2	-82.9	-28.7	-23.9

in kcal/mol; $\text{H}^{\text{NHC}} = 2,3\text{-Dihydro-}1H\text{-Imidazol-}2\text{-yliden} = \text{L}; \quad \Delta E_{\text{strain},n} = (E[\text{ML}_{n-1}]^* - E[\text{ML}_{n-1}]) + (E[\text{L}]^* - E[\text{L}]). \quad \Delta E_{\text{steric}} = \Delta V_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{pauli}}; \quad \Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{steric}} + \Delta E_{\text{oi}} + \Delta E_{\text{disp}} \quad \text{und} \quad \Delta E = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{strain}}$

Ein Grund dafür liegt in dem zu erwartenden Anstieg von ΔE_{steric} . Für den trikoordinierten Komplex $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ ergibt sich ein Wert von +2.4 kcal/mol. Dieser Wert ist signifikant höher als der entsprechende Term im Komplex $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^+$ (-31.9 kcal/mol). In der Metall-Kohlenstoff-Bindung des trikoordinierten Komplexes $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ überwiegt die Pauli-Repulsion ΔE_{pauli} gegenüber der Coulomb-Wechselwirkung ΔV_{elstat} . Ein weiterer moderaterer Anstieg des Terms ΔE_{steric} findet sich für den Komplex $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_4]^+$ (+13.3 kcal/mol). Offensichtlich schwächen die sterischen Wechselwirkungen ΔE_{steric} , hervorgerufen durch den erhöhten Pauli-Repulsion-Term und der verringerte elektrostatische Wechselwirkung in den höher koordinierten $[\text{M}(\text{NHC})_3]$ - und $[\text{M}(\text{NHC})_4]$ -Komplexen, generell die Bindungsenergie. Der Term für die Orbitalwechselwirkungen ΔE_{oi} erfährt nur eine moderate Veränderung. Er sinkt von -48.0 kcal/mol in $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^+$ auf -46.6 in $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ bzw. auf -42.8 kcal/mol im tetrakoordinierten Komplex $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_4]^+$ ab. Eine gewisse Stabilisierung erfahren höherkoordinierte Spezies durch die dispersive Wechselwirkung, die wie erwartet im trikoordinierten Komplex auf -5.9 bzw. im tetrakoordinierten auf -8.4 kcal/mol ansteigt. Zum besseren Verständnis der weiteren Terme in der Tabelle 6.5 ist in Abbildung 6.13 die Komplexierung zur trigonalen Verbindung $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ ausgehend vom dikoordinierten Komplex $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^+$ dargestellt. Damit der dritte NHC-Ligand eine neue Bindung knüpfen kann, muss der Bindungswinkel α in $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^+$ verkleinert werden. Es resultiert ein deformierter Übergangskomplex $[\text{Cu}(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^*$. Ebenfalls müssen die Bindungsabstände des Produktkomplexes vorgebildet werden. Das bedeutet insbesondere eine Veränderung der Geometrie des neu eintretenden Carbenliganden. Die Gesamtenergie, die für alle

Veränderungen benötigt wird, wird mit Term ΔE_{strain} beschrieben. Während dieser Energieterm bei der ersten und zweiten Koordination für die Berechnung der Bindungsenergie ($\Delta E = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{strain}}$) nicht ins Gewicht fällt und größtenteils von der Energie bestimmt wird, die benötigt wird, den freien Carbenliganden aus dessen Gleichgewichtsstruktur in die Geometrie zu überführen, die er im Produktkomplex einnimmt, steigt der Term ΔE_{strain} für die Tri- und Tetraoordination sprunghaft auf +21.4 bzw. +14.0 kcal/mol an.

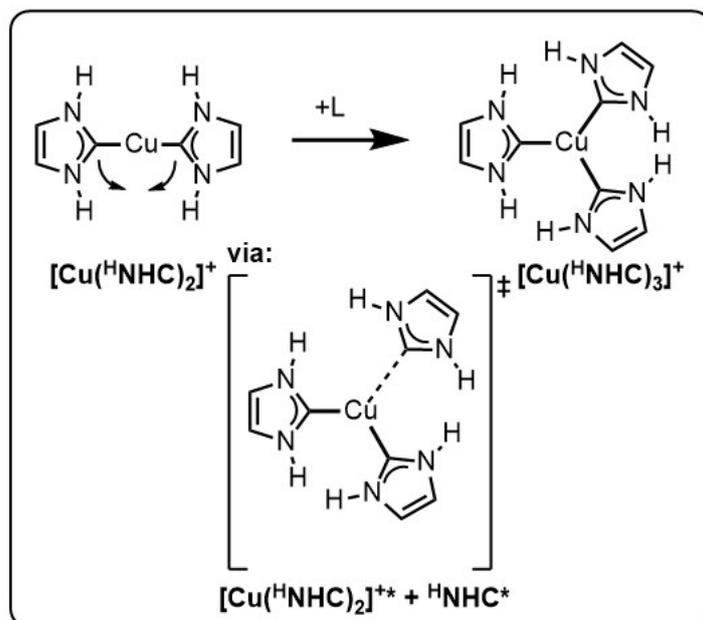


Abbildung 6.13: Deformation des linearen $[\text{Cu}(\text{HNHC})_2]$ -Fragmentes zum Erreichen der trigonalen Koordinationsgeometrie.

Wie eine genaue Analyse zeigt, werden diese hohen Werte für Kupfer maßgeblich durch die Verkleinerung des Bindungswinkels α hervorgerufen, bzw. durch die Deformationsenergie ΔE_{def} , die mit der Verzerrung der linearen C-M-C-Bindungsachse in $[\text{Cu}(\text{HNHC})_2]^+$ assoziiert ist. Die Ursache für ΔE_{def} liegt wiederum in den einzigartigen intrinsischen elektronischen Eigenschaften des NHCs, bzw. ist in der Kupfer-Kohlenstoff-Bindung zu finden (s.u.). Die Deformationsenergie ΔE_{def} schwächt somit signifikant die Kupfer-Carben-Bindung in tri- und tetrakoordinierten NHC-Komplexen. Auch die Bindungsanalyse homoleptischer trikoordinierter Komplexe $[\text{M}(\text{HNHC})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ und Pt ; $\text{L} = \text{HNHC}$) der Gruppe 10 zeigt ähnlich hohe Wert für ΔE_{strain} : für Ni: +17.5, für Pd: +21.9 und Pt: +31.6 kcal/mol, (siehe Anhang Tabelle A.7). Die hohen Werte für Palladium und Platin führen zu deutlich reduzierten Bindungsenergien für diese Komplexe von nur -6.1 bzw. -6.3 kcal/mol.

Es wurde am Beispiel des Kupfers gezeigt, dass für eine Koordination an die „koordinativ-ungesättigte“ 14-VE-Verbindung $[\text{M}(\text{HNHC})_2]$ hin zu einer trigonalen Geometrie, der Energiebetrag +21.4 kcal/mol zur Erreichung des Übergangszustand $[\text{M}(\text{HNHC})_2]**$ und HNHC^*

aufbracht werden muss. Analoges folgt für eine Koordination an $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_3]$ -Komplexe. Eine Betrachtung der NHC-Koordination an $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_3]$ zu $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_4]$ ist energetisch, gemäß Abbildung 6.11, äquivalent zu dem Gleichgewicht zwischen $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_2] + 2 \text{NHC}$ und $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_4]$. Für die Abschätzung des Energieterms ΔE_{strain} für Tri- und Tetrakoordination kann in erster Näherung die Deformationsenergie ΔE_{def} von Bis-NHC-Fragmenten $[M(\text{H}^{\text{NHC}})_2]^+$ herangezogen werden, bzw. kann der energetische Unterschied zwischen diesen Fragmenten in der linearen ($\alpha = 180.0^\circ$) zur trigonalen ($\alpha = 120.0^\circ$; $\Delta E_{\text{def}, 120.0}$) und zur tetraedrischen Geometrie ($\alpha = 109.5^\circ$; $\Delta E_{\text{def}, 109.5}$) zur Beschreibung genutzt werden.

6.5. Die Deformationsenergie

Die in Abbildung 6.14 dargestellte Deformation der linearen NHC-M-NHC Fragmente wurde systematisch für alle d^{10} -Metalle und Kalium(I) durchgeführt. Ausgehend von einer D_{2d} - und D_{2h} -Startsymmetrie, wurde der Bindungswinkels α variiert. Für D_{2h} -Symmetrie ergeben sich zwei Möglichkeiten den Bindungswinkel zu verkleinern. Zum einen kann α *vertikal* (α_v) zur C-M-C Bindungsachse verändert werden (vertikaler D_{2h} -Scan). Zum anderen kann ein solcher Scan der Energiepotentialfläche *horizontal* (α_h ; horizontaler D_{2h} -Scan) durchgeführt werden. Im letzten Fall sind sterische Repulsionen zwischen den *N*-Substituenten bei kleinen Winkeln zu erwarten. Für diesen Scan wurde deswegen H^{NHC} als Modell-Ligand verwendet, während für die anderen Scans das Carben Me^{NHC} genutzt wurde. Die berechneten Werte der Deformationsenergie für die Winkel 120.0° und 109.5° des vertikalen- D_{2h} und D_{2d} -Scans sind in Tabelle 6.6 dargestellt. Das Resultat für den horizontalen- D_{2h} -Scan findet sich im Anhang (Tabelle A.8). Eine graphische Gesamtübersicht für alle durchgeführten Scans, sowie eine Differenzdarstellung zwischen dem D_{2d} -Scan und dem vertikalen- D_{2h} -Scan ist in Abb. 6.15 gezeigt.

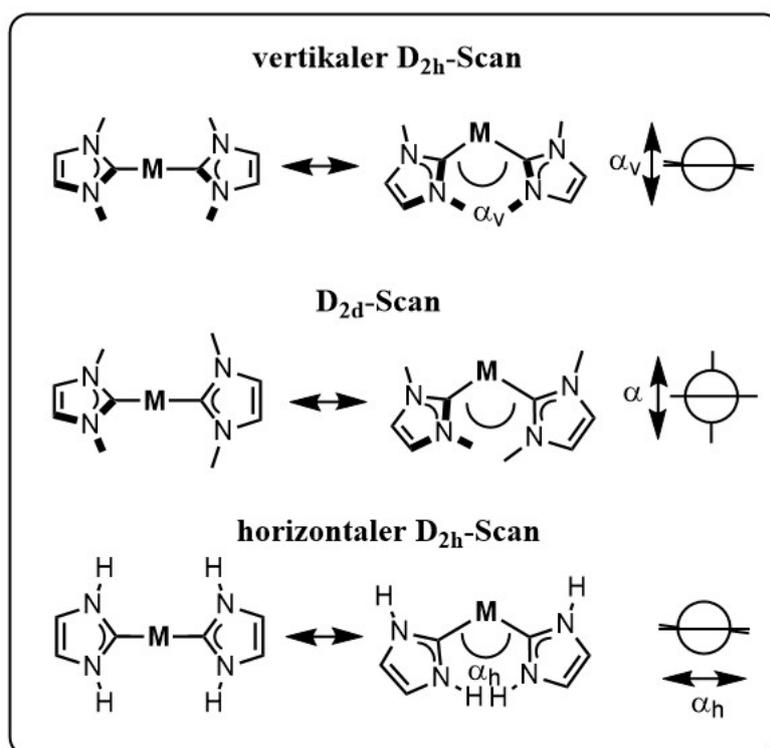


Abbildung 6.14: Deformations-Scans der dikoordinierten [M(^RNHC)₂]-Komplexen.

Die Deformationsenergie $\Delta E_{\text{def}, 120.0}$ und $\Delta E_{\text{def}, 109.5}$ errechnen sich aus der Differenz zwischen der relaxierten linearen und der relaxierten Geometrie bei einem Bindungswinkel von 120.0° bzw. 109.5°.

Eine wichtige Feststellung bei Durchsicht der Werte in den Tabellen 6.6 und A.8 ist, dass für [K(^{Me}NHC)₂]⁺ die Deformationsenergie keine Signifikanz aufweist ($-1.1 \text{ kcal/mol} \leq \Delta E_{\text{def}} \leq +0.9 \text{ kcal/mol}$). Damit liegt die Vermutung nahe, dass es sich um eine intrinsische elektronische Eigenschaft der d-Orbitale handelt. Eine Koordination zu [K(^{Me}NHC)₃]⁺ und [K(^{Me}NHC)₄]⁺ findet in Lösung dennoch nicht statt (vgl. Tabelle 6.3), da die Interaktionsenergie für Kalium und NHC zu schwach ist (vgl. Tabelle 6.4) und von dem Entropieterm $T\Delta S$ kompensiert wird. Auch wenn es trivial erscheinen mag, ein notwendiges (aber nicht hinreichendes) Kriterium für die Stabilität höherer Koordinationszahlen in M(NHC)_n-Komplexe ist eine ausreichend hohe Interaktionsenergie, die wenigstens den Entropieterm überschreiten muss. Die d¹⁰-Metalle sind mit sehr unterschiedlichen Werte für die Deformationsenergien assoziiert. Diese reichen für die [M(^{Me}NHC)₂]-Komplexe von -4.7 (für Cobalt(-I)) bis +42.3 kcal/mol (für Gold(I)). Der negative Wert für Cobalt steht im Einklang mit der Gleichgewichtsstruktur für [Co(^{Me}NHC)₂]⁻, in der ein Bindungswinkel von 131.3° gefunden wurde (s.o. und Tabelle A.4). Auch für Rhodium(-I) und Iridium(-I), für die deutlich kleinere Winkel als 180.0° für die

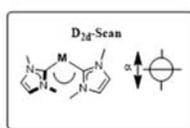
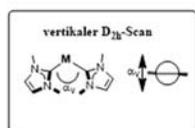
Gleichgewichtsstrukturen von $[M(\text{MeNHC})_2]$ gefunden wurden, sind die Deformationsenergien $\Delta E_{\text{def}, 120.0}$ und $\Delta E_{\text{def}, 109.5}$ mit +2.7 und +5.7 (Rh⁻) und +1.7 und +6.0 (Ir⁻) sehr gering.

Tabelle 6.6: Deformationsenergie $\Delta E_{\text{def},n}$ der dikoordinierten $[M(\text{MeNHC})_2]$ -Komplexe des vertikalen D_{2h} bzw. D_{2d}-Scans.

		vertikaler D _{2h} -Scan		D _{2d} -Scan	
		$\Delta E_{\text{def}, 120.0}$	$\Delta E_{\text{def}, 109.5}$	$\Delta E_{\text{def}, 120.0}$	$\Delta E_{\text{def}, 109.5}$
Gr. 1	$[\text{K}(\text{MeNHC})_2]^+$	+0.1	+0.3	-0.7	-1.1
Gr. 9	$[\text{Co}(\text{MeNHC})_2]^-$	-4.7	-1.9	+5.2	+10.6
	$[\text{Rh}(\text{MeNHC})_2]^-$	+2.7	+5.7	+10.9	+17.8
	$[\text{Ir}(\text{MeNHC})_2]^-$	+1.7	+6.0	+12.9	+21.4
Gr. 10	$[\text{Ni}(\text{MeNHC})_2]$	+9.1	+13.9	+14.8	+23.2
	$[\text{Pd}(\text{MeNHC})_2]$	+14.9	+19.5	+18.3	+25.4
	$[\text{Pt}(\text{MeNHC})_2]$	+19.9	+27.2	+26.8	+37.7
Gr. 11	$[\text{Cu}(\text{MeNHC})_2]^+$	+17.9	+24.0	+19.9	+27.9
	$[\text{Ag}(\text{MeNHC})_2]^+$	+17.6	+22.5	+18.3	+23.9
	$[\text{Au}(\text{MeNHC})_2]^+$	+29.6	+38.0	+32.3	+42.3
Gr. 12	$[\text{Zn}(\text{MeNHC})_2]^{2+}$	+19.6	+26.4	+20.4	+28.6
	$[\text{Cd}(\text{MeNHC})_2]^{2+}$	+18.3	+24.1	+18.6	+25.0
	$[\text{Hg}(\text{MeNHC})_2]^{2+}$	+29.4	+37.6	+30.6	+39.6

in kcal/mol

Auffallend ist, dass die 5d-Metalle der Gruppe 10 bis 12 (Pt, Au⁺ und Hg²⁺) jeweils die höchsten Werte für die Deformationsenergien ihrer Gruppen ergeben (Tabelle 6.6). Während innerhalb der Gruppe 10 ein linearer Anstieg der Deformationsenergie mit steigender Ordnungszahl zu beobachten ist, ist für die Gruppen 11 eine Erhöhung dieser Energie in der Reihenfolge Ag⁺ < Cu⁺ < Au⁺ zu finden. Gleiches gilt für die Gruppe 12 (Cd²⁺ < Zn²⁺ < Hg²⁺). Die niedrigsten Werte für die Deformationsenergien ergeben sich in diesen Gruppen jeweils für die 4d-Metalle (Ag⁺ und Cd²⁺). Von den drei unterschiedlichen Deformationsenergie-Scans, weist der vertikale D_{2h}-Scan die kleinsten Werte für ΔE_{def} der d¹⁰-Metalle auf. Größere Unterschiede zum D_{2d}-Scan ergeben sich vor allem für die Metalle der Gruppen 9 und 10 (Co⁻, Rh⁻, Ir⁻, Ni, Pd und Pt), wie mit der Differenzdarstellung in Abbildung 6.15 deutlich wird. Die größte Abweichung findet sich für $[\text{Ir}(\text{MeNHC})_2]^-$, hier ist ein Unterschied zwischen $\Delta E_{\text{def}, 109.5}$ des vertikalen D_{2h}- und D_{2d}-Scans von 15.4 kcal/mol festzustellen.



Differenz D_{2d} - D_{2h}

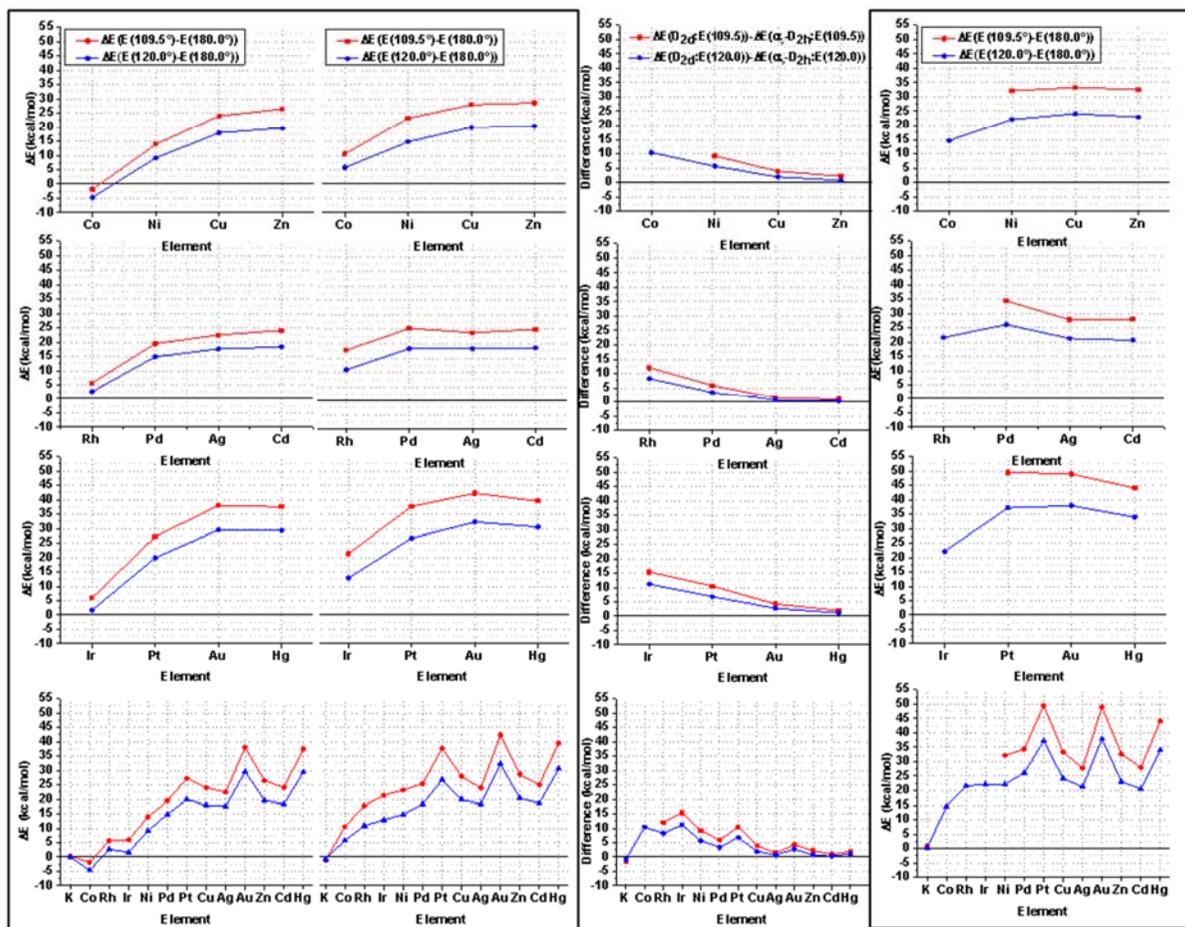
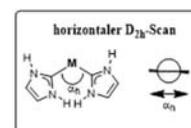


Abbildung 6.15: Graphische Übersicht über die erhaltenen Deformationsenergien aus den D_{2d} - und vertikalen bzw. horizontalen D_{2h} -Scan. Mitte: Differenz-Darstellung zwischen dem D_{2d} - und dem vertikalem D_{2h} -Scan.

Für die Metalle (Cu^+ bis Hg^{2+}) ist der Unterschied weniger stark ausgeprägt. Der Grund dafür liegt in einer $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ -Orbitalwechselwirkung des Metalls mit dem π^* -Orbital des NHCs, wie sie in Abbildung 6.16 für $[\text{Ir}(\text{M}^{\text{c}}\text{NHC})_2]^-$ dargestellt ist. Diese Wechselwirkung ist jedoch nur bei denjenigen Metallen zu erwarten, die relativ hochliegende d-Orbitale (Co^- , Rh^- , Ir^- , Ni , Pd und Pt) aufweisen, denn nur bei diesen Metallen kann eine Wechselwirkung mit dem ebenfalls energetisch hohen π^* -Orbital des NHCs stattfinden (vgl. Abb. 6.17). Ist diese Orbitalwechselwirkung nicht signifikant, sind vertikaler D_{2h} -Scan und D_{2d} -Scan nahezu identisch (beobachtet für die Metalle der Gruppen 11 und 12).

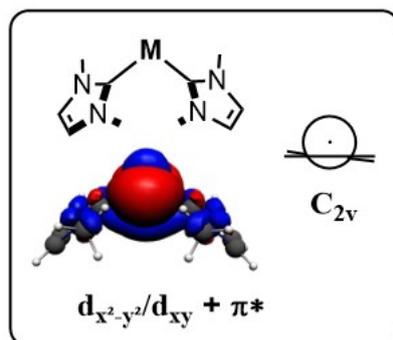


Abbildung 6.16: Orbitalwechselwirkung in $[\text{M}(\text{M}^{\text{c}}\text{NHC})_2]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Co}^-$, Rh^- , Ir^- , Ni , Pd und Pt) die nur im vertikalen D_{2h} -Scan auftreten kann (Isokonturwert: 0.03 e/bohr^3).

Einige der d^{10} -Metalle haben als isolierte Atome eine Grundzustands-Elektronenkonfiguration von d^9s^1 oder d^8s^2 .^[139] Diese Konfiguration ist jedoch nur für Gasphasen-Reaktionen relevant, in denen isolierte Metallatome involviert sind.^[109ag] Um die Metalle miteinander vergleichen zu können, sind in Abbildung 6.17 die berechneten Grenzatomorbitale der Metalle in der Elektronenkonfiguration $d^{10}s^0$ gezeigt. Aufgrund dessen kann es zu Abweichungen vom Aufbauprinzip in dieser Darstellung kommen.

Erkennbar ist der allgemeine Trend sinkender Energieniveaus der d-Orbitale in der Reihenfolge Gruppe $9 > 10 > 11 > 12$. Innerhalb einer Gruppe nimmt die Lage der d-Orbitale energetisch gemäß steigender effektiver Kernladung ab. Wichtige Ausnahmen finden sich bei den kationischen Metallen. In der Gruppe der Münzmetalle hat das 4d-Metall Silber das energetisch niedrigste d-Orbitalniveau. In der dikationischen Gruppe 12 weist das gemäß dem Pearson-Konzept harte Zn^{2+} -Ion, gleichzeitig die niedrigsten d-Orbitalenergien auf. Innerhalb dieser Gruppe steigt die energetische Lage der d-Schale von Zn^{2+} via Cd^{2+} zu Hg^{2+} nahezu linear an. Die virtuellen Metallorbitale folgen einem ähnlichen Trend, wenn auch nicht stringent. Die relevanten NHC-Grenzorbitale (σ -Donor- und π -Akzeptor/Donor-Orbitale) sind ebenfalls im Energiediagramm eingetragen.

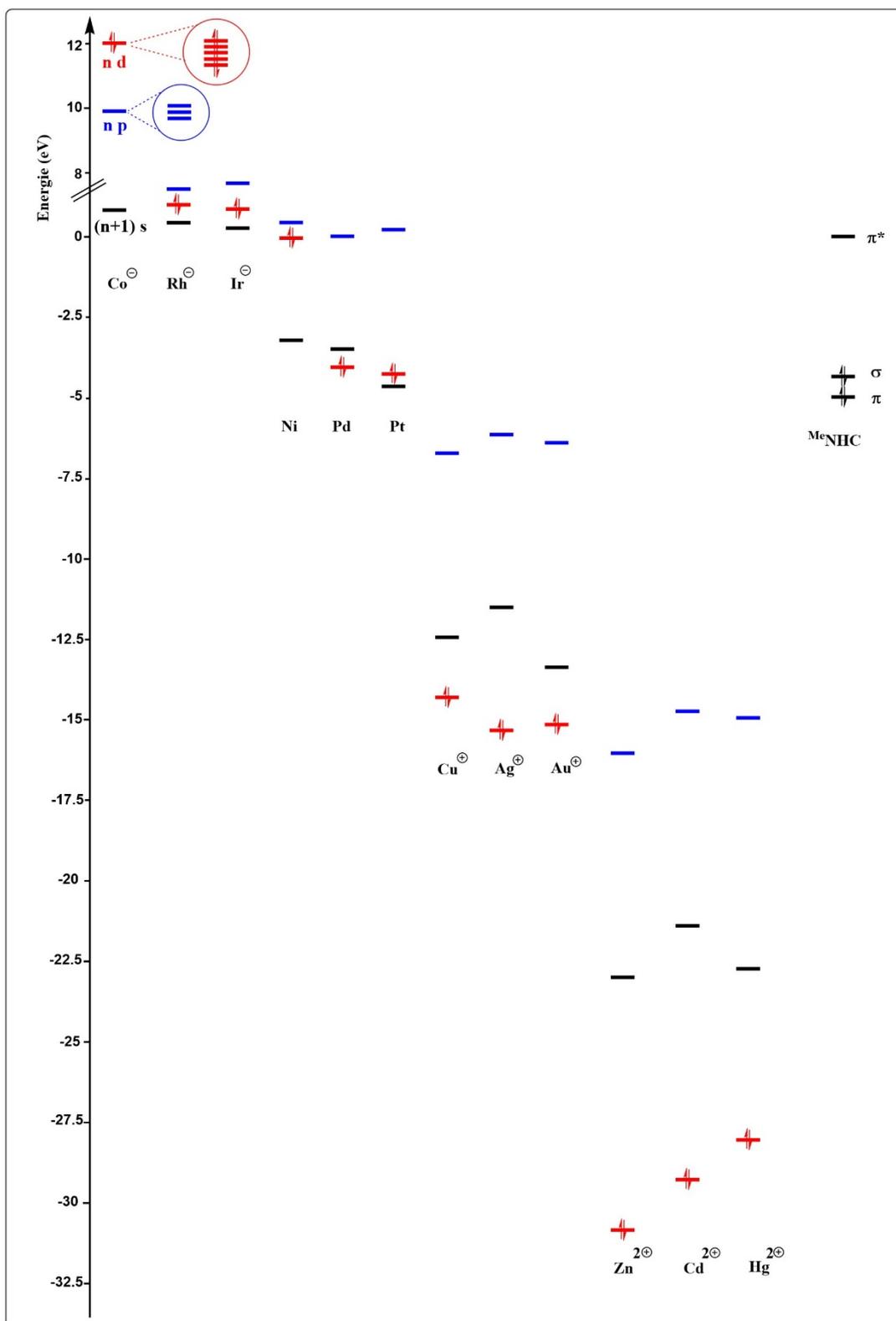


Abbildung 6.17: Energien der Atomgrenzorbitale der verwendeten Metalle in $d^{10}s^0$ -Elektronenkonfiguration und Molekülgrenzorbitale des N -heterozyklischen Carbens $MeNHC$ (ADF/BLYP/TZ2P).

Der vertikale D_{2h} -Scan gibt die untere Grenze der Deformationsenergie wieder. Der Verlauf der Deformationsenergien $\Delta E_{def, 120.0}$ und $\Delta E_{def, 109.5}$ für den vertikalen- D_{2h} -Scan ist für alle Metalle

in Abbildung 6.18 zusammengefasst. Neben der angesprochenen Interaktionsenergie ΔE_{int} ist die Deformationsenergie maßgeblich für die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der $d^{10}\text{-M}(\text{NHC})_n$ -Komplexe verantwortlich.

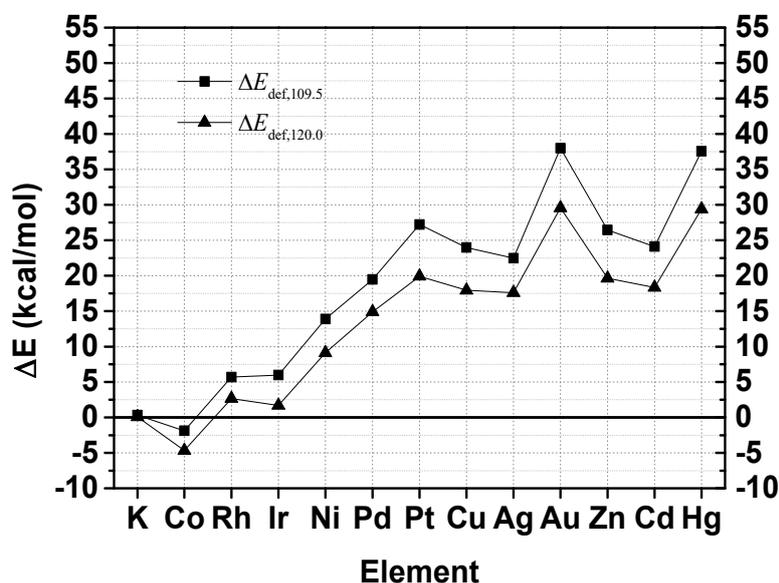


Abbildung 6.18: Verlauf der Deformationsenergie $\Delta E_{\text{def},n}$ der dikoordinierten $[\text{M}(\text{M}^{\text{c}}\text{NHC})_2]$ -Komplexe des vertikalen D_{2h} -Scans.

Beide Faktoren sind Antagonisten. Je stärker die Interaktionsenergie (insbesondere der ΔE_{steric} -Term) ist, desto größer ist die Tendenz, dass das Metall höhere Koordinationszahlen ausbildet. Dem gegenüber steht der Einfluss der Deformationsenergie. Je größer ihr Wert ist, umso geringer ist die thermodynamische Stabilität der tri- und tetrakoordinierten Metallkomplexe.

6.6. Der Bindungsmechanismus in $\text{M}(\text{NHC})_n$ -Komplexen

Nachdem die Faktoren bekannt sind, die zu der Tri- und Tetraoordination in $d^{10}\text{-M}(\text{NHC})_n$ -Komplexen führen, bleibt der Frage nachzugehen, warum so unterschiedliche Werte für die Deformationsenergie erhalten werden. Einen Hinweis auf die möglichen Ursachen gibt bereits der Unterschied zwischen dem vertikalen D_{2h} -Scan und dem D_{2d} -Scan. Hier konnten Orbitalwechselwirkungen (die π -Rückbindung) für die Differenz zwischen den beiden Scans verantwortlich gemacht werden. Die stärksten Orbitalwechselwirkungen der M-C-Bindung in Tabelle 6.4 sind mit der σ -Bindung assoziiert. Die beteiligten Metallorbitale sind vor allem das $n d_z^2$ und das $n+1 s$ Orbital. Hierzu folgendes Gedankenexperiment: werden zwei gegenüberliegende σ -Donor-Liganden in die räumliche Nähe des gefüllten d_z^2 Orbitals des

Metalls entlang der z-Achse gebracht, so wird die Pauli-Repulsion der gefüllten Orbitale dieses d-Orbital destabilisieren, und zwar umso stärker, je schwerer die Ligandenorbitale zu polarisieren sind. In der Konsequenz sinkt die Energiedifferenz zwischen s und d_{z^2} , und es kommt zur einer s-d-Mischung (oder auch Hybridisierung im VB-Bild).^[140] Wie Alvarez und Mitarbeiter für die Münzmetalle gezeigt haben, führt diese s-d-Mischung in ML_2 -Komplexen zu einer besonderen Stabilität der linearen Geometrie (Abb. 6.19).^[113a]

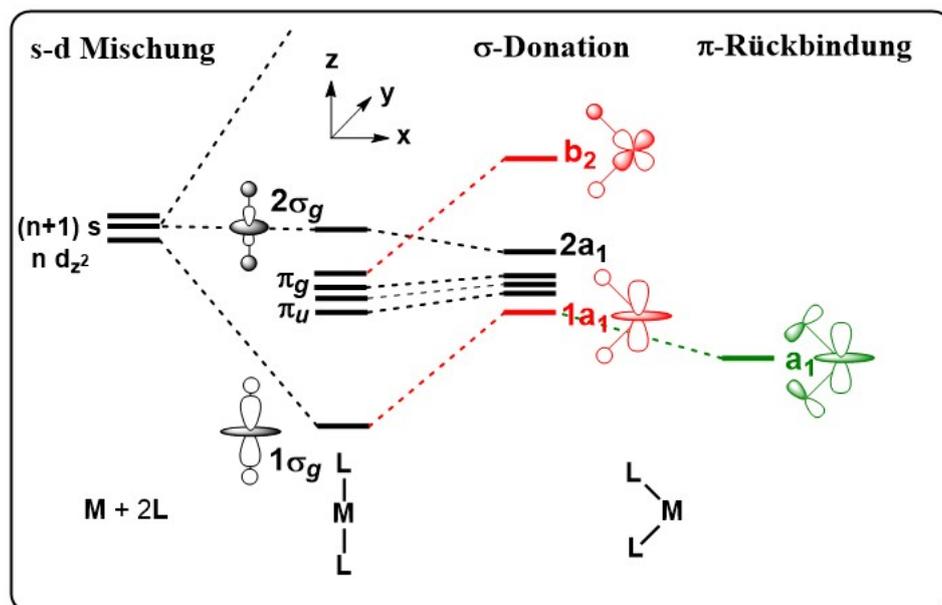


Abbildung 6.19: Vereinfachtes Walsh-Diagramm der d^{10} -Metalle in ML_2 -Komplexen mit σ - und π -Orbitalwechselwirkungen.

Die s-d-Mischung und σ -Donation der Liganden führt im linearen ML_2 -Komplex zu einer Donor-Akzeptor-3-Orbital-Wechselwirkung. Das $1\sigma_g$ -Orbital wird energetisch abgesenkt und ist für die energetische Stabilisierung der σ -Bindung verantwortlich. Das HOMO des linearen ML_2 -Komplexes bildet ein $2\sigma_g$ -Orbital und eine weitere antibindende Kombination bleibt unbesetzt. Die Situation für kleinere Bindungswinkel ist in Abbildung 6.19 rot dargestellt. Das σ -Gerüst erfährt in diesem Fall eine Destabilisierung; besonders die Orbitale b_2 und $1a_1$ werden energetisch angehoben. Eine Ausnahme bildet das $2\sigma_g$ -Orbital (HOMO im linearen Fall), welches bei kleinen Bindungswinkeln eine gewisse Stabilisierung erfährt. In der Summe überwiegt jedoch die Destabilisierung des σ -Gerüsts bei kleinen Bindungswinkeln. Diese Destabilisierung findet sich für alle d^{10} -Metalle.

Wolters und Bickelhaupt konnten jedoch zeigen, dass eine π -Rückbindung zu einer Stabilisierung kleinerer Bindungswinkel in d^{10} -Metall führen kann (schematisch in Abbildung 6.19 grün dargestellt).^[141] Aus der Bindungsanalyse der Metall-Kohlenstoff-Bindung (Tabelle 6.4) ist der Bindungsanteil mit π -Symmetrie für einige Metalle bekannt.

Dieser Wert, der in der Reihenfolge $Rh^- > Ni > Pt > Pd > Au^+ > Cu^+ > Ag^+$ sinkt, stellt die Summe aus π -Rückbindung und π -Hinbindung dar. Ein analytisches Werkzeug, um einen möglichen π -Rückbindungsanteil in den Komplexen berechnen zu können, ist eine Untersuchung der Ladung des Metalls, bzw. des Elektronentransfer zwischen Metall und Liganden in $[M(HNHC)]$ -Fragmenten. Bickelhaupt *et al.* konnten zeigen, dass die *Voronoi Deformation Charge* (VDD) und die *Hirshfeld Charge* verlässliche theoretische Beschreibungen der Ladung einzelner Atome in Organometallverbindungen darstellen.^[142] Um den Ladungstransfer zu berechnen, wurde die Differenz aus der Ladung des Metalls im freien Zustand (Co^- , Rh^- , Ir^- , Ni^0 , Pd^0 , Pt^0 , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+}) und der Ladung des Metalls im $[M(HNHC)]$ -Fragment gebildet. Der Elektronentransfer ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Die Ladung der Metalle in den Fragmenten ist im Anhang tabelliert (Abb. A.12).

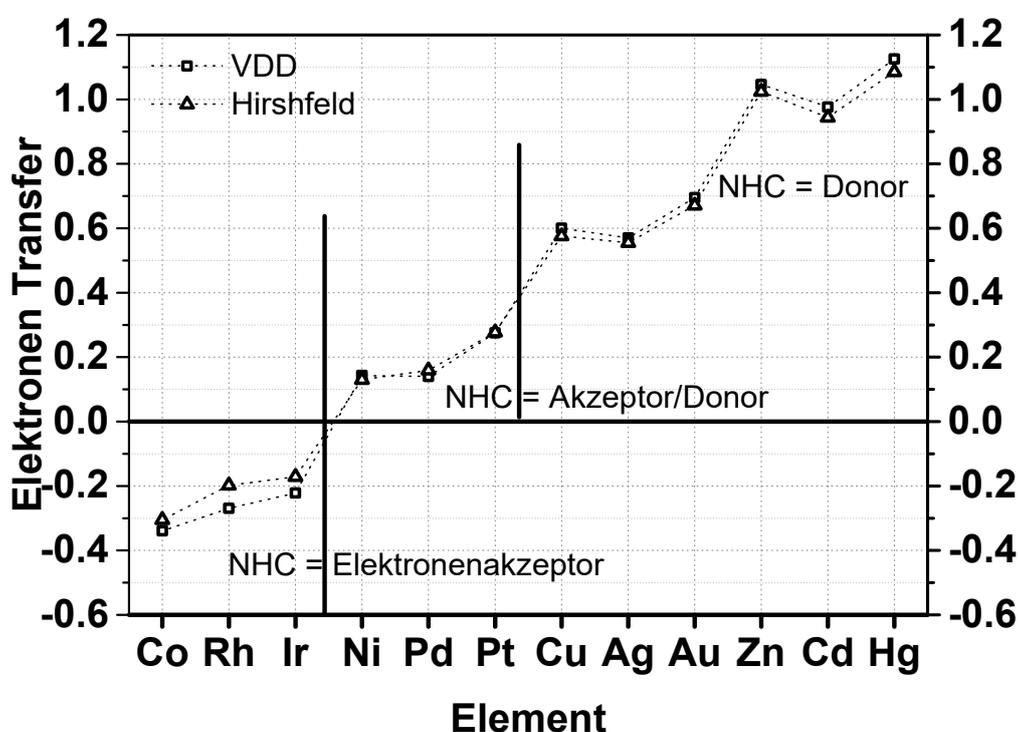


Abbildung 6.20: Elektronentransfer zwischen Metall und Liganden in $[M(HNHC)]$ -Fragmenten, berechnet mit Hilfe der *Voronoi Deformation Charge* (VDD) und der *Hirshfeld Charge* (Hirshfeld).

Wie aus Abbildung 6.20 ersichtlich ist, ergeben sich drei unterschiedliche Bereiche. Für die Metalle der Gruppe 9 werden in der Summe 0.2 bis 0.3 Elektronen *vom Metall auf den Liganden übertragen*. Es liegt bei diesen Metallen also eine relativ starke π -Rückbindung vor. Für die Metalle Ni, Pd und Pt werden 0.1 bis 0.3 Elektronen *vom Liganden auf das Metall übertragen*, während für die Metalle der Gruppen 11 und 12 ein weiterer Anstieg des Elektronentransfers

vom Liganden auf das Metall zu beobachten ist (0.6 bis 1.1 Elektronen). Innerhalb der Gruppen 11 und 12 weisen die 4d-Metalle Silber(I) und Cadmium(II) den niedrigsten Elektronentransfer innerhalb ihrer Gruppe auf. Ursächlich ist entweder eine schwächere σ -Donation oder eine stärkere π -Rückbindung. Der Blick in Tabelle 6.4 zeigt, dass für Silber(I) ersteres zutrifft. Für Cadmium(II) ist dies auch zu vermuten, weil für dieses Metall die d-Orbitale noch weiter absinken. Diese beiden Metalle weisen innerhalb ihrer Gruppe den größten Abstand zwischen den nd-Orbitalen und den (n+1)s Orbitalen auf (Ag^+ : -4.1 eV; Cd^{2+} : -8.8 eV). Es ist zu erwarten, dass die sd-Mischung bei diesen Metallen relativ zur ihren Gruppenhomologen am ineffektivsten ist. Dies erklärt die niedrige Bindungsenergie, aber auch die geringen Werte für die Deformationsenergien für Silber(I) und Cadmium(II).

Zusammenfassend ist eine effektive sd-Mischung für die hohen Werte der Deformationsenergie ΔE_{def} verantwortlich. NHCs als Liganden führen zu einer besonders effektiven Mischung von s- und d-Metallorbitalen, weil ihr σ -Orbital schwer zu polarisieren ist und energetisch relativ hoch liegt. Die besondere Stabilität des linearen σ -Gerüsts gilt für alle d^{10} -Metalle, jedoch kann ein hoher π -Rückbindungsanteil bei den Metallen Co⁻ bis Ni kleinere Bindungswinkel stabilisieren und somit den Wert der Deformationsenergie reduzieren. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie die Deformationsenergie auch die Reaktivität von $\text{M}(\text{NHC})_2$ -Komplexen der Gruppe 10 zu höherkoordinierten *heteroleptischen* Verbindungen beeinflusst.

6.7. Interpretation der Reaktivität $\text{M}(\text{NHC})_2$ -Komplexen der Gruppe 10 auf Grundlage der Deformationsenergie

Die Deformationsenergie ΔE_{def} von $\text{M}(\text{NHC})_2$ hat Auswirkungen auf die Reaktion zu heteroleptischen Komplexen, wie an Beispielen aus der Gruppe von Radius experimentell gezeigt werden konnte.^[109z,118b] Untersuchungsgegenstand war hier unter anderem die Reaktion von Ethen mit d^{10} -Komplexen $[\text{M}(^i\text{PrNHC})_2]$ der Gruppe 10 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ und Pt ; $^i\text{PrNHC} = 1,3$ -Di-*isopropyl*-imidazolin-2-yliden). Im Gegensatz zu dem Komplex $[\text{Ni}(^i\text{PrNHC})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (**65**), der röntgenkristallographisch nachgewiesen worden ist, sind für Palladium und Platin nur die dikoordinierten Komplexe **66** und **67** isolierbar (Abbildung 6.21). In Lösung gibt es Hinweise auf schwache Wechselwirkungen dieser beiden Komplexe mit Ethen.

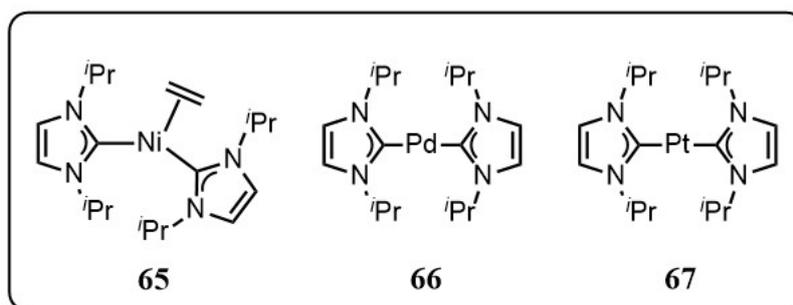


Abbildung 6.21: Von Radius und Mitarbeitern isolierte homoleptische d^{10} -Metall-NHC-Komplexe **66** und **67**, bzw. isolierter Ethen-Komplex des Nickels **65**. Der C-M-C-Bindungswinkel der Carben-Metall-Bindungen beträgt für **65**: 102.4° und für **66**: 180.0° (D_{2h} -Symmetrie); $iPr = Isopropyl$.

Auch findet sich keine Reaktion für **66** und **67** mit einem Überschuss an iPr -NHC-Liganden, welches im Einklang mit den thermodynamischen Berechnungen an den $M(HNHC)_n$ -Modellsystemen steht (s.o. Tabelle 6.3). Für ein heteroleptisches System, in denen das Ethen η^2 -gebunden ist, wurde eine Bindungsanalyse der Metall-Ethen-Bindung vorgenommen (Tabelle 6.7).

Tabelle 6.7: Energy-Decomposition-Analyse (EDA) der Ethen-Metall-Bindung in $[L_2M(\eta^2-C_2H_4)]$ Komplexen (M = Ni, Pd und Pt).

	$[L_2Ni(\eta^2-C_2H_4)]$	$[L_2Pd(\eta^2-C_2H_4)]$	$[L_2Pt(\eta^2-C_2H_4)]$
ΔV_{elstat}	-129.8	-124.5	-184.7
ΔE_{pauli}	+177.2	+166.2	+248.0
ΔE_{steric}	+47.4	+41.7	+63.3
ΔE_{oi}	-99.6	-79.9	-125.0
ΔE_{disp}	-6.3	-5.8	-6.2
ΔE_{int}	-58.5	-44.0	-67.9
ΔE_{strain}	+33.6	+38.0	+63.0
ΔE	-24.9	-6.0	-4.9

in kcal/mol;

$^HNHC = 2,3$ -Dihydro-1*H*-Imidazol-2-yliden = L;

$\Delta E_{strain} = E[ML_2]^* - E[ML_2] + E[C_2H_4]^* - E[C_2H_4]$; $\Delta E_{steric} = \Delta V_{elstat} + \Delta E_{pauli}$; $\Delta E_{int} = \Delta E_{steric} + \Delta E_{oi} + \Delta E_{disp}$ und $\Delta E = \Delta E_{int} + \Delta E_{strain}$

Die Bindungsenergien von Ethen in $[(^HNHC)_2M(\eta^2-C_2H_4)]$ (M = Pd, Pt) ist signifikant kleiner als in dem entsprechenden Nickelkomplex. Das ist zum einen auf die hohen Werte für ΔE_{strain} zurückzuführen, die neben der Deformationsenergie für das lineare $M(^HNHC)_2$ -Fragment auch die Deformationsenergie für C_2H_4 (Pd: +10.1; Ni: +11.6 Pt: +17.7 kcal/mol) beinhaltet. In der

gleichen Reihenfolge steigt auch der π -Rückbindungsanteil in der Metall-Ethen-Bindung (siehe Anhang Tabelle A.10). Zum anderen ist für $[(^H\text{NHC})_2\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ zusätzlich eine schwache Interaktionsenergie ΔE_{int} festzustellen (-41.7 kcal/mol). In der Summe führt das bei den hypothetischen Komplexen $[(^H\text{NHC})_2\text{M}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ von Palladium und Platin zu einer gegenüber dem Nickelkomplex $[(^H\text{NHC})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ stark reduzierten Bindungsenergie der Ethen-Metall-Bindung (-6.0 und -4.9 kcal/mol vs. -24.9 kcal/mol).

7. Kapitel: Zusammenfassung

7.1. Zusammenfassungen der Arbeit in deutscher Sprache

In der Arbeit wurden die Strukturen, Reaktivitäten und die Photophysik von verschiedenen Kupfer(I)-Komplexen untersucht. Dazu wurden zunächst Kupfer(I)-Halogenid- und -Pseudohalogenid-Verbindungen der Typen $[CuX]$ und $[Cu_2I_2]$ mit Phenanthrolin und dessen Derivaten sowohl strukturell als auch photophysikalisch detailliert charakterisiert. Diese Verbindungen weisen eine breite XMLCT-Absorption zwischen 450-600 nm und Emissionsbanden zwischen 550-850 nm im Festkörper auf. Es zeigte sich für diese strukturell einfachen Verbindungen ein komplexes und sehr unterschiedliches photophysikalisches Verhalten. Dabei wurde neben strukturellen Parametern, wie z.B. π -Wechselwirkungen, auch der Einfluss des Halogen- bzw. Pseudohalogenatoms untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mindestens zwei angeregte Zustände an der Emission von $[CuI(dtbbphen)]$ (**16**) und $[CuBr(dtbbphen)]$ (**17**) im Feststoff beteiligt sind und es wurden mögliche Mechanismen wie TADF und die Beteiligung von zwei Triplett-Zuständen diskutiert. Die Glasmatrixmessungen von **17** in 2-Methyltetrahydrofuran wie auch die temperaturabhängigen Messungen von $[Cu_2(\mu_2-I)_2(dmphen)_2]$ (**21**) zeigen im Gegensatz dazu keinen Hinweis auf TADF. In der Summe zeichnet sich ein komplexes photophysikalisches Bild dieser Komplexe, in der neben molekularen Parametern auch Festkörpereffekte eine wichtige Rolle spielen und die eine einfache Zuordnung zu einem bestimmten Mechanismus schwierig machen.

Neuartige Verbindungen mit einem Cuban-Strukturmotiv $[L_4Cu_4X_4]$ ($X = Br$ (**32**) und Cl (**33**)), die von einem Phosphininliganden ($L = 2,4$ -Diphenyl-5-methyl-6-(2,3-dimethylphenyl)-phosphinin, **31**) koordiniert sind, wurden in einer weiteren Studie photophysikalisch untersucht. Im Gegensatz zu anderen Schweratomkomplexen des Phosphinins, wie z.B. $[Ir(C^*P)_3]$ (mit $C^*P = cyclometalliertes\ 2,4,6$ -Triphenylphosphinin) zeigen die Cu(I)-Verbindungen bereits bei Raumtemperatur eine intensive Phosphoreszenz. Die LE-Emission kann auf der Grundlage von DFT-Rechnungen einem 3XMLCT -Zustand zugeordnet werden. Im Kontrast zu strukturanalogen Pyridin-Komplexen ist kein clusterzentrierter 3CC -Übergang festzustellen, sondern eine schwache HE-Emissionsbande ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Restfluoreszenz des Phosphininliganden **31** geschuldet.

Eine weitere Ligandenmodifikation wurde mit der Einführung von NHCs als starke σ -Donor-Liganden erreicht.

Einerseits wurde die Photophysik von $[Cu_2Cl_2(NHC^*Pic)_2]$ -Systemen (mit $NHC^*Pic = N$ -Aryl- N' -(2-picolyl)-imidazolin-2-yliden) untersucht, die einen Hybridliganden mit Picolyl- und NHC-Funktionalität beinhalten. Es konnte gezeigt werden, dass diese Verknüpfung eines

starken σ -Donoren und eines π^* -Akzeptors zu hohen Quantenausbeuten von bis zu 70% führen kann, wenn zusätzlich auch dispersive Cu-Cu-Wechselwirkungen vorhanden sind. Die Effizienz der Emission kann sich bei Anwesenheit dieser dispersiven Interaktionen im Gegensatz zu Systemen ohne kurze Cu-Cu-Abstände um den Faktor zwei erhöhen. Dinukleare Strukturen von Typ $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{R}})_2]$ wurden für die Komplexe **41-44** gefunden, die einen Donor-Substituenten in der *para*-Position der Picolyl-Funktionalität tragen. Für eine Nitro-Gruppe in der 4-Position konnte der mononukleare Komplex $[\text{CuCl}(\text{IMesPic}^{\text{R}})]$ (**45**) isoliert werden. Ferner können die Substituenten am NHC ebenfalls die Strukturen im Festkörper beeinflussen. So kann für **46** eine polymere Struktur $[\text{CuCl}(\text{IDippPic})]_{\infty}$ festgestellt werden. Die Emission in diesen Systemen ist mit einer Elektronenumverteilung aus der Pyridin- und Carbenfunktionalität in das Kupfer- bzw. Chloridatom (LMXCT-Übergang) verbunden. Dabei zeigen die Komplexe $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{H}})_2]$ (**41**), $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Me}})_2]$ (**42**) und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{IMesPic}^{\text{Cl}})_2]$ (**43**) zusätzlich Anzeichen von TADF.

Zum anderem sind NHC-Liganden und dispersive Cu-Cu-Wechselwirkungen Gegenstand einer weiteren strukturellen und photophysikalischen Studie. In dieser wurden die Cu-Cu-Abstände in dinuklearen Kupfer(I)-Bis-NHC-Komplexen $[\text{Cu}_2(^t\text{BuIm}_2(\text{R}^{\wedge}\text{R}))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50-52**) durch die Einführung von Methylen-, Ethylen- und Propylenbrückeneinheiten systematisch variiert. Die erhaltenen Komplexe wurden strukturell und photophysikalisch mit einem mononuklearen Komplex $[\text{Cu}(^t\text{Bu}_2\text{Im})_2](\text{PF}_6)$ (**53**) verglichen. Dadurch konnte der Einfluss von kurzen Cu-Cu-Abständen auf die Emissionseigenschaften gezeigt werden, auch wenn der genaue Ursprung einer ebenfalls beobachteten Mechanochromie noch nicht gänzlich aufgeklärt ist. Möglich ist die Existenz verschiedener Konformere in den Pulverproben (Polymorphie), die das Entstehen niederenergetischer Banden in der zerriebenen, amorphen Pulverprobe von $[\text{Cu}_2(^t\text{BuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**), aber auch die duale Emissionen von $[\text{Cu}_2(^t\text{BuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**) und $[\text{Cu}_2(^t\text{BuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) erklären könnten. Die hochenergetische Bande kann für alle Komplexe aufgrund von DFT- und TD-DFT-Rechnungen, $^3\text{LMCT}$ -Zuständen zugeordnet werden, während niederenergetische Emissionsbanden immer dann zu erwarten sind, wenn ^3MC -Zustände populiert werden können, bzw. wenn dispersive Cu-Cu-Wechselwirkungen möglich sind. Der letzte Beweis steht jedoch mit der Isolation anderer polymorpher Phasen und derer photophysikalischen Charakterisierung noch aus.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde gezeigt, wie die Deformations- und Interaktionsenergie das Koordinationsverhalten und die Reaktivität von d^{10} - $[\text{M}(\text{NHC})_n]$ -Komplexen beeinflussen können. Hierzu wurden die Bildung von d^{10} - $[\text{M}(\text{NHC})_n]$ -Komplexen ($n = 1-4$; mit $\text{M} = \text{Co}^+$,

Rh⁻, Ir⁻, Ni, Pd, Pt, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺) in der Gasphase und in polarer Lösung (DMSO) auf DFT-D3(BJ)-ZORA-BLYP/TZ2P-Niveau berechnet und die Bindungssituation der Metall-Carben-Bindung analysiert. Dabei zeigt sich, dass dikoordinierte Komplexe [M(NHC)₂] für alle d¹⁰-Metalle thermodynamisch stabile Spezies darstellen, jedoch jede weitere höhere Koordination stark vom Metall bzw. von der Deformationsenergie abhängen. Hier konnte auf Grundlage einer quantitativen Kohn-Sham-Molekülorbitalbetrachtung die Ursache für die unterschiedlich hohen Werte der Deformationsenergie (ΔE_{def}) in den NHC–M–NHC-Fragmenten aufgeklärt werden. Hohe Werte sind auf ein effektives s-d-Mischen bzw. auf das σ -Bindungsgerüsts zurückzuführen, während niedrige bzw. negative Werte von ΔE_{def} mit einem signifikanten π -Rückbindungsanteil assoziiert sind. Zudem ist ein hoher elektrostatischer Anteil in der Interaktionsenergie ein wichtiger Faktor. So können trotz hoher berechneter Werte für die Deformationsenergien der Gruppe 12 (Zn(II), Cd(II) und Hg(II)), tetrakoordinierte Komplexe der Form [M(NHC)₄] hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Diese allgemeinen Beobachtungen sollten nicht auf den NHC-Liganden beschränkt sein, und sind deswegen für Synthesen und Katalysezyklen von Bedeutung, in denen d¹⁰-ML_n (n = 1-4) Komplexe Anwendung finden.

7.2. Zusammenfassungen der Arbeit in englischer Sprache (Summary)

In this work, the structures, reactivities and photophysical properties of different copper(I) complexes were investigated. In the first part, copper(I) halide and pseudohalide complexes of [CuX] and [Cu₂I₂] with phenanthroline and its derivatives were structurally and photophysically characterized in detail. These complexes display a broad XMLCT absorption between 450-600 nm and an emission band between ca. 550-850 nm in the solid state. Despite their structural simplicity, these complexes show a complicated and quite diverse photophysical behavior. Therefore not only structural parameters, such as e.g., π -interactions were investigated, but also the influence of the halogen- and pseudohalogen atoms on the photophysics were studied. It has been shown that at least two excited states are involved in the emission of [CuI(dtbphen)] (**16**) and [CuBr(dtbphen)] (**17**) in the solid state. Possible mechanisms, such as TADF were discussed as well as the contribution of two triplet states. Measurements in a glassy matrix (2-Methyltetrahydrofuran) for **17** and temperature dependent measurements for [Cu₂(μ -I)₂(dmphen)₂] (**21**) show in contrast no evidence for TADF. In summary, the photophysics of these complexes are influenced by molecular parameters, as well as solid state effects, which makes the assignment to one photophysical mechanism difficult.

Two hitherto unprecedented cubane-like structures [$L_4Cu_4X_4$] ($X = Br$ (**32**) and Cl (**33**)) with a phosphinine ligand were photophysically investigated in another study. In contrast to other heavy metal complexes bearing a phosphinine ligand, such as $[Ir(C^{\wedge}P)_3]$ (with $C^{\wedge}P =$ cyclometalated 2,4,6-triphenylphosphinine), these Cu(I) compounds show even at room temperature an intense phosphorescence. According to DFT calculations, the LE emission band corresponds to a 3XMLCT state. No cluster centered 3CC transition, which is normally observed for structurally analogous Cu(I) cuban complexes with pyridine as the ligand, is found for **32** and **33**. A weak HE emission band in the emission spectrum of **32** can most probably be assigned to residual fluorescence of the phosphinine ligand **31**.

Further ligand modification was achieved with the introduction of NHCs as strong σ donors. The photophysics of $[Cu_2Cl_2(NHC^{\wedge}Pic)_2]$ -systems (with $NHC^{\wedge}Pic = N$ -Aryl- N' -(2-picolyl)-imidazoline-2-yliden), which bear hybrid ligands with an NHC and picolyl moiety, were investigated. It was shown that the combination of a strong σ donor and π^* acceptor in a bridging ligand can lead to a high quantum yield of up to 70% in the solid state, if in addition dispersive Cu-Cu interactions exist. Remarkably the efficiency of the emission is two times higher if these interactions are present in comparison to structures that have no short Cu-Cu distances. The *para*-substituent of the picolyl arm determines whether a dinuclear structure is formed, as has been found for the complexes $[Cu_2Cl_2(IMesPic^R)_2]$ (**41-44**) with donor substituents, or whether a mononuclear species $[CuCl(IMesPic^R)]$ is isolated, as in the case of the nitro compound **45**. Furthermore, the substituent of the NHC also has an influence on the nuclearity of the complexes, leading to the polymeric arrangement of $[CuCl(IDippPic)]_{\infty}$ (**46**) in its crystal structure. The emission in these systems originates from a charge transfer from the pyridine and carbene moiety to the copper and chloride atom (LMXCT transition). In addition, the complexes $[Cu_2Cl_2(IMesPic^H)_2]$ (**41**), $[Cu_2Cl_2(IMesPic^{Me})_2]$ (**42**) and $[Cu_2Cl_2(IMesPic^{Cl})_2]$ (**43**) show signs of TADF.

NHC ligands and dispersive Cu-Cu interaction were the subject of another structural and photophysical study. Here, the Cu-Cu distances in dinuclear copper(I) bis-NHC complexes $[Cu_2(^tBuIm_2(R^{\wedge}R))_2](PF_6)_2$ (**50-52**) were systematically varied by the introduction of a methylene, ethylene and propylene bridging unit. The structures and photophysics of the resulting complexes were compared to a mononuclear complex $[Cu(^tBu_2Im)_2](PF_6)$ (**53**). Thus, the influence of short Cu-Cu distances on the emission properties could be established, although the origins of an additional mechanochromic effect is only partially understood. It is feasible that this latter effect is caused by the existence of different conformers in the powder samples (polymorphism), which would explain the occurrence of a low energy emission band in the

ground and amorphous powder sample of $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_3\text{H}_6))_2](\text{PF}_6)_2$ (**52**), but also the dual emission of $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**) and $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**). Based on DFT and TD-DFT calculations, the high energy band for all complexes could be assigned to a $^3\text{LMCT}$ transitions, whereas low energy bands are expected if population of ^3MC states is possible, i.e. if dispersive Cu-Cu-interactions are present. However the ultimate proof of this assumption, i.e. the isolation and photophysical characterization of other polymorphs, has not yet been achieved.

In the last part of this work, it was shown how deformation and interaction energy can influence the coordination and reactivity of $d^{10}\text{-}[\text{M}(\text{NHC})_n]$ complexes. For this, the formation of $d^{10}\text{-}[\text{M}(\text{NHC})_n]$ complexes ($n = 1\text{-}4$; $\text{M} = \text{Co}^-, \text{Rh}^-, \text{Ir}^-, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ and Hg^{2+}) was calculated in the gas phase and in polar solution (DMSO), and the bonding situations were analyzed using DFT-D3(BJ) at ZORA-BLYP/TZ2P level. Although all investigated d^{10} metals form very stable, dicoordinated $[\text{M}(\text{NHC})_2]$ species, the thermodynamics of further complexation strongly depend on the metal, i.e. on the deformation energy (ΔE_{def}). The origin for the different values for the deformation energies in NHC–M–NHC fragments could be established based on a quantitative Kohn-Sham molecular-orbital analysis. High values for deformation energies are caused by a high degree of s-d mixing, i.e. by the σ bond framework, whereas low or even negative values of ΔE_{def} are associated with a strong π backdonation in the metal carbene bond. Furthermore, a high electrostatic contribution to the interaction energy is also an important factor. Thus, despite high values for deformation energies found for the group 12 (Zn(II), Cd(II) und Hg(II)), tetrahedral complexes of the type $[\text{M}(\text{NHC})_4]$ show high thermodynamic stability. These general findings are not restricted to NHC ligands, and thus should have wider implications for the synthesis of $d^{10}\text{-ML}_n$ ($n = 1\text{-}4$) complexes and for understanding the catalytic cycles in which they are employed.

8. Kapitel: Experimenteller Teil

8.1. Arbeitstechnik und Ausgangskemikalien

Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(I)-bromid, Kupfer(I)-cyanid, Kupfer(I)-iodid, wasserfreies 1,10-Phenanthrolin, 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (dmphen), *tert*-Butylamin, Glyoxal, Formaldehyd, Ammoniumhexafluorophosphat, 1-Benzylimidazol, Kalium-*tert*-butanolat, Silber(I)-oxid und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat wurden von SIGMA-ALDRICH, ALFA-AESAR, ACROS oder ABCR bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. 2,9-Di-(*tert*-butyl)-1,10-phenanthrolin (dtbphen), [CuCl(dtbphen)] (**18**), [Cu₂(μ₂-I)₂(phen)₂] (**20**) und [Cu₂(μ₂-I)₂(dmphen)₂] (**21**) wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert.^[43a-c,143] Die Komplexe [L₄Cu₄X₄]^[35] mit L = 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-(2,3-(dimethyl)phosphinin) und X = Br (**32**), Cl (**33**), sowie der Phosphinin-Ligand 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-(2,3-(dimethyl)phosphinin) **31** wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. C. Müller am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin bereitgestellt. Diese Verbindungen wurden ohne weitere Aufreinigung für die photophysikalischen Studien verwendet.

Von der Arbeitsgruppe um Dr. F. Cisnetti am Institut de Chimie de Clermont-Ferrand der Université Blaise Pascal in Clermont-Ferrand wurden die Verbindungen [Cu₂Cl₂(IMesPic^R)₂] (**41-44**), [CuCl(IMesPic^{NO2})] (**45**) und [CuCl(IDippPic)]_∞ (**46**) zur Verfügung gestellt. Nach der Umkristallisation unter Inertgas-Bedingungen (Glovebox) durch Etherdiffusion in eine konzentrierte DCM-Lösung, konnten röntgenspektroskopisch verwertbare Einkristalle gewonnen werden. Diese wurden auch für die photophysikalischen Messungen verwendet.

Für luft- und/oder hydrolyselabile Verbindungen wurden trockene und entgaste Lösungsmittel, die aus einem Lösungsmittel-Purifikations-System (SPS) der Firma INNOVATIVE TECHNOLOGY stammten, verwendet. Die Deoxygenierung erfolgte durch Vakuumentgasung. Für Arbeiten unter Inertgas-Bedingungen (Argon 5.0) wurden Standard-Schlenk-Techniken und Gloveboxen der Firma INNOVATIVE TECHNOLOGY benutzt.

8.2. NMR-Spektroskopie

¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Messungen wurden auf einem *Bruker Avance 500*, *Bruker Avance 200* oder einem *Bruker DRX 300* von der NMR-Abteilung des Anorganischen Institut der Universität Würzburg unter Leitung von Dr. R. Bertermann durchgeführt. Die chemische Verschiebung ist in *parts per million* (ppm) angegeben und erfolgt für ¹³C{¹H}- und ¹H-Messungen relativ zu Tetramethylsilan (TMS). Für die ³¹P{¹H}-Spektren sind die Angaben relativ zu 85%iger Phosphorsäure zu verstehen.

8.3. Massenspektrometrie

Elektronenspray-Ionisation (ESI) und Matrix Assistierte Laser Desorption/Ionisation (MALDI) Experimente wurden in der Massenspektrometrie-Abteilung des Organischen Instituts der Universität Würzburg unter Leitung von Dr. M. Büchner durchgeführt. Für die MALDI-Messung wurde ein Bruker Daltonics microflex MALDI-TOF Instrument und eine DCTB:CHCl₃ (1:3) Matrix verwendet. Die ESI-Messungen erfolgten auf einem hochauflösenden Bruker Daltonics micrOTOF Gerät.

8.4. Elementaranalyse (CHN-Analyse)

Die CHN-Analyse erfolgte mit Hilfe eines Gerätes der Marke *Elementar Vario Micro Cube* und wurde von den Mitarbeitern der zuständigen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.

8.5. Röntgendiffraktometrie

Für die Röntgenbeugung am Einkristall wurden die Kristalle in ein inertes perfluoriertes Öl an die Spitze eines Glasfadens befestigt und in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers gebracht.^[144] Für die Raumtemperaturmessungen wurde ein Multikomponentenkleber als Fixierung verwendet. Die Daten wurden entweder auf einem Nonius KappaCCD, einem Oxford Diffraction Xcalibur E Instrument oder einem Bruker APEX-II CCD Diffraktometer gesammelt. Die Messungen und die Auswertung der Daten erfolgte durch Dr. R. Fröhlich am Organischen Institut der Universität Münster, Dr. K. Fucke und Dr. A. Lorbach am Anorganischen Institut der Universität Würzburg und Dr. C. Kleeberg am Anorganischen Institut der Universität Braunschweig. Die Pulverdiffraktometrie wurde auf einem Bruker D8 Discover (DA VINCI® design) Diffraktometer (BRUKER AXS) durchgeführt, welches von Dr. J. C. Rybak am Institut für Pharmazie der Universität Würzburg betreut wird.

8.6. Photophysikalische Messungen

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden auf einem Agilent 1100 Diode Array Spektrometer aufgenommen. Gemessen wurden die entgasten Lösungen in einer Quarzküvette (1 cm) mit Schraubverschluss. Das reine Lösungsmittel diente als Referenz. Absorptionsmessungen am Festkörper erfolgten in einer Ulbricht-Kugel, die in einen Edinburgh Instruments FLSP920 Spektrometer eingebaut wurde. Hier wurde BaSO₄ als Referenz benutzt. Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit Hilfe eines Edinburgh Instruments FLSP920 Spektrometers

gemessen. Dieses ist mit einer 450 W Xenon Bogenlampe und doppelten Monochromatoren für den Anregungs- und Emissionsstrahlengang ausgestattet. Ein rotsensitiver Photomultiplier (PMT-R928) wurde als Detektor verwendet. Die Emission wurde im 90°-Winkel detektiert. Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit Hilfe des internen Korrekturfiles, welcher vom Hersteller (EDINBURGH INSTRUMENTS) zur Verfügung gestellt wurde, korrigiert. Ferner erfolgte eine Korrektur des Anregungslichtes durch die Referenzkorrektur des Spektrometers. Die absoluten Quantenausbeuten wurden mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel in einem Edinburgh Instruments FLSP920 Spektrometer gemessen. Die Messmethode ist in der Literatur beschrieben.^[145] Die Emissionslebenszeiten wurden mit Hilfe einer µF900 gepulsten 60 W Xenon Mikrosekunde-Blitzlampe mit einer Pulsrate von 100 Hz im MCS (*Multichannel-Scaling*) Modus oder mit Hilfe verschiedener, 5 mW gepulsten EPL-Laserdioden im TCSPC (*Time-Correlated-Single-Photon-Counting*-) Modus gemessen. Die Instrument-Responsefunktion (IRF) wurde durch die Aufnahme des Streulichtes der Anregungswellenlänge bestimmt. Die Entwicklung des Signals $I(t)$ erfolgt aus dem IRF und dem abklingenden Emissionssignal nach Gleichung 8.1.

$$I(t) = A + B_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \dots + B_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad (\text{Gl. 8.1})$$

Wobei A der Hintergrundparameter, B_n die Präexponentiellen Faktoren und τ_n die Emissionslebenszeiten darstellen. Gemittelte Lebenszeiten τ_{av} wurden mit Gleichung 8.2 berechnet

$$\tau_{av} = \sum B_n \tau_n \quad (\text{Gl. 8.2})$$

Tieftemperaturmessungen wurden in einem Oxford Optistat Cryostaten unter Kühlung mit flüssigem Helium (bis 4 K) oder flüssigem Stickstoff (bis 77 K) durchgeführt.

8.7. DFT- und TD-DFT-Rechnungen

Alle eigenen Berechnungen des Kapitels II wurden mit dem Programm Gaussian 09 durchgeführt.^[146] Die Strukturen wurden ohne jegliche Symmetriestriktionen mit dem MPW1PW91-Funktional und dem LANL2DZ-ECP-Basis-Satz, welches für alle Atome außer Wasserstoff um Polarisationsfunktionen erweitert wurde, optimiert.^[53c,147] Alle energetischen Minima wurden durch positive Vibrationsfrequenzen verifiziert. Der Offene-Schalen-Ansatz UMPW1PW91 wurde für die Optimierung des niedrigsten Triplett Zustandes verwendet. TD-DFT Berechnungen wurden an der optimierten Grundzustandsstruktur durchgeführt. Diese Rechnungen wurden mit dem CAM-B3LYP-Funktional und mit dem oben beschriebenen Basissatz von Dr. A. Steffen am Anorganischen Institut der Universität Würzburg durchgeführt. Die Visualisierung der Spindichte und Orbitale erfolgte mit dem Programm GaussView 5.0.^[148]

Die Atomorbitalbeteiligung an den Molekülorbitalen wurde mit Hilfe der Software AOMix untersucht.^[149] Für die im Kapitel V durchgeführten Rechnungen wurde das Programm Gaussian 09^[146] verwendet. Dabei wurde das wB97XD-Funktional benutzt, welches von Head-Gordon und Mitarbeitern entwickelt wurde und Grimmes D2-Dispersionskorrektur beinhaltet.^[150] Ferner wurde eine 6-31g*-Basis benutzt.^[151]

Alle anderen selbstdurchgeführten Berechnungen wurden mit dem Programm Amsterdam Density Functional (ADF), welches von der Gruppe um Baerends an der Vrije Universiteit Amsterdam (VU Amsterdam) entwickelt wurde, ausgeführt.^[152] Die Rechnungen wurden auf dem LISA-Cluster-System ausgeführt, welches von der Universität Amsterdam, der VU Amsterdam und der SURF (jetzt NWO) Organisation betrieben wird. Die Integration erfolgte durch ein von te Velde *et al.* entwickeltes Verfahren.^[153] Die Molekülorbitale werden durch einen großen Satz an Slaterorbitalen (STO, keine Gaussfunktionen wurden verwendet) beschrieben. Der verwendete TZ2P-Basissatz^[154] besitzt Triple- ξ -Qualität für alle Atome. Diese Basis wird durch zwei Sätze von Polarisationsfunktionen, 2p und 3d für H, 3d und 4f für C und N, 4p und 4f für Co, Ni, Cu, Zn, 5p und 4f für Rh, Pd, Ag und Cd und 6p und 5f für Ir, Pt, Au und Hg, erweitert. Ein Hilfsfunktionensatz von s, p, d, f und g STOs wurde für den Fit der Molekülelektronendichte und für die Abbildung der Coulomb- und Austauschpotentiale in jedem Self-Consistent-Field-(SCF-)-Zyklus verwendet. Alle Elektronen wurden berücksichtigt (keine *Frozen-Core*-Näherung wurde benutzt). Für alle Rechnungen wurde die Gradientennäherung (GGA) auf BLYP-Niveau verwendet: hier wird das Austauschpotential durch Slaters $X\alpha$ -Potential^[155] mit Korrekturen von Becke^[156] beschrieben, während die Korrelation mit dem Gradienten-korrigierten Funktional von Lee, Yang und Parr behandelt wird.^[157] Relativistische Effekte werden durch die *Scalar-Zeroth-Order-Regular-Approximation* (ZORA) berücksichtigt.^[158] Dieser Ansatz wurde bereits für verschiedene Probleme im Bereich der Übergangsmetalle benutzt und zeigt eine exzellente Übereinstimmung mit Referenzdaten aus hochakkuraten *ab initio* CCSD(T)-Methoden.^[159] Zusätzlich wurde die Dispersionskorrektur Grimme3 BJDAMP verwendet.^[53g] Energetische Minima wurden durch eine Vibrationsanalyse verifiziert.^[160] Für die thermodynamischen Berechnungen wurde ein Ansatz von Swart und Bickelhaupt gewählt.^[161] Standardbildungsenthalpien (ΔH°) bei 298.15 K und 1 Atmosphäre wurden aus der elektronischen Bindungsenergie und der Vibrationsfrequenzanalyse unter Benutzung der thermodynamischen Beziehung für ein ideales Gas abgeschätzt.^[162]

Der Term $T\Delta S^\circ$ wird aus der Vibrationsanalyse gewonnen. Eine thermische Korrektur für den elektronischen Term wurde vernachlässigt und $\Delta(pV) \approx \Delta(nRT)$ genähert. Die Änderung der Standard Gibbs-Energie (ΔG°) wurde bei 298.15 K und 1 atm nach Gleichung 8.3 berechnet:

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (\text{Gl. 8.3})$$

Lösungsmittelleffekte wurden durch die *Conductor-Like-Screening-Model*-(COSMO)-Näherung abgeschätzt.^[163] Die Atomradien wurden von Allinger und Mitarbeitern übernommen.^[164] Die Untersuchung der Bindungsenergie erfolgte mit der *Energy Decomposition Analysis* (EDA), die von Ziegler und Rauk entwickelt wurde.^[137] In dieser Methode wird die Bindungsenergie ΔE zwischen den einzelnen Fragmenten in die Verzerrungs- (engl. *Strain*-)energie ΔE_{strain} , die mit der geometrischen Deformation der Fragmente verbunden ist, sobald die Bindungsknüpfung stattfindet und der eigentlichen Interaktionsenergie ΔE_{int} , aufgeteilt (Gleichung 8.4).

$$\Delta E = \Delta E_{\text{strain}} + \Delta E_{\text{int}} \quad (\text{Gl. 8.4})$$

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta V_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{oi}} + \Delta E_{\text{disp}} \quad (\text{Gl. 8.5})$$

$$\Delta E_{\text{steric}} = \Delta V_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} \quad (\text{Gl. 8.6})$$

Die Interaktionsenergie ΔE_{int} zweier Fragmente kann ihrerseits in die Terme ΔV_{elstat} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{oi} und ΔE_{disp} (Gleichung 8.5) separiert werden. Der Term ΔV_{elstat} gehört zu der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung der ungestörten Ladungsverteilungen $\rho_A(r) + \rho_B(r)$ der deformierten Fragmente A und B. Der Pauli-Repulsionsterm ΔE_{Pauli} wird von den destabilisierenden Wechselwirkungen zwischen zwei besetzten Orbitalen bewirkt, bzw. wird durch die Tatsache hervorgerufen, dass zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen (Pauli-Prinzip). Diese Wechselwirkung ist damit für die sterische Repulsion verantwortlich. Die Orbitalwechselwirkungen ΔE_{oi} ergeben sich aus dem Ladungstransfer (Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen des einen Fragmentes mit unbesetzten Orbitalen des anderen Fragmentes, inklusive HOMO-LUMO Wechselwirkungen) und der Polarisierung (Orbitalmischung in einem Fragment durch die Anwesenheit des anderen Fragmentes). Die Orbitalwechselwirkung ΔE_{oi} kann mit dieser Methode in Beiträge der irreduziblen Darstellungen Γ des wechselwirkenden Systems (Gleichung 8.7) aufgeteilt werden.

$$\Delta E_{\text{oi}} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\text{oi}}^{\Gamma} \quad (\text{Gl. 8.7})$$

Dispersive Wechselwirkungen werden ebenfalls berücksichtigt und sind verantwortlich für den verbleibenden Term ΔE_{disp} in Gleichung 8.5. Wie Ahlquist und Per-Ola *et al.* gezeigt haben, ist für eine verlässliche Abschätzung von thermodynamischer Stabilität eine Dispersionskorrektur essentiell.^[113b,165]

8.8. Synthese und Charakterisierung

[CuI(dtbphen)] (**16**). Kupfer(I)-iodid (373 mg, 2 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von dtbphen (577 mg, 2 mmol) in Acetonitril (25 mL) gegeben. Augenblicklich bildete sich ein gelber Niederschlag, der durch Filtration gewonnen und mit Diethylether (2×10 mL) gewaschen wurde. Gelbrote, nadelartige Kristalle (670 mg, 50%), die sich für die Röntgenbeugung am Einkristall eignen, konnten durch langsames Abkühlen einer heißen konzentrierten Lösung von **16** in Acetonitril gewonnen werden.

Das NMR-Spektrum in entgastem, trockenem CDCl_3 weist auf Dekomplexierung von **16** in freies dtbphen und Kupfer(I)-iodid hin. Für **16**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.32$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H, C4-*H*, C7-*H*), 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H, C3-*H*, C8-*H*), 7.80 (s, 2H, C5-*H*, C6-*H*), 1.86 (s, 18H, *t*-Bu-*H*). Für dtbphen: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.14$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H, C4'-*H*, C7'-*H*), 7.71 (m, 4H), 1.58 (s, 18H, *t*-Bu-*H*). Analytisch berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{ICu}$: C, 49.75; H, 5.01; N, 5.80. Gefunden: C, 49.72; H, 5.02; N 5.72.

[CuBr(dtbphen)] (**17**). THF (6 mL) wurde zu Kupfer(I)-bromid (95 mg, 0.7 mmol) und dtbphen (193 mg, 0.7 mmol) gegeben. Die resultierende gelbrote Suspension wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbrote Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und mit Toluol (3×1 mL) gewaschen. Gelbrote Einkristalle (157 mg, 57%), die sich für die Röntgenbeugung am Einkristall eignen, konnten durch langsames Abkühlen einer heißen konzentrierten Lösung von **17** in Acetonitril gewonnen werden. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 8.38$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H, C4-*H*, C7-*H*), 8.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H, C3-*H*, C8-*H*), 7.83 (s, 2H, C5-*H*, C6-*H*), 1.83 (s, 18H, *tert*-Bu-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 170.2, 144.1, 138.4, 127.5, 126.1, 122.6, 39.1, 30.9$. Analytisch berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{BrCu}$: C, 55.11; H, 5.55; N, 6.43. Gefunden: C, 55.00; H, 5.59; N 6.33.

[CuCN(dtbphen) · CuCN] $_{\infty}$ (**19**). Dtbphen (224 mg, 0.8 mmol) wurde in Acetonitril (20 mL) gelöst. Kupfer(I)-cyanid (69 mg, 0.8 mmol) wurde hinzugefügt und eine farblose Suspension entstand. Diese wurde für 3 d unter Reflux erhitzt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag (214 mg, 118%, enthält Lösungsmittel), der durch Filtration gewonnen, und mit Diethylether (3×5 mL) gewaschen wurde. Einkristalle, die sich für die Röntgenbeugung am Einkristall eignen, konnten durch langsames Abkühlen einer heißen, konzentrierten Lösung von **19** in entgastem DMSO über einen Zeitraum von mehreren Tagen gewonnen werden. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 8.55$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, C4-*H*, C7-*H*), 8.00 (m, 4H, C3-*H*,

C8-*H*, C5-*H*, C6-*H*), 1.63 (s, 18H, *tert*-Bu-*H*). Analytisch berechnet für C₂₂H₂₄N₄Cu₂: C, 56.04; H, 5.13; N, 11.88. Gefunden: C, 55.87; H, 5.04; N 11.73.

1,3-Di-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazoliumchlorid^[100a] (**54**). Unter Schutzgas wurde Formaldehyd (Lösung in H₂O: 40%ig, 36 mmol) in Toluol (35 mL) gelöst und unter Rühren wurde tropfenweise *tert*-Butylamin (2.6 g, 36 mmol) hinzugefügt. Die farblose Lösung wurde 30 min bei 40 °C gerührt, dann auf 0 °C abgekühlt und ein weiteres Äquivalent *tert*-Butylamin (2.6 g, 36 mmol) hinzugefügt. Daraufhin wurde tropfenweise 12 M HCl (4.5 g, 46 mmol) hinzugegeben, wobei ein beiger, hygroskopischer Feststoff ausfiel (3.1 g, 40%). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 9.39 (s, 1H, C2-*H*), 8.16 (s, 2H, C4/C5-*H*), 1.62 (s, 18H, *t*Bu-*H*). ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 133.3 (C2), 120.9 (C4/C5), 60.1 (C(CH₃)₃), 29.6 (C(CH₃)₃). Analytisch berechnet für C₁₁H₂₁N₂Cl · 0.2 H₂O: C, 59.96; H, 9.79; N, 12.71. Gefunden: C, 60.02; H, 9.64; N 12.55.

1-*Tert*-butylimidazol^[100b] (**55**). Glyoxal (Lösung in H₂O: 40%ig, 41.2 g der Lösung; C₂H₂O₂: 16.5 g, 284 mmol) und *tert*-Butylamin (20.9 g, 286 mmol) wurden in einem MeOH/H₂O-Gemisch (120 mL/30 mL) gelöst. Nachdem auf 70 °C erwärmt wurde, wurden der Lösung unter Rühren Formaldehyd (Lösung in H₂O: 37%ig, 22.2 mL der Lösung, CH₂O: 8.5 g, 283 mmol) und eine wässrige Lösung aus NH₃ (Lösung 32%ig, 15.1 mL, NH₃: 4.8 g, 282 mmol) zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei 70 °C für 3 d gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. DCM (100 mL) wurde hinzugefügt und die braune Lösung mit H₂O (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das resultierende braune Öl destilliert (Siedepunkt bei 10 mbar: 91 °C). Eine farblose Flüssigkeit wurde erhalten (14.1 g, 40%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.56 (s, 1H, 2-*H*, C2-*H*), 6.99 (dd, 2H, C4-*H* und C5-*H*), 1.50 (s, 9H, *t*Bu-*H*). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 134.3 (C2), 129.0, 116.3, 54.7 (C(CH₃)₃), 30.6 (C(CH₃)₃). MS-ES (+): *m/z* (%) = 147.0895 [M+Na⁺(C₇H₁₂N₂Na)⁺] (100), 125.1081 [M+H⁺(C₇H₁₂N₂H)⁺].

1,1'-Methylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-1*H*-imidazoliumdihexafluorophosphat (**56**). Zu einer Lösung von 1-*Tert*-butylimidazol (**55**) (2.2 g, 18 mmol) in 20 mL THF wurde 1,1-Diodomethan (2.7 g, 10 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 d unter Reflux erhitzt. Der resultierende weiße Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen. Nach dem Trocken im Vakuum wurde das Diiodosalz als weißer Feststoff (3.7 g,

70%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = 9.59$ (s, 2H, C2-*H*), 8.19 (s, 2H, C4-*H*/C5-*H*), 8.11 (s, 2H, C5-*H*/C4-*H*), 6.59 (s, 2H, CH_2), 1.63 (s, 18H, *t*Bu-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = 136.2$ (C2), 122.5, 121.1, 60.3 (CH_2), 58.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). MS-ES (+): $m/z = 389.1197$ [$\text{M-I} (\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{I})^+$], 261.2074 [$\text{M-H-2I} (\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_4)^+$]. Das Dihexafluorophosphatsalz **56** wurde durch Salzmetathese aus dem Diiodosalz gewonnen. Hierzu wurde das Diiodosalz (1.1 g, 2 mmol) in MeOH (125 mL) gelöst und unter Rühren wurde eine Lösung NH_4PF_6 (0.7 g, 4 mmol) in MeOH (10 mL) hinzugegeben. Augenblicklich bildete sich ein weißer Niederschlag, der durch Filtration gewonnen und mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde ein weißes Pulver erhalten (0.9 g, 81%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = 9.52$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, C2-*H*), 8.15 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, C4-*H*/C5-*H*), 8.06 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, C5-*H*/C4-*H*), 6.55 (s, 2H, CH_2), 1.62 (s, 18H, *t*Bu-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = 136.6$ (C2), 122.9, 121.5, 60.8 (CH_2), 58.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (122 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = -144.22$ (sept, PF_6). MS-ES (+): $m/z = 407.17802$ (100) [$\text{M-PF}_6 (\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{PF}_6)$].

1,1'-Ethylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-1*H*-imidazoliumdihexafluorophosphat (**57**). Zu einer Lösung von 1-*Tert*-butylimidazol (**55**) (2.4 g, 19 mmol) in 20 mL THF wurde 1,2-Dibromoethan (1.8 g, 9 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 d unter Reflux erhitzt. Der resultierende weiße Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Dibromosalz als weißer Feststoff (3.5 g, 88%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = 9.61$ (s, 2H, C2-*H*), 8.08 (s, 2H, C4-*H*/C5-*H*), 7.74 (s, 2H, C5-*H*/C4-*H*), 4.82 (s, 4H, CH_2), 1.60 (s, 18H, *t*Bu-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = 135.3$ (C2), 122.8, 120.3, 59.8 (CH_2), 48.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). MS-ES (+): $m/z = 357.1475$ (100) [$\text{M-Br} (\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Br})^+$], 275.2221 [$\text{M-H-2Br} (\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_4)^+$]. Das Dihexafluorophosphatsalz **57** wurde durch Salzmetathese aus dem Dibromosalz gewonnen. Hierzu wurde das Dibromosalz (2.1 g, 5 mmol) in MeOH (125 mL) gelöst und unter Rühren wurde eine Lösung NH_4PF_6 (1.7 g, 10 mmol) in MeOH (10 mL) hinzugegeben. Augenblicklich bildete sich ein weißer Niederschlag, der durch Filtration gewonnen und mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde ein weißes Pulver erhalten (2.7 g, 100%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = 9.19$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, C2-*H*), 8.03 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, C4-*H*/C5-*H*), 7.59 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, C5-*H*/C4-*H*) 4.64 (s, 4H, CH_2), 1.56 (s, 18H, *t*Bu-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = 135.0$ (C2), 122.7, 120.5, 59.7 (CH_2), 48.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (122 MHz, DMSO-d_6): $\delta/\text{ppm} = -144.2$ (sept, PF_6). MS-ES (+): m/z

= 421.19360 (100) [M-PF₆ (C₁₆H₂₈N₄PF₆)⁺]. Analytisch berechnet für C₁₆H₂₈N₄P₂F₁₂: C, 33.93; H, 4.98; N, 9.89. Gefunden: C, 33.76; H, 4.88; N 9.88.

1,1'-Propylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-1*H*-imidazoliumdihexafluorophosphat (**58**). Zu einer Lösung von 1-*Tert*-butylimidazol (**55**) (6.0 g, 48 mmol) in 90 mL THF wurde 1,3-Dibromopropan (4.9 g, 24 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 d unter Reflux erhitzt. Der resultierende weiße Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Dibromosalz als weißer Feststoff (10.7 g, 99%) erhalten. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 9.53 (t, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, C2-*H*), 8.06 (t, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, C4-*H*/C5-*H*), 7.94 (t, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, C5-*H*/C4-*H*), 4.30 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, CH₂), 2.54 (quint., ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 1.58 (s, 18H, ^tBu-*H*). ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 134.8 (C2), 122.5, 120.3, 59.5 (CH₂), 46.1 (C(CH₃)₃), 29.1 (CH₂), 29.0 (C(CH₃)₃). MS-ES (+): m/z = 369.1651 [M-Br (C₁₇H₃₀N₄Br)⁺], 289.2389 [M-H-2Br (C₁₇H₂₉N₄)⁺].

Das Dihexafluorophosphatsalz **58** wurde durch Salzmetathese aus dem Dibromosalz gewonnen. Hierzu wurde das Dibromosalz (4.5 g, 10 mmol) in MeOH (125 mL) gelöst und unter Rühren wurde eine Lösung NH₄PF₆ (3.6 g, 22 mmol) in MeOH (20 mL) hinzugegeben. Augenblicklich bildete sich ein weißer Niederschlag, der durch Filtration gewonnen und mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde ein weißes Pulver erhalten (4.4 g, 77%). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 9.23 (t, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, C2-*H*), 8.04 (t, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, C4-*H*/C5-*H*), 7.81 (t, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, C5-*H*/C4-*H*) 4.23 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, CH₂), 2.47 (quint., ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 1.60 (s, 18H, ^tBu-*H*). ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 135.0 (C2), 122.5, 120.4, 59.5 (CH₂), 46.2 (C(CH₃)₃), 29.0 (CH₂), 28.9 (C(CH₃)₃). ³¹P{¹H}-NMR (122 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = -144.3 (sept, PF₆). MS-ES (+): m/z = 435.20902 (100) [M-PF₆ (C₁₇H₃₀N₄PF₆)⁺].

Bis-(di-(1,3-(*tert*-butyl))-imidazolin-2-yliden)-Kupfer(I)-hexafluorophosphat (**53**). 1,3-Di-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazoliumchlorid (**54**) (1.1 g, 5 mmol), Kalium-*tert*-butanolat (0.9 g, 8 mmol) und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (0.9 g, 2 mmol) wurden unter Inertgas-Bedingungen in trockenem, entgastem THF (30 mL) suspendiert. Die weiße Suspension wurde bei Raumtemperatur für 5 h gerührt. Der weiße Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und mit trockenen, entgasten Diethylether (3 x 10 mL) gewaschen. Das reine Produkt wurde als weißes Pulver (0.3 mg, 10%) durch Etherdiffusion in eine konzentrierte Acetonitrillösung gewonnen. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 7.70 (s, 4H, C4-*H*/C5-

H), 1.73 (s, 36H, *t*Bu-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 170.6$ (C2), 119.8 (CH), 58.0 (C(CH $_3$) $_3$), 31.8 (C(CH $_3$) $_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (122 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = -144.2$ (sept, PF $_6$).

Bis-(μ -(1,1'-methylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden))-di-Kupfer(I)-di-hexafluorophosphat (**50**). 1,1'-Methylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium-dihexafluorophosphat (**56**) (0.8 g, 1 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (0.3 g, 3 mmol) wurden unter Inertgas-Bedingungen in trockenen, entgasten THF (20 mL) bei -78 °C suspendiert und bei dieser Temperatur für 2 h gerührt. Danach wurde auf -20 °C erwärmt und die Lösung für 30 min bei dieser Temperatur weiter gerührt. Die gelbe Suspension wurde filtriert und die Lösung zu einer auf ca. -20 °C gekühlten Lösung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (0.5 g, 1 mmol) in trockenen, entgasten Acetonitril (5 mL) gegeben. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurde sie im Vakuum auf ca. 10 mL konzentriert und mit trockenem, entgastem Diethylether (10 mL) überschichtet. Es bildete sich weiß-gelblicher Niederschlag, dieser wurde durch Filtration isoliert. Das reine Produkt wurde in Form von farblosen Kristallen (0.3 mg, 22%) wurde durch Etherdiffusion in eine konzentrierte Acetonitrillösung von **50**, gewonnen. ^1H -NMR (500 MHz, CD $_3$ CN): $\delta/\text{ppm} = 7.49$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4H, C4-*H*/C5-*H*), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4H, C5-*H*/C4-*H*), 6.45 (br. s, 4H, CH $_2$), 1.66 (s, 36H, *t*Bu-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD $_3$ CN): $\delta/\text{ppm} = 175.0$ (C2), 121.8, 121.2, 66.1 (CH $_2$), 59.0 (C(CH $_3$) $_3$), 31.3 (C(CH $_3$) $_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (122 MHz, CD $_3$ CN): $\delta/\text{ppm} = -144.6$ (sept, PF $_6$). MS-ES (+): $m/z = 791.22291$ (100) [M-PF $_6$ (C $_{30}$ H $_{48}$ N $_8$ Cu $_2$ PF $_6$) $^+$].

Alternative Syntheseroute für Bis-(μ -(1,1'-methylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden))-di-Kupfer(I)-di-hexafluorophosphat (**50**) via Silbercarben. 1,1'-Methylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium-diiodid (4.3 g, 8 mmol) wurde in Methanol (100 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde Ag $_2$ O (4.9 g, 21 mmol) hinzugeben. Die braune Suspension wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Die Suspension wurde über Celite filtriert und dem Filtrat, NH $_4$ PF $_6$ (2.7 g, 17 mmol) gelöst in Methanol (20 mL), hinzugefügt. Daraufhin bildete sich ein hellbeiger Niederschlag, der durch Filtration gewonnen und mit Diethylether (3 x 100 mL) gewaschen wurde. Bis-(μ -(1,1'-methylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden))-di-Silber(I)-dihexafluorophosphat wurde als lichtempfindlicher weißer Feststoff (3.3 g, 77%) gewonnen. ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 7.82$ (br. s, 4H, C4-*H*/C5-*H*), 7.80 (br. s, 4H, C5-*H*/C4-*H*), 6.45 (s, br., 4H, CH $_2$), 1.66 (s, 36H, *t*Bu-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 178.8$ (C2, $^1J_{107\text{AgC}} = 190$ Hz, $^1J_{109\text{AgC}} = 217$ Hz), 122.1, 121.7, 66.5 (CH $_2$), 58.5

(C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃). Bis-(μ -(1,1'-methylene-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden))-di-Silber(I)-dihexafluorophosphat (0.9 g, 1 mmol) wurde in trockenem, entgasten Acetonitril (25 mL) gelöst. Anschließend wurde CuI (0.3 g, 2 mmol) hinzugegeben und die Suspension bei Raumtemperatur unter Inertgas-Bedingungen für 30 min gerührt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag, welcher abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde vollständig im Vakuum entfernt und das reine Produkt in Form von farblosen Kristallen (0.5 g, 65%) wurde durch Etherdiffusion in eine konzentrierte Acetonitrillösung von **50**, gewonnen. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ /ppm = 7.83 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 4H, C4-H/C5-H), 7.75 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 4H, C5-H/C4-H), 6.61 (br. s, 4H, CH₂), 1.62 (s, 36H, ^tBu-H). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ /ppm = 171.7 (C2), 120.2, 119.5, 63.1 (CH₂), 56.4 (C(CH₃)₃), 29.2 (C(CH₃)₃). ³¹P{¹H}-NMR (122 MHz, DMSO-d₆): δ /ppm = -144.2 (sept, PF₆).

Bis-(μ -(1,1'-ethylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden))-di-Kupfer(I)-dihexafluorophosphat (**51**). 1,1'-Ethylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-1*H*-imidazoliumdihexafluorophosphat (**57**) (0.3 g, 0.5 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (0.1 g, 1 mmol) wurden unter Inertgas-Bedingungen in trockenem, entgasten THF (15 mL) bei -78 °C suspendiert und bei dieser Temperatur für 3.5 h gerührt. Danach wurde auf -20 °C erwärmt und die Lösung für 1.5 h bei dieser Temperatur weiter gerührt. Die braune Suspension wurde filtriert und die Lösung wurde zu einer auf ca. -40 °C gekühlten Lösung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (0.2 g, 0.5 mmol) in trockenem, entgastem Acetonitril (15 mL) gegeben. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurde sie im Vakuum auf ca. 5 mL konzentriert und mit trockenem, entgastem Diethylether (15 mL) überschichtet. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der mit trockenem, entgastem Diethylether (3 x 5 mL) gewaschen wurde. Das reine Produkt wurde in Form von farblosen Kristallen (0.2 mg, 80%) durch Etherdiffusion in eine konzentrierte Acetonitrillösung von **51**, gewonnen. ¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 7.37 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 4H, C4-H/C5-H), 7.31 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 4H, C5-H/C4-H), 4.73 (s, 8H, CH₂), 1.68 (s, 36H, ^tBu-H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN): δ /ppm = 173.7 (C2), 120.1, 119.7, 57.5 (CH₂), 51.1 (C(CH₃)₃), 30.8 (C(CH₃)₃). ³¹P{¹H}-NMR (122 MHz, CD₃CN): -144.6 (sept, PF₆). MS-ES (+): m/z = 819.2554 [M-PF₆ (C₃₂H₅₂Cu₂N₈PF₆)⁺], 987.3555 [M+Na (C₃₂H₅₂Cu₂N₈P₂F₁₂)⁺].

Bis-(μ -(1,1'-propylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden))-di-Kupfer(I)-dihexafluorophosphat (**52**). 1,1'-Propylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-1*H*-imidazoliumdihexafluorophosphat (**58**) (0.3 g, 0.5 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (0.1 g, 1 mmol) wurden unter Inertgas-

Bedingungen in trockenem, entgastem THF (15 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ suspendiert und bei dieser Temperatur für 3.5 h gerührt. Danach wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und die resultierende Lösung für 2 h bei dieser Temperatur weiter gerührt. Die braune Suspension wurde filtriert. Die Lösung wurde zu einer auf ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (0.2 g, 0.5 mmol) in trockenem, entgastem Acetonitril (15 mL) gegeben. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt wurde, zeigte sich ein weißer Niederschlag. Nach der Zugabe von 12 mL Acetonitril wurde die Lösung mit trockenem, entgastem Diethylether (30 mL) überschichtet. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der mit trockenem, entgastem Diethylether (3 x 15 mL) gewaschen wurde. Das reine Produkt wurde in Form von farblosen Kristallen (0.2 g, 58%) durch Etherdiffusion in eine konzentrierte Acetonitrillösung von **52**, gewonnen. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = 7.26$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 4H, C4-H/C5-H), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 4H, C5-H/C4-H), 4.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, CH_2), 2.32 (quint., $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, CH_2), 1.52 (s, 36H, $^t\text{Bu-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): $\delta/\text{ppm} = 172.7$ (C2), 120.5, 119.3, 57.3 (CH_2), 49.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.4 (CH_2), 30.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (122 MHz, CD_3CN): -144.6 (sept, PF_6). MS-ES (+): $m/z = 847.28586$ (100) [M-PF_6 ($\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{PF}_6$) $^+$].

9. Danksagung

Vor allen danke ich Lisa für ihre liebevolle Unterstützung und ihr grenzenlose Verständnis für mein doch sehr zeitintensives und beziehungsunfreundliches Hobby. Ihr widme ich diese Arbeit, die ohne ihre Geduld und ihr gutes Zureden wahrscheinlich nie fertig geworden wäre. Meiner Familie möchte ich für die finanzielle Unterstützung während meines gesamten Studiums danken. Ferner gilt mein Dank Andreas Steffen für den gestalterischen Freiraum den er mir gewährte, um auch mal „herumzuspielen“ und Neues zu wagen. Durch die interdisziplinären Komposition aus Synthese, Photophysik von Kupfer(I)-Komplexen und Bindungstheorie von d^{10} -Metall-NHC-Komplexen habe ich rückblickend mit so vielen verschiedenen Forschern zusammen arbeiten dürfen, deren Offenheit mich tief beeindruckt und von deren Wissen ich viel profitiert habe. Ihnen gilt mein Dank. Besonders möchte ich Todd Marder für viele ausführliche und aufschlussreiche Diskussionen, sowohl im wissenschaftlichen als auch in „anderen“ Kontext danken. Ihm gebührt mein Dank auch dafür, dass er mein Augenmerk immer wieder auf das große Ganzes gelenkt hat. Thank you, Todd! Ebenso gilt mein Dank Udo Radius und Matthias Bickelhaupt für viele Diskussionen die sich um d^{10} -Metallkomplexe und deren theoretische Beschreibung drehten. Matthias danke ich für

die überaus freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis in Amsterdam. Ich danke meinen Bachelorstudenten Benjamin Hupp und Friedrich Mühlbach und den vielen AC2-Studenten für ihre synthetische Arbeit und die gute und angenehme Zusammenarbeit. Allen Mitarbeitern des Arbeitskreis Marder/Steffen bin ich für die entspannte Arbeitsatmosphäre unendlich dankbar. Ohne eure Hilfe hätte ich wahrscheinlich sehr oft, sehr alt ausgesehen... Andreas Lo(h)rbach, Carolin Sieck, Nicola Schwenk, Julia Schuster, Jens Seufert, Benjamin Hupp, Robert Edkins und Antonius Eichhorn bin ich im Speziellen für die kritische Durchsicht des Manuskripts zu tiefsten Dank verpflichtet. Natürlich gilt mein Dank auch den analytischen Abteilungen des anorganischen und organischen Instituts der Universität Würzburg. Besonders möchte ich mich bei Bertold Fertig und den Mitarbeitern der Serviceabteilung des Anorganischen Instituts für ihre stets kompetente und schnelle Hilfe bedanken.

10. Vollständige Publikationsliste

Einige Teile dieser Arbeit wurden in Journalen (*Peer-Review*), Vorträgen und Posterbeiträgen bereits veröffentlicht. Im folgendem findet sich die vollständige Publikationsliste.

10.1. Journalbeiträge

- (8) **Nitsch, J.**; Kleeberg, C.; Fröhlich, R. Steffen, A., Luminescent Copper(I) Halide and Pseudohalide Phenanthroline Complexes Revisited: Simple Structures, Complicated Excited State Behavior, *Dalton Trans.* **2015**, 44, (15), 6944-6960.
- (7) Mondal, S. S.; Behrens, K.; Matthes, P. R.; Schönfeld, F.; **Nitsch, J.**; Steffen, A.; Primus, P.-A.; Kumke, M.; Müller-Buschbaum, K.; Holdt, H.-J., White Light Emission of IFP-1 by *in-situ* co-doping of the MOF pore system with Eu³⁺ and Tb³⁺, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 4623-4631.
- (6) Hering, F.; **Nitsch, J.**; Paul, U.; Steffen, A.; Bickelhaupt, F. M.; Radius, U., Bite-angle bending as a key for understanding group-10 metal reactivity of d¹⁰-[M(NHC)₂] complexes with sterically modest NHC ligands, *Chem. Sci.* **2015**, 6, (2), 1426-1432.
- (5) Zhang, Z.; Edkins, R. M.; **Nitsch, J.**; Fucke, K.; Eichhorn, A.; Steffen, A.; Wang, Y.; Marder, T. B., D- π -A Triarylboron Compounds with Tunable Push-Pull Character Achieved by Modification of Both the Donor and Acceptor Moieties, *Chemistry - A European Journal* **2015**, 21, (1), 177-190. (*ausgezeichnet als Very Important Paper*)
- (4) Zhang, Z.; Edkins, R. M.; **Nitsch, J.**; Fucke, K.; Steffen, A.; Longobardi, L. E.; Stephan, D. W.; Lambert, C.; Marder, T. B., Optical and electronic properties of air-stable organoboron compounds with strongly electron-accepting bis(fluoromesityl)boryl groups, *Chem. Sci.* **2015**, 6, (1), 308-321.
- (3) Roesch, P.; **Nitsch, J.**; Lutz, M.; Wiecko, J.; Steffen, A.; Müller, C., Synthesis and Photoluminescence Properties of an Unprecedented Phosphinine-Cu₄Br₄ Cluster, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, (18), 9855-9859.
- (2) Matthes, P. R.; **Nitsch, J.**; Kuzmanoski, A.; Feldmann, C.; Steffen, A.; Marder, T. B.; Müller Buschbaum, K., The Series of Rare Earth Complexes [Ln₂Cl₆(μ -4,4'-bipy)(py)₆], Ln=Y,

Pr, Nd, Sm-Yb: A Molecular Model System for Luminescence Properties in MOFs Based on LnCl_3 and 4,4'-Bipyridine, *Chemistry - A European Journal* **2013**, 19, (51), 17369-17378.

(1) Rybak, J. C.; Hailmann, M.; Matthes, P. R.; Zurawski, A.; **Nitsch, J.**; Steffen, A.; Heck, J. G.; Feldmann, C.; Gotzendorfer, S.; Meinhardt, J.; Sextl, G.; Kohlmann, H.; Sedlmaier, S. J.; Schnick, W.; Müller-Buschbaum, K., Metal-organic framework luminescence in the yellow gap by codoping of the homoleptic imidazolate $\infty^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ with divalent europium, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (18), 6896-902.

10.2. Vorträge und Konferenzbeiträge

(10) Posterbeitrag: "Why not Tetrahedral? A DFT Study on the Stability of $d^{10}\text{-M}(\text{NHC})_n$ Complexes", *GDCh-Wissenschaftsforum*, Dresden **2015**.

(9) Vortrag: „Eine DFT-Studie über die Stabilität von $d^{10}\text{-M}(\text{NHC})_n$ Komplexen“, *Koordinationschemikertreffen 2015*, Paderborn **2015**.

(8) Vortrag: „Deformationsenergie und Reaktivität von $d^{10}\text{-M}(\text{NHC})_n$ Komplexen. Eine theoretische Betrachtung“, *IAC Universität Würzburg*, Würzburg **2014**.

(7) Posterbeitrag: "Why not Tetrahedral? A DFT Study on the Stability of $d^{10}\text{-M}(\text{NHC})_n$ Complexes", *Chem-SyStM 2014*, Würzburg **2014**. (ausgezeichnet mit dem Posterpreis in der Kategorie *Anorganische Chemie und Materialwissenschaften*)

(6) Posterbeitrag: "Why not Tetrahedral? A DFT Study on the Stability of $d^{10}\text{-M}(\text{NHC})_n$ Complexes", *17. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Wöhler-Vereinigung*, Saarbrücken **2014**.

(5) Posterbeitrag: "Why not Tetrahedral? A DFT Study on the Stability of $d^{10}\text{-M}(\text{NHC})_n$ Complexes", *XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014)*, Sapporo **2014**.

(4) Posterbeitrag: „Lumineszierende dinukleare Kupfer(I) *N*-heterozyklische Carben Komplexe mit variablen Metall-Metall Abständen“, *Koordinationschemikertreffen 2014*, Kaiserslautern **2014**.

(3) Posterbeitrag: “Linear, Trigonal, Tetrahedral: Insights into the Excited States of Luminescent Cu(I) Halides & N-Heterocyclic-Carbene Based Complexes”, *Chem-SyStM 2012*, Würzburg **2012**.

(2) Posterbeitrag: “Linear, Trigonal, Tetrahedral: Insights into the Excited States of Luminescent Cu(I) Halides & N-Heterocyclic-Carbene Based Complexes”, *XXV International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2012)*, Lissabon **2012**.

(1) Vortrag: „Tetraedrisch, Trigonal und Linear: Einblicke in die angeregten Zustände von Kupfer(I) Komplexen“, *IAC Universität Würzburg*, Würzburg **2011**.

11. Literaturverzeichnis

- [1] a.) R. Hoffmann, P. Schleyer, H. F. Schaefer, 3rd, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7164. b.) J. Nitsch; C. Kleeberg; R. Fröhlich, A. Steffen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6944.
- [2] a.) U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471; b.) Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *269*, 1086.
- [3] L. Edman, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3878.
- [4] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, *403*, 750.
- [5] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 1. Ed., Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, **1976**.
- [6] a.) N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, Univ. Science Books, Sausalito, Calif., **1991**; b.) J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2. print. Ed., Plenum Pr., New York [u.a.], **1999**; c.) B. Valeur, *Molecular fluorescence*, 1. Ed., Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], **2001**.
- [7] H. Yersin, W. J. Finkenzeller, *Triplet emitters for organic light-emitting diodes: basic properties*, 1. Ed., Wiley-VCH Weinheim, **2008**.
- [8] a.) H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622; b.) P. T. Chou, Y. Chi, M. W. Chung, C. C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653.
- [9] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 4. Ed., Oxford University Press, Oxford, **2005**.
- [10] H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1.
- [11] a.) T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290; b.) E. Holder, B. M. W. Langeveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109; c.) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048; d.) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
- [12] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185.
- [13] M. Vijayakumar, M. S. Gopinathan, *J. Mol. Struct.-THEOCHEM* **1996**, *361*, 15.
- [14] A. Cannizzo, F. van Mourik, W. Gawelda, G. Zgrablic, C. Bressler, M. Chergui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3174.
- [15] a.) G. Blasse, D. R. McMillin, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 1; b.) P. A. Breddels, P. A. M. Berdowski, G. Blasse, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 595; c.) R. M. Everly, D. R. McMillin, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9071.
- [16] S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1.
- [17] a.) M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4292; b.) A. Lavie-Cambot, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D. M. Bassani, N. D. McClenaghan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2572.
- [18] P. Coppens, I. V. Novozhilova, *Faraday Discuss.* **2003**, *122*, 1.
- [19] a.) C. A. Parker, C. G. Hatchard, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2506; b.) J. Saltiel, H. C. Curtis, L. Metts, J. W. Miley, J. Winterle, M. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 410.
- [20] J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499.
- [21] a.) H. Yersin, U. Monkowius (Merck Patent GmbH, Germany .), DE102008033563A1, **2010**; b.) M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, M. Hoshino, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4375; c.) S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 542; d.) M. Osawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801.
- [22] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234.

- [23] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 432.
- [24] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [25] a.) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141; b.) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [26] a.) S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; b.) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; c.) S. P. Nolan, **2006**; d.) F. Glorius, S. Bellemin-Laponnaz, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, 1. Ed., Springer, Berlin [u.a.], **2007**.
- [27] K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859.
- [28] a.) K. M. Lee, C. K. Lee, I. J. B. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1850; b.) A. J. Boydston, K. A. Williams, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12496; c.) K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262.
- [29] R. Visbal, M. Concepcion Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551.
- [30] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485.
- [31] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541.
- [32] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [33] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723.
- [34] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322.
- [35] P. Roesch, J. Nitsch, M. Lutz, J. Wiecko, A. Steffen, C. Müller, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9855.
- [36] L. E. Broeckx, W. Delaunay, C. Latouche, M. Lutz, A. Boucekkine, M. Hissler, C. Müller, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10738.
- [37] a.) M. Knorr, F. Guyon, A. Khatyr, C. Strohmam, M. Allain, S. M. Aly, A. Lappand, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9917; b.) Z. Liu, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 230; c.) M. Knorr, A. Pam, A. Khatyr, C. Strohmam, M. M. Kubicki, Y. Rousselin, S. M. Aly, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5834; d.) C. K. Ryu, M. Vitale, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 869; e.) P. C. Ford, A. Vogler, *Accounts Chem. Res.* **1993**, *26*, 220; f.) K. R. Kyle, C. K. Ryu, P. C. Ford, J. A. DiBenedetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2954.
- [38] a.) R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551; b.) K. Matsumoto, N. Matsumoto, A. Ishii, T. Tsukuda, M. Hasegawa, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2009**, 6795.
- [39] a.) P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625; b.) P. C. Ford, A. Vogler, *Accounts Chem. Res.* **1993**, *26*, 220.
- [40] a.) M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa, M. Yashima, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8369; b.) M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348.
- [41] a.) E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. C. Ford, S. Galli, A. Sironi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5116; b.) E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. C. Ford, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4077; c.) F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10576.
- [42] M. J. Leitl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16032.
- [43] a.) A. J. Pallenberg, K. S. Koenig, D. M. Barnhart, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2833; b.) X. P. Zhou, D. Li, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep.* **2005**, *E61*, m654; c.)

- P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton* **1985**, 2531; d.) G. O. Morpurgo, G. Dessy, V. Fares, *J. Chem. Soc. Dalton* **1984**, 785.
- [44] B. A. Gandhi, O. Green, J. N. Burstyn, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3816.
- [45] J.-H. Yu, J.-Q. Xu, Q.-X. Yang, L.-Y. Pan, T.-G. Wang, C.-H. Lü, T.-H. Ma, *J. Mol. Struct.* **2003**, *658*, 1.
- [46] a.) N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J. F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313; b.) C. E. McCusker, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8114; c.) K. Saito, T. Arai, N. Takahashi, T. Tsukuda, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2006**, 4444; d.) A. Y. Kovalevsky, M. Gembicky, I. V. Novozhilova, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8794; e.) Z. A. Siddique, Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Nozaki, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6366; f.) O. Green, B. A. Gandhi, J. N. Burstyn, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5704.
- [47] a.) M. G. Fraser, H. van der Salm, S. A. Cameron, A. G. Blackman, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2980; b.) A. Y. Kovalevsky, M. Gembicky, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8282.
- [48] a.) N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113; b.) R. M. Williams, L. D. Cola, F. Hartl, J.-J. Lagref, J.-M. Planeix, A. D. Cian, M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 253; c.) M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5248; d.) G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1690.
- [49] a.) J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499; b.) R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293; c.) X. L. Chen, R. M. Yu, Q. K. Zhang, L. J. Zhou, C. Y. Wu, Q. Zhang, C. Z. Lu, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3910; d.) D. M. Zink, M. Bachle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kuhn, C. Wang, W. Klopper, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Brase, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2292; e.) D. M. Zink, D. Volz, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flugge, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Brase, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4471; f.) D. M. Zink, T. Baumann, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Brase, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13509.
- [50] J. R. Kirchhoff, R. E. Gamache, Jr., M. W. Blaskie, A. A. Del Paggio, R. K. Lengel, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2380.
- [51] a.) R. F. Fink, J. Seibt, V. Engel, M. Renz, M. Kaupp, S. Lochbrunner, H. M. Zhao, J. Pfister, F. Würthner, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12858; b.) A. Schubert, V. Settels, W. L. Liu, F. Würthner, C. Meier, R. F. Fink, S. Schindlbeck, S. Lochbrunner, B. Engels, V. Engel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 792; c.) V. Settels, A. Schubert, M. Tafipolski, W. Liu, V. Stehr, A. K. Topczak, J. Pflaum, C. Deibel, R. F. Fink, V. Engel, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9327.
- [52] a.) R. G. Hadt, N. Sun, N. M. Marshall, K. O. Hodgson, B. Hedman, Y. Lu, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16701; b.) E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659.
- [53] a.) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158; b.) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; c.) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865; d.) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982; e.) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029; f.) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; g.) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456; h.) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [54] a.) G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907; b.) A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293.
- [55] a.) P. Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627; b.) C. Müller, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 5505.

- [56] K. K. Baldrige, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204.
- [57] a.) N. Mezaillies, F. Mathey, P. Le Floch, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 455; b.) C. Müller, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Phosphorus Ligand Effects in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, 1. Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**; c.) C. Müller, D. Vogt, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, *Catalysis and Material Science Applications, Vol. 36*, 1. Ed., Springer, **2011**; d.) C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 187; e.) P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627.
- [58] H. Kanter, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *8*, 541.
- [59] M. Shiotsuka, Y. Matsuda, *Chem. Lett.* **1994**, 351.
- [60] M. Shiotsuka, T. Tanamachi, T. Urakawa, M. Munakata, Y. Matsuda, *J. Supramol. Chem.* **2002**, *2*, 211.
- [61] T. Kojima, Y. Ishioka, Y. Matsuda, *Chem. Commun.* **2004**, 366.
- [62] P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 691.
- [63] N. Mezaillies, P. LeFloch, K. Waschbusch, L. Ricard, F. Mathey, C. P. Kubiak, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 277.
- [64] C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8803.
- [65] Y. L. Mao, K. M. H. Lim, Y. X. Li, R. Ganguly, F. Mathey, *Organometallics* **2013**, *32*, 3562.
- [66] L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 107.
- [67] a.) M. A. Omary, A. A. Mohamed, M. A. Rawashdeh-Omary, J. P. Fackler, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1372; b.) H. V. Dias, H. V. Diyabalanage, M. G. Eldabaja, O. Elbjeirami, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7489; c.) W. Y. Lo, C. H. Lam, V. W. Yam, N. Zhu, K. K. Cheung, S. Fathallah, S. Messaoudi, B. Le Guennic, S. Kahlal, J. F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7300.
- [68] S. Perruchas, C. Tard, X. F. Le Goff, A. Fargues, A. Garcia, S. Kahlal, J. Y. Saillard, T. Gacoin, J. P. Boilot, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10682.
- [69] C. Müller, D. Wasserberg, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, S. Hoffmann, M. Lutz, A. L. Spek, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4548.
- [70] J. Moussa, T. Cheminel, G. R. Freeman, L. M. Chamoreau, J. A. Williams, H. Amouri, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8162.
- [71] L. B. Munro, V. J. Catalano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4994.
- [72] a.) V. J. Catalano, M. A. Malwitz, A. O. Etogo, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714; b.) B. Liu, W. Z. Chen, S. W. Jin, *Organometallics* **2007**, *26*, 3660.
- [73] P. Comba, M. Morgen, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6481.
- [74] a.) I. Prat, A. Company, T. Corona, T. Parella, X. Ribas, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9229; b.) S. Furukawa, Y. Hitomi, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13589.
- [75] a.) V. J. Catalano, L. B. Munro, C. E. Strasser, A. F. Samin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8465; b.) D. Weickmann, W. Frey, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2741; c.) M. Alimi, A. Allam, M. Selkti, A. Tomas, P. Roussel, E. Galardon, I. Artaud, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9350; d.) L. H. Do, G. Xue, L. Que, Jr., S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2393; e.) M. Muuronen, J. E. Perea-Buceta, M. Nieger, M. Patzschke, J. Helaja, *Organometallics* **2012**, *31*, 4320; f.) J. England, R. Gondhia, L. Bigorra-Lopez, A. R. Petersen, A. J. White, G. J. Britovsek, *Dalton Trans.* **2009**, 5319; g.) H. C. Fry, H. R. Lucas, A. A. Sarjeant, K. D. Karlin, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 241; h.) Y. Ma, P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2711; i.) G. Xue, D. Wang, R. De Hont, A. T. Fiedler, X. Shan, E. Munck, L. Que, Jr., *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20713; j.) M. J. Henson, M. A. Vance, C. X. Zhang, H. C. Liang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5186.

- [76] a.) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, *20*, 2027; b.) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *J. Chem. Soc. Dalton* **2000**, 4499; c.) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M. B. Hursthouse, R. P. Tooze, *Chem. Commun.* **2000**, 1247.
- [77] a.) B. R. M. Lake, C. E. Willans, *Organometallics* **2014**, *33*, 2027; b.) B. R. Lake, C. E. Willans, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16780.
- [78] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.
- [79] F. Cisnetti, P. Lemoine, M. El-Ghozzi, D. Avignant, A. Gautier, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5226.
- [80] C. Gibard, H. Ibrahim, A. Gautier, F. Cisnetti, *Organometallics* **2013**, *32*, 4279.
- [81] O. Santoro, A. Collado, A. M. Slawin, S. P. Nolan, C. S. Cazin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10483.
- [82] a.) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931; b.) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370; c.) S. Dinda, A. G. Samuelson, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3032; d.) M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2117; e.) H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5333; f.) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597; g.) S. S. Tang, C. P. Chang, I. J. Lin, L. S. Liou, J. C. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2294; h.) A. Chakraborty, K. K. Ramachandran, S. S. R. K. C. Yamijala, S. K. Pati, T. K. Maji, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35167; i.) I. O. Koshevoy, Y. C. Chang, A. J. Karttunen, J. R. Shakirova, J. Janis, M. Haukka, T. Pakkanen, P. T. Chou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5104; j.) D. P. Jiang, R. X. Yao, F. Ji, X. M. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 556; k.) A. Doshi, A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, M. Myahkostupov, P. Piotrowiak, F. Jakle, *Organometallics* **2012**, *31*, 1546; l.) M. Frik, J. Jimenez, I. Gracia, L. R. Falvello, S. Abi-Habib, K. Suriel, T. R. Muth, M. Contel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3659; m.) A. C. Jahnke, K. Propper, C. Bronner, J. Teichgraber, S. Dechert, M. John, O. S. Wenger, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2938; n.) I. O. Koshevoy, Y. C. Chang, A. J. Karttunen, M. Haukka, T. Pakkanen, P. T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6564; o.) Y. Chen, J. L. Li, G. S. M. Tong, W. Lu, W. F. Fu, S. W. Lai, C. M. Che, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1509; p.) J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, M. Rodriguez-Castillo, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6910; q.) G. B. Ma, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2010**, *29*, 4251; r.) F. Gong, Q. Wang, J. Chen, Z. Yang, M. Liu, S. Li, G. Yang, L. Bai, J. Liu, Y. Dong, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1658; s.) J. X. Zhang, J. He, Y. G. Yin, M. H. Hu, D. Li, X. C. Huang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3471; t.) E. J. Fernandez, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, *Dalton Trans.* **2007**, 1969; u.) H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10032; v.) T. Zhang, C. Chen, Y. Qin, X. Meng, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 72; w.) X. M. Zhang, Z. M. Hao, H. S. Wu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7301; x.) J. P. Zhang, Y. B. Wang, X. C. Huang, Y. Y. Lin, X. M. Chen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 552; y.) A. Sundararaman, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2005**, 1708; z.) H. Xu, J. H. Yip, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4492; aa.) V. J. Catalano, A. L. Moore, J. Shearer, J. Kim, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11362; ab.) W.-F. Fu, X. Gan, C.-M. Che, Q.-Y. Cao, Z.-Y. Zhou, N. N.-Y. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2228.
- [83] C. M. Che, Z. Mao, V. M. Miskowski, M. C. Tse, C. K. Chan, K. K. Cheung, D. L. Phillips, K. H. Leung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4084.
- [84] a.) Z. Mao, J. S. Huang, C. M. Che, N. Zhu, S. K. Leung, Z. Y. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4562; b.) Z. Mao, H.-Y. Chao, Z. Hui, C.-M. Che, W.-F. Fu, K.-K. Cheung, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2885; c.) C.-M. Che, S.-W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296; d.) D. L. Phillips, C.-M. Che, K. H. Leung, Z. Mao, M.-C. Tse, *Coord. Chem.*

- Rev. **2005**, 249, 1476; e.) W. F. Fu, X. Gan, C. M. Che, Q. Y. Cao, Z. Y. Zhou, N. N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2228.
- [85] a.) A. Lapprand, M. Dutartre, N. Khiri, E. Levert, D. Fortin, Y. Rousselin, A. Soldera, S. Juge, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7958; b.) S. Z. Zhan, M. Li, S. W. Ng, D. Li, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 10217; c.) Z. Liu, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 230; d.) Z. Liu, M. F. Qayyum, C. Wu, M. T. Whited, P. I. Djurovich, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3700.
- [86] A. R. P. Katritzky, A. F., *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2. Ed., Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [87] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton* **2000**, 3885.
- [88] a.) T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 399; b.) C. L. Linfoot, M. J. Leitzl, P. Richardson, A. F. Rausch, O. Chepelin, F. J. White, H. Yersin, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10854.
- [89] A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1992.
- [90] a.) D. L. Phillips, C.-M. Che, K. H. Leung, Z. Mao, M.-C. Tse, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1476; b.) Z. N. Chen, N. Zhao, Y. Fan, J. Ni, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1.
- [91] a.) C.-M. Che, H.-L. Kwong, V. W.-W. Yam, K.-C. Cho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 885; b.) C. King, J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2145.
- [92] D. Li, C. M. Che, H. L. Kwong, V. W. W. Yam, *J. Chem. Soc. Dalton* **1992**, 3325.
- [93] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [94] S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2741.
- [95] M. J. Irwin, G. C. Jia, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, 15, 51.
- [96] H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2009.
- [97] a.) J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1179; b.) M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1329; c.) E. Cariati, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Commun.* **1998**, 1623; d.) V. J. Catalano, H. M. Kar, J. Garnas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1979.
- [98] S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8881.
- [99] E. Kühnel, I. V. Shishkov, F. Rominger, T. Oeser, P. Hofmann, *Organometallics* **2012**, 31, 8000.
- [100] a.) T. Scherg, S. K. Schneider, G. D. Frey, J. Schwarz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Synlett* **2006**, 2894; b.) R. E. Cowley, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9771; c.) B. Radziszewski, *Chem. Ber.* **1882**, 15, 2706.
- [101] C. A. Quezada, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 671, 183.
- [102] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [103] S. Diez-Gonzalez, E. D. Stevens, N. M. Scott, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 158.
- [104] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, 1. Ed., Oxford University Press, Oxford, **2007**.
- [105] a.) S. Perruchas, X. F. Le Goff, S. Maron, I. Maurin, F. Guillen, A. Garcia, T. Gacoin, J. P. Boilot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10967; b.) Q. Benito, X. F. Le Goff, S. Maron, A. Fargues, A. Garcia, C. Martineau, F. Taulelle, S. Kahlal, T. Gacoin, J. P. Boilot, S. Perruchas, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11311; c.) Q. Benito, I. Maurin, T. Cheisson, G. Nocton, A. Fargues, A. Garcia, C. Martineau, T. Gacoin, J. P. Boilot, S. Perruchas, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 5892.

- [106] a.) H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044; b.) Y. A. Lee, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7778; c.) J. Schneider, Y. A. Lee, J. Perez, W. W. Brennessel, C. Flaschenriem, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 957; d.) V. J. Catalano, S. J. Horner, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8430; e.) Z. Assefa, M. A. Omary, B. G. McBurnett, A. A. Mohamed, H. H. Patterson, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6274; f.) A. Laguna, T. Lasanta, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Naumov, M. E. Olmos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 456; g.) K. Chen, M. M. Nenzel, T. M. Brown, V. J. Catalano, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6900.
- [107] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [108] a.) H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259; b.) A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854; c.) E.-I. Negishi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870.
- [109] a.) C. Kleeberg, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19060; b.) J. Plotzitzka, C. Kleeberg, *Organometallics* **2014**, *33*, 6915; c.) S. Diez-Gonzalez, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7558; d.) R. Corberan, N. W. Mszar, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7079; e.) H. Jang, A. R. Zhugralin, Y. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7859; f.) N. Marion, *RSC Catal. Ser.* **2011**, *6*, 317; g.) T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8114; h.) M. Yoshida, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11896; i.) L. Zhang, Z. M. Hou, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 1705; j.) J. M. Collinson, J. D. Wilton-Ely, S. Diez-Gonzalez, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11358; k.) L. Zhang, Z. M. Hou, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3395; l.) F. Gao, J. L. Carr, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2149; m.) A. Hensel, K. Nagura, L. B. Delvos, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4964; n.) W. J. Yoo, T. V. Nguyen, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10213; o.) F. Lazreg, F. Nagra, C. S. J. Cazin, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293*, 48; p.) I. Braun, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1902; q.) A. S. K. Hashmi, *Top. Organomet. Chem.* **2012**, *44*, 143; r.) A. S. K. Hashmi, *Intermediates and elementary reactions in gold catalysis*, 1. Ed., Wiley-VCH Weinheim, **2014**; s.) A. S. Hashmi, *Accounts Chem. Res.* **2014**, *47*, 864; t.) T. Lauterbach, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *Adv. Organomet. Chem.* **2014**, *62*, 261; u.) M. Q. Jia, M. Bandini, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1638; v.) T. u. Perutz; w.) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119; x.) A. D. Sun, J. A. Love, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10362; y.) E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Accounts Chem. Res.* **2011**, *44*, 333; z.) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024; aa.) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304; ab.) J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, **2010**; ac.) P. W. van Leeuwen, P. C. Kamer, J. N. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741; ad.) M. N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099; ae.) E. I. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738; af.) A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722; ag.) L. P. Wolters, W. J. van Zeist, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11370; ah.) R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 319; ai.) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175; aj.) A. C. Frisch, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 674; ak.) J. P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651; al.) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578; am.) N. Marion, S. P. Nolan, *Accounts Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440; an.) G. A. Molander, B. Canturk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9240; ao.) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863.
- [110] a.) S. K. Bose, T. B. Marder, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4562; b.) S. K. Bose, K. Fucke, L. Liu, P. G. Steel, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1799.

- [111] a.) F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, *21*, 1; b.) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642; c.) H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032; d.) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755; e.) L. A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 270; f.) J. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1723; g.) K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Hogerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215.
- [112] a.) F. Dumur, *Org. Electron.* **2015**, *21*, 27; b.) Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3181; c.) M. J. Leitzl, F. R. Kuchle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11823; d.) R. Czerwieniec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4322; e.) Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931.
- [113] a.) M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465; b.) M. S. Ahlquist, P. O. Norrby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11794.
- [114] B. E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, 1673.
- [115] a.) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247; b.) Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857; c.) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678; d.) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [116] a.) D. Y. Lee, H. Y. Sun, J. W. Park, S. U. Son (Samsung Electronics), CN102142571A, **2011**; b.) M.-J. Lee, D.-J. Oh, S.-S. Hwang (Samsung Electronics Co., Ltd., S. Korea.), US20120171530A1, **2012**; c.) J.-Y. Mun, S.-S. Hwang, D.-Y. Lee, H.-T. Kim, Y.-G. Kim, O.-M. Kwon, T.-E. Yim (Seoul National University R&DB Foundation, S. Korea; Samsung Electronics Co., Ltd.), US20130004819A1, **2013**; d.) J.-W. Park, M.-J. Lee, S.-S. Hwang, D.-Y. Lee, D.-J. Oh (Samsung Electronics Co., Ltd., S. Korea.), US20120171541A1, **2012**; e.) J.-W. Park, M.-J. Lee, B. Roy, D.-J. Oh, D.-Y. Lee (Samsung Electronics Co., Ltd., S. Korea.), US20140170460A1, **2014**; f.) H.-Y. Sun, J.-W. Park, S.-S. Hwang, D.-Y. Lee, M.-J. Lee (Samsung Electronics Co., Ltd., S. Korea.), US20110189549A1, **2011**; g.) H.-Y. Sun, J.-W. Park, D.-Y. Lee, S.-U. Son (Samsung Electronics Co., Ltd., S. Korea.), US20110195283A1, **2011**; h.) J.-W. Park, D.-J. Oh, D.-Y. Lee, M.-J. Lee (Samsung Electronics Co., Ltd., S. Korea.), US20130196206A1, **2013**.
- [117] a.) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186; b.) C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363.
- [118] a.) D. Schmidt, T. Zell, T. Schaub, U. Radius, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10816; b.) F. Hering, J. Nitsch, U. Paul, A. Steffen, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1426; c.) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410.
- [119] a.) S. Fantasia, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6987; b.) G. C. Fortman, N. M. Scott, A. Linden, E. D. Stevens, R. Dorta, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1050.
- [120] a.) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690; b.) S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 635; c.) L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Commun.* **2001**, 1388; d.) K. Arentsen, S. Caddick, F. Geoffrey, N. Cloke, A. P. Herring, P. B. Hitchcock, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3511; e.) M. M. Konnick, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10212; f.) M. Yamashita, K. Goto, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7294; g.) E. Lee, D. V. Yandulov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4095.
- [121] a.) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2004**, 2164; b.) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196.

- [122] a.) S. N. Sluijter, S. Warsink, M. Lutz, C. J. Elsevier, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7365; b.) M. Brendel, C. Braun, F. Rominger, P. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8741.
- [123] W. J. Humenny, S. Mitzinger, C. B. Khadka, B. K. Najafabadi, I. Vieira, J. F. Corrigan, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4413.
- [124] a.) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12237; b.) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, 23, 755.
- [125] R. Y. Tan, F. S. N. Chiu, A. Hadzovic, D. T. Song, *Organometallics* **2012**, 31, 2184.
- [126] G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2003**, 956.
- [127] R. Batcup, F. S. Chiu, V. T. Annibale, J. E. Huh, R. Tan, D. Song, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16343.
- [128] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, W. J. Marshall, T. K. Prakash, *Heteroat. Chem.* **1996**, 7, 421.
- [129] M. V. Baker, D. H. Brown, R. A. Haque, P. V. Simpson, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *Organometallics* **2009**, 28, 3793.
- [130] a.) P. L. Arnold, I. J. Casely, Z. R. Turner, R. Bellabarba, R. B. Tooze, *Dalton Trans.* **2009**, 7236; b.) T. R. Jensen, C. P. Schaller, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5881; c.) M. C. Law, K. Y. Wong, T. H. Chan, *Green Chem.* **2004**, 6, 241; d.) D. Zhu, P. H. A. Budzelaar, *Organometallics* **2008**, 27, 2699.
- [131] a.) R. Mynott, A. Mollbach, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 107; b.) T. Allman, R. G. Goel, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 621; c.) P. A. W. Dean, N. C. Payne, J. J. Vittal, Y. Yu, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4632; d.) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4992; e.) P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton* **1986**, 1965; f.) G. A. Bowmaker, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, J. D. Kildea, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1697; g.) L. Malatesta, R. Ugo, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2080; h.) R. Usón, A. Laguna, A. Navarro, R. V. Parish, L. S. Moore, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 112, 205.
- [132] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2485.
- [133] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 6458.
- [134] a.) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939; b.) J. S. Dewar, *B. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C71.
- [135] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [136] E. A. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768.
- [137] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1755.
- [138] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, 23, 3640.
- [139] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [140] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and bonding a natural bond orbital donor-acceptor perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, UK [u.a.], **2005**.
- [141] L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *ChemistryOpen* **2013**, 2, 106.
- [142] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, 15, 2923.
- [143] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5291.
- [144] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [145] L. Porres, A. Holland, L. O. Palsson, A. P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, *J. Fluoresc.* **2006**, 16, 267.
- [146] M. J. T. Frisch, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda,

- Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J, Gaussian, Inc. , Wallingford CT, **2009**.
- [147] a.) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; b.) J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1996**, *54*, 16533; c.) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- [148] R. K. Dennington, T.; Millam, J., 5.0 Ed., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, **2009**.
- [149] S. I. Gorelsky, Revision 6.82 Ed., Ottawa, ON, **2013**.
- [150] J. D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [151] a.) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193; b.) G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081.
- [152] a.) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931; b.) T. Z. E. J. Baerends, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev, SCM; Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit; Amsterdam, The Netherlands, **2010**; c.) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [153] a.) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87; b.) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [154] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142.
- [155] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4*, McGraw-Hill, New York, **1974**.
- [156] a.) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524; b.) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [157] a.) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b.) B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5612; c.) T. V. Russo, R. L. Martin, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7729.
- [158] a.) E. van Lenthe, A. Ehlers, E.-J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943; b.) E. v. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597; c.) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783; d.) E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
- [159] a.) G. T. de Jong, F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 322; b.) G. T. de Jong, F. M. Bickelhaupt, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9685; c.) G. T. de Jong, D. P. Geerke, A. Diefenbach, F. Matthias Bickelhaupt, *Chem. Phys.* **2005**, *313*, 261; d.) G. T.

- De Jong, D. P. Geerke, A. Diefenbach, M. Sola, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1006; e.) G. T. de Jong, M. Sola, L. Visscher, F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9982.
- [160] a.) A. Berces, R. M. Dickson, L. Y. Fan, H. Jacobsen, D. Swerhone, T. Ziegler, *Comput. Phys. Commun.* **1997**, *100*, 247; b.) H. Jacobsen, A. Berces, D. P. Swerhone, T. Ziegler, *Comput. Phys. Commun.* **1997**, *100*, 263; c.) S. K. Wolff, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *104*, 645.
- [161] a.) M. Swart, E. Rösler, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1486; b.) M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 281.
- [162] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2. ed. Ed., Wiley, Chichester [u.a.], **2007**.
- [163] a.) C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396; b.) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1993**, 799; c.) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224; d.) A. Klamt, V. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
- [164] N. L. Allinger, X. F. Zhou, J. Bergsma, *J. Mol. Struc.-THEOCHEM* **1994**, *118*, 69.
- [165] M. Ahlquist, P. Fristrup, D. Tanner, P. O. Norrby, *Organometallics* **2006**, *25*, 2066.

12. Anhang

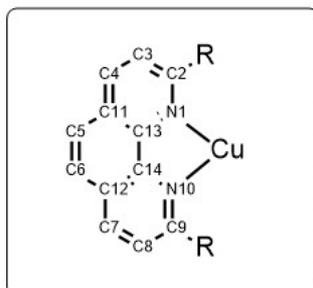


Abbildung A.1: Atomnummerierung in 1,10-Phenanthrolinen.

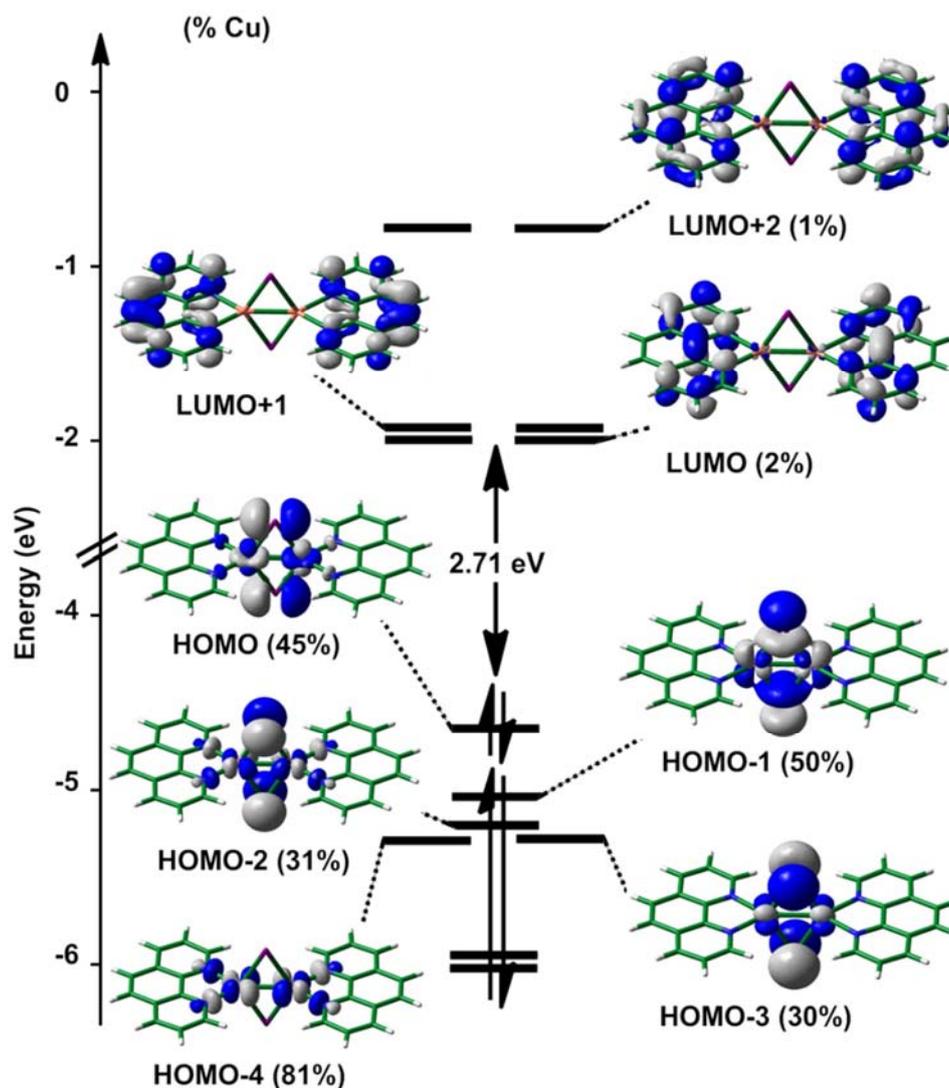


Abbildung A.2: Ausgewählte Grenzmolekülorbitale von $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{phen})_2]$ (20) (Isokonturwert: 0.02 e/bohr^3).

Tabelle A.1: Berechnete vertikale elektronische Übergänge mit zugehörigen Energien von **20**.

Zustand	Energie		Oszillator Stärke f	Übergang (%) ^{a)}	Zuordnung ^{b)}
	[eV]	[nm]			
S ₁	2.67	465	0.0000	H→L+1 (91)	¹ XMLCT
S ₂	2.69	461	0.0057	H→L (91)	¹ XMLCT
S ₃	2.79	444	0.0000	H-4→L+1 (49), H-2→L (37)	¹ XMLCT
S ₇	3.09	401	0.1695	H-1→L (88)	¹ XMLCT
S ₁₁	3.32	374	0.0191	H-1→L+2 (89)	¹ XMLCT
S ₁₅	3.68	337	0.0192	H-3→L+3 (92)	¹ MLCT (30%) ¹ XLCT (70%)
S ₂₅	4.16	298	0.0357	H-5→L+1 (67)	¹ MLCT (40%) ¹ XLCT (50%)
T ₁	2.55	485	-	H-12→L+3 (27), H-13→L+2 (24)	³ XMLCT
T ₂	2.60	476	-	H→L+1 (86)	³ XMLCT
T ₃	2.82	440	-	H-1→L+1 (72)	³ MLCT (51%) ³ XLCT (32%)

^{a)}Angabe von Anteilen >5%; H = HOMO, L = LUMO. ^{b)} Keine Prozentangabe = Beteiligung von Metall und Halogen 50/50.

Tabelle A.2: Berechnete vertikale elektronische Übergänge mit zugehörigen Energien von **16**.

Zustand	Energie		Oszillator Stärke f	Übergang (%) ^{a)}	Zuordnung
	[eV]	[nm]			
S ₁	2.83	438	0.0003	H→L (77), H-3→L (18)	¹ XMLCT
S ₂	3.32	374	0.0020	H→L+1 (83)	¹ XMLCT
S ₃	3.48	356	0.0087	H-1→L (87)	¹ XMLCT
S ₄	3.56	348	0.0416	H-2→L (85)	¹ XMLCT
S ₆	3.99	311	0.0266	H-2→L+1 (88)	¹ XMLCT
S ₁₃	4.56	272	0.0178	H-4→L+1 (58), H-7→L (27), H-6→L+1 (7)	¹ MLCT
S ₁₄	4.70	264	0.0433	H-6→L+1 (42), H-4→L+1 (30), H-7→L (19)	¹ XMLCT
S ₁₉	4.94	251	0.5469	H-7→L (32), H-6→L+1 (23)	¹ XMLCT
T ₁	2.00	620	-	H-4→L+1 (25), H-6→L+1 (17), H→L (11), H-7→L (11), H-3→L (7), H-2→L+1 (6)	³ XMLCT
T ₂	2.36	525	-	H→L (59), H-3→L (16)	³ XMLCT

^{a)}Angabe von Anteilen >5%; H = HOMO, L = LUMO.

Tabelle A.3: Berechnete vertikale elektronische Übergänge mit zugehörigen Energien von **18**.

Zustand	Energie		Oszillator Stärke f	Übergang(%) ^{a)}	Zuordnung
	[eV]	[nm]			
S ₁	2.60	477	0.0000	H→L (89)	¹ XMLCT
S ₂	3.21	386	0.0002	H→L+1 (92)	¹ XMLCT
S ₃	3.25	382	0.0009	H-1→L (82), H-2→L (10)	¹ XMLCT
S ₄	3.60	345	0.0294	H-2→L (74), H-1→L (9), H-8→L (7)	¹ XMLCT
S ₈	4.09	303	0.0215	H-2→L+1 (80), H-1→L+1 (6), H-8→L+1 (5)	¹ XMLCT
S ₁₅	4.77	260	0.3453	H-7→L(27), H-6→L+1 (19), H→L+9 (9), H→L+5 (7)	¹ XMLCT
T ₁	2.45	505	-	H→L (86)	³ XMLCT
T ₂	2.57	482	-	H-6→L+1 (52), H-7→L (14), H-10→L (5)	³ XMLCT

^{a)}Angabe von Anteilen >5%; H = HOMO, L = LUMO.

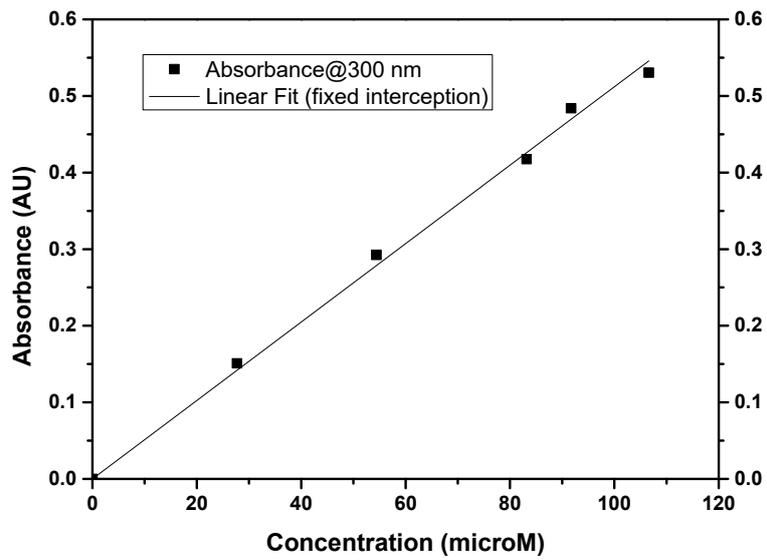


Abbildung A.3: Lineare Regression zur Berechnung des Extinktion Koeffizienten für **50**.

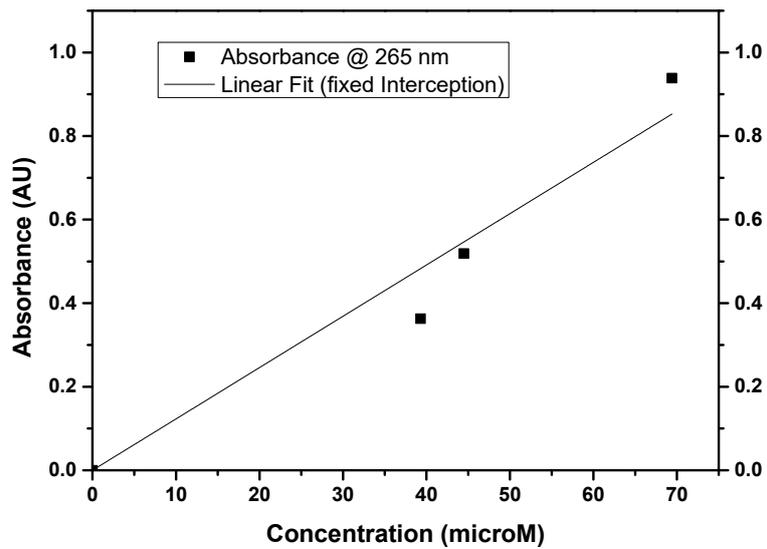


Abbildung A.4: Lineare Regression zur Berechnung des Extinktion Koeffizienten für **51**.

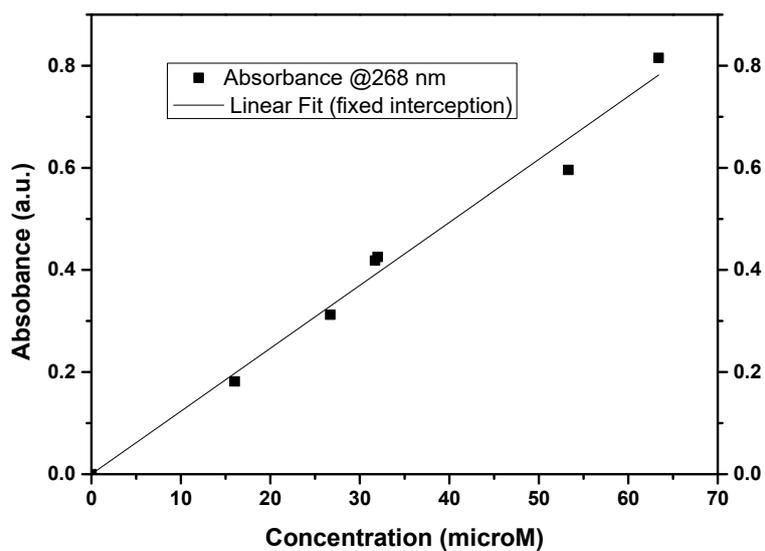


Abbildung A.5: Lineare Regression zur Berechnung des Extinktion Koeffizienten für **52**.

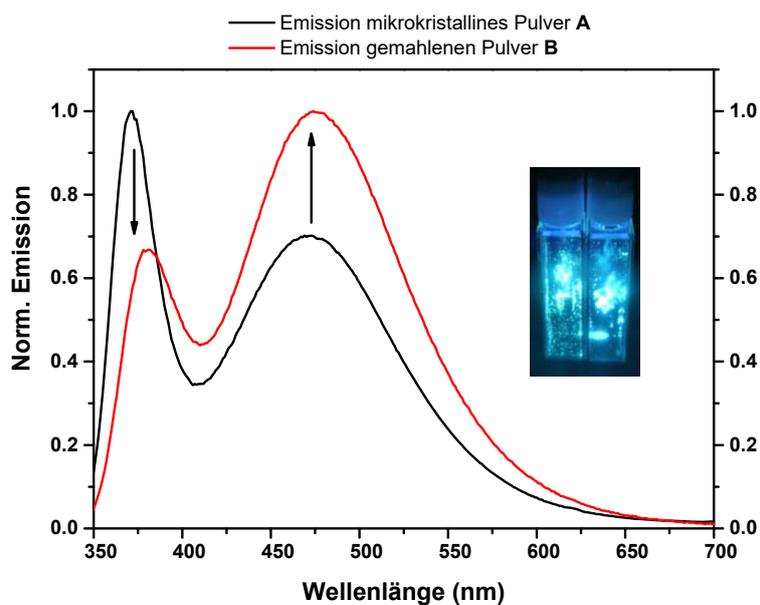


Abbildung A.6: Emissionsspektren der Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{'BuIm}_2(\text{CH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ (**50**) im Feststoff (mikrokristallines Pulver **A** und gemahlene Pulver **B**) bei Raumtemperatur. Foto: Probe unter UV Licht mikrokristallines Pulver **A** (links) gemahlene Pulver **B** (rechts).

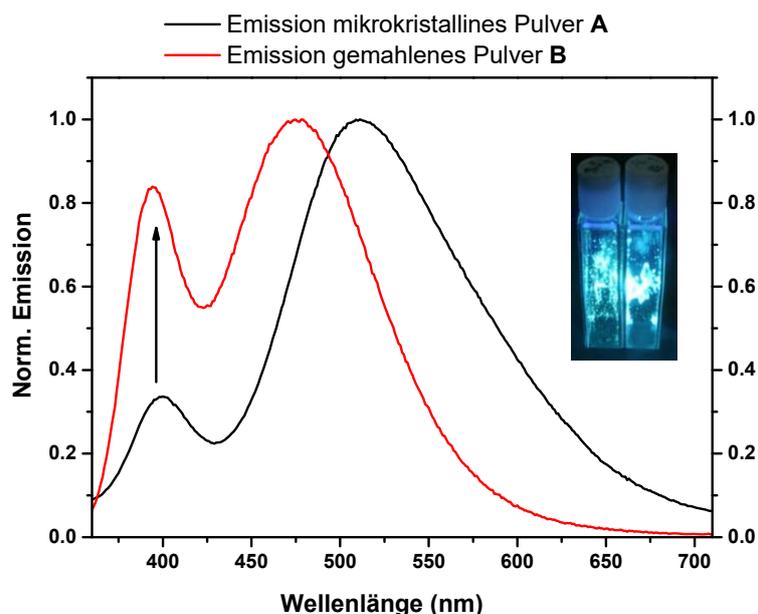


Abbildung A.7: Emissionsspektren der Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) im Feststoff (mikrokristallines Pulver **A** und gemahlenes Pulver **B**) bei Raumtemperatur. Foto: Probe unter UV Licht mikrokristallines Pulver **A** (links) gemahlenes Pulver **B** (rechts).

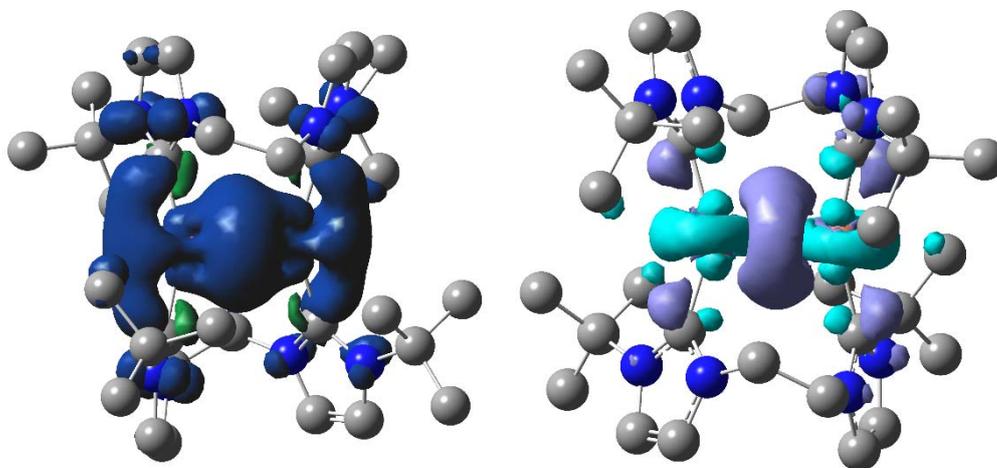


Abbildung A.8: Spindichte des T_1 Zustandes (links) und Differenzelektronendichte Darstellungen (rechts) von $[\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuIm}_2(\text{C}_2\text{H}_4))_2](\text{PF}_6)_2$ (**51**) als Differenz der Gesamtelektronendichte der relaxierten Triplett- und Singulett-Grundzustände bei gleicher Geometrie ($|T_1\rangle - |S_0^{FC}\rangle$): 2.75 eV, 451 nm; Isokonturwert: 0.002 e/bohr³). H-Atome der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet.

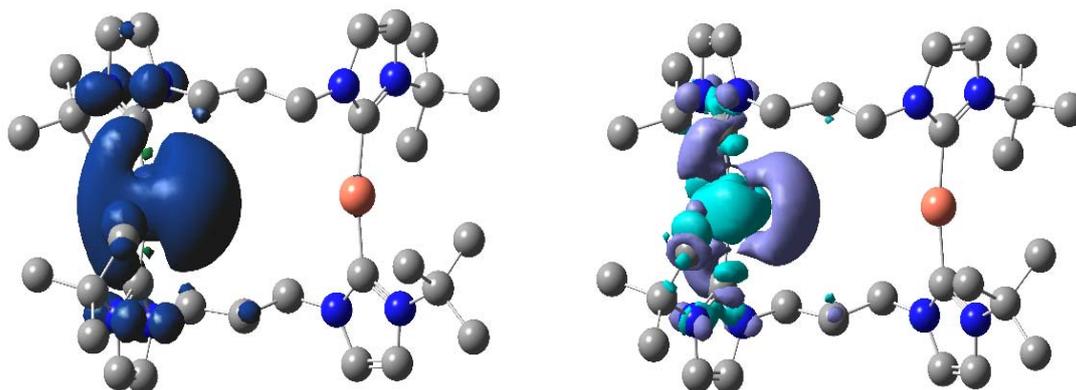


Abbildung A.9: Spindichte des T₁ Zustandes (links) und Differenzelektronendichte Darstellungen (rechts) von [Cu₂(tBuIm₂(C₃H₆))₂](PF₆)₂ (**52**) als Differenz der Gesamtelektronendichte der relaxierten Triplett- und Singulett-Grundzustände bei gleicher Geometrie ($|T_1\rangle - |S_0^{FC}\rangle$): 3.57 eV, 347 nm; Isokonturwert: 0.002 e/bohr³). H-Atome der Übersichtlichkeit wegen ausgeblendet.

Tabelle A.4: Ausgewählte Parameter der optimierten [M(^{Me}NHC)₂]-Komplexe.

		d(M-C) [Å]	α(C-M-C) [°]	δ(L-M-L) [°]
Gr. 9	[Co(^{Me} NHC) ₂] ⁻	1.805	131.3	14.1
	[Rh(^{Me} NHC) ₂] ⁻	1.966	139.4	0.0
	[Ir(^{Me} NHC) ₂] ⁻	1.949	140.7	0.0
Gr.10	[Ni(^{Me} NHC) ₂]	1.847	180.0	73.0
	[Pd(^{Me} NHC) ₂]	2.032	180.0	89.4
	[Pt(^{Me} NHC) ₂]	2.003	180.0	55.5
Gr. 11	[Cu(^{Me} NHC) ₂] ⁺	1.898	180.0	89.9
	[Ag(^{Me} NHC) ₂] ⁺	2.101	180.0	89.8
	[Au(^{Me} NHC) ₂] ⁺	2.053	180.0	89.7
Gr. 12	[Zn(^{Me} NHC) ₂] ²⁺	1.926	179.9	77.3
	[Cd(^{Me} NHC) ₂] ²⁺	2.125	179.9	77.6
	[Hg(^{Me} NHC) ₂] ²⁺	2.097	180.0	78.3

Tabelle A.5: Ausgewählte Strukturparameter der [Cu(^HNHC)_n]-Komplexe.

Komplex	d(M-C) [Å]	α(L-M-L) [°]
[Cu(^H NHC)] ⁺	1.856	-
[Cu(^H NHC) ₂] ⁺	1.896	180.0
[Cu(^H NHC) ₃] ⁺	1.958	119.9-120.1
[Cu(^H NHC) ₄] ⁺	1.994	105.5-111.6

Tabelle A.6: Berechnete thermodynamische Daten für die stufenweise Komplexierung in der Gasphase.

$[M(\text{NHC})_n]$	$\Delta H_g(1)^\circ$	$T\Delta S_g(1)^\circ$	$\Delta G_g(1)^\circ$	$\Delta H_g(2)^\circ$	$T\Delta S_g(2)^\circ$	$\Delta G_g(2)^\circ$	$\Delta H_g(3)^\circ$	$T\Delta S_g(3)^\circ$	$\Delta G_g(3)^\circ$	$\Delta G_g(4)$
K	-24.2	-9.3	-14.9	-18.4	-6.6	-11.8	-22.3	-18.9	-3.4	-15.1
Co	<i>n/a^{a)}</i>	<i>n/a^{a)}</i>	<i>n/a^{a)}</i>	-35.1	-11.5	-23.6	-26.2	-12.3	-13.9	-37.4
Rh	-40.1	-10.2	-30.1	-19.1	-11.5	-7.6	-12.1	-14.4	+2.3	-5.2
Ir	-50.2	-11.1	-40.1	-24.3	-8.4	-15.9	-31.0	-16.2	-14.8	-30.7
Ni	-54.6	-13.0	-41.6	-24.8	-8.9	-15.9	-18.3	-9.5	-8.8	-24.7
Pd	-46.4	-11.5	-34.9	-7.2	-12.8	+5.6	-3.0	-6.8	+3.8	+9.4
Pt	-57.3	-11.4	-45.9	-7.3	-9.6	+2.3	-9.1	-13.5	+4.4	+6.7
Cu	-81.3	-11.8	-69.5	-27.0	-8.1	-18.9	-22.8	-10.2	-12.6	-31.6
Ag	-68.0	-11.7	-56.3	-18.8	-10.3	-8.5	-16.6	-15.1	-1.5	-9.9
Au	-86.5	-12.5	-74.0	-8.8	-11.6	+2.8^{b)}	-11.0	-13.8	+2.8	+5.6
Zn	-142.4	-12.6	-129.8	-68.1	-8.9	-59.2	-49.1	-11.6	-37.5	-96.7
Cd	-124.5	-11.3	-113.2	-59.6	-12.2	-47.4	-44.1	-10.0	-34.1	-81.4
Hg	-137.9	-11.7	-126.2	-44.9	-10.1	-34.8	-39.3	-17.3	-22.0	-56.8

in [kcal/mol]; ^{a)} Für das Fragment $[\text{Co}(\text{H}^{\text{NHC}})]^-$ konvergiert die SCF Gleichung der Frequenzberechnung nicht. ^{b)} Das Fragment $[\text{Au}(\text{H}^{\text{NHC}})_3]^+$ ist instabil bzgl. Ligandendissoziation. Eine erzwungene trigonale-planare ($\alpha = 120^\circ$) Geometrie ist um 11.5 kcal/mol instabiler als eine erzwungene T-förmige Komplexgeometrie ($\alpha' = 180^\circ$; $\alpha' = 90^\circ$), im dem ein Ligand einen langen Kohlenstoff-Metall Abstand von 3.073 Å aufweist. Aus Vergleichbarkeitsgründen wurde der trigonal-planare Komplex für die thermodynamischen Berechnungen gewählt.

Thermodynamisch stabilsten KZs

-I	0	+I	+II
4 Co	4 Ni	4 Cu	4 Zn
3 Rh	2 Pd	4 Ag	4 Cd
4 Ir	2 Pt	2 Au	4 Hg

Abbildung A.10: Koordinationszahlen (rot) der thermodynamisch stabilsten homoleptischen Komplexe der allgemeinen Summenformel $M(NHC)_n$ ($n = 1-4$) in der Gasphase bei 296.15 K und 1 atm.

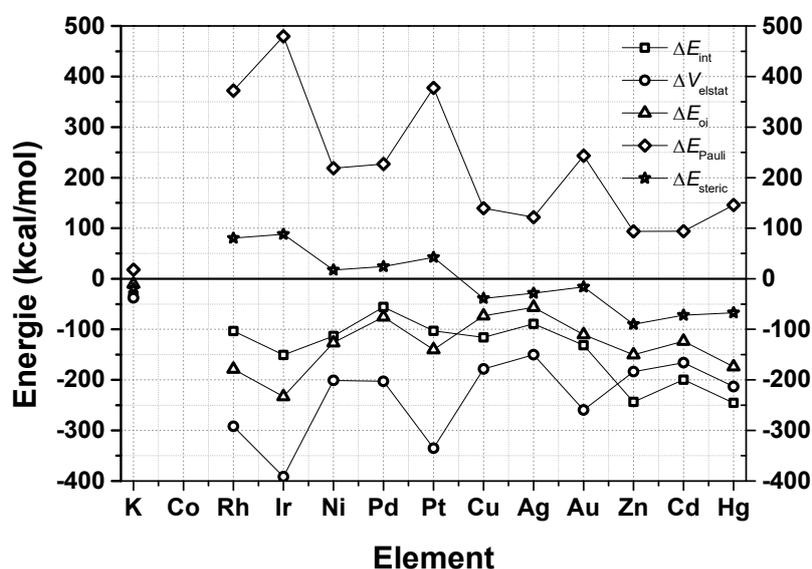


Abbildung A.11: Graphische Darstellung wichtiger Wechselwirkungen aus *Energie-Decomposition-Analyse* (EDA) der Kohlenstoff-Metall Bindung in $[M(NHC)]$ Komplexen.

Tabelle A.7: Energy-Decomposition-Analyse (EDA) der Kohlenstoff-Metall Bindung in $[L_2M(^H\text{NHC})]$ Komplexen (M = Ni, Pd und Pt).

	$[L_2\text{Ni}(^H\text{NHC})]$	$[L_2\text{Pd}(^H\text{NHC})]$	$[L_2\text{Pt}(^H\text{NHC})]$
ΔV_{elstat}	-151.4	-142.5	-209.6
ΔE_{pauli}	+180.9	+174.1	+263.5
ΔE_{steric}	+29.5	+31.6	+53.9
ΔE_{oi}	-66.5	-53.7	-85.3
ΔE_{disp}	-6.3	-5.9	-6.5
ΔE_{int}	-43.3	-28.0	-37.9
ΔE_{strain}	+17.5	+21.9	+31.6
ΔE	-25.8	-6.1	-6.3

in kcal/mol; $^H\text{NHC} = 2,3\text{-Dihydro-}1H\text{-Imidazol-}2\text{-yliden} = \text{L}$; $\Delta E_{\text{strain}} = E[\text{ML}_2]^* - E[\text{ML}_2] + E[\text{L}]^* - E[\text{L}]$;
 $\Delta E_{\text{steric}} = \Delta V_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{pauli}}$; $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{steric}} + \Delta E_{\text{oi}} + \Delta E_{\text{disp}}$ und $\Delta E = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{strain}}$

Tabelle A.8: Deformationsenergie $\Delta E_{\text{def,n}}$ der dikoordinierten Komplexe $[M(^H\text{NHC})_2]$ vom horizontalen D_{2h} Scan.

		horizontaler-D_{2h} –Scan	
		$\Delta E_{\text{def, 120.0}}$	$\Delta E_{\text{def, 109.5}}$
Gr. 1	$[\text{K}(\text{NHC})_2]^+$	+0.4	+0.9
Gr. 9	$[\text{Co}(\text{NHC})_2]^-$	+14.6	n/a
	$[\text{Rh}(\text{NHC})_2]^-$	+21.6	+54.5
	$[\text{Ir}(\text{NHC})_2]^-$	+22.2	n/a
Gr. 10	$[\text{Ni}(\text{NHC})_2]$	+22.2	+32.2
	$[\text{Pd}(\text{NHC})_2]$	+26.1	+34.4
	$[\text{Pt}(\text{NHC})_2]$	+37.2	+49.5
Gr. 11	$[\text{Cu}(\text{NHC})_2]^+$	+24.2	+33.4
	$[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$	+21.3	+27.8
	$[\text{Au}(\text{NHC})_2]^+$	+37.9	+49.0
Gr. 12	$[\text{Zn}(\text{NHC})_2]^{2+}$	+23.0	+32.6
	$[\text{Cd}(\text{NHC})_2]^{2+}$	+20.6	+28.0
	$[\text{Hg}(\text{NHC})_2]^{2+}$	+34.0	+44.1

in kcal/mol

Tabelle A.9: Absolute (TBE) und relative Stabilität von $[M(\text{MeNHC})_2]$ Komplexe in D_{2h} bzw. D_{2d} Symmetrie.

		$E(D_{2h})$	$E(D_{2d})$	$\Delta E(D_{2h}-D_{2d})$
Gr. 1	$[K(\text{MeNHC})_2]^+$	-3908.5	-3908.7	+0.2
Gr. 9	$[Co(\text{MeNHC})_2]^-$	-4093.9	-4098.0	+4.1
	$[Rh(\text{MeNHC})_2]^-$	-4097.7	-4100.1	+2.4
	$[Ir(\text{MeNHC})_2]^-$	-4130.9	-4133.9	+3.0
Gr. 10	$[Ni(\text{MeNHC})_2]$	-4080.6	-4082.5	+1.9
	$[Pd(\text{MeNHC})_2]$	-4055.8	-4056.5	+0.7
	$[Pt(\text{MeNHC})_2]$	-4113.1	-4113.9	+0.8
Gr. 11	$[Cu(\text{MeNHC})_2]^+$	-3959.1	-3960.3	+1.2
	$[Ag(\text{MeNHC})_2]^+$	-3932.4	-3933.1	+0.7
	$[Au(\text{MeNHC})_2]^+$	-3956.6	-3957.4	+0.8
Gr. 12	$[Zn(\text{MeNHC})_2]^{2+}$	-3687.3	-3688.9	+1.6
	$[Cd(\text{MeNHC})_2]^{2+}$	-3676.2	-3677.2	+1.0
	$[Hg(\text{MeNHC})_2]^{2+}$	-3662.4	-3663.6	+1.2

in kcal/mol

Ladung des Metalls			
-I	0	+I	+II
-0.66 Co -0.70	-0.14 Ni -0.13	+0.40 Cu +0.42	+0.95 Zn +0.98
-0.73 Rh -0.80	-0.14 Pd -0.16	+0.43 Ag +0.45	+1.02 Cd +1.06
-0.78 Ir -0.83	-0.28 Pt -0.28	+0.31 Au +0.33	+0.88 Hg +0.92

VDD
M
HC

Abbildung A.12: Ladung des Metalls in $[M(\text{H}^{\text{NHC}})]$ Fragmenten, berechnet mit Hilfe der Voronoi Deformation Charge (VDC) und der Hirshfeld Charge (HC).

Tabelle A.10: Symmetrie der Orbitalwechselwirkungen der Ethen-Metall Bindung in
 $[\text{L}_2\text{M}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ Komplexen (M = Ni, Pd und Pt).

	$[\text{L}_2\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	$[\text{L}_2\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	$[\text{L}_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$
$\Delta E_{\text{oi}}^\sigma$	-23.6	-20.1	-36.3
ΔE_{oi}^π	-75.8	-59.6	-88.1
$\Delta E_{\text{oi}}^\delta$	-0.2	-0.2	-0.5
ΔE_{oi}	-99.6	-79.9	-125.0

in kcal/mol; $^{\text{H}}\text{NHC} = 2,3\text{-Dihydro-}1H\text{-Imidazol-}2\text{-yliden} = \text{L}$