

Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Kupfer(I)-basierter NIR-Emitter und MRP-Materialien

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

vorgelegt von

Benjamin Hupp

aus Erlangen

Würzburg 2019

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 21.05.2019

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Kolloquiums:

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze
3. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Fischer

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 14.08.2019

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meinen Eltern

Der Vorhang hebt sich

“The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not 'Eureka!' but 'That's funny...!'”

Isaac Asimov

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2015 bis Dezember 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Andreas Steffen durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	MLCT	Metall-zu-Ligand Ladungstransfer
Ac	vermiedene Kreuzung	MRP	mechanoresponsive Phosphoreszenz
Ar	Aryl	n.g.	nicht gemessen
bpy	Bipyridin	NIR	Nah-Infrarot
c	Kreuzung	OLED	organische lichtemittierende Diode
CC	clusterzentriert	OTf	Trifluormethylsulfonat
CV	Cyclovoltammetrie	P	Phosphoreszenz
D	Donor	PBI	Perylenbisimid
DCM	Dichlormethan	Ph	Phenyl
Dipp	Di- <i>iso</i> -propylphenyl	phen	Phenanthrolin
DMSO	Dimethylsulfoxid	S _n	Singulett-Zustand n
DOS	Zustandsdichte	SVC	spinvibronische Kopplung
DPEPhos	Bis(diphenylphosphino)-phenylether	SOC	Spin-Bahn-Kopplung
dppb	Bis-(diphenylphosphino)-butan	TADF	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz
dppe	Bis-(diphenylphosphino)-ethan	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
dppp	Bis-(diphenylphosphino)-propan	THF	Tetrahydrofuran
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie	T _m	Triplet-Zustand m
DSSC	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle	TMSA	Trimethylsilylacetylen
eil	Eilatin	Tol	Tolyl
EQE	externe Quanteneffizienz	VR	vibronische Relaxation
F	Fluoreszenz	WCA	schwach koordinierendes Anion
FC	Franck-Condon	XLCT	Halogenid-zu-Ligand Ladungstransfer
FCWD	Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte	(X+M)LCT	Halogenid+Metall-zu-Ligand Ladungstransfer
\hat{H}	Hamilton-Operator		
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital		
IC	interne Konversion		
IL	Intraligand		
ILCT	Intraligand Ladungstransfer		
ISC	Interkombination		
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl		
IDipp	1,3-Bis-(di- <i>iso</i> -propylphenyl)- imidazolylden		
k_{nr}	strahlungslose Ratenkonstante		
k_r	strahlende Ratenkonstante		
LLCT	Ligand-zu-Ligand Ladungstransfer		
LMCT	Ligand-zu-Metall Ladungstransfer		
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital		
\hat{M}	Übergangsdipolmomentoperator		
MC	metallzentriert		
Me	Methyl		
MeCN	Acetonitril		

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	2
1.1	Allgemeine Photophysik von Übergangsmetallkomplexen.....	2
1.2	Aktuelle Trends bei photoaktiven Übergangsmetallkomplexen.....	18
1.3	Zielsetzung der Promotion	38
2.	Ergebnisse und Diskussion	41
2.1	NIR-Emitter auf Basis von trigonalen und tetraedrischen Kupfer(I)-komplexen	41
2.1.1	Von klassischen π -Chromophoren zu NIR-Emittern.....	41
2.1.2	Synthese und Charakterisierung der trigonalen und tetraedrischen Komplexe.....	44
2.1.3	Spektroskopische Untersuchung der Komplexe in Lösung, Film und Festkörper	50
2.1.4	Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens und Stabilitätstests in Festkörper und Lösung.....	61
2.2	Spektroskopische Studien an Kupfer(I)-diborinkomplexen.....	68
2.2.1	Von Alken- und Alkinkomplexen zu analogen Borsystemen.....	68
2.2.2	Photophysikalische Studien di- und trinuklearer Kupfer(I)-diborinkomplexe	71
2.3	Untersuchung mono- und dinuklearer Kupfer(I)-komplexe mit verbrückenden Stickstoffliganden	77
2.3.1	Kooperative Effekte in dinuklearen Kupfer(I)-komplexen.....	77
2.3.2	Darstellung und Charakterisierung tetraedrischer und trigonaler Kupfer(I)-komplexe mit stickstoffreichen Chromophorliganden.....	79
2.4	Untersuchung der mechanochromen Lumineszenz dinuklearer Kupfer(I)-komplexe.....	96
2.4.1	Mechanochromie und cuprophile Wechselwirkungen in Clustern und molekularen Systemen	96
2.4.2	Synthese und Charakterisierung	100
2.4.3	Photophysikalische Studien und Untersuchung weiterer Responsivitäten	111
2.4.4	Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung	119
3.	Zusammenfassung.....	127
4.	Summary.....	131
5.	Experimentalteil	135
5.1	Allgemeine Ausführungen	135
5.2	Synthese und Charakterisierung	139
6.	Literaturverzeichnis.....	151
7.	Anhang.....	161

1. Einleitung

Lumineszente Materialien sind von großem Interesse für zahlreiche moderne Anwendungen. Im Bereich von Leuchtmitteln stellen organische lichtemittierende Dioden (OLEDs) den aktuellen Stand der Technik dar,^[1] während mit Blick auf medizinische Diagnostik selektiv an bestimmte Gewebebestandteile bindende Marker eingesetzt werden und dadurch optische Untersuchungen erleichtern.^[2] Insbesondere Emittier im nahen Infrarot-Bereich (NIR) sind zur Bildgebung im optischen Fenster biologischen Gewebes höchst relevant. Des Weiteren finden lumineszente Funktionsmaterialien Anwendung im Bereich der Sensorik, sofern sich ihr Emissionsverhalten durch äußere Einflüsse wie Druck oder Temperatur manipulieren lässt.^[3]

1.1 Allgemeine Photophysik von Übergangsmetallkomplexen

In den vergangenen Jahrzehnten haben Übergangsmetallkomplexe in diesem Feld an Bedeutung gewonnen, was auf ihre von rein organischen Verbindungen verschiedenen Eigenschaften zurückzuführen ist. Aufgrund der Schwermetallbeteiligung können sie ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung aufweisen, die ihnen eine Interkombination (engl. Intersystem Crossing, ISC) aus angeregten Singulett- in Triplett-Zustände ermöglicht.^[4] Betrachtet man Elektrolumineszenz, so wird deutlich, dass diese Eigenschaft zu äußerst effizienten Emittieren führen kann: Exzitonen werden durch die Rekombination von Elektronen und Löchern generiert, wobei sich eine statistische Verteilung der Spins entsprechend der Multiplizität des angeregten Zustands ergibt (siehe Abbildung 1.1). Folglich liegt ein Viertel der angeregten Moleküle in einem Singulett-Zustand und die verbliebenen drei Viertel in Triplett-Zuständen vor.^[5]

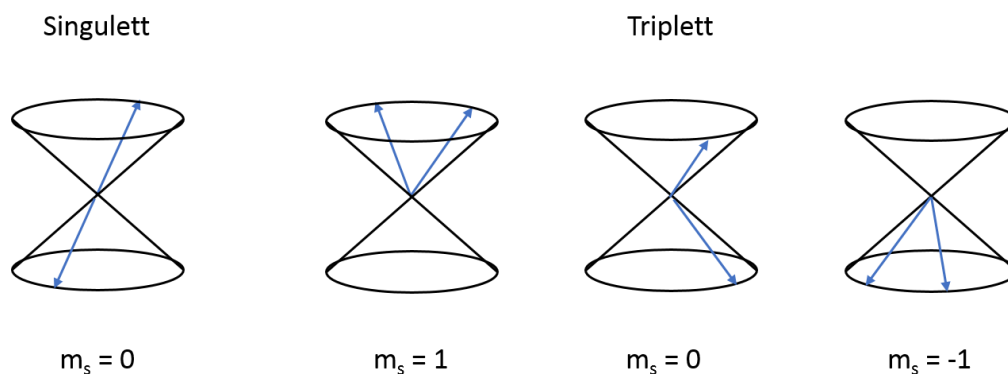


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung von Singulett- und Triplett-Zuständen. Die blauen Pfeile geben die räumliche Orientierung der Elektronenspins wieder, m_s steht für die magnetische Quantenzahl des Zustands. Erstellt in Anlehnung an Ref. [6].

In organischen Verbindungen sind Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen häufig ineffizient, weshalb die vorliegenden Triplett-Zustände in der Regel strahlungslos relaxieren und nur die Singulett-Zustände emittieren.^[1a] Auf Ausnahmen von diesem Verhalten und aktuelle Entwicklungen zur Umgehung dieses Problems wird im weiteren Verlauf des Kapitels eingegangen. Übergangsmetallkomplexe dagegen können auch aus Triplett-Zuständen strahlend relaxieren und damit alle gebildeten Exzitonen nutzen, was eine Effizienzsteigerung um 300 % bedeutet.^[7] Darüber hinaus bieten die Unterschiede von Triplett- gegenüber Singulett-Emittieren Vorteile für bestimmte Anwendungsgebiete, was zum Beispiel auf die vergleichsweise langen Lebenszeiten ihrer angeregten Zustände zurückzuführen ist. So kann in biologischen Bildgebungsverfahren durch simple zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen zwischen der in der Regel kurzlebigen Fluoreszenz der

biologischen Probe und der langlebigen Phosphoreszenz des eingebrachten Emitters unterschieden werden,^[2a,8] was für die Emission von Singulett-Emittern nicht möglich ist. Ferner eignen sich Phosphoreszenzemitter zur Detektion von Sauerstoff, da angeregte Zustände durch Sauerstoff effizient deaktiviert werden.^[9] In Lösung wird dieser Vorgang einerseits durch Diffusion und andererseits durch die Lebenszeit des angeregten Zustands bestimmt. Aufgrund der Langlebigkeit der angeregten Zustände von Triplett-Emittern sind sie wesentlich sensibler für diesen Desaktivierungsprozess als Singulett-Emitter.^[9]

Allgemein lassen sich photophysikalische Prozesse vereinfacht anhand eines Jablonski-Diagramms erläutern (siehe Abbildung 1.2).^[4b]

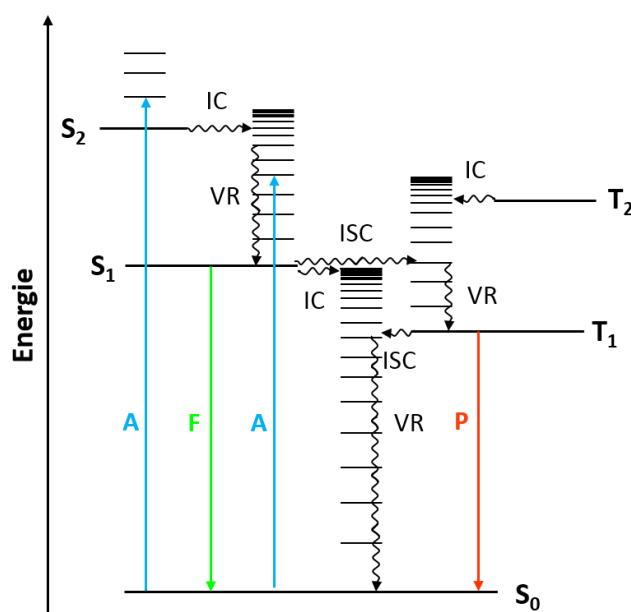


Abbildung 1.2: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Prozesse nach Absorption (A) eines Photons. Strahlende Prozesse (F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz) sind als durchgezogene Pfeile dargestellt, strahlungslose Prozesse (IC = internal conversion, ISC = intersystem crossing, VR = vibrational relaxation) als gewellte Pfeile. Erstellt in Anlehnung an Ref. [4b].

Diese schematische Darstellung behandelt den Spezialfall der Photolumineszenz, also die Anregung der Moleküle durch Absorption von Photonen und die anschließenden Desaktivierungsprozesse. Der Anregungspfad unterscheidet sich damit grundlegend vom bereits beschriebenen Vorgang der Elektrolumineszenz in technischen Anwendungen wie OLEDs, doch die Prinzipien der Relaxation haben allgemeine Gültigkeit.

Zunächst wird durch Absorption ein Photon aufgenommen, wobei das Molekül aus dem Singulett-Grundzustand S_0 in einen elektronisch angeregten Zustand S_n übergeht. In Abhängigkeit von der Energie des Photons können zusätzlich Molekülschwingungen als Subzustände des elektronisch angeregten Zustands angeregt werden. Für organische Emittter folgt in der Regel Schwingungsrelaxation (engl. vibrational relaxation, VR) in den Schwingungsgrundzustand von S_n und anschließend strahlungslose interne Konversion (engl. internal conversion, IC) in den darunterliegenden Singulett-Zustand. Diese Prozesse wiederholen sich, bis der niedrigste angeregte Singulett-Zustand S_1 erreicht wird. Ist die Energielücke zwischen S_1 und S_0 groß, nimmt die Ratenkonstante für IC ab, da nur hochangeregte Schwingungszustände von S_0 mit S_1 wechselwirken können und die Franck-Condon-Faktoren (FC) für diese Übergänge dementsprechend klein sind (*vide infra*). Fluoreszenz (F), die

normalerweise im Bereich von Nanosekunden abläuft, kann deshalb in Konkurrenz zu IC auftreten. Die Energie wird so durch Aussenden eines Photons freigesetzt.

Vor allem in Übergangsmetallkomplexen kann zusätzlich durch strahlungsloses ISC der Übergang aus einem angeregten Singulett-Zustand S_n in einen angeregten Triplett-Zustand T_m stattfinden. Aus diesem angeregten Triplett-Zustand folgt in Analogie zu den Singulett-Zuständen strahlungslose Relaxation in den niedrigsten angeregten Triplett-Zustand T_1 . Vom T_1 -Zustand kann entweder erneut ISC in einen schwingungsangeregten Zustand von S_0 und anschließend strahlungslose Relaxation oder Phosphoreszenz (P) stattfinden, die aufgrund der notwendigen Spin-Umkehr üblicherweise im Zeitraum von Mikrosekunden und damit deutlich langsamer als Fluoreszenz abläuft.

Der maßgebliche Unterschied zwischen Singulett- und Triplett-Emittern ist also, dass bei Letzteren mehrere Prozesse auftreten, die eine Änderung des Spins erfordern. Wird die Schrödingergleichung durch Störungstheorie nullter Ordnung betrachtet, sind derartige Prozesse streng spinverboten, doch in höheren Ordnungen finden sie Berücksichtigung in Form von Spin-Bahn-Kopplungstermen. Der Begriff Spin-Bahn-Kopplung (engl. spin-orbit coupling, SOC) beschreibt die Wechselwirkung von Spin und Bahndrehimpuls eines Elektrons – die beiden Drehimpulse werden also nicht mehr separat betrachtet, sondern als Komponenten des Gesamtdrehimpulses. Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung ist dementsprechend eine Änderung des Spins dann möglich, wenn sich gleichzeitig der Bahndrehimpuls ändert. Mathematisch lässt sich die Spin-Bahn-Kopplung durch den entsprechenden Hamilton-Operator beschreiben, wie in Gleichung 1.1 in der Ein-Kern-Näherung gezeigt:^[4b,10]

$$\hat{H}_{SO}^{eff} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_l \sum_i \frac{Z_l^{eff}}{r_{il}^3} \hat{l}_i \hat{s}_i \quad (\text{Gl. 1.1})$$

Dabei steht \hat{l} für den Bahndrehimpulsoperator, \hat{s} für den Spinoperator, Z^{eff} für die effektive Kernladung, die auf ein Elektron wirkt, und r für den Abstand zwischen Kern und Elektron. Die Konstanten lassen sich mit der effektiven Kernladung Z^{eff} zur Funktion $\xi(r)$ zusammenfassen. Ferner gilt für den radialen Mittelwert der Funktion $\xi(r)$ für den Zustand $|nlm_l\rangle$ gemäß Gleichung 1.2:^[11]

$$hc\zeta_{nl} = \langle nlm_l | \xi(r) | nlm_l \rangle \hbar^2 \quad (\text{Gl. 1.2})$$

Hier ist ζ_{nl} die Spin-Bahn-Kopplungskonstante in Wellenzahlen. Sie ist direkt proportional zur vierten Potenz der effektiven Kernladung.^[11] Bei leichten Kernen ist die SOC-Konstante folglich vernachlässigbar klein, was zu schwacher Spin-Bahn-Kopplung und niedrigen ISC-Raten bei vielen rein organischen Verbindungen mit Kohlenstoff und Stickstoff als schwersten Kernen führt. Bei schweren Kernen hingegen spielt Spin-Bahn-Kopplung eine bedeutende Rolle, wovon sich auch der stark vereinfachende und synonym verwendete Begriff „Schweratomeffekt“ ableitet.

Die Regel von El-Sayed und spinvibronische Kopplung

Entgegen dieser Beschreibung sind aber auch simple organische Moleküle wie Benzol zu ISC in der Lage. Es muss also Prozesse geben, die unabhängig von der effektiven Kernladung Spinänderungen ermöglichen, was im Fall von *N*-Heterozyklen durch El-Sayed beschrieben wurde.^[12] Der niedrigste angeregte Singulett-Zustand in Molekülen wie Pyridin ist ein $^1n\pi^*$ -Zustand, welcher strahlungslos in einen $^3\pi\pi^*$ -Zustand unter Änderung des Spins übergehen kann ($^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$). Die bereits diskutierte

Bedingung, dass sich sowohl Spin als auch Bahndrehimpuls ändern müssen, wird durch diesen Übergang, ebenso wie den umgekehrten Fall ($^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$), erfüllt. Selbst ohne Schweratom ist es Molekülen auf die Weise allgemein möglich, durch ISC Triplett-Zustände zu besetzen. El-Sayed formulierte diese Regel für organische Moleküle, doch sie lässt sich auch auf Übergangsmetallkomplexe übertragen.^[13] In lumineszenten Übergangsmetallkomplexen spielen häufig Metall-zu-Ligand-Ladungstransferübergänge (engl. metal-to-ligand charge transfer, MLCT) eine entscheidende Rolle für deren Emissionsverhalten. Diese lassen sich formell durch einen $^1d\pi^* \rightarrow ^3d\pi^*$ -Übergang charakterisieren, also den Transfer von Energie bzw. Ladungsdichte aus einem metallzentrierten d-Orbital in ein π^* -Orbital des Chromophorliganden. Die Änderung des Bahndrehimpulses wird durch eine Änderung des beteiligten d-Orbitals, z.B. $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$, gewährleistet. Neben der Erfüllung der El-Sayed-Regel wird deutlich, dass durch die Beteiligung des Übergangsmetalls die Spin-Bahn-Kopplung deutlich stärker ist als in organischen Molekülen und somit eine hohe Ratenkonstante für derartige Übergänge zu erwarten ist.

Die von El-Sayed aufgestellte Regel stößt jedoch schnell an die Grenzen ihrer Gültigkeit. Wie bereits erwähnt sind selbst in Benzol Triplett-Zustände zugänglich, obwohl der niedrigste angeregte Zustand ausschließlich π -Charakter hat und somit kein $^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ -Übergang möglich ist. Die eingeschränkte Anwendbarkeit von El-Sayeds Regel beruht darauf, dass Übergänge nur im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung berücksichtigt werden. Es handelt sich also um rein elektronische Übergänge unter Vernachlässigung der Kernbewegung. Doch bereits 1963, im selben Jahr wie El-Sayeds Veröffentlichung, schlug Albrecht vor, spinvibronische Kopplungen (engl. spin-vibronic coupling, SVC) bei der Betrachtung von Übergängen einzubeziehen.^[14] Er postulierte, dass durch bestimmte Schwingungen die Symmetrie eines Moleküls gebrochen wird und es dadurch zu einer Änderung des Orbitalscharakters kommt. Im Folgenden soll dieser Fall am Beispiel eines Ketons betrachtet werden (siehe Abbildung 1.3).^[6]

Die Grenzorbitale von Carbonylen bestehen normalerweise aus dem bindenden π -Orbital zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom, dem nichtbindenden, besetzten p-Orbital des Sauerstoffatoms sowie dem antibindenden π^* -Orbital zwischen Carbonylkohlenstoff- und Sauerstoffatom. Die möglichen Übergänge sind also ein symmetrieverbotener $n\pi^*$ -Übergang sowie ein $\pi\pi^*$ -Übergang, welcher sich gemäß El-Sayed nicht für ISC eignet. Es werden im Folgenden zwei Fälle betrachtet, zum einen symmetrische und unsymmetrische Streckschwingungen in der Molekülebene und zum anderen Biegeschwingungen senkrecht zur Molekülebene. Im Fall der Streckschwingungen findet zwar eine Verzerrung der Molekülgeometrie statt, doch sind die an der π -Bindung beteiligten p-Orbitale von Kohlenstoff und Sauerstoff davon nicht betroffen, da sie senkrecht zur Molekülebene und damit orthogonal zur Schwingungsebene stehen. Sie behalten ihren reinen p-Charakter. Findet hingegen eine Biegeschwingung statt, wird der sp^2 -Charakter des Carbonylkohlenstoffs aufgehoben und das p-Orbital erhält Beimischungen des s-Orbitals. Hierdurch ergibt sich ein Übergangszustand mit $n\pi^*$ -Charakter, der zur Ausbildung einer vermiedenen Kreuzung führt und somit den $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ -Übergang ermöglicht.

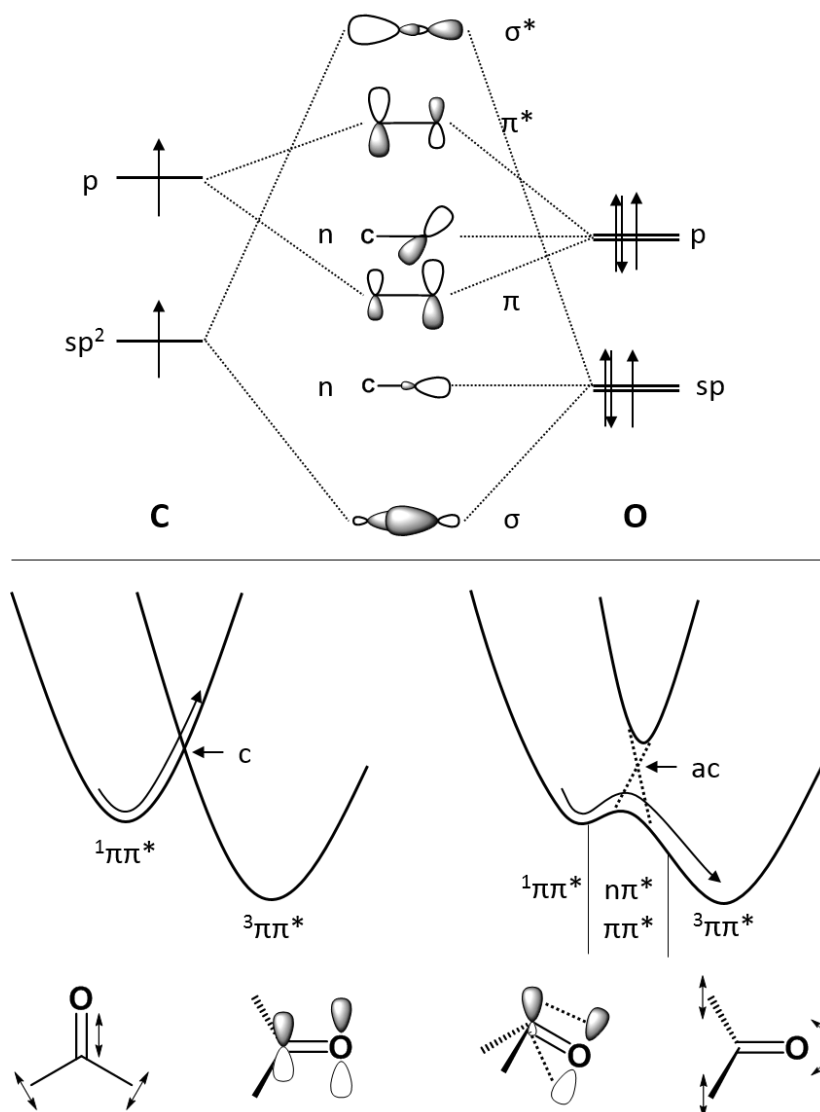


Abbildung 1.3: Spinvibronische Kopplung am Beispiel von Aceton: Ausschnitt des allgemeinen Molekülorbitalschemas für Carbonyle (oben) sowie ein Zustandsdiagrammschema für Streckschwingungen (unten links) und Biegeschwingungen (unten rechts) von Aceton mit zugehörigen Grenzorbitalen. Im Fall von Streckschwingungen tritt eine Kreuzung (engl. crossing, c) zwischen den Potenzialkurven auf, während sich im Fall von Biegeschwingungen eine vermeidene Kreuzung (engl. avoided crossing, ac) ausbildet und die Barriere für den Übergang sehr klein wird. Abbildungen wurden in Anlehnung an Ref. [15] und [6] erstellt.

In Tabelle 1.1 sind Beispiele organischer Verbindungen aufgeführt, die mittels der beschriebenen Mechanismen Zugang zu Triplett-Zuständen haben.

Tabelle 1.1: Ausgewählte Beispiele für ISC in organischen Molekülen mit zugehörigen Ratenkonstanten und Energielücken zwischen S_1 und T_1 . Erstellt in Anlehnung an Ref. [6].

Verbindung	k_{ISC} [s^{-1}]	$\Delta E(S_1-T_1)$ [kcal mol $^{-1}$]	Mechanismus	Referenz
Naphthalin	10^6	30	SVC	[16]
Phenanthren	10^6	20	SVC	[17]
Perylen	10^6	30	SVC	[18]
Benzophenon	10^{11}	5	El-Sayed	[19]
Aceton	10^8	5	SVC	[20]

Zustandsdichten und Ratenkonstanten bei strahlenden und strahlungslosen Übergängen

Ein weiterer Aspekt, der für strahlungslose Übergänge wie IC und ISC eine zentrale Rolle spielt, ist die Menge der Zustände, die für einen derartigen Übergang zur Verfügung steht. Dieser Zusammenhang wird durch Fermis Goldene Regel verdeutlicht, die Übergangsraten im Rahmen der Störungstheorie beschreibt (Gleichung 1.3):^[4b]

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle^2 \rho_E \quad (\text{Gl. 1.3})$$

Dabei beschreibt k die Übergangsraten zwischen Ausgangszustand i und Endzustand f (i für initial, f für final), ψ die Wellenfunktion des jeweiligen Zustands und ρ_E die Zustandsdichte (engl. density of states, DOS) des Endzustands auf Höhe des Ausgangszustands. Unter Berücksichtigung der Franck-Condon-Faktoren der Übergänge kann die Zustandsdichte durch die Franck-Condon Weighted Density (deutsch Franck-Condon-gewichtete Dichte, FCWD) ersetzt werden. Einerseits nimmt die DOS des Endzustands mit wachsender Energielücke zu, wie in Abbildung 1.4 zu erkennen ist. Andererseits nehmen die FC-Faktoren deutlich ab, je höher das schwingungsangeregte Niveau des Endzustands relativ zum Ausgangszustand ist. Insgesamt ergibt sich dadurch eine exponentielle Abhängigkeit der Ratenkonstante von der Energielücke, was gemeinhin als Energielückengesetz (engl. energy gap law) bezeichnet wird.^[21] Je größer die Lücke zwischen den Schwingungsgrundzuständen von Ausgangs- und Endzustand, desto unwahrscheinlicher ist also ein strahlungsloser Übergang.

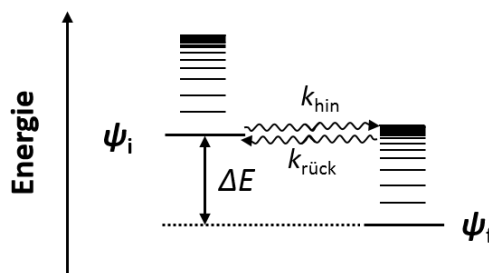


Abbildung 1.4: Zustandsdiagramm für einen strahlungslosen Übergang. Aufgrund der hohen Zustandsdichte des Endzustands ψ_f ist k_{hin} deutlich größer als $k_{\text{rück}}$, wodurch der Übergang praktisch irreversibel ist. Aufgrund sinkender FC-Faktoren nehmen die Raten ab, wenn ΔE steigt. Erstellt in Anlehnung an Ref. [4b].

Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur für geschachtelte Potentiale (engl. nested states) streng, also im Grenzfall schwacher Kopplung, der in Abbildung 1.5 links abgebildet ist.^[21b] Bewirkt die elektronische Anregung dagegen eine signifikante Verzerrung der Gleichgewichtsgeometrie, wird das als der Grenzfall der starken Kopplung bezeichnet (siehe Abbildung 1.5 rechts). Hier sind die Potentiale des Ausgangszustands ψ_i und des Endzustands ψ_f entlang der Kernbindungsachse zueinander verschoben und die Potenzialkurven können sich kreuzen, was zu hohen Ratenkonstanten strahlungsloser Übergänge unabhängig von der Energiedifferenz der Zustände führt. Da die Aufweitung der Kernabstände dissoziativem Charakter entspricht, sind stark gekoppelte Zustände in grober Näherung vorwiegend für photochemische Prozesse wie Umlagerungsreaktionen von Interesse, wohingegen schwache Kopplung für Lumineszenz von Bedeutung ist.^[21b] Diese Näherung vernachlässigt die Kopplung mit weiteren Zuständen, und im abgebildeten Beispiel wird nur ein zweidimensionaler Ausschnitt mehrdimensionaler Potenzialhyperflächen betrachtet. Im Einzelfall sind daher gegebenenfalls genauere Untersuchungen notwendig.

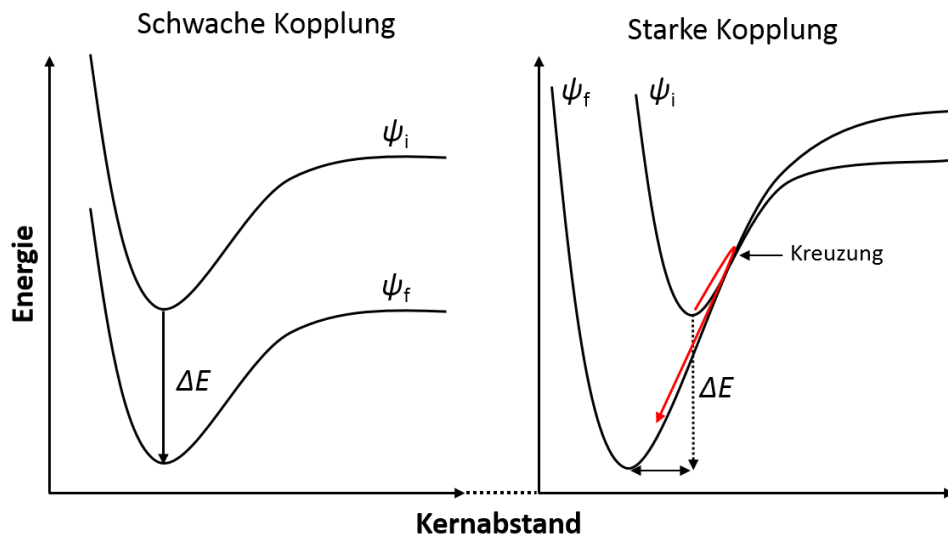


Abbildung 1.5: Allgemeine Darstellung strahlungsloser Übergänge in den beiden Grenzfällen schwacher und starker Kopplung. Bei starker Kopplung kann durch das Auftreten einer Kreuzung der Potenzialkurven ein strahlungsloser Übergang (roter Pfeil) stattfinden, für den die Energielücke ΔE keine Rolle spielt, während geschachtelte Potenziale dem Energielückengesetz folgen. Erstellt in Anlehnung an Ref. [21b].

Die strahlungslosen Prozesse IC und ISC tragen zur Ratenkonstante der strahlungslosen Desaktivierung k_{nr} und somit zur experimentell bestimmbaren Lebenszeit τ eines angeregten Zustands bei (Gleichung 1.4).^[6]

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Gl. 1.4})$$

Unter Ausschluss photochemischer Reaktionen und anderer Quench-Prozesse sind sie die einzigen Vorgänge, die in Konkurrenz zur strahlenden Relaxation auftreten.^[4b] Die Ratenkonstante für strahlende Übergänge k_r setzt sich im Fall von Phosphoreszenz vereinfacht gemäß Gleichung 1.5 zusammen.^[4a,6]

$$k_r(T_1 \rightarrow S_0) = const. \sum_n \left| \frac{\langle T_1 | \hat{H}_{SO} | S_n \rangle}{E(S_n) - E(T_1)} \right|^2 \langle S_n | \hat{M} | S_0 \rangle^2 \quad (\text{Gl. 1.5})$$

Sie umfasst drei Terme: die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem angeregten T_1 -Zustand und angeregten Singulett-Zuständen S_n , der Energilücke zwischen T_1 - und dem jeweiligen S_n -Zustand sowie dem Übergangsdipolmoment zwischen den S_n -Zuständen und dem Grundzustand S_0 . Um eine möglichst hohe strahlende Ratenkonstante zu erhalten, muss also a) die Spin-Bahn-Kopplung maximiert werden, b) ein S_n -Zustand mit T_1 koppeln, der eine hohe Oszillatorstärke für den $S_n \rightarrow S_0$ -Übergang aufweist, und c) die Energilücke zwischen den koppelnden Zuständen S_n und T_1 minimiert werden. Da auch die Lumineszenz-Quantenausbeute vom Verhältnis von k_r und k_{nr} abhängt,^[4b] ist eine hohe strahlende Ratenkonstante k_r für effiziente Emittter von zentraler Bedeutung.

Ein Vorteil, der sich durch die Verwendung übergangsmetallbasierter Phosphoreszenzemittler ergibt, liegt in der Vielzahl möglicher elektronischer Übergänge, die für diese Verbindungsklasse zugänglich sind. Diese umfassen:

- Intraligand-Übergänge (IL; meistens Übergänge zwischen π -Orbitalen eines Liganden)
- Ligand-zu-Ligand-Ladungstransfers (engl. ligand-to-ligand charge transfer, LLCT; in der Regel Übergänge vom π -Orbital eines Liganden in das π -Orbital eines anderen Liganden)
- Metall-zu-Ligand-Ladungstransfers (engl. metal-to-ligand charge transfer, MLCT; Übergang aus einem d-Orbital des Metalls in ein Ligandenorbital)
- Ligand-zu-Metall-Ladungstransfers (engl. ligand-to-metal charge transfer, LMCT; Übergang aus einem Ligandenorbital in ein d-Orbital des Metalls)
- metallzentrierte Übergänge (engl. metal-centered, MC; Übergänge zwischen d-Orbitalen des Metalls)
- ligandenzentrierte Übergänge (engl. ligand-centered, LC)
- im Sonderfall von Clustern clusterzentrierte Übergänge (engl. cluster-centered, CC).

Darüber hinaus kann ein metallgebundenes Halogenid X an einem Übergang beteiligt sein und dadurch zusätzliche Zustände der Art (X+M)LCT und XLCT generieren. Mit Blick auf Gleichung 1.5 wird deutlich, dass in sämtlichen Übergängen das Übergangsmetall durch einen internen oder externen Schweratomeffekt zu einem größeren SOC-Term führen sollte und dadurch k_r erhöht.

Ferner muss berücksichtigt werden, dass Übergänge nicht nur zwischen dem höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. highest occupied/lowest unoccupied molecular orbital, HOMO und LUMO) stattfinden, sondern insbesondere in Metallkomplexen zahlreiche energetisch ähnliche Übergänge zwischen diversen Molekülorbitalen stattfinden können.^[22] Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 1.6 die Grenzorbitale eines pseudo-oktaedrischen Komplexes wie $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ skizziert.

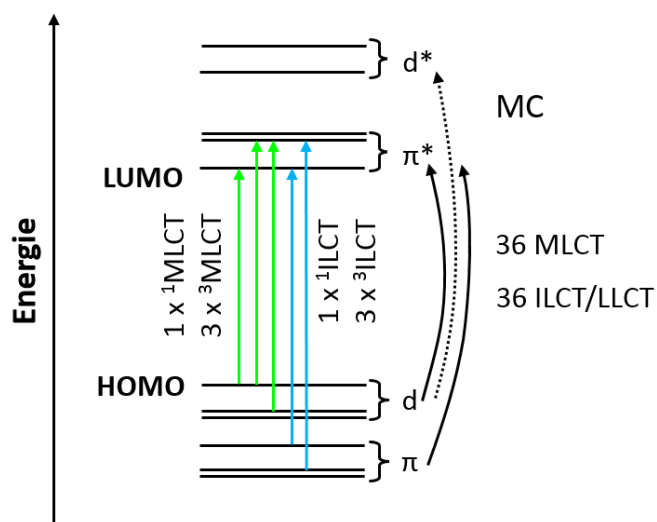


Abbildung 1.6: Energieschema der Grenzorbitale eines pseudo-oktaedrischen Metallkomplexes wie $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$. Aufgrund der zahlreichen Molekülorbitale, die energetisch in der Nähe des HOMOs und LUMOs liegen, sind insgesamt 72 Übergänge mit MLCT-, ILCT- und LLCT-Charakter möglich. Erstellt in Anlehnung an Ref. [22].

In einem oktaedrischen Komplex wären die drei entarteten d-Orbitale des t_{2g} -Satzes die HOMOs, doch spalten sie aufgrund der niedrigeren C_3 -Symmetrie weiter auf. Zusätzlich kann jedem der ppy-Liganden ein π - und ein π^* -Orbital zugewiesen werden. Da jedem Übergang ein Singulett- und drei Triplett-Zustände zuzuordnen sind, können allein durch ILCT- und LLCT-Übergänge 36 Zustände und durch MLCT-Übergänge weitere 36 Zustände mit Metallbeteiligung generiert werden.^[22] Im Rahmen dieser vereinfachten Betrachtung können also 72 energetisch nah beieinander liegende Zustände ohne

Berücksichtigung weiterer Übergänge wie LMCT und MC gefunden werden. Diese hohe Dichte elektronischer Zustände bietet eine weitere Erklärung für das effiziente ISC, das für lumineszente Übergangsmetallkomplexe häufig beobachtet wird.

Doch nicht alle Übergänge sind vorteilhaft für potenzielle Anwendungen: gängige Chromophore auf Basis von Übergangsmetallkomplexen für die Anwendung in OLEDs basieren derzeit auf Iridium(III)- und Platin(II)-verbindungen. Im Fall von Iridium besitzen sie eine d^6 -Elektronenkonfiguration und liegen als (pseudo)-oktaedrische Komplexe vor, während Platinverbindungen eine d^8 -Konfiguration und quadratisch-planare Geometrie aufweisen. In diesen Konfigurationen bilden sowohl gefüllte d-Orbitale wie auch ungefüllte d^* -Orbitale einen Teil der Zustandsdichte. In Konkurrenz zu strahlenden MLCT-Übergängen können folglich auch metallzentrierte dd^* -Übergänge besetzt werden (siehe Abbildung 1.7).^[23]

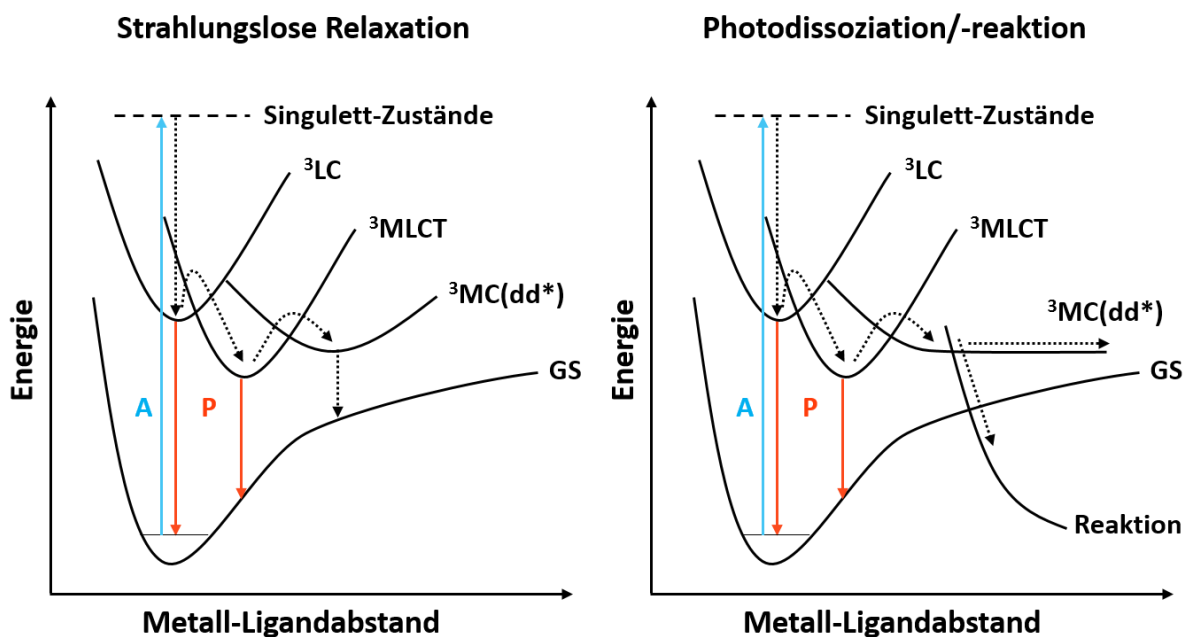


Abbildung 1.7: Elektronische Übergänge in Übergangsmetallkomplexen mit nicht vollständig gefüllten d-Orbitalen. Nach Absorption (A) in einen Singulett-Zustand folgt der Übergang in einen Triplett-Zustand und anschließend Phosphoreszenz (P) oder Relaxation durch strahlungslose Prozesse (gepunktete Pfeile) über einen metallzentrierten Zustand in den Grundzustand (GS). In Abhängigkeit vom Charakter des metallzentrierten Zustands kann es auch zu Dissoziation oder photochemischen Reaktionen kommen. Erstellt in Anlehnung an Ref. [23] und [24b].

Im abgebildeten Beispiel gewährleistet die hochenergetische Anregung die Besetzung höherer schwingungsangeregter Zustände des $^3\text{MLCT}$ und liefert somit die Aktivierungsenergie für den MLCT-MC-Übergang. Die d^* -Orbitale haben in der Regel dissoziativen Charakter hinsichtlich der Metall-Ligand-Bindung, wie die deutliche horizontale Verschiebung der MC-Potenzialkurve zeigt. Aufgrund der starken Kopplung mit dem Grundzustand wird entweder ein strahlungsloser Übergang begünstigt (Abbildung 1.7 links), oder es kommt zu einer Spaltung der Metall-Ligand-Bindung aufgrund des dissoziativen ^3MC -Charakters (Abbildung 1.7 rechts).^[24] Darüber hinaus kann die Aufweitung der Metall-Ligand-Bindung zu einer veränderten Reaktivität der Verbindung im angeregten Zustand führen und photochemische Reaktionen begünstigen.^[24b]

Diese für Emittler unerwünschten Vorgänge können durch eine hohe Ligandenfeldaufspaltung unterdrückt werden.^[23] Die d^* -Orbitale werden so zu höheren Energien verschoben, was zur Separation strahlender und nicht-strahlender Übergänge führt. Generell ist die

Ligandenfeldaufspaltung für späte Übergangsmetalle (4d, 5d) höher als für 3d-Metalle und lässt sich durch die Verwendung von Starkfeld-Liganden weiter vergrößern.

Emitter auf Basis von 4d- und 5d-Metallen

Neben der Anhebung nicht-strahlender dd^* -Übergänge bieten späte Übergangsmetalle den zusätzlichen Vorteil, dass sie aufgrund ihrer hohen Kernmasse eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung besitzen (*vide supra*). Die Forschung der letzten Jahrzehnte konzentrierte sich deshalb vor allem auf lumineszente und photochemisch aktive Ruthenium(II)-, Osmium(II)-, Iridium(III)- und Platin(II)-verbindungen.^[1a,22,25] Aufgrund der Vielzahl von Arbeiten auf dem Gebiet photoaktiver Komplexe werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels nur ausgewählte Beispiele genannt. Ein umfassender Überblick kann den Übersichtsartikeln und darin enthaltenen Referenzen entnommen werden, die im Rahmen der jeweiligen Abschnitte zitiert werden. In Tabelle 1.2 sind die photophysikalischen Daten einiger Emmitter aufgeführt, die auf „klassischen“ Übergangsmetallen basieren. Sie decken weite Teile des sichtbaren Spektrums ab und weisen gute bis sehr gute Quantenausbeuten und hohe Werte für k_r auf. Die zugehörigen Strukturen sind in Abbildung 1.8 zu finden.

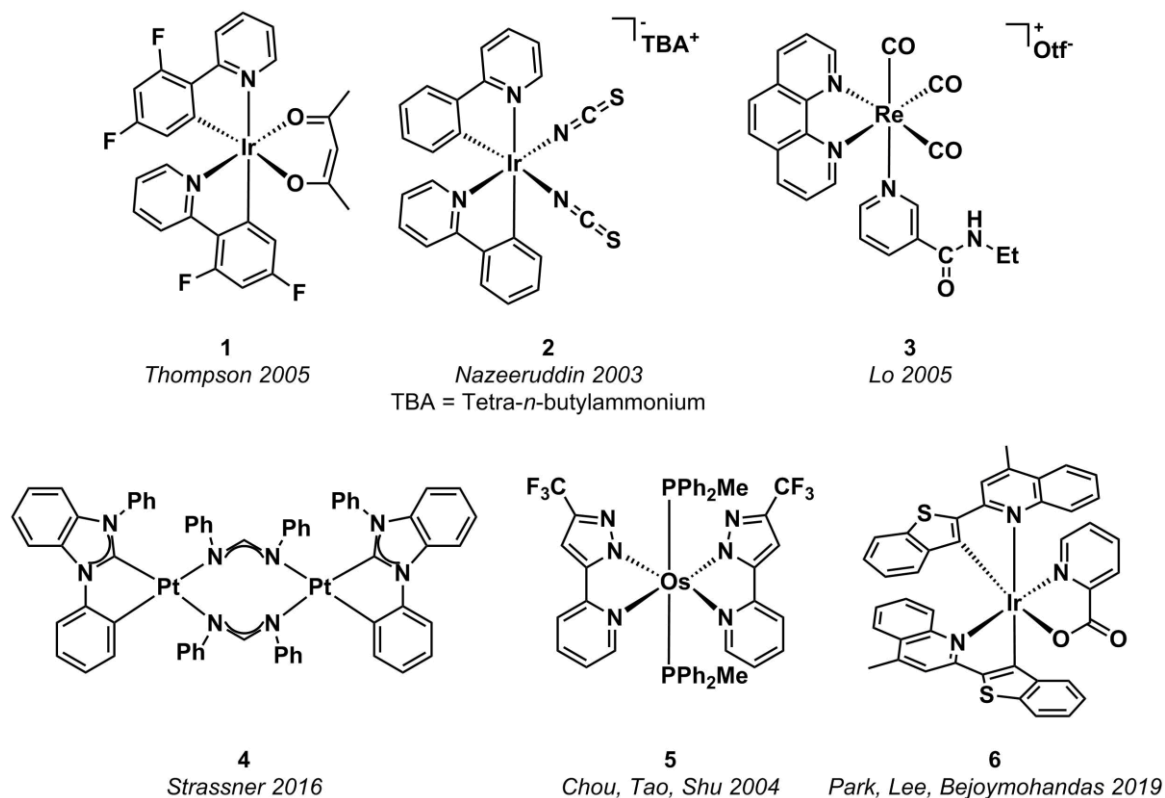


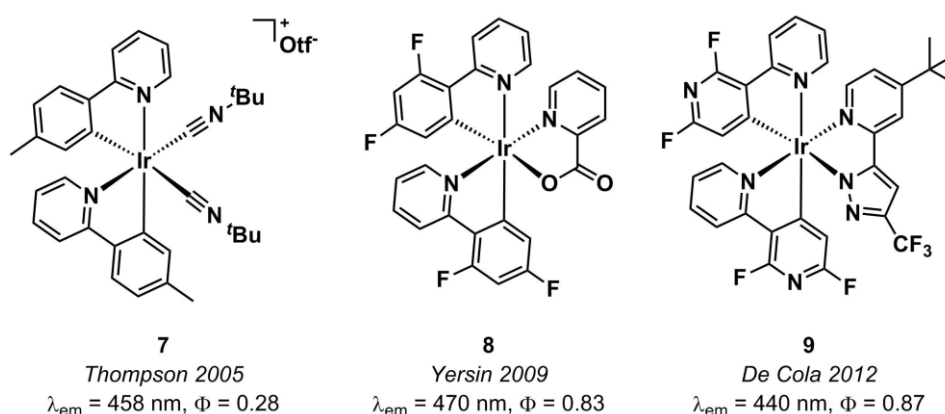
Abbildung 1.8: Strukturen der lumineszenten Komplexe 1-6 auf Basis von Iridium(III), Rhenium(I), Platin(II) und Osmium(II), deren photophysikalische Daten in Tabelle 1.2 aufgelistet sind.

Tabelle 1.2: Photophysikalische Daten ausgewählter lumineszenter Rhenium(II)-, Osmium(II)-, Platin(II)- und Iridium(III)-verbindungen.

	Medium	λ_{\max} [nm]	τ [μs]	ϕ	k_r [10^5 s^{-1}]	Referenz
1	2-Me-THF	482	1.2	0.62	5.2	[26]
2	CH_2Cl_2	506	1.4	0.97	6.1	[27]
3	CH_3CN	548	2.1	0.33	1.6	[28]
4	PMMA	596	1.7	0.82	4.7	[29]
5	CH_2Cl_2	617	0.9	0.50	5.6	[30]
6	CH_2Cl_2	651	5.2	0.49	0.1	[31]

Während die Effizienz im Emissionsbereich zwischen grün und orange sehr hoch ist, fällt sie in den Randbereichen deutlich ab. Im Bereich hochenergetischer Emitter sind die Probleme heutzutage als Luminophore eingesetzter Komplexe darauf zurückzuführen, dass MC-Übergänge zu Effizienzseinbußen führen (siehe Abbildung 1.7). Die hohe Ligandenfeldaufspaltung der besprochenen Systeme reicht in weiten Teilen des sichtbaren Spektralbereichs aus, um strahlende und metallzentrierte Übergänge zu trennen. Um blaue Emission zu erhalten, ist jedoch eine große Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen notwendig. Am Beispiel pseudo-oktaedrischer Komplexe (siehe Abbildung 1.6) führt die Anhebung der unbesetzten π^* -Orbitale zu einer Annäherung an unbesetzte d^* -Orbitale. In der Folge ist somit wieder die Besetzung von MC-Zuständen möglich und es finden vermehrt strahlungslose Relaxation oder dissoziativen Prozesse statt.

Am Beispiel von Iridium(III)-verbindungen konnten Thompson und Mitarbeiter zeigen, dass durch den Einsatz eines Isonitrilliganden das metallzentrierte HOMO abgesenkt wird, ohne das Niveau des LUMOs zu verändern.^[26] Komplex **7** (siehe Abbildung 1.9) erreicht dadurch ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 458 \text{ nm}$ bei einer Quantenausbeute von 28 %. Ebenso konnten Yersin und Mitarbeiter durch die Verwendung von Picolinat als Donorligand eine Emission bei $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$ bei einer Quantenausbeute von 83 % in Dichlormethanlösung erzielen (Abbildung 1.9, Verbindung **8**).^[32] Ein weiteres Beispiel mit Emissionsmaximum bei 440 nm und einer Quantenausbeute von 87 % wurde von der Gruppe um De Cola berichtet (Abbildung 1.9, Komplex **9**).^[33]


Abbildung 1.9: Oktaedrische Iridium(III)-komplexe **7-9**,^[26,32-33] deren Ligandendesign effiziente blaue Emission ermöglicht.

Ein weiterer Ansatz zur Vermeidung strahlungsloser Relaxation ist die Fixierung der Komplexgeometrie durch geschicktes Ligandendesign, da metallzentrierte dd^* -Übergänge häufig mit einer starken Verzerrung einhergehen. Die Besetzung dieser Zustände kann folglich durch den Einsatz eines starren Ligandengerüsts unterdrückt werden. Vergleicht man jedoch die beiden homoleptischen

Ruthenium(II)-Komplexe mit dem bidentaten Liganden Bipyridin (bpy) einerseits und dem tridentaten Liganden Terpyridin (terpy) andererseits, so fällt auf, dass $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ bei Raumtemperatur Emission aufweist, während der starrere Komplex $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ unter gleichen Bedingungen nicht lumineszent ist.^[24b] Obwohl die Unterdrückung der Verzerrung im angeregten Zustand eine Effizienzsteigerung bewirken sollte, führt der Bisswinkel des Terpyridins zu einem schwächeren Ligandenfeld, was eine Absenkung der MC-Zustände und damit mehr strahlungslose Desaktivierung bewirkt.

Als weitere aktuelle Fragestellung ergeben sich Emitter im niederenergetischen roten und NIR-Bereich, da sie in direktem Konflikt mit dem Energielückengesetz stehen. Wird von geschachtelten Potenzialen (schwache Kopplung) ausgegangen, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Desaktivierung bei kleiner Energielücke zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand, die für niederenergetische Emission notwendig ist.^[21b] Wird dagegen eine Verzerrung der Geometrie und damit einhergehende Verschiebung der Potenziale angestrebt (starke Kopplung), kann ebenfalls signifikante strahlungslose Desaktivierung stattfinden (siehe Abbildung 1.5).^[21b] Die Herstellung effizienter NIR-Emitter stellt deshalb nach wie vor eine Herausforderung dar, für deren Bewältigung zahlreiche Verbindungsklassen und Ansätze untersucht werden.^[34] Allgemein wird zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen mit NIR-Emission üblicherweise ausgehend von Emittern im sichtbaren Bereich versucht, durch Modifikation der Liganden eine Rotverschiebung der Emission zu erreichen. Hierfür werden mehrere Strategien verfolgt, die im Folgenden anhand ausgewählter Beispiele der letzten Jahre vorgestellt werden (siehe Abbildung 1.10).

Eine Möglichkeit besteht in der Erweiterung des π -Systems bekannter Chromophor-Liganden. Hierdurch wird eine Stabilisierung des ligandenzentrierten LUMOs angestrebt, was unter der Annahme eines gleichbleibenden metallzentrierten HOMO-Niveaus eine Rotverschiebung bewirkt. Der Erfolg dieser Strategie konnte unter anderem durch Bergman *et al.*^[35] für Ruthenium(II)-Verbindungen gezeigt werden. Sie gingen vom etablierten $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -System aus und ersetzten Bipyridin schrittweise durch das wesentlich größere Eilatin (siehe Abbildung 1.10, Verbindung **10**). Dadurch konnte eine bathochrome Verschiebung der roten Emission von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ bei $\lambda_{\text{max}} = 653 \text{ nm}$ um über 4500 cm^{-1} zu $\lambda_{\text{max}} = 926\text{-}945 \text{ nm}$ erreicht werden.¹ In Arbeiten von Steffen und Würthner wurde das π -System eines einzelnen bpy-Liganden von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ durch Aza-Benzannulation mit einem Perylenbisimin (PBI) erweitert.^[36] Die NIR-Emission von Verbindung **11** ist auf einen gemischten ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{ILCT}$ -Übergang zurückzuführen, an dem das PBI maßgeblich beteiligt ist. Die Lebenszeit der Emission ist mit $4.2 \mu\text{s}$ kurz gegenüber der für PBIs erwarteten im Bereich von $100 \mu\text{s}$,^[40] und der Komplex besitzt für den Emissionsbereich eine gute Quantenausbeute von 11 %.

Eine andere Strategie verfolgt die Verwendung von Donor-Akzeptor-Systemen als Chromophorliganden anstelle von simplen π -Chromophoren. Die Gruppe von Yam stellte zum Beispiel Rhenium(I)-komplexe mit D- π -A- π -D-Liganden her, wobei Triarylamine als Donoren (D) und bpy als Akzeptorgruppe (A) fungierten (siehe Abbildung 1.10, Verbindungen **12a-e**).^[37] Das Metallatom verstärkt den ILCT-Übergang, der hauptsächlich für die Emission verantwortlich ist, und bewirkt eine Rotverschiebung zusätzlich zu der für DAD-Systeme erwarteten. Tatsächlich emittieren sämtliche

¹ Die Abweichung der Emission von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ gegenüber früheren Publikationen ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$)^[39] ist auf den Einfluss des verwendeten Lösungsmittels zurückzuführen.

Komplexe bei Raumtemperatur in Dichlormethanlösung im Bereich von $\lambda_{\max} = 680\text{-}708\text{ nm}$. Die Quantenausbeuten betragen dabei bis zu 7 %. Photophysikalische Studien der reinen Liganden wurden bislang nicht durchgeführt, weshalb sich der diskrete Einfluss des Übergangsmetalls nicht quantifizieren lässt.

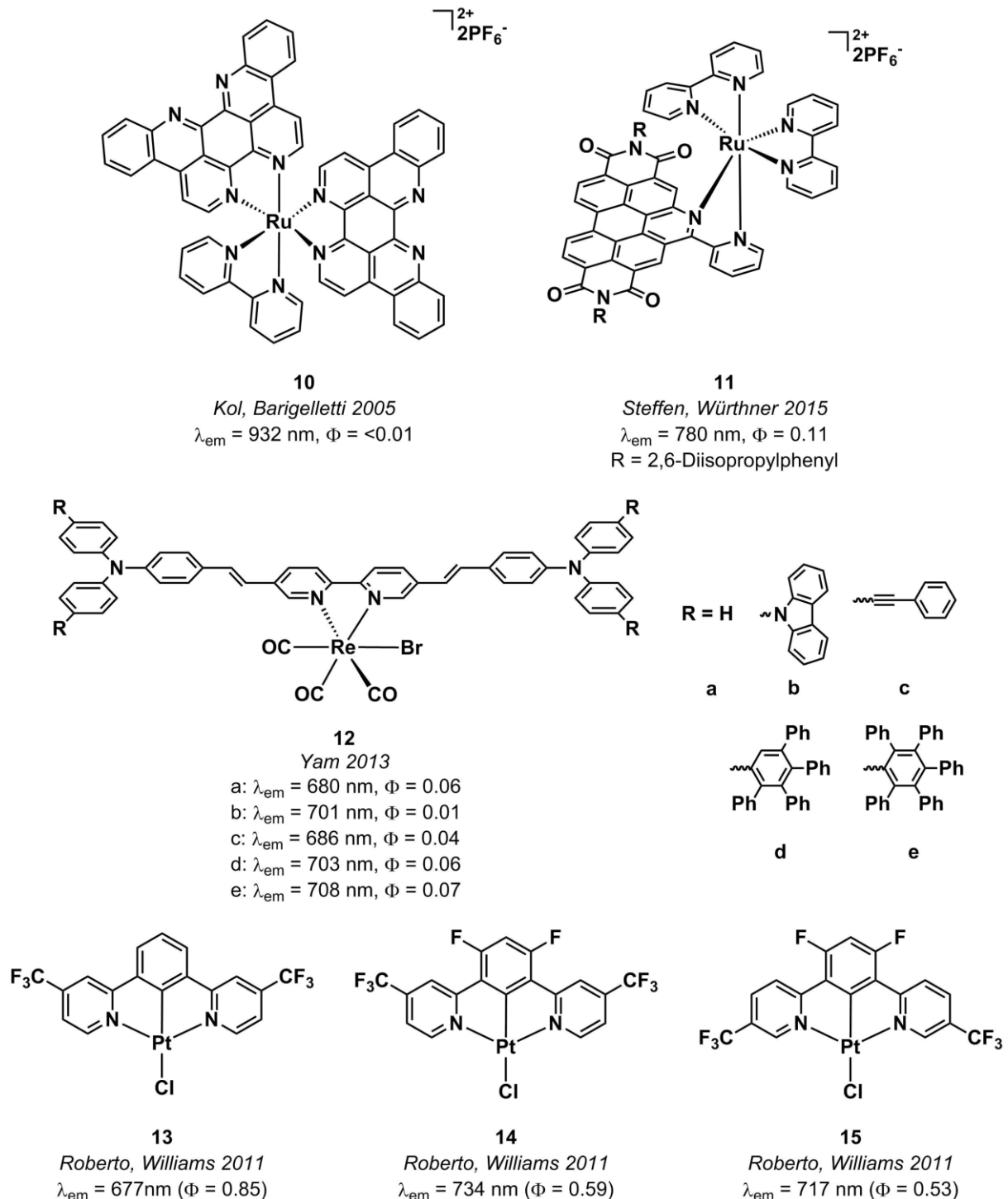


Abbildung 1.10: Übergangsmetallkomplexe mit Emission im NIR-Bereich, wobei die niederenergetische Emission entweder durch ein großes π -System bei $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{eil})_2](\text{PF}_6)_2$ (**10**)^[35] und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ab-PBI})](\text{PF}_6)_2$ (**11**)^[36] oder durch ein Donor-Akzeptor-Ligandensystem im Fall der Rheniumkomplexe **12a-e**^[37] gewährleistet wird, sowie quadratisch-planare Platin(II)-komplexe **13-15** mit stark Ligandenfeld-aufspaltenden fluorierten 1,3-Di-(2-pyridyl)-phenylliganden.^[38]

Ein weiterer Ansatz befasst sich mit dem Einsatz von Liganden mit starker Ligandenfeldaufspaltung, um strahlungslos relaxierende Zustände energetisch anzuheben und so Emission zu begünstigen. So

konnten die Gruppen von Roberto und Williams für eine Reihe quadratisch-planarer Platin(II)-komplexe mit 1,3-Di-(2-pyridyl)-phenylliganden (siehe Abbildung 1.10, Verbindungen **13-15**) durch die Einführung von Fluor- und Trifluormethylsubstituenten in der Ligandenperipherie eine deutliche Rotverschiebung der Emission um bis zu 1244 cm^{-1} gegenüber dem unsubstituierten System feststellen.^[38] Die Komplexe emittieren im Bereich von $\lambda_{\text{max}} = 717\text{-}756 \text{ nm}$. Grundsätzlich spalten cyclometallisierende Liganden das Ligandenfeld stark auf und durch die eingeführten Substituenten werden die angeregten Zustände zusätzlich stabilisiert, ohne MC-dd*-Übergänge zu begünstigen. Es muss allerdings hervorgehoben werden, dass die Emission in verdünnter Lösung deutlich blauverschoben ist ($\lambda_{\text{max}} < 550 \text{ nm}$). Die tiefrote Emission ist folglich keine Eigenschaft der monomeren Komplexe, sondern auf Aggregationseffekte und Exzimerbildung zurückzuführen, was für quadratisch-planare Platin(II)-komplexe ein übliches Phänomen ist. Die guten Quantenausbeuten der Monomere von 37-59 % in Lösung können daher nicht ohne weiteres auf die tiefrote Emission der Aggregate übertragen werden. Das zugrundeliegende Prinzip des starken Ligandenfelds zur Vermeidung strahlungsloser Übergänge sollte dennoch auf andere Verbindungen übertragbar sein, auch wenn der erreichbare Emissionsbereich von weiteren Faktoren abhängt.

Durch die verschiedenen vorgestellten Ansätze konnte die Emission der Verbindungen zwar erfolgreich in den roten und NIR-Bereich verschoben werden, doch es fehlt bisher ein klares Kriterium, um die Leistung zu verbessern. Das maßgebliche Problem niederenergetischer Emission ist der große Einfluss strahlungsloser Prozesse, der in diesem Emissionsbereich vorherrscht. Methoden zur Verringerung von k_{nr} sind z.B. die Deuterierung oder Fluorierung der Chromophorliganden.^[41] Durch Deuterierung bleiben die elektronischen Zustände unverändert, doch werden die zugehörigen Schwingungsniveaus verschoben, was zur Unterdrückung strahlungsloser Übergänge führen kann.^[41a] Fluorierung bewirkt zusätzlich eine Veränderung der elektronischen Zustände, durch die rotverschobene Emission erreicht wird. Weiteres Potenzial zur Erhöhung der Effizienz von NIR-Emittern liegt in der Maximierung der strahlenden Ratenkonstante k_r . Während übliche Strategien für Phosphoreszenzemitter bislang erfolglos waren, ist die Verwendung von Emittern auf Basis thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (engl. thermally activated delayed fluorescence, TADF) vielversprechend, da grundsätzlich höhere strahlende Ratenkonstanten erreicht werden können.

Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz

Neben den bisher beschriebenen Prozessen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist dieser Emissionsmechanismus in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus aktueller Forschung gerückt, da er Zugang zu effizienten Emittern bietet. TADF wurde bereits in den 60er Jahren von Parker und Hatchard für das organische Molekül Eosin^[42] und in den 80er Jahren von McMillin für Kupfer(I)-verbindungen^[43] beschrieben, doch erst die jüngsten Fortschritte deuten auf das große Potenzial dieses Prozesses sowohl für organische wie auch metallorganische Emitter hin.^[22,44] Er beschreibt den Übergang aus dem niedrigsten angeregten Triplett-Zustand T_1 in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand S_1 durch Rückinterkombination (RISC), also den exakt entgegengesetzten Vorgang des bereits beschriebenen ISC. Da der S_1 -Zustand energetisch über dem T_1 -Zustand liegt, kann dieser Übergang nur stattfinden, wenn einerseits durch thermische Aktivierung ein signifikanter Anteil der schwingungsangeregten Zustände von T_1 bevölkert wird und andererseits die Energielücke zwischen T_1 und S_1 ausreichend klein ist (siehe Abbildung 1.11).^[22]

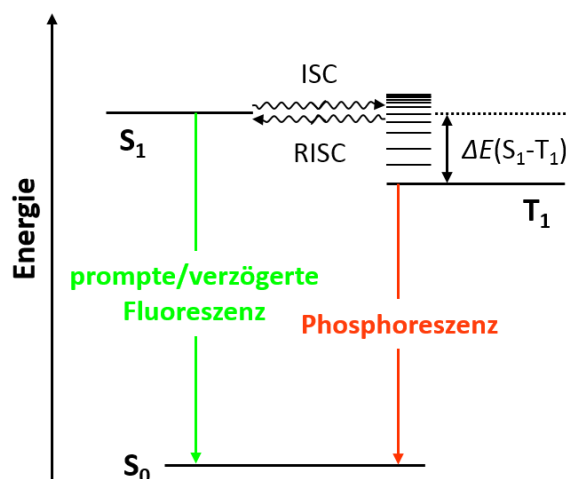


Abbildung 1.11: Ausschnitt eines Jablonski-Diagramms zur Veranschaulichung von Phosphoreszenz und TADF. Erstellt in Anlehnung an Ref. [45].

Da die Population der Schwingungsniveaus einer Boltzmann-Verteilung folgt, ist dieser Prozess bei Raumtemperatur erfahrungsgemäß nur dann von Bedeutung, wenn die Energielücke zwischen S_1 und T_1 kleiner als 1600 cm^{-1} ist.^[46] Das Verhältnis von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz folgt Gleichung 1.6:^[22]

$$\frac{I(S_1 \rightarrow S_0)}{I(T_1 \rightarrow S_0)} = \frac{k_r(S_1 \rightarrow S_0)}{k_r(T_1 \rightarrow S_0)} e^{-\left(\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)} \quad (\text{Gl. 1.6})$$

Hier steht I für die Intensität des jeweiligen Übergangs, k_r für die Ratenkonstante des Übergangs und $\Delta E(S_1 - T_1)$ für die Energiedifferenz der Zustände S_1 und T_1 . Dieser Mechanismus ist aus mehreren Gründen von Interesse: aufgrund der Rückinterkombination (RISC) von T_1 nach S_1 können im Rahmen von Elektrolumineszenz sämtliche Exzitonen zur Lumineszenz beitragen, selbst in fluoreszenten organischen Verbindungen. Durch dieses sogenannte „singlet harvesting“ ist folglich in Analogie zum „triplet harvesting“ klassischer Übergangsmetallemitter eine interne Quanteneffizienz von 100 % erreichbar. Für Übergangsmetallkomplexe bietet sich hingegen die Möglichkeit, die Emissionslebenszeiten deutlich zu verringern, da die Emission mittels des erlaubten $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs stattfindet. Die Ratenkonstante sollte deshalb wesentlich höher sein als für Phosphoreszenz und maßgeblich von der Geschwindigkeit des RISC abhängen. Eine hohe Ratenkonstante ist für die Anwendung in OLEDs von großer Bedeutung, um Sättigungseffekten entgegenzuwirken und auch bei hoher Leuchtdichte eine möglichst hohe Leistung des Geräts zu gewährleisten.^[22]

Anhand von Gleichung 1.6 sowie Gleichung 1.5 für die strahlende Ratenkonstante von Phosphoreszenz lässt sich außerdem die Relevanz von Kupfer(I)-basierten Emittlern für TADF-Anwendungen ableiten:^[46] hohe strahlende Ratenkonstanten für Phosphoreszenz ($k_r(T_1 \rightarrow S_0)$) werden z.B. durch starkes SOC erreicht, wie z.B. im Fall von Iridium(III)- und Platin(II)-verbindungen. Ist $k_r(T_1 \rightarrow S_0)$ hoch, stehen RISC und Phosphoreszenz jedoch in Konkurrenz zueinander und eine Erhöhung von k_r durch TADF wird erschwert. Ist die Spin-Bahn-Kopplung dagegen klein, wird auch die Ratenkonstante für strahlungslose Prozesse wie ISC und RISC kleiner. Rein organische Verbindungen sind folglich durch k_{nr} limitiert und es müssen Effekte wie spinvibronische Kopplung zur Erhöhung von ISC und RISC ausgenutzt werden.^[46] Kupfer bietet aufgrund seiner Spin-Bahn-Kopplungskonstante ($\zeta_{\text{Cu}} = 857 \text{ cm}^{-1}$)^[47] ideale Voraussetzungen für TADF, da sie gegenüber späten Übergangsmetallen ($\zeta_{\text{Ir}} = 3909 \text{ cm}^{-1}$)^[47] klein und gegenüber leichten Hauptgruppenelementen ($\zeta_{\text{C}} = 32 \text{ cm}^{-1}$)^[47] sehr groß ist. Die Ratenkonstante $k_r(T_1 \rightarrow S_0)$ ist ausreichend niedrig, sodass RISC nach S_1 stattfinden kann, ohne eine signifikante Menge

angeregter Zustände durch Phosphoreszenz zu „verlieren“. RISC wird wiederum durch die Spin-Bahn-Kopplung des Metalls begünstigt. Anschließend wird die aufgrund der großen Oszillatorstärke hohe Ratenkonstante des erlaubten $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs für effiziente Fluoreszenz genutzt.

Ein weiterer Vorteil von Kupfer(I)-Komplexen ist, dass ihre strahlenden Übergänge in der Regel MLCT-Charakter besitzen. Aufgrund des CT-Charakters sind die am Übergang beteiligten Orbitale räumlich voneinander getrennt, wodurch das Austauschintegral des T_1 -Zustands kleiner wird und er sich energetisch an den S_1 -Zustand annähert. Der thermische Übergang wird somit durch die kleine Energielücke $\Delta E(S_1-T_1)$ begünstigt.^[46]

Auch für die angesprochenen Grenzfälle der blauen und NIR-Emission kann TADF Verteile bieten. Mit Blick auf blaue Emitter wird klar, dass der S_1 -Zustand energetisch immer über dem T_1 -Zustand liegt und somit automatisch zu blauverschobener Emission führt. Werden Kupfer(I)-verbindungen verwendet, sind zusätzlich dd^* -Übergänge ausgeschlossen. Hinsichtlich NIR-Emission ist neben der Vermeidung strahlungsloser Prozesse die Erhöhung der strahlenden Ratenkonstante von großem Interesse, was durch TADF im Vergleich zu Phosphoreszenz gewährleistet wird.

Relevanz von Übergangsmetallkomplexen für Photochemie

Während die strahlende Ratenkonstante k_r für Lumineszenzanwendungen möglichst groß sein muss, um strahlungslose Desaktivierung zu vermeiden, ist für photochemische Anwendungen eine niedrigere Ratenkonstante von Vorteil, um durch längere Lebenszeiten Reaktionen im angeregten Zustand zu ermöglichen.^[25a,48]

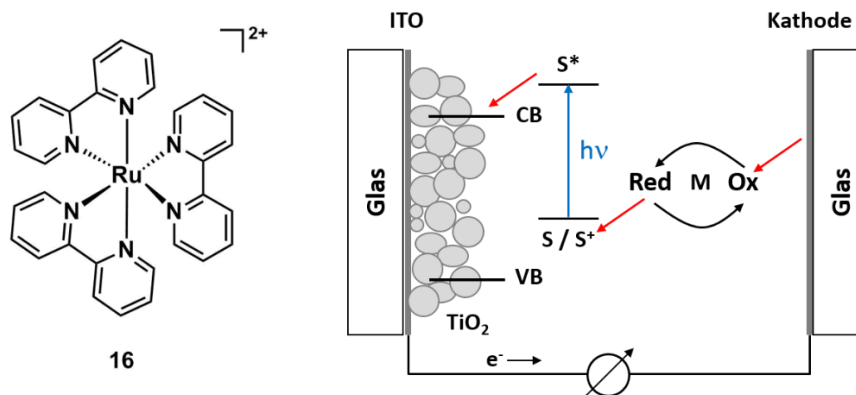


Abbildung 1.12: Das für photochemische Anwendungen prototypische Komplexkation $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**16**) und schematischer Aufbau einer Farbstoff-sensibilisierten Solarzelle (DSSC) mit Sensibilisierer S und Mediator M. Erstellt in Anlehnung an Referenz [55].

Da Übergangsmetallkomplexe im Vergleich zu organischen Verbindungen in der Regel durch ISC langlebige Triplett-Zustände besetzen, haben sie großes Potenzial als Photokatalysatoren oder Photosensibilisator. Die größte Aufmerksamkeit wurde in der Vergangenheit dem Komplexkation $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**16**) gewidmet,^[24b] das in Abbildung 1.12 links gezeigt ist. Photoredoxkatalysatoren sind in der Regel weder starke Reduktions- noch Oxidationsmittel im Grundzustand, doch ihre angeregten Zustände besitzen veränderte Redoxpotenziale und Reaktivitäten.^[49] So liegt z.B. das Reduktionspotenzial des abgebildeten Komplexkations **16** bei 1.26 V im Grundzustand, im angeregten Zustand beträgt es hingegen -0.86 V.^[24b] Auf dieser Schaltbarkeit der Reaktivität durch simple Photoanregung begründet sich das nach wie vor hohe Interesse an photochemisch aktiven Komplexen.

Zahlreiche Reaktionen konnten bereits unter Zuhilfenahme eines Photokatalysators durchgeführt werden, so z.B. die Spaltung von Wasser^[50], die Reduktion von CO₂^[51], reduktive Dehalogenierungen^[52], Reduktionen von Olefinen^[53], radikalische Additionen an Aromaten^[54] und viele mehr^[49]. Darüber hinaus können Übergangsmetallkomplexe als Photosensibilisator in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (engl. dye-sensitized solar cells, DSSC) eingesetzt werden (siehe Abbildung 1.12 rechts).^[55] In solchen Solarzellen werden photoaktive Verbindungen in der Regel auf TiO₂ aufgebracht. Im Anschluss an die Photoanregung des Sensitisierers S wird ein Elektron in das Ladungsband (engl. charge band, CB) des TiO₂ übertragen und zur Anode transportiert. Der oxidierte Sensitisierer S⁺ wird im Anschluss durch einen Mediator M reduziert und steht für einen weiteren Zyklus zur Verfügung. Der Mediator wird im Gegenzug an der Kathode erneut in seine reduzierte Form überführt. Der Vorteil dieser Solarzellen gegenüber konventionellen ist einerseits, dass zur Herstellung kein hochreines Silizium notwendig ist und andererseits, dass Licht nicht in Abhängigkeit von der Bandlücke der Ladungstransportschicht aufgenommen wird, sondern von der Absorption des Sensibilisators abhängt. Auf diese Weise wird eine hohe Flexibilität erreicht.

Im folgenden Abschnitt werden einige ausgewählte aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet photoaktiver Übergangsmetallkomplexe vorgestellt.

1.2 Aktuelle Trends bei photoaktiven Übergangsmetallkomplexen

Bislang war die Untersuchung photoaktiver Übergangsmetallbasierter Verbindungen vorwiegend auf Komplexe seltener 4d- und 5d-Metalle konzentriert, wohingegen die Metalle der 3d-Reihe in der Vergangenheit vernachlässigt wurden. Die kleinere Spin-Bahn-Kopplung früherer Elemente führt zu niedrigeren Ratenkonstanten für Phosphoreszenz und die vergleichsweise kleine Ligandenfeldaufspaltung der 3d-Metalle und dadurch geringere Trennung von MC- und MLCT-/LC-Übergängen begünstigt strahlungslose Relaxation (*vide supra*).^[23,56] In jüngerer Vergangenheit gab es Vorstöße in neue Richtungen, wobei die Entwicklung von photochemisch aktiven Komplexen auf Basis preiswerter und häufig vorkommender Metalle eine zentrale Motivation ist.^[25a] Durch die Erweiterung des Spektrums untersuchter Verbindungen konnten so auch Komplexe erforscht werden, die von den ‚klassischen‘ d⁶- und d⁸-Elektronenkonfigurationen und oktaedrischen und quadratisch-planaren Komplexgeometrien von Iridium(III)- und Platin(II)-komplexen abweichen. Hierdurch bietet sich eine weitere Variationsmöglichkeit, um die elektronischen Eigenschaften der Moleküle gezielt zu beeinflussen.

Im Folgenden wird eine Auswahl von Entwicklungen im Bereich photochemisch aktiver molekularer Verbindungen der letzten fünf Jahre vorgestellt. Die Auswahl beschränkt sich auf die Komplexe häufig vorkommender 3d- und 4d-Metalle, wobei die relevanten Nebengruppen in aufsteigender Reihenfolge betrachtet werden. Zwei Ausnahmen bilden Verbindungen auf Basis des seltenen Palladiums und des 5d-Metalls Wolfram, die wegen ihres außergewöhnlichen Lumineszenzverhaltens aufgenommen wurden. Kupfer(I)-verbindungen werden wegen ihrer Relevanz für die vorliegende Arbeit zuletzt und mit besonderer Aufmerksamkeit behandelt.

Titangruppe

In Abbildung 1.13 sind zwei Beispiele lumineszenter Zirconium(IV)-verbindungen zu sehen.

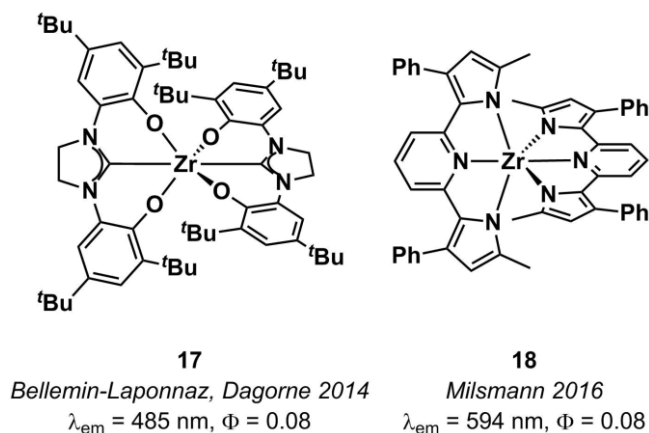


Abbildung 1.13: Photochemisch aktive Zirconium(IV)-komplexe **17**^[57] und **18**^[58].

Der Gruppe um Bellemin-Laponnaz und Dagonne gelang es, den oktaedrischen Zirconium(IV)-komplex **17** darzustellen, der bei Raumtemperatur in Dichlormethanolösung im blau-grünen Spektralbereich luminesziert.^[57] Die Emission ist auf einen ³LMCT-Übergang zurückzuführen, der durch Sauerstoff vollständig gequencht wird. Bei der vorgestellten Verbindung sowie dem ebenfalls berichteten analogen Hafnium(IV)-komplex handelt es sich um die ersten lumineszenten Nichtmetalloccen-komplexe von Metallen der vierten Gruppe.

Die Gruppe um Milsmann stellte den ebenfalls oktaedrischen Zirconium(IV)-Komplex **18** vor, der im Gelben emittiert.^[58b] Die Emission findet aus einem gemischten ³IL/LMCT-Zustand statt, der eine Lebenszeit von 325 μs besitzt.^[58a] Die Verbindung besitzt ein hohes Reduktionspotenzial (-2.16 V) im Grundzustand und wurde deshalb als Photosensibilisator eingesetzt. Durch Einelektronentransfer auf einen Opferreduktanden ließen sich Dehalogenierungsreaktionen und Reduktionen elektronenarmer Olefine erfolgreich durchführen.

Vergleichbare Arbeiten an analogen Titan(IV)-komplexen waren bislang nicht erfolgreich, da ihre angeregten Zustände vermutlich zu kurzlebig sind. Die Fortschritte auf dem Gebiet von Zirconium(IV)-komplexen sind jedoch äußerst relevant für photochemische Anwendungen, da es sich um ein sehr häufiges Element handelt, das Photosensibilisator auf Basis seltener Übergangsmetalle in ausgewählten Reaktionen ersetzen kann.

Chromgruppe

In Abbildung 1.14 sind die im Folgenden vorgestellten Chrom(III)-, Chrom(0)-, Molybdän(0)- und Wolfram(0)-komplexe gezeigt.

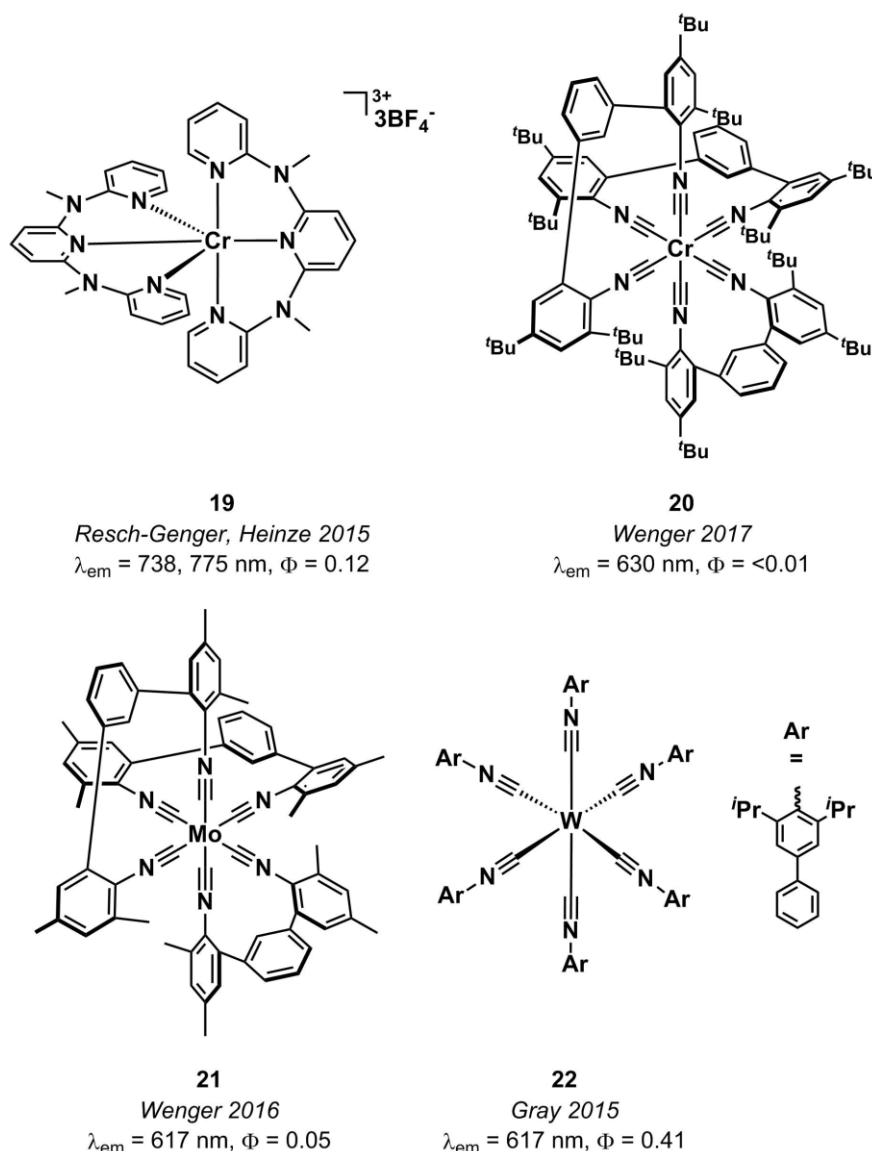


Abbildung 1.14: Der im NIR emittierende Chrom(III)-komplex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ (**19**)^[59] und die Isonitrilkomplexe von Chrom(0) **20**^[60], Molybdän(0) **21**^[61] und Wolfram(0) **22**^[62].

In der Gruppe um Heinze konnte der Chrom(III)-komplex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2](\text{BF}_4)_3$ (**19**) hergestellt werden, der für einen Chrom(III)-emitter erstaunlich langlebige und effiziente NIR-Emission besitzt.^[59] Der Bisswinkel des verwendeten dreizähligen aminverbrückten Tripyridinliganden ddpd ermöglicht eine ideale oktaedrische Koordination. In Kombination mit der starken σ -Donation des Liganden wurde eine hohe Ligandenfeldaufspaltung erreicht. Die Absorptionsbanden besitzen $\pi\pi^*$ -, LMCT- und gemischten MC/LMCT-Charakter, aber keinen MLCT-Charakter, was einerseits auf die schwach ausgeprägte Elektronenakzeptorfähigkeit des Liganden und andererseits auf die nicht zugängliche $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$ -Oxidation zurückzuführen ist. Dieses Verhalten trägt zur Stabilität und Effizienz des Komplexes bei, wie der Vergleich mit den analogen Komplexen $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ offenbart: die bpy- und tpy-Liganden sind stärkere π -Akzeptoren als ddpd, weshalb einerseits ligandenzentrierte Reduktionen stattfinden und andererseits nukleophile Substitution am Metall begünstigt wird. Diese Eigenschaften

führen zu einer leichteren Zersetzung sowie einer geringen photophysikalischen Effizienz. Der berichtete Komplex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2](\text{BF}_4)_3$ (**19**) hingegen emittiert bei Raumtemperatur in Acetonitril bei $\lambda_{\text{max}} = 738$ und 775 nm. Durch die hohe Quantenausbeute (12 %) und lange Lebenszeit des angeregten Zustands ($899 \mu\text{s}$) hebt sich dieser Komplex deutlich von bisher bekannten Chrom(III)-NIR-Emittern ab, deren Quantenausbeuten deutlich unter einem Prozent liegen.^[2c]

Der Gruppe um Wenger gelang die Synthese des Chrom(0)-komplexes **20**, der wegen seiner d^6 -Elektronenkonfiguration isoelektronisch zu Eisen(II) und daher für farbstoffsensibilisierte Solarzellen (engl. dye-sensitized solar cells, DSSC) von Interesse ist.^[60] Durch die Verwendung bidentater Isonitrilliganden wurde ein sehr starkes Ligandenfeld generiert. Darüber hinaus schirmen die Liganden das Metallatom durch *tert*-Butylgruppen im Rückgrat sehr gut ab, was ihnen eine gute Stabilität gegenüber Photodegradation durch Substitutionsreaktionen verleiht. Sie besitzen eine sehr breite niederenergetische Absorptionsbande zwischen 400 und 600 nm, die einem MLCT-Übergang zugewiesen wurde, sowie eine breite Emissionsbande bei 630 nm, die eine Quantenausbeute $\phi \ll 1\%$ und eine Lebenszeit von ca. 2 ns aufweist. Verglichen mit zum Zeitpunkt der Veröffentlichung bekannten Eisen(II)-systemen stellte das eine Steigerung der Lebenszeit um zwei Größenordnungen dar. Aufgrund seines hohen Reduktionspotenzials (-2.43 V gegen Fc^+/Fc), könnte der Komplex als leistungsstärkere Alternative zu klassischen Photosensibilisatoren wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ dienen.^[60-61]

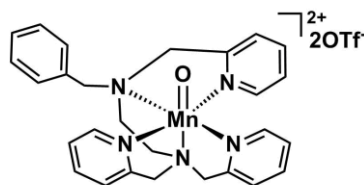
Ebenfalls in der Gruppe von Wenger wurde der zum Chrom(0)-komplex **20** ähnliche Molybdän(0)-komplex **21** hergestellt.^[61] Zusätzlich zur starken Aufspaltung durch den verwendeten Isonitrilliganden trägt Molybdän zu einer weiteren Ligandenfeldaufspaltung im Vergleich zu Chrom bei. Auf diese Weise wurde das Reduktionspotenzial des angeregten Zustands gegenüber dem Chrom(0)-komplex **20** weiter herabgesetzt auf -2.6 V. Ferner weist Verbindung **21** Emissionsmaxima bei 597 (*n*-Hexan) bzw. 617 nm (THF) auf, wobei Quantenausbeuten von bis zu 4.5 % bei Lebenszeiten bis zu 225 ns (beides in *n*-Hexan) erreicht wurden.

Der Gruppe um Gray gelang die Darstellung von Wolfram(0)-komplexen mit diversen monodentaten Isonitrilliganden,^[62-63] so z.B. $[\text{W}(\text{CNdippPh})_6]$ (**22**). Die Verbindungen emittieren orange mit hohen Lebenszeiten ($\tau > 1 \mu\text{s}$) und guten Quantenausbeuten ($\phi > 40\%$). Sämtliche Komplexe sind äußerst starke Photoreduktanden mit Potenzialen von ca. -2.8 V.

Da die natürliche Häufigkeit sämtlicher Metalle dieser Gruppe in der Erdkruste mindestens zwei Größenordnungen über der von Ruthenium liegt^[64] und in den vorliegenden Studien gezeigt wurde, dass sehr hohe Reduktionspotenziale mit Lebenszeiten im Bereich von hunderten ns bis μs zuverlässig erreicht werden können, sind die Entwicklungen äußerst relevant für Photoredoxkatalyse und Photosensibilisierung.^[25a,62,65]

Mangangruppe

In Abbildung 1.15 ist ein Beispiel eines photoaktiven Mangankomplexes gezeigt.



23

Nam, Fukuzumi 2013, 2018

+ Sc(Otf)₃: $\tau = 6.4 \mu\text{s}$

Abbildung 1.15: Photochemisch aktiver Mangan(IV)-oxokomplex **23** mit außergewöhnlich langer Lebenszeit des angeregten Zustands.^[66]

Trotz der hohen relativen Häufigkeit von Mangan (0.09 Massenprozent in der Erdkruste)^[64] sind fast keine diskreten molekularen Manganverbindungen bekannt, die in Lösung photochemisch aktiv oder lumineszent sind.^[1c,25a] Den Gruppen um Nam und Fukuzumi gelang die Darstellung eines seltenen Beispiels, des Mangan(IV)-oxokomplexes **23**.^[66b] In Anwesenheit von Scandium(III)-triflat wurde in Lösung mittels transientser Absorptionsspektroskopie ein angeregter Zustand mit außergewöhnlich langer Lebenszeit nachgewiesen. Der Komplex ist in der Lage, gelöstes Benzol einfach zu oxidieren, wobei das so gebildete Radikalkation von Benzol mit Wasser zu Phenol reagiert.^[66a] Weitere Studien zur Erforschung des vollen Potenzials von photoaktiven Übergangsmetallkomplexen auf Basis von Mangan sind aber notwendig.

Eisengruppe

Der Photochemie von Ruthenium und Osmium wurde in der Vergangenheit bereits viel Aufmerksamkeit zu Teil.^[24b,67] Eisenverbindungen wurden dagegen bislang kaum beachtet, da die geringe Ligandenfeldaufspaltung von Eisen in Kombination mit der d⁵- bzw. d⁶-Elektronenkonfiguration von Eisen(II) und Eisen(III) üblicherweise zum Quenchen erwünschter MLCT-Übergänge durch MC-Übergänge führt. Um das Redoxpaar Eisen(II)/Eisen(III) für photochemische Anwendungen nutzbar zu machen, müssen die angeregten Zustände der Komplexe ausreichend lange Lebenszeiten aufweisen. Nachfolgend werden die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet von Eisen(II)- und Eisen(III)-komplexen vorgestellt, ausgewählte Beispiele sind in Abbildung 1.16 zu sehen.

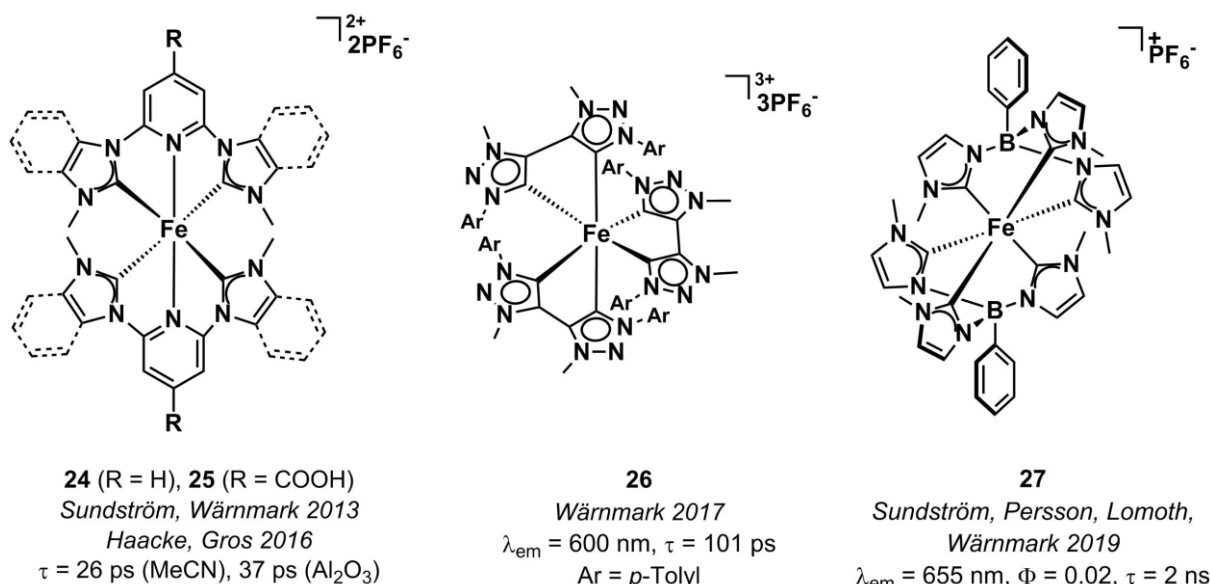


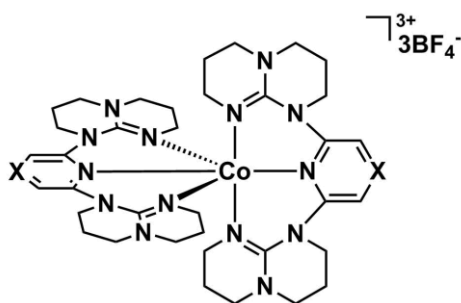
Abbildung 1.16: Struktur der Eisen(II)-cabenkomplexe **24** und **25**^[68] mit imidazoliumbasierten Carbenen und des lumineszenten Eisen(III)-komplexes **26**^[69] mit mesoionischen Carbenen sowie von **27**^[70] mit dreizähnigen anionischen Imidazolylidenboraten.

Den Gruppen um Sundström und Wärnmark sowie Haacke und Gros gelang es durch den Einsatz von *N*-heterozyklischen Carbenen (NHC) als Donorliganden, die metallzentrierten Zustände der Eisen(II)-komplexe **24** und **25** zu destabilisieren,^[68] wodurch sich die normalerweise extrem kurzen Lebenszeiten der ³MLCT-Zustände ($\tau \ll 1$ ps) auf bis zu 26 ps in Lösung^[68d] bzw. 37 ps auf Al_2O_3 ^[68a] erhöhen ließen. Für den von Wärnmark und Mitarbeitern vorgestellten low-spin Eisen(III)-komplex **26** mit mesoionischen Triazolylidenen konnte sogar erstmalig Photolumineszenz eines Eisenkomplexes bei Raumtemperatur nachgewiesen werden.^[69] Die verwendeten Carbene sind stärkere σ -Donoren und π -Akzeptoren als die üblichen imidazoliumbasierten NHCs. Die Kombination mit dem elektronenarmen Eisen(III)-zentrum führt dazu, dass der niedrigste Übergang LMCT-Charakter hat. Der Komplex weist eine schwache orange Emission ($\phi < 1$ %) bei Raumtemperatur in Acetonitril auf. Eine weitere Verbesserung wurde von den Gruppen um Sundström, Persson, Lomoth und Wärnmark durch den Einsatz mono-anionischer tris-Carbenliganden erreicht.^[70] Die Emission des Eisen(III)-komplexes **27** findet durch den spinerlaubten Übergang aus einem ²LMCT-Zustand in den Dublett-Grundzustand statt. Dadurch ergibt sich eine enorm hohe strahlende Ratenkonstante $k_r = 1.1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, die wiederum zu einer Lebenszeit von 2 ns und einer Quantenausbeute von 2 % führt. Tests zur Photostabilität von **27** gegenüber $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Referenz zeigten, dass der Eisen(III)-komplex Bestrahlung für 6.5 d problemlos übersteht, während $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ bereits nach 48 h deutliche Anzeichen von Zersetzung offenbart.

Insgesamt repräsentieren die hier vorgestellten Arbeiten einen enormen Fortschritt auf dem Gebiet photochemisch nutzbarer Eisenverbindungen, der in den letzten fünf Jahren gemacht wurde. Da Eisen das vierthäufigste Element und nach Aluminium das zweithäufigste Metall in der Erdkruste hinsichtlich Massenanteil ist,^[64] wäre der Austausch von Ruthenium gegen Eisen in Photosensibilisatoren und Photoredoxkatalysen ein wichtiger Schritt zur Gewährleistung von Nachhaltigkeit.^[25a,71]

Cobaltgruppe

In Abbildung 1.17 sind zwei exemplarische Verbindungen lumineszenter Cobalt(III)-komplexe gezeigt.



28a,b

Hanan, Zysman-Colman 2018

a: X = CH; $\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$, $\tau = 5 \text{ ns}$, $\Phi = 0.12$

b: X = N; $\lambda_{em} = 412 \text{ nm}$, $\tau = 5 \text{ ns}$, $\Phi = 0.12$

Abbildung 1.17: Struktur der lumineszenten Cobalt(III)-komplexe **28a,b**.^[72]

Die Photochemie von Cobalt ist von großem Interesse, da Cobalt(III) isoelektronisch zu Eisen(II) und Ruthenium(II) ist, doch im Gegensatz zu den Gruppe 8-Metallen als Oxidations- statt Reduktionsmittel wirkt. Der Photochemie von Cobaltverbindungen wurde bislang jedoch wenig Aufmerksamkeit zuteil. Den Gruppen um Hanan und Zysman-Colman gelang die Synthese der Cobalt(III)-komplexe **28a,b**, welche die ersten bei Raumtemperatur blau lumineszenten Verbindungen dieses Metalls darstellen. Die kurzlebige Emission wurde auf einen $^3\text{LMCT}$ -Übergang zurückgeführt. Aufgrund des hohen Oxidationspotenzials der Verbindungen im angeregten Zustand (2.26 V für **28a**, 2.75 V für **28b**) wurden sie als vielversprechende Photoredoxkatalysatoren für die Trifluoromethylierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (engl. polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) eingestuft. In Testreaktionen konnte die einfache Trifluoromethylierung von Pyren, Perylen und Coronen mit sehr hoher Chemoselektivität durchgeführt werden, was eine deutliche Verbesserung gegenüber dem üblichen, weniger selektiven Verfahren bei hohen Temperaturen darstellt.

Nickelgruppe

Im Rahmen der bislang vorgestellten Studien wurde häufig versucht, metallzentrierte Übergänge durch Anpassung des Ligandenfelds mittels Ligandendesign zu vermeiden. Eine weitere, deutlich simplere Möglichkeit ist die Verwendung von Metallen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration, da aufgrund der vollständig gefüllten d-Orbitale keine dd^* -Übergänge stattfinden können. Während die d^{10} -Konfiguration für lumineszente Verbindungen der Gruppe 11- und Gruppe 12-Metalle üblich ist, bilden photophysikalische Studien von Gruppe 10-Nickel(0)-^[73] und -Palladium(0)-komplexen die Ausnahme. Die einzigen Vertreter dieser Verbindungen, die in den letzten fünf Jahren veröffentlicht wurden, sind in Abbildung 1.18 zu sehen.

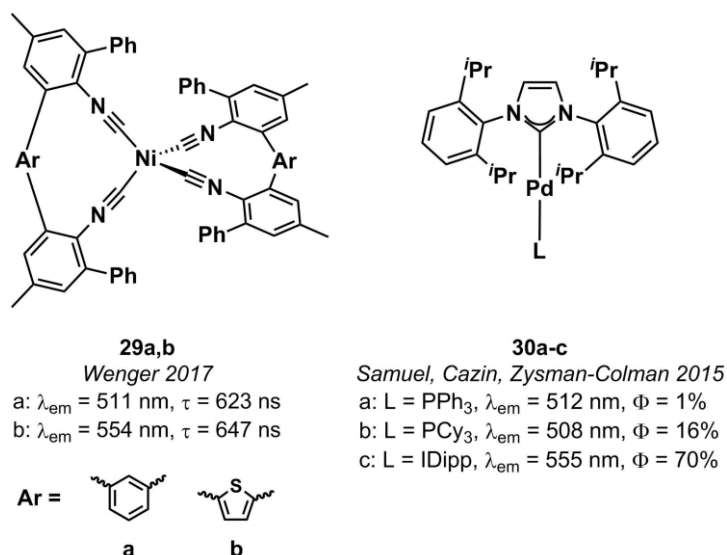


Abbildung 1.18: Lumineszente Gruppe 10-Verbindungen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration: Ni(0)-komplexe **29a,b**^[74] und Palladium(0)-komplexe **30a-c**^[75].

Die Gruppe um Wenger stellte zwei tetraedrische Nickel(0)-komplexe [Ni(CNAr₃NC)] **29a,b** mit bidentaten Isonitrilliganden her und verglich deren Verhalten mit isoelektronischen Kupfer(I)-phenanthrolinkomplexen ([Cu(phen)₂]⁺).^[74] In den Absorptionsspektren sind niederenergetische MLCT- sowie hochenergetische $\pi\pi^*$ -Übergänge zu sehen, die hinsichtlich Lage und Extinktionskoeffizienten mit denen der Kupferkomplexe gut übereinstimmen.^[76] Während für beide Nickelkomplexe bei Raumtemperatur in Lösung keine Emission sichtbar ist, lumineszieren sie bei 77 K bei 511 (**29a**) und 554 nm (**29b**) und besitzen Lebenszeiten im hohen ns-Bereich. Es wurde angenommen, dass diese Komplexe im angeregten Zustand einer Jahn-Teller-Verzerrung unterliegen und, in Analogie zu Kupfer(I)-phenanthrolinkomplexen, die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls zu strahlungsloser Desaktivierung führt. Grundsätzlich sind die isoelektronischen Metallzentren erwartungsgemäß vergleichbar. Die Erkenntnisse, die bislang im Rahmen der Erforschung von Kupfer(I)-verbindungen gewonnen wurden, sollten sich folglich auf Nickel(0)-verbindungen übertragen lassen. Unter der Bedingung, dass Zugang zu langlebigen angeregten Zuständen erhalten wird, wäre deren hohes Reduktionspotenzial von großem Interesse für Photoredoxanwendungen.^[73-74]

Die photophysikalische Untersuchung von Palladium(0)-komplexen wurde durch die Gruppen um Samuel, Cazin und Zysman-Colman vorangetrieben.^[75] Sie beschrieben homo- und heteroleptische lineare Palladium(0)-verbindungen mit NHC- und Phosphanliganden, darunter die Komplexe **30a-c**. Die Emissionsmaxima der Komplexe liegen zwischen 508 und 608 nm, wobei teilweise sehr gute Quantenausbeuten (bis zu 70 %) und niedrige Lebenszeiten ($\tau < 6 \mu\text{s}$) erreicht werden. Die Effizienz hängt maßgeblich vom Zusammenspiel der Liganden ab, wie durch quantenchemische Rechnungen belegt wurde. Beim MLCT-Übergang von [Pd(IDipp)(PPh₃)] (**30a**) dient Triphenylphosphan als Akzeptor, was zu einer geringen Quantenausbeute ($\Phi = 1\%$) führt. Wird dagegen der stärkere σ -Donor und schwächere π -Akzeptor PCy₃ verwendet, findet der Ladungstransfer auf das gegenüberliegende Carben statt, was zu einer deutlichen Steigerung der Effizienz von Verbindung **30b** führt ($\Phi = 16\%$). Die Verwendung von zwei Carbenen im homoleptischen Komplex **30c** führt zu einer weiteren Steigerung der Effizienz ($\Phi = 70\%$) sowie einer deutlichen Rotverschiebung der Emission.

Im Zuge der vorgestellten Studien wurde bewiesen, dass Emitter auf Basis von Gruppe 10-Metallen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration grundsätzlich zugänglich sind. Allerdings werden palladiumhaltige Emitter in Zukunft vermutlich keine große Rolle spielen, da sich die aktuelle Forschung zunehmend auf Übergangsmetalle mit hoher Verfügbarkeit konzentriert. Nickel(0)-verbindungen hingegen könnten großes Interesse wecken, sofern sich die Erwartungen an ihr hohes Potenzial für Photoredoxanwendungen bestätigen.^[73]

Zinkgruppe

Zinkkomplexe als Beispiele für Gruppe 12-Verbindungen liegen fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +2 vor und besitzen somit ebenfalls eine d^{10} -Konfiguration. Darüber hinaus gehört Zink mit einer Häufigkeit von $7 \cdot 10^{-3}$ Massenprozent in der Erdkruste zu den häufigeren Übergangsmetallen, insbesondere gegenüber Metallen wie Ruthenium, Iridium und Platin, die nur einen Anteil von 10^{-6} - 10^{-7} Massenprozent aufweisen.^[64] Die Herstellung zinkbasierter Emittermaterialien ist deshalb äußerst erstrebenswert, doch bislang sind nur wenige Verbindungen bekannt, in denen der Einfluss des Zinkatoms zu Phosphoreszenz oder TADF führt. Nachfolgend werden daher sämtliche relevanten Publikationen der letzten 15 Jahre vorgestellt. Die diskutierten Verbindungen sind Abbildung 1.19 zu entnehmen.

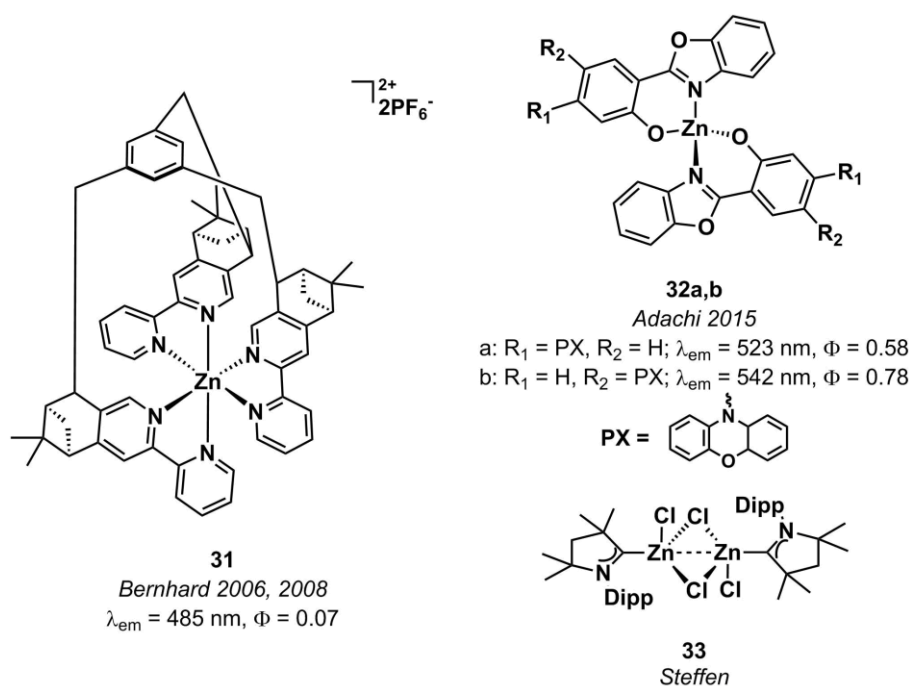


Abbildung 1.19: Strukturen der mononuklearen Zink(II)-komplexe **31**^[77] und **32a,b**^[78], deren Emissionsverhalten auf den Einfluss des Zinkatoms zurückzuführen ist, sowie des lumineszenten Dimers **33**^[79].

Der Gruppe um Bernhard gelang die Synthese der Zink(II)-halbkäfigverbindung **31**.^[77] Im Rahmen photophysikalischer Studien wurde das Emissionsverhalten dieser Verbindung mit $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ verglichen. Aufgrund der Elektronenkonfiguration und stabilen Oxidationsstufe von Zink(II) wurde erwartet, dass strahlende Übergänge ohne Einfluss des Metalls stattfinden und folglich beide Komplexe fluoreszieren. Beim Übergang vom unverbrückten $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ zur Halbkäfigverbindung **31** fand jedoch ein vollständiges Schalten von UV-Fluoreszenz zu blau-grüner Phosphoreszenz statt, die auf einen ligandenzentrierten Triplett-Zustand zurückgeführt wurde. Der verbrückende Mesitylring

ermöglicht durch spinvibrationsche Kopplung hohe Ratenkonstanten für die Interkombination in einen Triplett-Zustand. Das Zinkatom dient dabei zur Fixierung der Ligandengeometrie.

Adachi und Mitarbeiter konnten die homoleptischen Zink(II)-komplexe **32a,b** mit Phenylbenzoxazolderivaten herstellen, die grüne Emission mit sehr guten Quantenausbeuten von bis zu 78 % zeigten.^[78] Es wurden zwei Lebenszeiten, $\tau_1 = 12$ ns und $\tau_2 = 38$ μ s, gefunden, aber nur eine Emissionsbande, weshalb die Emission als Zusammenspiel von kurzlebiger prompter Fluoreszenz und TADF interpretiert wurde. Diese Annahme wurde durch quantenchemische Rechnungen unterstützt: die beiden ligandenzentrierten Zustände S_1 und T_1 weisen nur eine kleine Energiedifferenz ($\Delta E(S_1-T_1) < 800$ cm^{-1}) auf, wodurch TADF grundsätzlich möglich ist. Ein Vergleich mit dem reinen Liganden offenbart, dass das Auftreten von TADF nur geringfügig durch die Koordination an Zink beeinflusst wird, da auch der organische Ligand verzögerte Fluoreszenz und eine gute Quantenausbeute ($\phi = 63$ %) aufweist. Allerdings ist die Ratenkonstante für RISC von **32a** um Faktor 25 größer als für den reinen Liganden.

Darüber hinaus gelang es Steffen und Mitarbeitern, CAAC-stabilisierte Zink(II)-komplexe herzustellen, die grüne Lumineszenz aufweisen.^[79] Die Effizienz der Emission des Komplexdimers **33** erhöht sich im Festkörper durch UV-Bestrahlung, was auf eine Veränderung der Koordination hinweist. Der Prozess ist durch erneute Kristallisation umkehrbar, folglich findet keine irreversible Zersetzung statt. Die vollständige Aufklärung des Emissionsverhaltens steht noch aus.

Grundsätzlich erweist sich die hohe Stabilität der Oxidationsstufe +2 als Hauptproblem von Zink(II)-verbindungen, da Oxidation oder Reduktion und damit der Zugang zu MLCT- oder LMCT-Zuständen nur schwer möglich ist. Die Emission dieser Komplexe ist deshalb häufig auf elektronische Übergänge der Liganden zurückzuführen, wodurch sich der Einfluss von Zink auf einen externen Schweratomeffekt oder elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Liganden beschränkt.

Kupfergruppe

Kupfer(I)-komplexe hingegen vereinen zahlreiche Eigenschaften, die die Herstellung preiswerter und effizienter Emitter begünstigen. Wie Zink gehört Kupfer zu den häufigen Nebengruppenelementen mit einer relativen Häufigkeit von 50 ppm in der Erdkruste.^[64] Während Mineralien und Salze vorwiegend Kupfer in der Oxidationsstufe +2 enthalten, ist die Bildung von metallorganischen Kupfer(I)-verbindungen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration problemlos möglich. Kupfer(I)-komplexe lassen sich im Vergleich zu Zinkverbindungen leicht oxidieren und reduzieren, weshalb ihre niederenergetischen Übergänge in der Regel MLCT-Charakter besitzen. Historisch war die Forschung zunächst auf tetraedrische Komplexe der Art $[\text{Cu}(\text{diimin})_2]^+$ beschränkt, wobei diverse Phenanthrolinderivate als Diiminliganden zum Einsatz kamen.^[56,76] Im angeregten Zustand besitzen derartige Komplexe wegen des MLCT-Übergangs Kupfer(II)-charakter, was zu einer Jahn-Teller-Verzerrung aus der tetraedrischen in eine für Kupfer(II) bevorzugte quadratisch-planare Geometrie führt. Die anschließende Exciplexbildung, z.B. durch Bindung eines Lösungsmittelmoleküls, führt zur strahlungslosen Desaktivierung der angeregten Zustände dieser Komplexe.^[80] Die üblicherweise rote Emission dieser Verbindungsklasse ist daher sehr ineffizient.^[56,76b] Die Forschung der vergangenen Jahrzehnte befasste sich einerseits damit, durch das Einbringen sterisch anspruchsvoller Reste Verzerrungen zu unterdrücken und so strahlungslose Prozesse der bereits erforschten Kupfer(I)-komplexe zu reduzieren. Andererseits

wurden zahlreiche heteroleptische Verbindungen mit Diimin- und Diphosphanliganden untersucht, die in der Regel gegenüber $[\text{Cu}(\text{diimin})_2]^+$ -Komplexen blauverschoben und mit höherer Effizienz emittieren.^[56] In jüngerer Vergangenheit wurden durch die Realisierung trigonaler und linearer Koordinationsgeometrien neue Verbindungsklassen auf Kupfer(I)-basis zugänglich gemacht.

Zusammengefasst handelt es sich bei Kupfer also um ein häufiges, preiswertes Übergangsmetall, das zahlreiche Ligandenkombinationen und im Gegensatz zu „klassischen“ Übergangsmetallen mehrere verschiedene Koordinationsgeometrien ermöglicht. Neben diesen vielseitigen Optionen zur Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften ist vor allem der Zugang zu effizienter Emission via TADF ein maßgeblicher Grund für das rege Interesse an lumineszenten Kupfer(I)-verbindungen. Da die strahlenden Übergänge von Kupfer(I)-komplexen in der Regel CT-Charakter haben, sind die Grenzorbitale räumlich voneinander getrennt. Hierdurch ergibt sich ein kleines Austauschintegral K , was wiederum zu kleinen Energielücken $\Delta E(S_1-T_1)$ führt und TADF bei Kupfer(I)-komplexen begünstigt. TADF konnte zwar auch bei den Verbindungen anderer Metalle nachgewiesen werden, aber die Anzahl bekannter Komplexe hält sich bislang stark in Grenzen.^[46,81]

Im Folgenden werden die Entwicklungen der letzten Jahre am Beispiel ausgewählter mono- und dinuklearer tetraedrischer Komplexe, trigonaler und linearer Verbindungen sowie Kupferclustern vorgestellt. Silberverbindungen werden aufgrund der Seltenheit des Metalls außen vorgelassen. Zahlreiche der gezeigten Verbindungen emittieren via TADF, was einerseits auf kleine Energielücken $\Delta E(S_1-T_1)$ zurückzuführen ist, im Fall einiger dinuklearer Verbindungen aber auch auf kooperative Effekte der Kupfer-Atome zurückzuführen ist.

Tetraedrische Kupfer(I)-komplexe

In Abbildung 1.20 sind ausgewählte Beispiele heteroleptischer mononuklearer Kupfer(I)-komplexe gezeigt. Die photophysikalischen Daten sämtlicher tetraedrischen Komplexe sind zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit in Tab 1.3 am Ende des Abschnitts aufgeführt.

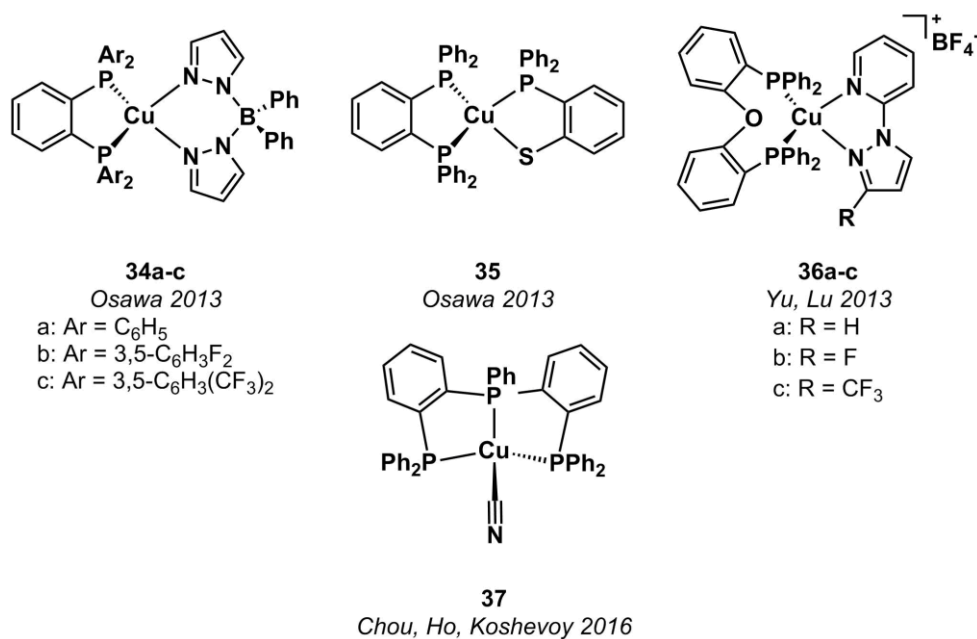


Abbildung 1.20: Strukturen ausgewählter mononuklearer tetraedrischer Kupferkomplexe: neutrale Komplexe mit anionischen Boratliganden (**24a-c**)^[82], Phosphinobenzothiolat (**35**)^[83] oder Cyanid (**37**)^[84] sowie die kationischen Komplexe **36a-c**^[85].

Die Gruppe um Osawa stellte die neutralen Kupfer(I)-komplexe **34a-c** mit bidentaten Phosphanen als Neutralliganden und anionischen Bis-(pyrazol-1-yl)-boraten vor.^[82] Die Komplexe emittieren in Lösung mit geringer Effizienz rot. Werden sie jedoch in eine Polymermatrix eingebettet, findet eine deutliche Blauverschiebung der Emission zu $\lambda_{\text{max}} = 523\text{-}545$ nm statt. Die Quantenausbeuten im Film liegen bei deutlich über 50 % und die Lebenszeiten im Bereich weniger μs ($\tau < 8 \mu\text{s}$). Diese höheren Quantenausbeuten wurde darauf zurückgeführt, dass eine in Lösung stattfindende Jahn-Teller-Verzerrung des angeregten Zustands mit anschließender strahlungsloser Desaktivierung in der starren Umgebung der Polymermatrix unterdrückt wird. Die kurzlebige Lumineszenz bei Raumtemperatur wird auf TADF zurückgeführt, was durch die kleine Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1) < 1600 \text{ cm}^{-1}$ begünstigt wird. Alle drei Verbindungen sind sublimierbar und erreichen in OLEDs sehr gute externe Quanteneffizienzen (EQE) von 12-18 %. Durch den Austausch der Bis-(pyrazol-1-yl)-boratliganden gegen Diphenylphosphinobenzthiolat wurde in derselben Gruppe der ebenfalls neutrale Komplex **35** erhalten.^[83] Die berechnete Energielücke $\Delta E(S_1-T_1)$ in dieser Verbindung ist äußerst klein (309 cm^{-1}), was zu effizientem TADF mit sehr kurzen Lebenszeiten von $\tau_1 = 0.33 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 1.73 \mu\text{s}$ bei Raumtemperatur im Festkörper führt. In OLEDs konnte eine EQE von 8 % erreicht werden, gegenüber den Komplexen **34a-c** wurde die Leistung also nicht verbessert.

Die Gruppen von Yu und Lu berichteten von einer Reihe kationischer TADF-Emitter **36a-c** mit DPEPhos (Bis-(2-diphenylphosphino)-phenylether) und in 3-Position substituierten 2-Pyridylpyrazolaten.^[85] In DCM-Lösung weisen die Verbindungen grüne bis orange Emission auf, die sich im Festkörper hypsochrom nach blau-grün verschiebt. Es wurden gute Quantenausbeuten von bis zu 45 % in Lösung und 87 % im Festkörper erreicht. Die höchste EQE in OLEDs liegt zwar nur bei 8.5 % für Verbindung **36c**, doch die Leuchtdichte (20.12 cd/A) und der Helligkeits-Spitzenwert (2033 cd/m^2) der mit dieser Verbindung hergestellten OLED sind enorm hoch.

Ein seltenes Beispiel für einen tetraedrischen Kupfer(I)-komplex mit einem tridentaten Phosphanliganden und einem monodentaten Nitrilliganden, Verbindung **37**, wurde von Chou, Ho, Koshevoy und Mitarbeitern publiziert.^[84] Die Quantenausbeute der grünen Emission im Festkörper ist sehr hoch ($\phi = 70 \%$). Es wurden zwar keine temperaturabhängigen Untersuchungen der Lebenszeit vorgenommen, doch schließen die Autoren aufgrund der Lebensdauer von $\tau = 15 \mu\text{s}$ TADF aus. Die Ratenkonstante der Phosphoreszenz würde somit bei $k_r = 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ liegen, was für einen reinen Phosphoreszenzemitter auf Basis von Kupfer(I) sehr gut ist. Ferner bietet das gewählte Ligandenmotiv Möglichkeit zur Verbrückung mit weiteren Komplexfragmenten. Durch schrittweise Synthese können somit gemischtmetallische Systeme generiert werden.

Dinukleare Kupfer(I)-komplexe zeichnen sich häufig durch eine starke Verzerrung der tetraedrischen Geometrie aus, was unter anderem dem Bisswinkel der verwendeten Liganden geschuldet ist. Die Dinuklearität wird oft durch verbrückende Halogenide hergestellt, die einen Beitrag zu den strahlenden Übergängen in Form von $(X+M)\text{LCT}$ -Zuständen leisten. Alternativ können dreifach koordinierte Kupferatome Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen ausbilden, sofern es durch verbrückende Liganden begünstigt wird. Ausgewählte Beispiele sind Abbildung 1.21 zu entnehmen.

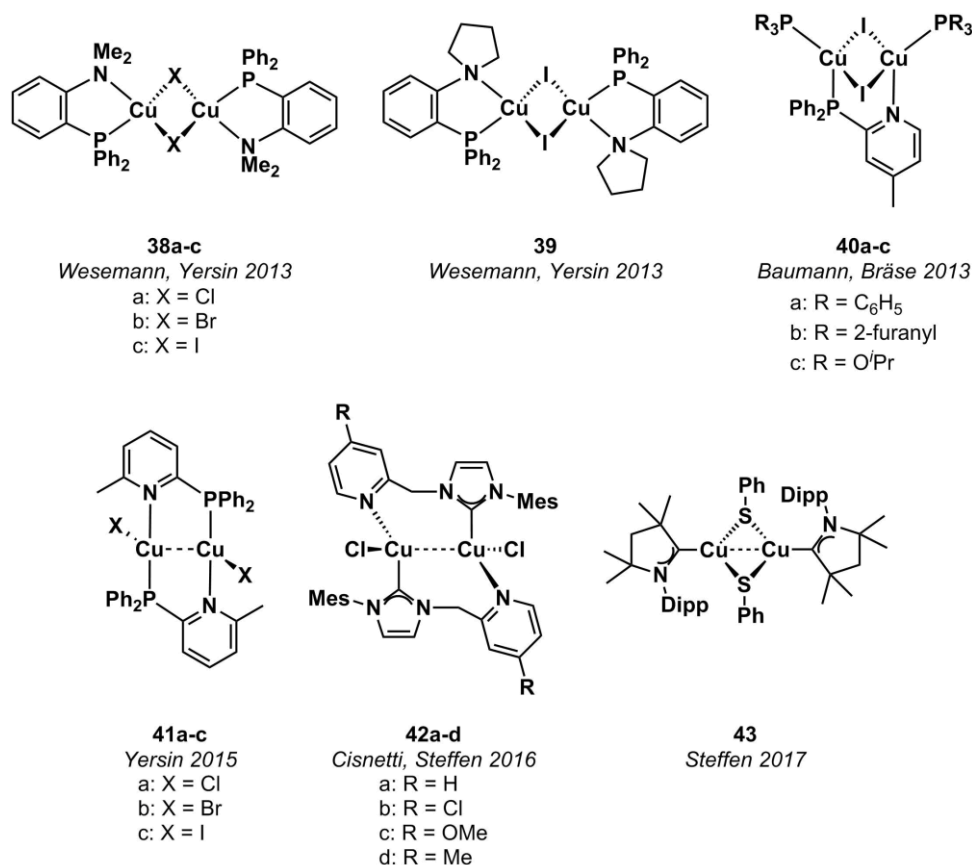


Abbildung 1.21: Strukturen ausgewählter dinuklearer tetraedrischer Kupferkomplexe mit verbrückenden Halogeniden (**38-40**)^[44j,86], Metallbindung (**41a-c, 42a-d**)^[44h,44i] und verbrückenden Thiolatliganden (**43**)^[87].

In den Gruppen um Wesemann und Yersin konnte eine Reihe von [CuX]₂-Verbindungen **38a-c** und **39** mit chelatisierenden Aminophosphanliganden hergestellt werden.^[44j] Die Komplexe emittieren bei 300 K im Festkörper im blauen bis grünen Spektralbereich mit guten Quantenausbeuten von bis zu 65 %. Aufgrund der kleinen Energielücken ΔE(S₁-T₁) wurde Emission mittels TADF mit sehr hohen Ratenkonstanten aus einem ³(MX)LCT-Zustand ermöglicht. Im selben Jahr stellten Baumann, Bräse und Mitarbeiter eine Reihe von Komplexen der allgemeinen Formel [Cu₂(μ-I)₂(PyrPhos)(PR₃)₂] vor, wobei alkylsubstituierte 2-Diphenylphosphanpyridine als verbrückende P[^]N-Liganden und diverse Phosphane als Donoren eingesetzt wurden.^[86] In Abbildung 1.21 sind die drei besonders effizienten Vertreter der Verbindungsklasse **40a-c** zu sehen. Sämtliche Komplexe emittieren im grünen bis gelben Spektralbereich und besitzen moderate bis exzellente Quantenausbeuten. In Kombination mit den äußerst niedrigen Lebenszeiten (τ < 4 μs), die auf TADF zurückzuführen sind, sind Ratenkonstanten in der Größenordnung kommerzieller Iridium(III)- und Platin(II)-emitter zu erwarten.

Beispiele für dinukleare Kupferverbindungen, in denen cuprophile Wechselwirkungen auftreten, wurden 2015 von Yersin und Mitarbeitern^[44h] (**41a-c**) sowie 2016 von den Gruppen um Cisnetti und Steffen^[44i] (**42a-d**) veröffentlicht. In beiden Studien wurden bemerkenswerte Unterschiede des Emissionsmechanismus gegenüber den bisher diskutierten Verbindungen festgestellt. Bei den Verbindungen **41a-c** wurde beobachtet, dass die Emission bei Raumtemperatur nicht ausschließlich auf TADF zurückzuführen ist, sondern ca. 20 % der Emission aus dem T₁-Zustand stattfindet. Diese ungewöhnliche Beobachtung ist auf außergewöhnlich starke Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen, aufgrund derer die strahlende Ratenkonstante für den T₁→S₀-Übergang bei 2.4·10⁴ s⁻¹ liegt. Die

Verbindungen erreichen bei Raumtemperatur im Festkörper exzellente Quantenausbeuten ($\phi > 0.90$) und strahlende Ratenkonstanten von bis zu $1.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Die Verbindungen **42a-d** von Cisnetti, Steffen und Mitarbeitern weisen bei Raumtemperatur im Festkörper in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Picolylfragment grüne Emission mittels TADF oder Phosphoreszenz oder einer Kombination beider Prozesse auf. Der Cu_2 -Kern wirkt im Fall der TADF-Emitter **42a,b** auf den S_1 -Zustand, wodurch RISC aus dem T_1 -Zustand und anschließend sehr effiziente Fluoreszenz möglich ist. Die geringfügige Verzerrung der Geometrie im Fall des Methoxy-substituierten Komplexes **42c** führt hingegen dazu, dass der Cu_2 -Kern maßgeblich den Triplett-Zustand beeinflusst und sich die Effektivität der Phosphoreszenz drastisch erhöht, während sich die Kopplung mit dem S_1 -Zustand verschlechtert. Im Fall von Komplex **42d** mit Methylsubstituent an der Picolylgruppe wirken beide Mechanismen, was zu einer hohen strahlenden Ratenkonstante von $7.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ führt. Beide Studien verdeutlichen den signifikanten Einfluss, den cuprophile Wechselwirkungen und sich dadurch ergebende kooperative Effekte auf die Effizienz der Emission haben.

Ebenfalls von der Gruppe um Steffen wurde der thiolatverbrückte Kupfer(I)-CAAC-Komplex **43** vorgestellt.^[87] Durch den Austausch von Halogeniden gegen verbrückende Thiophenolatliganden wurde eine deutliche Rotverschiebung der Emission im Festkörper erreicht. Die Verbindung emittiert mittels Phosphoreszenz gelb-orange mit moderater Quantenausbeute ($\phi = 40 \%$).

Wie die zahlreichen Beispiele belegen, wurde im Lauf der vergangenen Jahre durch Beachtung einiger simpler Designkriterien häufig Zugang zu effizienten TADF-Emittern erhalten. Ferner konnten einige leistungsfähige Triplettmitter auf Basis von Kupfer(I)-Komplexen vorgestellt werden. Die dinuklearen Verbindungen **41a-c** und **42a-d** nehmen eine Sonderstellung ein, da aufgrund der cuprophilen Wechselwirkungen und deren gravierendem Einfluss auf das Emissionsverhalten sowohl effiziente Triplett- wie auch TADF-Emission zugänglich ist. Die Darstellung und Nutzung von Kupfer-Kupfer-Bindungen für Emittermaterialien ist bislang jedoch die Ausnahme, da klare Bedingungen zum Erhalt derartiger Systeme fehlen.

Tabelle 1.3: Photophysikalische Daten der vorgestellten tetraedrischen Kupfer(I)-verbindungen.

Verbindung	Medium	T [K]	λ_{\max} [nm]	τ [μ s]	ϕ	k_r [10^4 s $^{-1}$] ^a	Ref.
34a	2-Me-THF	293	609	0.08	< 0.01	- ^b	[82]
		77	524	1100	0.84	0.1	
	mCP	293	545	3.8	0.50	12.5	
		77	550	170	n.g.	-	
34b	2-Me-THF	293	614	0.13	< 0.01	- ^b	[82]
		77	510	800	0.88	0.1	
	mCP	293	534	3.6	0.63	15.7	
		77	534	400	n.g.	-	
34c	2-Me-THF	293	616	0.35	0.02	< 0.1	[82]
		77	494	300	0.93	0.3	
	mCP	293	523	8.2	0.68	8.5	
		77	514	270	n.g.	-	
35	FK	293	521	0.33, 1.73	0.52	-	[83]
		77	534	847	0.73	0.1	
36a	CH ₂ Cl ₂	293	590	1.6	0.02	- ^b	[85]
		FK	293	490	20.4	0.56	
36b	CH ₂ Cl ₂	293	536	11.9	0.45	3.8	[85]
		FK	293	465	12.2	0.87	
36c	CH ₂ Cl ₂	293	540	13.3	0.30	2.3	[85]
		FK	293	492	22.8	0.75	
37	CH ₂ Cl ₂	293	665	n.g.	< 0.01	- ^b	[84]
		FK	293	530	15.4	0.70	
38a	FK	300	506	6.6	0.45	6.8	[44j]
		77	513	220	1.00	0.5	
38b	FK	300	490	4.1	0.65	16	[44j]
		77	498	930	1.00	0.1	
38c	FK	300	464	4.6	0.65	14	[44j]
		77	471	270	1.00	0.4	
39	FK	300	465	5.6	65	12	[44j]
		77	465	250	100	0.4	
40a	FK	300	510	1.92	0.99	5.1	[86]
40b	FK	300	500	1.76	0.84	4.8	[86]
40c	FK	300	534	0.85	0.84	10	[86]
41a	FK	300	485	8.3	0.92	11	[44h]
		77	510	44	0.97	2.2	
41b	FK	300	501	12.4	0.52	4.2	[44h]
		77	526	84	0.97	1.2	
41c	FK	300	484	7.3	0.76	10	[44h]
		77	511	51	0.90	1.8	
42a	FK	298	520	11	0.59	5.4	[44i]
		77	530	97.6	n.g.	-	
42b	FK	298	550	11	0.49	4.5	[44i]
		77	559	90, 155	n.g.	-	
42c	FK	298	538	15.3	0.67	4.4	[44i]
		77	544	18.7	n.g.	-	
42d	FK	298	523	9.2	0.68	7.4	[44i]
		77	536	23, 113	n.g.	-	
43	FK	298	612	36	0.39	1.1	[87]
		77	633	86	n.g.	-	

^a Berechnet mit $k_r = \phi/\tau_{\text{obs}}$, sofern nicht in Referenz angegeben; ^b wegen niedriger ϕ nicht berechnet; n.g. = nicht gemessen.

Trigonale und lineare Kupfer(I)-komplexe

Zusätzlich zu tetraedrischen Komplexen konnten in den letzten Jahren weitere Geometrien für lumineszente Kupfer(I)-verbindungen etabliert werden. Der Vorteil gegenüber tetraedrischen Komplexen ist, dass Jahn-Teller-Verzerrungen im angeregten Zustand und damit einhergehende strahlungslose Desaktivierungsprozesse vermieden werden, was zu höheren Effizienzen führen sollte. Einige aktuelle Beispiele für trigonal planare Komplexe sind in Abbildung 1.22 und für lineare Komplexe in Abbildung 1.23 zu sehen, eine Zusammenfassung der photophysikalischen Daten befindet sich am Ende des Abschnitts in Tabelle 1.4.

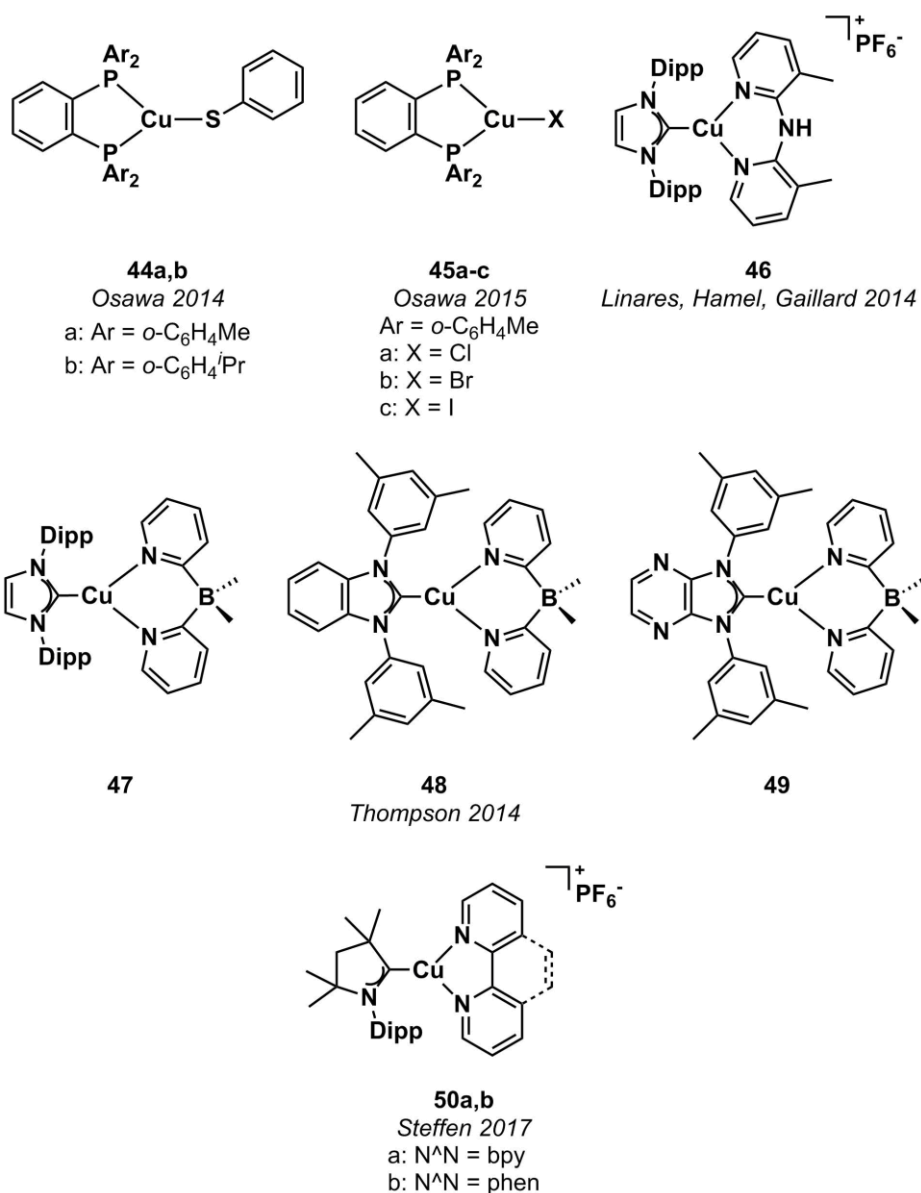


Abbildung 1.22: Strukturen ausgewählter trigonaler Kupfer(I)-komplexe mit zweizähligen Phosphanliganden und Thiolat (**44a,b**)^[88] oder Halogeniden (**45a-c**)^[89], mit NHC und verbrückendem Dipyrrolylamin (**46**)^[90], mit Pyridylborat und diversen Carbenen (**47-48**)^[91] sowie mit neuartigen CAAC-Donorliganden und Diimininen (**50a,b**)^[87].

In der Gruppe um Osawa wurden zahlreiche neutrale Kupfer(I)-komplexe mit chelatisierenden Phosphanliganden und Thiophenolat (**44a,b**) oder Halogeniden (**45a-c**) hergestellt,^[88-89] die blaue bis blaugrüne Emission besitzen. Die Emission der Thiophenolatkomplexe **44a,b** ist auf LLCT-Übergänge zurückzuführen, wobei das Thiophenolat als Donor und das bidentate Phosphan als Akzeptor fungiert.

Trotz der sehr kleinen Beteiligung des Metalls am strahlenden Übergang findet die Emission mittels TADF statt, da die Energielücke $\Delta E(S_1-T_1)$ wegen des starken CT-Charakters des strahlenden Übergangs unter 700 cm^{-1} liegt. Ferner hängt die Emissionsfarbe von der Position des Phenylrings des Thiolats relativ zur SCuP_2 -Ebene ab. Liegt eine koplanare Orientierung vor, findet hochenergetische blaue Emission statt (77 K in Lösung und im Festkörper), wohingegen eine senkrechte Orientierung gleichermaßen zur Stabilisierung des S_1 - und T_1 -Zustands führt und sich orange TADF-Emission ergibt (293 K in Lösung). Die Emission der Halogenidkomplexe **45a-c** findet dagegen aus einem (X+M)LCT-Zustand mit guten Quantenausbeuten von 38-71 % statt. Aufgrund des CT-Charakters des Übergangs ist die Energielücke $\Delta E(S_1-T_1)$ erneut sehr klein ($< 830 \text{ cm}^{-1}$). In OLEDs wurden erreichen diese Verbindungen gute EQEs von 21 % mit hervorragenden Leuchtdichten oberhalb von 60 cd/A .

Die Gruppen um Linares, Hamel und Gaillard stellten 2014 kationische Kupfer(I)-carbenkomplexe mit zahlreichen bidentaten N[^]N-Chromophoren vor, die im blauen bis blau-grünen Spektralbereich emittieren.^[90] Insbesondere der abgebildete Komplex **46** mit Di-(3-methyl-2-pyridyl)-amin als Chromophorligand besitzt bei Raumtemperatur im Festkörper eine sehr gute Quantenausbeute von 86 % im Tiefblauen ($\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$). Die Emission aller Verbindungen findet via Phosphoreszenz mit relativ langer Lebenszeit statt, eine Verwendung in OLEDs ist daher trotz der effizienten hochenergetischen Emission unwahrscheinlich.

Der Gruppe um Thompson gelang durch die Einführung von Di-(2-pyridyl)-dimethylborat als starkem anionischen Donorliganden in den Komplexen **47-49**, erstmals (M+L)LCT-Übergänge auf die üblicherweise als Donor agierenden Carbenliganden zu erzwingen.^[91] Die Variation des NHC-Liganden ermöglicht das Abdecken eines breiten Farbspektrums von blau (**47**) bis rot (**49**) mit guter Effizienz. Temperaturabhängige Untersuchungen der Lebenszeiten weisen auf exklusive Triplett-Emission hin, wobei für Phosphoreszenz sehr hohe strahlende Ratenkonstanten bis zu $7.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden.

Erste Beispiele trigonaler Komplexe, bei denen cyclische Alkylaminocarbene (CAAC) als Donorliganden verwendet wurden, wurden 2017 von Steffen und Mitarbeitern vorgestellt.^[87] Im Vergleich zu „klassischen“ Carbenen auf Basis von Imidazolen handelt es sich bei CAACs um stärkere σ -Donoren,^[92] was zu einer Destabilisierung der besetzten Orbitale mit Kupfer-d-Charakter und somit einer Rotverschiebung der Emission führt. Tatsächlich ist die Emission der Komplexe **50a,b** bei Raumtemperatur im Festkörper bei 670 nm bathochrom gegenüber den analogen Komplexen mit IDipp ($\lambda_{\text{max}} \approx 650 \text{ nm}$)^[90] verschoben. Die niedrige Effizienz der Emitter ($\phi < 1 \%$) ist für diesen niederenergetischen Emissionsbereich nicht ungewöhnlich.

Im Bereich linearer Kupfer(I)-komplexe (siehe Abbildung 1.23) stellte die Gruppe um Steffen die ersten phosphoreszierenden Verbindungen **51a-c** und **52** vor.^[87] Durch Koordination von CAAC-Liganden an Kupfer(I)-halogenide (**51a-c**) wurde grüne Emission mit guten Quantenausbeuten ($\phi = 33-60 \%$) erreicht. Im Gegensatz dazu sind analoge Kupfer(I)-halogenidokomplexe mit NHC-Liganden quasi nicht lumineszent.^[95] Im Rahmen von DFT-Studien wurde herausgefunden, dass die besseren π -Akzeptoreigenschaften der CAAC-Liganden eine stärkere Beteiligung des Kupferatoms am LUMO bewirken. Das dadurch erhöhte SOC ermöglicht eine schnellere Population des T_1 -Zustands und anschließende Phosphoreszenz, wobei die Carben-Stickstoff-Bindung die Chromophoreinheit bildet. Zusätzlich konnte der homoleptische Komplex **52** mit zwei CAAC-Liganden synthetisiert werden. Bei Komplex **52** handelt es sich um einen sehr guten tiefblauen Emitter ($\lambda_{\text{max}} = 398 \text{ nm}$, $\phi = 65 \%$), dessen

Emission ausschließlich auf Phosphoreszenz basiert. Mit $9.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ besitzt diese Verbindung die bislang höchste strahlende Ratenkonstante, die für einen Triplett-Emitter auf Kupfer(I)-basis festgestellt wurde, was eine deutliche Annäherung an Platin(II)- und Iridium(III)-emitter bedeutet. Credgington, Linnolahti, Bochmann und Mitarbeiter berichteten unter anderem die strukturell sehr ähnlichen Verbindungen **53a-d** mit vergleichbaren Emissionsbereichen, allerdings beschrieben sie die Emission zunächst als ps-Fluoreszenz.^[93] In Folgestudien der Autoren und weiterer Gruppen^[96] wurde die ursprüngliche Interpretation jedoch widerlegt und Phosphoreszenz als aktiver Emissionsmechanismus festgestellt.

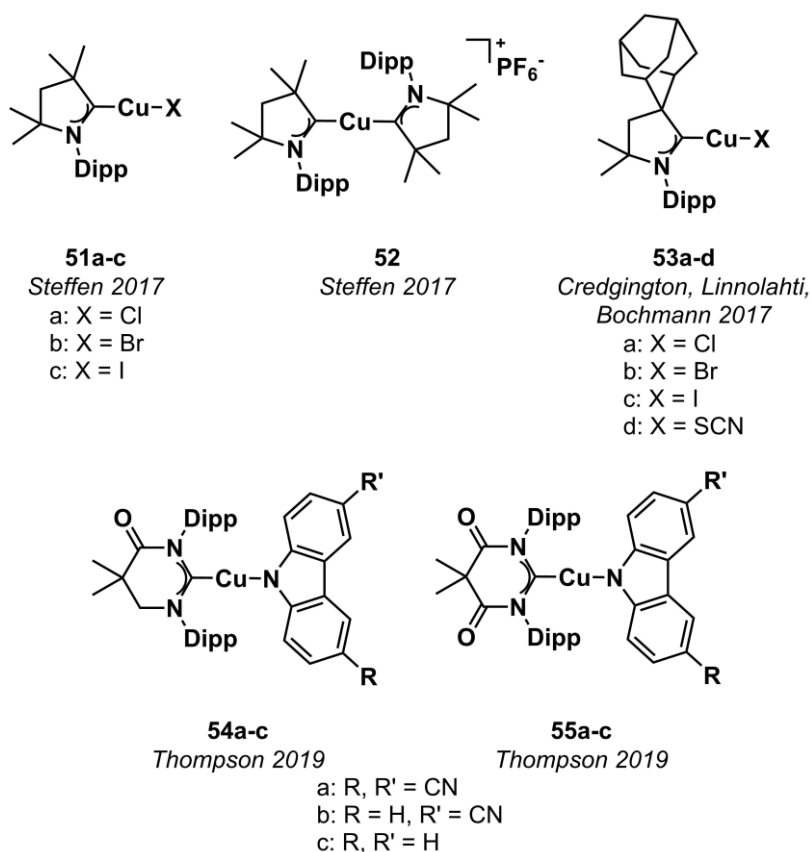


Abbildung 1.23: Strukturen linearer Kupfer(I)-komplexe mit CAAC-Liganden (**51-53**)^[87,93] und Amidocarbenen (**54,55**)^[94].

Kürzlich gelang es der Gruppe um Thompson, die linearen Komplexe **54a-c** und **55a-c** mit verschiedenen Carbazolaten (Cbz) als Donorliganden und Mono- (MAC) und Diamidocarbenen (DAC) als Akzeptoren darzustellen.^[97] Die Verbindungen besitzen äußerst hohe strahlende Ratenkonstanten im Bereich von 10^5 - 10^6 s^{-1} und gute bis hervorragende Quantenausbeuten im Festkörper sowie in Polystyrolfilmen. Durch verschiedene Kombinationen von substituierten Carbazolaten und Carbenen kann fast das gesamte sichtbare Spektrum abgedeckt werden. Die Effizienz dieser Emitter ist auf Emission via TADF zurückzuführen, was durch kleine Energielücken $\Delta E(S_1-T_1)$ (500 cm^{-1} für **54c**) ermöglicht wird. In OLEDs wurden gute EQEs zwischen 15.4 und 19.4 % erreicht.

Zusammengefasst wurden in den letzten Jahren eindrucksvolle Fortschritte auf dem Gebiet molekularer Kupfer(I)-basierter Luminophore erzielt. Diese Fortschritte sind nicht zuletzt der Erschließung neuer Koordinationsgeometrien und der Etablierung neuer Donor- und Akzeptorligandenklassen geschuldet, wodurch über weite Bereiche des sichtbaren Spektrums leistungsfähige Emitter generiert werden konnten. Eine wesentliche Limitierung stellt jedoch nach wie

Tabelle 1.4: Photophysikalische Daten der vorgestellten trigonaler und linearen Kupfer(I)-verbindungen.

Verbindung	Medium	T [K]	λ_{\max} [nm]	τ [μ s]	ϕ	k_r [10^4 s $^{-1}$] ^a	Ref.
44a	2-Me-THF	293	592	1.4	0.24	17	[88]
		77	466	1300	0.95	< 0.1	
	FK	293	488	6.6	0.95	14	[88]
		77	481	1100	0.95	< 0.1	
44b	2-Me-THF	293	546	1.0	0.15	10	[88]
		77	492	2300	0.95	4.1	
	FK	293	500	5.0	0.95	19	[88]
		77	504	1900	0.95	< 0.1	
45a	FK	293	517	4.6	0.38	7.6	[89]
		77	507	2500	0.56	< 0.1	
	CH ₂ Cl ₂	293	534	4.9	0.43	8.6	[89]
		mCP	293	520	4.6, 6.1	0.68	
45b	FK	293	512	8.0	0.55	6.8	[89]
		77	500	360	0.85	0.2	
	CH ₂ Cl ₂	293	527	5.4	0.47	9.4	[89]
		mCP	293	514	3.9, 5.5	0.71	
45c	FK	293	473	7.1	0.59	8.4	[89]
		77	456	100	0.85	0.9	
	CH ₂ Cl ₂	293	517	6.5	0.60	9.2	[89]
		mCP	293	504	1.4, 3.2	0.63	
46	FK	293	436	78	0.86	1.1	[90]
47	FK	293	476	11	0.80	7.2	[91]
		77	492	36	n.g.	-	
48	FK	293	570	15	0.70	4.7	[91]
		77	586	17	n.g.	-	
49	FK	293	638	7.5	0.16	3.3	[91]
		77	650	21	n.g.	-	
50a	FK	298	670	n.g.	n.g.	-	[87]
		77	682, 835	0.9	n.g.	-	
50b	FK	298	672	0.1, 1.1	0.01	- ^{b,c}	[87]
		77	688	86	n.g.	-	
51a	FK	298	511	26	0.60	2.3	[87]
		77	526	41	n.g.	-	
51b	FK	298	512	19	0.48	2.5	[87]
		77	531	43	n.g.	-	
51c	FK	298	512	7.5	0.33	4.4	[87]
		77	546	25	n.g.	-	
52	FK	298	398	6.9	0.65	9.4	[87]
		77	396	9.1	n.g.	-	
53d	FK	298	429	2.7·10 ⁻³ , 7.5	0.31	- ^b	[93]
54a	FK	293	438	0.37, 1.8	0.05	3.8	[94]
		77	438	7100	n.g.	-	
54b	FK	293	474	0.75	0.76	100	[94]
		77	468	90	n.g.	-	
	2-Me-THF	293	492	1.2	1.00	83	[94]
		77	428	2200	n.g.	-	
54c	PS	293	468	1.3	1.00	77	[94]
		77	464	100	n.g.	-	
55a	FK	293	492	0.84	0.53	63	[94]
		77	482	160	n.g.	-	
55b	FK	293	550	1.0	0.68	68	[94]
		77	558	280	n.g.	-	
55c	FK	293	616	0.33	0.15	45	[94]
		77	598	180	n.g.	-	
55c	FK	293	658	0.39	0.12	31	[94]
		77	634	310	n.g.	-	

^a Berechnet mit $k_r = \phi/\tau_{\text{obs}}$, sofern nicht angegeben; ^b nicht berechnet, da mehrere ungewichtete Lebenszeiten angegeben wurden; ^c wegen niedriger ϕ nicht berechnet; n.g. = nicht gemessen.

vor der niederenergetische Emissionsbereich dar, da der zunehmende Einfluss strahlungsloser Prozesse im Roten und NIR zu signifikanten Effizienzeinbußen führt.

Kupfercluster

Eine weitere Klasse lumineszenter Kupfer(I)-komplexe sind ligandenstabilisierte Clusterverbindungen, in denen kurze Kupfer-Kupfer-Abstände auftreten. Die für Cluster charakteristischen Metall-Metall-Wechselwirkungen sind für Münzmetalle in der Oxidationsstufe +1 häufig zu beobachten und auf das Zusammenspiel relativistischer und dispersiver Effekte zurückzuführen,^[98] die für Gold am stärksten und für Kupfer am schwächsten ausgeprägt sind. Im Fall von Kupfer sind vor allem Halogenido- und Alkylkomplexe dafür bekannt, vielfältige Clusterstrukturen auszubilden. Die in Abbildung 1.24 gezeigten Strukturen von **56** und **57** sind daher nur als ausgewählte Vertreter zu verstehen und nicht repräsentativ für alle Kupfercluster. Ein umfassender Überblick kann im entsprechenden Abschnitt des Übersichtsartikel von Yam und Mitarbeitern gewonnen werden, der sich mit Aggregaten von d^8 - und d^{10} -Metallkomplexen beschäftigt.^[99] Zahlreiche dieser Verbindungen sind lumineszent,^[99] und im Fall von Kupfer(I)-iodidoclustern wie **56** wurde zudem stimulusresponsives Verhalten festgestellt.^[100]

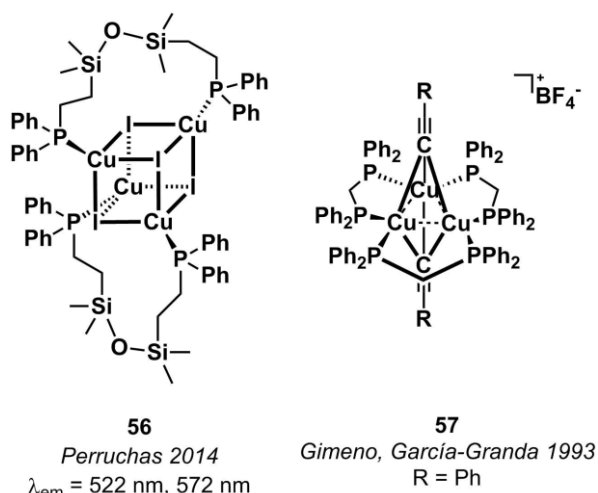


Abbildung 1.24: Cubanstruktur des Kupfer(I)-iodidoclusters **56**^[100a] und trigonal-bipyramidale Struktur des Kupfer(I)-alkylkomplexes **57**^[101].

Während Verbindung **56** im kristallinen Feststoff grüne Emission aufweist, emittiert eine gemahlene Probe im Gelben. Die Veränderung der Emission durch Reibung ist auf eine Verzerrung der Cubanstruktur zurückzuführen, wodurch sich die Kupfer-Kupfer-Abstände verändern und die elektronischen Übergänge beeinflusst werden. Obwohl diese Eigenschaft von Interesse für die Herstellung von Funktionsmaterialien ist, sind Kupfercluster keine idealen Kandidaten für Materialwissenschaften, da sich ihre Strukturen und somit auch die konkreten Emissionseigenschaften nur bedingt im Vorherein bestimmen lassen.

Zusammenfassend bieten sich bei Kupfer(I)-komplexen zahlreiche Möglichkeiten, Einfluss auf die Emissionseigenschaften zu nehmen. So konnten bislang effiziente Emittier für weite Bereich des sichtbaren Spektrums erhalten werden. Dennoch stellt niederenergetische Emission, wie schon bei „klassischen“ Emittieren, nach wie vor ein Problem dar, da aufgrund des signifikanten Einflusses strahlungsloser Prozesse nur geringe Effizienzen erreicht werden. TADF als neuer Emissionsmechanismus besitzt großes Potenzial, und es ist gelungen, Kupferkomplexe mit hohen Ratenkonstanten im Bereich kommerzieller Emittier auf Basis von Iridium(III) darzustellen. Die

kooperativen Effekte, die im Fall einiger dinuklearer Kupferverbindungen berichtet wurden, weisen auf das hohe Potenzial des Strukturmotivs hin, doch wurden bislang keine klaren Designkriterien gefunden, um solche Verbindungen zuverlässig herstellen zu können. Im Bereich stimulusresponsiver Funktionsmaterialien war es möglich, Clusterverbindungen mit schaltbarer Lumineszenz zu erhalten. Da die diskreten Strukturen von Clustern jedoch nicht vorhersehbar sind und in der Folge keine Kontrolle der exakten Emissionseigenschaften möglich ist, sind sie für potenzielle Anwendungen nur von geringem Interesse.

1.3 Zielsetzung der Promotion

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Beitrag zur aktuellen Erforschung Kupfer(I)-basierter Emitter geleistet werden, wobei der Fokus einerseits auf Komplexe mit Emission im NIR-Bereich und andererseits auf responsive Materialien gelegt wurde. Neben der Erarbeitung zuverlässiger Syntheserouten sollten durch eine Kombination von diversen strukturellen Charakterisierungsmethoden, photophysikalischen Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hergestellt werden, um Zugang zu neuen Emittermaterialien zu gewährleisten.

Im Bereich der NIR-Emitter wurden mehrere Strategien verfolgt. Zum einen wurde untersucht, ob durch die Einführung höherer Homologe von Hauptgruppenelementen in Chromophorliganden eine Rotverschiebung der Emission erreicht wird. Dieses Verhalten wurde für organische Emittermaterialien bereits beschrieben,^[102] doch bislang fehlen Studien an Übergangsmetallkomplexen, die analoges Verhalten belegen. Es wurde das gut erforschte Ligandensystem 2-(Pyridin-2-yl)-benzimidazol ausgewählt, um umfangreiche Vergleiche mit einem breiten Spektrum literaturbekannter Verbindungen zu gewährleisten.

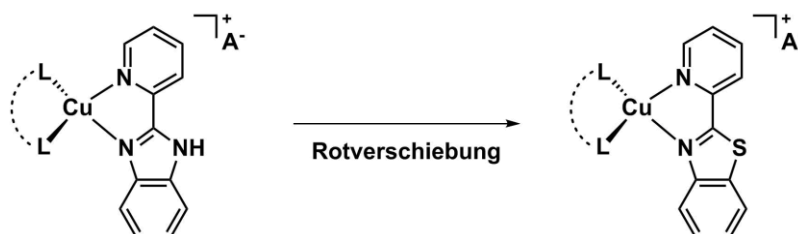


Abbildung 1.25: Allgemeines Strukturmotiv tetraedrischer Kupfer(I)-komplexe mit 2-(Pyridin-2-yl)-benzimidazol als Chromophor und schwefelsubstituiertem Analogon für rotverschobene Emission.

Durch die Synthese zahlreicher tetraedrischer und trigonaler Kupfer(I)-komplexe mit verschiedenen Donorliganden und einem schwefelsubstituierten π -Chromophor wurde der Einfluss von Eigenschaften wie sterischer Abschirmung, Elektronik des Komplexes und Komplexgeometrie auf das Emissionsverhalten untersucht, um eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu erhalten. Neben Synthese und struktureller Charakterisierung wurden dazu umfangreiche photophysikalische Studien durchgeführt.

Zum anderen sollte das Emissionsverhalten der völlig neuen Ligandenklasse der Diborine untersucht werden. In Kooperation mit der Forschungsgruppe um Prof. Holger Braunschweig wurde in Vorarbeiten das eindrucksvolle Emissionsverhalten von Kupfer(I)-diborenverbindungen gezeigt.^[103] Diese Verbindungen weisen ligandenzentrierte grün-gelbe Fluoreszenz auf und die Rolle des koordinierten Münzmetalls beschränkt sich auf elektrostatische Wechselwirkungen. Diborine sind im

Gegensatz zu Diborenen elektronenreicher und weisen tiefliegendere LUMOs auf, weshalb einerseits eine stärkere Wechselwirkung mit einem Übergangsmetall und andererseits rotverschobene Emission erwartet wird. Um die erwarteten photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen aufzuklären, wurden sie nach erfolgreicher Synthese im Rahmen der Promotionsarbeiten von Dr. Jan Mies und Dr. Theresa Dellermann^[104] im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch untersucht.

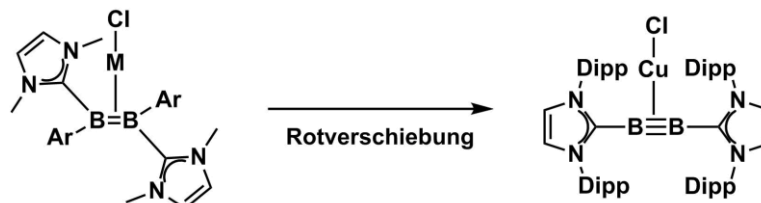


Abbildung 1.26: Allgemeines Strukturmotiv von Kupfer(I)-diboren- und -diborinkomplexen.

In einem weiteren Projekt wurden durch Einführung einer weiteren Koordinationsstelle in das bereits erwähnte 2-(Pyridin-2-yl)-benzimidazoligandensystem Vorarbeiten für die Herstellung dinuklearer Kupfer(I)-komplexe geleistet. In früheren Forschungsarbeiten zeigte sich, dass in dinuklearen Systemen unter Ausbildung von Kupfer-Kupfer-Bindungen kooperative SOC-Effekte auftreten können, die effiziente Emission ermöglichen.^[44] Um zu überprüfen, ob dinukleare Systeme in Abwesenheit cuprophiler Wechselwirkungen trotzdem kooperative Effekte, z.B. durch externes SOC, aufweisen, wurden verbrückende Chromophorliganden ausgewählt. Es sollten einerseits mononukleare Komplexe hergestellt werden, um als Referenzpunkt für SOC in diesem System zu dienen. Andererseits sollten dinukleare Komplexe hergestellt werden, wobei durch Variation des Übergangsmetalls zusätzlich gemischtmetallische Systeme zugänglich sind.



Abbildung 1.27: Allgemeines Strukturmotiv mononuklearer und dinuklearer tetraedrischer Kupfer(I)-komplexe zur Untersuchung kooperativer Effekte.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Untersuchung dinuklearer Kupfer(I)-NHC-komplexe mit Blick auf mechanochrome Lumineszenz. In Vorarbeiten wurde festgestellt, dass lineare Kupferkomplexe mit alkylverbrückten NHC-Liganden ein vielschichtiges photophysikalisches Verhalten aufweisen.^[105]

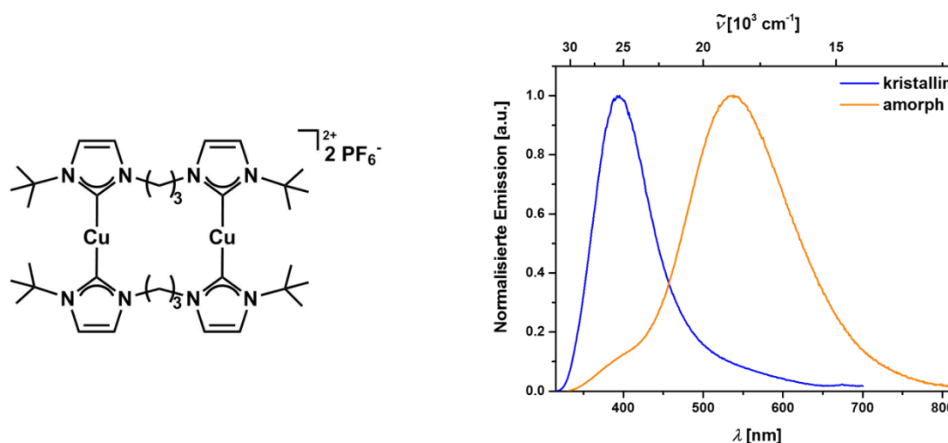


Abbildung 1.28: Dinuklearer propylenverbrückter Kupfer(I)-carbenkomplex und Emissionsverhalten im Festkörper.^[105]

Während bei kurzen Alkylketten wie Methylen oder Ethylen in Festkörper und Lösung eine duale Emission auftritt, besitzt das propylenverbrückte Analogon in Lösung nur eine gelbe Emissionsbande. Im Festkörper kann durch Ausüben von Druck oder Reibung die schwache blaue Emission einer kristallinen Probe in eine intensive gelbe Emission überführt werden. Die Ursache dieses Verhaltens wurde jedoch nicht ergründet. Um dieses Phänomen aufzuklären, wurden die vorliegenden Hexafluorophosphatsalze diversen strukturellen Analysemethoden unterzogen und zusätzlich verschiedene schwach-koordinierende Anionen (engl. weakly coordinating anions, WCA) eingeführt. Es wurde erwartet, dass das voluminöse Anion einen maßgeblichen Einfluss auf die Festkörperstruktur hat und die Struktur des kationischen Komplexes fixiert. So sollte die Isolierung eines gelb emittierenden Kristalls gewährleistet werden, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die mechanochrome Lumineszenz herzustellen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 NIR-Emitter auf Basis von trigonalen und tetraedrischen Kupfer(I)-komplexen

2.1.1 Von klassischen π -Chromophoren zu NIR-Emittern

Heutzutage setzen sich lumineszente Kupfer(I)-komplexe in der Regel aus ein- oder zweizähligen Donorliganden, wie z.B. Phosphanen oder NHCs, sowie einem π -Chromophor als Akzeptorliganden zusammen. Dieses Grundmotiv bietet zahlreiche Vorteile gegenüber den ersten Luminophoren auf Basis von homoleptischen $[\text{Cu}(\text{diimin})_2]^+$ -Verbindungen: während die homoleptischen Komplexe üblicherweise ineffizient rot emittieren,^[56,76b] decken heteroleptische Verbindungen weite Bereiche des sichtbaren Spektrums mit teils hohen Effizienzen ab. Der Donorligand erhöht die Elektronendichte am Metallatom, die im Rahmen eines CT-Übergangs auf das Chromophor übertragen wird, und durch Variation von Donor- und Akzeptorliganden sind die photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe gut steuerbar. Darüber hinaus bietet die Verwendung mehrzähliger Liganden Vorteile hinsichtlich Stabilität aufgrund des Chelat-Effekts.

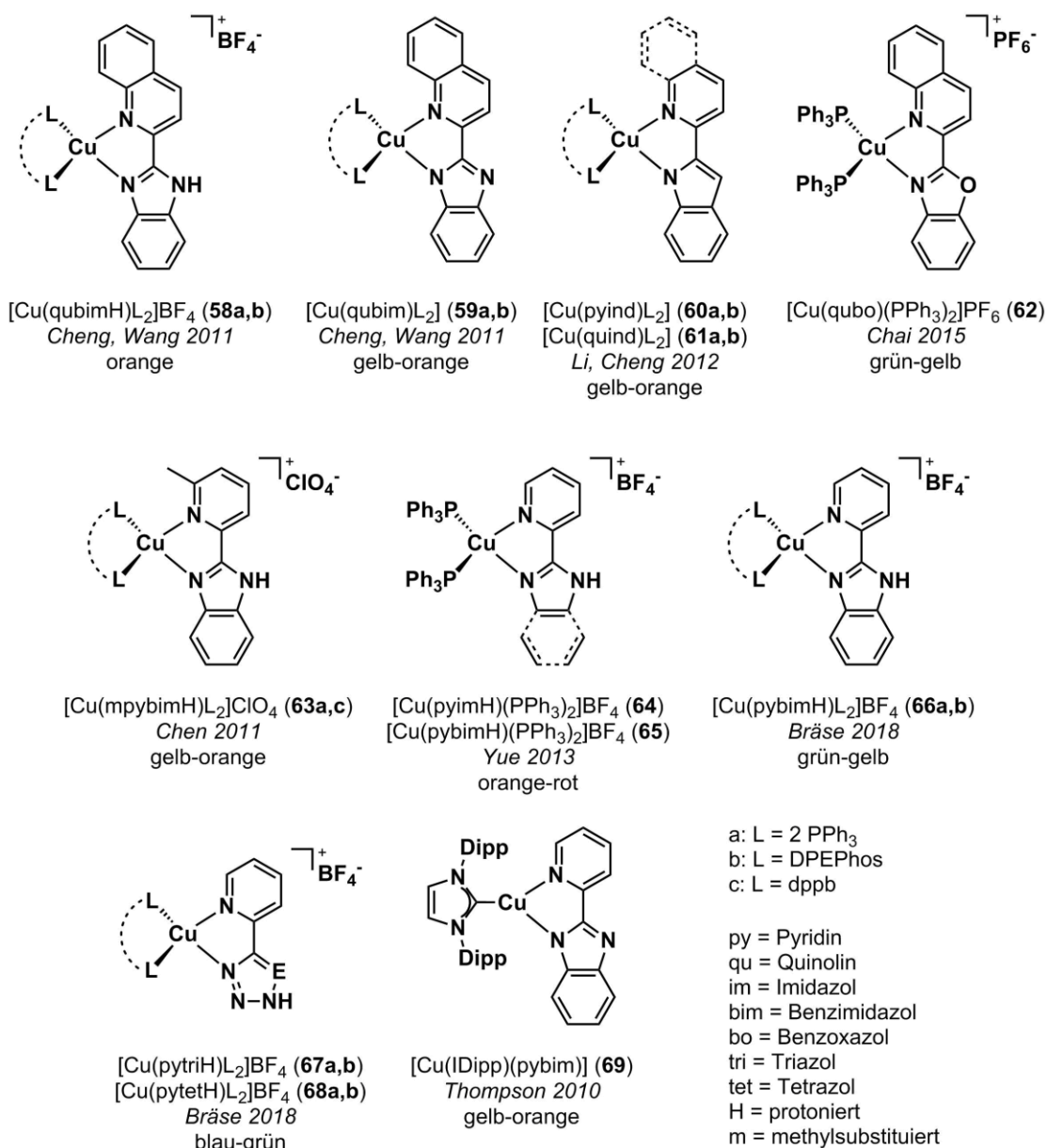
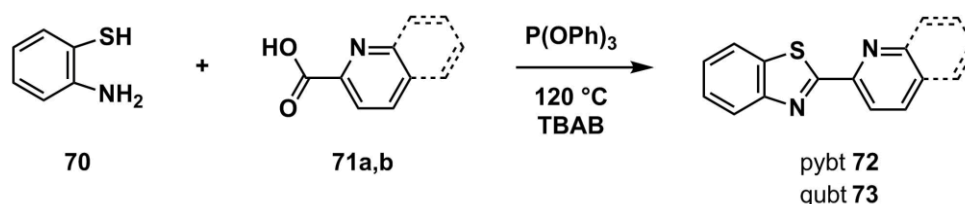


Abbildung 2.1: Tetraedrische und trigonale Kupfer(I)-komplexe **58-69** mit Chromophorliganden auf Basis von Pyridylimidazolen und Emissionsfarbe.^[107]

Früher kamen vorwiegend Phenanthrolinderivate als Chromophore zum Einsatz,^[43,106] doch in jüngerer Vergangenheit wurden vermehrt Variationen von 2-(Pyridin-2-yl)-imidazolen verwendet (siehe Abbildung 2.1).^[107]

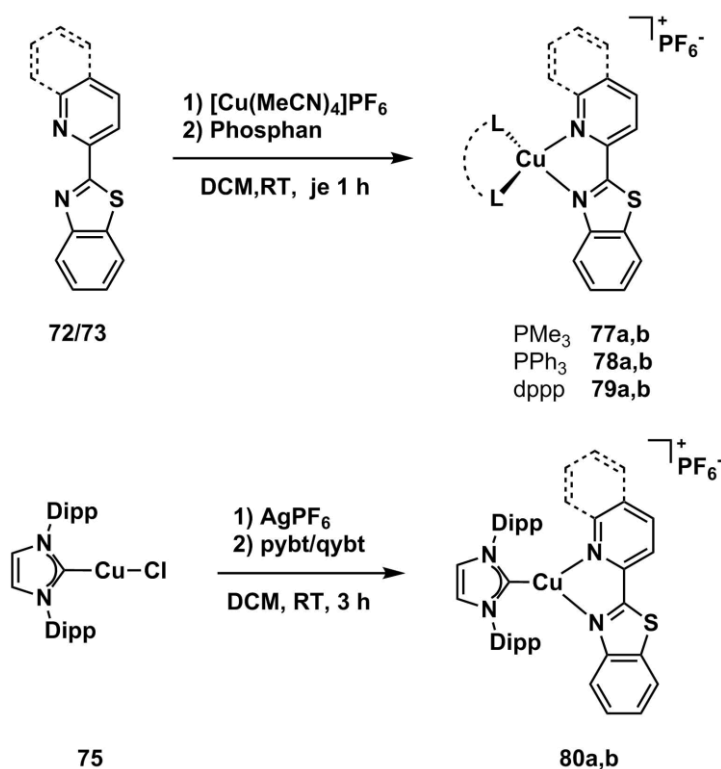
Der Vorteil dieser Liganden gegenüber Phenanthrolinen liegt in der hohen Variabilität. Zusätzlich zur Veränderung der Sterik durch Alkylsubstituenten können die elektronischen Eigenschaften durch Erweiterung des π -Systems oder das Einbringen von Heteroatomen im Rückgrat des Liganden verändert werden. Komplexe mit diesen Liganden als Chromophor weisen in der Regel eine Emission im grünen bis orangefarbenen Spektralbereich auf. Erwartungsgemäß bewirkt das erweiterte π -System von Quinolinderivaten eine Rotverschiebung gegenüber analogen Pyridinverbindungen: während [Cu(pyind)(PPh₃)₂] (**60a**) in PMMA grün emittiert, liegt die Emission von [Cu(quinid)(PPh₃)₂] (**61a**) unter gleichen Bedingungen um ca. 1350 cm⁻¹ verschoben im orange-roten Bereich.

Um ausgehend vom grundlegenden Ligandenmotiv Zugang zu roter bis nah-infraroter Emission zu erhalten, wurde das Stickstoffatom im Rückgrat des Imidazoliumrings durch Schwefel substituiert. Wie in der Literatur bereits anhand anderer Beispiele beschrieben wurde, führt der Austausch eines Elements der zweiten Periode gegen eines der dritten zur Absenkung des LUMO-Niveaus.^[102a] In Vorarbeiten unserer Gruppe wurde die Synthese von 2-(Pyridin-2-yl)-benzothiazol (**72**, pybt) und 2-(Quinolin-2-yl)-benzothiazol (**73**, qubt) durch eine Kondensationsreaktion von 2-Aminothiophenol (**70**) und Picolinsäure (**71a**) oder Quinolin-2-carbonsäure (**71b**) durchgeführt (Schema 2.1).^[108]



Schema 2.1: Synthese der Chromophorliganden 2-(Pyridin-2-yl)-benzothiazol **72** und 2-(Quinolin-2-yl)-benzothiazol **73**.

Anschließend wurden die Liganden mit den entsprechenden Äquivalenten der Phosphanliganden PMe₃, PPh₃ oder dppp (1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan) und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (**74**) oder dem Kupfer(I)-carbenkomplex **75** und Silber(I)-hexafluorophosphat (**76**) zu den tetraedrischen und trigonalen Kupferkomplexen **77a,b-80a,b** umgesetzt (Schema 2.2).^[108]



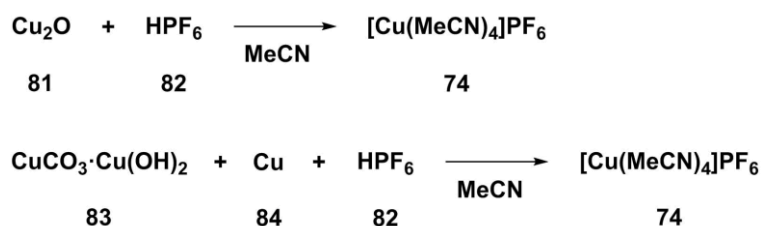
Schema 2.2: Synthese der tetraedrischen Phosphankomplexe **77a,b-79a,b** und der trigonalen Carbenkomplexe **80a,b**.

Während der Charakterisierung der Verbindungen durch Heterokern-NMR-Spektroskopie stellte sich einerseits heraus, dass die Phosphankomplexe teilweise dynamischen Prozessen unterliegen und sich in Lösung intermediär eine dreifach koordinierte Spezies mit nur einem gebundenen Phosphan bildet. Außerdem offenbarte sich, dass in der verwendeten Probe $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**74**) ein Gemisch der Anionen Tetrafluoroborat, Pentafluorosilicat und Hexafluorophosphat vorlag und folglich keine exakten Reaktionsstöchiometrien eingehalten wurden. Die vorliegenden Proben bestanden also aus mehreren verschiedenen Verbindungen, deren Trennung nicht möglich war. Außerdem war der Carbenkomplex $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{qubt})]\text{PF}_6$ (**80b**) nicht ohne weiteres zugänglich, da sich während der Reaktion signifikante Mengen der beiden homoleptischen Komplexe mit zwei Carbenliganden oder zwei qubt-Liganden bildeten, die nicht entfernt werden konnten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verunreinigten Verbindungen erneut synthetisiert und das Spektrum durch weitere Donorliganden erweitert. Es wurden ein- und zweizählige Phosphanliganden mit diversen Substituenten ausgewählt, um den Einfluss mehrerer Parameter auf das Emissionsverhalten zu bewerten. Durch die Verwendung von ein- und zweizähligen Liganden wurde überprüft, inwiefern sich dynamisches Verhalten in Lösung durch den Chelat-Effekt vermeiden lässt. Die elektronischen Eigenschaften wurden durch Variation der σ -Donorstärke der Phosphane variiert, indem stark σ -donierende Trialkyl- und schwächer donierende Triarylphosphane verwendet wurden. Da die verwendeten Triarylphosphane ein deutlich größeres Volumen einnehmen als das Trialkylphosphan PMe_3 , wurde zudem der Einfluss von Sterik insbesondere mit Blick auf Verzerrungen im angeregten Zustand und Exziplex-Bildung untersucht. Durch den Einsatz verschiedener bidentater Phosphane wurde zudem der Einfluss des Bisswinkels auf die elektronischen Eigenschaften überprüft. Zusätzlich wurde durch die Untersuchung des Kupfer(I)-carbenkomplexes $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybt})]\text{PF}_6$ (**80a**) die Abhängigkeit des Emissionsverhaltens von der Komplexgeometrie analysiert.

2.1.2 Synthese und Charakterisierung der trigonalen und tetraedrischen Komplexe

Aufgrund der Verunreinigung des vorhandenen $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**74**) durch weitere Anionen wurde zunächst dieses Startmaterial gemäß der gängigen Literatur erneut hergestellt (siehe Schema 2.3, oben).^[109]



Schema 2.3: Synthese von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**74**) mittels verschiedener Synthesepfade.

Hierzu wurde Kupfer(I)-oxid (**81**) mit HPF_6 (**82**) in Acetonitril in einem Becherglas suspendiert und gerührt. Die exotherme Reaktion erwärmt das Reaktionsgemisch, wobei sich die durch das Kupferoxid rot gefärbte Suspension nach und nach entfärbt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und bei tiefen Temperaturen gelagert, wobei ein farbloser Feststoff kristallisiert. Der Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Während der Charakterisierung fiel auf, dass im ^{19}F -NMR-Spektrum die gleichen Verunreinigungen wie in der ursprünglich verwendeten Probe zu erkennen sind. Um eine Kontamination durch verunreinigte HPF_6 auszuschließen, wurde auch diese NMR-spektroskopisch untersucht. Neben einem regulären Glas-NMR-Rohr wurde zusätzlich ein NMR-Rohr mit Tefloneinlage verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass Hexafluorophosphorsäure das Glas des NMR-Rohrs angreift und, da es sich vermutlich um Borosilicatglas handelt, ein Gemisch aus fluorierten Borat- und Silicatanionen zusätzlich zum Hexafluorophosphat in Lösung gehen. Die zusätzlichen Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum wurden Tetrafluoroborat (-151.8 ppm) und Pentafluorosilicat (-138.4 ppm) zugewiesen (siehe Abbildung 2.2).

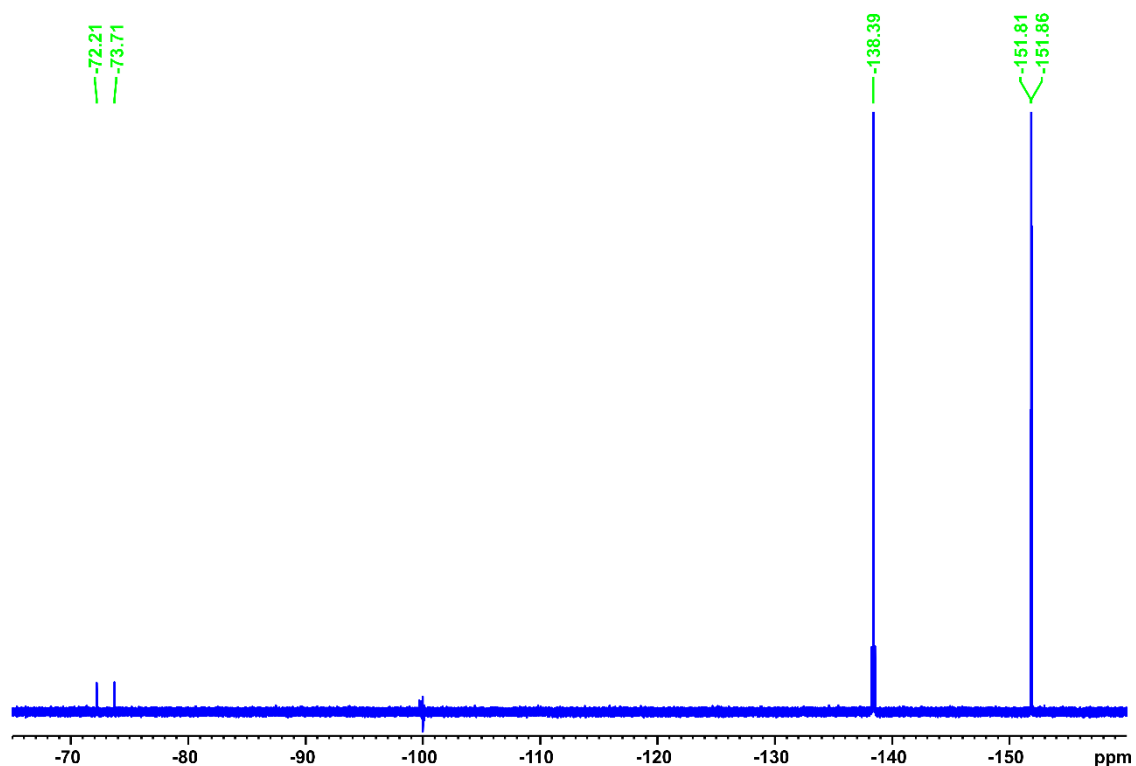
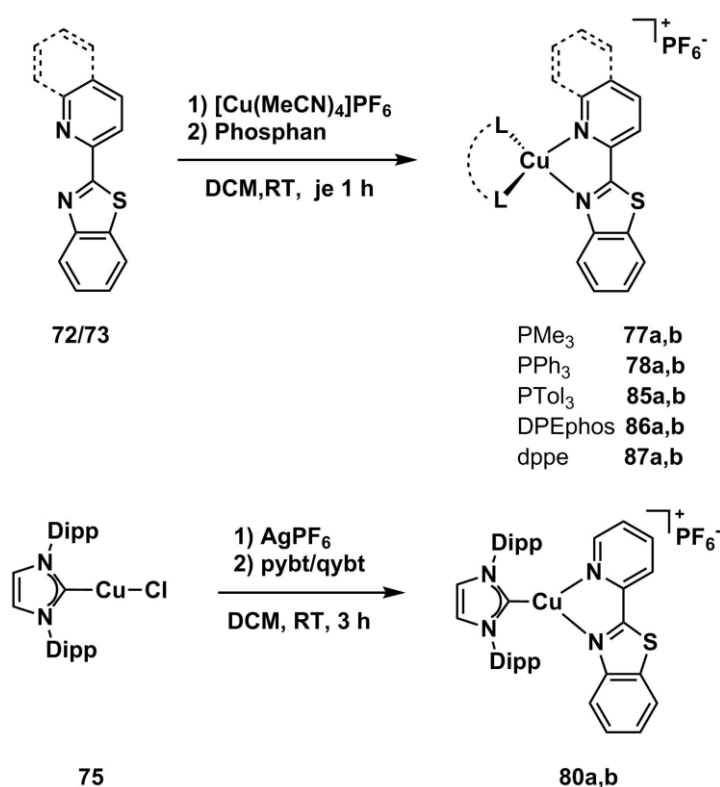


Abbildung 2.2: ^{19}F -NMR-Spektrum des verunreinigten $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**74**) in CD_3CN , hergestellt gemäß Literaturvorschrift.^[109]

Durch die Teflon-Einlage wurde diese Reaktion vermieden und die chemische Reinheit der Hexafluorophosphorsäure bestätigt. Um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die Synthese entgegen der Literatur in Plastik- statt Glasgeräten durchgeführt. Ferner wurde eine alternative Syntheseroute mit basischem Kupfercarbonat (**83**) und Pulver von elementarem Kupfer (**84**) ausgewählt, da die preiswerten Startmaterialien in großen Mengen verfügbar waren. Die Komproportionierungsreaktion ist in Schema 2.3 unten zu sehen.

Die beiden Kupferquellen **83** und **84** wurden in Acetonitril vermengt und die Suspension langsam mit HPF_6 (**82**) versetzt. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und gerührt, bis sich die bläuliche Lösung entfärbt. Danach wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und dekantierend vom überschüssigen Kupferpulver in vorgekühlten Diethylether gegeben, um das Produkt als farblosen Feststoff auszufällen. Der Feststoff wurde filtriert und mit Diethylether und wenig kaltem *iso*-Propanol gewaschen, um verbliebene Spuren von HPF_6 zu entfernen. Anschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet und charakterisiert. Das gewünschte Produkt ließ sich so analytisch rein und in guten Ausbeuten (70 %) herstellen.

Mit dem sauberen Startmaterial **74** wurde erneut die Synthese der Phosphan- und Carbenkomplexe vorgenommen (siehe Schema 2.4).



Schema 2.4: Syntheseroute für die in dieser Arbeit untersuchten Kupferkomplexe.

Neben Triphenylphosphan wurde auch Tri-(*p*-tolyl)-phosphan verwendet, da die Methylgruppe in *para*-Position zum Phosphor als aliphatische Sonde eine einfachere Auswertung durch ^1H -NMR-Spektroskopie ermöglicht und nur geringfügige elektronische und sterische Unterschiede zwischen den beiden Phosphanen bestehen. Als Trialkylphosphan wurde weiterhin PMe_3 verwendet. Als verbrückende Phosphanliganden wurden DPEPhos und dppe (1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan) ausgewählt. Aufgrund des kleineren Bisswinkels von dppe (84.4°) im Vergleich zu DPEPhos (102.2°) ist mit erhöhter Coulomb- und Paulirepulsion der an der σ -Bindung beteiligten Orbitale des Phosphans zu

rechnen.^[110] Da diese Orbitale in der Regel zum HOMO beitragen, wird dieses Molekülorbital destabilisiert. Außerdem handelt es sich bei DPEPhos mit den drei aromatischen Substituenten an jedem der Phosphoratome um einen sterisch anspruchsvolleren Liganden als dppe. Zusätzlich wurde erneut IDipp als Carben verwendet, da es einerseits ein noch stärkerer σ -Donor als PMe_3 ist und andererseits eine trigonal-planare Geometrie ermöglicht. Die Phosphankomplexe **77a,b**, **78a,b** und **85a,b-87a,b** wurden synthetisiert, indem $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**74**) und pybt (**72**) oder qbt (**73**) in Dichlormethan vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt wurden. Anschließend wurde die entsprechende Menge des Phosphans zugegeben, woraufhin ein unmittelbarer Farbumschlag der schwach gelblichen Lösung nach intensiv gelb bis orange stattfand. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, die Rückstände mit Diethylether und *n*-Hexan gewaschen und erneut getrocknet. Die Charakterisierung erfolgt am Beispiel des Komplexes $[\text{Cu}(\text{qbt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**). Die Daten der anderen Komplexe sind im Experimentaltteil oder der zugehörigen Publikation zu finden.^[111]

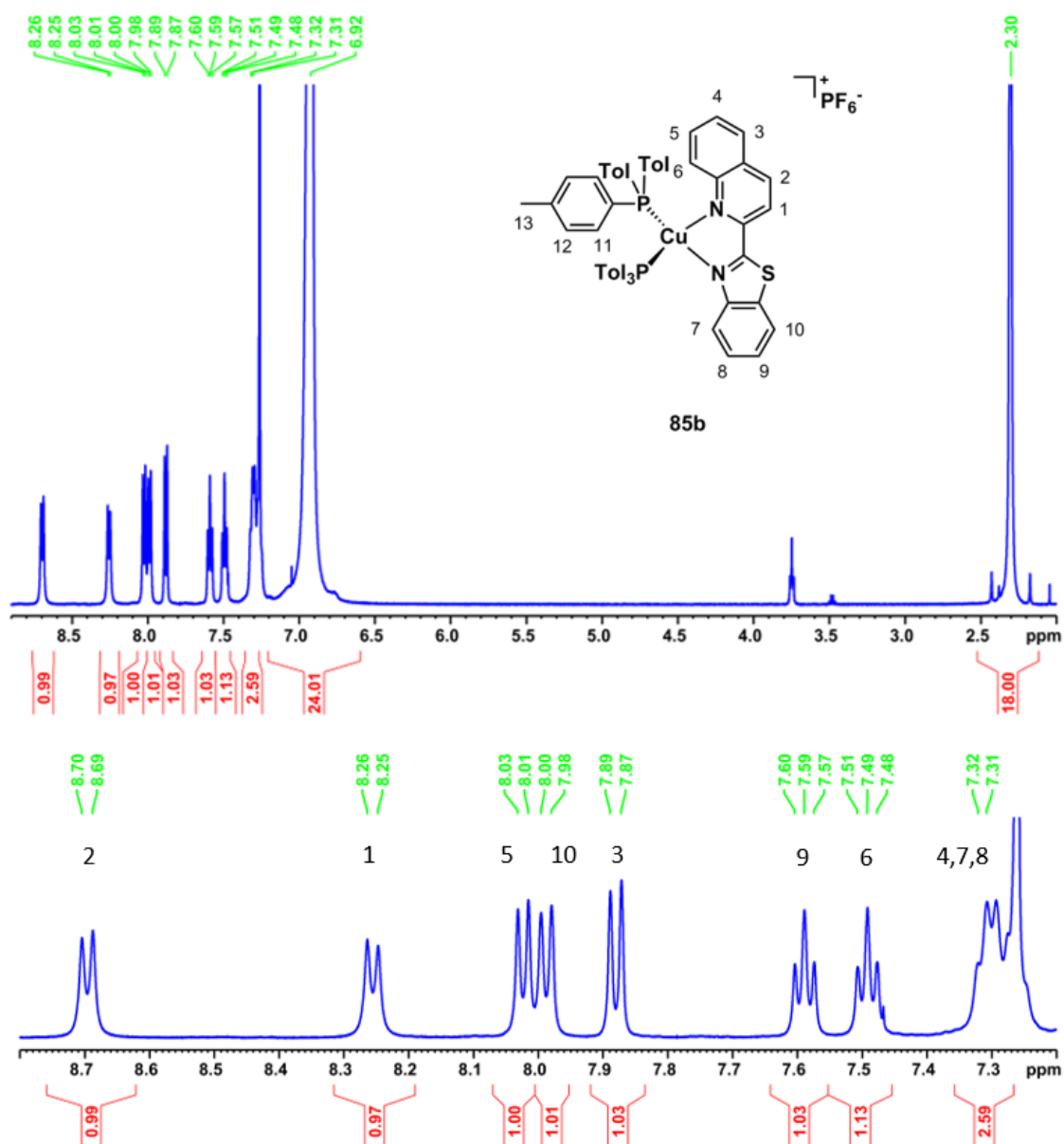


Abbildung 2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Cu}(\text{qbt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**) in CDCl_3 mit vergrößertem Ausschnitt des aromatischen Bereichs.

Im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 2.3) ist ein Singulett bei 2.30 ppm zu sehen, dessen Integral 18H beträgt und das daher den Methylgruppen der Phosphanliganden (H13) zugewiesen wird. Alle weiteren Signale liegen im aromatischen Bereich: bei 6.92 ppm befindet sich ein breites Signal, das kein klares Aufspaltungsmuster besitzt und aufgrund des Integrals von 24H den *o*- und *m*-Protonen der Tolygruppen (H11, H12) zugewiesen wird. Die Dubletts bei 8.69 (H2), 8.26 (H1), 8.02 (H5) und 7.86 (H3) sowie das Triplett bei 7.49 (H6) und ein Teil des Multipletts bei 7.30 ppm (H4, Integral je 1H, insgesamt 6 Protonen) wurden in Analogie zu Vorarbeiten der Quinolineinheit zugeordnet, während das Dublett bei 7.99 (H10), das Triplett bei 7.59 (H9) und der Rest des Multipletts bei 7.30 ppm (H7, H8, Integral insgesamt 4H) dem Benzothiazolteil zugewiesen wurden.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum befindet sich ein breites Singulett bei 0.0 ppm und damit geringfügig tieffeldverschoben gegenüber freiem Tri-(*p*-tolyl)-phosphan bei -8 ppm.^[112] Die Verbreiterung kann auf dynamische Prozesse sowie die Koordination an Kupfer zurückgeführt werden, da das Kupferatom durch sein Quadrupolmoment eine Signalverbreiterung bewirkt. Zusätzlich liegt ein Septett bei -144.1 ppm, welches dem Hexafluorophosphatanion zugeordnet wurde. Das zugehörige Dublett im ^{19}F -NMR-Spektrum befindet sich bei -73.9 ppm. Während die NMR-Spektren dieses Komplexes schön aufgelöst sind, sind die Signale im Fall des analogen pybt-Komplexes $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**) unter gleichen Messbedingungen deutlich verbreitert (siehe Abbildung 2.4). Die Verbreiterung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum kann ein Hinweis auf dynamische Prozesse in Lösung sein, z.B. die Dissoziation und Rekombination der Phosphanliganden oder stark ausgeprägte Vibrationen des Komplexes. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Chai *et al.* für den sehr ähnlichen Komplex $[\text{Cu}(\text{qubo})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**62**, siehe Abb. 2.1) beschrieben.^[107b]

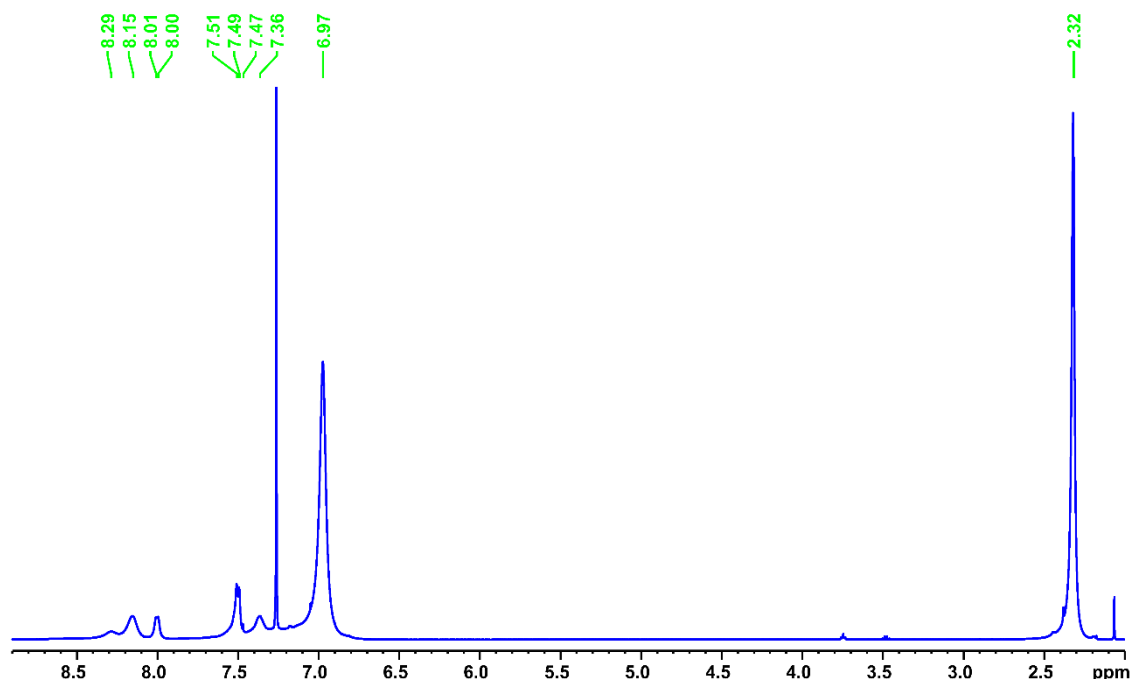


Abbildung 2.4: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**) in CDCl_3 .

Außerdem wurde die Dissoziation von Phosphanliganden bereits in Vorarbeiten ausgiebig durch VT-NMR-Spektroskopie untersucht.^[108] Während bei den betroffenen Verbindungen bei Raumtemperatur nur breite Signale im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum sichtbar sind, können bei tiefen Temperaturen scharfe Signale mehrerer Spezies identifiziert werden. Diese Beobachtung wurde auf ein Gleichgewicht zwischen den gewünschten heteroleptischen Komplexen und homoleptischen Kupferkomplexen mit

mehreren Phosphan- oder Chromophorliganden zurückgeführt.² Diese Beobachtung wurde einerseits für die Trimethylphosphankomplexe $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77b**) und andererseits für die Komplexe mit dem verbrückenden Phosphan dppp, $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{dppp})]\text{PF}_6$ (**79a**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{dppp})]\text{PF}_6$ (**79b**), gemacht. Die Triphenylphosphankomplexe $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78b**) schienen hingegen ausreichende Stabilität in Lösung zu besitzen. Da im Fall der besprochenen Tri-*(p*-tolyl)-phosphankomplexe außerdem nur ein Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu sehen ist, wurde dynamisches Verhalten ausgeschlossen.

Die Reinheit der Proben wurde zusätzlich durch hochaufgelöste Massenspektrometrie mittels Elektronenspray-Ionisation sowie Elementaranalyse bestätigt. Für $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**) konnte im Massenspektrum neben dem Signal des Komplexkations bei $m/z = 933.2618$ (berechnet: 933.2617) auch ein Signal für ein Komplexkation mit nur einem Phosphanliganden gefunden werden. Dieses Dissoziationsprodukt wird auf die harschen Ionisationsbedingungen der Analysemethode zurückgeführt, da eine Zersetzung in Lösung aufgrund der NMR-Spektroskopiedaten ausgeschlossen wird.

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**)

Außerdem wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, um die molekularen Strukturen der Verbindungen aufzuklären. In Rahmen einer parallel entstandenen Masterarbeit wurden bereits die Kristalle von $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77b**), $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**) und $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybt})]\text{PF}_6$ (**80a**) vorgestellt.^[108] In dieser Arbeit wurden zusätzlich geeignete Kristalle von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**) erhalten und untersucht (siehe Abbildung 2.5).

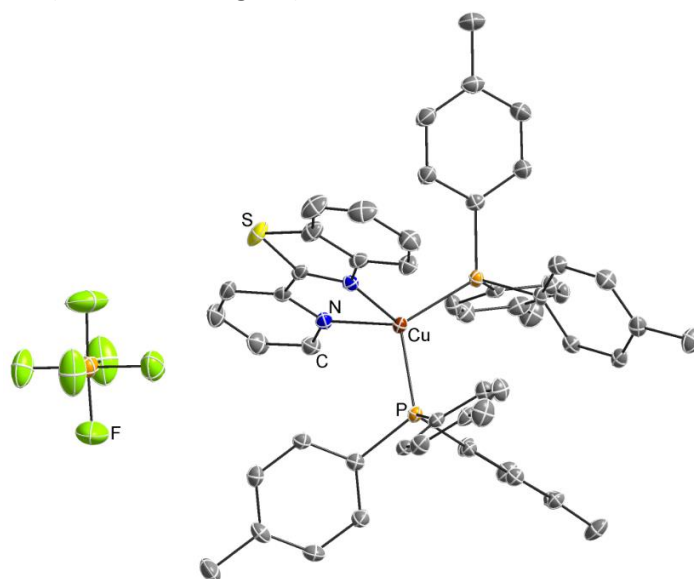


Abbildung 2.5: Struktur von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**) im Festkörper. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, H-Atome und kokristallisiertes Lösungsmittel sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Der Komplex $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**) kristallisiert wie das PPh_3 -Analogon **78a** in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in Form von gelben Blöcken. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**) sowie $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77b**) und $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**) sind in

² Eine systematische Studie zum dynamischen Verhalten heteroleptischer Kupfer(I)-komplexe mit bidentaten Phosphan- und Chromophorliganden in Lösung wurde von Delavaux-Nicot, Armaroli und Nierengarten und Mitarbeitern durchgeführt und bestätigt diese Annahmen.^[113]

Tabelle 2.1 aufgeführt und in Kontext mit einigen literaturbekannten Beispielen ([Cu(qubimH)L₂] (**58a,b**), [Cu(qubo)(PPh₃)₂]PF₆ (**62**) und [Cu(pybimH)(PPh₃)₂]BF₄ (**65**)) gestellt. Zur besseren Übersicht sind die Strukturformeln der in der Tabelle aufgeführten Komplexe erneut in Abbildung 2.6 zu sehen.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) der Komplexkationen von **85a**, **78a** und **77b** sowie der literaturbekannten Verbindungen **58a,b**, **62** und **65**.

	85a	75a	74b	58a	58b	62^a	65
Cu–N1	2.070(2)	2.070(2)	2.089(2)	2.087(3)	2.074 (3)	2.1383(17)- 2.153(17)	2.099(5)
Cu–N2	2.089(3)	2.091(2)	2.094(2)	2.133(3)	2.122 (3)	2.117(3)- 2.1267(18)	2.109(5)
Cu–P1	2.2497(13)	2.2320(7)	2.2468(6)	2.2633(10)	2.2915 (11)	2.2347(10)- 2.2955(7)	2.2670(17)
Cu–P2	2.2418(14)	2.2486(7)	2.2313(6)	2.2676(10)	2.2227 (11)	2.2448(6)- 2.2843(11)	2.2645(16)
N1–Cu–N2	79.37(11)	80.13(9)	78.87(8)	79.31(11)	80.50 (12)	78.95(7)- 79.31(11)	80.09(18)
P1–Cu–P2	115.16(5)	115.70(3)	117.06(2)	124.24(3)	112.40 (4)	127.40(4)- 130.65(2)	126.76(6)

^a Höchste und niedrigste Werte der drei beschriebenen Polymorphe.

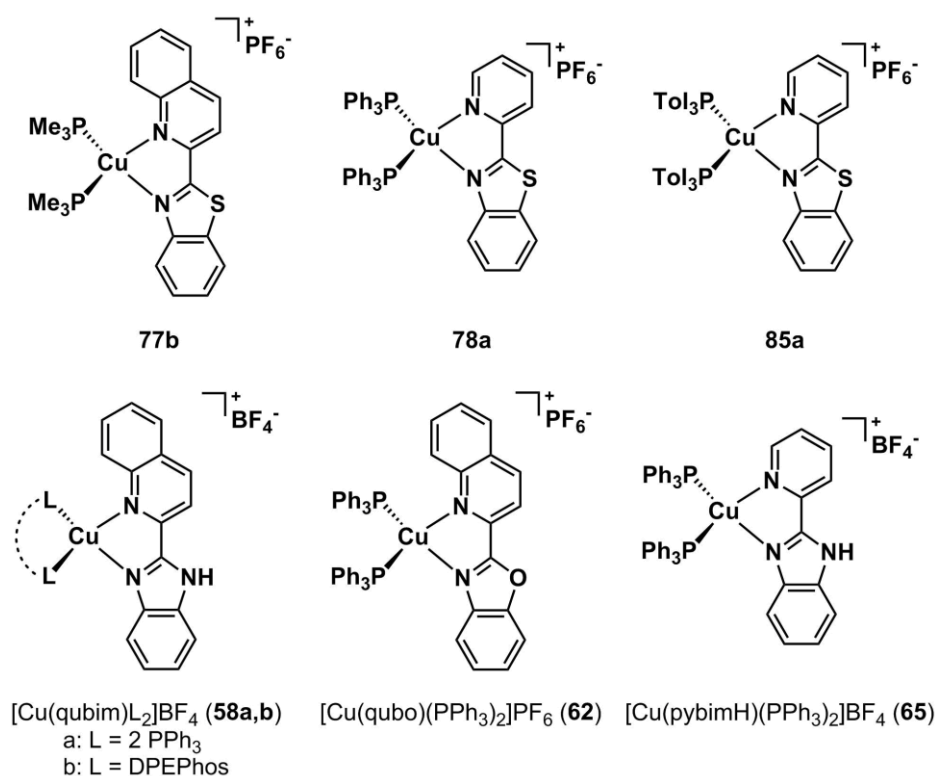


Abbildung 2.6: Strukturen der in Tabelle 2.1 aufgeführten Komplexe.

Der Cu–N1-Abstand der Triarylphosphankomplexe **85a** und **78a** ist identisch, wohingegen diese Bindung für [Cu(qubt)(PMe₃)₂]PF₆ (**77b**) auf 2.089(2) Å aufgeweitet ist. Die Bindungslängen liegen im Bereich vergleichbarer Benzimidazolkomplexe wie [Cu(qubimH)(PPh₃)₂]BF₄ (**58a**) und [Cu(qubimH)(DPEPhos)]BF₄ (**58b**).^[107e] Die Kupfer-Pyridin-Bindung (Cu–N2) von **85a** ist statistisch gleich lang wie in den PMe₃- und PPh₃-Komplexen **77b** und **78a** sowie im literaturbekannten Komplex [Cu(pybimH)(PPh₃)₂]BF₄ (**65**).^[107c] Die Kupfer-Phosphan-Bindungen liegen mit 2.24–2.25 Å im

erwarteten Bereich für tetraedrische Kupfer(I)-phosphankomplexe.^[107b-f] Der N1-Cu-N2-Winkel ist mit 79.37(11)° deutlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel, was auf den spezifischen kleinen Bisswinkel der allgemeinen Ligandenklasse zurückzuführen ist. Der P1-Cu-P2-Winkel von **85a** ist dagegen aufgeweitet gegenüber dem Tetraederwinkel und liegt bei 115.16(5)°. Der kleine Bisswinkel des Chromophorliganden bewirkt also eine Vergrößerung des Winkels, der durch die Phosphane aufgespannt wird. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Verbindungen **58-65**, für die in Abhängigkeit des Systems und Phosphans Winkel zwischen 117 und 131° für einzähnige Phosphane beschrieben wurden.^[107b-f] Für zweizähnige Phosphane wie DPEPhos wurden sogar noch kleinere Winkel (112°) gefunden.^[107d] Außerdem zeigen die Studien von Chai *et al.* an verschiedenen Polymorphen von [Cu(qubo)(PPh₃)₂]PF₆ (**62**), dass dieser Winkel bei identischer Konstitution durch eine Veränderung intermolekularer Wechselwirkungen und von Packungseffekten variiert wird und Werte von 127-131° annimmt.^[107b]

2.1.3 Spektroskopische Untersuchung der Komplexe in Lösung, Film und Festkörper

Die photophysikalischen Eigenschaften aller Verbindungen wurden in mehreren Medien und bei verschiedenen Temperaturen untersucht, um eine umfassende Interpretation zu ermöglichen. Zunächst wurde Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie in Lösung durchgeführt, da durch die hohe Verdünnung ($c \approx 10^{-6}$ M) Aggregationseffekte ausgeschlossen werden und Absorption und Emission auf elektronische Übergänge einzelner Moleküle zurückzuführen sind.

Da tetraedrische Kupfer(I)-komplexe in Lösung jedoch häufig Verzerrungen und anderen quenchenden Effekten unterliegen (*vide supra*), wurden zusätzlich Messungen im Festkörper vorgenommen. Sie wurden bei Raumtemperatur sowie bei 77 K durchgeführt, da strahlungslose Prozesse bei tiefen Temperaturen weitgehend unterdrückt werden und Informationen über den Emissionsmechanismus und eventuell die intrinsische Lebenszeit zugänglich sind.

Zuletzt wurden die Verbindungen in eine Polymermatrix eingebettet und analysiert, da in diesem Medium die Vorteile von Lösungs- und Festkörperspektroskopie genutzt werden können. Die geringe Verdünnung von einem Gewichtsprozent Komplex in PMMA (Polymethylmethacrylat) gewährleistet, dass Aggregations- und Festkörpereffekte vermieden werden. Außerdem lassen sich quenchende Effekte aufgrund der rigideren Umgebung der Matrix gegenüber der Lösung vermeiden.

Die photophysikalischen Daten der PMe₃-Komplexe **77a,b**, der PTol₃-Komplexe **85a,b**, der DPEPhos-Komplexe **86a,b** und des Carbenkomplexes **80a** in Lösung und im Festkörper wurden in einer parallel zu dieser Arbeit entstandenen Masterarbeit vorgestellt.^[114] Im Folgenden werden daher zunächst die analogen Daten der PPh₃- und dppe-Komplexe **78a,b** und **87a,b** diskutiert und mit den bereits vorliegenden Ergebnissen verglichen und anschließend die Daten aller Verbindungen in PMMA vorgestellt. Eine Zusammenfassung sämtlicher Daten befindet sich in Tabelle 2.3. Die Strukturen der Komplexe sind zur besseren Übersicht in Abbildung 2.12 direkt vor der Tabelle zusammengefasst.

Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie in DCM-Lösung

In Abbildung 2.7 ist eine Zusammenstellung der Absorptionsspektren der PPh_3 -Komplexe **78a,b**, der dppe-Komplexe **87a,b**, der DPEPhos-Komplexe **86a,b** und des Carbenkomplexes **80a** in Dichlormethan zu sehen.

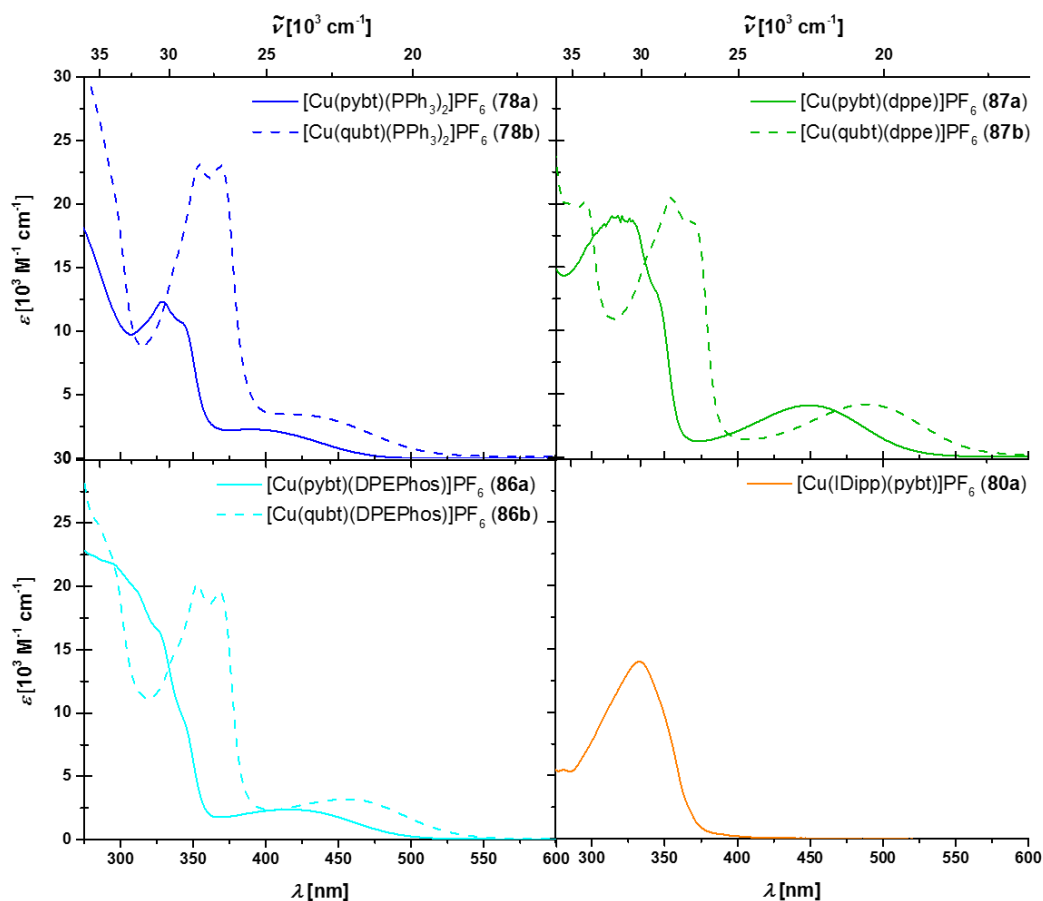


Abbildung 2.7: Absorptionsspektren in Dichlormethan der PPh_3 -Komplexe **78a,b**, dppe-Komplexe **87a,b**, der DPEPhos-Komplexe **86a,b**^[114] und des Carbenkomplexes **80a**^[114].

Das Absorptionsspektrum von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**) in Dichlormethan setzt sich aus einer hochenergetischen Absorptionsbande zwischen 300-350 nm und einer breiten niederenergetischen Bande mit Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 399$ nm zusammen. Die Extinktionskoeffizienten der hochenergetischen Banden liegen bei $\epsilon = 11000\text{-}12000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was auf einen schwach erlaubten bis erlaubten liganden-zentrierten Übergang hinweist. Aufgrund der erkennbaren Schwingungsprogression handelt es sich um einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang, der auf dem pybt-Liganden stattfindet, da analoge Übergänge auf den Phosphanliganden wegen des kleinen π -Systems zu höheren Energien verschoben wären. Der Extinktionskoeffizient der niederenergetischen Bande beträgt $\epsilon = 2300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was auf einen schwach erlaubten Übergang hindeutet. Da keine Schwingungsprogression zu sehen ist, wird diese Bande als MLCT-Bande interpretiert. Während im Absorptionsspektrum des analogen dppe-Komplexes **87a** eine ähnliche Lage der hochenergetischen Bande zu erkennen ist, ist die niederenergetische Absorptionsbande signifikant rotverschoben zu 448 nm. Zusätzlich zu dieser Verschiebung um ca. 3400 cm^{-1} sind die Extinktionskoeffizienten sämtlicher Absorptionsbanden des dppe-Komplexes **87a** um einen Faktor von 1.4-1.8 größer, die Übergänge besitzen also eine höhere Oszillatorstärke. Die Rotverschiebung ist auf die Destabilisierung des kupferzentrierten HOMOs aufgrund des kleinen Bisswinkels des dppe-Liganden zurückzuführen (*vide supra*). Da das HOMO das bindende MO zwischen

Kupfer und Phosphanligand ist, bewirkt eine Destabilisierung des Orbitals die Aufweitung der Kupfer-Phosphanbindung. Das MO sollte folglich eine größere räumliche Polarisierbarkeit aufweisen, was zu den festgestellten erhöhten Oszillatorstärken führen könnte.

Die Absorptionsdaten der PMe_3 , PTol_3 und DPEPhos-Komplexe **77a,b**, **85a,b** und **86a,b** stimmen mit den Daten der PPh_3 - und dppe-Komplexe **78a** und **87a** gut überein, wie sich anhand von Tabelle 2.2 und dem in Abbildung 2.6 gezeigten Absorptionsspektrum der DPEPhos-Komplexe **86a,b** nachvollziehen lässt. In der Reihe der bereits in Vorarbeiten untersuchten Komplexe hebt sich nur der trigonale Carbenkomplex **80a** ab, da er keine niederenergetische Absorptionsbande besitzt (siehe Abbildung 2.6).^[114] Da dieser Komplex eine andere Geometrie aufweist, ist der entsprechende Übergang möglicherweise symmetrieverboten und daher nicht zugänglich. Die selbe Beobachtung wurde bereits im Fall der Referenzverbindung $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybim})]$ (**69**) gemacht.^[107a]

Die Absorptionsspektren der qubt-Komplexe $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78b**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**87b**) sind im Vergleich zu ihren pybt-Analoga **78a** und **87a** um ca. 2000 cm^{-1} bathochrom verschoben. Diese Verschiebung wird auf das ausgedehntere π -System von Quinolin gegenüber Pyridin zurückgeführt, das eine Stabilisierung der ligandenzentrierten Orbitale bewirkt. Die niederenergetische Absorptionsbande ist im Fall des dppe-Komplexes **87b** erneut bathochrom verschoben: während die MLCT-Bande des PPh_3 -Komplexes **78b** bei 417 nm liegt, befindet sich die des dppe-Komplexes **87b** bei 486 nm , was einer Verschiebung um 3400 cm^{-1} entspricht und somit gut mit den Beobachtungen für die pybt-Komplexe übereinstimmt. Der Extinktionskoeffizient der niederenergetischen Absorptionsbande ist mit $\varepsilon = 4200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ vergleichbar mit dem des pybt-Komplexes **87a** ($\varepsilon = 4100\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$).

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit werden im Folgenden die Komplexe $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**), $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77b**) und $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybt})]\text{PF}_6$ (**80a**) mit analogen schwefelfreien Verbindungen verglichen. Die ausgewählten Verbindungen sind in Abbildung 2.8 zu sehen, ihre Absorptionsdaten in Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Absorptionsdaten der vorgestellten tetraedrischen Kupfer(I)-verbindungen.

Verbindung	Medium	$\lambda_{\text{abs,LC}}$ [nm]	$\lambda_{\text{abs,MLCT}}$ [nm]	Ref.
$[\text{Cu}(\text{mpybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ (65)	CH_2Cl_2	340	375	[107f]
$[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (78a)	CH_2Cl_2	341	389	
$[\text{Cu}(\text{qubimH})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (58a)	CH_2Cl_2	359	415	[107e]
$[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (78b)	CH_2Cl_2	368	417	
$[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybim})]$ (69)	CH_2Cl_2	335	-	[107a]
$[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybt})]\text{PF}_6$ (80a)	CH_2Cl_2	390	-	

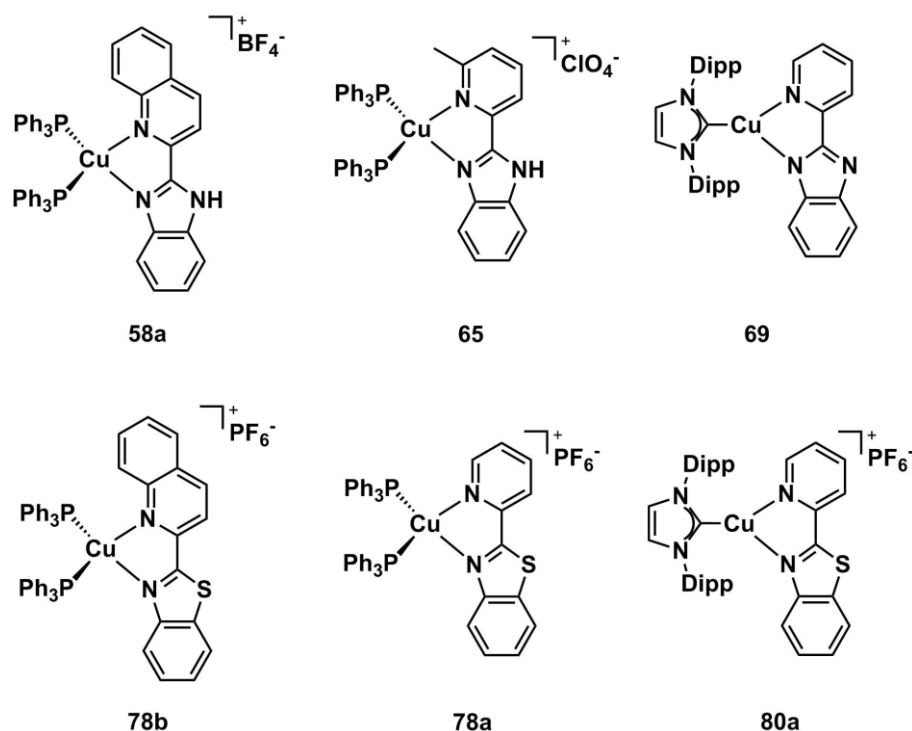


Abbildung 2.8: Komplexe **78b**, **78a** und **80a**^[114] aus der vorliegenden Arbeit und Referenzverbindungen **58a**^[107e], **65**^[107c] und **69**^[107a] aus der Literatur.

Die Absorptionsbanden der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sind im Fall der PPh₃-Komplexe **78a,b** um 100-950 cm⁻¹ und im Fall des Carbenkomplexes **80a** um ca. 1300 cm⁻¹ bathochrom verschoben gegenüber den literaturbekannten Referenzverbindungen, was auf die Einführung des Schwefelatoms im Chromophorliganden zurückzuführen ist. Die besonders starke Verschiebung des Carbenkomplexes **80a** kann ferner darauf zurückgeführt werden, dass es sich beim Referenzkomplex [Cu(IDipp)(pybim)] (**69**) um eine neutrale Spezies handelt, was eine zusätzliche Verschiebung verursacht. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von Min *et al.* für die geladenen und neutralen Komplexe [Cu(qubimH)₂]BF₄ (**58a,b**) und [Cu(qubim)₂] (**59a,b**) gemacht.^[107e]

Die Emissionsspektren der Komplexe [Cu(pybt)(PPh₃)₂]PF₆ (**78a**), [Cu(qubt)(PPh₃)₂]PF₆ (**78b**) und [Cu(qubt)(dppe)]PF₆ (**87b**) bei Raumtemperatur in DCM-Lösung sind in Abbildung 2.9 zu sehen.

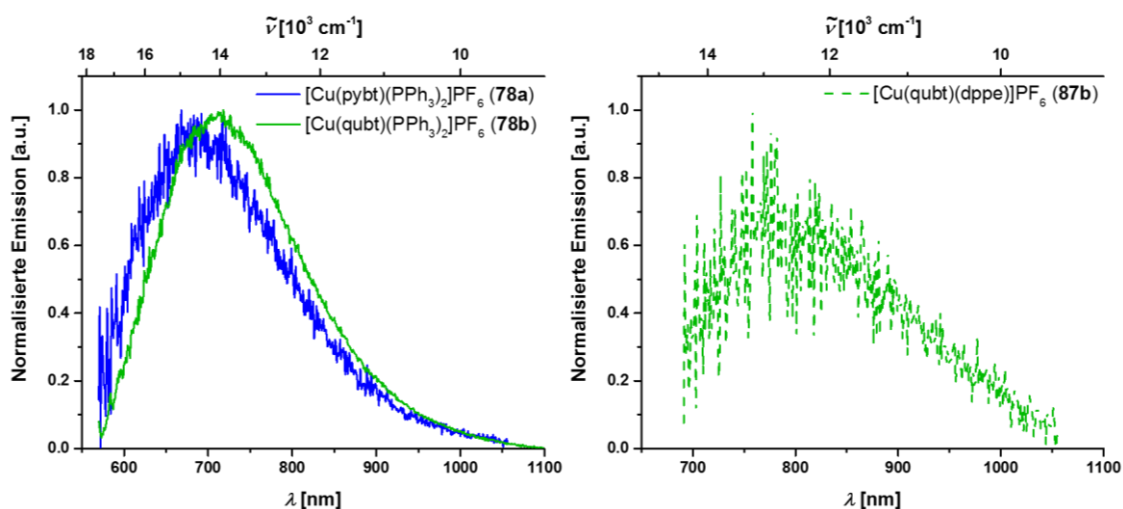


Abbildung 2.9: Emissionsspektren der PPh₃- und dppe-Komplexe **78a,b** und **87b** bei Raumtemperatur in DCM-Lösung.

Die PPh_3 -Komplexe **78a,b** und der dppe-Komplex **87b** emittieren in Lösung sehr schwach. Das Emissionsmaximum liegt für **78a** bei $\lambda_{\text{max}} = 668 \text{ nm}$, für **78b** ist die Emission bathochrom verschoben zu $\lambda_{\text{max}} = 718 \text{ nm}$. Diese Verschiebung um über 1000 cm^{-1} wird erneut auf das erweiterte π -System des Quinolinsystems zurückgeführt. Die Emissionsbande des dppe-Komplexes **87b** liegt noch weiter im roten Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 760 \text{ nm}$, während für das pybt-Analogon **87a** keine Emission messbar war. Schwache Emission in Lösung ist ein übliches Problem bei tetraedrischen Kupfer(I)-komplexen. Die Verzerrung im angeregten Zustand ermöglicht Exziplex-Bildung mit anschließender strahlungsloser Relaxation, was die Effizienz der Emitter drastisch verringert.^[80,115] Bei sämtlichen Verbindungen ist die Emissionsbande sehr breit und weist keinerlei Schwingungsprogression, was auf einen CT-Übergang hinweist. Außerdem liegt eine große Stokes-Verschiebung vor, was ein Hinweis auf Phosphoreszenz ist. Da wegen der schwachen Emission keine weiteren Erkenntnisse, z.B. hinsichtlich der Lebenszeiten der angeregten Zustände, gewonnen wurden, ist anhand der vorliegenden Daten jedoch keine eindeutige Zuweisung des strahlenden Übergangs möglich.

Emission im Festkörper bei Raumtemperatur und bei 77 K

Um strahlungslose Prozesse zu vermeiden und so weitere Informationen über die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen zu erhalten, wurde daher die Emission im Festkörper untersucht. Die Emissionsspektren von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**), $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78b**), $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**87a**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**87b**) bei Raumtemperatur und bei 77 K sind in Abbildung 2.10 zu sehen.

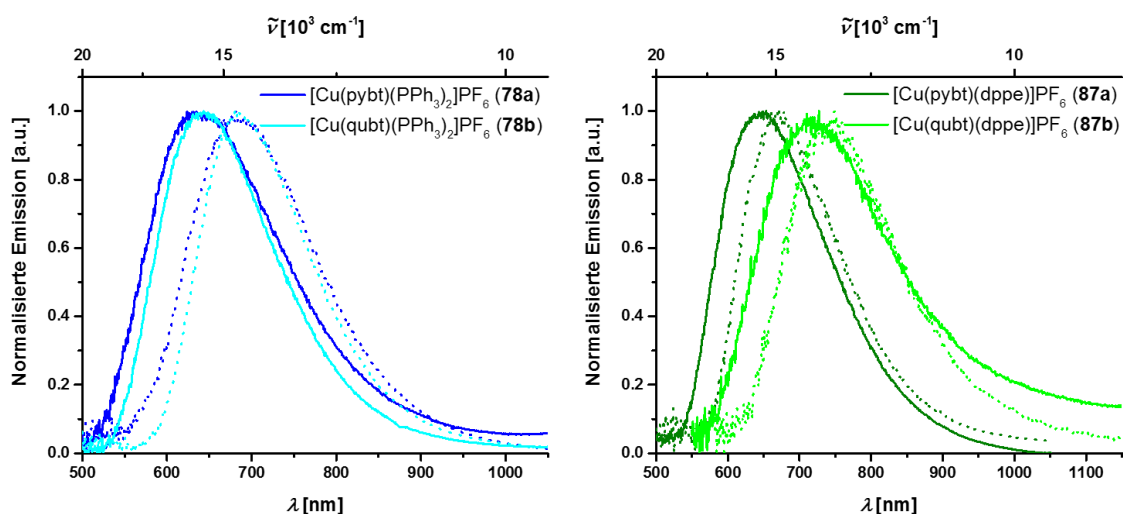


Abbildung 2.10: Emissionsspektren der PPh_3 - und dppe-Komplexe **78a,b** und **87a,b** im Festkörper bei Raumtemperatur (durchgezogene Linie) und bei 77 K (gepunktete Linie).

Bei Raumtemperatur weist $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**) eine im Vergleich zur Lösung um ca. 560 cm^{-1} hypsochrom verschobene Emissionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 644 \text{ nm}$ mit einer Quantenausbeute von 2 % auf. Eine analoge Blauverschiebung beim Übergang von Lösung in rigidere Umgebung wurde bereits für ähnliche Verbindungen beschrieben und auf die Unterdrückung von Verzerrungen im angeregten Zustand zurückgeführt.^[107e,107f] Es wurde ein biexponentieller Zerfall mit Lebenszeiten von 0.4 und 1.9 μs festgestellt. Die kurzen Lebenszeiten sind aufgrund der niedrigen Quantenausbeute im erwarteten Bereich für Phosphoreszenz. Wie bereits in der Einleitung anhand von Gleichung 1.4 diskutiert wurde, hängt die Lebenszeit sowohl von der Ratenkonstante für strahlende Prozesse wie auch von der für strahlungslose Prozesse ab.^[4b,6]

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Gl. 1.4})$$

Sowohl die niedrigen Quantenausbeute als auch die kurzen Lebenszeiten lassen sich also durch eine hohe k_{nr} erklären. Anhand der vorliegenden Daten kann jedoch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob die Lumineszenz auf Phosphoreszenz oder TADF zurückzuführen ist. Zur Aufklärung wurden weitere Experimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt, auf die im weiteren Verlauf dieses Abschnitts eingegangen wird.

Die für **78a** beschriebenen Beobachtungen lassen sich auf die Komplexe **78b** und **87a,b** gut übertragen. Insbesondere die Effizienz von $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78b**) ist für den Emissionsbereich relativ gut, da er eine Quantenausbeute von 8 % bei einer strahlenden Ratenkonstante von $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ besitzt. Die neu bestimmten Daten stimmen gut mit denen der im Vorfeld untersuchten Komplexe überein,^[114] wie Tabelle 2.3 entnommen werden kann. Die allgemeinen Trends lassen sich wie folgt zusammenfassen: beim Übergang von Lösung zu Festkörper findet eine Blauverschiebung der Emission statt. Wie bereits in Lösung ist die Emission der qubt-Komplexe aufgrund des größeren π -Systems bathochrom verschoben gegenüber der Emission der pybt-Komplexe. Die Verbindungen der Triarylphosphane PPh_3 , PTol_3 und DPEPhos besitzen im Festkörper die höchsten Quantenausbeuten. Diese Beobachtung ist eventuell auf den hohen sterischen Anspruch der Phosphane zurückzuführen, aufgrund dessen Verzerrungen im angeregten Zustand und somit strahlungslose Relaxation unterdrückt werden. Zwei Ausnahmen sind die Komplexe $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78b**) und $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78b**), deren Emission im Festkörper rotverschoben gegenüber der Lösung ist. Diese Beobachtung ist auf die außergewöhnlich hochenergetische Emission in Lösung ($\lambda_{\text{max}} < 600 \text{ nm}$) zurückzuführen, da die Festkörper-Emission im erwarteten Bereich liegt. Eine Erklärung hierfür konnte bislang jedoch nicht gefunden werden.

Bei 77 K verschieben sich die Emissionsbanden der PPh_3 - und dppe -Komplexe bathochrom. Diese Beobachtung ist ein Hinweis auf TADF: bei TADF-Emittern findet die Emission bei Raumtemperatur aus dem S_1 -Zustand statt, der thermisch durch RISC aus dem T_1 -Zustand populierte wird. Bei tiefen Temperaturen wird dieser Vorgang unterdrückt und es ist ausschließlich rotverschobene Phosphoreszenz möglich. Bei reinen Phosphoreszenzemittern ist hingegen gelegentlich blauverschobene Emission bei tiefen Temperaturen zu beobachten, die auf die Unterdrückung von Verzerrungen im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Die Verschiebung der PPh_3 -Komplexe fällt deutlich größer aus: so beträgt sie z.B. 844 cm^{-1} für $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**), während $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**87a**) nur eine geringe Verschiebung um 162 cm^{-1} aufweist. Erwartungsgemäß nehmen die Lebenszeiten der angeregten Zustände bei tiefen Temperaturen zu, da die Ratenkonstante für strahlungslose Prozesse abnimmt. Im Fall des Komplexes $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**) stimmt die intrinsische Lebenszeit, die mit Hilfe der Raumtemperaturdaten bestimmt wird, gut mit der Lebenszeit bei 77 K überein ($\tau_0 = 100 \text{ }\mu\text{s}$). Folglich ist die Emission bei beiden Temperaturen auf Phosphoreszenz zurückzuführen und TADF auszuschließen. Vergleichbare Beobachtungen lassen sich für beide dppe -Komplexe machen. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78b**) weicht von diesem Verhalten jedoch ab, da die berechnete intrinsische Lebenszeit bei Raumtemperatur kürzer ist als die bei 77 K gemessene. Das Auftreten von TADF ist folglich nicht auszuschließen, es wurde aber auch nicht eindeutig belegt. Im Rahmen der parallel angefertigten Masterarbeit wurden Untersuchungen der Lebenszeiten in einem Temperaturintervall von 77-300 K vorgenommen, die zum gleichen Ergebnis führten: während

die Lebenszeiten einiger Verbindungen unter Abkühlung linear anstiegen, wurde für andere Verbindungen wie z.B. $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{DPEPhos})]\text{PF}_6$ (**86a**) ein nahezu sigmoidaler Verlauf des Temperatur-Lebenszeit-Graphen gefunden.^[114] Ein derartiger Verlauf ist bei TADF-Emittern darauf zurückzuführen, dass bei hohen Temperaturen ausschließlich aus dem kurzlebigen angeregten S_1 -Zustand emittiert wird, während durch Abkühlung zunehmend Emission aus dem langlebigeren T_1 -Zustand stattfindet. Bei tiefen Temperaturen wird erneut ein Plateau erreicht, da die thermische Energie nicht ausreicht, um den kurzlebigen S_1 -Zustand zu populieren und reine Phosphoreszenz zu beobachten ist.

Die in Abbildung 2.1 aufgeführten Referenzverbindungen wurden nicht auf TADF untersucht. Generell sind aber kationische tetraedrische Kupfer(I)-komplexe mit vergleichbaren Liganden bekannt, deren Emission bei Raumtemperatur durch TADF stattfindet, so z.B. die Komplexe **36a-c** (siehe Abbildung 1.20, Kapitel 1.2).

Emissionsverhalten in der Polymermatrix

Zuletzt wurden die photophysikalischen Eigenschaften aller in Abbildung 2.12 gezeigten Komplexe in PMMA untersucht. Da die Emission der Verbindungen in Lösung fast quantitativ gequencht wird, in der rigideren PMMA-Matrix hingegen messbar ist, kann auf diese Weise Einzelmolekülspektroskopie durchgeführt und der Einfluss von Festkörpereffekten ausgeschlossen werden. Ferner sind die Emissionseigenschaften in einer Polymermatrix von Interesse für die Anwendung in OLEDs. In Abbildung 2.11 sind exemplarisch die Emissionsspektren von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**) und $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**) zu sehen.

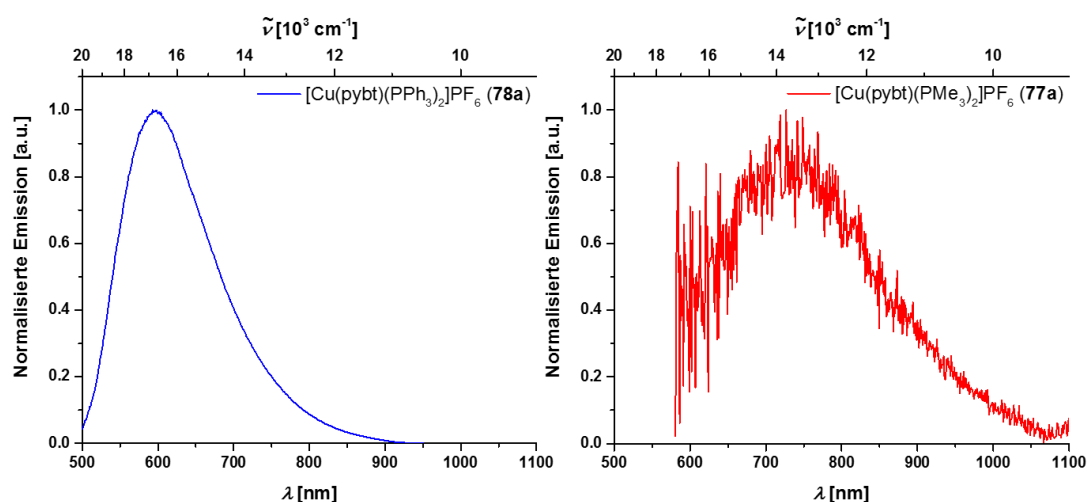


Abbildung 2.11: Emissionsspektren von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**) und $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**) in PMMA bei Raumtemperatur.

Die Verbindungen emittieren in PMMA zwar intensiver als in Lösung, doch reicht die Intensität nicht für detaillierte Untersuchungen der Lebenszeiten aus. Bei Raumtemperatur emittieren die Komplexe von orange ($[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78a**)) bis tiefrot ($[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**)) über den gesamten niederenergetischen Spektralbereich. Die Emissionsmaxima in PMMA sind überwiegend hypsochrom gegenüber der Emission in Lösung verschoben, was auf die erwartete Unterdrückung von Verzerrungen und Exziplex-Bildung zurückzuführen ist. Ausnahmen bilden erneut $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**) und $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**): wegen der außergewöhnlich hochenergetischen Emission in Lösung ist λ_{max} in PMMA rotverschoben gegenüber DCM. Die Emission der Verbindungen mit starken σ -Donorliganden wie PMe_3 und IDipp ist tendenziell bathochrom

verschoben im Vergleich zu den Komplexen mit Triarylphosphanen. Dieser Trend ist auf eine stärkere Destabilisierung der am HOMO beteiligten d-Orbitale des Kupfers durch die Donorliganden zurückzuführen, was eine Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke bewirkt. Die Emissionsmaxima der Komplexe mit dppe, welches sowohl Alkyl- wie auch Arylsubstituenten besitzt, liegen erwartungsgemäß dazwischen. Im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexen liegt die Emission aller in Abbildung 2.1 gezeigten Referenzverbindungen, die in PMMA untersucht wurden, unterhalb von 610 nm.^[107a,107d,107e]

Das ursprüngliche Ziel, durch eine simple Veränderung des Chromophorliganden eine signifikante bathochrome Verschiebung zu erreichen, wurde klar erreicht. In Lösung unterliegen die Verbindungen den üblichen Problemen tetraedrischer Kupfer(I)-komplexe und besitzen nur eine geringe Effizienz. In PMMA emittieren die Verbindungen wie erwartet im Tiefrotten und NIR, doch sind bislang keine konkreten Aussagen zur Leistung in diesem Medium möglich. Eine Verbesserung wäre zum Beispiel durch den Austausch des Matrixmaterials denkbar, wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Im Festkörper hingegen weisen die Verbindungen teilweise sehr gutes Emissionsverhalten niederenergetischen Spektralbereich auf.

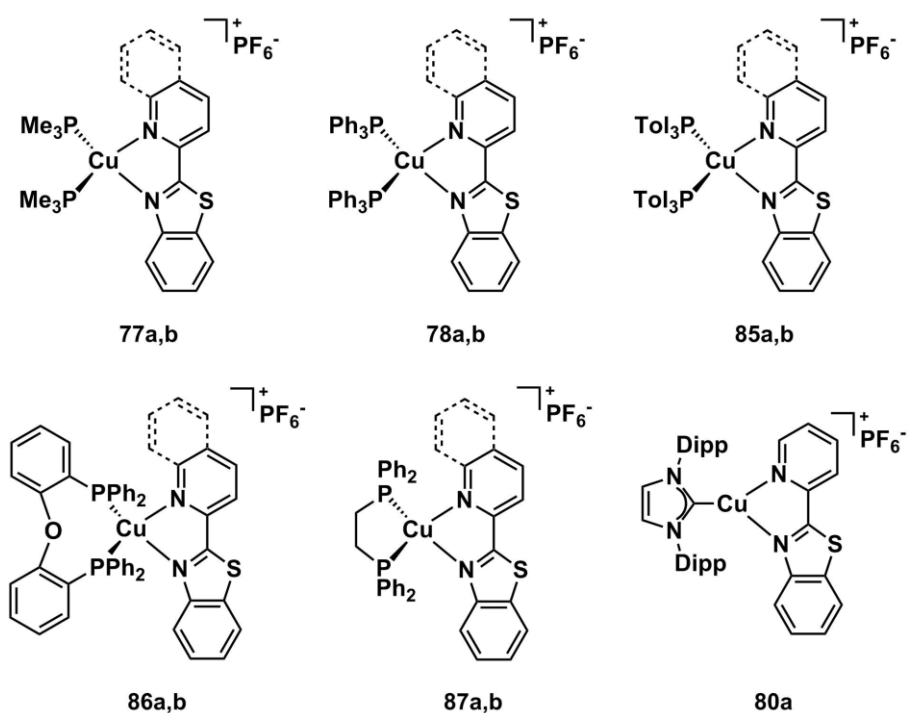


Abbildung 2.12: Strukturen der in Tabelle 2.3 aufgeführten Kupferkomplexe.

Tabelle 2.3: Photophysikalische Daten der untersuchten Verbindungen **77a,b**, **78a,b**, **85a,b**, **86a,b**, **87a,b** und **80a** und in Dichlormethanol, PMMA und im Festkörper.

	DCM, RT		PMMA ^a		Festkörper, RT		Festkörper, 77 K	
	λ_{abs}^b [nm] (ϵ [$10^3 M^{-1} cm^{-1}$])	λ_{em}^b [nm]	λ_{em}^b [nm]	λ_{em}^b [nm]	λ_{em}^b [nm]	τ^c [μs]	Φ	λ_{em}^b [nm]
77a^d	312 (14), 325 (16), 339 (13), 402 (2.3)	524	757	752	0.1 (42), 0.8 (58)	<0.01	812	n.g.
77b^d	292 (14), 349 (22), 365 (20), 439 (2.6)	n.g.	733	724	0.3 (64), 0.6 (36)	<0.01	778	8.1 (70), 12 (30)
78a	328 (12), 341 (1.1), 389 (2.3)	668	593	644	0.4 (38), 1.9 (62)	0.02	681	16 (98), 100 (2)
78b	294 (22), 354 (23), 368 (23), 417 (3.5)	718	626	644	3.6	0.08	685	41 (52), 108 (33), 222 (15)
85a^d	329 (18), 343 (16), 405 (2.7)	599	600	647	0.2 (12), 1.5 (47), 2.8 (41)	0.05	678	20 (92), 69 (8)
85b^d	295 (22), 354 (23), 368 (23), 430 (3.2)	738	681	655	0.5 (15), 2.4 (35), 5.6 (50)	0.11	718	37 (90), 87 (10)
86a^d	293 (21), 310 (19), 327 (16), 345 (8.8), 415 (2.4)	735	598	622	0.3 (21), 1.5 (38), 3.6 (41)	0.06	639	35 (62), 99 (32), 274 (6)
86b^d	287 (24), 353 (20), 368 (19), 457 (3.2)	730	625	672	0.3 (29), 1.4 (52), 3.5 (19)	0.03	700	36 (80), 135 (20)
87a	300 (17), 316 (19), 327 (19), 344 (13), 448 (4.1)	n.g.	650	653	0.4 (77), 0.7 (23)	<0.01	660	71 (86), 174 (14)
87b	295 (20), 354 (21), 365 (19), 486 (4.2)	760	665	727	n.g.	<0.01	749	n.g.
80a^d	333 (14), 350 (10), 390 (0.7)	n.g.	683	683	0.2 (37), 0.6 (63)	0.02	689	0.6 (61), 1.5 (39)

^a Bei Raumtemperatur, mit 1 % der jeweiligen Kupfer(I)-verbindung dotiert; ^b Wellenlänge beim Maximum; ^c Für multiexponentielle Zerfälle sind die normalisierten präexponentiellen Faktoren in Klammern angegeben; ^d Daten in Lösung und im Festkörper aus Vorarbeiten^[114]; n.g. = nicht gemessen.

DFT-Rechnungen

Zur weiteren Interpretation der photophysikalischen Studien wurden DFT-Rechnungen durch Prof. Dr. Andreas Steffen durchgeführt. Eine Übersicht über die energetische Lage der Grenzorbitale in der Gasphase findet sich in Abbildung 2.13.

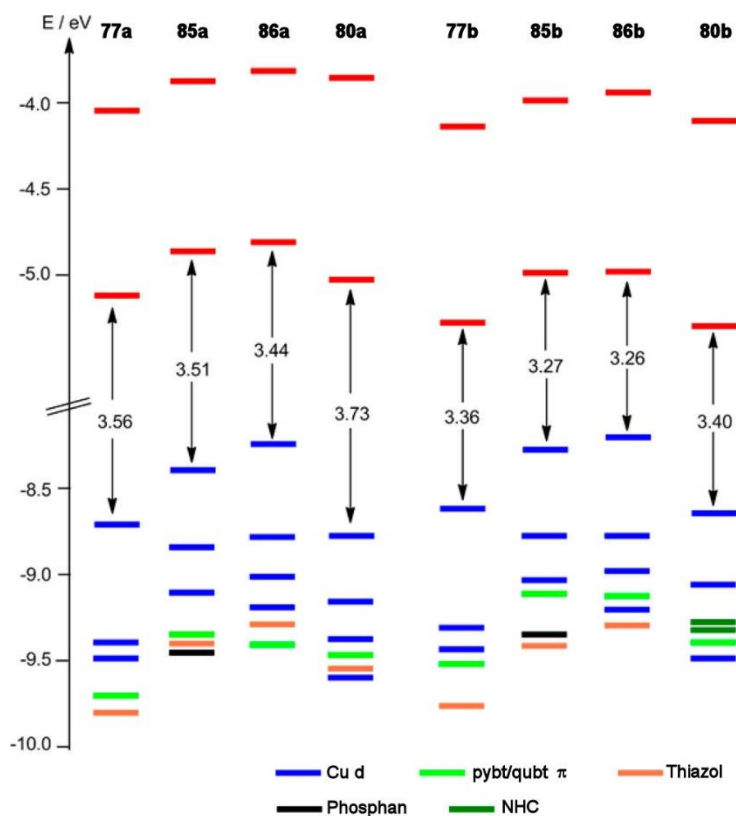


Abbildung 2.13: Grenzorbitale der niedrigsten unbesetzten (rot) und höchsten besetzten Molekülorbitale (Farbe gemäß beteiligter Hauptkomponente) sowie die zugehörige HOMO-LUMO-Lücke in der Gasphase. Berechnung mit D3-PBE0/def2-TZVP/ZORA. Mit Erlaubnis angepasst aus Ref. [111]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Die höchsten besetzten Molekülorbitale sind vorwiegend auf den Kupferatomen lokalisiert und besitzen folglich d-Orbitalcharakter. Die donierenden Phosphan- und NHC-Liganden leisten einen kleinen Beitrag zum HOMO, welches insgesamt antibindenden Charakter gegenüber der Kupfer-Phosphan-Bindung für die Phosphankomplexe oder der Kupfer-Kohlenstoff-Bindung für den Carbenkomplex hat. Aufgrund dieses antibindenden Charakters ist das HOMO energetisch deutlich von den tieferliegenden besetzten Molekülorbitalen getrennt, die bindenden Charakter haben. Unterhalb der metallzentrierten besetzten Orbitalen liegen Molekülorbitale mit π -Charakter, die sich auf dem Chromophorliganden pybt bzw. qubt befinden. Das LUMO liegt ebenfalls auf der Benzothiazol- und Pyridin- bzw. Quinolineinheit und ist energetisch deutlich von den darüberliegenden ungefüllten Orbitalen abgesenkt. Diese Trennung wird auf die Einführung des Schwefelatoms in das Rückgrat des Liganden zurückgeführt. Insgesamt ergeben sich HOMO-LUMO-Lücken von 3.26-3.73 eV, die für die Quinolinkomplexe 0.15-0.30 eV kleiner sind als für ihre Pyridinanaloga. Die verringerte Energiedifferenz ist maßgeblich auf die Absenkung des LUMOs durch das ausgedehnte π -System des Quinolinliganden zurückzuführen. Da es sich um Berechnungen in der Gasphase handelt, ist es nicht möglich, die HOMO-LUMO-Lücke mit Banden im Absorptionsspektrum zu gleichzusetzen, da die energetische Lage der Molekülorbitale in Lösungsumgebung signifikanten Änderungen unterliegt. Qualitative Aussagen über die Art der Übergänge können dennoch getroffen werden.

Der niedrigste angeregte Singulett-Zustand wird durch den elektronischen Übergang aus einem d-Orbital des Kupferatoms in ein ligandenzentriertes π -Orbital beschrieben. Der Übergang entspricht der niederenergetischen $^1\text{MLCT}$ -Bande in den Absorptionsspektren der Phosphankomplexe. Im Fall des Carbenkomplexes **80a** ist dieser Übergang allerdings symmetrieverboten und weist daher eine nur eine geringe Oszillatorstärke auf. Im Absorptionsspektrum fehlt daher die entsprechende MLCT-Bande (vergleiche Abbildung 2.7). Bei den höherenergetischen Absorptionsbanden handelt es sich um IL- und ILCT-Übergänge, also Übergänge aus den energetisch niedriger liegenden gefüllten π -Orbitalen in die ungefüllten π^* -Orbitale des Liganden, die wegen ihrer größeren Oszillatorstärke deutlich intensiver sind. Die Emission findet aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Triplett-Zustand statt und entspricht einem HOMO-LUMO-Übergang mit $^3\text{MLCT}$ -Charakter.

Vergleicht man die Ergebnisse mit den DFT-Studien analoger Verbindungen in der Literatur, wird gute Übereinstimmung gefunden.^[107b,107d,107g] Das HOMO der Referenzkomplexe liegt vorwiegend auf dem Kupferatom unter Beteiligung der donierenden Phosphanliganden, wohingegen das LUMO hauptsächlich aus den π -Orbitalen des Chromophorliganden besteht. Der HOMO-LUMO-Übergang hat folglich ebenfalls MLCT-Charakter. Die Energiedifferenz von HOMO und LUMO liegt zwischen 2.78 eV für $[\text{Cu}(\text{quind})(\text{PPh}_3)_2]$ (**61a**)^[107d] und 3.52 eV für $[\text{Cu}(\text{pytriH})(\text{DPEPhos})]\text{BF}_4$ (**67b**)^[107g]. Die ausführlichen Berechnungen von Chai und Mitarbeitern zu $[\text{Cu}(\text{qubo})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**62**) bestätigen zudem den ILCT-Charakter höherenergetischer Absorptionsbanden, die wie zu erwarten hohe Oszillatorstärken im Vergleich zum niederenergetischen MLCT-Übergang haben. Im Fall des trigonalen Carbenkomplexes $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybim})]$ (**69**) weichen die Berechnungen hingegen deutlich ab.^[107a] Thompson und Mitarbeitern zufolge sind sowohl das HOMO wie auch das LUMO hauptsächlich auf den Liganden lokalisiert. Die d-Orbitale des Kupferatoms haben nur eine geringe Beteiligung am HOMO und kommen erst bei tieferliegenden gefüllten Orbitalen zur Geltung. Der HOMO-LUMO-Übergang hat demzufolge ILCT-Charakter. Damit begründen die Autoren die Abwesenheit der niederenergetischen MLCT-Bande im Absorptionsspektrum. Dieser Befund kann durch unsere Ergebnisse nicht bestätigt werden. Die Tatsache, dass die MLCT-Bande im Absorptionsspektrum von $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybt})]\text{PF}_6$ (**80a**) fehlt, ist unseren Berechnungen zufolge auf die geringe Oszillatorstärke des HOMO-LUMO-Übergangs zurückzuführen.

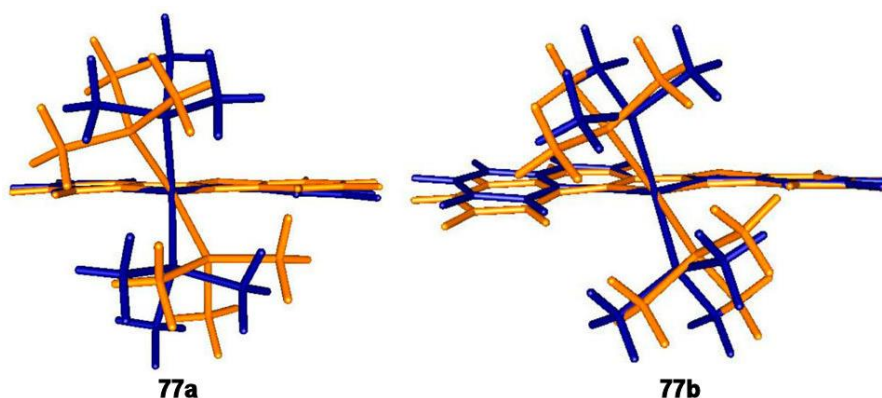


Abbildung 2.14: Grundzustandsgeometrie (blau) und Geometrie des angeregten T_1 -Zustands (orange) von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77b**), die eine Verzerrung im angeregten Zustand zeigen. Berechnung mit D3-PBE0/def2-TZVP/ZORA. Mit Erlaubnis angepasst aus Ref. [111]. Copyright 2017 American Chemical Society.

In weiterführenden DFT-Rechnungen wurde gezeigt, dass im angeregten Zustand eine deutliche Verzerrung aus der Grundzustandsgeometrie erfolgt. Am Beispiel der PMe_3 -Komplexe **77a,b** wurden

die Grundzustandsgeometrien mit den optimierten Geometrien der jeweiligen T₁-Zustände verglichen (siehe Abbildung 2.14).

Während im Grundzustand eine annähernd orthogonale Ausrichtung der durch die Phosphoratome der Liganden und das Kupferatom aufgespannten Ebene gegenüber dem Chromophorliganden zu erkennen ist, verkippt die P-Cu-P-Ebene im angeregten Zustand. Diese Verzerrung stabilisiert den angeregten Zustand und führt zu einer Verschiebung der Emission in Richtung NIR. Außerdem wird das Kupferatom im angeregten Zustand schlechter durch die Ligandensphäre abgeschirmt als im nicht verzerrten Grundzustand, was die Koordination von Lösungsmittelmolekülen begünstigt und eine Erklärung für die niedrige Quantenausbeute der beiden Komplexe in Lösung ($\phi < 1\%$) liefert. Durch den Einsatz von Liganden, die einen größeren sterischen Anspruch als PMe₃ haben, sollte eine derartige Verzerrung unterdrückt werden. Die effizientere Emission der Komplexe mit voluminösen Liganden wie DPEPhos oder PTol₃ unterstützt diese Annahme.

2.1.4 Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens und Stabilitätstests in Festkörper und Lösung

Nachfolgend wurde einerseits das elektrochemische Verhalten der in Abbildung 2.12 zusammengefassten Komplexe mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht und andererseits die Stabilität der Verbindungen in Festkörper und Lösung getestet. Die Lage der Redoxpotenziale ist von Bedeutung für die Herstellung von OLEDs, da sowohl das verwendete Elektrodenmaterial wie auch die verschiedenen Elektronen- und Lochleiterschichten auf die Eigenschaften des Emitters angepasst werden müssen. Die Stabilitätstests geben einerseits wertvolle Informationen bezüglich der Prozessierbarkeit der Verbindungen und andererseits lässt sich einschätzen, inwiefern die Bedingungen, die in einem Bauelement zu erwarten sind, zu Zersetzung führen.

Cyclovoltammetrie

Es wurden Cyclovoltammogramme der Phosphankomplexe mit PMe₃, PPh₃, PTol₃, DPEPhos und dppe sowie des Carbenkomplexes **80a** in Dichlormethanlösung unter Schutzgasbedingungen aufgenommen. Die Spektren (siehe Anhang) der meisten Verbindungen sind durch irreversible Reduktions- und Oxidationsbanden gekennzeichnet. In Tabelle 2.4 sind die Potenziale der verschiedenen Banden gegenüber dem Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar aufgeführt. Darüber hinaus wurden die verfügbaren Daten der Referenzverbindungen [Cu(pyind)L₂] (**60a,b**), [Cu(quin)L₂] (**61a,b**)^[107d] und [Cu(IDipp)(pybim)] (**69**)^[107a] eingetragen, deren Strukturen zur besseren Übersicht erneut in Abbildung 2.15 aufgeführt sind.

Tabelle 2.4: Cyclovoltammetriedaten der Phosphankomplexe **77a,b**, **78a,b**, **85a,b**, **86a,b**, **87a,b** und des Carbenkomplexes **80a** gegenüber dem Fc/Fc⁺-Redoxpaar in Dichlormethan mit 0.1 M [*n*-Bu₄N][PF₆] als Hilfselektrolyt.

	E _{Ox,1} [V]	E _{Ox,2} [V]	E _{Red,1} [V]	E _{Red,2} [V]
77a	0.69	0.95	-2.43	
77b	0.79	1.08	-1.68	-2.16
78a	0.95	1.23	-1.77	-2.41
78b	1.02	-	-1.58	-2.15
85a	0.87	1.20	-1.79	-2.40
85b	0.92	1.24	-1.58	-2.17
86a	0.86	1.27	-1.85	-2.37
86b	0.99	1.30	-1.68	
87a	0.68	-	-1.83	-2.35
87b	0.30	0.68	-1.64	-2.18
80a	1.17	-	-1.79	-2.39
60a ^a	0.55	-	-	-
61a ^a	0.45	-	-	-
60b ^a	0.60	-	-	-
61b ^a	0.51	-	-	-
69 ^b	0.67	0.93	-	-

^a keine Reduktionsbanden angegeben; ^b bis -2.7 V keine Reduktion zu beobachten.

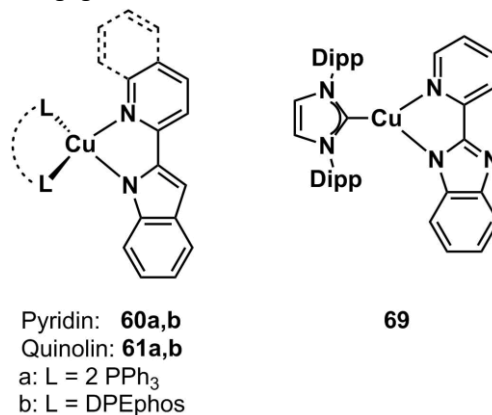


Abbildung 2.15: Referenzverbindungen [Cu(pyind)L₂] (**60a,b**), [Cu(quinid)L₂] (**61a,b**)^[107d] und [Cu(I Dipp)(pybim)] (**69**)^[107a].

Werden die Oxidationspotenziale der PMe₃-Komplexe **77a,b** mit den Oxidationspotenzialen der Triarylphosphankomplexe **78a,b**, **85a,b** und **86a,b** verglichen, so fällt auf, dass die Oxidation ca. 0.2 V früher erfolgt. Die Oxidationspotenziale der dppe-Komplexe **87a,b** sind vergleichbar mit denen ihrer PMe₃-Analoge. Der Chromophorligand pybt bewirkt eine Erniedrigung des Oxidationspotenzials gegenüber qubt, die aber nur 0.05-0.13 V beträgt. Der Donorligand hat folglich einen deutlich größeren Einfluss auf das Oxidationsverhalten als der Chromophorligand. Außerdem sind die Komplexe leichter zu oxidieren, je stärker die σ -Donation und je kleiner der Bisswinkel des Phosphanliganden ist. Die Oxidation findet folglich metallzentriert statt und durch höhere Elektronendichte auf dem Kupferzentrum wird die Bande zu niedrigeren Potenzialen verschoben. Der Carbenkomplex **80a** bildet mit einem vergleichsweise hohen Oxidationspotenzial bei 1.17 V die Ausnahme. Das hohe Potenzial ist auf die trigonale Geometrie der Verbindung zurückzuführen: die Oxidation der Komplexe erzeugt ein zweifach positiv geladenes Kation, welches üblicherweise durch Einnehmen einer quadratisch-planaren Geometrie stabilisiert wird. Im Gegensatz zu den vierfach koordinierten Phosphankomplexen ist der Carbenkomplex **80a** dazu nicht in der Lage.

Die meisten Komplexe besitzen zwei Reduktionspotenziale, die zwischen -1.58 und -2.41 V liegen. Die Potenziale der qubt-Komplexe sind jeweils um ca. 0.2 V niedriger als die der analogen pybt-Verbindungen. Die verschiedenen Donorliganden bewirken hingegen nur Verschiebungen um maximal 0.1 V. Die Reduktion findet also vorwiegend auf den Chromophorliganden pybt und qubt statt. Die Daten des Carbenkomplexes **80a** stimmen dementsprechend gut mit denen der Phosphankomplexe überein, die einzige Ausnahme bildet $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**). Für diesen Komplex konnte nur eine Reduktionsbande bei -2.43 V gefunden werden, wofür bislang keine Erklärung gefunden wurde.

Eine weitere deutliche Abweichung vom regulären Verhalten kann für $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{DPEPhos})]\text{PF}_6$ (**86a**) beschrieben werden, da sowohl die Reduktion bei -1.85 V als auch die Oxidation bei 0.86 V reversibel sind. Normalerweise ist die Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II) in Lösung quasi irreversibel, sofern sich der entstehende Kupfer(II)-komplex z.B. durch Koordination eines weiteren Liganden stabilisieren kann.^[116] Die Reduktion der so gebildeten fünf- oder sechsfach koordinierten Kupfer(II)-verbindungen verschiebt sich weit in den negativen Bereich, weshalb eine Rückbildung der ursprünglichen Verbindung nicht möglich ist. In Studien der Gruppen von Sauvage und Balzani wurde jedoch gezeigt, dass unter reduktiven elektrolytischen Bedingungen die Kupfer(I)-verbindung regeneriert wird.^[116] Das ungewöhnliche Verhalten von $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{DPEPhos})]\text{PF}_6$ (**86a**) scheint folglich durch das Zusammenspiel des sterischen Anspruchs von DPEPhos und der elektronischen Eigenschaften des pybt-DPEPhos-Paares gewährleistet zu werden, wodurch die Stabilisierung der intermediären Kupfer(II)-spezies unterdrückt wird.

Im Vergleich zu den hier untersuchten Komplexen sind die Oxidationspotenziale der Referenzverbindungen $[\text{Cu}(\text{pyind})\text{L}_2]$ (**60a,b**), $[\text{Cu}(\text{quind})\text{L}_2]$ (**61a,b**)^[107d] und $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybim})]$ (**69**)^[107a] deutlich niedriger. Alle Referenzverbindungen besitzen ein anionisches Stickstoffatom im Indol- bzw. Benzimidazolteil ihres Chromophorliganden. Der Chromophorligand erhöht also zusätzlich zur σ -Donation der Phosphan- bzw. Carbenliganden die Elektronendichte am Kupferatom, was in der Folge die Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II) erleichtert. Die Reduktionspotenziale der Referenzkomplexe **60a,b** und **61a,b** wurden nicht angegeben, im Fall von $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pybim})]$ (**69**)^[107a] hingegen konnte keine Reduktion bis zu einem Potenzial von -2.7 V beobachtet werden. Diese Beobachtung ist ebenfalls der negativen Ladung des Chromophorliganden geschuldet. Aufgrund der negativen Ladung ist das LUMO verhältnismäßig höherenergetisch verschoben, die Reduktion kann folglich nur bei sehr negativem Potenzial erfolgen. Ein umfassenderer Vergleich mit ähnlichen Komplexen aus der Literatur ist leider nicht möglich, da häufig keine Untersuchungen mittels CV durchgeführt wurden.

Zusammenfassend wird aufgrund der Cyclovoltammetriedaten darauf geschlossen, dass wegen der metallzentrierten Oxidation das HOMO auf dem Metallatom lokalisiert ist, während aufgrund der am Chromophor stattfindenden Reduktion das LUMO dem pybt- bzw. qubt-Liganden zugeordnet wird. Die Ergebnisse unterstützen somit die Annahme, dass der niedrigste elektronische Übergang MLCT-Charakter besitzen.

Stabilität in Festkörper und Lösung

Zur umfassenden Untersuchung der Stabilität der Komplexe wurden mehrere Versuche in verschiedenen Medien durchgeführt. Die Stabilität im Festkörper wurde einerseits durch Ermittlung der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur getestet, um die maximale thermische Belastbarkeit herauszufinden. Andererseits wurden die Verbindungen über einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur analysiert, um thermische Bedingungen wie in einem optoelektronischen Bauelement zu simulieren. Außerdem wurde die langfristige Stabilität gegenüber Sonneneinstrahlung in Lösung mittels UV-Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht.

Die Schmelz-/Zersetzungstemperatur wurde durch Erhitzen der Proben auf bis zu 250 °C ermittelt. Die PPh₃-Komplexe **78a,b**, die dppe-Komplexe **87a,b** und der NHC-Komplex **80a** gehen unterhalb von 250 °C weder in eine Schmelze über noch zersetzen sie sich. Alle weiteren Komplexe zersetzen sich, bevor sie ihren Schmelzpunkt erreichen. Die PMe₃-Verbindungen weisen die geringste Stabilität auf und zersetzen sich bereits bei 136 °C im Fall von [Cu(pybt)(PMe₃)₂]PF₆ (**77a**) und bei 171 °C im Fall von [Cu(qubt)(PMe₃)₂]PF₆ (**77b**). Die PTol₃-Komplexe zersetzen sich bei 205 °C ([Cu(pybt)(PTol₃)₂]PF₆ (**85a**)) und 225 °C ([Cu(pybt)(PTol₃)₂]PF₆ (**85b**)) und die DPEPhos-Komplexe bei 243 °C ([Cu(pybt)(DPEPhos)]PF₆ (**86a**)) und 206 °C ([Cu(pybt)(DPEPhos)]PF₆ (**86b**)). Es ist kein klarer Trend ersichtlich. So sind die Komplexe mit den Triarylphosphanen PTol₃ und PPh₃ stabiler als die des Trialkylphosphans PMe₃, doch die Komplexe des anteilig alkylsubstituierten Phosphans dppe sind thermisch belastbarer als die Verbindungen mit DPEPhos. Ferner besitzen die Komplexe des zweizähligen Phosphans dppe zwar höhere Zersetzungspunkte als die Komplexe der monodentaten Phosphane PTol₃ und PMe₃, doch sind die PPh₃-Verbindungen stabiler als die Komplexe des bidentaten DPEPhos. Der Carbenkomplex **80a** weist ebenfalls eine hohe thermische Stabilität auf, was auf die stabile Bindung des stark σ -donierenden Carbens zum Kupferatom zurückgeführt wird. Die Komplexe des am stärksten σ -donierenden Phosphans PMe₃ hingegen sind am instabilsten, die Donorstärke allein scheint also nicht ausschlaggebend zu sein.

Um die Verbindungen bei erhöhter Temperatur im Festkörper zu untersuchen, wurde dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry, DSC) durchgeführt. Die Substanzen wurden in verschlossenen Aluminiumtiegel für 3 h auf 120 °C erwärmt. Während dieser Zeit wurde die Aufnahme thermischer Energie pro Substanzmasse untersucht. In Abbildung 2.16 ist exemplarisch der DSC-Graph von [Cu(qubt)(PMe₃)₂]PF₆ (**77b**) zu sehen.

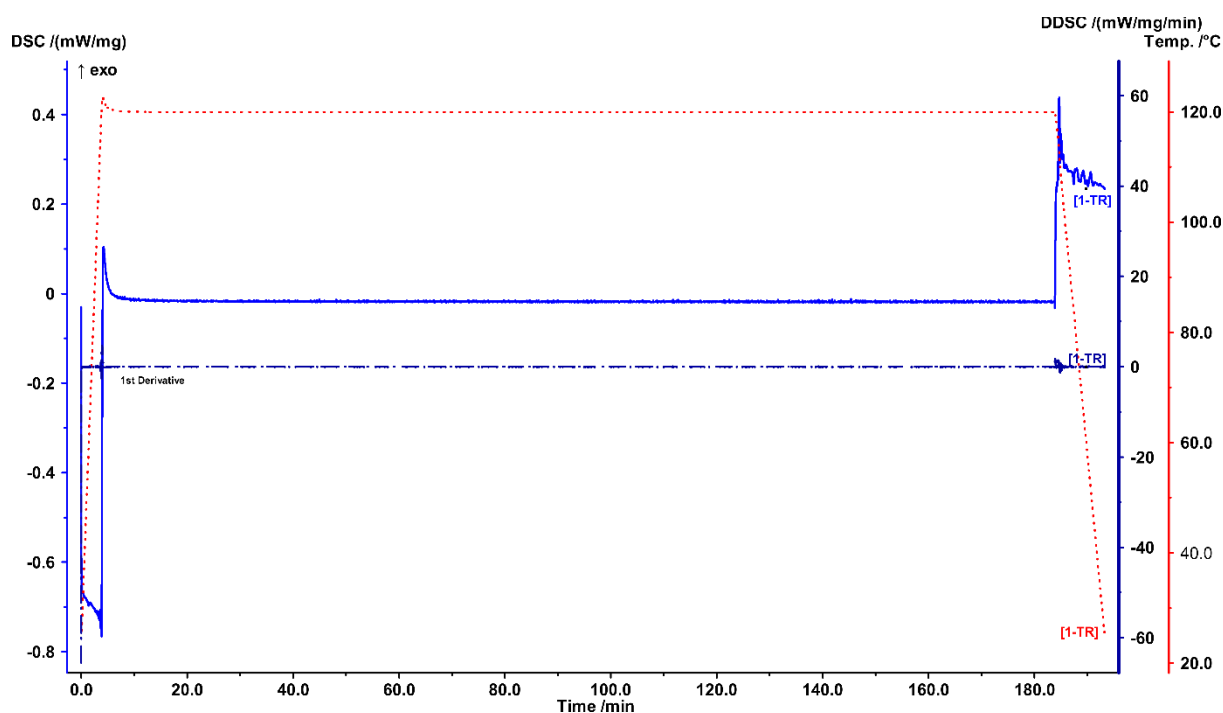


Abbildung 2.16: DSC-Diagramm von [Cu(qubt)(PMe₃)₂]PF₆ (**77b**) mit Auftragung des Temperaturverlaufs (rot gepunktet), Energieaufnahme pro Substanzmasse (blau, durchgezogen) und der ersten Ableitung der Energieaufnahme nach der Zeit (blau gestrichelt).

Ein Ausschlag des Graphen für die Energieaufnahme pro Substanzmasse entlang der Ordinate bei gleichbleibender Temperatur liefert einen Hinweis auf einen Phasenübergang oder eine Zersetzung der Probe, da die entsprechende Reaktionsenthalpie aufgebracht werden muss. Da keine der Verbindungen im gewählten Temperaturbereich einen Phasenübergang besitzt, können daher Zersetzungsprozesse, die sich durch langfristige Erwärmung ergeben, beobachtet werden. Nach anfänglicher Erwärmung auf 120 °C (rote gepunktete Linie) findet ein Ausschlag zu höheren Temperaturen statt, was der Trägheit des Geräts geschuldet ist. Anschließend wird ein Plateau der aufgenommenen Energie erreicht (blaue durchgezogene Linie), bis nach 3 h am Ende der Messung die Abkühlung der Probe stattfindet. Wie in Abbildung 2.16 zu sehen ist, findet keine weitere Energieaufnahme durch die Probensubstanz statt. Obwohl es sich bei Verbindung **77b** um die Verbindung mit der zweitniedrigsten Zersetzungstemperatur handelt, wird folglich thermische Stabilität über den gesamten Zeitraum angenommen. Auch für die anderen Komplexe wurde kein Hinweis auf Zersetzung gefunden, sämtliche Verbindungen sind unter den gewählten Bedingungen also langfristig stabil.

Zuletzt wurde die Stabilität der Verbindungen in DCM-Lösung gegenüber Sonneneinstrahlung untersucht. Hierzu wurden Lösungen mit Verdünnungen im Bereich von 10⁻⁶ M angefertigt, wie sie üblicherweise für UV-Vis-Absorptionsspektroskopie verwendet werden, und über einen Zeitraum von bis zu 50 h regelmäßig analysiert. Ein direkter Rückschluss auf die Stabilität in Lösung aus den in Kapitel 2.1.2 diskutierten NMR-Spektren wird ausgeschlossen, da die Rahmenbedingungen sich zu stark unterscheiden. Für die Durchführung von NMR-Spektroskopie sind vergleichsweise hohe Konzentrationen im Bereich von 10⁻² M notwendig. Durch die Erniedrigung der Konzentration um vier Größenordnungen werden dissoziative Prozesse begünstigt, weshalb photolytische Zersetzung unter den nun gewählten Bedingungen gut erfasst wird. Im Gegenzug erklärt sich durch die hohe Konzentration bei den NMR-Experimenten die im Rahmen der bisherigen Charakterisierung festgestellte Reinheit und Stabilität der Komplexe, die die Voraussetzung für photophysikalische

Studien war. In Abbildung 2.17 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77b**), $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**87b**) im Verlauf mehrerer Stunden zu sehen.

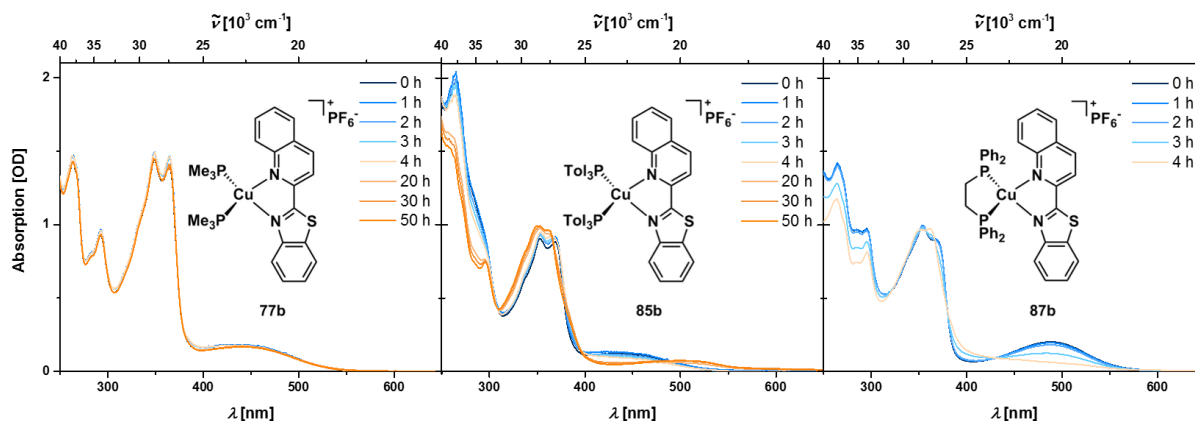


Abbildung 2.17: Absorptionsspektren von $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77b**), $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**87b**) im Verlauf mehrerer Stunden.

Wie am Beispiel von $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77b**) gut zu erkennen ist, findet über den gesamten Zeitraum der Analyse keine Zersetzung der Probe statt. Weitere Komplexe, die eine vergleichbare Stabilität besitzen, sind $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**), $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85a**), $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{DPEPhos})]\text{PF}_6$ (**86b**) und $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{nhc})]\text{PF}_6$ (**80a**). Die beiden Verbindungen $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**) und $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{DPEPhos})]\text{PF}_6$ (**86a**) liegen über einen Zeitraum von mehreren Stunden in Lösung unverändert vor, zersetzen sich jedoch binnen weniger als einem Tag. Die Absorptionsspektren der PPh_3 - und dppe -Komplexe verändern sich bereits im Rahmen weniger Stunden signifikant, wie in Abbildung 2.17 rechts zu erkennen ist. Die photolytische Stabilität in Lösung folgt keinem offensichtlichen Trend. Die meisten Komplexe mit bidentaten Phosphanen sind anfälliger für Zersetzung als die Komplexe mit monodentaten Phosphanen, mit Ausnahme von $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{DPEPhos})]\text{PF}_6$ (**86b**), welches relativ stabil ist. Dies steht im Widerspruch zur Annahme, dass mehrzählige Liganden die Stabilität einer Verbindung durch den Chelat-Effekt erhöhen. Ein Vergleich zwischen pybt - und qubt -Verbindungen offenbart ebenfalls keine klare Tendenz: während im Fall der PTol_3 -Verbindungen der pybt -Komplex **85a** stabiler ist als sein qubt -Analogon **85b**, ist für die DPEPhos -Komplexe **86a,b** das Gegenteil der Fall. Ein Zusammenhang mit den bereits diskutierten Stabilitäten im Festkörper scheint auch nicht zu bestehen, da die PPh_3 - und dppe -Komplexe die höchste Stabilität im Festkörper besitzen, während sie sich in Lösung binnen kürzester Zeit zersetzen.

Ein bemerkenswerter Aspekt der durchgeführten Stabilitätstests ist der Unterschied zwischen den PPh_3 - und PTol_3 -Komplexen. Der Tolman-Winkel, der ein Maß für die sterische Abschirmung des koordinierten Metallatoms ist, beträgt bei beiden Liganden 145° .^[117] Der elektronische Parameter nach Tolman (engl. Tolman electronic parameter, TEP) beträgt 2068.9 cm^{-1} für PPh_3 und 2066.7 cm^{-1} für PTol_3 . Die Differenz ist sehr klein, insbesondere verglichen mit Trialkylphosphanen, deren TEP in der Regel bei ca. 2060 cm^{-1} oder niedriger liegt, oder halogenierten Triarylphosphanen wie dem perfluorierten PPh_3 -Analogon $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, dessen TEP 2090.9 cm^{-1} beträgt.^[117a] Dennoch haben diese minimalen Unterschiede einen gravierenden Einfluss auf die Stabilität der hier diskutierten Komplexe, der bislang nicht vollständig aufgeklärt wurde.

Schlussfolgerungen

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Frage behandelt, ob sich die Emission simpler tetraedrischer Kupfer(I)-komplexe durch die Einführung von Schwefel in den Chromophorliganden in den roten und NIR-Bereich verschieben lässt. Neben der Synthese und strukturellen Aufklärung mehrerer entsprechender Verbindungen wurden umfassende photophysikalische Studien in Festkörper, Lösung sowie PMMA-Matrix durchgeführt. Die erwartete bathochrome Verschiebung der Emission in den verschiedenen Medien wurde erfolgreich nachgewiesen. Aufgrund der Vielzahl untersuchter Verbindungen war es darüber hinaus möglich, den diskreten Einfluss der Donorliganden auf die elektronischen Eigenschaften der Komplexe und somit das Emissionsverhalten nachzuvollziehen und allgemeine Trends zu erkennen. So wird durch die Verwendung stark σ -donierender Liganden eine zusätzliche Rotverschiebung bewirkt, wohingegen die Effizienz maßgeblich vom sterischen Anspruch der Donorliganden abhängt, da sperrige Liganden ungünstige Verzerrungen im angeregten Zustand unterdrücken. Insbesondere die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**78b**) und $[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**) weisen deshalb für Kupfer(I)-komplexe außerordentlich intensive rote Emission im Festkörper auf. Mithilfe unterstützender DFT-Rechnungen wurde die Emission auf MLCT-Übergänge zwischen den Kupferatomen und den schwefelhaltigen Chromophorliganden zurückgeführt. Im Rahmen weiterführender Studien wurde zudem herausgefunden, dass die untersuchten Verbindungen unter Bedingungen, die in optoelektronischen Bauteilen anzunehmen sind, hervorragende thermische Stabilität besitzen. Insgesamt konnte so ein wichtiger Beitrag zur Erforschung Kupfer(I)-basierter NIR-Emitter geleistet werden.

2.2 Spektroskopische Studien an Kupfer(I)-diborinkomplexen

2.2.1 Von Alken- und Alkinkomplexen zu analogen Borsystemen

Verbindungen von Kupfer(I) mit C-C-Mehrfachbindungssystemen sind seit über 100 Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Studien. So berichtete Berthelot bereits 1901 von der Absorption von Ethen und Ethin durch Kupfer(I)-chloridlösungen,^[118] während Gilliland *et al.* von der Absorption äquimolarer Mengen verschiedener Alkene durch Kupfersalze im Festkörper berichteten.^[119] In den folgenden Jahrzehnten konnten zahlreiche Kupfer(I)-alkenverbindungen isoliert werden,^[120] doch diese Komplexe sind fast nie lumineszent. Eine der wenigen Ausnahmen bilden die Koordinationspolymere **88** und **89** (siehe Abbildung 2.18), die von Zhang *et al.* untersucht wurden. Sie bilden zweidimensionale Schichten aus, die im Festkörper bei $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$ fluoreszieren.^[121]

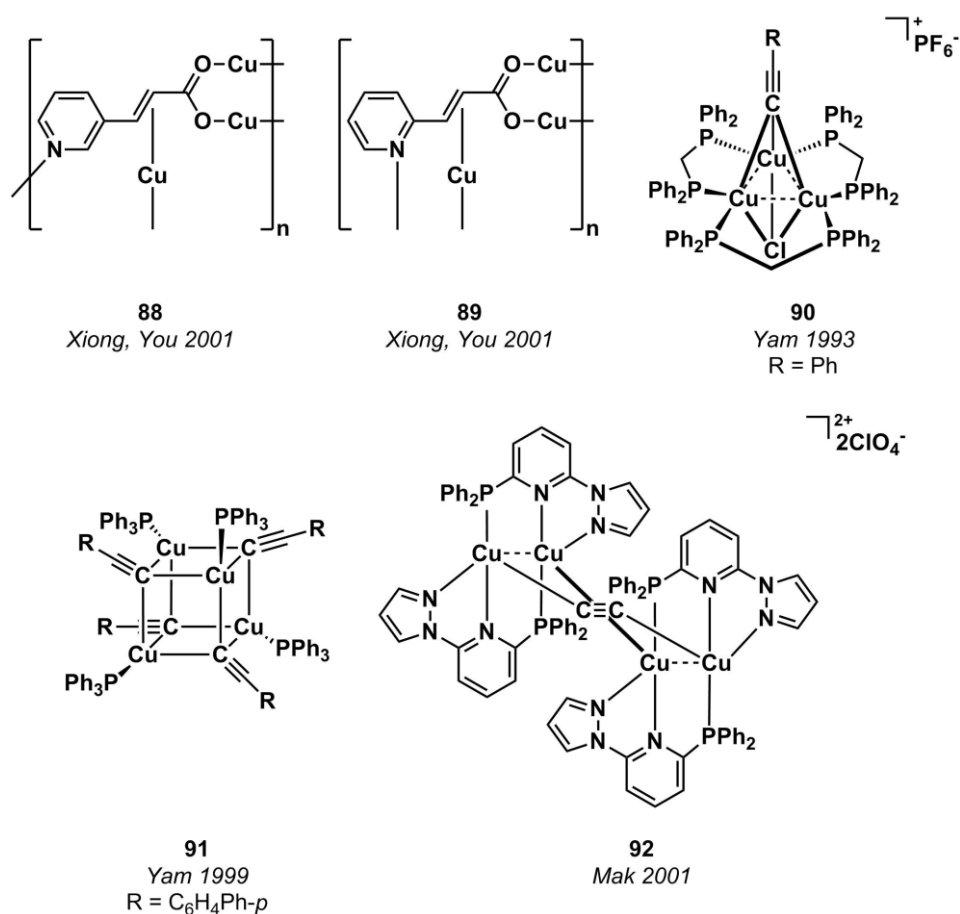


Abbildung 2.18: Lumineszente Kupfer(I)-alkenkoordinationspolymere^[121] und komplexe Strukturen der Kupfer(I)-alkinverbindungen **90-92**.^[122]

Die Erforschung von Übergangsmetallalkinkomplexen wurde von Nast ab 1953 forciert^[123] und in den 1990er Jahren konnten durch Knotter^[124] und Yam^[122a] erste lumineszente Kupfer(I)-alkinkomplexe vorgestellt werden, deren Spektrum vor allem durch Yam und Mitarbeiter in den folgenden Jahren stetig erweitert wurde.^[122a,122b,125] Im Gegensatz zu Kupfer(I)-alkenkomplexen, die häufig mononuklear vorliegen,^[119b,120,126] bilden Kupfer(I)-alkine in der Regel polynukleare Strukturen aus. Beispiele wie die trigonale Struktur von **90**,^[122a] die Cubanstruktur von **91**^[122b] und die kettenartige Geometrie von **92**^[122c] sind in Abbildung 2.18 zu sehen. Die Emission dieser Verbindungen erfolgt maßgeblich aus ILCT-Übergängen mit Beteiligung des Cu_n-Kerns. Die Problematik, die sich daraus ergibt, ist die

Unvorhersehbarkeit der Molekülstrukturen und Nuklearität und damit auch der Emissionseigenschaften.

In jüngerer Vergangenheit konnten die Gruppen um Robinson und Braunschweig Diborene^[127] und Diborine^[128], die boranalogen Verbindungen der Alkene und Alkine, herstellen. In den folgenden Jahren wurden der Kupfer(I)-diborenkomplex **93** sowie der Silber(I)-diborenkomplex **94** durch Braunschweig und Mitarbeiter isoliert (siehe Abbildung 2.19) und in Kooperation mit unserer Gruppe photophysikalisch untersucht.^[103,129]

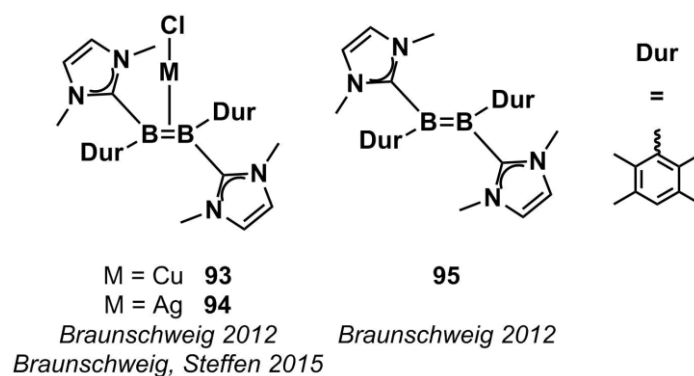


Abbildung 2.19: Diborenkomplexe mit Kupfer(I) (**93**)^[103] und Silber(I) (**94**)^[129] und das entsprechende freie Diborene **95**.

Beide Diborenkomplexe besitzen eine diskrete molekulare Struktur, wobei jeweils ein Metallatom an die Bor-Bor-Doppelbindung koordiniert. Der Kupferkomplex **93** emittiert bei $\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ nm}$ mit einer moderaten Quantenausbeute von 18 % in Toluol. Die Emission des Silberkomplexes **94** hat ihr Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 519 \text{ nm}$, also im Grünen, doch aufgrund der Breite der Emissionsbande wirkt die Emissionsfarbe nahezu weiß. In THF besitzt der Silberkomplex **94** eine exzellente Quantenausbeute von 95 %. Die Lebenszeiten der beiden Komplexe liegen im Bereich weniger ns ($\tau < 7 \text{ ns}$), weshalb die Emission als Fluoreszenz interpretiert wurde. Die Emission des freien Diborens ist um 2080 cm^{-1} bzw. 4047 cm^{-1} bathochrom verschoben zu $\lambda_{\text{max}} = 657 \text{ nm}$, doch ist sie äußerst ineffizient ($\phi < 1 \%$). Die Tatsache, dass die Komplexe deutlich stärkere Lumineszenz als das Diborin aufweisen und es sich dennoch um Fluoreszenz handelt, ist überraschend. Da das Metall einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Emission hat, müsste durch Spin-Bahn-Kopplung die Besetzung von Triplett-Zuständen möglich sein und die Emission durch langlebige Phosphoreszenz zustande kommen. Durch eine Betrachtung der Grenzorbitale kann der experimentelle Befund aufgeklärt werden (siehe Abbildung 2.20). Sowohl das HOMO wie auch die niedrigsten unbesetzten Orbitale sind hauptsächlich auf dem Diboren und den Substituenten der Boratome lokalisiert. Das Übergangsmetall ist nur an den niedrigeren besetzten Orbitalen beteiligt, die jedoch fast keinen Diborencharakter haben. Die Metall-Diboren-Bindung hat deshalb vorwiegend elektrostatischen Charakter. Die unzureichende Beteiligung der metallzentrierten Orbitale an den Grenzorbitalen unterbindet folglich SOC und die damit einhergehende Besetzung von Triplett-Zuständen mit anschließender Phosphoreszenz.

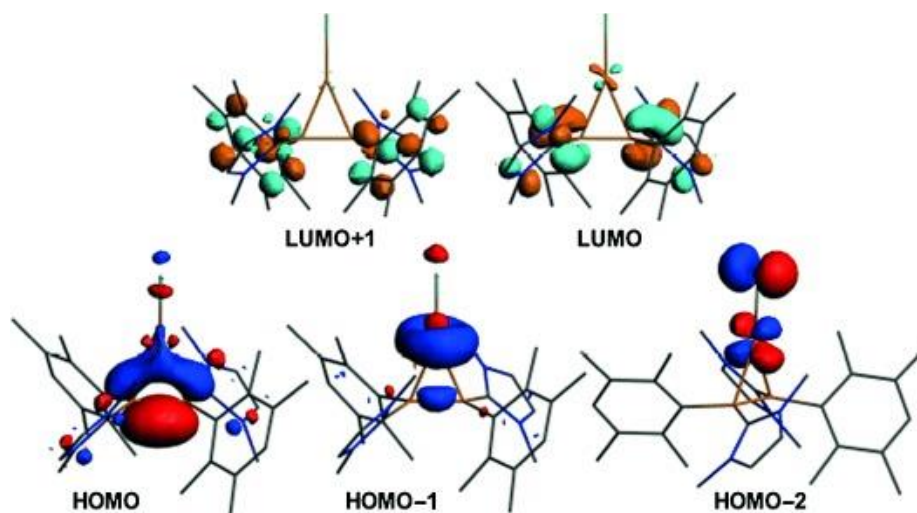


Abbildung 2.20: Grenzorbitale des Kupferdiborenkomplexes **93**. Mit Erlaubnis übernommen aus Ref. [103]. Copyright 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Das Diborin **96** (siehe Abbildung 2.21) besitzt eine niederenergetische Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 600 \text{ nm}$,^[128] die gegenüber der niederenergetischen Absorptionsbande des Diborens **95** bei $\lambda_{\text{abs}} = 538 \text{ nm}$ ^[129] um 1920 cm^{-1} bathochrom verschoben ist. Diese Rotverschiebung der Absorptionsbande wurde auf eine Stabilisierung des LUMOs zurückgeführt. Im Vergleich zu den Münzmetalldiborenkomplexen **93** und **94** wird also erwartet, dass analoge Diborinkomplexe eine rotverschobene Emission aufweisen. Aufgrund der teilweise äußerst effizienten Emission der Diborenkomplexe ist die photophysikalische Untersuchung entsprechender Diborinverbindungen von hohem Interesse, da sie potenziellen Zugang zu leistungsstarken Emittlern im roten und NIR-Bereich bieten.

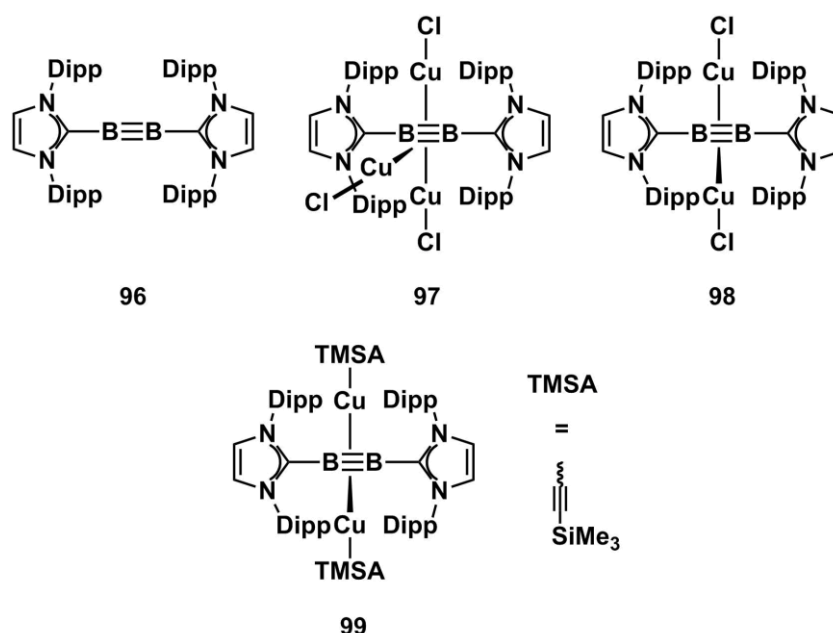


Abbildung 2.21: Das freie Diborin **96**^[128] und die Kupfer(I)-chloridokomplexe **97**^[104a] und **98**^[104b] sowie der Kupfer(I)-trimethylsilylacetylenkomplex **99**^[104a].

In Vorarbeiten gelang bereits die Koordination von Alkalimetallkationen an das Diborin **96**.^[130] In Lösung wurde ein Lithium- oder Natriumkation an die Bor-Bor-Dreifachbindung koordiniert, wodurch sich eine geringfügige hypsochrome Verschiebung der niederenergetischen Absorptionsbande um ca. 1000 cm^{-1} ergibt. Keine der beiden Verbindungen konnte als Feststoff isoliert werden, da das Entfernen

des Lösungsmittels zur Dissoziation der Komplexe führt. Es war allerdings möglich, zweifach durch Lithium- oder Natriumkationen koordinierte Diborane als Feststoffe zu isolieren. Da die Verbindungen augenscheinlich nicht lumineszieren, wurden keine photophysikalischen Studien durchgeführt. Im Rahmen der Dissertationen unserer Kooperationspartner Dr. Jan Mies^[104a] und Dr. Theresa Dellermann^[104b] gelang es schließlich, das Diborin **93** mit Kupfer(I)-salzen zu komplexieren. Es wurden die Kupfer(I)-chloridverbindungen **97** und **98** sowie der Kupfer(I)-komplex **99** mit Trimethylsilyl-acetylen (TMSA) hergestellt (siehe Abbildung 2.21).

Im Zuge dieser Arbeit wurden die photophysikalischen Eigenschaften der Kupfer(I)-diborinkomplexe **97-99** untersucht. Sie werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.³

2.2.2 Photophysikalische Studien di- und trinuklearer Kupfer(I)-diborinkomplexe

Sämtliche photophysikalischen Daten sind zur besseren Übersicht in Tabelle 2.5 am Ende des Abschnitts zusammengefasst. Die Absorptionsspektren der Komplexe **97-99** sind in Abbildung 2.22 zu sehen.

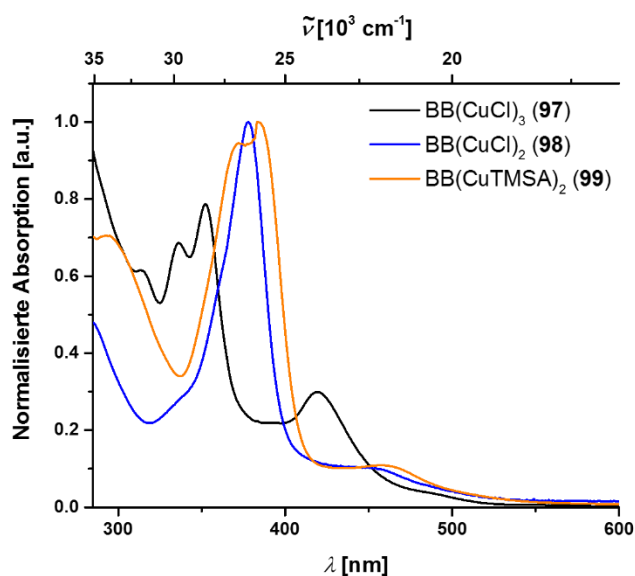


Abbildung 2.22: Absorptionsspektren der Kupferdiborinkomplexe **97-99** in Toluol.

Alle drei Komplexe besitzen hochenergetische Absorptionsbanden unterhalb von 400 nm, die teilweise klare Schwingungsprogression aufweisen. Die Schwingungsprogression deutet darauf hin, dass der Übergang keinen CT-Charakter hat, sondern dass es sich um einen lokalisierten Übergang wie einen ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Übergang handelt. Die Banden des dreikernigen Komplexes **97** sind im Vergleich zu den Banden der zweikernigen Komplexe **98** und **99** um bis zu 3720 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Zusätzlich ist für **97** eine ausgeprägte niederenergetische Bande bei $\lambda_{\text{abs}} = 420\text{ nm}$ zu finden, die bei beiden zweikernigen Komplexen nur als Schulter auszumachen ist. Im Fall der zweikernigen Komplexe **98** und **99** ist sie um ca. $1500\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ bathochrom verschoben im Vergleich zum dreikernigen Komplex **97**. Die Abwesenheit von Schwingungsprogression sowie die Breite der Bande weisen auf CT-Charakter hin.

³ Die photophysikalischen Studien wurden in unserer Gruppe durchgeführt und in der Dissertation von Dr. Theresa Dellermann bereits vorgestellt.^[104b]

Im Vergleich zum freien Diborin **96** fehlt sämtlichen Kupferkomplexen die intensive Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 600 \text{ nm}$,^[128] wohingegen sie bei den Lithium- und Natriumkomplexen nach wie vor vorhanden ist.^[130] Diese niederenergetische Absorptionsbande wurde auf Übergänge zwischen π - und π^* -Orbitalen der Bor-Bor-Dreifachbindung unter Beteiligung der Carbenkohlenstoffatome zurückgeführt. Die Abwesenheit dieser Bande ist folglich ein Hinweis dafür, dass die auf dem Diborin lokalisierten Grenzorbitale durch die Koordination der Kupferatome signifikanten Veränderungen unterliegen. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Diborinkomplexe **97-99** von den Diborenkomplexen **93** und **94**, bei denen die grundsätzliche Zusammensetzung von HOMO und LUMO des Diborens unabhängig von der Koordination der Metallkationen ist und lediglich die Lage der niederenergetischen Absorptionsbande verändert wird. Ferner unterscheiden sich die Kupferdiborinkomplexe **97-99** aufgrund ihrer niederenergetischen CT-Absorption von den durch Lithium und Natrium koordinierten Diborinverbindungen. Da diese Bande bei den Verbindungen der Alkalimetallkationen fehlt und angenommen wird, dass die Kupferatome einen maßgeblichen Einfluss auf die elektronische Struktur der Grenzorbitale haben, handelt es sich vermutlich um einen MLCT-Übergang.

Insgesamt weisen die Absorptionsspektren der Diborinkomplexe **97-99** auf deutliche Unterschiede der elektronischen Struktur der Grenzorbitale gegenüber den Diborenkomplexen **93** und **94** sowie dem freien Diborin **96** hin. Demnach wird auch eine Veränderung des Emissionsverhaltens erwartet, das im Folgenden diskutiert wird. In Abbildung 2.23 sind die Anregungs- und Emissionsspektren der Diborinkomplexe **97-99** in Toluollösung und im Festkörper zu sehen. Zusätzlich sind die nicht-normierten Absorptionsspektren abgebildet, um einen besseren Vergleich der Anregungs- und Absorptionsspektren zu ermöglichen.

Der trinukleare Komplex **97** emittiert bei Raumtemperatur in Toluol bei $\lambda_{\text{max}} = 637 \text{ nm}$. Er besitzt eine für diesen Emissionsbereich gute Quantenausbeute von 29 % und eine Lebenszeit von $\tau = 26 \mu\text{s}$. Diese gegenüber den Diborenkomplexen signifikant erhöhte Lebenszeit ist ein Hinweis auf Phosphoreszenz. Die beiden dinuklearen Komplexe weisen in Lösung eine deutlich schwächere Emission auf, welche im Fall des TMSA-Komplexes **99** quasi vollständig unterdrückt wird. Der dinukleare Kupfer(I)-chloridokomplex **98** emittiert bei $\lambda_{\text{max}} = 674 \text{ nm}$, also gegenüber der trinuklearen Verbindung um 862 cm^{-1} bathochrom verschoben, mit einer geringen Quantenausbeute von 1 % bei einer Lebenszeit von $\tau = 2 \mu\text{s}$. Die niedrige Phosphoreszenzlebenszeit ist auf den Einfluss strahlungsloser Übergänge zurückzuführen, die in Konkurrenz zur Lumineszenz auftreten.

Im Festkörper emittiert der trinukleare Komplex **97** hypsochrom verschoben bei $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$, was einer geringen Verschiebung um 225 cm^{-1} entspricht. Die Quantenausbeute ($\phi = 58 \%$) ist sehr gut, und aufgrund der langen Lebenszeit ($\tau = 52 \mu\text{s}$) wird die Emission auf Phosphoreszenz zurückgeführt. Die Effizienz der Emission der beiden dinuklearen Komplexe ist im Festkörper höher als in Lösung, wobei für den TMSA-Komplex **99** selbst im Festkörper keine Quantenausbeute oder Lebenszeit bestimmt werden konnte, da die Intensität der Emission unzureichend ist. Beide Verbindungen emittieren bei $\lambda_{\text{max}} = 805 \text{ nm}$, was im Fall von **98** eine deutliche Rotverschiebung um 2414 cm^{-1} gegenüber der Toluollösung bedeutet. Die Quantenausbeute steigt auf 3 % bei einer Lebenszeit von $\tau = 25 \mu\text{s}$.

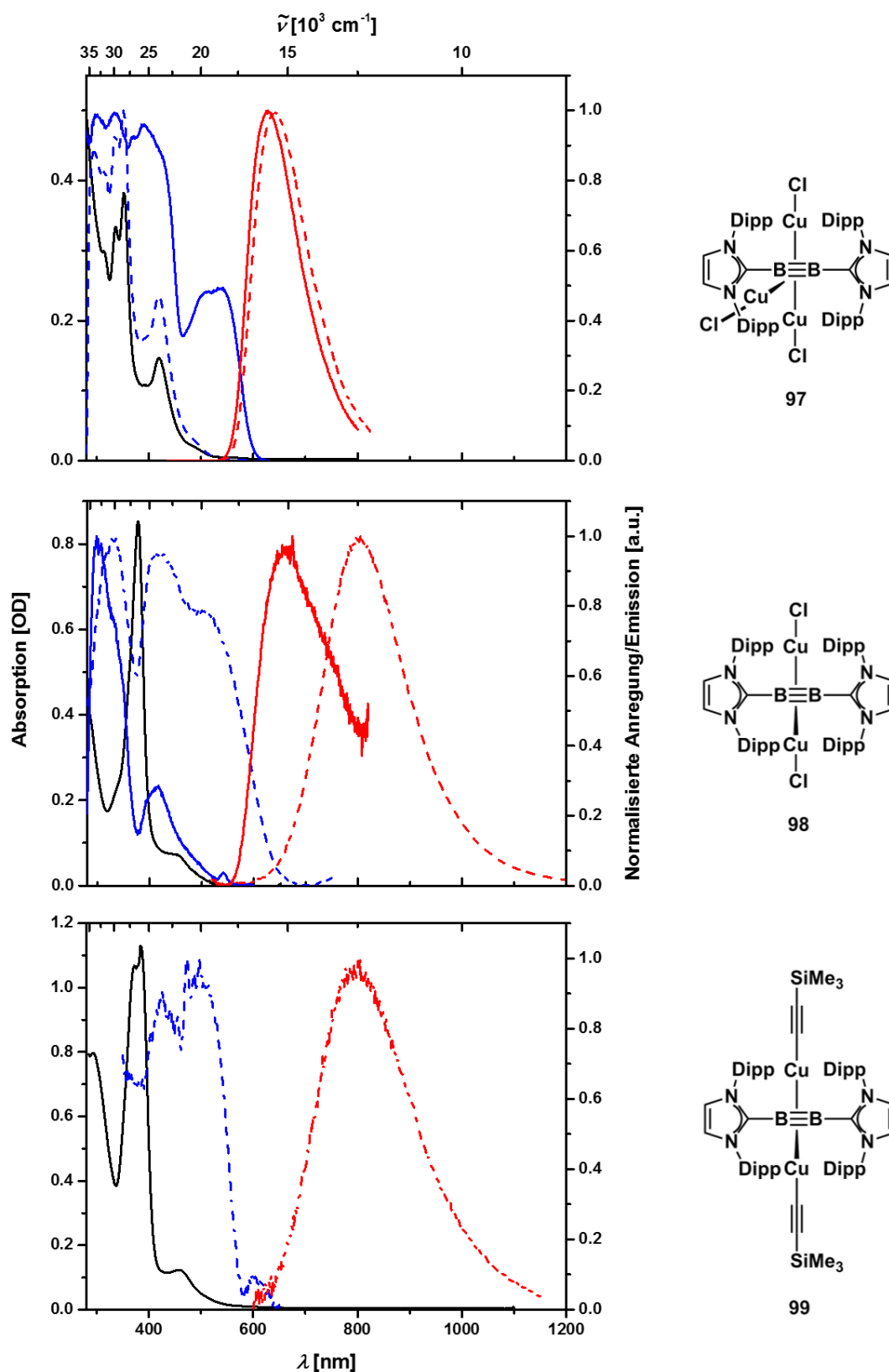


Abbildung 2.23: Absorptions- (schwarz), Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot) der Komplexe **97-99** in Toluol (durchgezogen) und im Festkörper (gestrichelt) und die zugehörigen Strukturen der Komplexe.

Im Vergleich zu den Alkalimetallkomplexen wird klar, dass zusätzlich zur Absorption auch das Emissionsverhalten der untersuchten Komplexe **97-99** maßgeblich durch die Koordination des Übergangsmetalls bestimmt wird. Die rein elektrostatische Bindung der Alkalimetalle hingegen bewirkt zwar eine leichte Verschiebung der Absorptionsbanden, doch sind diese Komplexe nicht

lumineszent.^[130] Außerdem wird die Emission des TMSA-Komplexes **99** fast vollständig unterdrückt, während der strukturell identische Komplex **98** sowohl in Lösung als auch im Festkörper luminesziert. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die zahlreichen Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade des TMSA-Liganden zurückzuführen, die eine Relaxation des angeregten Zustands durch strahlungslose Prozesse begünstigen. Eine weitere Erklärung könnte der erhöhte sterische Anspruch der TMSA-Gruppen liefern, der entweder Verzerrungen begünstigt, die zu strahlungsloser Desaktivierung führen, oder Verzerrungen unterdrückt, die für effiziente Emission notwendig sind. Im Vergleich zu den fluoreszierenden Diborenkomplexen **93** und **94** fällt auf, dass die Lebenszeiten der Diborinkomplexe deutlich länger sind und die Emission dementsprechend durch Phosphoreszenz aus dem T_1 -Zustand erfolgt. Phosphoreszenz wiederum deutet auf eine starke Beteiligung der Metallatome an den Grenzorbitalen hin, durch die ausreichend starkes SOC stattfindet und Zugang zu Triplett-Zuständen erhalten wird. Das würde einem rein elektrostatischen Charakter der Kupfer-Diborin-Bindung, wie im Fall der Kupferdiborenkomplexe, widersprechen.

Diese Interpretation wurde durch quantenchemische Rechnungen von Dr. Alfredo Vargas unterstützt, mithilfe derer die Zusammensetzung der Grenzorbitale untersucht wurde (siehe Abbildung 2.24).^[104b,131]

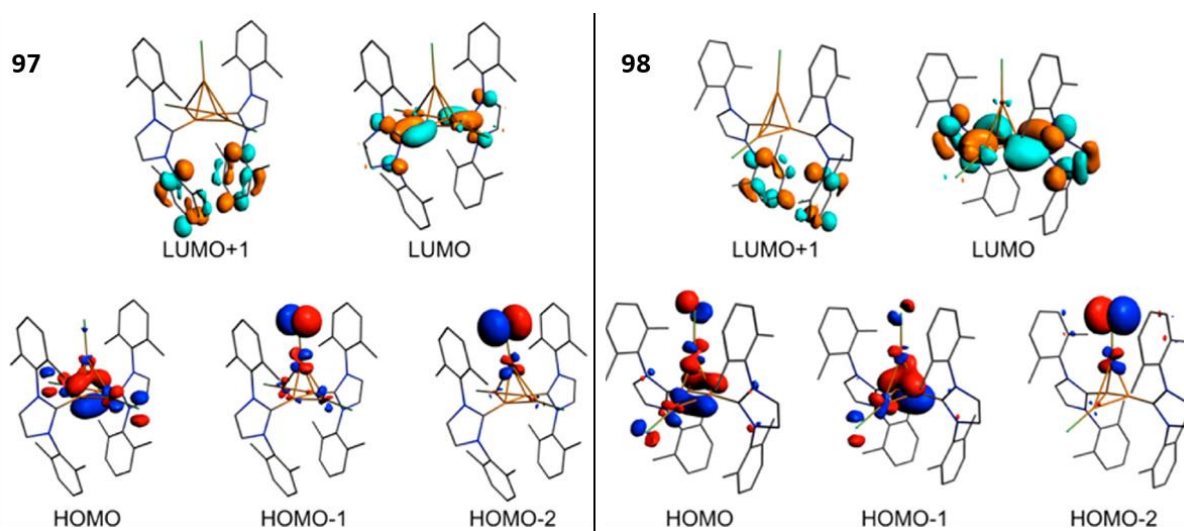


Abbildung 2.24: Grenzorbitale der Kupferdiborinkomplexe **97** und **98**. Mit Erlaubnis angepasst aus Ref. [131]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Es zeigte sich, dass die d-Orbitale der Kupferatome sowie die π -Orbitale der Bor-Bor-Dreifachbindung eine signifikante Beteiligung am HOMO haben, wohingegen das LUMO vorwiegend auf dem Diborin sowie dem Carbenliganden lokalisiert ist. Die niedriger liegenden besetzten Molekülorbitale befinden sich dagegen fast ausschließlich auf den Kupferfragmenten. Durch die d-Orbitalbeteiligung am HOMO besitzt der energetisch niedrigste mögliche Übergang MLCT-Charakter. Somit kann durch SOC die Besetzung von Triplett-Zuständen stattfinden, was wiederum zur beobachteten Phosphoreszenz der Verbindungen führt. Vergleicht man die Grenzorbitale mit denen der Diborenkomplexe **93** und **94** (siehe Abbildung 2.20), so wird deutlich, dass im Fall der Diborenkomplexe das HOMO fast ausschließlich auf dem Diboren lokalisiert ist und das Metallfragment nur eine vernachlässigbare Beteiligung an diesem Molekülorbital hat.^[103] Der Bindungscharakter der Diborenkomplexe ist daher vorwiegend elektrostatisch, wohingegen die Kupfer-Diborin-Bindung der Komplexe **97-99** kovalenten Charakter hat. Aufgrund der ebenfalls diborenzentrierten unbesetzten Molekülorbitale der

Verbindungen **93** und **94** ist der niedrigste Übergang ein Intraligand-Übergang, SOC ist also nur unzureichend möglich und bei der Emission handelt es sich folglich um Fluoreszenz.

Ein weiterer interessanter Aspekt fällt bei genauer Betrachtung der Absorptions- und Anregungsspektren auf. Im Fall der dreikernigen Verbindung **97** stimmen das Absorptions- und das Anregungsspektrum in Toluollösung sehr gut überein. Selbst im Festkörper ist die Lage der Anregungsmaxima mit den Absorptionsmaxima vergleichbar. Die breite Bande oberhalb von 450 nm, die im Absorptionsspektrum nicht erkennbar ist, ist vermutlich auf direkte Triplett-Anregungen zurückzuführen, die aufgrund der hohen Aktivität der Festkörperprobe gegenüber der niedrigen Konzentration in Lösung ($c \approx 10^{-5}$ - 10^{-6} M) sichtbar werden. Die dinuklearen Komplexe **98** und **99** weisen Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{abs}} \approx 380$ nm in Toluol auf, wohingegen die Anregungsspektren in Lösung und im Festkörper ein lokales Minimum an dieser Stelle besitzen. Die Absorptionsbande ist vermutlich einem ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Übergang auf einem Dipp-Rest der Carbene zuzuweisen. Die Abwesenheit dieser Bande im Anregungsspektrum ist ein Hinweis, dass der Übergang unzureichend mit der Geometrie des niedrigsten angeregten Singulett-Zustands S_1 koppelt. Das würde im Gegenzug bedeuten, dass sich der Anregung der ligandenzentrierten Bande keine vollständige Konversion nach S_1 anschließt. Die Emission würde sich in der Folge in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge verändern. Die beiden Komplexe würden somit nicht Kashas Regel folgen, der zufolge höher angeregte Singulett-Zustände durch interne Konversion stets den S_1 -Zustand populieren, aus dem anschließend Emission stattfinden kann.^[132]

Eine eventuelle Erklärung für das Emissionsverhalten und die Unterschiede zwischen den verschiedenen Diborinkomplexen liefert die Anordnung der Kupferatome um die Bor-Bor-Dreifachbindung. Während eine direkte Aussage über die Struktur der Verbindungen in Lösung nicht möglich ist, bieten die Einkristalldiffraktometriedaten Einblick in die Molekülstrukturen im Festkörper und somit einen Interpretationsansatz für die Festkörpereimission (siehe Abbildung 2.25).

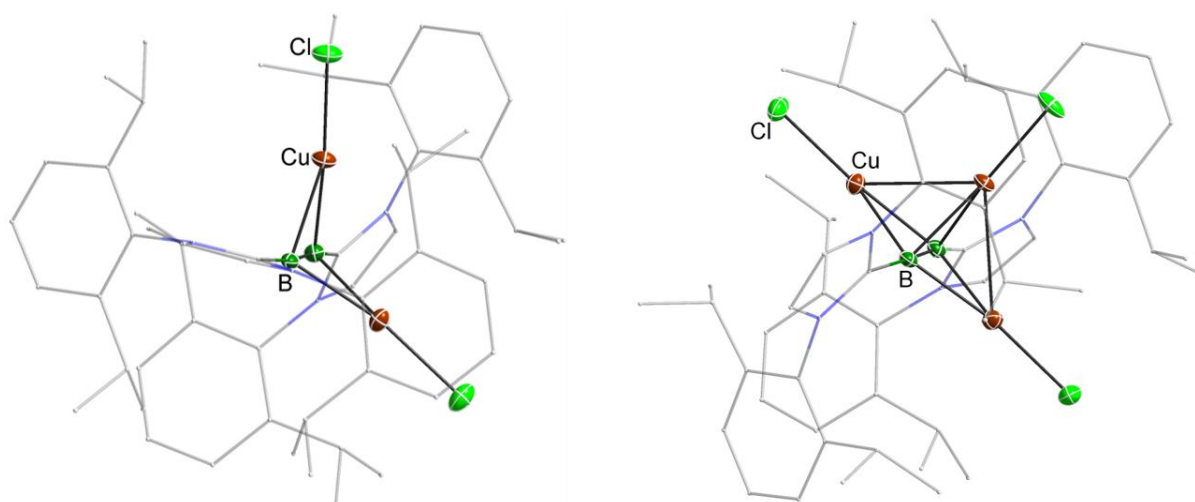


Abbildung 2.25: Molekülstrukturen des zweikernigen Komplexes **98** und des dreikernigen Kupferdiborinkomplexes **97**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet, zur besseren Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht abgebildet und die IDipp-Substituenten der Boratome mit 50 % Transparenz im Stäbchenmodell dargestellt.

Im Fall der trinuklearen Verbindung **97** stehen zwei der Kupferatome einander gegenüber, während die Bindung zum dritten Kupferatom senkrecht zu den beiden anderen Bindungen steht. Es ergibt sich somit eine T-förmige Geometrie der Metallatome um das Diborin, was zur Emission bei $\lambda_{\text{max}} = 628$ nm im Festkörper führt. In Lösung ergibt sich nur eine geringfügige Verschiebung der Emission. Es muss

zwar davon ausgegangen werden, dass die Struktur in Lösung einer gewissen Dynamik unterliegt, doch sollte aufgrund des sterischen Anspruchs der drei Kupfer(I)-chloridogruppen und der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung eine vergleichbare Orientierung erhalten bleiben. Für die dinuklearen Verbindungen **98** und **99** stehen die beiden Kupfer-Diborin-Bindungen im Festkörper nahezu orthogonal zueinander, was zur niederenergetischen Emission bei $\lambda_{\text{max}} = 805 \text{ nm}$ führt. In Lösung ergibt sich eine sehr deutliche hypsochrome Verschiebung, sodass die Emission des Kupfer(I)-chloridokomplexes **98** in relativer Nähe zum trinuklearen Komplex **97** liegt. Die Geometrie der beiden zweikernigen Verbindungen sollte im Vergleich zum trinuklearen Komplex **97** stärkeren Verzerrungen unterliegen, da durch das Fehlen eines Kupferfragments einerseits mehr Platz um die Bor-Bor-Dreifachbindung zur Verfügung steht und andererseits weniger elektrostatische Abstoßung auftritt. Es ist daher denkbar, dass sich die Kupferatome aus einer orthogonalen in eine lineare Orientierung zueinander begeben, was die hochenergetische Emission bedingt. Da für den trinuklearen Komplex **97** immer eine lineare Orientierung zweier Kupferatome gewährleistet ist, findet nur eine geringe Verschiebung zwischen Festkörper und Lösung statt.

Tabelle 2.5: Photophysikalische Daten des freien Diborins **96** und der Kupferdiborinkomplexe **97-99** bei Raumtemperatur in Toluollösung und im Festkörper.

	Toluol				Festkörper		
	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	τ [μs]	ϕ	λ_{em} [nm]	τ [μs]	ϕ
B ₂ LDipp ₂ (96)	335, 385, 600	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
B ₂ LDipp ₂ (CuCl) ₃ (97)	336, 352, 420	637	26	0.29	628	52	0.58
B ₂ LDipp ₂ (CuCl) ₂ (98)	378, 450	674	2.0 ^b	0.01	805	25	0.03
B ₂ LDipp ₂ (CuTMSA) ₂ (99)	384, 458	- ^a	- ^a	- ^a	805	- ^a	- ^a

^a Emission zu schwach für Bestimmung; ^b Gemittelte Lebenszeit ($\tau_1 = 0.7$ (75 %), $\tau_2 = 3.3$ (21 %), $\tau_3 = 19$ (4 %)).

Schlussfolgerungen

Nachdem in Vorarbeiten festgestellt wurde, dass die boranalogen Verbindungen von Kupferalkenkomplexen über eindrucksvolle Emissionseigenschaften im sichtbaren Spektralbereich verfügen, wurde in im Zuge dieser Arbeit aufgeklärt, ob durch den Einsatz der elektronenreicheren Diborine eine zusätzliche Rotverschiebung der Emission stattfindet und auf diese Weise Zugang zu einer neuen Klasse effizienter roter und NIR-Emitter gewonnen wird. Durch Aufklärung der Molekülstruktur im Rahmen der synthetischen Arbeiten unserer Kooperationspartner^[104] zeigte sich, dass stets mehrere Kupferatome an eine Bor-Bor-Dreifachbindung koordiniert werden und diskrete molekulare Strukturen ausbilden. Hierin unterscheiden sie sich einerseits von Münzmetallidiborenverbindungen, in denen nur ein einzelnes Metallatom an das Diboren bindet, aber auch von Kupferalkinverbindungen, die in der Regel sehr komplexe, unvorhersehbare polynukleare Strukturen ausbilden. Die Diborinkomplexe wurden photophysikalischen Studien sowohl in Lösung wie auch im Festkörper unterzogen. Die erwartete Rotverschiebung der Emission im Vergleich zu den Münzmetallidiborenkomplexen wurde bestätigt, sie ist jedoch auf Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zurückzuführen. Durch unterstützende quantenchemische Berechnungen von Dr. Alfredo Vargas war es möglich, die Ursache ihres Emissionsverhaltens vollständig aufzuklären. Bei den untersuchten Kupferdiborinkomplexen handelt es sich also um eine völlig neue Klasse tiefroter Emitter mit außergewöhnlichem Emissionsmechanismus, die Zugang zu neuen Luminophoren auf Basis von Bor bieten.

2.3 Untersuchung mono- und dinuklearer Kupfer(I)-komplexe mit verbrückenden Stickstoffliganden

2.3.1 Kooperative Effekte in dinuklearen Kupfer(I)-komplexen

In den Arbeiten zu kupferbasierten NIR-Emittern (siehe Kapitel 2.1) hat sich bereits gezeigt, dass das Grundgerüst eines Chromophorliganden mit einer Imidazol- und einer Pyridineinheit hohes Potenzial für Variation birgt, da sowohl das π -System durch die Verwendung von Benzimidazol- und Quinolinderivaten einfach erweitert werden kann als auch die elektronischen Eigenschaften durch Austausch des Imidazols gegen Oxazol oder Thiazol den Bedürfnissen angepasst werden können. Im Rahmen eines weiteren Projekts unserer Arbeitsgruppe wurde ferner festgestellt, dass in dinuklearen Kupfer(I)-komplexen kooperative SOC-Effekte Zugang zu effizienter, kurzlebiger Triplettemission sowie TADF ermöglichen.^[44] Die Komplexe **42a** und **42b** (siehe Abbildung 2.26) weisen Emission durch TADF mit einer Lebenszeit von $\tau = 11 \mu\text{s}$ auf und besitzen gute Quantenausbeuten von 59 % (**42a**) und 49 % (**42b**), der methoxysubstituierte Komplex **42c** hingegen emittiert via Phosphoreszenz mit einer Lebenszeit von $\tau = 15 \mu\text{s}$ und einer sehr guten Quantenausbeute von 67 %. Im Fall der methylsubstituierten Verbindung **42d** sind beide Prozesse an der Emission beteiligt. Anhand von Berechnungen der relevanten Zustände konnte gezeigt werden, dass der Einfluss des Cu_2 -Kerns maßgeblich die Effizienz der strahlenden Übergänge bestimmt (siehe Abbildung 2.26).

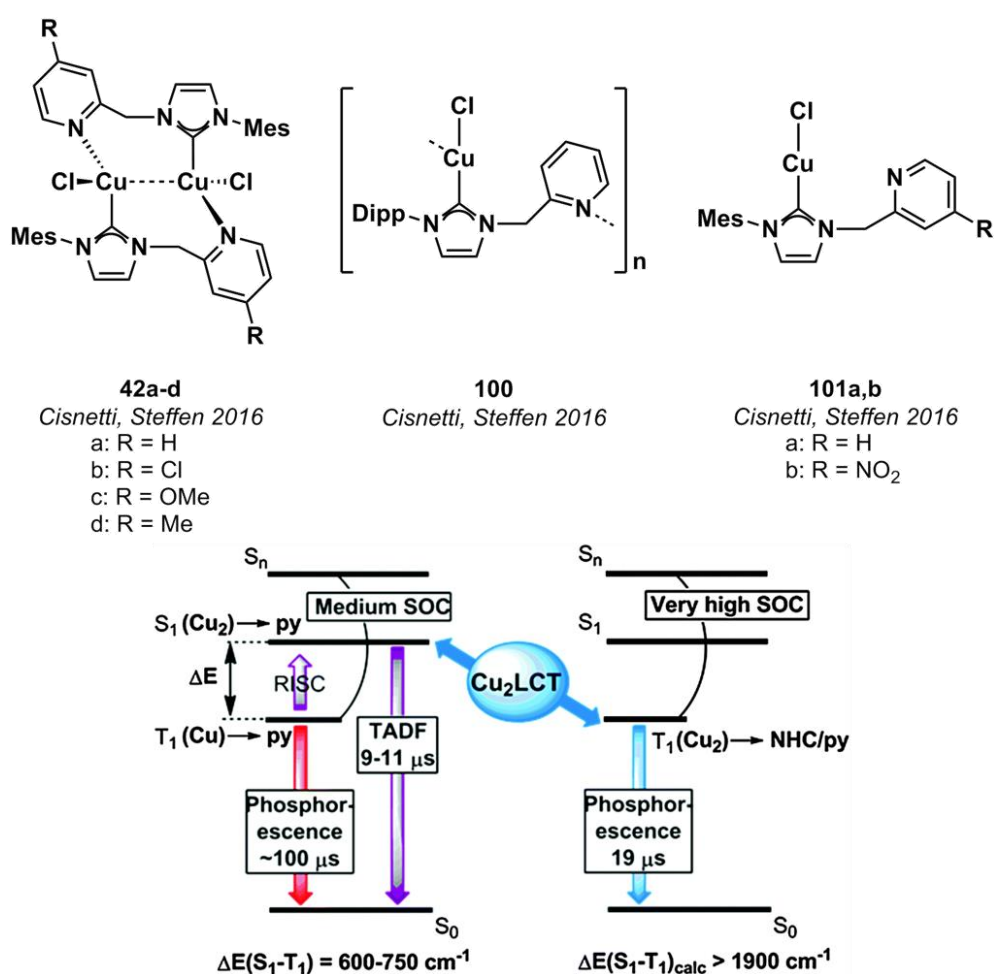


Abbildung 2.26: Struktur der dinuklearen Kupfer(I)-komplexe **42a-d**, des Polymers **100** und der mononuklearen Komplexe **101a,b** und Energieniveaudiagramm mit den Emissionsprozessen TADF (links) und Phosphoreszenz (rechts). Mit Erlaubnis übernommen aus Ref. [44]. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

Neben den dinuklearen Strukturen wurden in diesen Arbeiten auch, in Abhängigkeit vom Substituenten der Picolyleinheit, mononukleare und polymere Verbindungen isoliert. Während die polymere Verbindung **100** noch eine gegenüber den dinuklearen Komplexen abgeschwächte Emission besitzt, sind die mononuklearen Verbindungen **101a,b** nicht lumineszent. Dieser Beobachtung liegt die Effizienz der strahlenden Übergänge zugrunde: während die Ratenkonstante k_r der polymeren Verbindung **100** bei $2.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ liegt, wird sie durch die Beteiligung des Cu_2 -Kerns um Faktor 2-3 erhöht. Die auftretenden cuprophilen Wechselwirkungen im Fall der dinuklearen Komplexe sind also maßgeblich für die Effizienz der Emission verantwortlich. Es ist allerdings nicht möglich, derartige Wechselwirkungen zuverlässig und gezielt herzustellen, da offensichtlich selbst geringfügige Veränderungen in der Peripherie der Liganden das dinukleare Strukturmotiv unterdrücken können. Das ist auf die hohe Variabilität der Koordinationssphäre von Kupfer(I) aufgrund der d^{10} -Elektronenkonfiguration zurückzuführen. Die d -Orbitale sind vollständig gefüllt und σ -Bindungen zwischen Liganden und Metall werden dementsprechend in grober Näherung mit dem s -Orbital des Kupfers ausgebildet, das wegen seiner Kugelsymmetrie verschiedene Geometrien toleriert. Wie die unterschiedlichen Emissionseigenschaften der strukturell ähnlichen dinuklearen Komplexe beweisen, kann zudem kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Struktur und dem aktiven Emissionsprozess hergestellt werden.

Um einerseits zuverlässigen Zugang zu zweikernigen Systemen zu erhalten und andererseits zu überprüfen, ob auch ohne das Auftreten cuprophiler Wechselwirkungen kooperative Effekte zwischen den Metallzentren auftreten, wurden Komplexe mit vierzähligen Stickstoffliganden hergestellt, deren allgemeine Struktur in Abbildung 2.27 dargestellt ist.

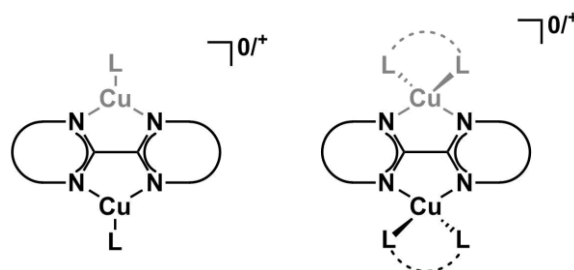
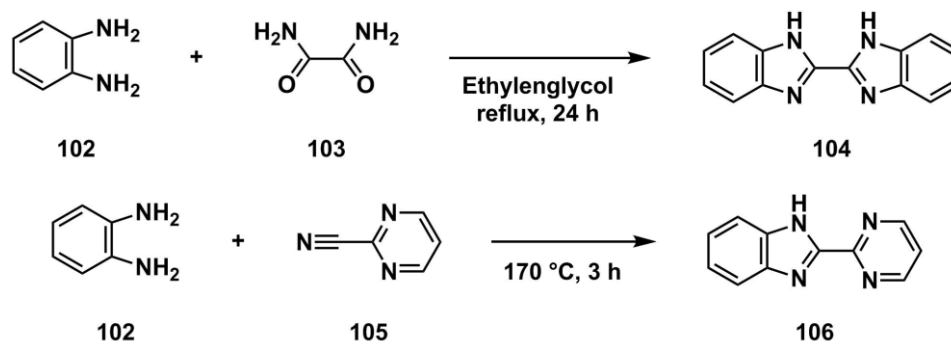


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung der angestrebten mono- und dinuklearen Kupfer(I)-komplexe mit trigonaler Geometrie für $L = \text{NHC}$ und tetraedrischer Geometrie für $L = \text{PR}_3$.

Die Liganden ermöglichen die selektive Koordination von einem oder zwei Metallatomen und dienen als verbrückende π -Chromophore. Es sind zwei Einflüsse des zweiten Metallatoms denkbar. Einerseits wird aufgrund der Symmetrie der Verbindung der Querschnitt des Moleküls erhöht, der zur Absorption von Photonen zur Verfügung steht. Andererseits ist das Ausüben eines externen Schweratomeffekts durch ein Metallatom auf die strahlenden Übergänge des anderen Komplexfragments denkbar. Dieser Effekt wurde z.B. für organische Verbindungen wie 1-Chloronaphthalin beschrieben: in Ethyliodidlösung erhöht sich die Effizienz von Singulett-Triplett-Übergängen, was auf den Einfluss des schweratomhaltigen Lösungsmittels zurückgeführt wird.^[133] Als Donorliganden wurden verschiedene NHC- und Phosphanliganden ausgewählt, durch welche die Elektronendichte am Kupfer erhöht wird und sowohl tetraedrische wie auch trigonale Komplexe zugänglich sind.

Als vierzählige Stickstoffliganden wurden Bisbenzimidazol (**104**, bbim) und Benzimidazolpyrimidin (**105**, bimpym) ausgewählt. Beide Liganden sind in der Lage, zwei Metallatome zu koordinieren.

Während mit bbim symmetrische Komplexe erhältlich sind, bietet der unsymmetrische Ligand bimpym zusätzlich Zugang zu ILCT-Übergängen zwischen dem Benzimidazol- und Pyrimidinteil. Ferner können mit beiden Liganden durch einfache Deprotonierung neutrale mononukleare Kupfer(I)-komplexe hergestellt werden. Im Fall von bbim ist durch zweifache Deprotonierung darüber hinaus die Darstellung anionischer mononuklearer oder neutraler dinuklearer Kupfer(I)-komplexe möglich. Außerdem ist durch eine schrittweise Koordination der einzelnen Metallatome das Einbringen unterschiedlicher Metalle denkbar, wodurch Funktionsmaterialien mit völlig neuen Eigenschaften denkbar sind. Die Synthese der Liganden wurde gemäß der Literatur durchgeführt (siehe Schema 2.5).^[134]



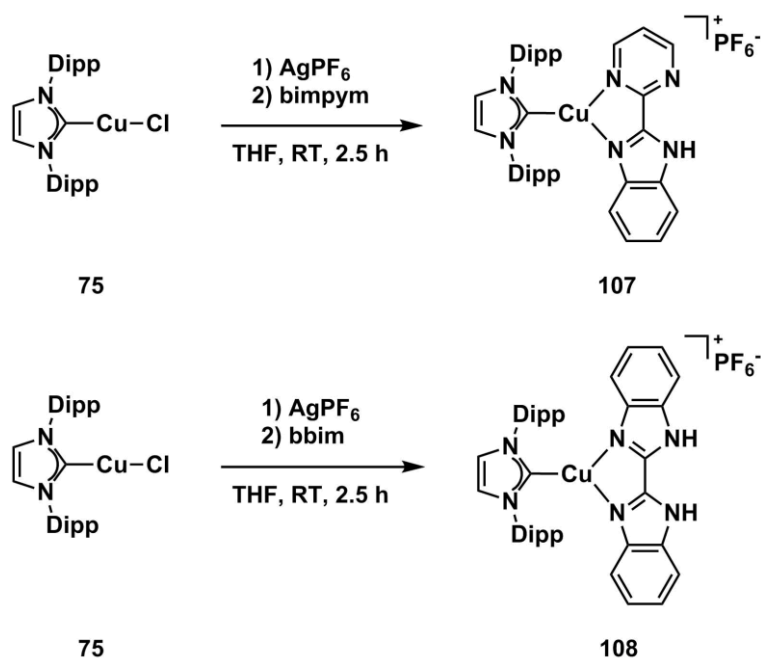
Schema 2.5: Synthese von Bisbenzimidazol (**104**)^[134a] und Benzimidazolpyrimidin (**105**)^[134b].

Anschließend wurde die Synthese der Komplexe in Analogie zur Herstellung der pybt- und qubt-Komplexe (siehe Kapitel 2.1) durchgeführt.

2.3.2 Darstellung und Charakterisierung tetraedrischer und trigonaler Kupfer(I)-komplexe mit stickstoffreichen Chromophorliganden

Der Bisbenzimidazolligand **104** wurde bereits im Rahmen eines weiteren Projekts unserer Gruppe anhand der Literaturvorschrift synthetisiert, daher wurde zunächst der bimpym-Ligand **106** gemäß Schema 2.5 hergestellt. Hierzu wurde Phenylen-1,2-diamin (**102**) mit Pyrimidin-2-carbonitril (**103**) vermengt und die feste Mischung ohne Zugabe von Lösungsmittel auf 160-180 °C erhitzt. Die Mischung ging ab ca. 100 °C in eine homogene, braune, hochviskose Schmelze über. Bei höheren Temperaturen kam es zusätzlich zu Gasbildung, was auf die Freisetzung von Ammoniak im Rahmen der Kondensationsreaktion zurückgeführt und durch den hohen pH-Wert der Dämpfe bestätigt wurde. Nach zwei Stunden wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sie sich verfestigte, und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als beiger Feststoff isoliert und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Bei 13.24 ppm befindet sich das breite Singulett für der NH-Gruppe mit Integral 1. Das Dublett bei 9.00 ppm (2H) wurden den CH-Gruppen neben den Pyrimidinstickstoffatomen zugewiesen, das Triplett bei 7.60 ppm (1H) der CH-Gruppe in *meta*-Stellung zu den Stickstoffatomen. Die aromatischen Signale des Benzimidazols befinden sich bei 7.74 (1H), 7.60 (1H) und 7.27 ppm (2H) und spalten jeweils als Multipletts auf. Aufgrund der geringen Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wurde die Verbindung in DMSO-d₆ untersucht. Das Löslichkeitsproblem ist möglicherweise auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH- und N-Funktionalitäten der Verbindung zurückzuführen, die Dimerisierung oder sogar ausgeprägtere Aggregation begünstigen und zu einer schlechteren Löslichkeit in weniger polaren Lösungsmitteln führen. Die gefundenen Signale im ¹H-NMR-Spektrum sind in guter Übereinstimmung

mit der Literatur.^[134b] Anschließend wurden die Kupfer(I)-carbenkomplexe $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{bimpym})]\text{PF}_6$ (**107**) und $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{bbim})]\text{PF}_6$ (**108**) anhand von Schema 2.6 hergestellt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches von Komplex **108** ist in Abbildung 2.28 zu sehen.



Schema 2.6: Darstellung der Kupfer(I)-carbenkomplexe $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{bimpym})]\text{PF}_6$ (**107**) und $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{bbim})]\text{PF}_6$ (**108**).

Zunächst wurde Silber(I)-hexafluorophosphat (**76**) mit dem Kupfer(I)-chloridocarbene-Komplex **75** in THF vorgelegt und für 30 min gerührt, um das Halogenid vom Kupferatom zu abstrahieren. Silber(I)-chlorid fiel als farbloser Feststoff aus, der sich unter Tageslicht grau verfärbte. Anschließend wurde bbim (**104**) zugegeben und die Mischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit verfärbte sich die überstehende Lösung nach gelb. Danach wurde die Suspension über Celite filtriert, um das ausgefallene Silber(I)-chlorid abzutrennen. Das Filtrat wurde im Vakuum getrocknet und der verbliebene gelbe Feststoff mit Diethylether und Hexan gewaschen und erneut getrocknet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung wurde in CDCl_3 aufgenommen (siehe Abbildung 2.28), da das Produktgemisch in organischen Lösungsmitteln besser löslich ist als der reine bbim-Ligand **104**.

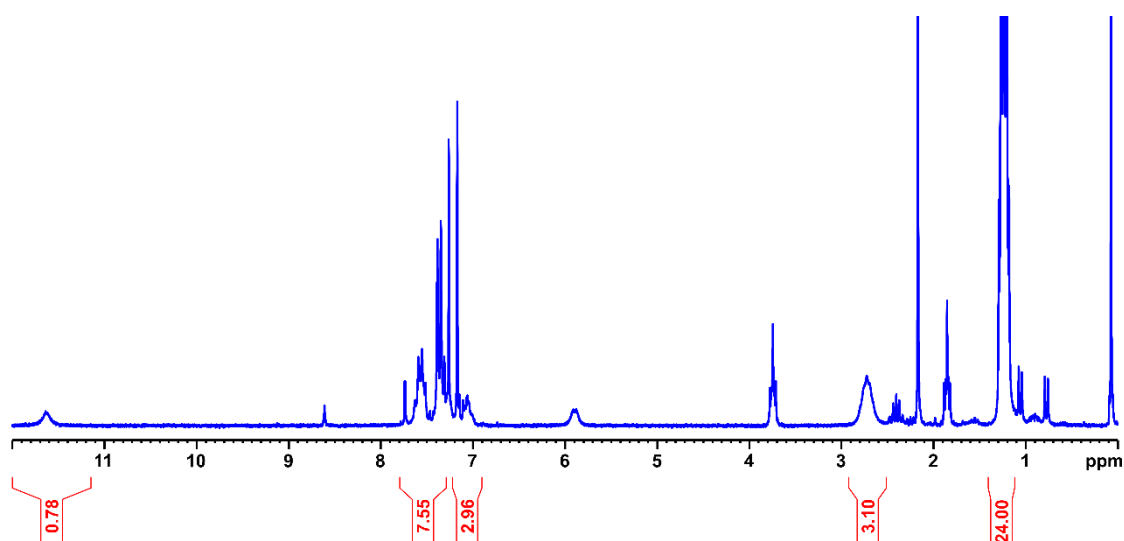
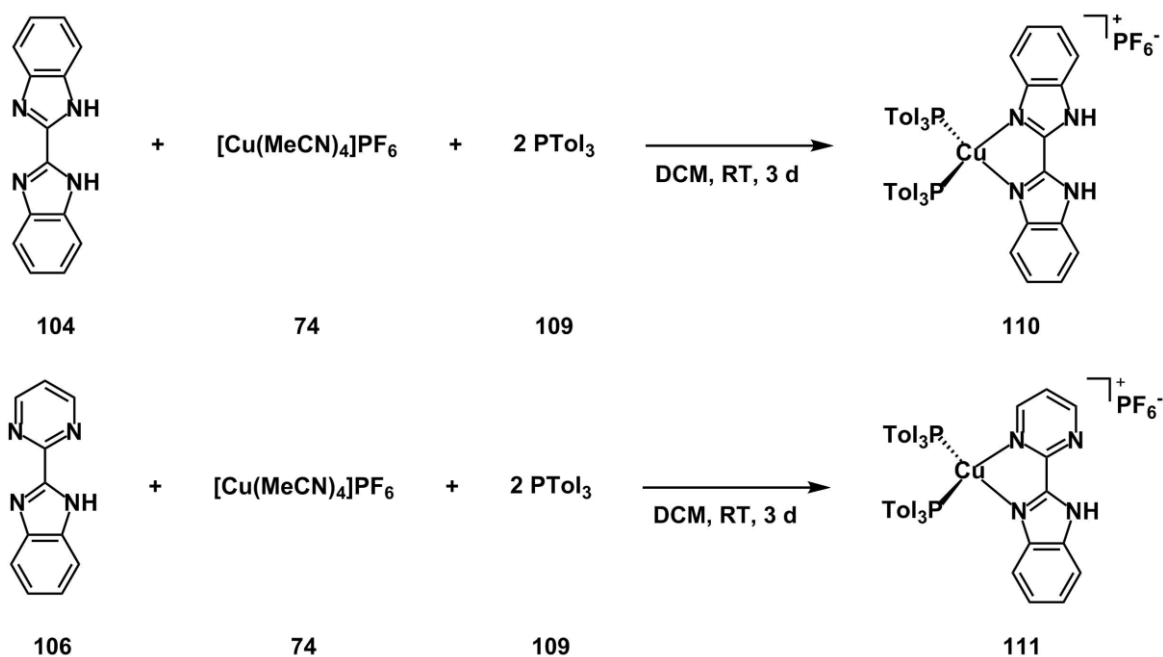


Abbildung 2.28: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches der Reaktion von bbim (**104**) mit dem Kupfer(I)-chloridocarbene-Komplex **75** und Silber(I)-hexafluorophosphat (**76**).

Das breite Singulett bei 11.63 ppm wurde den beiden NH-Gruppen zugewiesen. Der aromatische Bereich zwischen 7.79-6.96 ppm ist unzureichend aufgelöst, weshalb keine eindeutige Zuweisung der Signale möglich ist. Bei 2.72 ppm ist ein breites, schlecht aufgelöstes Signal, das dem nicht aufgelösten Quintett der *iso*-Propylgruppen der Dipp-Substituenten entspricht. Zusätzlich befindet sich ein Multiplett bei 1.23 ppm, welches zu den CH₃-Gruppen der *iso*-Propylreste gehört. Die Integrale der Signale der Carben- und Stickstoffliganden liegen jedoch nicht im erwarteten Verhältnis vor. Wird das Signal der *iso*-Propylgruppen des Carbens bei 1.23 ppm zu 24H integriert, liegt das Integral der NH-Funktionalität des bbim-Liganden nur bei 0.8H statt 2H. Das Integral des gesamten aromatischen Bereichs beträgt 10H, für die Signale des Carbenliganden und des bbim-Liganden werden jedoch jeweils Integrale von 8H erwartet. Außerdem befindet sich ein weiteres Signal bei 2.40 ppm, das als Quintett mit Dacheffekt zu höherem Feld interpretiert wird und auf die Anwesenheit einer weiteren Carbenspezies hinweist. Dadurch lässt sich auch das ungewöhnliche Aufspaltungsmuster bei 1.23 ppm erklären: üblicherweise spalten die CH₃-Gruppen der *iso*-Propylreste als zwei Dubletts statt als Multiplett auf. Liegen jedoch mehrere Carbenspezies vor, ist mit einer Überlagerung der Signale und dem beobachteten Multiplett zu rechnen. Die Kristallisation des Produkts aus der Mischung war nicht erfolgreich. Für die Herstellung des bimpym-Komplexes **107** wurden analoge Beobachtungen gemacht, wobei das Rohprodukt eine schlechtere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufwies als das Rohprodukt von Komplex **108**.

Für die unvollständige Umsetzung sind mehrere Erklärungen möglich. So könnte sie zum Beispiel auf die schlechte Löslichkeit der Stickstoffliganden zurückgeführt werden, was aber unwahrscheinlich ist, da selbst bei längeren Reaktionszeiten keine nennenswerte Erhöhung der Umsetzung zu beobachten ist. Eine weitere Möglichkeit ist die Komplexbildung des entstehenden Silber(I)-chlorids durch den Stickstoffliganden, wobei die so entstehende Verbindung im Rahmen der Filtration abgetrennt werden müsste, da sie sonst im NMR-Spektrum sichtbar wäre. Ferner könnte der intermediär entstehende dehalogenierte Kupfer(I)-carbenkomplex unzureichende Stabilität aufweisen und bereits vor der Zugabe des Stickstoffliganden Nebenreaktionen eingehen und folglich nicht mehr für die geplante Reaktion zur Verfügung stehen.

Um auszuschließen, dass die Anwesenheit des Silbersalzes einen negativen Einfluss auf die Synthese hat, wurde als nächstes die Synthese der Phosphankomplexe [Cu(bbim)(PTol₃)₂]PF₆ (**110**) und [Cu(bimpym)(PTol₃)₂]PF₆ (**111**) gemäß Schema 2.7 in Angriff genommen. Da sämtliche Reaktanden in Lösung langfristig stabil sind, sind längere Reaktionszeiten aufgrund der geringen Löslichkeit der Chromophorliganden unproblematisch.



Schema 2.7: Synthese der Kupfer(I)-komplexe $[\text{Cu}(\text{bbim})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**110**) und $[\text{Cu}(\text{bimpym})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**111**).

Der Kupferkomplex **74** wurde zusammen mit zwei Äquivalenten Tri-*p*-tolyl)-phosphan (**109**) in Dichlormethan vorgelegt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde der jeweilige Stickstoffligand **104** oder **106** zugegeben und die Mischung für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die lange Reaktionszeit wurde aufgrund der geringfügigen Löslichkeit der Stickstoffliganden in Dichlormethan gewählt. Nach mehreren Tagen lag eine klare Lösung vor, die im Vakuum getrocknet wurde. Der Rückstand wurde mit Diethylether und Hexan gewaschen, erneut getrocknet und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Auswertung wird exemplarisch anhand der Reaktionsmischung von $[\text{Cu}(\text{bimpym})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**111**) durchgeführt (siehe Abbildung 2.29).

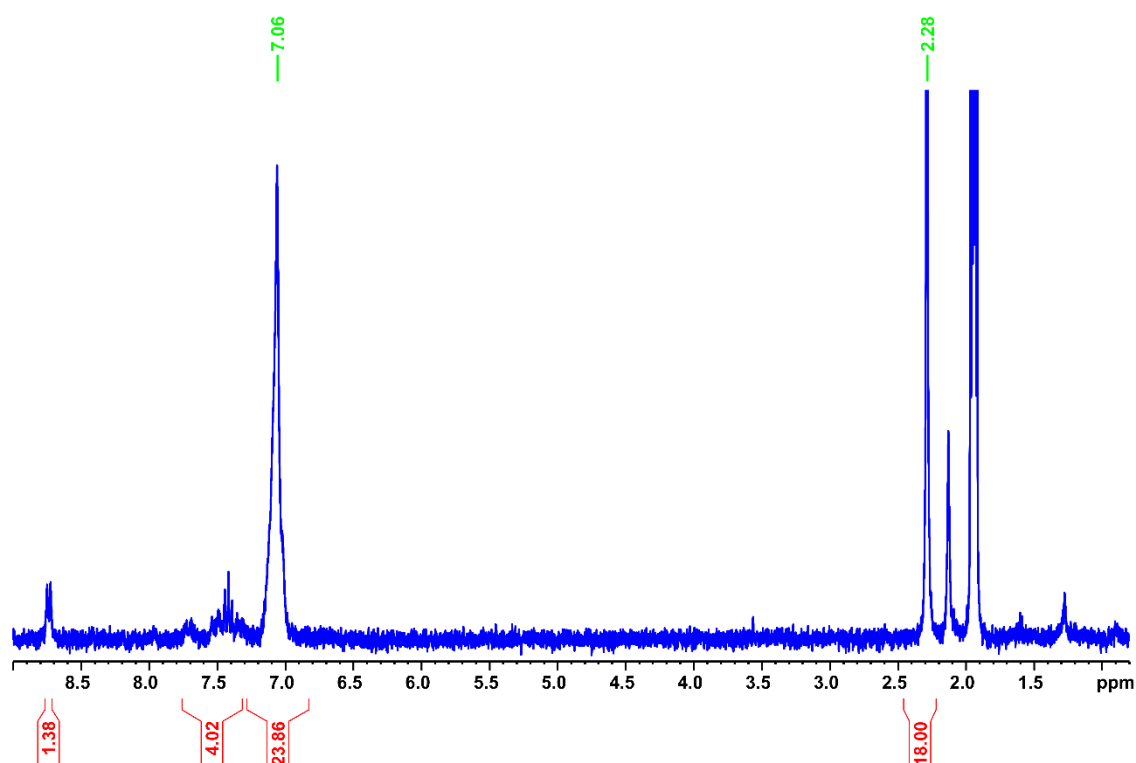
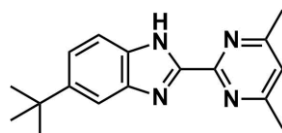


Abbildung 2.29: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von $[\text{Cu}(\text{bimpym})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**111**).

Die aromatischen Signale der Tolylysubstituenten der Phosphane sind zu 7.05 ppm verschoben. Bei 2.28 ppm befindet sich ein Singulett, das den CH₃-Gruppen der Tolylysubstituenten in *para*-Position zum Phosphoratom zuzuordnen ist. Die Signale integrieren wie erwartet zu 24H und 18H. Die Signale des bbim-Liganden sind im aromatischen Bereich, tieffeldverschoben gegenüber den Signalen der Phosphanliganden, auszumachen, doch heben sie sich nur geringfügig vom Grundrauschen ab. Insgesamt beträgt das Integral dieser Signale 5H und weicht somit um 2H vom Erwartungswert ab. Das Signal der NH-Gruppe ist in diesem NMR-Spektrum nicht zu sehen. Das Verhältnis der Integrale der Phosphanliganden und des Stickstoffliganden entspricht nicht der erwarteten Komplexstöchiometrie, es hat also keine vollständige Umsetzung stattgefunden. Selbst durch Änderung des Lösungsmittels oder Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde keine Verbesserung erzielt. Für die Synthese des bbim-Komplexes **110** wurden vergleichbare Beobachtungen gemacht, die auf eine noch geringere Umsetzung hinweisen als im Fall des bimpym-Komplexes **111**.

Um die unzureichende Löslichkeit der Stickstoffliganden als Ursache definitiv auszuschließen, wurden Alkylreste im aromatischen Rückgrat der Liganden eingeführt, wobei zunächst nur das bimpym-System untersucht wurde. In Abbildung 2.30 ist der neue Liganden 5-(*tert*-Butyl)-2-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-benzimidazol (**112**) abgebildet. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 2.31 zu sehen.



112

Abbildung 2.30: Der alkylsubstituierte Stickstoffligand 5-(*tert*-Butyl)-2-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-benzimidazol (**112**).

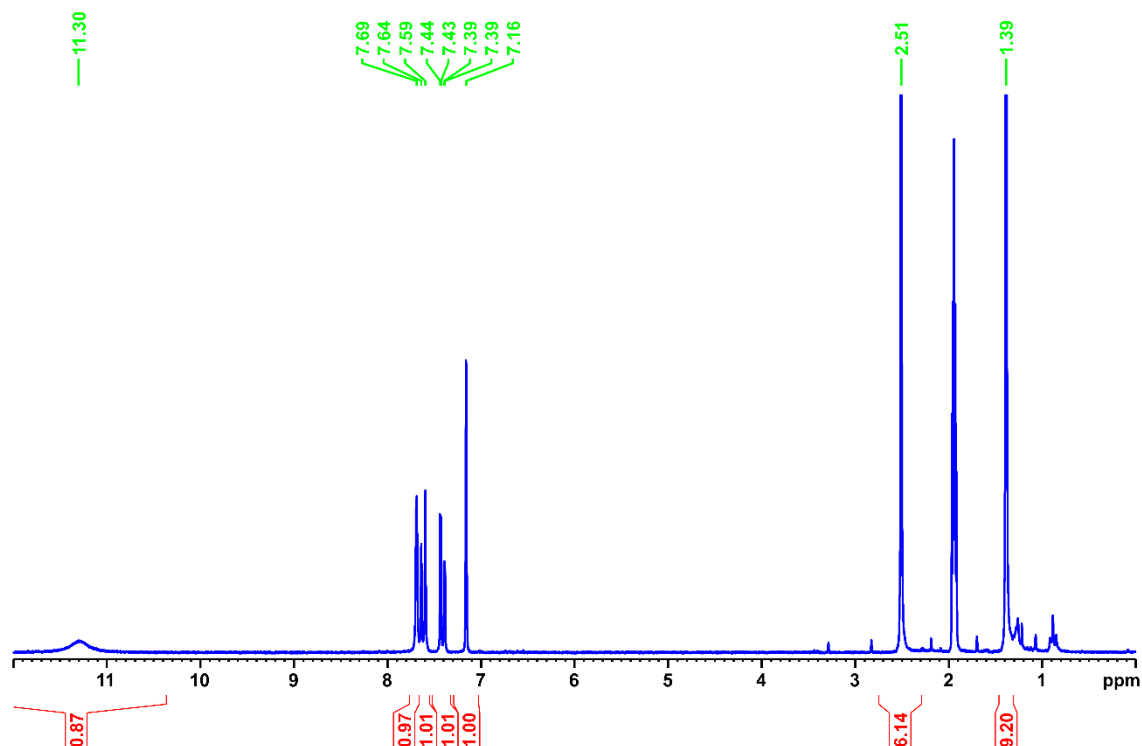
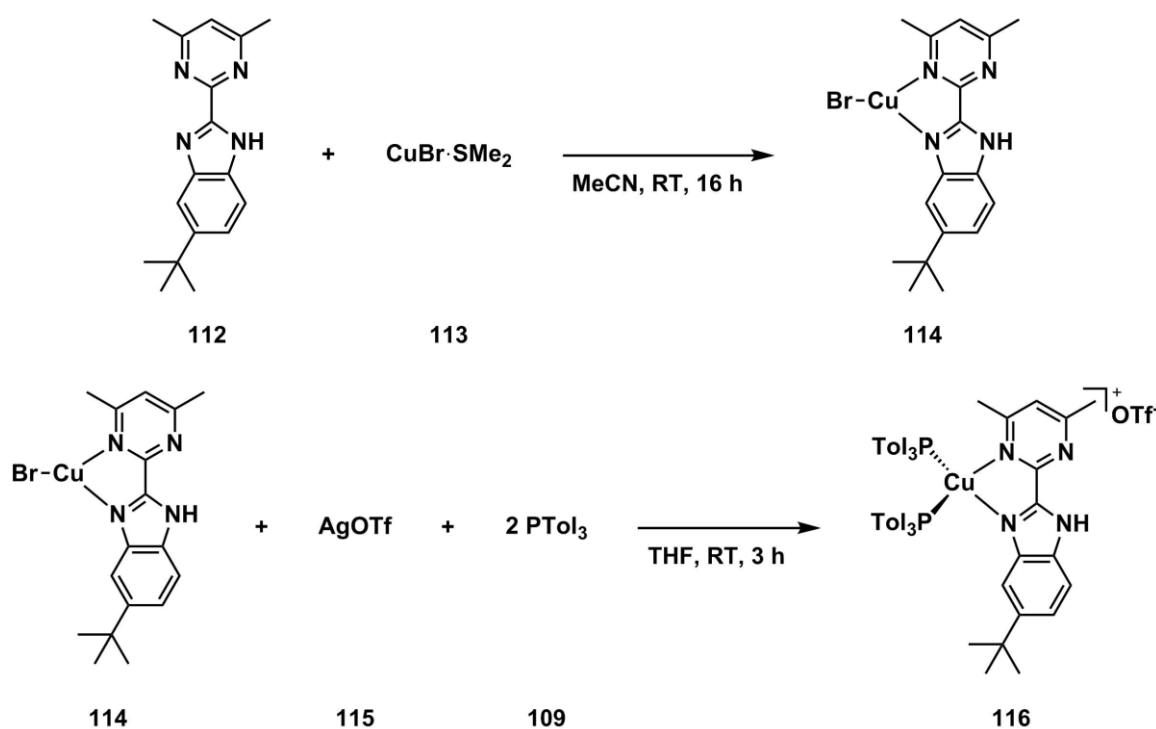


Abbildung 2.31: ¹H-NMR-Spektrum von 5-(*tert*-Butyl)-2-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-benzimidazol (**112**).

Zur Synthese des neuen Liganden wurde die bereits für das unsubstituierte System verwendete Vorschrift mit veränderter Aufarbeitung durchgeführt (siehe Schema 2.5).^[134b] Die beiden Feststoffe 4-(*tert*-Butyl)-phenyl-1,2-diamin und 4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonitril wurden vermischt und für 2 h auf 160-180 °C erhitzt. Anschließend wurden Verunreinigungen mit wenig Acetonitril entfernt, das Produkt mit Diethylether extrahiert und im Vakuum getrocknet. Danach wurde das Produkt aus Ethanol umkristallisiert und als beige-gelber Feststoff erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 2.31) befindet sich das breite Singulett der NH-Gruppe bei 11.30 ppm. Die aromatischen Signale des Benzimidazolteils liegen bei 7.69, 7.62 und 7.41 ppm und integrieren zu jeweils 1H. Das Signal bei 7.62 ppm spaltet als Dublett auf, während das Signal bei 7.41 ppm als Dublett eines Dubletts aufspaltet. Die erwartete Dublett-Aufspaltung bei 7.69 ppm ist unzureichend aufgelöst. Aufgrund der kleinen Kopplungskonstante wird es der aromatischen CH-Gruppe zwischen dem *tert*-Butylsubstituenten und dem Iminstickstoffatom zugewiesen, da es nur eine ⁴J-Kopplung zum *m*-ständigen Proton eingehen kann. Das Signal bei 7.41 ppm ist folglich der anderen aromatischen CH-Gruppe in Nachbarstellung zum *tert*-Butylsubstituenten zuzuordnen und das Signal bei 7.62 ppm der CH-Gruppe in Nachbarschaft zur NH-Gruppe. Die CH₃-Gruppen des *tert*-Butylsubstituenten sind als Singulett bei 1.39 ppm zu sehen. Das verbliebene Signal im aromatischen Bereich bei 7.16 ppm gehört folglich zur Pyrimidineinheit. Das Signal der beiden Methylsubstituenten des Pyrimidins befindet sich bei 2.51 ppm und ist als Singulett zu erkennen.

Der alkylsubstituierte Stickstoffligand **112** ist in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril, Tetrahydrofuran oder Dichlormethan wesentlich besser löslich als sein unsubstituiertes Analogon **106**. In Toluol und *n*-Hexan lösen sich beide Liganden fast nicht. Das veränderte Löslichkeitsverhalten von **112** gegenüber **106** sollte eine Verbesserung der Umsetzung bei erneuten Syntheseversuchen bewirken, daher wurde im Vergleich zu den ursprünglich gewählten Reaktionsbedingungen (siehe Schema 2.7) lediglich die Reaktionszeit von 3 d auf 16 h verringert. Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (**74**) wurde mit zwei Äquivalenten Tri-(*p*-tolyl)-phosphan (**109**) bei Raumtemperatur in Dichlormethan für eine Stunde gerührt und die Lösung anschließend mit dem substituierten Stickstoffliganden **112** versetzt. Es fand ein Farbumschlag nach gelb statt und die entstandene Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, mit Diethylether und Hexan gewaschen, erneut getrocknet und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die NMR-Signale im aromatischen Bereich zwischen 7.76 und 6.81 ppm sind nur schlecht aufgelöst. Im aliphatischen Bereich ist ein intensives Singulett bei 2.26 ppm zu sehen, welches den Methylgruppen der Tolylysubstituenten der Phosphanliganden zugeordnet wird. Ferner liegt ein Singulett bei 2.39 ppm, welches den Methylgruppen der Pyrimidineinheit zugewiesen wurde, und ein Singulett bei 1.28 ppm, welches dem *tert*-Butylsubstituenten des Benzimidazols entspricht. Die Verhältnisse der Integrale entsprechen jedoch erneut nicht dem Erwartungswert: wird das Signal der Methylgruppen der Phosphanliganden zu 18H integriert, beträgt das Integral der *tert*-Butylgruppe des Stickstoffliganden nur 6H statt 9H. Folglich gewährleistet selbst die verbesserte Löslichkeit des Stickstoffliganden keine vollständige Umsetzung und selektive Darstellung der angestrebten heteroleptischen Komplexe. Um den bislang notwendigen Austausch der Liganden *in situ* zu umgehen, wurde daher zunächst einer der Liganden an Kupfer(I)-bromid gebunden und in einem separaten Schritt das Halogenid abstrahiert und der zweite Ligand eingebracht. Die Synthesen wurden gemäß Schema 2.8 durchgeführt.



Schema 2.8: Stufenweise Synthese des heteroleptischen Komplexes **116**.

Zur Synthese des Kupfer(I)-bromidokomplexes **114** wurden zunächst die beiden Reaktanden in Acetonitril suspendiert. Aus der durch den Stickstoffliganden **112** zunächst beige gefärbten Lösung fiel direkt nach der Zugabe von $[\text{CuBr}(\text{SMe}_2)]$ (**113**) ein orangefarbener Feststoff aus. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend im Vakuum getrocknet und mit Diethylether gewaschen. Nach erneutem Trocknen wurde die Probe mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht.

Die aromatischen Signale des Benzimidazols sind unzureichend aufgelöst und liegen zwischen 7.81 und 7.41 ppm. Das aromatische Signal des Pyrimidins ist als Singulett bei 7.31 ppm zu sehen. Die Signale der aliphatischen Substituenten liegen bei 2.50 ppm für die Methylgruppen und 1.37 ppm für den *tert*-Butylsubstituenten. Die Signale lassen sich im erwarteten Verhältnis zueinander integrieren. Aufgrund der intensiven Orangefärbung der Verbindung und der gegenüber dem freien Liganden signifikant verringerten Löslichkeit wurde davon ausgegangen, dass die Synthese erfolgreich war. Die schlechte Löslichkeit ist auf Dimerbildung zurückzuführen, die bereits für vergleichbare Phenanthrolinsysteme in der Literatur beschrieben wurde.^[135] Der vorliegende Kupfer(I)-bromidokomplex **114** wurde anschließend mit Silber(I)-trifluormethansulfonat (**115**) in THF bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss für 30 min gerührt. Silber(I)-bromid entstand als feiner, farbloser Niederschlag, der sich unter Tageslichteinstrahlung zunehmend grau verfärbte. Anschließend wurden zwei Äquivalente Tri-(*p*-tolyl)-phosphan (**109**) zugegeben, was zu einem sofortigen Umschlag nach gelb führt. Nach weiteren 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension über Celite filtriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Der gelbe Rückstand wurde mit Hexan und Diethylether gewaschen, erneut getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsprodukts ist in Abbildung 2.32 zu sehen.

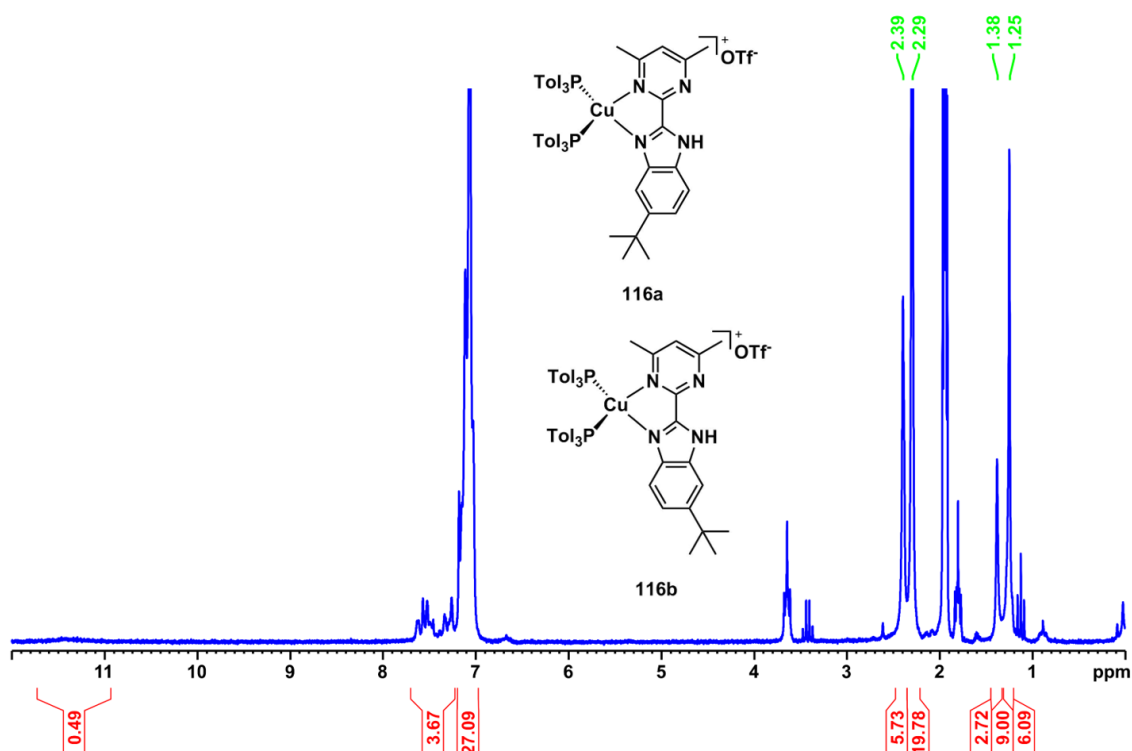


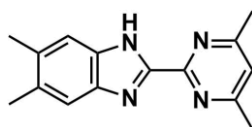
Abbildung 2.32: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Synthese des heteroleptischen Komplexes **116** und Strukturen der beiden Isomere **116a** und **116b**.

Die Signale im aromatischen Bereich sind nur schlecht aufgelöst. Die aromatischen Signale der Phosphanliganden werden aufgrund der Integrale den Signalen im Bereich von 7.15 bis 6.97 ppm zugewiesen. Die aromatischen Signale des Stickstoffliganden liegen tieffeldverschoben dazu zwischen 7.15 und 7.68 ppm. Zusätzlich ist das Signal der NH-Gruppe bei 11.42 ppm zu sehen, es hebt sich jedoch nur geringfügig vom Rauschen ab. Das Signal der Methylgruppen des Phosphans liegt bei 2.29 ppm. Die aliphatischen Signale des Stickstoffliganden sind zu 2.39 ppm für die Methylgruppen und 1.32 ppm für die *tert*-Butylgruppe verschoben. Die Integration der Signale weist erneut auf einen Überschuss des Phosphans hin: wird das Signal der CH_3 -Gruppen des Phosphans bei 2.29 ppm zu 18H integriert, liegen die Integrale der Pyrimidin- CH_3 -Gruppen nur bei 5H statt 6H.

Zusätzlich fällt auf, dass das Signal der *tert*-Butylgruppe nicht wie erwartet als Singulett vorliegt. Es sind zwei Singulettts im Verhältnis 1:2 bei 1.38 und 1.25 ppm erkennbar, die gemeinsam zu 9H integrieren gegenüber den 6H der Methylgruppen des Pyrimidins. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass bei der Synthese des Stickstoffliganden **112** zwei Isomere gebildet wurden (siehe Struktur der Komplexe **116a,b** in Abbildung 2.32). Da die Reaktanden während der Synthese keinen sterischen Einschränkungen unterliegen, werden die beiden Isomere in einem zufälligen Verhältnis zueinander gebildet. Wie das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **116** offenbart, wird eines der beiden Isomere bevorzugt gebildet, da die Signale der jeweiligen *tert*-Butylsubstituenten im Verhältnis 1:2 statt 1:1 integrieren. Im ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **112** sind die Signale der *tert*-Butylgruppen der verschiedenen Isomere jedoch nicht zu unterscheiden, da sie faktisch magnetisch äquivalent sind.

Die beiden Isomere des Komplexes **116** konnten nicht voneinander getrennt werden, weshalb weitere Synthesen mononuklearer Komplexe mit dem Stickstoffliganden **112** ausgeschlossen wurden. Stattdessen wurde der neue, symmetrisch substituierte Stickstoffligand **117** als Ausgangsverbindung

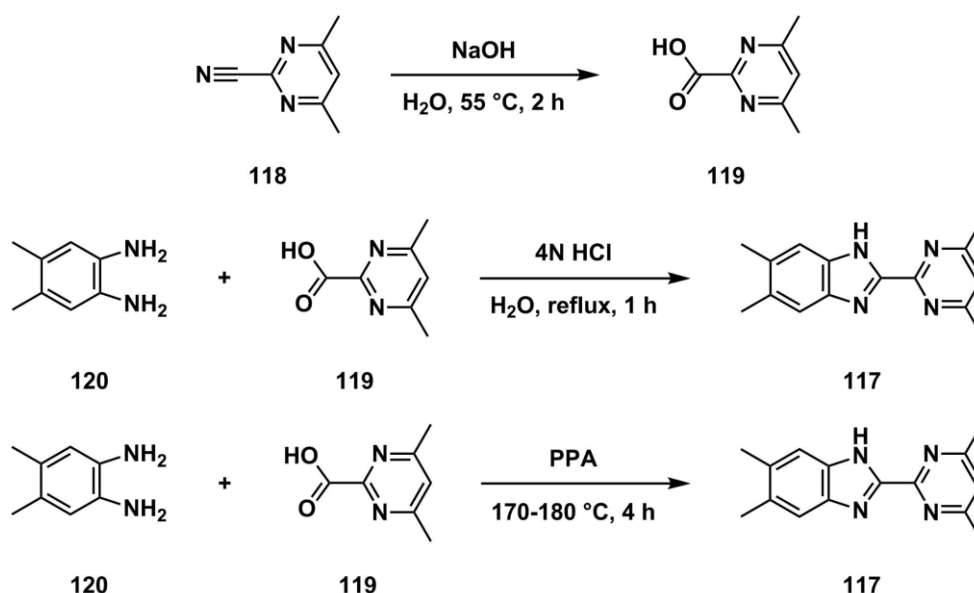
für die Komplexsynthesen entworfen (siehe Abbildung 2.33). Durch das gewählte Substitutionsmuster sind sowohl mono- wie auch dinukleare Komplexe isomerenrein herstellbar.



117

Abbildung 2.33: Symmetrisch substituierter Stickstoffligand **117**.

Der neue Ligand wurde gemäß der bereits bekannten Synthesemethode aus 4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonitril (**118**) und 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin (**120**) durch eine Kondensationsreaktion hergestellt (siehe Schema 2.5).^[134b] Hierzu wurden die beiden Feststoffe vermischt und ohne Lösungsmittel erhitzt. Während des Erhitzens schied sich jedoch ein farbloser Feststoff am Rückflusskühler ab, der als das Diamin **120** identifiziert wurde. Das neu eingesetzte Startmaterial 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin (**120**) sublimiert bei Normaldruck bereits bei ca. 100 °C und wird folglich dem Reaktionsgemisch entzogen. Die konventionelle Synthesemethode ist dementsprechend nicht durchführbar, weshalb mehrere alternative Syntheserouten getestet wurden (siehe Schema 2.9).



Schema 2.9: Alternative Syntheserouten für den symmetrisch substituierten Stickstoffliganden **117**.

In Anlehnung an bekannte Kondensationsreaktionen von Phenylen-1,2-diamin mit organischen Säuren^[136] wurde zunächst das Carbonitril **118** unter basischen Bedingungen zur entsprechenden Carbonsäure **119** hydrolysiert.^[137] Anschließend wurde die Carbonsäure **119** in wässrig saurer Lösung^[136a] oder in Polyphosphorsäure suspendiert^[136b] mit dem Phenylen-1,2-diamin **120** zum Stickstoffliganden **117** reagiert.

Für die Hydrolyse des Nitrils wurde **118** mit Natriumhydroxid in Wasser suspendiert und für 2 h bei 55 °C gerührt. Über den Reaktionszeitraum ging die beige Suspension in eine farblose Lösung über. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf 4 eingestellt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Es sind zwei Singulets bei 7.35 ppm und 2.48 ppm zu sehen, die im Verhältnis 1: 6 integrieren und folglich der aromatischen CH-Gruppe des Pyrimidins und den beiden

Methylsubstituenten von **119** zugewiesen wurden. Das Proton der Carbonsäure ist nicht zu sehen, was auf Austauschreaktionen zwischen der protonierten Säure und dem als NMR-Lösungsmittel gewählten D₂O zurückgeführt wird.

In Anlehnung an literaturbekannte Kondensationsreaktionen von Phenylen-1,2-diamin^[136a] wurde die Carbonsäure **119** in 4N Salzsäure gelöst und 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin (**120**) zugegeben. Die Suspension wurde für 1 h refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Natriumhydroxid neutralisiert. Das Produkt sollte mit Dichlormethan extrahiert werden, doch wie die anschließende Untersuchung der organischen und der wässrigen Phase zeigte, lagen die beiden Startmaterialien unverändert vor. Vermutlich ist eine höhere Reaktionstemperatur notwendig, um die nötige Aktivierungsenergie für diese Kondensationsreaktion aufzubringen. Deshalb wurde die bereits für ähnliche Systeme in der Literatur berichtete Synthesemethode in Polyphosphorsäure gewählt.^[136b] Hierfür wurden beide Startmaterialien **119** und **120** in Polyphosphorsäure suspendiert und auf ca. 175 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die dunkle, teerartige Mischung mit Ammoniakwasser auf pH = 8 eingestellt und der ausfallende, beige-braune Feststoff filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum ließ jedoch nicht auf eine selektive Reaktion schließen.

Da der Umweg über die Carbonsäure **119** nicht zum gewünschten Erfolg führte, wurde die direkte säurekatalysierte Reaktion zwischen dem Carbonitril **118** und dem Diamin **120** in Polyphosphorsäure durchgeführt. Durch die Suspendierung des Diamins **120** in Polyphosphorsäure wurde Sublimation bei erhöhter Temperatur ausgeschlossen. Die hochviskose Mischung wurde auf 170 °C erhitzt und ging dabei von der ursprünglich beigen Suspension in eine braune Schmelze über, wobei signifikante Gasentwicklung durch die Freisetzung von Ammoniak stattfindet. Anschließend wurde das heiße Gemisch mit Wasser versetzt und gerührt, bis eine homogene Lösung vorlag. Die wässrige Lösung wurde mit Ammoniakwasser versetzt, bis pH = 8 erreicht wurde, was zum Ausfallen eines beigen Feststoffs führte. Der Feststoff wurde filtriert, in DCM gelöst und von den unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt durch Säulenchromatographie mit *n*-Hexan und Essigsäureethylester weiter gereinigt. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden Signale bei 7.46, 7.01, 2.55 und 2.37 ppm gefunden, die wie erwartet als Singulets aufspalten (siehe Abbildung 2.34).

Aufgrund der jeweiligen Integrale wurde das Signal bei 7.46 ppm den aromatischen CH-Gruppen des Benzimidazols und das Signal bei 7.01 der aromatischen CH-Gruppe des Pyrimidins zugewiesen. Die Methylgruppen des Pyrimidins sind zu 2.55 ppm und die Methylgruppen des Benzimidazols zu 2.37 ppm verschoben. Das Produkt konnte zwar nur mit einer moderaten Ausbeute von 23 % isoliert werden, doch handelt es sich um eine bislang nicht optimierte Reaktion. Ferner sind aufgrund der hohen Reaktionstemperatur Nebenreaktionen nicht auszuschließen. Außerdem weist die PPA-Suspension selbst bei über 170 °C noch eine hohe Viskosität auf. Dementsprechend wird nicht davon ausgegangen, dass Diffusion in diesem Medium ausreicht, um ein homogenes Reaktionsgemisch zu gewährleisten und unverbrauchte Reaktanden zueinander zu führen. Ebenso ist eine Durchmischung mit einem Magnetrührer aufgrund der Viskosität nicht möglich, deshalb muss bereits vor dem Erhitzen eine möglichst homogene Suspension hergestellt werden.

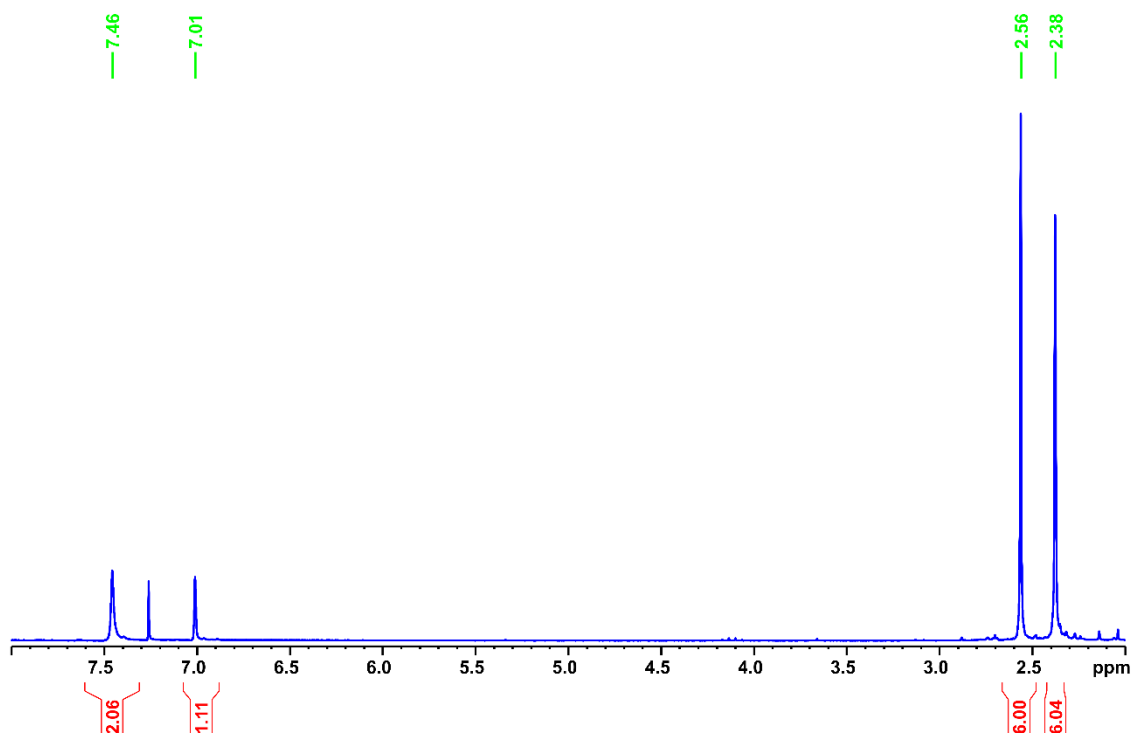
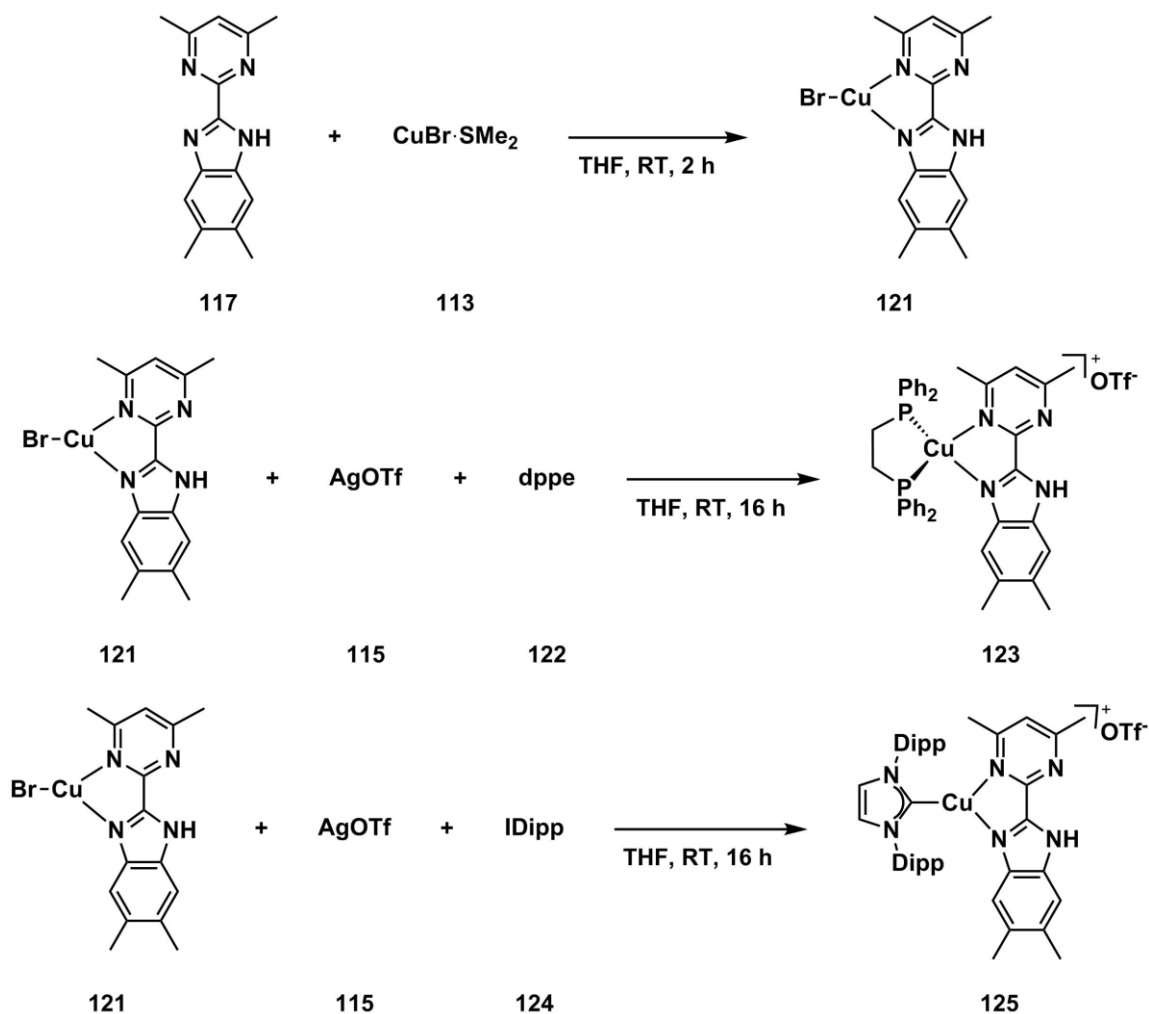


Abbildung 2.34: ^1H -NMR-Spektrum des vierfach methylysubstituierten bimpym-Liganden **117**.



Schema 2.10: Synthese des Kupfer(I)-bromidokomplexes **121**, des Kupfer(I)-phosphankomplexes **123** und des Kupfer(I)-carbenkomplexes **125** auf Basis des symmetrisch substituierten bimpym-Liganden **117**.

Der Ligand **117** wurde zunächst mit $[\text{CuBr}(\text{SMe}_2)]$ (**113**) zum entsprechenden Kupfer(I)-bromidokomplex **121** umgesetzt und anschließend dehalogeniert, um Diphenylphosphinoethan (**122**) oder IDipp (**124**) als Donorliganden einzubringen (siehe Schema 2.10). Auf diese Weise wurde sowohl der Kupfer(I)-phosphankomplex **123** als auch der Kupfer(I)-carbenkomplex **125** aus demselben Startmaterial synthetisiert.

Der Stickstoffligand **117** wurde mit $[\text{CuBr}(\text{SMe}_2)]$ (**113**) bei Raumtemperatur in THF gerührt, was zur umgehenden Bildung eines orangefarbenen Niederschlags führt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Feststoff mit Hexan und Diethylether gewaschen und erneut getrocknet. Das erhaltene Produkt ist selbst in Acetonitril schlecht löslich, weshalb das ^1H -NMR-Spektrum in DMSO-d_6 aufgenommen wurde. Es wurden Signale bei 14.02 ppm für die NH-Gruppe sowie bei 7.51, 7.49 und 7.44 ppm für die aromatischen CH-Gruppen des Benzimidazols und Pyrimidins gefunden. Im Vergleich zum freien Stickstoff-Liganden **117** spalten die beiden CH-Gruppen des Benzimidazols nicht als ein einzelnes Singulett auf, was auf die Koordination von Kupfer(I)-bromid und die damit einhergehende Aufhebung der magnetischen Äquivalenz der beiden Protonen zurückzuführen ist. Im aliphatischen Bereich befinden sich Signale bei 2.56, 2.37 und 2.33 ppm, deren Integral jeweils sechs beträgt. Während zwei der Signale den zwei magnetisch äquivalenten Paaren der Methylsubstituenten entsprechen, ist das zusätzliche Signal möglicherweise auf freies Dimethylsulfid zurückzuführen, welches nicht vollständig aus der Lösung entfernt wurde. Da die Substanz selbst in DMSO nur mäßig löslich ist, wurde weiterführende Analytik mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie und ähnlichem bislang nicht durchgeführt. Die Löslichkeit wird erneut auf die Bildung dimerer Strukturen zurückgeführt, doch es sollte möglich sein, die Dimere im Rahmen der weiteren Umsetzungen aufzubrechen und die gewünschten mononuklearen Komplexe zu bilden.

Der Kupfer(I)-bromidokomplex **121** wurde daher wie geplant unter Lichtausschluss mit Silber(I)-triflat (**115**) in THF suspendiert und anschließend mit dppe (**122**) versetzt und über Nacht gerührt. In diesem Zeitraum ergab sich ein Farbumschlag von orange nach gelb. Die Suspension wurde über Celite filtriert und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde mit Hexan und Diethylether gewaschen und erneut getrocknet und anschließend mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 2.35).

Neben dem Signal bei 11.69 ppm für die NH-Gruppe befinden sich im aromatischen Bereich nicht aufgelöste Signale zwischen 7.78 und 6.96 ppm. Im aliphatischen Bereich befindet sich ein breites Singulett bei 2.77 ppm, welches den beiden CH_2 -Gruppen der Ethylenbrücke von dppe zugeordnet wurde. Ferner befinden sich zwischen 2.50 und 2.05 ppm nicht aufgelöste Signale, die den Methylgruppen des Stickstoffliganden zugewiesen wurden. Werden die Signale der CH_2 -Gruppen von dppe zu 4H integriert, beträgt das Integral des aromatischen Bereichs 26H statt 23H und die aliphatischen Signale des Stickstoffliganden integrieren zu 13H statt 12H. Das Verhältnis der Integrale entspricht nicht dem Erwartungswert, es wurde folglich kein sauberes Produkt erhalten, doch weist die im Vergleich zu vorherigen Versuchen geringere Abweichung auf eine selektivere und vollständigere Reaktion hin. Ferner luminesziert das Rohprodukt im Festkörper unter UV-Licht orange (siehe Abbildung 2.35), was auf die Bildung eines heteroleptischen Kupfer(I)-komplexes hinweist. In weiteren Versuchen wurde die Reaktion in größeren Ansätzen durchgeführt, um eventuelle systematische Fehler beim Einwiegen geringer Substanzmengen und damit einhergehende

Abweichungen von der exakten Stöchiometrie zu vermeiden. Trotz ansonsten identischer

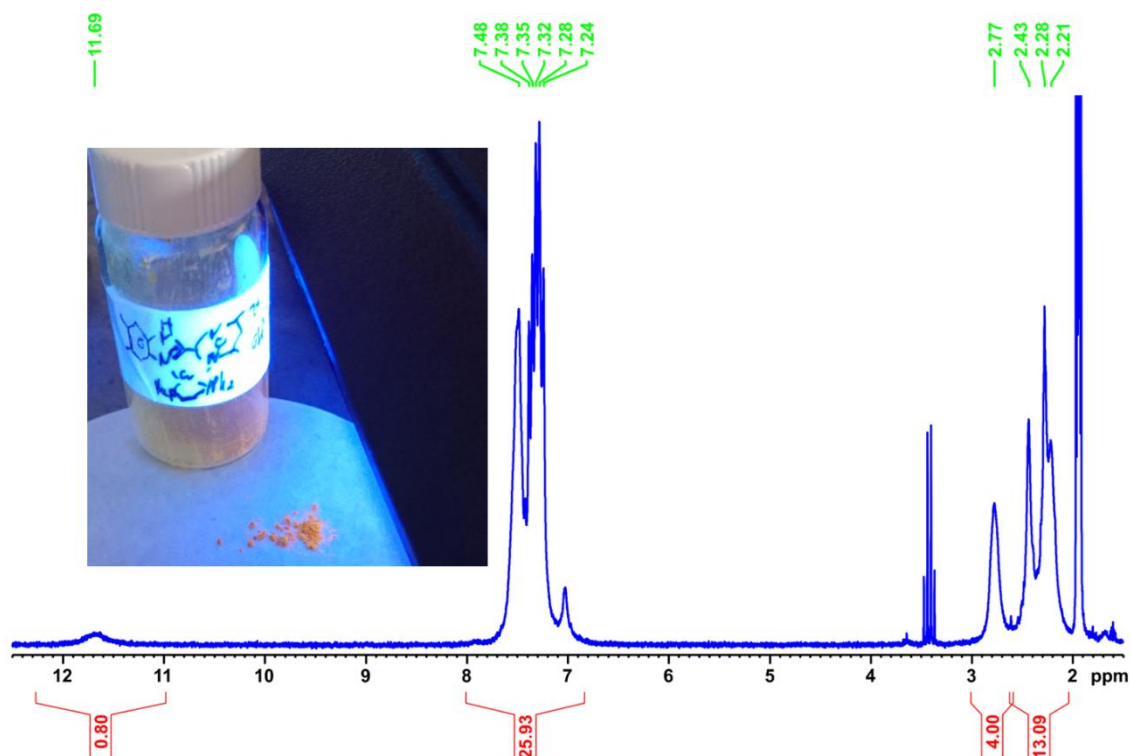
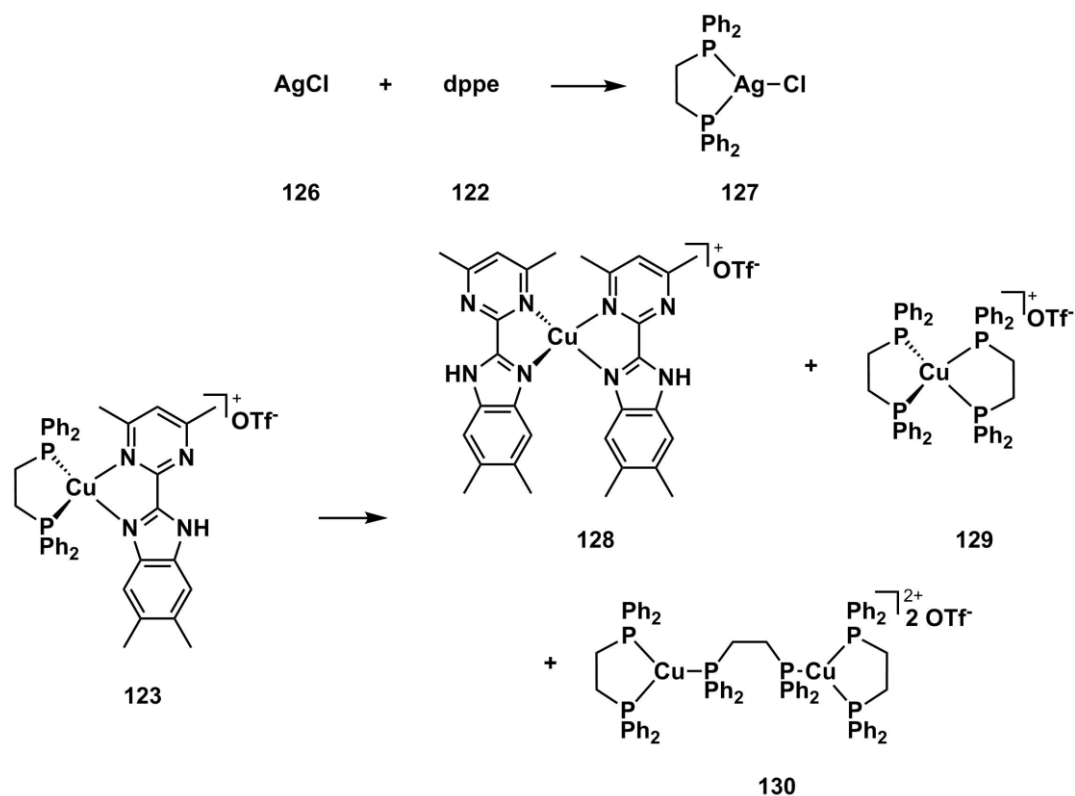


Abbildung 2.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemischs der Synthese des Kupfer(I)-phosphankomplexes **123** und Lumineszenz im Festkörper unter UV-Licht.

Versuchsbedingungen wurde jedoch eine deutliche Verschlechterung der Selektivität beobachtet, da sich ein zunehmender Überschuss des dppe-Liganden gegenüber des Stickstoffliganden einstellte. Während anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in Abbildung 2.35 noch ein Verhältnis von ca. 1:1 von dppe und Stickstoffliganden festgestellt wurde, betrug das Verhältnis in späteren Ansätzen 2:1. Das Rohprodukt dieser Reaktionen wurde mehrfach gewaschen, um überschüssiges dppe zu entfernen, was jedoch zu keiner Verbesserung des Verhältnisses führte. Das überschüssige dppe muss folglich komplexiert vorliegen. Eine mögliche Erklärung ist die Komplexierung des suspendierten Silber(I)-bromids, welches im Rahmen der Reaktion als Nebenprodukt anfällt. Ferner könnten die im Rohprodukt vorliegenden Komplexe einer Dynamik in Lösung unterliegen und sich ein Gleichgewicht zwischen dem gewünschten heteroleptischen Komplex und diversen homoleptischen Spezies ausbilden (siehe Schema 2.11).



Schema 2.11: Nebenreaktionen während der Synthese des heteroleptischen Kupferkomplexes **123** mit dppe.

Zur weiteren Aufklärung wurde ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts aufgenommen (siehe Abbildung 2.36).

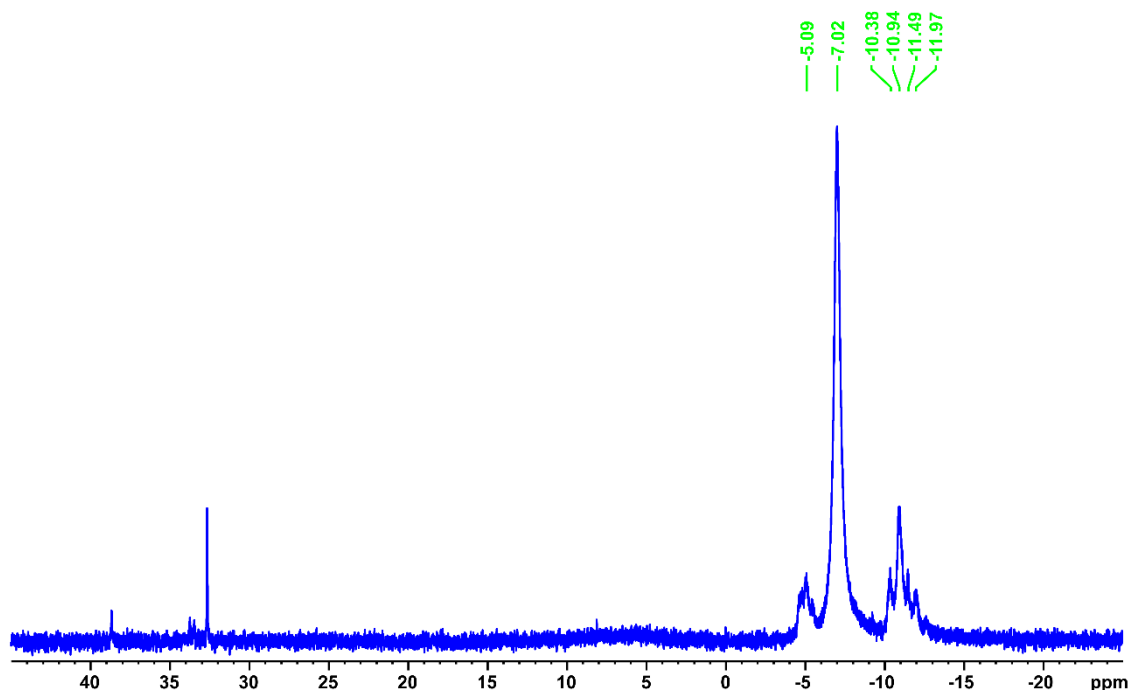
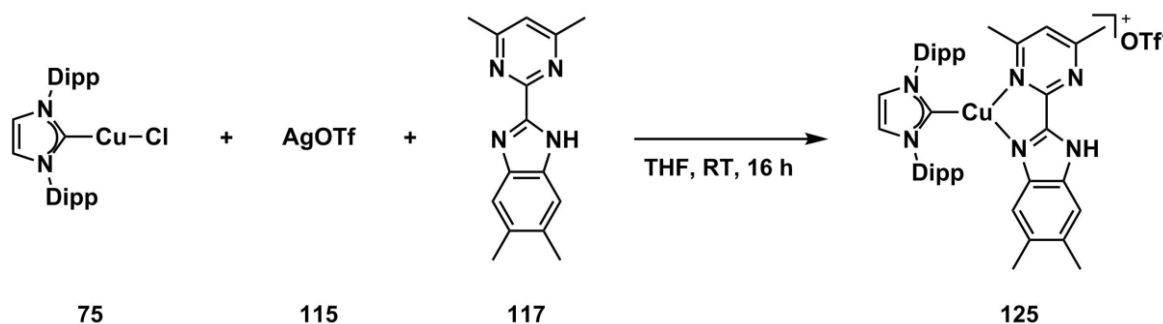


Abbildung 2.36: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von **123**.

In Analogie zu den in Kapitel 2.1 untersuchten tetraedrischen Kupfer(I)-phosphankomplexen wurde ein breites Singulett bei ca. -5 ppm erwartet. Tatsächlich sind aber zahlreiche Signale zwischen -5 und -15 ppm zu erkennen, welche die bereits vermutete unselektive Reaktion bestätigen. Die Signale zwischen -5 und -10 ppm stimmen gut mit einer in der Literatur beschriebenen $[\text{Cu}_2(\text{dppe})_3]^{2+}$ -Spezies

überein (siehe Schema 2.11).^[138] In Lösung dissoziiert der gewünschte heteroleptische Komplex **123** folglich in signifikantem Ausmaß und es werden diverse Kupfer(I)-verbindungen gebildet. Dieses Phänomen ist auf den hohen sterischen Anspruch der verwendeten Liganden zurückzuführen, aufgrund dessen die Stabilität in Lösung herabgesetzt und die Bildung homoleptischer Komplexe begünstigt wird. Analoge Beobachtungen wurden von den Gruppen um Devalaux-Nicot, Armaroli und Nierengarten für heteroleptische Kupfer(I)-komplexe mit substituierten Phenathrolinen und bidentaten Phosphanliganden gemacht.^[113] Im Fall der in Kapitel 2.1 vorgestellten Benzothiazolpyrimidin- und Benzothiazolquinolinkomplexe mit dppe ist Dissoziation hingegen vernachlässigbar, da der sterische Anspruch der Chromophorliganden ohne Alkylsubstituenten deutlich kleiner ist.

Für die Umsetzung mit dem freien Carben IDipp (**124**) ließ sich ebenfalls keine selektive Reaktion feststellen. Deshalb wurde zur Darstellung von Komplex **125** auf die ursprüngliche Syntheseroute für Kupfer(I)-carbenkomplexe zurückgegriffen (siehe Schema 2.12).



Schema 2.12: Synthese des Kupfer(I)-carbenkomplexes **125** ausgehend vom Kupfer(I)-chloridocarbene-Komplex **75**.

Der Kupfer(I)-chloridocarbene-Komplex **75** und Silber(I)-triflat (**115**) wurden unter Lichtausschluss in THF gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, was zum Ausfallen von Silber(I)-chlorid als farbloser Feststoff führt. Nach 30 min wurde der Stickstoffligand **117** der Suspension zugesetzt, wodurch sich ein Farbumschlag nach orange ergibt, und die Mischung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde sie über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Waschen des Rückstands mit Hexan und Diethylether wurde der zurückbleibende Feststoff erneut getrocknet und per ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 2.37).

Es konnte ein breites Singulett bei 11.45 ppm gefunden werden, welches der NH-Gruppe des Stickstoffliganden zugewiesen wurde. Die Signale aller aromatischen CH-Gruppen liegen im Bereich von 7.76 bis 6.88 ppm und können aufgrund unzureichender Separierung nicht genauer zugeordnet werden. Das aromatische Multiplett umfasst die sechs CH-Gruppen der Di-*iso*-propylphenylsubstituenten des Carbens, die zwei CH-Gruppen des Imidazoliumrings des Carbens sowie die drei CH-Gruppen des Stickstoffliganden. Die Signale der *iso*-Propylsubstituenten sind als nicht aufgelöstes Quintett bei 2.67 ppm für die CH-Gruppe sowie als Multiplett bei 1.19 ppm für die Methylgruppen zu finden. Den Methylsubstituenten des Stickstoffliganden konnte das Signal bei 2.31 ppm zugewiesen werden. Zusätzlich zu den vermeintlichen Produktsignalen wurden die Signale von Verunreinigungen identifiziert, so z.B. das Singulett bei 8.92 ppm und die Dubletts unterhalb von 1 ppm. Aufgrund der Lage und Aufspaltung der Signale wurde vermutet, dass eine weitere, möglicherweise protonierte Imidazoliumspezies vorliegt und die Signale dem protonierten Carbenkohlenstoff und den *iso*-

Propylgruppen der Dipp-Substituenten entsprechen. Bisher gelang keine Trennung des gewünschten Produkts von den Verunreinigungen.

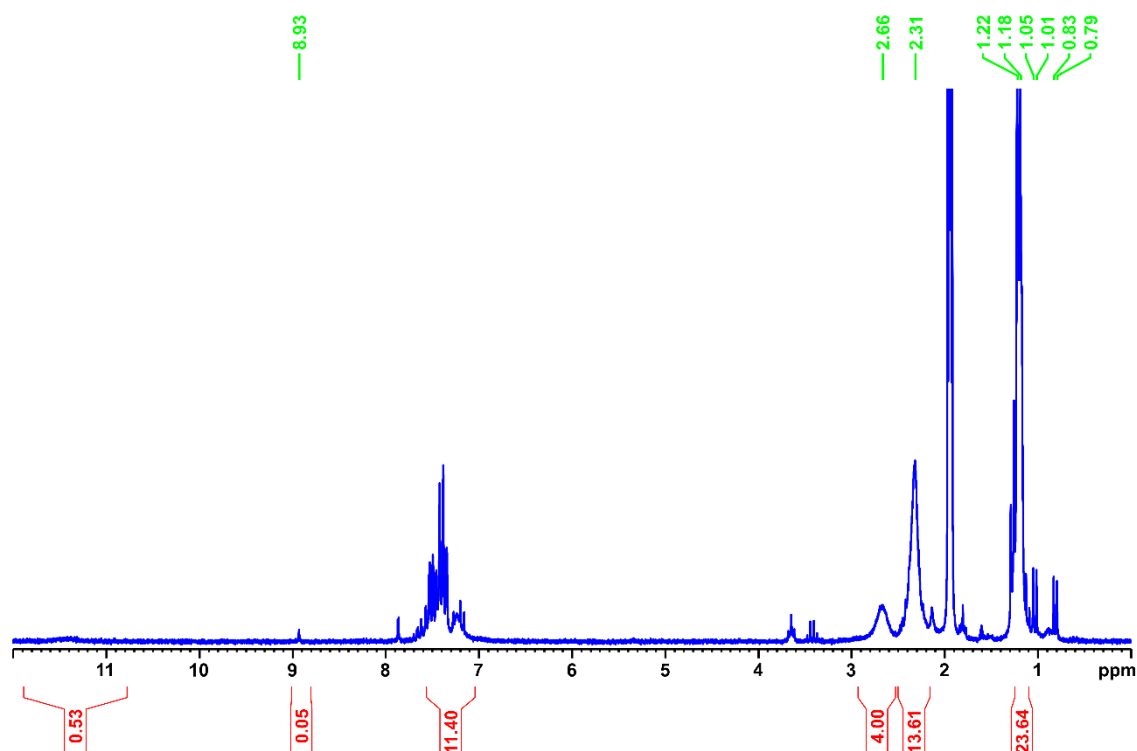
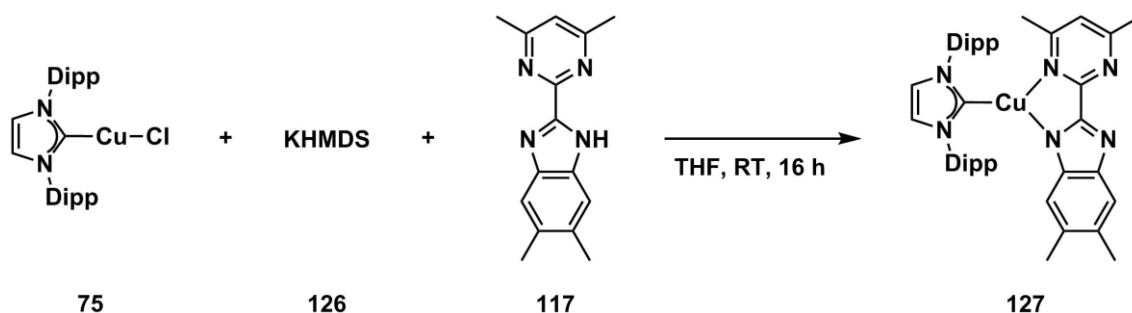


Abbildung 2.37: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung des Kupfer(I)-chloridocarbenekomplexes **75** mit dem Stickstoffliganden **117** und Silber(I)-triflat (**115**).

Zuletzt wurde die Synthese eines neutralen Kupfer(I)-komplexes mit einem Donorliganden und dem Stickstoffliganden **117** durchgeführt. Da für die Darstellung eines neutralen Phosphankomplexes ähnliche Probleme hinsichtlich dynamischen Verhaltens in Lösung erwartet wurden wie im Fall des kationischen Phosphankomplexes **123**, wurde nur der neutrale Carbenkomplex **127** gemäß Reaktionsschema 2.13 hergestellt.



Schema 2.13: Synthese des neutralen Kupfer(I)-carbenekomplexes **127** mit dem Stickstoffliganden **117**.

Zunächst wurde der Stickstoffligand **117** mit KHMDS (**126**) in THF gelöst und bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine leicht braun gefärbte Suspension ergab. Nach ca. 30 min wurde der Kupfer(I)-chloridocarbenekomplex **75** zugegeben, woraufhin die Suspension in eine Lösung übergang und ein Farbumschlag nach orange stattfand. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend im Vakuum getrocknet und der Rückstand mit Hexan und Diethylether gewaschen. Nach erneutem Trocknen wurde ein ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 aufgenommen, in dem zunächst nur eine Spezies identifiziert wurde, die sich binnen weniger Stunden jedoch vollständig zersetzte. Diese Zersetzung ließ sich durch Verwendung von CD_3CN als NMR-Lösungsmittel nicht

vermeiden. Sie ist vermutlich auf die Acidität der verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen, die durch den deprotonierten Stickstoffliganden angegriffen werden und unvorhergesehene Nebenreaktionen eingehen. Im Feststoff ist unter UV-Licht schwache orange Lumineszenz zu erkennen, die auf die Bildung eines heteroleptischen Kupfer(I)-komplexes hinweist. Weitere Untersuchungen des neutralen Komplexes wurden bislang jedoch nicht durchgeführt.

Schlussfolgerungen

Im Zuge dieser Arbeit wurden erste Vorarbeiten zur Synthese mono- und dinuklearer Kupfer(I)-komplexe mit verbrückenden Stickstoffliganden durchgeführt. Da mit den unsubstituierten bbim- und bimpym-Liganden kein vollständiger Umsatz erreicht wurde, wurden Alkylsubstituenten im Rückgrat des Chromophors eingeführt, um die Löslichkeit und Reaktivität des Liganden zu erhöhen. Es ist gelungen, eine zuverlässige Syntheseroute für einen neuen, vierfach methylierten bimpym-Liganden zu finden, die in Zukunft noch hinsichtlich Ausbeute optimiert werden kann. In ersten Versuchen, heteroleptische Kupferkomplexe mit dem neuen Chromophorliganden und dem zweizähnigen Phosphanliganden dppe zu synthetisieren, wurden Anzeichen für signifikante Dissoziation in Lösung gefunden, die auf den durch die Alkylgruppen erhöhten sterischen Anspruch zurückgeführt wurden. In dieser und weiteren Reaktionen mit *N*-heterozyklischen Carbenen wurden allerdings auch klare Hinweise auf die Bildung der gewünschten Komplexe gefunden, deren Isolierung in künftigen Arbeiten durch geringfügige Variationen der ausgewählten Liganden und Reaktionsbedingungen erfolgen soll.

2.4 Untersuchung der mechanochromen Lumineszenz dinuklearer Kupfer(I)-komplexe

2.4.1 Mechanochromie und cuprophile Wechselwirkungen in Clustern und molekularen Systemen

Mechanochrome Emitter sind als Klasse stimulusresponsiver Materialien ein wichtiger Teil moderner Funktionsmaterialien, die in zahlreichen Gebieten wie Sensorik, Fluoreszenzschalter und Datenspeicherung Anwendung finden können.^[3,139] Grundsätzlich werden solche Materialien in Abhängigkeit vom Emissionsmechanismus in mechanoresponsive Fluoreszenz- (MRF) und Phosphoreszenzemitter (MRP) unterteilt. Das Phänomen der mechanochromen Lumineszenz wird durch eine Änderung des Emissionsverhaltens aufgrund der Einwirkung eines mechanischen Reizes, wie z.B. Reibung, Druck oder Scherkräfte, beschrieben. Diese Änderung ergibt sich in der Regel durch eine Veränderung der intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper, wie z.B. die Bildung oder Spaltung von Wasserstoffbrückenbindungen oder das Aufbrechen oder Einführen gestapelter π -Systeme.^[3b,3d,139e] Bislang dominieren fluoreszierende organische Materialien dieses Feld, da Wasserstoffbrückenbindungen und gestapelte π -Systeme häufige Motive in den Festkörperstrukturen organischer Verbindungen sind. Phosphoreszenzemitter bieten wegen der längeren Lebensdauern ihrer angeregten Zustände und ihrer größeren Stokes-Verschiebung gewisse Vorteile, wie z.B. eine leichtere Erkennbarkeit der Änderung der Emissionsfarbe.^[140] Da klassische lumineszente Übergangsmetallkomplexe auf Basis von Iridium(III), Osmium(II) und Ruthenium(II) jedoch oktaedrische oder im Fall von Kupfer(I)-verbindungen tetraedrische Symmetrie besitzen, ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und π -Stapeln für diese Systeme im Festkörper nur schwer möglich.

Eine weitere Wechselwirkung, die Übergangsmetallkomplexen zur Verfügung steht, ist die Bildung von Metall-Metall-Bindungen. Derartige metallophile Wechselwirkungen wurden bereits in den 1980er Jahren für Gold beschrieben^[141] und als das Zusammenspiel von dispersiven Wechselwirkungen und relativistischen sowie Korrelationseffekten rationalisiert. (Ein Überblick über die Charakterisierung des Effekts mittels quantenchemischer Rechnungen kann durch Referenzen [98a] und [98b] erhalten werden.) Die Stärke bislang beschriebener Gold-Gold-Bindungen beläuft sich auf 29-46 kJ mol⁻¹,^[142] was sie vergleichbar mit Wasserstoffbrückenbindungen macht und ihnen strukturbestimmenden Charakter im Festkörper gibt. Dieses Phänomen ist bislang jedoch vorwiegend auf Münzmetalle mit d¹⁰-Elektronenkonfiguration beschränkt, da die dispersive Anziehung die elektrostatische Abstoßung überwiegt. Ein vergleichbarer Effekt ist für höher geladene Übergangsmetallatome, wie z.B. Iridium(III), nicht zu erwarten.

Ein eindrucksvolles Beispiel mit Blick auf MRP konnte von Ito und Mitarbeitern anhand von linearen Gold(I)-verbindungen demonstriert werden (siehe Abbildung 2.38).^[143] Im blau emittierenden Polymorph **I_b** weisen die [Au(CNPh)(Ph)]-Komplexe einen Gold-Gold-Abstand von 5.733(6) Å auf. Ausgehend von einer Druckstelle findet die Einkristall-zu-Einkristall-Phasenumwandlung von **I_b** zu **II_y** statt. In **II_y** ist der Gold-Gold-Abstand auf 3.177(4) Å verkürzt, wodurch sich eine Wechselwirkung zwischen den Goldatomen ergibt und die Emission sich nach gelb verschiebt.

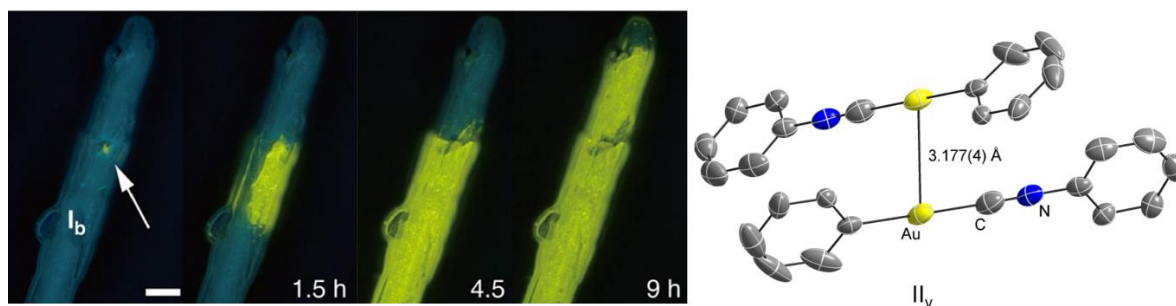


Abbildung 2.38: Molekulare Struktur von Polymorph II_v des linearen Gold(I)-komplexes $[\text{Au}(\text{CNPh})(\text{Ph})]$ und Emission der Polymorphe im Festkörper. Mit Erlaubnis übernommen aus Ref. [143]. Copyright 2013 Springer Nature.

Allgemein wurde aufgrund der relativistischen Komponente der Wechselwirkung davon ausgegangen, dass leichtere Übergangsmetalle wie Kupfer wesentlich schwächer ausgeprägte Metallophilie aufweisen oder möglicherweise gar keinen Zugang zu dieser Wechselwirkung haben. Im Rahmen der Untersuchung von Kupfer(I)-iodidoclustern wurde jedoch unter anderem von der Gruppe um Perruchas festgestellt, dass durch Ausübung von Druck eine Verzerrung der Clustergeometrie stattfindet und Kupfer-Kupfer-Bindungen induziert werden.^[100] Diese Verzerrung führt im Fall des Cubanclusters **56** zu einer Verkürzung der Kupfer-Kupfer-Abstände von 3.104(1) Å auf 2.816(1) Å und einer drastischen Rotverschiebung der Emission um 1856 cm^{-1} von grün nach gelb (siehe Abbildung 2.39).^[100a]

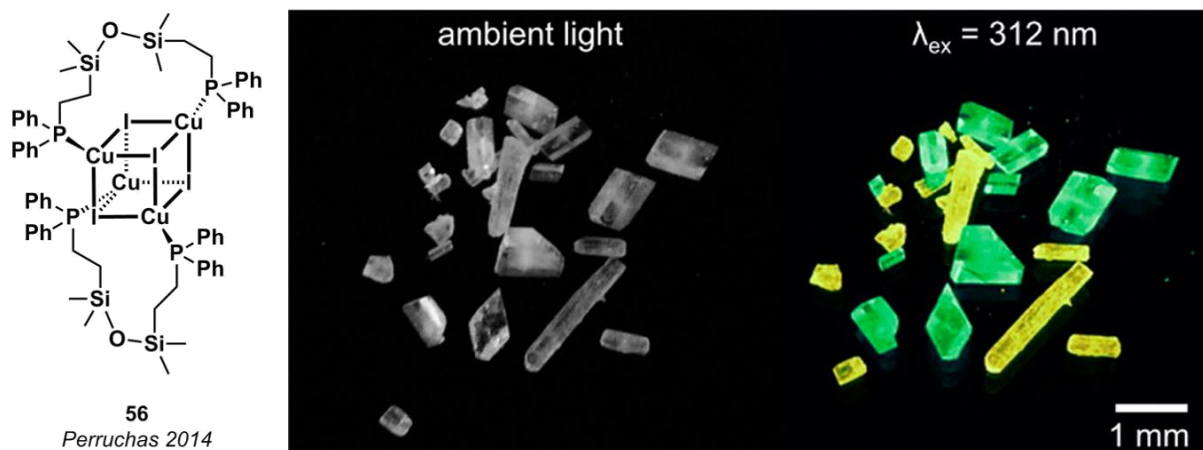


Abbildung 2.39: Cubancluster **56** und Emission der zwei Polymorphe im Einkristall unter sichtbarem und UV-Licht. Mit Erlaubnis übernommen aus Ref. [100a]. Copyright 2014 American Chemical Society.

Der Einfluss cuprophiler Wechselwirkungen auf das Emissionsverhalten und die Zugänglichkeit Kupfer(I)-basierter MRP-Materialien konnte so zwar belegt werden, doch die Eigenschaften und diskreten Strukturen der Cluster sind schwer zu kontrollieren und werfen somit neue Probleme auf. Im Bereich niedermolekularer Verbindungen gelang der Gruppe um Che 2000 die Herstellung des lumineszenten dinuklearen Kupfer(I)-komplexes **131** (siehe Abbildung 2.40).^[144]

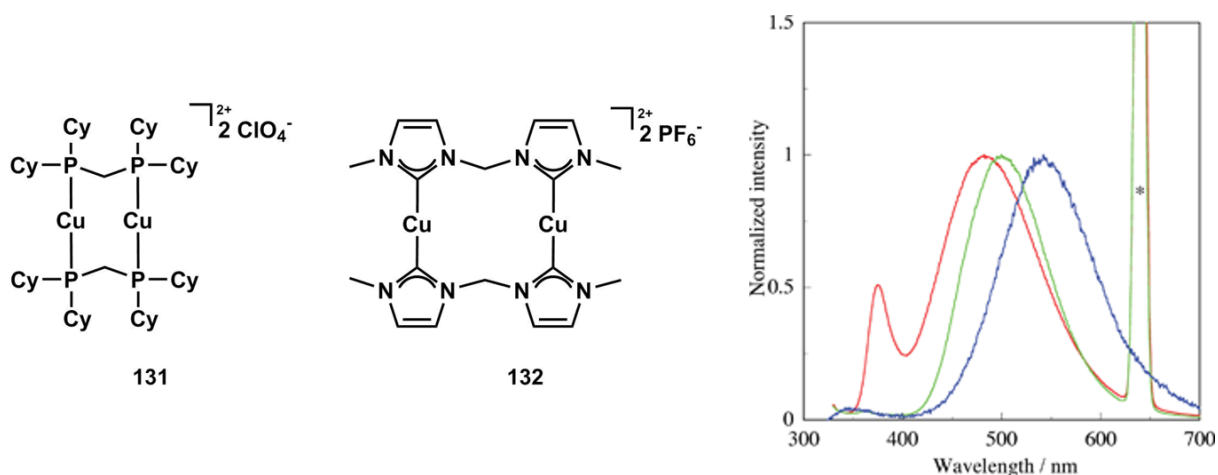


Abbildung 2.40: Dinukleare Kupfer(I)-komplexe von Che und Mitarbeitern mit verbrückenden Phosphanen (**131**)^[144] und von der Gruppe um Tsubomura mit verbrückenden Carbenliganden (**132**)^[145] sowie Emissionsspektren von Verbindung **132** im Festkörper (rot: 298 K; grün: 77 K) und in Methanollösung (blau). Die mit einem Stern gekennzeichnete Bande entspricht dem Emissionsmaximum der Anregung zweiter Ordnung. Spektren mit Erlaubnis übernommen aus Ref. [145]. Copyright 2009 The Royal Society of Chemistry.

Der dinukleare Komplex **131** emittiert bei Raumtemperatur in Acetonitrillösung bei 480 nm, wohingegen die mononukleare Referenzverbindung $[\text{Cu}(\text{PCy}_3)_2]\text{ClO}_4$ unter gleichen Bedingungen nicht lumineszent ist, was auf geringere sterische Abschirmung und quenchende Effekte des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Im Festkörper emittieren dagegen beide Komplexe im blaugrünen Spektralbereich. Verbindung **131** weist einen kurzen Kupfer-Kupfer-Abstand von $2.639(2) \text{ \AA}$ auf und unterschreitet die Summe der van-der-Waals-Radien (2.8 \AA)^[146] somit deutlich. Darüber hinaus wurde die Kupfer-Kupfer-Bindung durch transiente Raman-Spektroskopie nachgewiesen, doch sie beeinflusst das Emissionsverhalten nur geringfügig.

Tsubomura und Mitarbeitern gelang 2009 die Darstellung des dinuklearen Kupfer(I)-carbenkomplexes **132** (siehe Abbildung 2.40), in dessen Festkörperstruktur der Kupfer-Kupfer-Abstand bei $2.9031(17) \text{ \AA}$ liegt. Der Winkel, der jeweils durch die beiden Kupfer-Kohlenstoff-Bindungen aufgespannt wird, weicht mit $169.7(4)^\circ$ signifikant von den für einen linearen Komplex erwarteten 180° ab. Im Grundzustand liegt zwar keine Kupfer-Kupfer-Bindung vor, doch findet eine begünstigende Vororientierung statt. Bei Raumtemperatur im Festkörper wurde duale Emission mit Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 374$ und 482 nm beobachtet, die auf Übergänge mit MC- und MLCT-Charakter und unterschiedlich stark ausgeprägte cuprophile Wechselwirkungen zurückgeführt wurde. Bei tiefen Temperaturen und in Methanollösung wird die hochenergetische Emission jedoch fast vollständig unterdrückt.

Durch sorgfältige Wahl des Ligandensystems konnten cuprophile Wechselwirkungen also auch für niedermolekulare Systeme etabliert werden und teilweise bedeutenden Einfluss auf das Emissionsverhalten ausüben, doch blieben derartige Verbindungen die Ausnahme. In weiteren Untersuchungen befasste sich Nitsch insbesondere mit der Abhängigkeit der Emission analoger Systeme vom Kupfer-Kupfer-Abstand (siehe Abbildung 2.41).^[105]

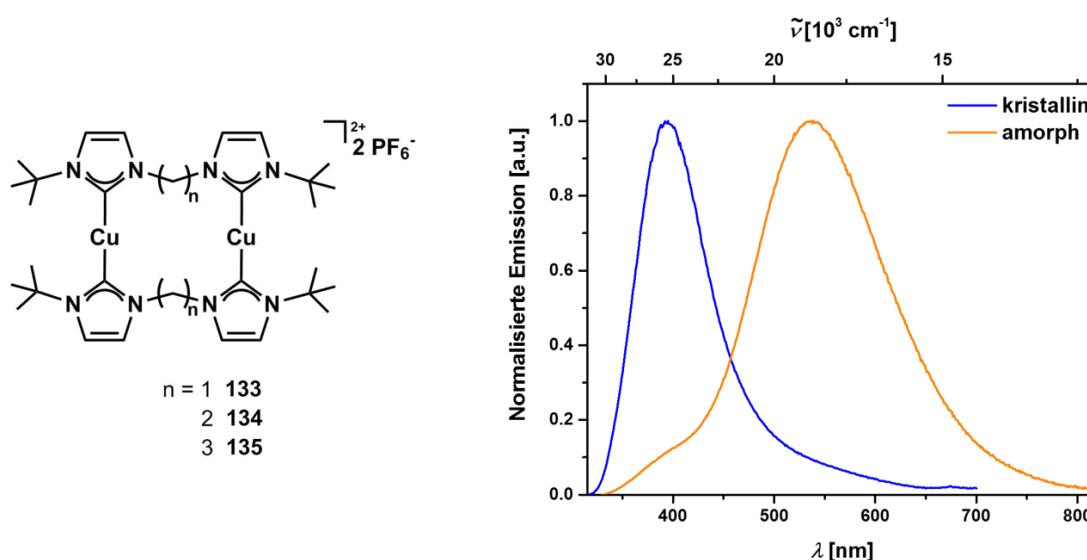


Abbildung 2.41: Dinukleare Kupfer(I)-carbenkomplexe **133-135** von Nitsch und Emission von **135** im Festkörper.^[105]

Im Vergleich zum von Tsubomura und Mitarbeitern vorgestellten Komplex **132** wurden verbrückende Alkylgruppen unterschiedlicher Kettenlänge, von Methylen bis Propylen, verwendet und sterisch anspruchsvollere *tert*-Butylsubstituenten am Imidazol eingesetzt. Die besser abgeschirmten Kupferatome besitzen eine geringere Anfälligkeit gegenüber Lösungsmittelleffekten und emittieren im Gegensatz zu **132** daher auch in Lösung. Sowohl der methylen- als auch der ethylenverbrückte Komplex **133** und **134** weisen im Festkörper und in Acetonitrillösung duale Emission auf. Die Kupfer-Kupfer-Abstände im Festkörper betragen $3.073(3) \text{ \AA}$ für **133** und $3.517(7) \text{ \AA}$ für **134** und liegen somit jeweils oberhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Dennoch ist in Anbetracht des Emissionsverhaltens die Ausbildung cuprophiler Wechselwirkungen im angeregten Zustand nicht auszuschließen. Im Einkristall des propylenverbrückten Komplexes **135** beträgt der Abstand zwischen den Kupferzentren $6.4161(12) \text{ \AA}$, und es ist nur eine Emissionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$ zu sehen. Durch Verreiben der Substanz wird eine zusätzliche Emissionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ generiert, deren Intensität auf Kosten der blauen Emissionsbande zunimmt. Die Ursache des beobachteten MRP-Phänomens wurde jedoch nicht aufgeklärt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der genaue Mechanismus der mechanochromen Lumineszenz des propylenverbrückten Komplexes untersucht. Unter der Annahme, dass die gelbe Emission auf der Verkürzung des Kupfer-Kupfer-Abstands beruht, wurden diverse, sterisch anspruchsvolle, schwach koordinierende Anionen (engl. weakly coordinating anion, WCA) eingeführt, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Festkörperstruktur ausüben und eine kompaktere Konformation des Kations erzwingen sollten. Es wurde erwartet, dass die neuen Komplexe somit ausschließlich gelb emittieren und die molekularen Strukturen im Einkristall in Beziehung zu den Emissionseigenschaften gebracht werden können. Es wurden die in Abbildung 2.42 gezeigten Anionen verwendet.

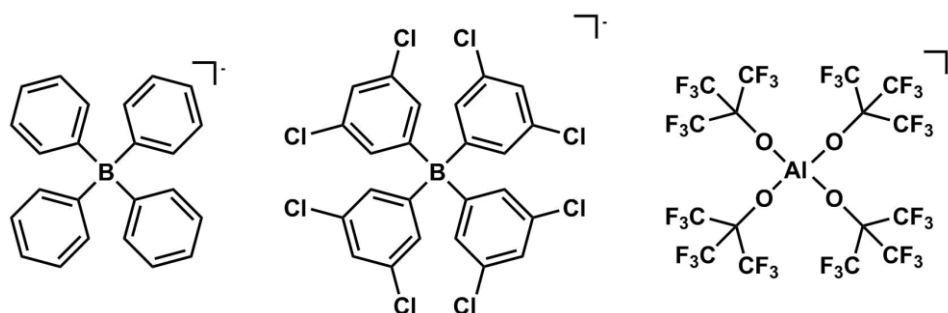


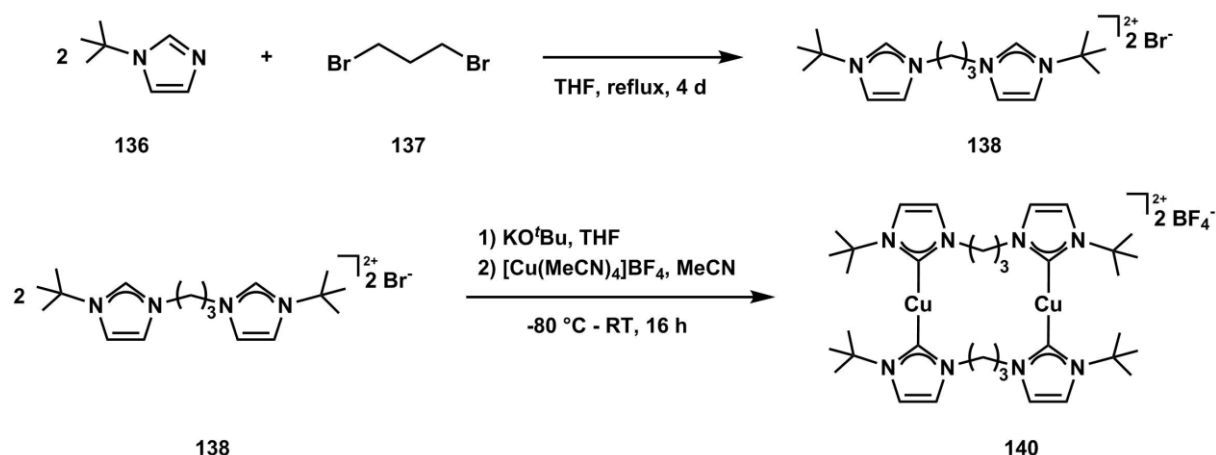
Abbildung 2.42: Die sterisch anspruchsvollen Anionen Tetraphenylborat, Tetrakis-(3,5-dichlorophenyl)-borat und Tetra-(perfluoro-*tert*-butoxy)-aluminat zur Untersuchung der mechanochromen Lumineszenz von Verbindung **135**.

Anschließend wurden die erhaltenen Verbindungen charakterisiert und ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Des Weiteren wurden Raman-, IR- sowie ESR-Spektren aufgenommen, um zusätzliche Informationen zu Struktur und Elektronik zu erhalten.

2.4.2 Synthese und Charakterisierung

Synthese des propylenverbrückten Kupfer(I)-komplexes mit Tetrafluoroborat

Zunächst wurde das Tetrafluoroboratanalogon des Komplexes **135** gemäß Schema 2.14 hergestellt, um die anschließende Salzmetathese mit den schwach koordinierenden Anionen durch den deutlicheren Größenunterschied der auszutauschenden Anionen zu begünstigen.



Schema 2.14: Synthese des dinuklearen Kupfer(I)-carbenkomplexes **140** mit Tetrafluoroborat als Gegenion.

Wie aus Vorarbeiten und der Literatur bereits bekannt^[105,147] wurde eine Substitutionsreaktion von *tert*-Butylimidazol (**136**) an 1,3-Dibromopropan (**137**) in THF durchgeführt. Das so erhaltene verbrückte Diimidazoliumbromidsalz **138** wurde ohne vorherige Umsalzung zum Tetrafluoroboratsalz direkt mit Kalium-*tert*-butoxid bei tiefen Temperaturen deprotoniert und das freie Carben *in situ* mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluoroborat (**139**) zum dinuklearen Kupfer(I)-carbenkomplex **140** umgesetzt. Unter den gewählten Bedingungen fiel Kaliumbromid als schwerlöslicher Feststoff aus und wurde anschließend durch Filtration entfernt. Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Hexafluorophosphatkomplexes **135** unverändert übernommen.^[105] Zur Deprotonierung wurde das Diimidazoliumbromidsalz mit Kalium-*tert*-butoxid bei -78 °C in THF suspendiert und langsam auf -20 °C erwärmt. Die Mischung wurde nach zwei Stunden filtriert und das Kupfer(I)-tetrafluoroborat **139** in auf -20 °C vorgekühltem Acetonitril gelöst und langsam zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen

Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der sich ergebende farblose Niederschlag mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 2.43, blaues Spektrum).

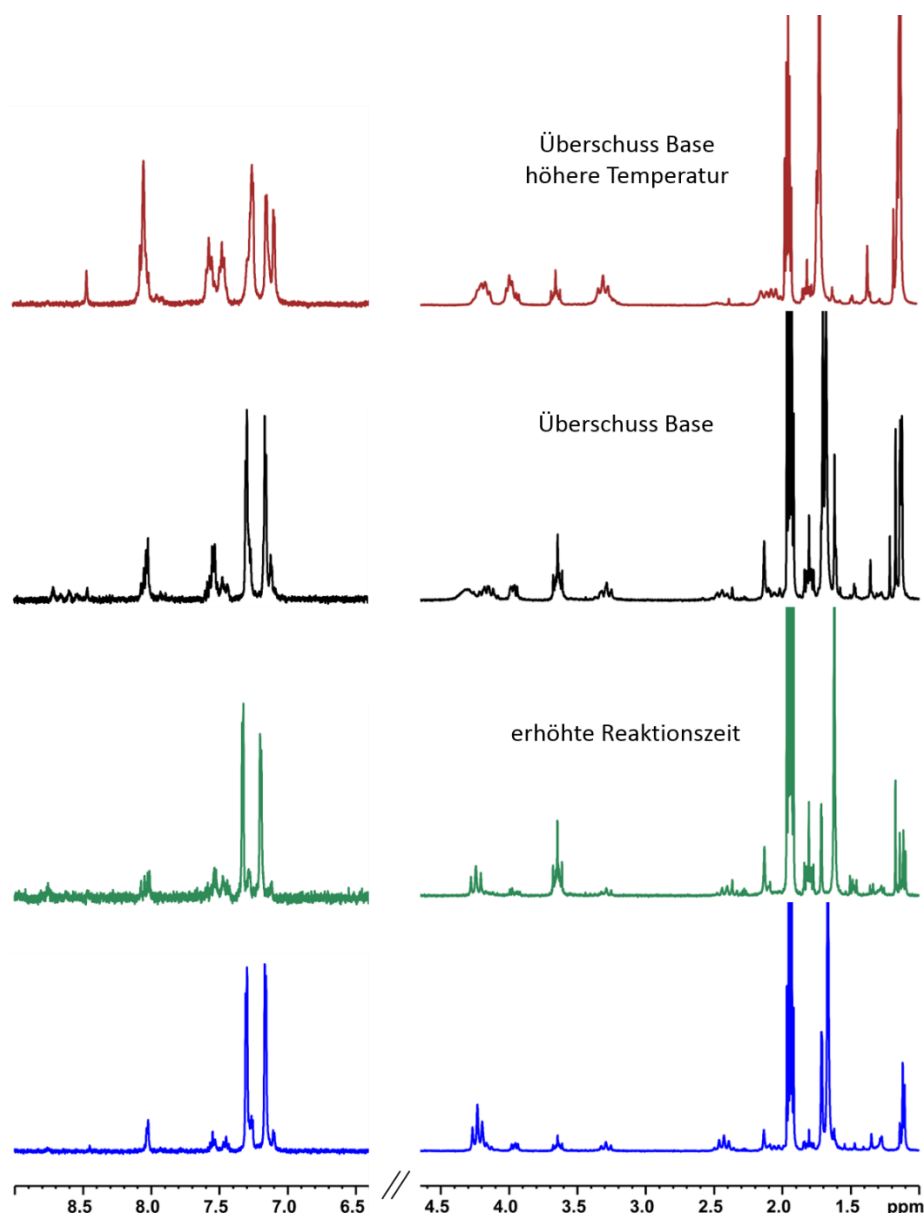
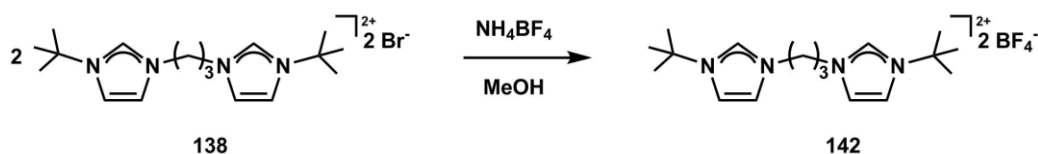


Abbildung 2.43: ^1H -NMR-Spektren der Synthese des propylenverbrückten Kupfer(I)-carbenkomplexes **140** gemäß Schema 2.14 (blaues Spektrum) sowie nach Veränderung ausgewählter Reaktionsparameter.

Es wurden Dubletts bei 7.31 und 7.17 ppm für die aromatischen CH-Gruppen des Imidazolrings gefunden. Die CH_2 -Gruppen der Alkylbrücke wurden dem Triplet bei 4.23 ppm für die CH_2 -Gruppen an den Stickstoffen und dem Quintett bei 2.42 ppm für die mittlere CH_2 -Gruppe zugewiesen. Das Signal der *tert*-Butylsubstituenten liegt als Singulett zu 1.66 ppm verschoben vor, womit sich insgesamt eine gute Übereinstimmung mit dem bekannten PF_6^- -Komplex **135** ergibt. Allerdings wurden zahlreiche weitere Signale im NMR-Spektrum gefunden, so z.B. im aromatischen Bereich mehrere Multipletts bei 8.06-8.00, 7.58-7.51 und 7.50-7.42 ppm. Aufgrund der Verschiebung wurde vermutet, dass es sich um weitere, möglicherweise protonierte Imidazoliumspezies handelt, denen auch entsprechende Signale im aliphatischen Bereich zugeordnet wurden. Da das Diimidazoliumbromidsalz **138** unter den gewählten Bedingungen nur schlecht in THF löslich ist, wurde von einer unvollständigen Reaktion im ersten Teilschritt der Komplexbildungsreaktion ausgegangen und die Reaktionszeit verdoppelt. Die

Erhöhung der Reaktionszeit brachte nicht den gewünschten Erfolg, da eine Integration der zusätzlichen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach wie vor auf einen Anteil von 27 % der protonierten Spezies hinwies. Auch die Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen oder der Einsatz eines Überschusses der Base führte nicht zur selektiven Darstellung des Komplexes. Durch mehrfache Kristallisation wurden geringe Mengen des vermeintlichen Produkts als Einkristalle gewonnen, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet waren. Hierbei stellte sich heraus, dass ein Gemisch von Bromid- und Tetrafluorboratanionen vorlag. Entgegen der ursprünglichen Annahme ist Bromid also nicht selektiv im Rahmen der Reaktion als Kaliumbromid gefällt und abgetrennt worden, weshalb zunächst das Diimidazoliumbromidsalz **138** mit Ammoniumtetrafluorborat (**141**) gemäß Schema 2.15 umgesetzt wurde, um eine anionenreine Synthese durchführen zu können.



Schema 2.15: Umsalzung des Diimidazoliumbromidsalzes **138** mit Ammoniumtetrafluorborat (**141**).

Das Diimidazoliumbromidsalz **138** und Ammoniumtetrafluorborat (**141**) wurden in Analogie zum Hexafluorophosphatsalz^[105] in Methanol gelöst und in der Kälte gelagert, um das gewünschte Produkt **142** auszufällen. Es bildeten sich farblose Nadeln, die filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Anschluss im Vakuum getrocknet wurden. Aufgrund der deutlich schlechteren Löslichkeit von Ammoniumtetrafluorborat (**141**) in Methanol musste eine größere Menge Lösungsmittel verwendet werden, wodurch wiederum ein höherer Anteil des Produkts in Lösung verblieb und es nur in 63 % Ausbeute erhalten wurde. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum befinden sich Signale bei 8.66, 7.57 und 7.48 ppm für die aromatischen CH-Gruppen des Imidazoliums. Die Signale der verbrückenden CH_2 -Gruppen sind zu 4.23 und 2.46 ppm als Triplet und Quintett verschoben und die Signale der *tert*-Butylsubstituenten liegen bei 1.62 ppm. Gegenüber dem analogen Bromidsalz **138** sind die Signale zu höherem Feld verschoben, wobei die Verschiebung der CH-Gruppe des protonierten Carbenkohlenstoffs mit 0.90 ppm am deutlichsten ausfällt und im Fall der *tert*-Butylgruppen nur 0.03 ppm beträgt. Diese Verschiebung ist auf die unterschiedlich starke Ionenpaarung und Ladungsdichte der Anionen und die damit einhergehenden unterschiedlichen magnetischen Momente zurückzuführen. Die chemische Reinheit des Tetrafluorboratsalzes **142** wurde zusätzlich durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt, um das Einbringen unerwünschter Ionen in zukünftigen Reaktionen auszuschließen. Anschließend wurde entsprechend Schema 2.14 das Imidazoliumsalz **142** bei tiefen Temperaturen mit Kalium-*tert*-butoxid in THF deprotoniert und nach Erwärmen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluorborat (**139**) in vorgekühltem Acetonitril versetzt. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und währenddessen langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht.

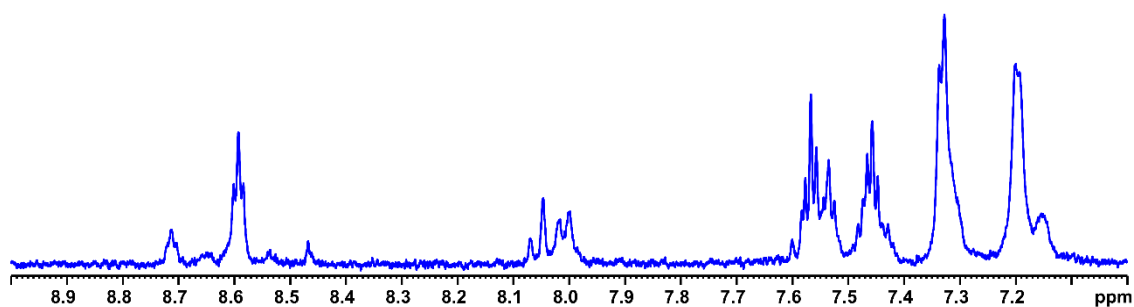
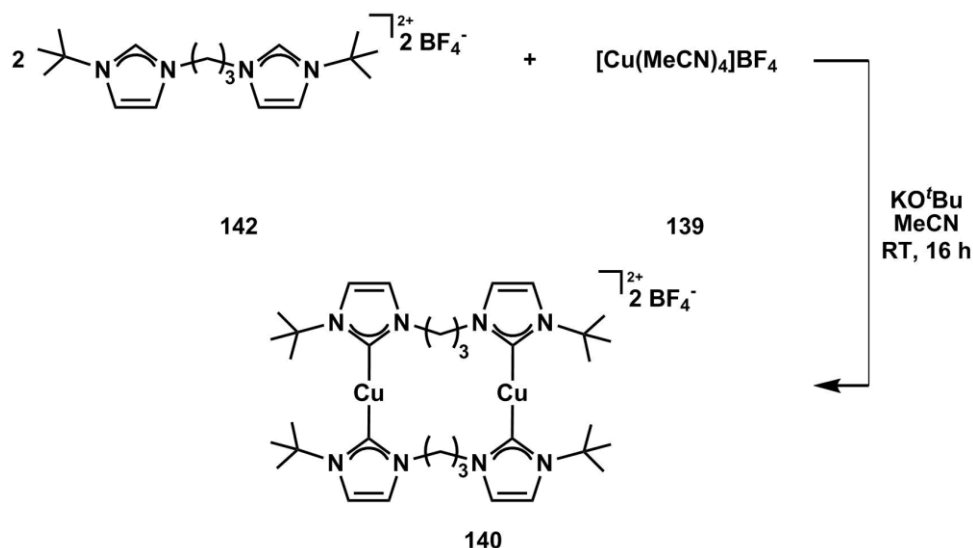


Abbildung 2.44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches der anionenreinen Synthese des propylenverbrückten Kupfer(I)-carbenkomplexes **140**.

Erneut wurden zahlreiche, überwiegend nicht aufgelöste Signale im aromatischen Bereich zwischen 9 und 7 ppm gefunden (siehe Abbildung 2.44). Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der analogen Hexafluorophosphatverbindung **135** wurden allerdings nur zwei als Dublett aufspaltende Signale im Bereich zwischen 7.40-7.20 ppm für die CH-Gruppen im Rückgrat des Imidazols erwartet. Insbesondere das Triplet bei 8.60 ppm wird aufgrund der Ähnlichkeit zum Signal der CH-Gruppe des protonierten Carbenkohlenstoffs des Startmaterials **142** als deutlicher Hinweis auf eine protonierte Imidazoliumspezies interpretiert.

Da unter den gewählten Reaktionsbedingungen nach wie vor keine selektive und vollständige Umsetzung stattfand, wurde die Reaktionszeit schrittweise auf 72 h ausgeweitet und die Reaktionstemperatur durch Verwendung eines Kryostaten langfristig bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, um unerwünschte Nebenreaktionen des freien Carbens in Lösung zu vermeiden. Es ließ sich jedoch keine signifikante Verbesserung erzielen. Die im Vergleich zum Hexafluorophosphatanalogen veränderte Reaktivität wurde auf die schlechtere Löslichkeit der Tetrafluoroboratsalze in den gewählten Lösungsmitteln zurückgeführt. Hierdurch wird das *in situ* gebildete freie Carben womöglich zu langsam durch die Kupferkationen abgefangen und geht stattdessen Nebenreaktionen ein. In Anlehnung an die Darstellung mononuklearer Kupfer(I)-carbenkomplexe, die von Albrecht und Mitarbeitern berichtet wurde, wurde eine Eintopfreaktion bei Raumtemperatur gemäß Schema 2.16 durchgeführt.^[148] Aufgrund der erhöhten Temperatur wurde einerseits eine bessere Löslichkeit der einzelnen Komponenten erwartet und andererseits angenommen, dass das freie Carben unmittelbar durch Kupfer(I)-ionen in der homogenen Reaktionslösung abgefangen wird.



Schema 2.16: Eintopfsynthese des Tetrafluoroboratkomplexes **140** bei Raumtemperatur.

Das Diimidazoliumtetrafluoroboratsalz **142** und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluoroborat (**139**) wurden in Acetonitril gelöst und unter Rühren langsam mit Kalium-*tert*-butoxid versetzt. Die schwach gelbliche Suspension verdunkelte sich zunehmend nach schwarz und wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und das Filtrat mit Diethylether überschichtet. Der sich bildende Niederschlag wurde filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch ^1H -NMR-Spektroskopie wurde die Bildung des Produkts bestätigt (siehe Abbildung 2.45).

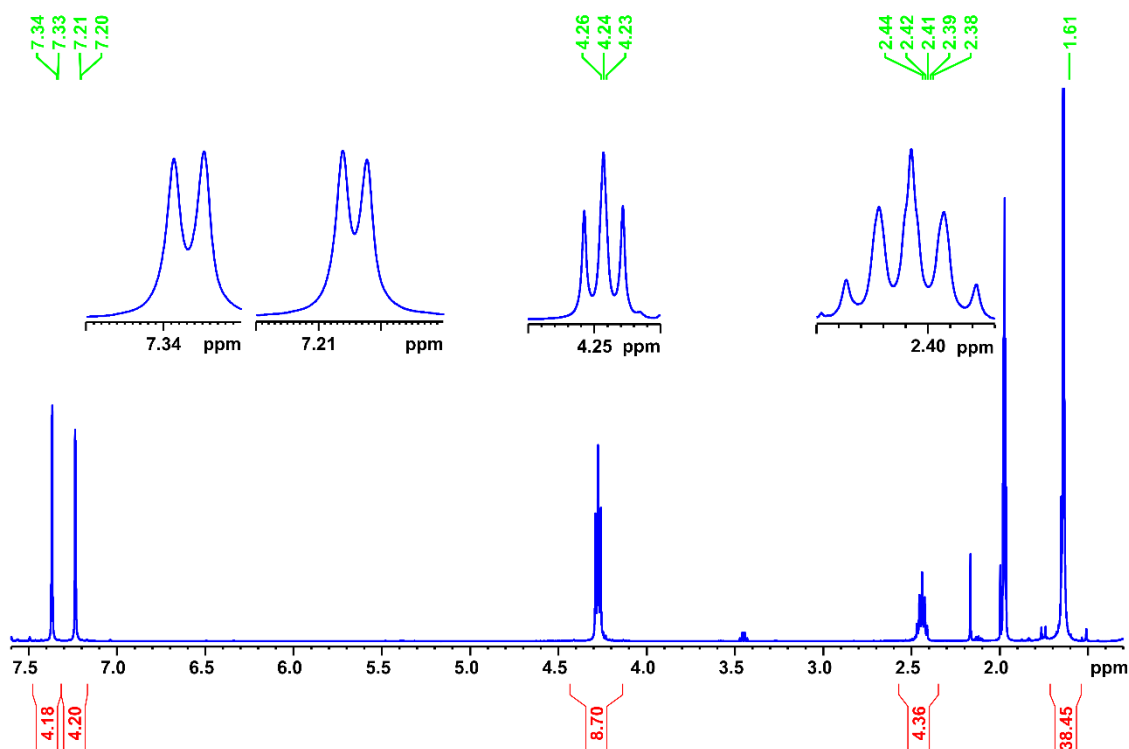


Abbildung 2.45: ^1H -NMR-Spektrum des Kupfer(I)-carbenkomplexes **140**, Darstellung mittels Eintopfreaktion.

Die beiden Dubletts bei 7.33 und 7.20 ppm entsprechen den aromatischen CH-Gruppen im Rückgrat des Imidazoliumrings. Die CH_2 -Gruppen der Alkylbrücke liegen als Tripletts bei 4.24 ppm und als Quintett bei 2.41 ppm vor, während die Signale der *tert*-Butylsubstituenten als Singulett zu 1.61 ppm verschoben sind. Integrale, Aufspaltung und Verschiebung der Signale liegen im erwarteten Bereich und stimmen mit den Daten des analogen Hexafluorophosphatkomplexes **135** sehr gut überein. Direkt nach der Filtration wurden geringfügige Verunreinigungen mit einem Anteil von ca. 5 % im ^1H -NMR-Spektrum festgestellt, welche dem nicht umgesetzten Startmaterial **142** zugewiesen wurden. Sie wurden durch Umkristallisation aus Acetonitril vollständig entfernt. Durch die Eintopfreaktion wurde das gewünschte Produkt in guten Ausbeuten von 65 % nach Umkristallisation erhalten. Die Reinheit der Substanz wurde zusätzlich durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt und das Vorliegen eines Anionengemisches somit ausgeschlossen.

Struktur des Tetrafluoroboratkomplexes **140** im Festkörper

Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitrillösung wurden Kristalle gewonnen, welche sich für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten (siehe Abbildung 2.46).

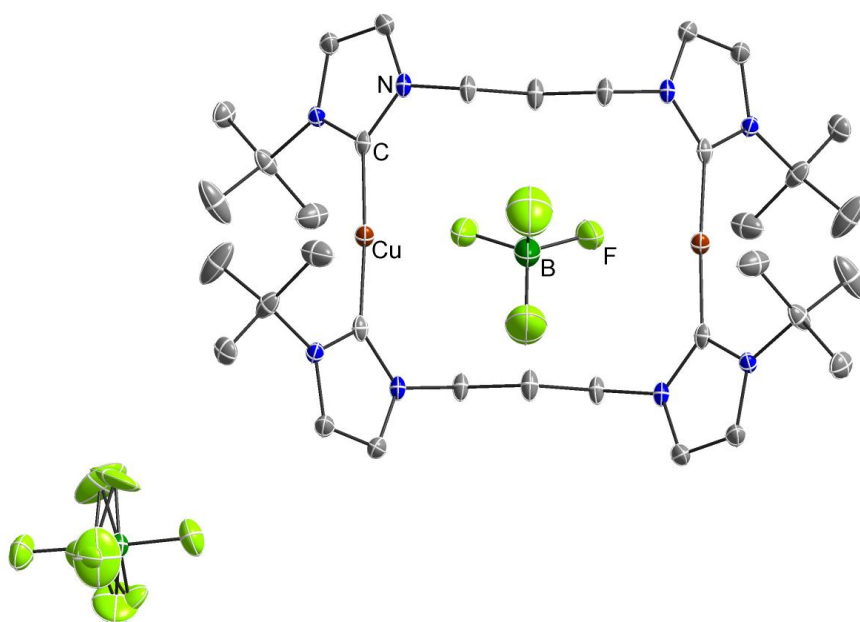


Abbildung 2.46: Struktur des dinuklearen Kupfer(I)-carbenkomplexes **140** im Einkristall. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt und H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Es wurde nur die Fehlordnung des einen Anions aus Gründen der Übersichtlichkeit abgebildet.

Die Molekülstrukturen des Tetrafluoroboratkomplexes **140** und des Hexafluorophosphatkomplexes **135** im Einkristall stimmen auf den ersten Blick gut überein. Diskutierte Bindungslängen und Winkel sind Tabelle 2.6 zu entnehmen.

Tabelle 2.6: Bindungslängen [\AA] und -winkel sowie Winkel zwischen den gegenüberliegenden Imidazolringen [$^\circ$] der beiden unterscheidbaren Moleküle von **135** und **140** im Einkristall.

	135l	135k	140l	140k
C _{Carben} -Cu	1.910(3)	1.907(3)	1.909(2)	1.905(2)
Cu-Cu	6.7228(10)	6.4159(10)	6.823(9)	6.224(9)
Cu-F	4.736(3)	4.624(2)	4.114(6)	4.975(14)
C _{Carben} -Cu-C _{Carben}	178.99(16)	178.57(16)	177.73(13)	176.59(13)
Imidazol-Imidazol	67.36(9)	79.87(9)	66.87(13)	84.80(2)

Sowohl der Tetrafluoroboratkomplex **140** wie auch der Hexafluorophosphatkomplex **135** kristallisieren als farblose Blöcke in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mbc$. In den Kristallstrukturen beider Verbindungen sind zwei unterscheidbare Molekülstrukturen zu finden. Die Moleküle mit längerem Kupfer-Kupfer-Abstand erhalten fortwährend den Zusatz **l** und die Moleküle mit kürzerem Abstand den Zusatz **k**. Die Bindung zwischen den Kupferatomen und den Carbenkohlenstoffatomen sämtlicher Moleküle liegt bei ca. 1.91 \AA und damit im Bereich literaturbekannter linearer Kupfer(I)-carbenkomplexe.^[149] Die intramolekularen Distanzen der Kupferatome variieren um bis zu 0.6 \AA , doch liegen sie stets über 6 \AA und somit deutlich über dem, was für cuprophile Wechselwirkungen (2.8 \AA) angenommen wird. Der Winkel um die Kupferatome weicht von dem für eine ideale lineare Verbindung angenommenen (180°) um 1-3 $^\circ$ ab, wobei die Abweichung für **135k** und **140k** größer ist

als für die jeweiligen I-Strukturen. Derartige Abweichungen von der exakt linearen Geometrie sind für Dicarbenkomplexe von Kupfer(I) häufig zu beobachten.^[94,149] Die weiteren Bindungslängen und -winkel der I- und k-Strukturen stimmen gut überein, sodass das maßgebliche Unterscheidungsmerkmal der Winkel ist, der durch die Ebenen der gegenüberliegenden Imidazolringe aufgespannt wird (siehe Abbildung 2.47). Im Fall der I-Strukturen beträgt dieser Winkel ca. 67°, wohingegen die Ebenen im Fall der k-Strukturen einen Winkel von mindestens 80° aufspannen.

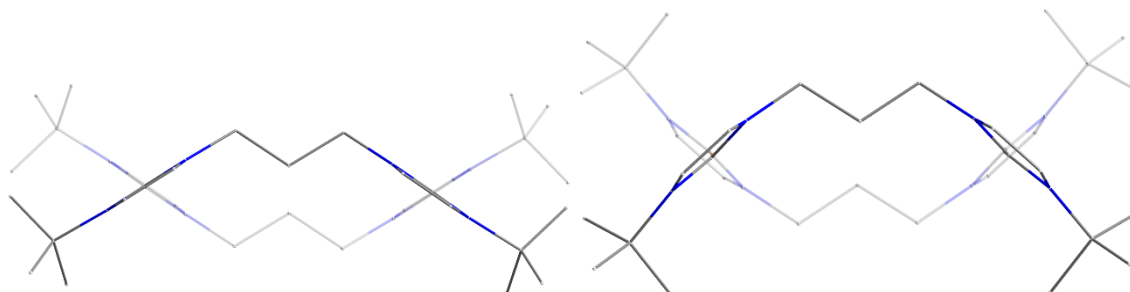


Abbildung 2.47: Die beiden Konformere I (links) und k (rechts) der Kationen des Hexafluorophosphatkomplexes **135**.

Das Auftreten von zwei Konformeren in der Einkristallstruktur ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Die I- und k-Konformere weisen unterschiedliche Abstände zu den Gegenionen PF_6^- und BF_4^- auf, von denen ein Äquivalent jeweils oberhalb des Rings liegt, der durch das Kation aufgespannt wird (siehe Abbildung 2.48). Die nächstgelegenen Fluoridatome der Anionen befinden sich in einer Distanz von 4-5 Å zu den Kupferatomen. Während im Fall des Hexafluorophosphatkomplexes **135** der Abstand zwischen dem Gegenion und den Kupferatomen kürzer für Konformer **135k** ist, trifft das Gegenteil auf den Tetrafluoroboratkomplex **140** zu. Für Konformer **140I** liegt der kürzeste Kupfer-Fluor-Abstand bei nur 4.114(6) Å, wohingegen er 4.975(14) Å für **140k** beträgt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Anion stark fehlgeordnet vorliegt und die gemittelten Abstände von den angegebenen geringfügig abweichen. Das an gleicher Position befindliche Hexafluorophosphatanion in Komplex **135** ist im Gegensatz dazu nicht fehlgeordnet.

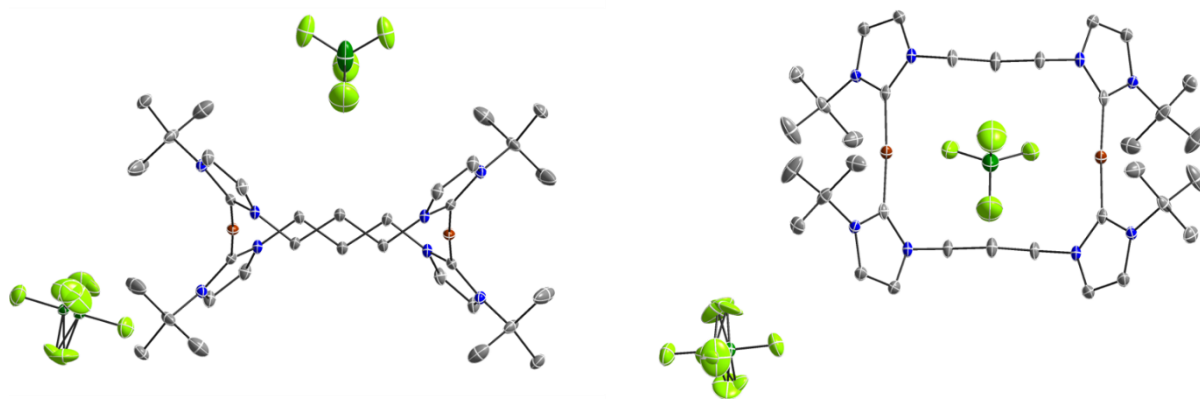


Abbildung 2.48: Position des Anions BF_4^- relativ zum Kation in Komplex **140** in der Seitenansicht und Draufsicht. Die Fehlordnung des diskutierten Anions wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

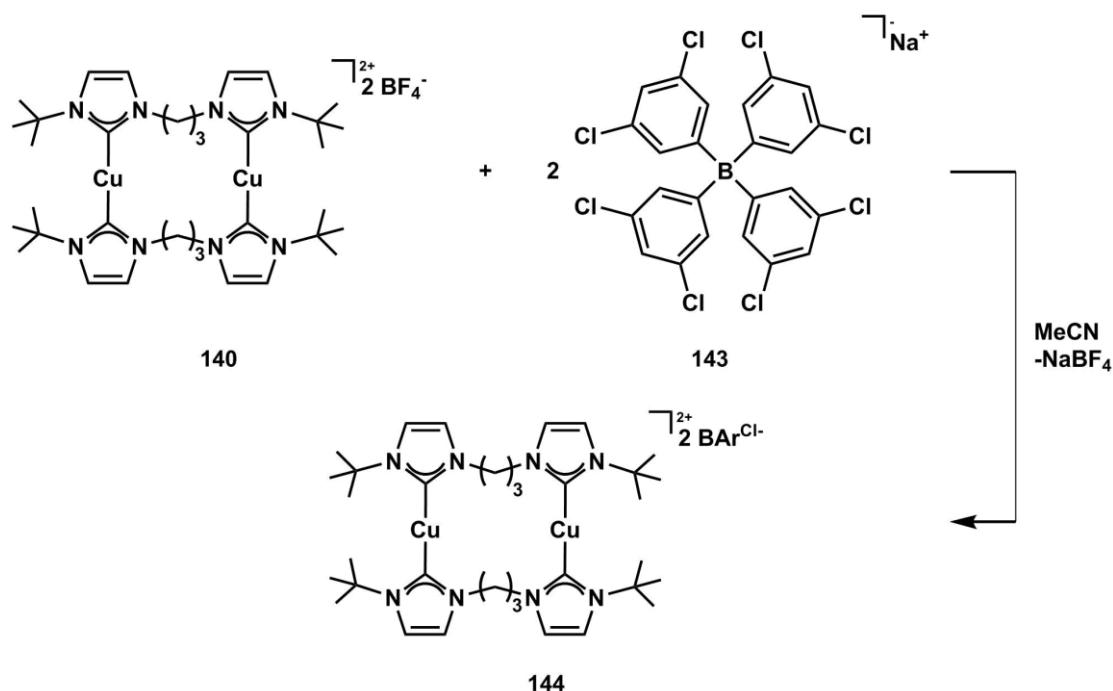
Die Position des Anions liefert eine mögliche Erklärung für die verschiedenen Konformationen: das kompaktere Anion BF_4^- kann sich im Rahmen der Kristallisation in der Tasche einnisten, die durch das ringförmige Kation gebildet wird. Aus sterischen Gründen erfordert das eine Aufweitung des Kupfer-Kupfer-Abstands und führt zum verkleinerten Winkel zwischen den Ebenen der Imidazolringe in Konformer **140I**. Befindet sich das Anion jedoch in etwas größerer Distanz zu den Kupferatomen, wird eine möglichst kompakte Struktur des Kations angestrebt und es bildet sich Konformer **140k**. Diese

Beobachtung lässt sich nicht ohne weiteres auf den Hexafluorophosphatkomplex **135** übertragen, da das Anion selbst einen deutlich höheren sterischen Anspruch aufweist als Tetrafluoroborat. Die größere räumliche Ausdehnung führt unter anderem zu kürzeren Abständen zwischen PF_6^- und den Kohlenstoffatomen der verbrückenden Alkylgruppen, die unter 4 Å liegen. Dadurch wird eine weitere Annäherung an die Kupferatome im Einkristall womöglich unterdrückt.

Untersuchung des Einflusses schwach koordinierender Anionen auf die Molekülstruktur

Das Tetrafluoroboratsalz **140** wurde anschließend mit Alkalisalzen mehrerer schwach koordinierender Anionen (WCAs) umgesetzt. Aufgrund des großen Volumens der WCAs wurde erwartet, dass sie einen maßgeblichen Einfluss auf die Molekülstruktur des Kations im Festkörper ausüben und eine kompakte Konformation mit kurzen Kupfer-Kupfer-Abständen erzwingen. Durch Aufklärung der Struktur im Einkristall kann somit eine Verknüpfung der Emissionseigenschaften mit der molekularen Struktur erfolgen.

Es wurden die sterisch anspruchsvollen Anionen Tetraphenylborat, Tetrakis-(3,5-dichlorophenyl)-borat (kurz BAr^{Cl}) und Tetra-(perfluoro-*tert*-butoxy)-aluminat ausgewählt und Salzmetathesen in diversen Lösungsmitteln durchgeführt. Aufgrund des Löslichkeitsverhalten des Tetrafluoroboratkomplexes **140** mussten polare organische Lösungsmittel wie Acetonitril, DCM und THF verwendet werden. Es wurden konzentrierte Lösungen des Komplexes und des jeweiligen WCA-Salzes hergestellt, die Lösungen zusammengegeben und anschließend bei tiefen Temperaturen gelagert, um das WCA-Salz des Komplexes zu kristallisieren. Die so erhaltenen Feststoffe wurden anschließend filtriert, getrocknet und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Aufgrund vergleichbarer Befunde sämtlicher Reaktionen wird das Ergebnis am Beispiel der Salzmetathese mit NaBAr^{Cl} (**143**) in Acetonitril diskutiert (siehe Schema 2.17), deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 2.49 zu sehen ist.



Schema 2.17: Salmethesereaktion des Tetrafluoroboratkomplexes **140** mit NaBAr^{Cl} (**143**).

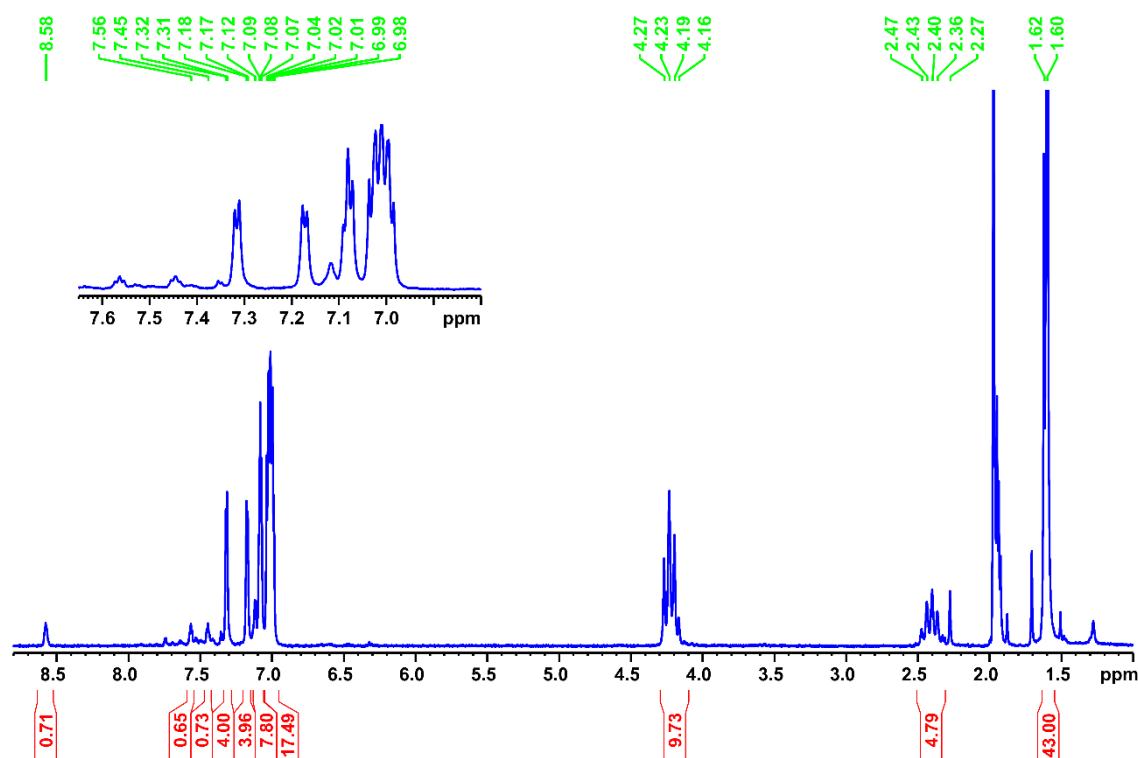


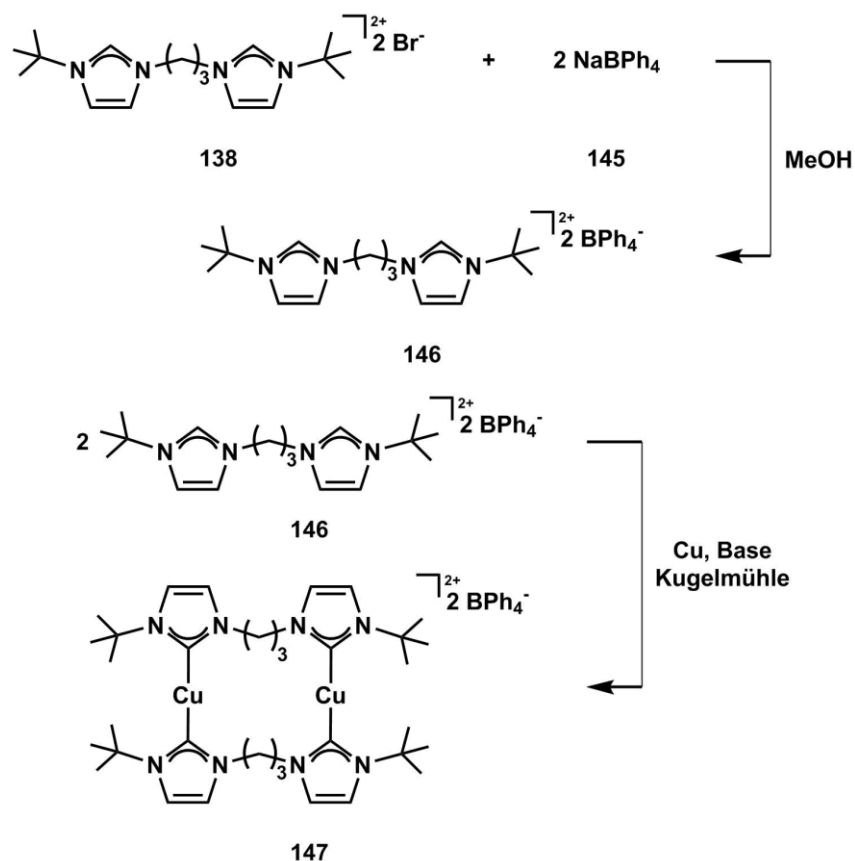
Abbildung 2.49: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Salzmetathesereaktion von Komplex **140** mit NaBAR^{Cl} (**143**).

In Analogie zur Ausgangsverbindung **140** befinden sich zwei Dubletts für die CH-Gruppen des Imidazoliumrings bei 7.31 und 7.17 ppm. Die CH_2 -Gruppen der Alkylbrücke befinden sich als Tripletts bei 4.26 ppm sowie als Quintett bei 2.46 ppm. Das Signal der *tert*-Butylsubstituenten ist zu 1.61 ppm als Singulett verschoben. Die aromatischen CH-Gruppen des Anions in *ortho*- und *para*-Stellung zum Boratom liegen als Multipletts zwischen 7.13 und 6.96 ppm. Zusätzlich wurden Signale im aromatischen Bereich bei 8.57, 7.56 und 7.44 ppm gefunden, die hinsichtlich Lage und Aufspaltung vergleichbar mit denen der protonierten Bisimidazoliumspezies, der Carbenstufe **142** (siehe Schema 2.16), sind. Neben den Signalen der verbrückenden CH_2 -Gruppen sind im gleichen Verschiebungsbereich weitere Signale zu erkennen, die sich nur geringfügig vom Rauschen abheben, aber die Identität der protonierten Spezies bestätigen. Aufgrund der Integrale muss davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis von vermeintlichem Produkt und protonierter Spezies 6:1 beträgt. Da die Probe des eingesetzten Kupferkomplexes **140** analytisch rein war, muss im Rahmen der Salzmetathese eine Zersetzung der Verbindung stattgefunden haben, da sich die Signale der protonierten Spezies nicht anderweitig erklären lassen. Darüber hinaus ist im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum des isolierten Feststoffs nach wie vor das Signal des Tetrafluoroboratanions zu sehen.

Durch das Einbringen der WCA-Salze wurde also kein selektiver Anionenaustausch erreicht. Zum einen lassen die Signale des BAR^{Cl} -Anions im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie das Signal des BF_4 -Anions im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum darauf schließen, dass ein Gemisch diverser Salze vorliegt, zum anderen begünstigt die Anwesenheit der sterisch anspruchsvollen Anionen eine Zersetzung des Kations. Diese Beobachtung könnte einerseits auf Adsorption von Wasser an die WCA-Salze und andererseits auf Spuren von Wasser in den verwendeten Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Ein Austausch des verwendeten Lösungsmittels gegen frisch getrocknetes führte jedoch zu keiner Veränderung des Produktgemischs. Im Fall des Aluminats betrug der Anteil des Zersetzungsprodukts über 50 %, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des reinen WCA-Salzes konnte allerdings keine Verunreinigung durch Wasser, insbesondere nicht im

hierfür erforderlichen Maßstab, bestätigt werden. Als einzige Protonenquelle verbleibt somit das Lösungsmittel, welches im Fall von Acetonitril und DCM azide Protonen besitzt. Für die Ausgangsverbindung **140** liegt in Lösung eine relativ starke Ionenpaarung zwischen dem zweifach positiv geladenen Kation und dem Tetrafluoroboratanion vor, wodurch die effektive Ladung des Kations gegenüber dem Lösungsmittel verringert wird. Durch das Einbringen der sterisch anspruchsvollen Anionen findet eine geringere Abschirmung der positiven Ladung statt, sodass vermehrt Lösungsmittelmoleküle die Kupferatome solvatisieren und eventuell zersetzt werden könnten. Hierfür wurden jedoch keine weiteren Belege gefunden.

Da das Startmaterial **140** nur in polaren Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit besitzt und die Versuchsbedingungen somit nur geringfügig variiert werden konnten, wurde auf weitere Tests zur direkten Salzmetathese verzichtet. Außerdem wurde ausgeschlossen, die WCA-Komplexe auf analogem Weg zum Tetrafluoroboratkomplex **140** oder Hexafluorophosphatkomplex **135** herzustellen. Der Anionenaustausch für das Bisimidazoliumsalz sollte zwar ohne Probleme möglich sein, doch wurden Schwierigkeiten für die Synthese der WCA-analogen Tetrakis(acetonitril)kupfersalze erwartet. Für die Herstellung der Kupfersalze werden üblicherweise die Säuren des Anions verwendet (siehe Kapitel 2.1, Schema 2.3 mit HPF_6), welche z.B. im Fall von Tetraphenylborat nicht stabil ist und in Triphenylborat und Benzol zerfällt.^[150] Für das Tetraphenylboratderivat BAr^{Cl} wurde ein ähnliches Verhalten vermutet. Außerdem geht auf diesem Syntheseweg selbst bei vollständiger Umsetzung die Hälfte der WCAs als Nebenprodukt verloren, was angesichts der hohen Kosten und teilweise aufwendigen Herstellungsprozesse der Anionen nicht sinnvoll ist. Stattdessen wurde zunächst die Salzmetathese des Bisimidazoliumbromidsalzes mit dem entsprechenden WCA und anschließend, in Anlehnung an die literaturbekannte Festkörpersynthese^[151] von Kupfer(I)-carbenkomplexen, eine direkte Umsetzung mit elementarem Kupfer durchgeführt (siehe Schema 2.18). Auf diesem Weg werden sämtliche Äquivalente der eingesetzten WCAs ins Produkt überführt und polare Lösungsmittel während der Komplexsynthese vollständig vermieden. Die so erhaltenen Komplexe sollten eine deutliche bessere Löslichkeit in weniger polaren Lösungsmitteln wie THF besitzen. Da THF im Vergleich zu Acetonitril und DCM eine geringere Azidität aufweist, wurde keine Zersetzung des Produkts in Lösung erwartet. Es wurde zunächst nur mit Tetraphenylborat gearbeitet, da das Natriumsalz dieses Anions gut verfügbar war.



Schema 2.18: Salzmetathese des Bisimidazoliumbromidsalzes **138** mit Tetraphenylborat (**145**) und anschließende Festkörpersynthese zum Kupferkomplex **147**.

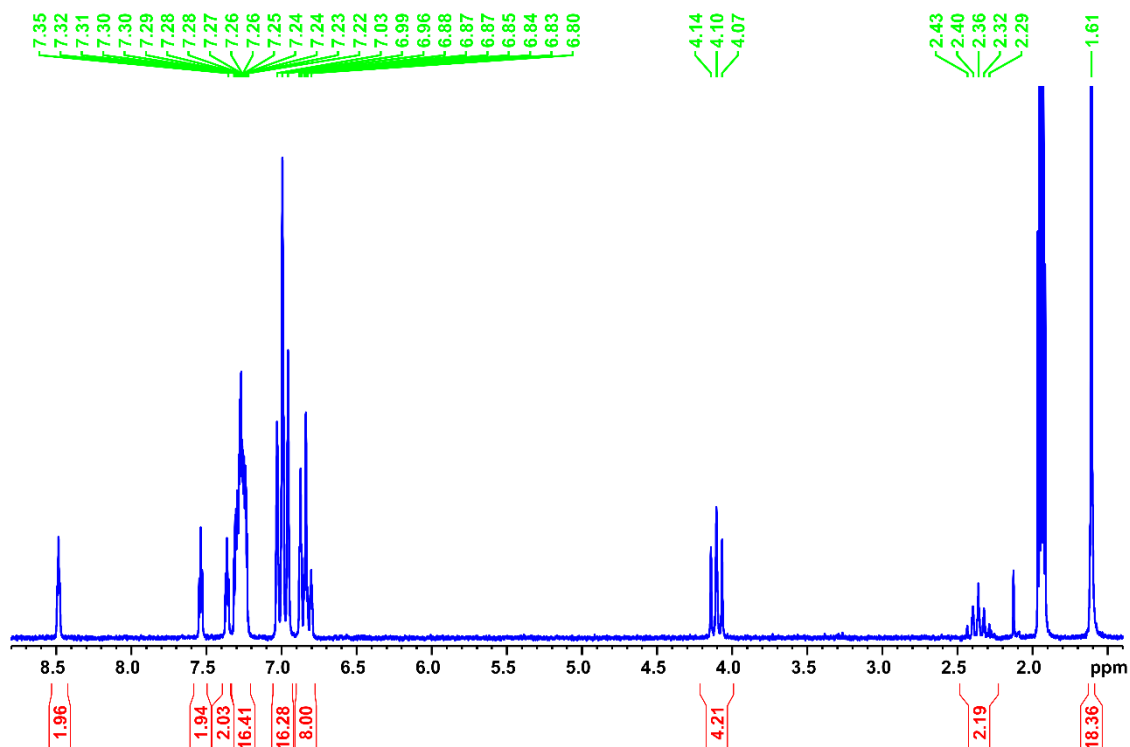


Abbildung 2.50: ¹H-NMR-Spektrum des Bisimidazoliumtetraphenylboratsalzes **146**.

Anschließend wurde das Tetraphenylboratsalz **146** mit elementarem Kupfer, fein gemörsertem Natriumhydroxid und Edelstahlkugeln in eine Schwingmühle eingebracht und für 15 Minuten umgesetzt. Da die Reaktanden laut ¹H-NMR-Spektrum unverändert vorlagen, wurden zunächst

Versuche mit weiteren Basen wie Natrium-*tert*-butoxid und Kalium-*tert*-butoxid durchgeführt. Da sich die Umsetzung auf diese Weise nicht verbessern ließ, wurden Edeltstahlkugeln mit größerem Durchmesser zur Erhöhung der übertragenen Energie verwendet. Hierdurch erhitzen sich die Schwingmühlengefäße sehr stark und beim Öffnen der Reaktionsgefäße wurde ein stechender Geruch festgestellt, doch erneut wurde kein signifikanter Umsatz der Reaktanden festgestellt.

Als alternative Syntheseroute ist die Umsetzung der Bisimidazolium-WCA-Salze mit Münzmetalloxiden möglich. Zum einen können die Kupfer(I)-komplexe durch eine direkte Umsetzung mit Kupfer(I)-oxid erhalten werden, zum anderen können zunächst die Silber(I)-komplexe durch Umsetzung mit Silber(I)-oxid hergestellt und anschließend mit Kupfer(I)-iodid transmetalliert werden. Die zweite Syntheseroute wurde bereits durch Matsumoto *et al.* erfolgreich für den methylenverbrückten dinuklearen Kupferkomplex **132** (siehe Schema 2.40)^[145] und von Jörn Nitsch für den ethylenverbrückten dinuklearen Komplex **134** (siehe Schema 2.41)^[105] durchgeführt. Für die Synthesen wurden jedoch polare Lösungsmittel mit aziden Protonen (Aceton und Acetonitril) verwendet, daher wurden ähnliche Probleme hinsichtlich Zersetzung erwartet, wie sie bereits im Fall der direkten Salzmetathesen des Tetrafluoroboratkomplexes **140** mit den WCAs beobachtet wurden. Es wurden folglich keine weiteren Versuche zur Darstellung der entsprechenden Komplexe unternommen.

Stattdessen wurden der erhaltene Tetrafluoroboratkomplex **140** sowie das bereits bekannte Hexafluorophosphatanalogon **135** diversen photophysikalischen Studien unterzogen, um einen näheren Einblick in das Phänomen der mechanochromen Lumineszenz zu erhalten.

2.4.3 Photophysikalische Studien und Untersuchung weiterer Responsivitäten

Sämtliche photophysikalischen Daten im Festkörper und in Lösung sind in Tabelle 2.7 am Ende des Kapitels zur besseren Übersicht zusammengefasst. Zusätzlich sind die Daten des mononuklearen Komplexes **148** aufgeführt, die bereits in Vorarbeiten erhoben wurden.^[105] Die Strukturen der drei Verbindungen sind erneut in Abbildung 2.55 gezeigt.

Lumineszenz des Tetrafluoroboratkomplexes **140** in Lösung und im Festkörper

In Acetonitrillösung (siehe Abbildung 2.51, links) befindet sich eine Absorptionsbande mit Maximum bei 250 nm sowie eine Schulter mit sehr geringer Intensität bei 295 nm. Aufgrund der hohen Intensität und geringen Breite der hochenergetischen Bande wird sie einem ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Übergang zugeordnet, wohingegen die niederenergetische Schulter mit geringer Intensität einem schwach erlaubten MLCT-Übergang zugewiesen wird. Beide Banden sind auch im Anregungsspektrum gut sichtbar. Das bedeutet, dass auch die Besetzung höherer angeregter Zustände zu einer Population des strahlenden Übergangs führt und die Verbindung somit Kashas Regel folgt.^[132] Im Emissionsspektrum ist eine breite Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 557$ nm zu sehen, die aufgrund ihrer Lebenszeit im μs -Bereich und ihrer Breite einem $^3\text{MLCT}$ -Übergang zugewiesen wird.

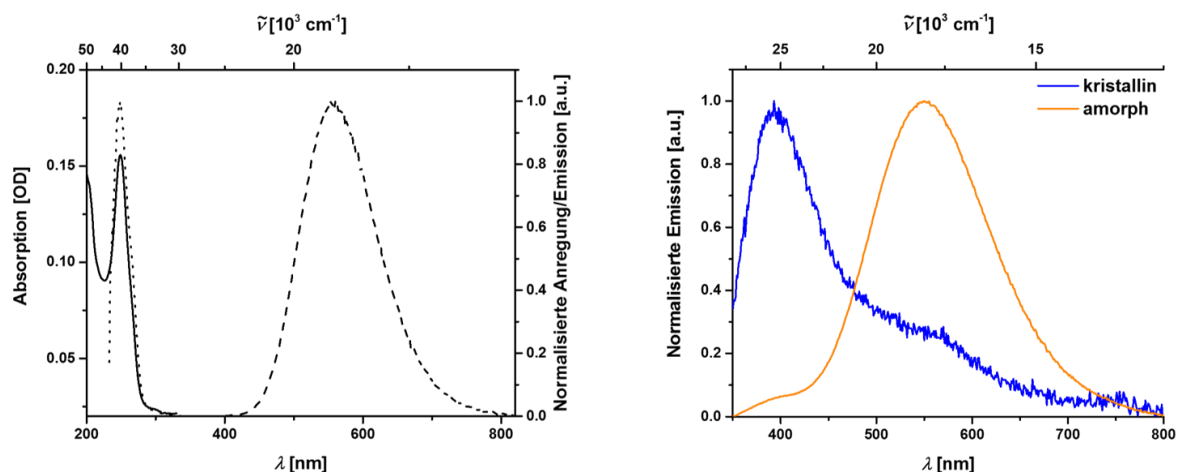


Abb 2.51: Absorptions- (durchgezogen), Anregungs- (gepunktet) und Emissionsspektren (gestrichelt) von **140** in Acetonitrillösung (links) und Emission des kristallinen (blau) und amorphen (orange) Feststoffs (rechts).

Vergleicht man die Daten mit dem analogen PF_6 -Komplex **135**, stimmen Absorptions- und Emissionsspektrum gut überein. Die Quantenausbeute des BF_4 -Komplexes **140** ist jedoch niedriger und die Lebenszeit höher im Vergleich zum PF_6 -Komplex **135**. Die in der Literatur beschriebene gelbe bis orangefarbene Emission vergleichbarer dinuklearer Kupfer(I)-carbenkomplexe wurde auf das Auftreten cuprophiler Wechselwirkungen zurückgeführt.^[149b] Unter der Annahme, dass in den untersuchten Komplexen **135** und **140** ebenfalls Kupfer-Kupfer-Bindungen ausgebildet werden, die zur beobachteten Emission in Lösung führen, müssten die photophysikalischen Daten beider Verbindungen übereinstimmen und das Gegenion eine vernachlässigbare Rolle spielen. Berechnet man die strahlende Ratenkonstante als Quotient von Quantenausbeute und gemessener Lebenszeit, ist sie für den PF_6 -Komplex **135** um Faktor zwei größer als für den BF_4 -Komplex **140**. Bei dieser Berechnung wird allerdings nicht berücksichtigt, dass die Quantenausbeute eine Messgröße der makroskopischen Probe ist, wohingegen die Lebenszeit spezifisch für Moleküle ist, die im betrachteten angeregten Zustand vorliegen. Allgemein können unterschiedliche strahlende Ratenkonstanten entweder darauf zurückgeführt werden, dass der strahlende Übergang einer Verbindung effizienter ist, oder dass z.B. die Ausbildung der notwendigen (cuprophilen) Wechselwirkung im angeregten Zustand unterschiedlich gut stattfindet. Da die für die Emission maßgeblichen Komplexkationen beider Verbindungen **135** und **140** identisch sind und die Spektroscopiestudien im gleichen Lösungsmittel durchgeführt wurden, sind diese beiden Erklärungen jedoch fragwürdig. Eine weitere Möglichkeit liegt in der Beteiligung des Anions am Emissionsmechanismus, z.B. im Rahmen einer Ezipler-Bildung. Findet dieser Vorgang im Fall des Hexafluorophosphats besser statt als im Fall des Tetrafluoroborats, lassen sich die höhere Quantenausbeute und strahlende Ratenkonstante von **135** gut begründen, allerdings wurde für mechanoresponsive Lumineszenz von Kupferverbindungen bislang kein derartiger Mechanismus berichtet.

Zur Untersuchung der Emission des BF_4 -Komplexes **136** im Festkörper wurden zunächst Einkristalle der Verbindung hergestellt und vermessen und anschließend durch Verreiben im Mörser in die amorphe Phase überführt. Im Gegensatz zum PF_6 -Komplex **131** stellte sich heraus, dass das BF_4 -Salz unter vergleichbaren Kristallisationsbedingungen nur zu einem geringen Anteil Einkristalle bildet. Der Großteil der kristallisierten Probe weist unter UV-Bestrahlung die gelbe Emission des amorphen Feststoffs auf und zeigt unter polarisiertem Licht keine Anisotropie, es handelt sich folglich nicht um einkristalline Substanz. Durch Variation der Kristallisationsbedingungen ließ sich der Anteil

einkristalliner Substanz nicht erhöhen. Durch sorgfältiges Trennen der kristallinen und amorphen Phase unter Zuhilfenahme eines Mikroskops wurde ein ausreichend großer Einkristall für Lumineszenzspektroskopie erhalten (siehe Abbildung 2.51 rechts, blauer Graph). Da sich vereinzelt gelb emittierende Verunreinigungen auf dem Kristall befanden, war es jedoch nicht möglich, das Emissionsspektrum der reinen kristallinen Phase aufzunehmen, wie die Schulter bei 550 nm verdeutlicht. Das Emissionsmaximum des gemahlten Feststoffs liegt bei 550 nm mit einer zusätzlichen Schulter bei ca. 400 nm (siehe Abbildung 2.51 rechts, orangefarbener Graph). Der Vergleich mit der Emission im kristallinen Feststoff zeigt, dass in beiden Festkörperproben zwei Phasen vorliegen, die sich nicht vollständig ineinander überführen bzw. voneinander trennen lassen. Die blaue Emission ist der einkristallinen Struktur zuzuordnen, wohingegen die gelbe Emission durch den mechanischen Stimulus des Verreibens induziert wird. Die Quantenausbeute des amorphen Feststoffs beträgt über den gesamten Emissionsbereich 10 %. Der PF_6 -Komplex **135** hat im Festkörper weitgehend identisches Emissionsverhalten,^[105] doch besitzt er eine deutlich höhere Quantenausbeute von 50 % und eine um Faktor vier höhere strahlende Ratenkonstante im amorphen Feststoff. Da die Konformationen der in beiden Verbindungen identischen Kationen im Einkristall weitgehend übereinstimmen und der gleiche mechanische Reiz auf die Proben ausgeübt wird, weisen die unterschiedlichen Emissionseigenschaften erneut auf den Einfluss des Anions hin.

Einfluss von Temperatur und Lösungsmitteldämpfen auf die Emission im Festkörper

Da im Rahmen der bisherigen Untersuchungen eine hohe Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber mechanischen Reizen festgestellt wurde, wurde im Folgenden der Einfluss weiterer Stimuli auf die gemahlten Festkörperproben untersucht. In Abbildung 2.52 sind die Emissionsspektren des PF_6 -Komplexes **135** nach Behandlung mit Lösungsmitteldämpfen und in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die CIE-Koordinaten der temperaturabhängigen Emission gezeigt. Insbesondere im Fall des PF_6 -Komplexes **135** wurde fast ausschließlich die blau emittierende Phase erhalten, wenn die Probe mit Lösungsmittel behandelt wurde, wie z.B. im Fall einer Umkristallisation. Unter den gewählten Bedingungen wird die blau emittierende Phase folglich durch das thermodynamisch günstigste Konformer gebildet, welches der Struktur im Einkristall entspricht. Die gelb emittierende, amorphe Phase kann hingegen nur durch Ausübung von Druck hergestellt werden. Um zu überprüfen, ob auch Kleinstmengen von oberflächlich adsorbiertem Lösungsmittel eine Phasenumwandlung der amorphen zur kristallinen Phase bewirken, wurde eine gemörserte Probe des PF_6 -Komplexes **135** mehrere Tage lang Dämpfen verschiedener Lösungsmittel ausgesetzt (siehe Abbildung 2.52 oben). Unter Einwirkung des sehr polaren Lösungsmittels Acetonitril findet nach sechs Tagen ein fast vollständiger Übergang der gelben Emission in die blaue Emission des kristallinen Feststoffs statt. Der Einfluss von DCM und THF führt nach drei Tagen zu einer signifikanten Phasenumwandlung, die für DCM stärker ausgeprägt ist als für THF. Die unterschiedlich stark ausgeprägte Phasenumwandlung ist vermutlich auf den deutlich höheren Dampfdruck von DCM zurückzuführen, wodurch mehr Lösungsmittelmoleküle zur Verfügung stehen als im Fall von THF. Es wird ausgeschlossen, dass die so erhaltene blaue Emission auf eine Einlagerung und eventuelle Koordination des Lösungsmittels zurückzuführen ist, da sie hervorragend mit der Emission der einkristallinen Substanz übereinstimmt und auch nach Trocknen im Vakuum bestehen bleibt.

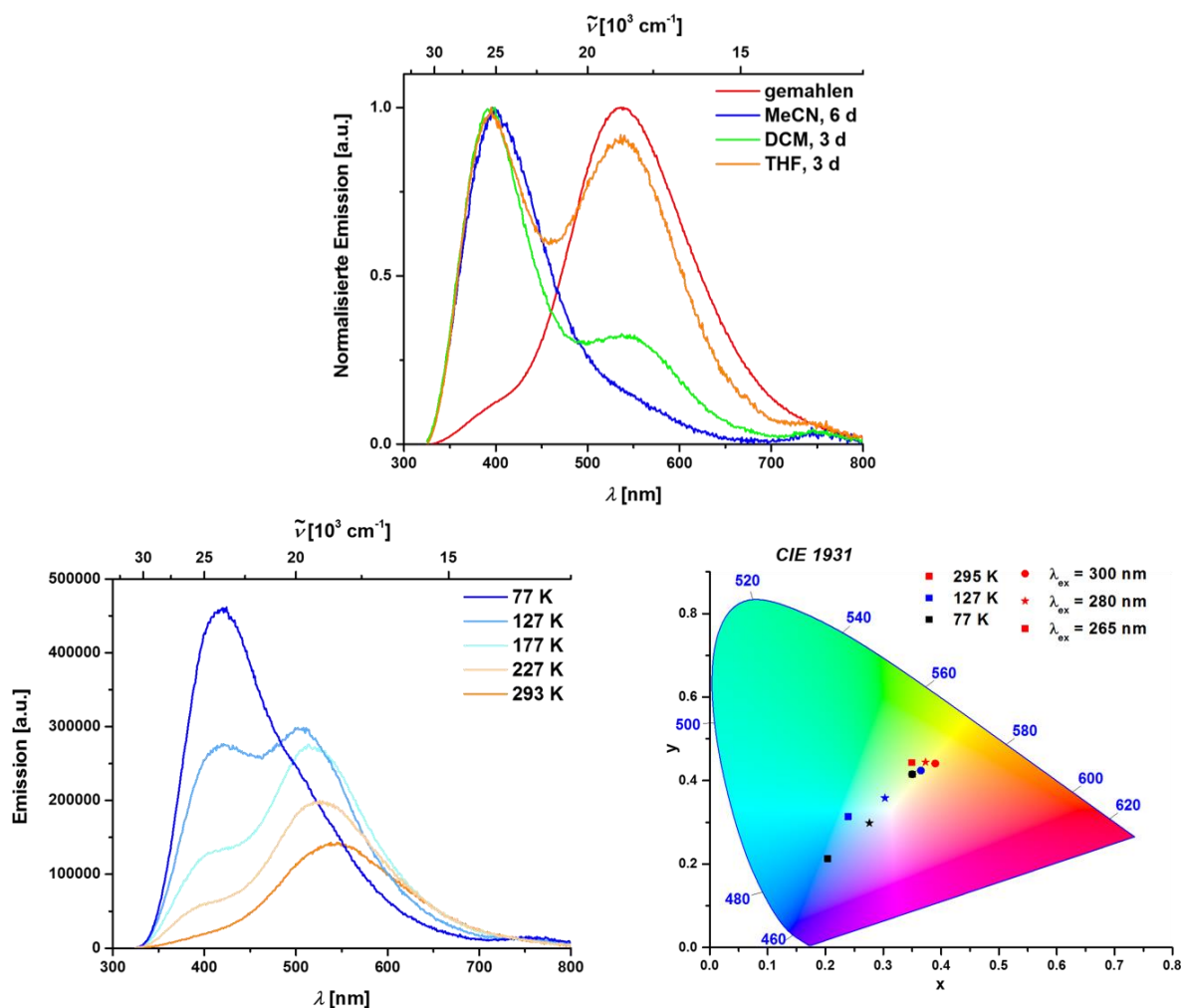


Abbildung 2.52: Einfluss von Lösungsmitteldämpfen auf die amorphe Phase des PF_6 -Komplexes **135** und temperaturabhängige Emission im Festkörper mit zugehörigen CIE-Koordinaten in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Neben dem Einfluss von Lösungsmitteldämpfen wurde die Emission der amorphen Phase bei verschiedenen Temperaturen untersucht (siehe Abbildung 2.52 unten). Während bei Raumtemperatur fast ausschließlich die gelbe Emission mit Maximum bei 550 nm zu sehen ist, steigt das Signal bei 400 nm unter Abkühlung stetig an. Im Fall des PF_6 -Komplexes **135** tragen die Emissionsbanden bei ca. 130 K gleichermaßen zur Emission bei, bei 77 K dagegen ist fast ausschließlich die blaue Emission sichtbar. Die Lebenszeit der blauen Emission ist bei 77 K ca. zehnmal so lang wie die der gelben Emission, die bei ca. 35 μs liegt. Das Verhalten des BF_4 -Komplexes **140** stimmt gut damit überein. Die hochenergetische Emissionsbande, die bei tiefen Temperaturen dominant ist, weist deutliche Parallelen zur Emission des kristallinen Feststoffs bei Raumtemperatur auf: das Maximum dieser Emission liegt bei ca. 400 nm und die Lebenszeit ist im hohen μs -Bereich. Ferner emittiert der mononukleare lineare Kupfercarbenkomplex **148**, der in Vorarbeiten untersucht wurde, ebenfalls im blauen bis nahen UV-Bereich mit einer Lebenszeit von mehreren 100 μs (Daten siehe Tabelle 2.7, Struktur siehe Abbildung 2.55).^[105] Die hochenergetische Emission wird daher auf einen MLCT-Übergang zwischen den Kupferatomen und den Carbenliganden der linearen Fragmente zurückgeführt. Die niederenergetische Emission dagegen muss einem Konformer entspringen, welches im angeregten Zustand eine Verzerrung aus der linearen Geometrie vollzieht. Bei tiefen Temperaturen wird diese Verzerrung unterdrückt, da die dafür notwendige Schwingungsenergie nicht mehr zur

Verfügung steht und es verbleibt ausschließlich die Emission des linearen Fragments. Wird das System anschließend erwärmt, findet wieder ein vollständiger Übergang zur gelben Emission statt.

Emission im Polymer und nach Einbringen von WCAs im Festkörper

Um auszuschließen, dass die Erkenntnisse, die bei tiefen Temperaturen im Festkörper gewonnen wurden, auf Festkörpereffekte zurückzuführen sind, wurden sowohl der PF_6 -Komplex **135** als auch der BF_4 -Komplex **140** in 1 %-iger Verdünnung im PMMA-Polymerfilm untersucht (siehe Abbildung 2.53 links).

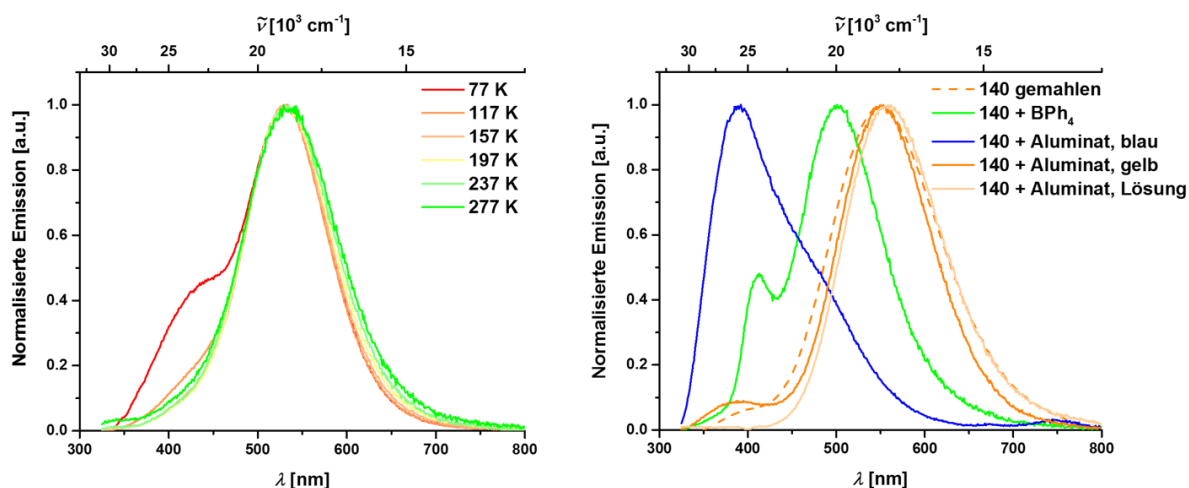


Abbildung 2.53: Temperaturabhängige Emission des BF_4 -Komplexes **140** im PMMA-Film (links) und Emission der Verriebe des BF_4 -Komplexes **140** mit verschiedenen WCAs im Festkörper. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Da bei der gewählten Verdünnung davon auszugehen ist, dass keine Aggregation stattfindet, können die Emissionseigenschaften auf die molekularen Strukturen zurückgeführt werden. Bei Raumtemperatur war ausschließlich die gelbe Emission zu sehen, die um wenige 100 cm^{-1} blauverschoben gegenüber der Emission im Festkörper war. Die Verschiebung kann auf die unterschiedlichen Polaritäten der Umgebung im Festkörper und in der Matrix zurückgeführt werden. Durch Abkühlen des Polymerfilms bildet sich eine Schulter bei 400 nm aus, allerdings erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen als im Festkörper. Bei 77 K dominiert die gelbe Bande nach wie vor das Emissionsspektrum, doch ist die Schulter bei 400 nm klar zu erkennen. Trotz des unterschiedlichen Verhaltens von Polymerfilm und Festkörperprobe kann der allgemeine Trend also bestätigt werden, dass eine Abkühlung zum Auftreten der blauen Emission führt. Es handelt sich folglich um eine molekulare Eigenschaft der untersuchten Komplexe und nicht um einen Festkörpereffekt.

Zuletzt wurde untersucht, ob durch das Einbringen von WCAs die Emissionseigenschaften der Kupferkomplexe **135** und **140** verändert werden. Da die vollständige Salzmetathese erfolglos war, wurde zunächst eine rein qualitative Untersuchung durchgeführt und gemahlene Proben der beiden Kupferkomplexe mit stöchiometrischen Mengen zweier WCAs, nämlich Tetraphenylborat und Tetra-(perfluoro-*tert*-butoxy)-aluminat, und wenigen Tropfen Lösungsmittel im Mörser vermengt und unter Schutzgasatmosphäre miteinander verrieben. Die so hergestellten Mischphasen wurden anschließend getrocknet und zur anschließenden photophysikalischen Untersuchung unter Inertbedingungen in Küvetten eingebracht. Die Emissionsspektren offenbarten teilweise drastische Veränderungen gegenüber den reinen gemahlene Festkörperproben der Kupferkomplexe **135** und **140** (siehe

Abbildung 2.53 rechts), die schon mit bloßem Auge unter UV-Bestrahlung sehr gut erkennbar sind (siehe Abbildung 2.54). Im Fall des Verriebs mit Tetraphenylborat findet eine signifikante Blauverschiebung der Emission um ca. 1900 cm^{-1} statt, die mit einer deutlichen Verkürzung der Lebenszeit einhergeht. Zusätzlich bildet sich eine Bande bei ca. 400 nm aus. Wird dagegen das Aluminat verwendet, führt mildes Verreiben zunächst zu einer intensiven blauen Emission bei ca. 400 nm , die durch fortwährendes Mahlen wieder in die gelbe Emission überführt wird.

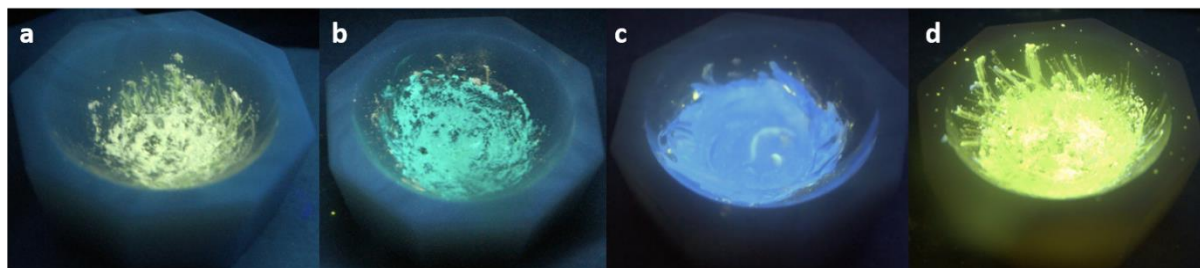


Abbildung 2.54: a) Der gemahlene BF_4 -Komplex **140**; b) Verrieb von **140** mit NaBPh_4 ; c) Verrieb von **140** mit Tetra-(perfluoro-*tert*-butoxy)-aluminat; d) starkes Verreiben von c). Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Wurden die Verriebe anschließend in spektroskopischem Acetonitril gelöst, wurde erneut die Emission der reinen PF_6^- - oder BF_4^- -Spezies in Lösung bei 557 nm detektiert. Zwischen den Verriebe der PF_6^- - und BF_4^- -Komplexe sind Unterschiede festzustellen, wobei der deutlichste Unterschied für die Lebenszeiten der blau emittierenden Aluminatverriebe auftritt: im Fall des BF_4^- -Komplexes beträgt die gemittelte Lebenszeit $323\text{ }\mu\text{s}$, wohingegen sie für den PF_6^- -Komplex $867\text{ }\mu\text{s}$ beträgt. Die Größenordnung beider Lebenszeiten stimmt jedoch überein und befindet sich im Bereich der Lebenszeit des reinen kristallinen PF_6^- -Komplexes **140**, der ebenfalls die blaue Emission aufweist. Es wird daher angenommen, dass die Abweichungen auf sehr spezifische Unterschiede der emittierenden Konformere zurückzuführen sind, die grundlegende Struktur des Emitters und somit auch der Emissionsmechanismus aber übereinstimmen.

Für das beobachtete Emissionsverhalten gibt es zwei mögliche Erklärungen: entweder erfolgt durch das Ausüben des mechanischen Reizes eine Verzerrung der molekularen Struktur der Kationen, die zur Ausbildung cuprophiler Wechselwirkungen im angeregten Zustand führt, oder der Stimulus bewirkt eine Annäherung der Anionen an die Kupferatome, wodurch eine Kupfer-Anion-Bindung generiert wird und die so erhaltene trigonale Komplexgeometrie zur gelben Emission führt. Cuprophile Wechselwirkungen als Ursache für derartiges Verhalten wurden in der Literatur bereits für ähnliche Verbindungen vorgeschlagen.^[145] In diesem Fall ist anzunehmen, dass das Anion für das Emissionsverhalten solcher Komplexe eine untergeordnete Rolle spielt, die sich z.B. auf leicht verändertes Packungsverhalten im Einkristall und Ionenpaarung in Lösung beschränkt. In den Kristallstrukturen der hier untersuchten Komplexe ist der intramolekulare Abstand der Kupferatome jedoch enorm groß. Schon geringfügiges Reiben der Festkörperproben müsste also eine signifikante Verzerrung der Strukturen auf molekularer Ebene bewirken. Solche Verzerrungen werden durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen an den Carbenliganden allerdings unterdrückt, da eine Annäherung der Kupferatome ein Falten der restlichen Molekülstruktur und somit eine gleichzeitige Annäherung der Imidazole bewirkt. Die zunehmende Repulsion der Substituenten sollte dieser Verzerrung also entgegenwirken. Eine vergleichbare Beobachtung wurde durch Tsubomura und Mitarbeiter im Rahmen der Untersuchung diverser Analoga des propylenverbrückten PF_6^- -Komplexes

135 mit unterschiedlichen Substituenten am Carben beschrieben: während die Komplexe mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten wie Methyl oder *p*-Methoxyphenyl unter Ausbildung einer Kupfer-Kupfer-Bindung kristallisieren, besitzt das Kation des mesitylsubstituierten Komplexes im Einkristall eine Molekülstruktur, die mit den uns vorliegenden Strukturen der BF₄⁻ und PF₆⁻-Komplexe vergleichbar ist.^[149b] Außerdem ist z.B. der gravierende Einfluss der WCAs auf das Emissionsverhalten der Komplexe, der in unseren Studien festgestellt wurde, nicht durch Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen zu erklären.

Mechanoresponsive Phosphoreszenz durch die Ausbildung einer Kupfer-Anion-Wechselwirkung ist in der Literatur bislang nicht beschrieben worden. Im Rahmen unserer Studie konnte jedoch ähnliches Verhalten für sämtliche Komplexe mit fluoridhaltigen Anionen beschrieben werden, wobei die Unterschiede in der Emission auf die verschiedenen Größen der jeweiligen Anionen zurückzuführen sind. In den molekularen Strukturen im Einkristall ist der Abstand zwischen den Kupferatomen und den Anionen deutlich kürzer als der Kupfer-Kupfer-Abstand und eine Annäherung von Kupferatomen und Anion würde keine vollständige Verzerrung der molekularen Struktur erfordern, sondern durch geringfügige Verringerung intermolekularer Abstände erreicht werden. Darüber hinaus besteht zwischen den positiv geladenen Kupferatomen und den negativ polarisierten Fluoridatomen an der Außenseite der Anionen elektrostatische Anziehung, die diesen Effekt begünstigt. Das Problem dieser Hypothese stellt jedoch das Emissionsverhalten in Lösung dar: unter der Annahme, dass auch die Emission in Lösung auf eine Kation-Anion-Wechselwirkung zurückzuführen ist, wäre eine außerordentlich starke Ionenpaarung notwendig. Ansonsten findet bei zunehmender Verdünnung eine Trennung der Ionenpaare statt und in sehr hoher Verdünnung, wie sie für Lumineszenzspektroskopie üblich ist (10⁻⁶ M), sollte keine Emission mehr sichtbar sein.

Um beide Hypothesen zu überprüfen und eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung für die mechanochrome Lumineszenz herzustellen, wurden weitere Spektroskopiemethoden eingesetzt. Durch Raman- und IR-Spektroskopie wurde überprüft, ob durch die Phasenumwandlung zusätzliche Bindungen generiert werden, die zu zusätzlichen Signalen in den entsprechenden Spektren führen. Um einen Einblick in die magnetische Umgebung der Fluoridatome im gelb emittierenden Polymorph zu erhalten, wurden ¹⁹F-Festkörper-NMR-Spektren einer amorphen Probe angefertigt, die Rückschlüsse auf eine Kupfer-Fluor-Bindung zulassen. Außerdem wurden ¹H-¹⁹F-HOESY-NMR-Experimente durchgeführt, durch die Raumkopplung von Fluoridatomen mit Protonen überprüft werden und die folglich qualitative Aussagen über Ionenpaarung in Lösung ermöglichen. Mithilfe transientscher Absorptions- und ESR-Spektroskopie wurden nähere Informationen zu den angeregten Zuständen gesammelt. Zuletzt wurden die vorliegenden experimentellen Daten und deren Interpretation durch DFT-Rechnungen unterstützt und bestätigt.

Tabelle 2.7: Photophysikalische Daten des mononuklearen Komplexes **148** sowie der propylenverbrückten Komplexe mit PF_6^- **135** und mit BF_4^- **140**. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Verbindung	Medium	T [K]	λ_{em} [nm]	τ [μs]	τ_{av} [μs]	ϕ	
148 ^{a)}	Festkörper	293	395	453		0.35	
		77	406	302(67), 689(33)	430		
	MeCN	293	450	35			
		Butyronitril	77	415	440(64), 789(36)	233	
135	kristallin ^{a)}	293	393	660		0.04	
		77	403				
	amorph ^{a)}	293	550	18(82), 55(18)	25	0.51	
		77	400	39(37), 343(45), 816(18)	316		
		77	550	20(66), 58(32), 182(2)	35		
	MeCN ^{a)}	293	557	14		0.38	
		PMMA	293	540	3(31), 19(46), 44(23)		20
		77	425	20(28), 49(18), 262(4)	35		
			540	46(98), 162(2)	48		
	135 +NaBPh ₄	amorph	293	412	n.g.	n.g.	
498			3(76), 9(24)	4			
	MeCN	293	557	24			
		394	867				
135 +WCA	amorph	293	547	23(99), 138(1)	24		
		MeCN	293	558	25		
140	kristallin	293	394	n.d.			
	amorph	293	550	16(89), 54(11)	20	0.10	
		77	400	49(31), 335(49), 740(20)	327		
		77	550	17(77), 58(21), 194(2)	29		
	MeCN	293	557	18		0.26	
		PMMA	293	540	6(34), 31(61), 79(5)		25
		77	430	3(36), 28(60), 230(4)	27		
			530	45(97), 205(3)	50		
	140 +NaBPh ₄	amorph	293	408			
			501	3(43), 8(56), 47(1)	6		
	MeCN	293	558	12			
140 +WCA	amorph	293	390	260(65), 443(35)	323	0.18	
		518	14(45), 46(55)	31	0.17		
MeCN	293	558	27				

^a Daten bereits in Ref. [105] berichtet; n.g. = nicht gemessen.

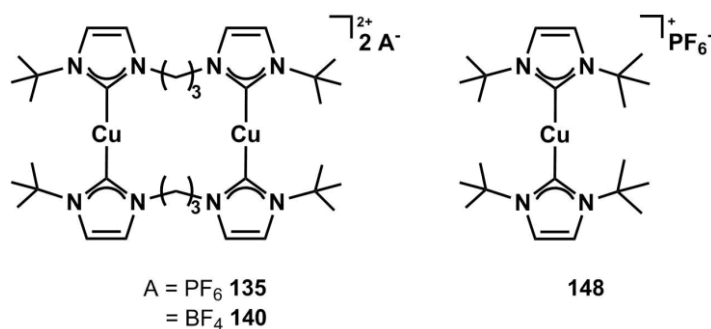


Abbildung 2.55: Strukturen der dinuklearen Komplexe **135** und **140** sowie der mononuklearen Referenzverbindung **148**, deren photophysikalische Daten in Tabelle 2.7 vorgestellt wurden.

2.4.4 Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung

Raman- und IR-Spektroskopie

Da nur vom Hexafluorophosphatkomplex **135** beide Polymorphe zuverlässig herstellbar sind, wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen auf diese Verbindung beschränkt. Es wurde erwartet, dass die Schwingungsspektren beider Phasen weitgehend übereinstimmen, da durch das Mahlen keine Bindungsbrüche stattfinden. Stattdessen sollte im Fall der amorphen Phase eine zusätzliche Bande für die neu gebildete Kupfer-Kupfer- oder Kupfer-Fluor-Bindung im niederenergetischen Bereich zu sehen sein,^[144,153] die durch den direkten Vergleich der Spektren beider Polymorphe identifiziert werden kann. Die IR-Spektren sind in Abbildung 2.56 links und die Raman-Spektren sind auf der rechten Seite zu sehen. Die Untersuchungen wurden in Kooperation mit der Gruppe um Prof. Dr. Ingo Fischer durchgeführt.

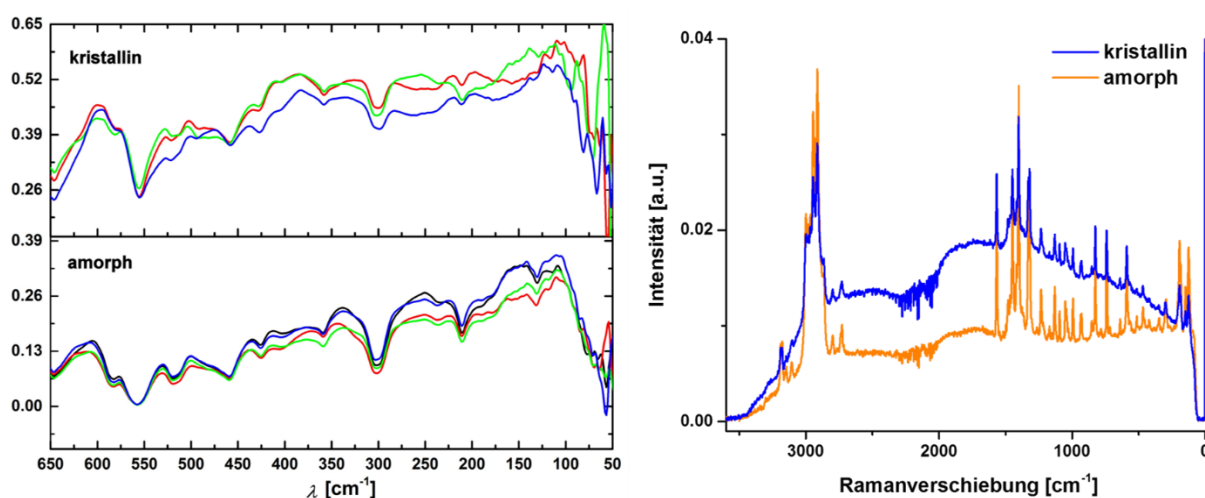


Abbildung 2.56: IR- (links) und Raman-Spektren (rechts) der kristallinen (blau) und amorphen (orange) Phase von **135**. Es sind nur die positiven Raman-Verschiebungen aufgrund der höheren absoluten Intensität abgebildet. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Zur Anfertigung der IR-Spektren wurden beide Phasen in Nujol suspendiert. Um eine unerwünschte Phasenumwandlung des blau emittierenden Polymorphs im Rahmen der Verreibung auszuschließen, wurde die Emissionsfarbe des Verriebs kontrolliert. Die IR-Spektren beider Proben unterscheiden sich hinsichtlich der relativen Intensitäten verschiedener Banden zueinander, doch wie anhand der zahlreichen Spektren derselben Phasen sichtbar wird, lässt sich diese Beobachtung teilweise auf Abweichungen im Rahmen der Messung zurückführen. Die Raman-Spektren wurden direkt im Festkörper aufgenommen. Für das blau emittierende Polymorph ist das Grundrauschen deutlich stärker und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis folglich kleiner. Abgesehen von diesen Unterschieden, deren Ursache vermutlich systematischer Natur ist, sind in keinem der Spektren zusätzliche Signale oder Verschiebungen der Signale feststellbar. Da die Unterschiede der Spektren vor allem in den Intensitäten einzelner Banden liegen, deren Lage jedoch unverändert bleibt, scheint die erwartete Konformationsänderung keinen Einfluss auf die Stärke der einzelnen Bindungen zu haben.

Anhand der vorliegenden Daten ist also keine veränderte Bindungssituation im Grundzustand anzunehmen. Es ist jedoch möglich, dass durch den mechanischen Reiz eine Annäherung der relevanten Atome stattfindet, die zu einer Bindungsbildung im angeregten Zustand führt. Wenn die Moleküle im Anschluss an die Emission in den Grundzustand zurückkehren, wird die Bindung erneut

gespalten und die Schwingungsspektren der Substanzen bleiben unverändert. Ein derartiges Phänomen könnte durch transiente Raman-Spektroskopie untersucht werden, wie Che und Mitarbeiter am Beispiel der Kupfer-Kupfer-Bindung von Komplex **131** (siehe Abbildung 2.40) demonstriert haben.^[144] Da kein Zugriff auf einen solchen Aufbau bestand und im Verlauf weiterer transienter Methoden grundlegende Probleme für die Untersuchung der vorliegenden Verbindungen festgestellt wurden (*vide infra*), wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt. Stattdessen wurden durch weitere NMR-Experimente zusätzliche Informationen zu Kation-Anion-Wechselwirkungen im Festkörper und in Lösung gesammelt.

Festkörper- und ^1H - ^{19}F -HOESY-NMR-Spektroskopie

Durch die Aufnahme von ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektren wurde versucht, eine Kupfer-Fluor-Bindung nachzuweisen oder, sofern kein entsprechendes Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum sichtbar ist, zumindest einen Einblick in eventuelle Veränderungen der magnetischen Umgebung des Anions zu erhalten. Da die feinpulvrige Probe durch Pressen in einen ZrO_2 -Rotor eingebracht wird, ist nur die Untersuchung der amorphen Phase möglich. Um eine „Verunreinigung“ durch die blau emittierende, kristalline Phase auszuschließen, wurde ausschließlich der gemahlene Tetrafluoroboratkomplex **140** untersucht, da dieser selbst ohne mechanische Belastung bereits vorwiegend die gelb emittierende Phase ausbildet. Zusätzlich wurde ein ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen, in dem ein breites Signal bei -0.5 ppm zu sehen ist. Dieses ist gegenüber dem Signal in Acetonitrillösung bei -1.2 ppm geringfügig tieffeldverschoben, was auf die unterschiedliche Umgebung von Lösung und Festkörper zurückgeführt wird. Das ^{19}F -NMR-Spektrum wurde über den Bereich von -90 bis -500 ppm aufgenommen, um ein auf eine Kupfer-Fluor-Bindung zurückzuführendes Signal finden zu können. Es wurden zwei intensive Signale bei -146.1 und -152.5 ppm mit zugehörigen Satelliten sowie ein weiteres Signal mit geringer Intensität bei -148.6 ppm gefunden (siehe Abbildung 2.57). Das Signal bei -152.5 ppm ist leicht verschoben gegenüber dem Signal in Lösung bei -151.7 ppm, wobei die in Lösung sichtbare Separierung von $^{10}\text{BF}_4^-$ und $^{11}\text{BF}_4^-$ im Festkörper aufgrund der Verbreiterung der Signale nicht zu erkennen ist. Es wurde dementsprechend einem freien BF_4^- -Anion zugewiesen. Da das weitere Hauptsignal bei -146.1 ppm nur geringfügig gegenüber dem Signal des freien Tetrafluoroborats verschoben ist und auch im ^{11}B -Spektrum nur eine Spezies zu erkennen ist, wurde angenommen, dass es kein kupfergebundenes Fluoratom repräsentiert. Hierzu müsste sich eine $\text{F}_3\text{B-F-Cu}$ -Spezies ausbilden, für die neben dem Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum auch ein zusätzliches Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum erwartet wird. Ferner ist mit einer stärkeren Verschiebung zu rechnen, da die Koordination an Kupfer die chemische und magnetische Umgebung drastisch verändert, doch im Bereich bis -500 ppm befindet sich kein weiteres Signal. Folglich nähert sich das Anion den Kupferatomen vermutlich soweit, dass es zu einer Veränderung der magnetischen Umgebung kommt, jedoch noch keine Bindung ausgebildet wird. Das kleine Signal bei -148.6 ppm ist möglicherweise auf eine Verunreinigung, Zersetzung der Substanz oder ein weiteres, nur in geringem Maß zugängliches Polymorph zurückzuführen.

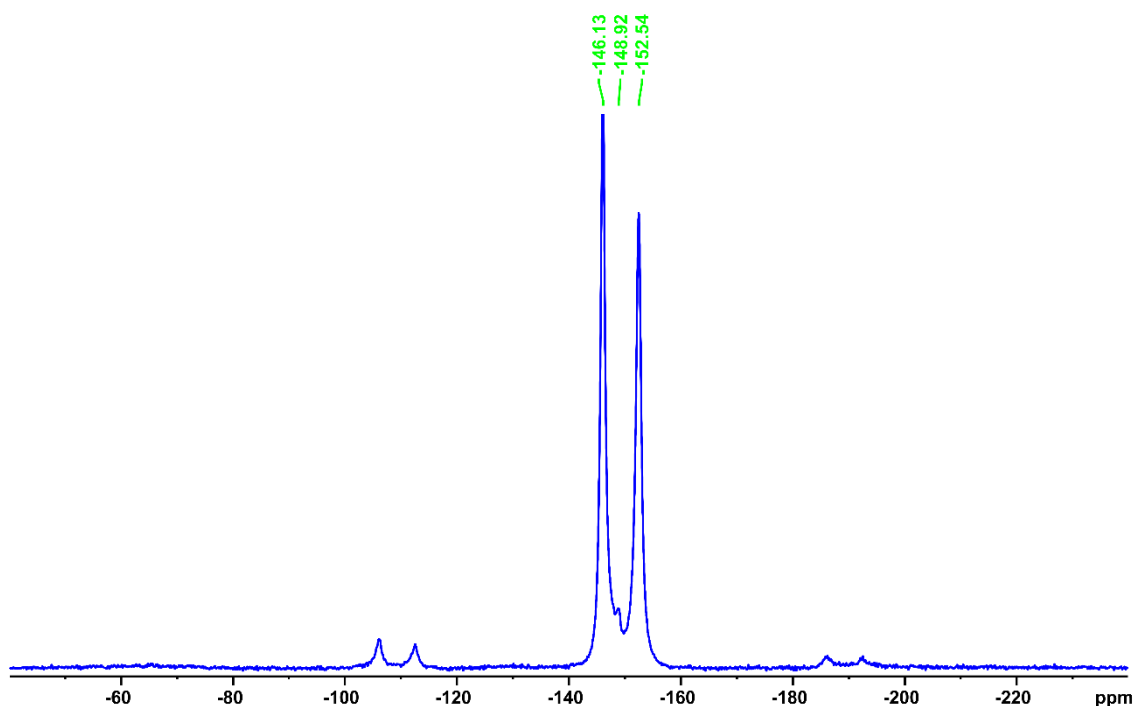


Abbildung 2.57: ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektrum des Tetrafluoroboratkomplexes **140**.

Durch die Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde der Befund der Schwingungsspektroskopie unterstützt, da kein direkter Nachweis einer Kupfer-Fluor-Bindung gelang. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass Kupfer durch sein ausgeprägtes Quadrupolmoment eine signifikante Verbreiterung der Signale kupfergebundener Atome bewirkt und ein solches Signal sich daher eventuell nur geringfügig vom Grundrauschen abhebt. Das Vorhandensein einer einzigen Spezies im ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigt allerdings die Integrität des Anions und unterstützt daher die Annahme, dass keine Bindung ausgebildet wird.

Neben den Untersuchungen im Festkörper wurden zusätzliche Informationen bezüglich der Kation-Anion-Wechselwirkung in Lösung gesammelt. Da beide propylenverbrückten Verbindungen **135** und **140** in Lösung gelbe Emission aufweisen, die der Emission des amorphen Feststoffs hinsichtlich Emissionswellenlänge und Lebenszeit ähnlich ist, wurde untersucht, ob die vermutete Kupfer-Anion-Wechselwirkung auch in Lösung nachweisbar ist. Hierzu wurden ^1H - ^{19}F -HOESY-Experimente (engl. Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy) durchgeführt, um die Raumkopplung von Protonen und Fluoratomen qualitativ zu untersuchen und Auskunft über die Ausprägung der Ionenpaarung zu bekommen. In Abbildung 2.58 ist das HOESY-NMR-Spektrum des Tetrafluoroboratkomplexes **140** zu sehen, wobei die Protonensignale auf der Abszissenachse und die Fluorsignale auf der Ordinatenachse aufgetragen sind.

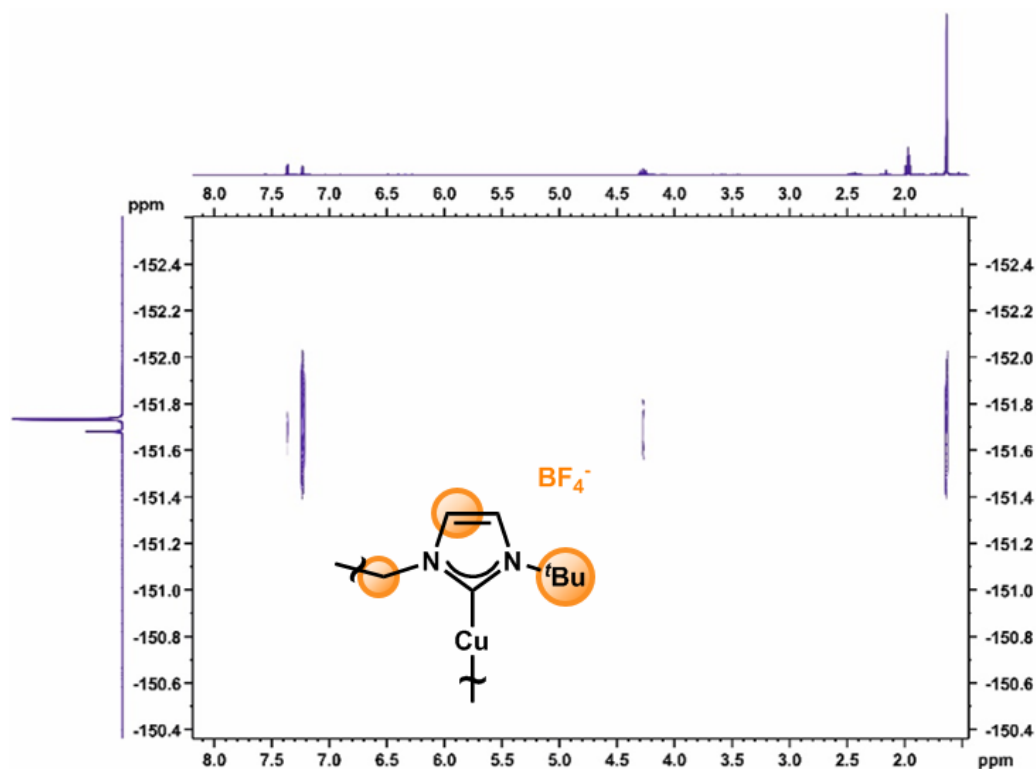


Abbildung 2.58: ^1H - ^{19}F -HOESY-NMR-Spektrum des Tetrafluoroboratkomplexes **140** in Acetonitril. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Da sowohl die Lumineszenzspektroskopie als auch die NMR-Spektroskopie im polaren Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt wurde, wurde eine weitgehende Solvatisierung beider Ionen und entsprechend gering ausgeprägte Ionenpaarung erwartet. Es sind jedoch intensive Kreuzsignale zwischen dem Anion und den CH_3 -Gruppen der *tert*-Butylsubstituenten und einer aromatischen CH-Gruppe im Rückgrat des Imidazoliumrings zu sehen. Zusätzlich koppelt das Anion geringfügig mit der zweiten CH-Gruppe im Rückgrat des Imidazoliumrings und der stickstoffgebundenen CH_2 -Gruppe des verbrückenden Alkyls. Die hohe Intensität des Kreuzsignals mit der *tert*-Butylgruppe ist unter anderem auf die hohe Anzahl der zugehörigen Protonen zurückzuführen, die 36 der 56 Protonen des Kations stellen. Zusätzlich bestätigen die Kreuzsignale mit den Imidazoliumprotonen sowie der stickstoffgebundenen CH_2 -Gruppe die räumliche Nähe des Anions zu den Kupfercarbenfragmenten. Die Erkenntnisse wurden für den Hexafluorophosphatkomplex **135** bestätigt, wobei die absolute Intensität der Kreuzsignale gegenüber dem Tetrafluoroboratkomplex **140** geringer war. Die Unterschiede der HOESY-NMR-Spektren sind jedoch auf unterschiedliche Konzentrationen der NMR-Lösungen zurückzuführen, da keine exakten Einwaagen vorgenommen wurden und somit keine quantitativen Aussagen möglich sind.

Wird angenommen, dass das lineare Molekül in Lösung nach Anregung einen Triplett-Zustand populiert, müsste ein Anionen im Rahmen der Lebenszeit dieses Zustands durch Diffusion zum Kupferatom gelangen. Da die Lebenszeit des Triplett-Zustands und damit die mögliche Diffusionszeit t im μs -Bereich erwartet wird, lässt sich die Distanz x , die das Anion überwinden kann, mithilfe des Diffusionskoeffizienten D von Tetrafluoroborat in Acetonitril (10^{-9} - $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)^[154] und Gleichung 2.1^[155] in grober Näherung abschätzen.

$$t = \frac{x^2}{2D} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Sie liegt im Bereich von 10^1 - 10^2 nm und ist somit deutlich größer als der Abstand von wenigen Angström, der üblicherweise für Kopplungen mittels Overhauser-Effekt angenommen wird.^[156]

Die vorliegenden Ergebnisse liefern zwar keinen direkten Nachweis für die Ausbildung einer Kupfer-Fluor-Bindung in Lösung, doch die festgestellte Ionenpaarung unterstützt die Annahme, dass die gelbe Emission auch in Lösung durch eine Koordination des Anions erreicht wird. Um Informationen über die angeregten Zustände zu erhalten und die grundlegende Ursache der mechanochromen Lumineszenz aufzuklären, wurden im Anschluss transiente Spektroskopiemethoden eingesetzt.

Transiente Absorptions- und ESR-Spektroskopie sowie Grundzustands-ESR-Messungen

Als transiente Methoden wurden Absorptions- und ESR-Spektroskopie ausgewählt, die in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. Oliver Wenger (Absorption) und Dr. Andreas Sperlich und Mitarbeitern (ESR) durchgeführt wurden. Zur Bestimmung der transienten Absorptionsspektren wurden spektroskopische Verdünnungen der Komplexe in Acetonitril angefertigt und mit einem Laser im UV-Bereich (< 300 nm) angeregt. Aufgrund der Intensität des Lasers und der hochenergetischen Anregung zersetzte sich die Probe jedoch unmittelbar. Im Rahmen der regulären Lumineszenzspektroskopie stellte das kein Problem dar, weil die zur Anregung verwendete Xenon-Lampe nur eine geringe Leistung im UV-Bereich besitzt. Da die Komplexe keine signifikante niederenergetischere Absorption besitzen, waren weitere Studien durch eine Veränderung des Messaufbaus nicht möglich.

Das analoge Problem wurde für transiente ESR-Messungen in Lösung angenommen, doch im Festkörper sollten die Proben eine erhöhte Stabilität aufweisen, da kein Lösungsmittel für radikalische Reaktionen oder ähnliches zur Verfügung steht. Darüber hinaus ließ sich die Intensität des Anregungslasers ausreichend verringern, um Zersetzung im Festkörper auszuschließen. Da für die Komplexe ein Singulett-Grundzustand angenommen wurde, ist ohne Anregung kein ESR-Signal zu erwarten. Die angeregten Triplett-Zustände sind wegen der zwei ungepaarten Elektronen hingegen ESR-aktiv, da Übergänge zwischen den Unterzuständen mit $m_s = -1, 0$ und 1 stattfinden können. Es wurde jedoch weder für den Hexafluorophosphatkomplex **135** noch für den Tetrafluoroboratkomplex **140** ein Signal nach Anregung bei Raumtemperatur oder 20 K gefunden. Die Nullfeldaufspaltung der Triplett-Zustände ist folglich zu groß, um die Übergänge durch das zur Verfügung stehende Magnetfeld in den messbaren Bereich zu verschieben. Für organische Proben stellt das in der Regel kein Problem dar, da die Nullfeldaufspaltung im Bereich von $D < 0.033$ cm^{-1} liegt. Anhand von DFT-Rechnungen wurde abgeschätzt, dass die Nullfeldaufspaltung der vorliegenden Verbindungen mindestens 5 cm^{-1} beträgt, was für Übergangsmetallkomplexe nicht ungewöhnlich ist, die Aufnahme transienter ESR-Spektren allerdings unmöglich macht.

Da auf diese Weise keine weiteren Informationen zu den angeregten Zuständen erhalten wurden, wurden Grundzustands-ESR-Messungen der beiden Polymorphe des Hexafluorophosphatkomplexes **135** sowie des methylenverbrückten Komplexes **133** durchgeführt (siehe Abbildung 2.59, Strukturen der Verbindungen siehe Abbildung 2.41).

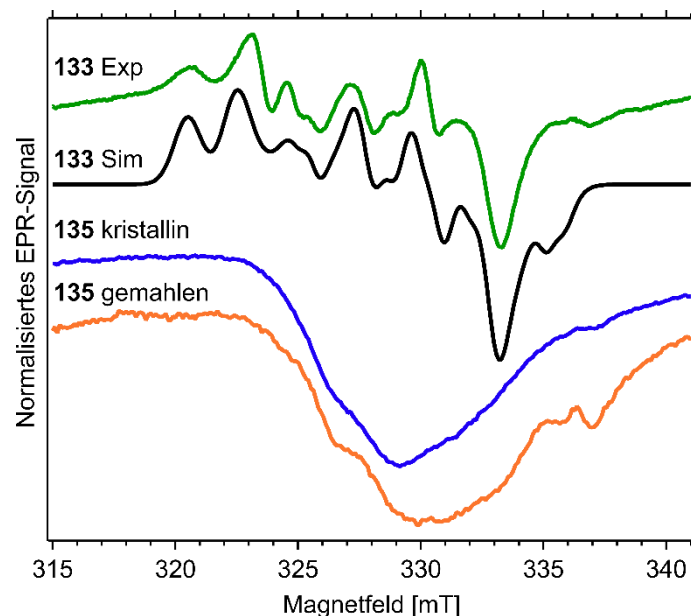


Abbildung 2.59: Grundzustands-ESR-Spektren der kristallinen (blau) und amorphen (orange) Phase von **135** und des methylenverbrückten Komplexes **133** (grün) mit zugehöriger Simulation (schwarz). Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Sowohl für die kristalline wie auch die amorphe Phase des Hexafluorophosphatkomplexes **135** wurde ein breites Signal ohne Feinstruktur bei ca. 330 mT gefunden, dessen Herkunft bislang nicht ergründet wurde. Der methylenverbrückte Komplex **133** hingegen besitzt ein Signal mit ausgeprägter Aufspaltung, welches sich mithilfe der molekularen Struktur im Einkristall simulieren ließ. Dieses Signal wird auf eine dipolare Wechselwirkung zwischen den Kupferatomen zurückgeführt, die aufgrund des kurzen Kupfer-Kupfer-Abstands von 3.073 Å auftritt. Hierdurch wird der reine Singulett-Charakter des Grundzustands aufgehoben und es steht ein clusterzentrierter Zustand zur Verfügung, der keine vollständige Elektronenpaarung mehr aufweist und somit ein ESR-Signal ermöglicht. Für die kristalline Phase des propylenverbrückten Komplexes **135** wird wegen des großen Kupfer-Kupfer-Abstands kein ESR-Signal im Grundzustand erwartet. Unter der Annahme, dass durch Verreiben der kristallinen Probe cuprophile Wechselwirkungen induziert werden, müsste für die amorphe Probe (orangefarbener Graph) hingegen ein zu **133** analoges Signal auftreten. Da ein vergleichbares Signal nicht nachgewiesen wurde, nähern sich die Kupferatome nach Einwirken des mechanischen Reizes offenbar nicht ausreichend an, um miteinander in Wechselwirkung zu treten. Die Ergebnisse der ESR-Messungen werden daher als weiterer indirekter Nachweis interpretiert, dass Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen nicht für das beobachtete Emissionsverhalten verantwortlich sind.

Berechnungen möglicher Verzerrungen im angeregten Zustand sowie zur sterischen Abschirmung der Kupferatome

Um die Interpretation der spektroskopischen Untersuchungen zu unterstützen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Hierzu wurden DFT-Rechnungen von Prof. Dr. Andreas Steffen anhand von Verbindung **149** durchgeführt, bei der es sich um ein mononukleares Fragment des untersuchten propylenverbrückten Komplexes **140** handelt. In einem Fall wurde der Kupfer-Fluor-Abstand auf 2.6 Å fixiert, wohingegen im zweiten Fall auch eine Unterschreitung dieses Abstands möglich war (siehe Abbildung 2.60).

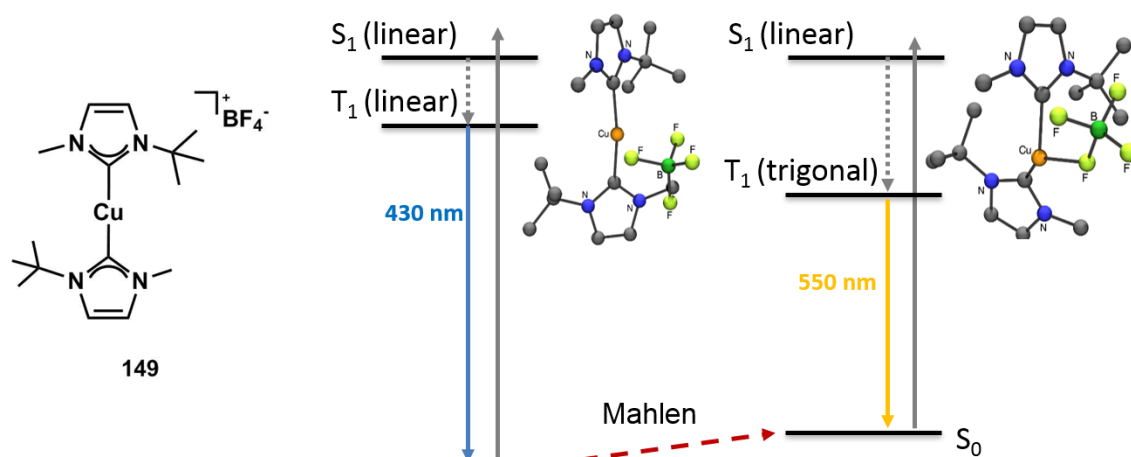


Abbildung 2.60: Berechneter mononuklearer Kupfer(I)-komplex **149** und Zustandsdiagramme für auf 2.6 Å fixierten Kupfer-Fluor-Abstand (links) und nicht-fixierten Abstand (rechts). Rechnungen wurden mit dem Funktional PBE0-D3BJ, Basissatz def2-TVZP in ORCA durchgeführt und relativistische Effekte durch ZORA approximiert. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Wird der Kupfer-Fluor-Abstand fixiert, werden lineare angeregte Zustände besetzt, aus welchen eine hochenergetische Emission im Blauen stattfindet. Wird dem System hingegen mehr Flexibilität eingeräumt, findet im langlebigen Triplett-Zustand eine Verzerrung aus der linearen Geometrie statt und der Kupfer-Fluor-Abstand verkürzt sich auf 2.09 Å. Die neue T-förmige Geometrie des T_1 -Zustands führt zu einer energetischen Absenkung und somit einer Rotverschiebung der Emission gegenüber der linearen Geometrie. Wird Modellverbindung **149** mit dem mononuklearen Komplex **148** (siehe Abbildung 2.55) verglichen, fällt der deutlich geringere sterische Anspruch der zwei Methylsubstituenten von **149** gegenüber den *tert*-Butylgruppen von **148** auf. Die geringere Abschirmung der Kupferatome begünstigt die berechnete Verzerrung, womit sich das Fehlen der niederenergetischen Emissionsbande im Fall von Komplex **148** erklären lässt. Die stimulusresponsiven Komplexe **135** und **140** hingegen weisen im angeregten Zustand vergleichbare Verzerrungen der Geometrie im T_1 -Zustand auf, die zu einer Verkleinerung des Kupfer-Fluor-Abstands und so zur gelben Emission führen.

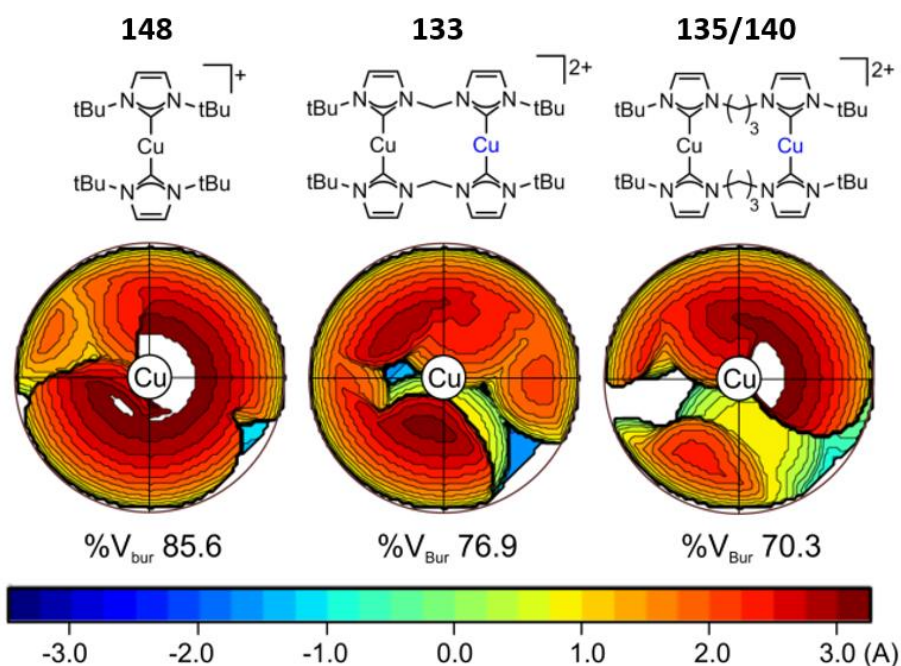


Abbildung 2.61: Verdecktes Volumen $\%V_{bur}$ der photophysikalisch untersuchten Komplexkationen von **148**, **133** und **135/140**. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [152]. Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Dieser Befund lässt sich durch Analyse der abgeschirmten Volumina V_{bur} zusätzlich unterstützen (siehe Abbildung 2.61). Während das Kupferatom des mononuklearen Komplexes **148** zu 85.6 % verdeckt ist, verringert sich die Abschirmung im Fall des methylenverbrückten Komplexes **133** auf 76.9 % und im Fall der propylenverbrückten Komplexe **135** und **140** auf nur 70.3 %. Eine detailliertere Analyse offenbart, dass insbesondere im SW-Quadranten der beiden letztgenannten Komplexe die partielle Abschirmung der Kupferatome nur noch 54.8 % beträgt, also eine Art Tasche für das Gegenion ausgebildet wird.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend wurde im Rahmen dieser Arbeit neben der mechanochromen Lumineszenz weitergehende Stimulusresponsivität der untersuchten Verbindungen nachgewiesen. Durch ausgiebige photophysikalische Studien, Strukturaufklärung, diverse Spektroskopiemethoden und mithilfe quantenchemischer Rechnungen wurde aufgeklärt, dass es sich bei der schaltbaren Lumineszenz um ein molekulares Phänomen handelt, dessen Ursprung in der Ausbildung einer Kupfer-Fluor-Bindung und der damit einhergehenden Veränderung der Komplexgeometrie im angeregten Zustand liegt. Das von uns beschriebene Verhalten weicht gravierend von dem literaturbekannteren mechanochromen Kupfer(I)-verbindungen ab, deren Emissionsänderung üblicherweise auf die Ausbildung cuprophiler Wechselwirkungen oder das Auftreten clusterzentrierter angeregter Zustände zurückgeführt wird. Da sich derartige Wechselwirkungen nicht gezielt einführen lassen, sondern sich vielmehr zufällig ergeben, kann durch unsere Ergebnisse ein neuer Weg zur gezielten Synthese mechanochromer, kupferbasierter Phosphoreszenzmaterialien beschritten werden. Ferner heben sich die in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe fundamental von gängigen MRF- und MRP-Materialien ab: die Mechanoresponsivität klassischer Verbindungen ist in der Regel auf die Veränderung von Wasserstoffbrückenbindungen und π -Stapeln zurückzuführen, es müssen also die intermolekularen Wechselwirkungen im Grundzustand verändert werden. Die mechanoresponsive Lumineszenz unserer Moleküle ist hingegen eine Eigenschaft der angeregten Zustände. Es ist also ausreichend, den angeregten Zustand des einzelnen Moleküls zu optimieren, komplexere Packungseffekte können dagegen vernachlässigt werden. Der spezifische Zusammenhang zwischen sterischem Anspruch der Ligandensphäre und Stimulusresponsivität der Verbindung liefert ein einfaches Designkriterium, welches durch Untersuchung zusätzlicher Anionen erweitert werden könnte. Die Einführung schwachkoordinierender Anionen ließ sich während dieser Arbeiten nicht selektiv realisieren, doch die Verriebe im Festkörper führen zu einer drastischen Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften. Dieses Erkenntnis könnte im Rahmen weiterführender Studien und unter Zuhilfenahme neuer Synthesemethoden weiterverfolgt werden, um die Bandbreite verfügbarer funktionaler Materialien auf einfache Weise zu erweitern.

3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche lumineszente Kupfer(I)-verbindungen untersucht, um durch die Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen einen Beitrag zur Erforschung niederenergetischer Emitter einerseits und mechanoresponsiver Phosphoreszenzmaterialien andererseits zu leisten. Darüber hinaus wurden Vorarbeiten zur Ergründung kooperativer Effekte in dinuklearen Kupfer(I)-komplexen unter Ausschluss cuprophiler Wechselwirkungen durchgeführt.

Zunächst wurde die Frage behandelt, ob simple Veränderungen des als Chromophor agierenden Liganden ermöglichen, die Triplet-Emission eines Komplexes signifikant bathochrom zu verschieben und damit NIR-Emission zu generieren. Ausgehend vom in der Literatur bereits ausgiebig untersuchten Grundmotiv für Chromophorliganden 2-(Pyridin-2-yl)-imidazol wurde ein Stickstoffatom im Rückgrat des Liganden durch Schwefel ersetzt (siehe Abbildung 3.1).

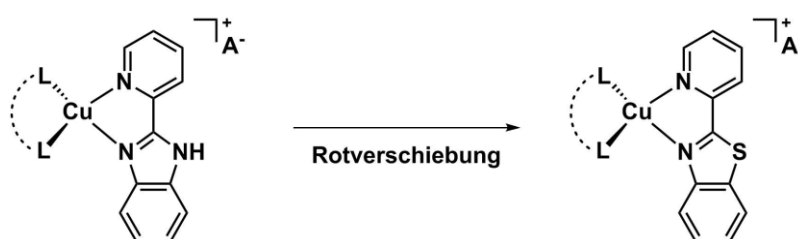


Abbildung 3.1: Allgemeines Strukturmotiv tetraedrischer Kupfer(I)-komplexe mit 2-(Pyridin-2-yl)-benzimidazol als Chromophor und schwefelsubstituiertem Analogon für rotverschobene Emission.

Während Komplexe mit 2-(Pyridin-2-yl)-imidazolderivaten üblicherweise Emission im grünen bis orangen Spektralbereich aufweisen, liegen die Emissionsmaxima der hier vorgestellten Verbindungen erwartungsgemäß im Orangen bis Tiefrot. Es wurden zahlreiche Donorliganden verwendet, um zusätzlich den Einfluss der Donorstärke, Sterik sowie Komplexgeometrie auf die Emission zu untersuchen. Durch die Verwendung stark σ -donierender Liganden wie PMe_3 wurde tiefrote Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 752 \text{ nm}$ für $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**) im Festkörper erzielt. Die grundsätzliche Anfälligkeit tetraedrischer Kupfer(I)-komplexe für Verzerrungen im angeregten Zustand und die damit einhergehende Erhöhung strahlungsloser Prozesse ließ sich durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Triarylphosphanliganden wie PTol_3 und DPEPhos unterdrücken. Auf diese Weise wurden für den Emissionsbereich gute Quantenausbeuten von bis zu 11 % ($[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**)) erreicht. Darüber hinaus wurden umfangreiche Stabilitätstests durchgeführt, um das Potenzial der Verbindungen für die Verwendung in optoelektronischen Bauteilen zu ergründen. Die Komplexe wiesen teilweise sehr hohe thermische Stabilität bis über $250 \text{ }^\circ\text{C}$ auf und waren über einen längeren Zeitraum bei erhöhten Temperaturen ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) belastbar. Zusätzlich unterlagen einige der Komplexe selbst in hoher Verdünnung in Lösung über mehr als zwei Tage keinen dissoziativen Prozessen, was u.a. für die Prozessierung in Lösung relevant sein kann.

Ferner wurden in Kooperation mit der Gruppe um Prof. Holger Braunschweig photophysikalische Studien an Kupfer(I)-diborinkomplexen durchgeführt. In Arbeiten an Münzmetall-diborenverbindungen konnte bereits die effiziente Lumineszenz der Verbindungsklasse nachgewiesen werden, die trotz der Metallbeteiligung jedoch auf Fluoreszenz zurückgeführt wurde. Diese Beobachtung wurde auf den vorwiegend elektrostatischen Charakter der Münzmetall-Diboren-Bindung zurückgeführt. Für die Diborinkomplexe wurde aufgrund des im Vergleich zu Diborenen tiefliegenden LUMOs eine

Rotverschiebung der Emission erwartet. Im Rahmen der Promotionen von Dr. Jan Mies und Dr. Theresa Dellermann wurden drei di- und trinukleare Kupfer(I)-diborinverbindungen synthetisiert, die im Zuge dieser Arbeit photophysikalisch untersucht wurden (siehe Abbildung 3.2).

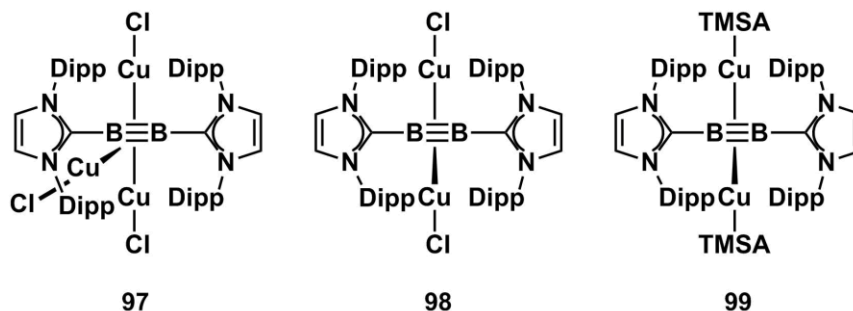


Abbildung 3.2: Die Kupfer(I)-chloridokomplexe **97**^[104a] und **98**^[104b] sowie der Kupfer(I)-trimethylsilylacetylenkomplex **99**^[104a].

Die Diborinkomplexe **97-99** weisen in Festkörper und Lösung erwartungsgemäß bathochrom verschobene Emission gegenüber der bekannten Diborenkomplexe auf, es handelt sich dabei jedoch um Phosphoreszenz. Darüber hinaus ist die Effizienz des trinuklearen Komplexes **97** ($\phi = 0.58$ im Festkörper) deutlich höher als die der dinuklearen Verbindungen **98** und **99** ($\phi < 0.03$). Durch unterstützende quantenchemische Rechnungen wurde einerseits belegt, dass die Kupfer-Diborin-Bindung einen signifikanten kovalenten Anteil hat. Die Übergangsmetallatome haben somit einen stärkeren Einfluss auf die strahlenden Übergänge, wodurch sich das Auftreten von Phosphoreszenz aufgrund erhöhter Spin-Bahn-Kopplung erklären lässt. Andererseits ist für effiziente Emission eine lineare Anordnung zweier Kupferfragmente um das Diborin notwendig, was im Fall des trinuklearen Komplexes **97** stets gewährleistet ist, für die Komplexe **98** und **99** jedoch nur durch eine Verzerrung der im Festkörper vorliegenden Struktur erfolgen kann und folglich nur in Lösung zu beobachten ist (siehe Abbildung 3.3).

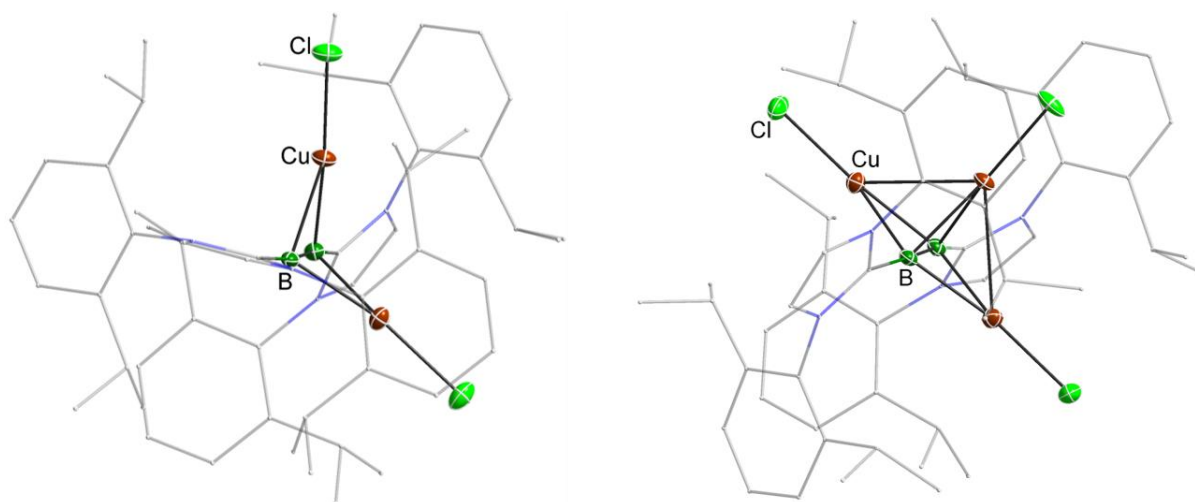


Abbildung 3.3: Molekülstrukturen des zweikernigen Komplexes **98** und des dreikernigen Kupferdiborinkomplexes **97** im Festkörper. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, zur besseren Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht abgebildet und die IDipp-Substituenten der Boratome mit 50 % Transparenz im Stäbchenmodell dargestellt.

Durch die Studien wurde also einerseits das komplexe Emissionsverhalten der Kupfer(I)-diborinkomplexe aufgeklärt und andererseits die Relevanz dieser neuen Verbindungsklasse für niederenergetische Emittiermaterialien gezeigt.

Des Weiteren wurden Vorarbeiten zur Untersuchung kooperativer Effekte in dinuklearen Kupfer(I)-verbindungen durchgeführt. Hinweise auf solche effizienzsteigernden Effekte wurden für dinukleare Komplexe berichtet, in denen cuprophile Wechselwirkungen auftreten. Da für die Einführung cuprophiler Wechselwirkungen jedoch keine klaren Designkriterien bekannt sind, wurden gut zugängliche dinukleare Verbindungen mit räumlich getrennten Kupferatomen wie in Abbildung 3.4 angestrebt.

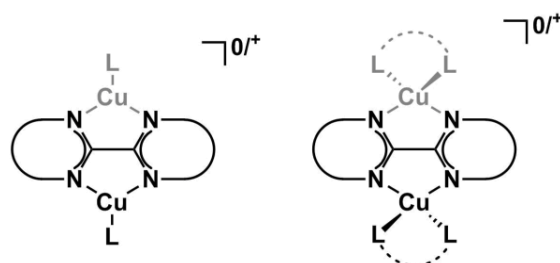


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der angestrebten mono- und dinuklearen Kupfer(I)-komplexe mit trigonaler Geometrie für L = NHC und tetraedrischer Geometrie für L = PR₃.

Durch die Darstellung mono- und dinuklearer Kupfer(I)-komplexe und deren anschließende photophysikalische Untersuchung sollten Informationen darüber erhalten werden, ob trotz der Abwesenheit einer Kupfer-Kupfer-Bindung und dem entsprechenden Fehlen clusterzentrierter Zustände eine Erhöhung der Effizienz der dinuklearen Komplexe gegenüber ihren mononuklearen Analoga erfolgt, die z.B. auf die Ausübung eines externen Schweratomeffekts des zweiten Kupferatoms zurückzuführen ist. Als grundlegendes Ligandensystem wurden Bisbenzimidazol und Benzimidazolpyrimidin ausgewählt, die aufgrund ihrer mangelhaften Löslichkeit und Reaktivität mit Alkylgruppen substituiert wurden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine zuverlässige Syntheseroute für die im Rückgrat alkylierten verbrückenden Liganden zu etablieren. Ferner wurden erste Versuche zur Herstellung kationischer und neutraler mononuklearer Komplexe durchgeführt. Hierdurch konnten wertvolle Erkenntnisse zu Stabilitätsproblemen in Lösung gewonnen werden, die auf den erhöhten sterischen Anspruch des Brückenliganden zurückgeführt wurden und wichtige Informationen für die Auswahl der Donorliganden in zukünftigen Arbeiten liefern.

Außerdem wurde im Rahmen dieser Promotion die mechanochrome Lumineszenz eines aus Vorarbeiten bekannten dinuklearen Kupferkomplexes untersucht (siehe Abbildung 3.5).

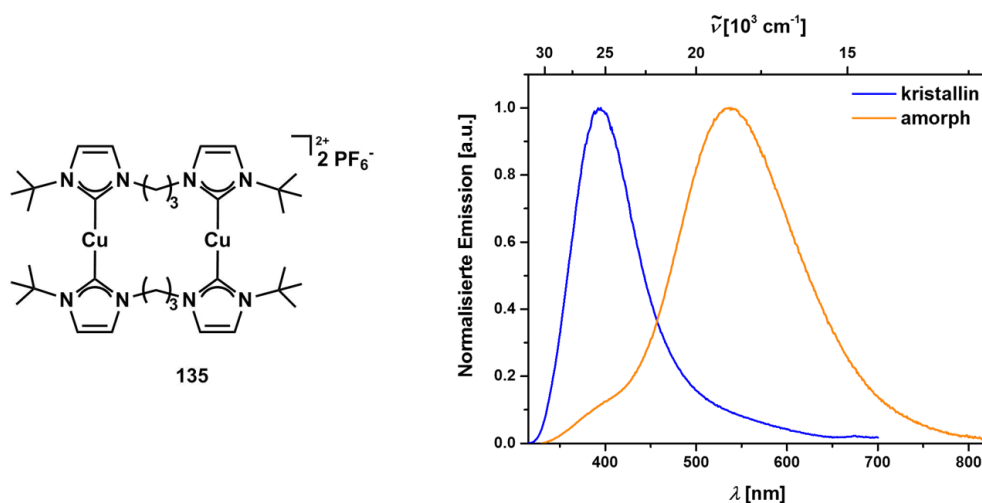


Abbildung 3.5: Dinuklearer Kupfer(I)-carbenkomplex **135** von Nitsch und Emission im kristallinen und amorphen Festkörper.^[105]

Während die Kristallstruktur der blau emittierenden Phase bekannt ist, konnten bislang keine näheren Erkenntnisse zur Struktur des gelb emittierenden Polymorphs gewonnen und somit Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hergestellt werden. In literaturbekannten Beispielen wird das Auftreten mechanochromer Lumineszenz derartiger Verbindungen in der Regel auf die Einführung cuprophiler Wechselwirkungen in der amorphen Phase zurückgeführt. Zur Aufklärung wurde zunächst das Anion gegen Tetrafluoroborat ausgetauscht, um im Anschluss schwach koordinierende Anionen (WCAs) einzuführen. Es wurde erwartet, dass diese einen signifikanten Einfluss auf die molekulare Struktur im Einkristall ausüben und die Isolierung der polymorphen Phase ermöglichen, die zur gelben Emission führt. Aufgrund von Stabilitätsproblemen im Rahmen der Salzmetathese musste dieser Ansatz jedoch verworfen werden. Stattdessen wurden durch den Einsatz zahlreicher Spektroskopiemethoden umfangreiche Informationen zu den Eigenschaften der Verbindungen im Grund- und angeregten Zustand gesammelt. Im Rahmen von Raman- und IR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass die Phasenänderung zu keiner Veränderung der Konstitution der Verbindung im Grundzustand führt. Durch ^1H - ^{19}F -HOESY- sowie ^{19}F -Festkörper-NMR-Experimente wurde festgestellt, dass sowohl in Lösung wie auch im Festkörper Kation und Anion gepaart vorliegen und miteinander wechselwirken. Da die BF_4^- - und PF_6^- -Komplexe in Lösung ein sehr ähnliches Emissionsverhalten zum amorphen Feststoff aufweisen, wurde folglich davon ausgegangen, dass die für die Emission verantwortlichen Strukturen in beiden Medien vergleichbar sind. Zusätzlich gelang es, mittels ESR-Spektroskopie nachzuweisen, dass im Grundzustand keine ausreichende Annäherung der beiden Kupferatome stattfindet, um dipolare Wechselwirkungen zu erzeugen. Mithilfe unterstützender quantenchemischer Rechnungen wurde die mechanochrome Lumineszenz daher nicht auf das Auftreten cuprophiler Wechselwirkungen zurückgeführt, sondern auf die Ausbildung einer Bindung zwischen den Kupferatomen und den Fluoratomen der Anionen im angeregten Zustand, was ein völlig neuer Mechanismus für mechanochrome Lumineszenz bei Kupfer(I)-komplexen ist. In weiterführenden photophysikalischen Studien wurde zudem gezeigt, dass die Emission zusätzlich zu mechanischen Reizen auch Empfindlichkeit gegenüber Temperatur sowie Lösungsmitteldämpfen aufweist und es sich somit um eine multiresponsive Verbindungsklasse handelt.

4. Summary

Within the scope of this work, numerous luminescent copper(I) compounds were investigated in order to contribute to the investigation of NIR emitters on the one hand and mechanoresponsive phosphorescence materials on the other hand by establishing structure-property relationships. In addition, preliminary work was carried out on the investigation of cooperative effects in dinuclear copper(I) complexes under the exclusion of cuprophilic interactions.

The first question to be addressed was whether simple changes in the chromophore ligand allow the triplet emission of a complex to be significantly bathochromically shifted and thus generate NIR emission. Starting from the basic motif for chromophore ligands 2-(pyridin-2-yl)-imidazole, which had already been extensively investigated in the literature, a nitrogen atom in the backbone of the ligand was replaced by sulphur (see Figure 3.1).

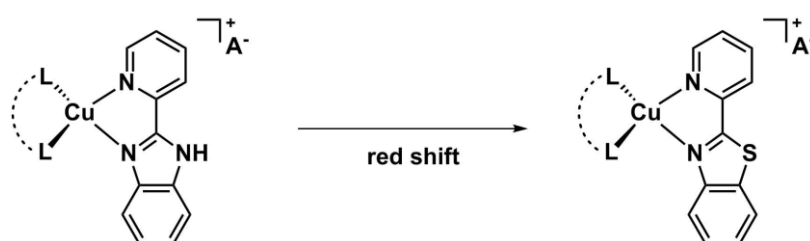


Figure 4.1: General structural motif of tetrahedral copper(I) complexes with 2-(pyridin-2-yl)-benzimidazole as chromophore and its sulphur-substituted analogue for red-shifted emission.

While complexes with 2-(pyridin-2-yl)-imidazole derivatives usually exhibit emission in the green to orange spectral range, the emission maxima of the compounds presented here are, as expected, in the orange to deep red. Several donor ligands were used to additionally investigate the influence of donor strength, sterics and complex geometry on the emission. By using strongly σ -donating ligands such as PMe_3 , deep red emission was obtained at $\lambda_{\text{em}} = 752 \text{ nm}$ for $[\text{Cu}(\text{pybt})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**77a**) in the solid state. The fundamental susceptibility of tetrahedral copper(I) complexes to distortions in the excited state and the associated increase in radiationless processes could be suppressed by introducing sterically demanding triarylphosphane ligands such as PTol_3 and DPEPhos . In this way, good quantum yields for this emission range of up to 11 % ($[\text{Cu}(\text{qubt})(\text{PTol}_3)_2]\text{PF}_6$ (**85b**)) were achieved. In addition, extensive stability tests were performed to determine the potential of the compounds for use in optoelectronic devices. Some of the complexes exhibited very high thermal stability up to over $250 \text{ }^\circ\text{C}$ and were able to withstand heightened temperatures ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) over a long period of time. In addition, some of the complexes were not subject to dissociative processes even in highly diluted solution for more than two days, which may be relevant for processing in solution.

Furthermore, photophysical studies on copper(I) diboryne complexes were carried out in cooperation with the group of Prof. Holger Braunschweig. In work on coinage metal diborene compounds, the efficient luminescence of the compound class has already been demonstrated, which was, however, attributed to fluorescence, despite the presence of metal atoms. This observation was attributed to the predominantly electrostatic character of the coinage metal-diborene bond. For the diboryne complexes, a redshift of the emission was expected due to the lower LUMO levels compared to diborenes. During the works of Dr. Jan Mies and Dr. Theresa Dellermann, three di- and trinuclear

copper(I)-diboryne complexes were synthesized, which were photophysically investigated in the course of this work (see Figure 3.2).

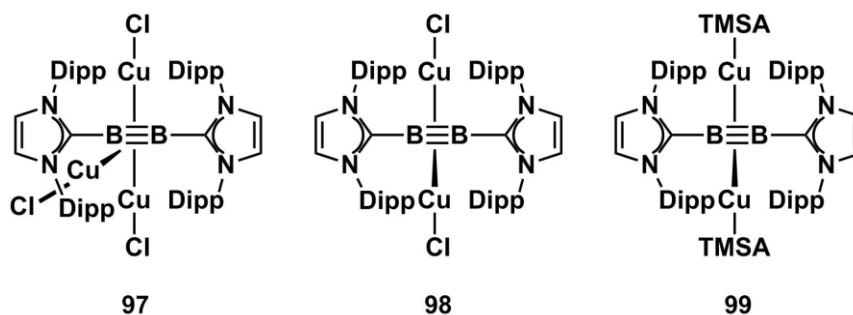


Figure 4.2: The copper(I) chlorido complexes **97**^[104a] and **98**^[104b] and the copper(I) trimethylsilylacetylene complex **99**^[104a].

As expected, the diboryne complexes **97-99** show bathochromically shifted emission in the solid and solution compared to the known diborene complexes, although the emission is due to phosphorescence. In addition, the efficiency of the trinuclear complex **97** ($\phi = 0.58$ in the solid state) is significantly higher than that of the dinuclear compounds **98** and **99** ($\phi < 0.03$). Supportive quantum chemical calculations have shown on the one hand that the copper-diboryne bond has significant covalent character. The transition metal atoms thus have a stronger influence on the radiative transitions, which explains the occurrence of phosphorescence due to increased spin orbit coupling. On the other hand, a linear arrangement of two copper fragments around the diboryne is necessary for efficient emission, which is always guaranteed in the case of the trinuclear complex **97**, but for the complexes **98** and **99**, there must be a distortion of the molecular structure and, consequently, it can only be observed in solution (see Figure 3.3).

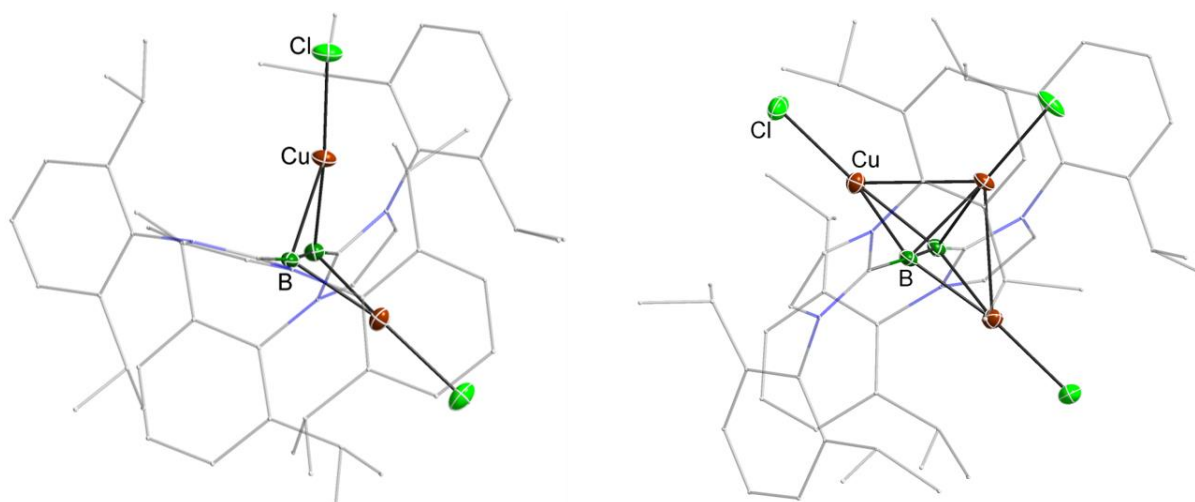


Figure 4.3: Molecular structures of the dinuclear complex **98** and the trinuclear copper diboryne complex **97** in the solid state. The ellipsoids are shown with a probability of 50 %, H atoms are omitted and the IDipp substituents of the boron atoms are depicted with 50 % transparency in the rod model for clarity.

Thus, the studies have clarified the complex emission behaviour of the copper(I) diboryne complexes on the one hand and demonstrated the relevance of this new compound class for low-energy emitter materials on the other.

In addition, preliminary work was carried out to investigate cooperative effects in dinuclear copper(I) compounds. Evidence of such efficiency-enhancing effects has been reported in the literature for dinuclear complexes in which cuprophilic interactions occur. However, since no clear design criteria

are known for the introduction of cuprophilous interactions in molecular species, the synthesis of easily accessible dinuclear compounds with spatially separated copper atoms as shown in Figure 3.4 was pursued.

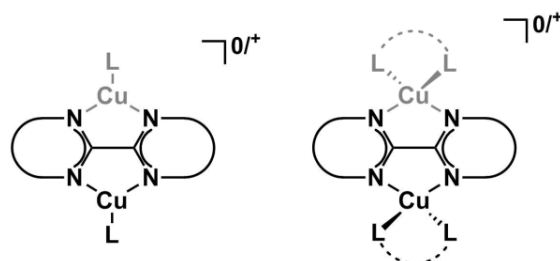


Figure 4.4: Schematic representation of the desired mono- and dinuclear copper(I) complexes with trigonal geometry for L = NHC and tetrahedral geometry for L = PR₃.

The preparation of mono- and dinuclear copper(I) complexes and their subsequent photophysical investigation should provide information on whether, despite the absence of a copper-copper bond and the corresponding absence of cluster-centered states, the efficiency of the dinuclear complexes is increased compared to their mononuclear analogues, e.g. due to the exertion of an external heavy atom effect of the second copper atom. As basic ligand system, bisbenzimidazole and benzimidazolpyrimidine were selected, which were substituted with alkyl groups due to their poor solubility and reactivity. In the course of this work, a reliable synthetic route for the bridging ligands with alkylated backbones was established. In addition, first experiments for the preparation of cationic and neutral mononuclear complexes were carried out. This enabled valuable insights to be gained into stability problems in solution, which were attributed to the increased steric demands of the bridging ligand and provide important information for the selection of donor ligands in future work.

In addition, the mechanochromic luminescence of a dinuclear copper complex known from preliminary work was investigated during the course of this work (see Figure 3.5).

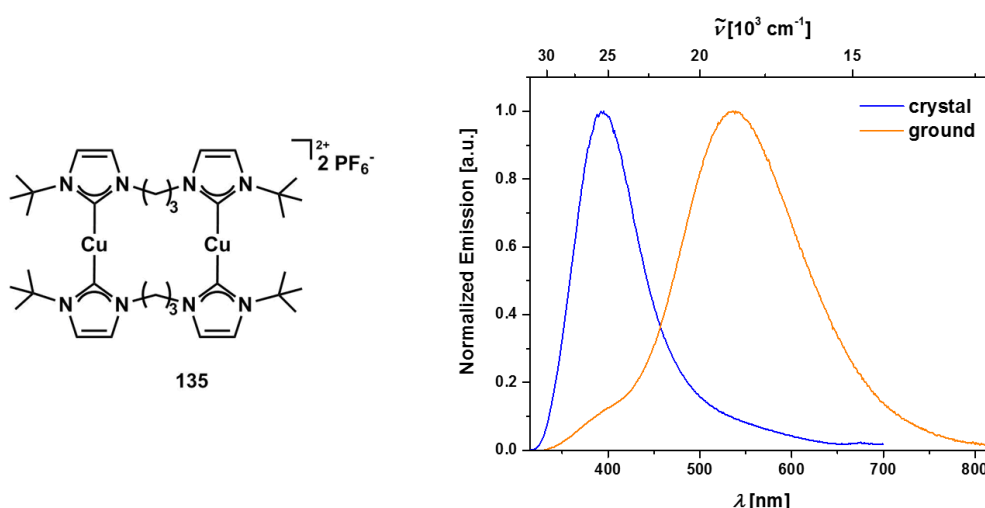


Figure 4.5: Dinuclear copper(I) carbene complex **135** of Nitsch and emission in the crystalline and amorphous solid.^[105]

While the crystal structure of the blue-emitting phase is known, it has not yet been possible to gain more detailed knowledge of the structure of the yellow-emitting polymorph and thus establish structure-property relationships. The occurrence of mechanochromic luminescence of such compounds is usually attributed to the introduction of cuprophilic interactions in the amorphous phase. For clarification of the mechanism in the case of complex **135**, the anion was first exchanged

for tetrafluoroborate, followed by the introduction of weakly coordinating anions (WCAs). The WCAs were expected to exert a significant influence on the molecular structure in the single crystal and allow isolation of the polymorphic phase responsible for the yellow emission. However, due to stability problems during the salt metathesis reactions, this approach had to be discarded. Instead, the employment of various spectroscopic methods has provided extensive information on the properties of the compounds in the ground and excited state. Raman and IR spectroscopy showed that the phase change does not change the constitution of the compound in the ground state. Through ^1H - ^{19}F -HOESY and ^{19}F solid-state NMR experiments, it was determined that cation and anion are paired and interact in both solution and solid state. Since the BF_4 and PF_6 complexes exhibit a very similar emission behavior in solution and in the amorphous solid, it was consequently assumed that the structures responsible for the emission in both media are comparable. In addition, ESR spectroscopy was used to prove that the two copper atoms do not converge sufficiently to produce dipolar interactions in the ground state. With the aid of supporting quantum chemical calculations, mechanochromic luminescence was therefore not attributed to the occurrence of cuprophilic interactions, but to the formation of a bond between the copper atoms and the fluorine atoms of the anions in the excited state, which is a completely new mechanism for mechanochromic luminescence in copper(I) complexes. Further photophysical studies have also shown that, in addition to mechanical stimuli, the emission is also sensitive to temperature and solvent vapours, making it a multi-responsive compound class.

5. Experimentalteil

5.1 Allgemeine Ausführungen

Allgemeine Arbeitstechniken und Chemikalien

Die meisten Startmaterialien wurden aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet, mit Ausnahme von 2-(Pyridin-2-yl)-benzothiazol^[108,157], 2-(Quinolin-2-yl)-benzothiazol^[108,157], 2,2'-Bibenzimidazol^[134a], 2-(Pyrimidin-2-yl)-benzimidazol^[134b], Tri-(p-tolyl)-Phosphan, *tert*-Butylimidazol^[158], Bis-(μ -(1,1'-methylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden))-dikupfer(I)-dihexafluorophosphat^[105,159], 1,3-Di-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-ylidenkupfer(I)-chlorid^[160], Bis-(di-(1,3-(*tert*-butyl))-imidazolin-2-yliden)-kupfer(I)-hexafluorophosphat^[105,161] und 1,1'-Propylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazoliumdihexafluorophosphat^[105] die aus Beständen der Arbeitsgruppe bezogen wurden, Kalium-*tert*-butoxid, welches durch Sublimation gereinigt wurde, sowie [Cu(MeCN)₄]PF₆ und [Cu(MeCN)₄]BF₄, die anhand der unten aufgeführten Vorschrift hergestellt wurden. 1,1'-Propylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-1H-imidazolium-dibromid und Bis-(μ -(1,1'-propylen-bis(3,3'-*tert*-butyl)-imidazolin-2-yliden))-dikupfer(I)-dihexafluorophosphat wurden gemäß der Literatur^[105] hergestellt. Darüber hinaus wurden folgende Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung gestellt: Lithium-tetra(perfluoro-*tert*-butoxy)-aluminat von Prof. Ingo Krossing, Lithium-tetrakis(3,5-dichlorophenyl)-borat von Prof. Holger Braunschweig und Ammoniumtetrafluoroborat von Prof. Maik Finze.

Organische Lösungsmittel für synthetische Versuche und photophysikalische Studien hatten HPLC-Grad und wurden mit einem Innovative Technology Inc. Pure-Solv-Lösungsmittelreinigungssystem (Solvent Purification System) getrocknet und anschließend durch Spülen mit Argon deoxygeniert. Alle synthetischen Reaktionen wurden in einer Innovative Technology Inc.-Handschuhbox oder unter Argonatmosphäre unter Anwendung von Standard-Schlenktechniken durchgeführt.

Zersetzungs- und Schmelztemperaturen wurden mit einem SRS OptiMelt-System bestimmt. Proben wurden mit einer Rate von 10 K min⁻¹ auf bis zu 250 °C erhitzt, Zersetzung findet ab der angegebenen Temperatur (T_{dec}) statt.

Säulenchromatographie wurde mit einem Biotage® Isolera Four-System mit von Biotage bezogenen Silica-Trennsäulen (Biotage SNAP cartridge KP-Sil 25 g) durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

Sämtliche NMR-Experimente wurden in der NMR-Abteilung des Anorganischen Instituts der Universität Würzburg unter der Leitung von Dr. Rüdiger Bertermann durchgeführt. ¹H-, ¹¹B-, ¹³C{¹H}-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR-Spektren wurden entweder auf einem Bruker Avance 500 (¹H: 500 MHz; ¹¹B: 160.5 MHz; ¹³C: 125 MHz; ¹⁹F: 470 MHz; ³¹P: 202 MHz), einem Bruker DRX 300 (HOESY; ¹H: 300 MHz; ¹⁹F: 282 MHz) oder einem Bruker Avance 200 (¹H: 200 MHz; ¹⁹F: 188 MHz) NMR-Spektrometer aufgenommen.

Festkörper-MAS-NMR-Spektren (Magic Angle Spinning) wurden auf einem Bruker DSX-400 Festkörper-NMR-Spektrometer (¹¹B: 128.38 MHz; ¹⁹F: 376.36 MHz; ZrO₂-Rotor, 4mm Durchmesser) gemessen.

Chemische Verschiebungen sind in ppm (parts per million) angegeben. Für ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden Signale relativ zum genutzten deuterierten Lösungsmittel als internem Standard oder

Tetramethylsilan (TMS, $\delta(^1\text{H}, ^{13}\text{C}) = 0.00$ ppm) als externem Standard angegeben, für ^{11}B -NMR-Spektren relativ zu Bortrifluorid-diethyletherat ($[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$, $\delta(^{11}\text{B}) = 0.00$ ppm), für ^{19}F -NMR-Spektren relativ zu Trichlorfluormethan (CFCl_3 , $\delta(^{19}\text{F}) = 0.00$ ppm) und für ^{31}P -NMR-Spektren relativ zu 85 %-iger Phosphorsäure als externem Standard.

Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Spinmultiplizität genutzt: br = breit, s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, ddd = Dublett von Dubletts von Dubletts, t = Triplett, vt = virtuelles Triplett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett.

Massenspektrometrie

Hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden mit einem Exactive Plus Orbitrap MS-System der Firma Thermo Scientific durch Electrospray-Ionisierung (ESI) gemessen.

Elementaranalyse

Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden mit einem Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH gemessen.

Röntgendiffraktometrie

Für Einkristallstrukturanalysen geeignete Kristalle wurden mit Perfluoropolyether-Öl benetzt und auf einen MiTeGen-Probenhalter aufgebracht. Diffraktionsdaten wurden auf einem Nonius Kappa 3-Kreis-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und Röntgenröhre mit Molybdänanode zur Erzeugung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å; Anode mit 50 V und 30 mA betrieben) aufgenommen. Das Diffraktometer ist mit einem Bruker Apex II Flächendetektor und Stickstoffkühlung (open-flow N_2 Cryoflex II von Bruker) ausgestattet. Die Messungen wurden bei 100 K durchgeführt.

Die Daten wurden mit der Bruker Apex2 Softwaresuite reduziert. Anschließend wurden die Strukturen entweder mit ShelX94 oder ShelX5 unter Verwendung von ShelXT96 oder ShelXT7 gelöst und mit ShelXle verfeinert.^[162] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anhand der Fourier-Karten lokalisiert und anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen. Die veröffentlichten kristallographischen Daten wurden im Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt.

Photophysikalische Messungen

UV-VIS-Absorptionsspektren wurden mit einem Agilent 1100 Series Diodenarray-Spektrophotometer aufgenommen. Es wurden Quartzküvetten mit einer Standardlänge von 10 mm und einem Schraubdeckelverschluss verwendet. Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit einem Edinburgh Instruments FLSP920-Spektrometer, ausgestattet mit einer 450 W Xenon-Gasentladungslampe, Doppelmonochromatoren für den Anregungs- und Emissionsstrahlengang und Photomultipliern (PMT-R928-P und PMT-R5509-42) als Detektoren, aufgenommen. Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit den Standardkorrekturen des Herstellers für die Intensitätsverteilung der Lichtquelle und die Sensibilität des Detektors korrigiert. Quantenausbeuten wurden mit einer Integrationskugel (Ulbricht-Kugel) für das Edinburgh Instruments FLSP920-Spektrometer bestimmt. Die Lumineszenzlebenszeiten wurden entweder mit einer gepulsten 60 W Xenon Mikrosekunden-Blitzlampe (μF900) bei einer Frequenz von 100 Hz und einem Multikanal-Skaliermodul gemessen, oder

mit einem TCSPC-Modul (time-correlated single photon counting) mit gepulsten Laserdioden als Lichtquelle. Für TCSPC-Messungen wurde stets die Instrument Response Function (IRF) aufgenommen, wobei für Festkörpermessungen Bariumsulfat und für Lösungsmessungen eine Ludox®-Suspension als Referenz genutzt wurde. Für Tieftemperaturmessungen wurde ein Oxford Optistat-Kryostat verwendet.

Im Rahmen der Untersuchungen mechanochromer Lumineszenz wurden feinpulvrige, amorphe Proben entweder durch zehnfaches Mahlen mit Mörser und Pistill oder durch Ausfällen aus einer Lösung mittels reverse antisolvent addition erhalten. Hierzu wurde eine gesättigte Lösung in Acetonitril hergestellt und tropfenweise zu einem zehnfachen Überschuss Hexan zugegeben, der Niederschlag direkt im Anschluss filtriert und im Vakuum getrocknet. Wurde der Niederschlag für mindestens eine Woche im Acetonitril-Hexan-Gemisch suspendiert, konnte nach Filtration und Trocknung ein feinpulvriger Feststoff mit Emissionseigenschaften analog zum kristallinen Feststoff erhalten werden.

Cyclovoltammetrie

CV-Messungen wurden von Dr. Ivo Krummenacher aus der Arbeitsgruppe von Prof. Holger Braunschweig durchgeführt. Cyclovoltammetrie-Messungen wurden mit einem Gamry Instruments Reference 600-Potentiostat durchgeführt. Es wurde ein Standardaufbau mit einer Drei-Elektroden-Zelle genutzt, wobei eine Platin-Scheibe als Arbeitselektrode, ein Platin-Draht als Gegenelektrode und ein Silberdraht, getrennt durch eine Vycor-Membran, als Referenzelektrode diente. Redoxpotentiale sind gegen Ferrocen/Ferrocenium ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]_{+/0}$) als Redoxpaar angegeben, wobei Decamethylferrocen als interner Standard verwendet wurde. Als Leitsalz wurde Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat ($[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) verwendet. Ein Ausgleich für Widerstandsverluste (iR-Drop) wurde für alle Messungen angewendet.

IR-/Raman-Spektroskopie

IR- und Raman-Messungen wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Ingo Fischer durchgeführt. Die FIR-Messungen (fernere Infrarot) wurden mit einem Bruker IFS 120 HR FTIR-Spektrometer mit einer Global-Lichtquelle aufgenommen. Die Proben wurden in Nujol suspendiert (Alfa Aesar, für IR-Spektroskopie) und zwischen zwei Polyethylen-Fenster eingebracht, wobei so wenig Kraft wie möglich verwendet wurde, um die notwendige Phasenreinheit zu gewährleisten. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu optimieren wurden die Messungen im Vakuum durchgeführt. Die IR-Daten wurden in einem Bereich von $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen, wobei ein $3.5\text{ }\mu\text{m}$ Mylar® Lichtteiler und ein DTGS-Detektor verwendet wurden.

Für die Raman-Messungen wurde ein FRA 106-Modul desselben IFS 120 HR-Spektrometers genutzt. Die Raman-Spektren wurden bei 1064 nm mit einer 180° Streuungsgeometrie angeregt, wobei ein CaF_2 -Lichtteiler und ein N_2 -gekühlter Ge-Detektor verwendet wurden. Die Auflösung wurde auf 2 cm^{-1} eingestellt und die Signale zwischen $120\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden von Dr. Jan Sprenger aus der Arbeitsgruppe von Prof. Maik Finze durchgeführt. Dynamische Differenzkalorimetrie wurde mit einem DSC 204 F1 Phoenix der Firma Netzsch in einem Bereich von $20\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Rate von

25 K min⁻¹ erhitzt und für drei Stunden bei 120 °C gehalten, wobei ein konstanter Fluss von 40 ml min⁻¹ Stickstoff gewährleistet wurde.

ESR-Spektroskopie

ESR-Messungen wurden von Dr. Andreas Sperlich und Mitarbeitern durchgeführt. ESR-Spektren wurden mit einem modifizierten X-Band-Spektrometer vom Typ Bruker E300 bei 9.4 GHz (20 mW) aufgenommen. Die Pulverproben wurden in die Resonanz-Kavität (Bruker ER4104OR) mit optischem Zugang eingebracht und mit einem continuous-flow Helium-Kryostaten (Oxford ESR 900) auf 20 K gekühlt. Das Signal wurde in erster Ableitung der Magnetfeldmodulation als Referenz für den lock-in-Verstärker detektiert. Die Anregung der Probe erfolgte mit einem gepulsten 266 nm Nd-YAG-Laster mit einer Frequenz von 15 Hz und 6 ns Pulslänge bei einer maximalen Leistung von 130 µJ pro Puls. Spektrensimulationen wurden mit easyspin^[163] durchgeführt. In den Spektren sind kleine Verzerrungen zwischen 336-338 mT zu beobachten, sowohl für **133** als auch für **135**, welche gewöhnlichen organischen Verunreinigungen zugeschrieben werden, die im Rahmen der Synthese auftreten. Nach längerer intensiver Bestrahlung bei 266 nm wächst dieses Signal, da vermutlich vermehrt organische Radikale durch Zersetzung gebildet werden. Das Signal nimmt im Lauf mehrerer Tage in He-Atmosphäre ab.

EPR Easyspin simulation

```
% Two coupled electrons on two copper atoms
```

```
Sys.S = [1/2 1/2]; % two-electron 1/2 systems
```

```
Sys.g = [2.10 2.040 2.024; 2.09 2.040 2.024]; % two identical g-Tensors
```

```
Sys.HStrain=[35.4 18.7 72.6];
```

```
Sys.ee=[9.5 89.8 9.5]; % dipolar interaction tensor [MHz]
```

```
Sys.eeFrame=[0 9.7 0]*pi/180; % angle between two centres, pi/180 converts from degrees to radians
```

```
Sys.Nucs = 'Cu,Cu'; % two copper nuclei
```

```
Sys.A = [0 71.5 0 0 0 0;0 0 0 0 58.5 0]; % [1 2]=[1 1 2]axial hyperfine coupling, hfc to the close Cu nucleus is big, the hfc to the remote Cu nucleus is set to zero
```

```
Exp.mwFreq = 9.437; % GHz
```

```
Exp.Range = [300.985 371.187]; % mT
```

```
Exp.nPoints = 701;
```

```
[field,spectrum] = pepper(Sys,Exp);
```

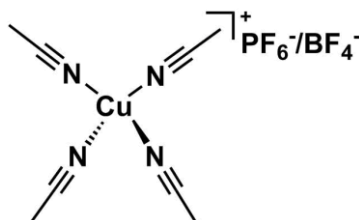
DFT/TD-DFT

Berechnungen in der Gas-Phase wurden mit der ORCA 3.0.2 (Kapitel 2.1) oder ORCA 4.0.1 (Kapitel 2.4) Programmsuite durchgeführt.^[164] Geometrieoptimierungen wurden mit dem in ORCA implementierten PBE0-Funktional^[165] durchgeführt. Frequenzanalyse wurde verwendet, um zu gewährleisten, dass es sich bei den optimierten Strukturen um globale Energieminima handelt. Der def2-TZVP-Basissatz^[166] wurde für alle Atome zusammen mit dem zusätzlichen def2-TZVP/J-Basissatz verwendet, um Berechnungen im Rahmen der RI-Näherung zu beschleunigen. Relativistische Effekte der Cu(I)-Komplexe wurden durch Anwendung von ZORA^[167] berücksichtigt, während van der Waals-

Wechselwirkungen durch empirische Dispersionskorrektur (Grimme-D3BJ)^[168] berücksichtigt wurden. TD-DFT-Rechnungen der ersten 50 angeregten Singulett- und Triplett-Zustände wurden mit demselben Funktional durchgeführt. Darstellungen der Molekülorbitale wurden mit dem in ORCA 3.0.2 (Kapitel 2.1) oder ORCA 4.0.1 (Kapitel 2.4) enthaltenen `orca_plot` oder mit `gOpenMol 3.00`^[169] erstellt.

5.2 Synthese und Charakterisierung

Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat/-tetrafluoroborat (74/139)



Die Reaktion ist bis zum Filtrationsschritt ausschließlich mit Plastikgeräten im Abzug durchzuführen. Hexafluorophosphorsäure und Tetrafluorborsäure können HF freisetzen und Glasgeräte angreifen, was zu einem Anionengemisch von Hexafluorophosphat, Pentafluorosilicat und Tetrafluoroborat führt. Verbliebene Spuren der Säure müssen durch Waschen mit Isopropanol entfernt werden, da sie sonst als Verunreinigung in Folgereaktionen zu einem Anionengemisch führen können.

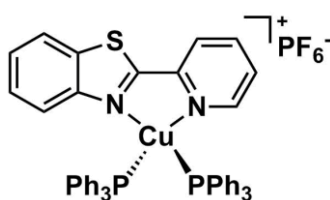
In einem Plastikgefäß wurde basisches Kupfercarbonat (1.95 g, 8.8 mmol, entspricht 17.6 mmol Cu^{II}) und elementares Kupfer (Pulver, 2.25 g, 35.4 mmol) in Acetonitril (100 ml) suspendiert. Anschließend wurde eine 65 %-ige Lösung von Hexafluorophosphorsäure (15.45 ml, 106.2 mmol) oder eine 50 %-ige Lösung von Tetrafluorborsäure (13.32 ml, 106.2 mmol) tropfenweise mit einer Plastikspritze zugegeben und die schwach blaue Lösung für 45 Minuten bei 70 °C gerührt, wobei sie sich langsam entfärbte. Die klare Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend vom verbliebenen Kupfer in eisgekühlten Diethylether (150 ml) dekantiert, wobei sich ein farbloser Niederschlag ausbildete. Der Niederschlag wurde filtriert und mit dreimal 25 ml eiskaltem Isopropanol und dreimal 25 ml Diethylether gewaschen. Der feinkristalline, farblose Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet und unter Schutzgasbedingungen gelagert.

Ausbeute: 9.18 g (70 % von 35.2 mmol möglichem Cu^I, für Hexafluorophosphat) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 1.96 (s) ppm; ¹⁹F-NMR (470 MHz, CD₃CN): δ = -73.0 (d, ¹J_{F-P} = 705.5 Hz) ppm; ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₃CN): δ = -144.6 (sept, ¹J_{P-F} = 705.5 Hz) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 1.96 (s) ppm; ¹¹B-NMR (160 MHz, CD₃CN): δ = -1.1; ¹⁹F-NMR (470 MHz, CD₃CN): δ = -151.8 (¹⁰BF₄⁻), -151.9 (¹¹BF₄⁻) ppm.

2-(Pyridin-2-yl)-benzothiazol-bis-(triphenylphosphan)kupfer(I)-hexafluorophosphat (78a)



Allgemeine Vorschrift zu Darstellung der folgenden Kupfer(I)-Phosphan-Komplexe: $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (200 mg, 0.54 mmol) und pybt (114 mg, 0.54 mmol) oder qybt (141 mg, 0.54 mmol) wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und für 1 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt, wodurch sich eine gelbliche Lösung ergab. Anschließend wurde die entsprechende Menge des Phosphanliganden (Triphenylphosphan: 281 mg, 1.08 mmol; Diphenylphosphinoethan: 214 mg, 0.54 mmol), gelöst in 10 ml Dichlormethan, zugegeben, was zu einem umgehenden Farbumschlag zu gelb-orange führte. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, im Vakuum getrocknet und der verbliebene Feststoff dreimal mit n-Hexan (je 3 ml) und Diethylether (je 3 ml) gewaschen. Kristalle für Spektroskopie und Kristallstrukturbestimmung konnten durch Etherdiffusion in eine gesättigte Dichlormethan- oder Chloroformlösung gewonnen werden. (Die bestimmten Ausbeuten können Abweichungen vom Erwartungswert aufweisen, wenn andere Stoffmengen eingesetzt wurden).

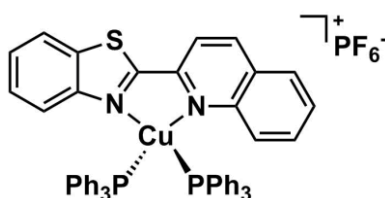
Ausbeute: 165 mg (27 %) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.30 (d, $J_{\text{H-H}} = 5$ Hz, 1H, Pyridin), 8.14 (m, 2H, Pyridin), 8.00 (d, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, 1H, Benzothiazol), 7.54 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 5$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 1H, Pyridin), 7.48 (m, 2H, Benzothiazol), 7.36 (m, 6H PPh_3 , 1H Benzothiazol), 7.19 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, 12H, PPh_3), 7.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, 12H, PPh_3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 165.1 (t, $J = 4$ Hz), 149.7 (s), 149.6 (s), 147.5 (m), 139.9 (s), 134.5 (s), 132.9 (t, $J = 8$ Hz), 131.6 (s), 131.5 (s), 131.3 (s), 130.5 (s), 129.0 (t, $J = 5$ Hz), 127.9 (s), 127.6 (s), 127.5 (s), 125.1 (s), 123.1 (s), 122.5 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): δ = -73.5 (d, $^1J_{\text{P-F}} = 711$ Hz, PF_6) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3): δ = 2.6 (br s, PPh_3), -144.2 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 711$ Hz, PF_6) ppm.

HRMS (ESI) m/z: $[\text{M-PF}_6]^+$ berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{CuN}_2\text{P}_2\text{S}$ 799.1521, gefunden 799.1508; $[\text{M-PF}_6\text{-pybt}]^+$ berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ 587.1113, gefunden 587.1106.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{CuF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (945.36 g/mol): C 60.98, H 4.05, N 2.96, S 3.39 %; gefunden: C 60.98, H 3.98, N 3.14, S 3.04 %.

2-(Quinolin-2-yl)-benzothiazol-bis-(triphenylphosphan)kupfer(I)-hexafluorophosphat (78b)



Ausbeute: 143 mg (28 %) eines orangenen, kristallinen Feststoffs.

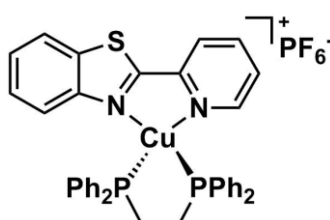
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.69 (d, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, 1H, Quinolin), 8.27 (d, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, 1H, Quinolin), 8.03 (d, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, 1H, Quinolin), 7.98 (d, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, 1H Benzothiazol), 7.86 (br s, 1H, Quinolin), 7.58 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, 1H Benzothiazol), 7.48 (m, 1H, Quinolin), 7.35 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, 6H, PPh_3),

7.30 (m, 1H Quinolin, 1H Benzothiazol), 7.14 (dd, $J_{H-H} = 7$ Hz, $J_{H-H} = 8$ Hz, 1H Benzothiazol, 12H PPh₃), 7.06 (d, $J_{H-H} = 7$ Hz, 12H, PPh₃) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.9$ (s), 150.4 (s), 148.2 (s), 145.8 (s), 140.9 (s), 135.4 (s), 133.2 (s), 131.7 (s), 131.3 (s), 130.6 (s), 129.8 (s), 129.3 (s), 129.2 (s), 127.7 (s), 127.6 (s), 123.2 (s), 123.1 (s), 121.1 (s) ppm; ¹⁹F-NMR (470 MHz CDCl₃): $\delta = -72.9$ (d, $^1J_{P-F} = 714$ Hz, PF₆) ppm; ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.8$ (br s, PPh₃), -144.1 (sept, $^1J_{P-F} = 714$ Hz, PF₆) ppm.

HRMS (ESI) m/z: [M-PF₆]⁺ berechnet für C₅₂H₄₀CuN₂P₂S 849.1678, gefunden 849.1687; [M-PF₆-qybt]⁺ berechnet für C₃₆H₃₀CuP₂ 587.1113, gefunden 587.1103.

Elementaranalyse berechnet für C₅₂H₄₀CuF₆N₂P₃S (995.42 g/mol): C 62.74, H 4.05, N 2.81, S 3.22 %; gefunden: C 63.49, H 4.22, N 3.12, S 3.12 %.

Diphenylphosphinoethan-2-(pyridin-2-yl)-benzothiazolkupfer(I)-hexafluorophosphat (87a)



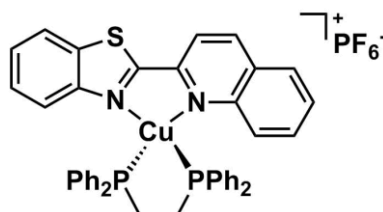
Ausbeute: 423 mg (95 %) eines orangenen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.46$ (br s, $J_{H-H} = 3$ Hz, 1H, Pyridin), 8.34 (d, $J_{H-H} = 8$ Hz, 1H, Pyridin), 8.22 (t, $J_{H-H} = 8$ Hz, 1H, Pyridin), 8.07 (d, $J_{H-H} = 8$, 1H, Benzothiazol), 7.70 (dd, $J_{H-H} = 5$ Hz, 1H, Pyridin), 7.52 (m, $J_{H-H} = 9$ Hz, $J_{H-H} = 8$ Hz, 1H, Benzothiazol), 7.36 (m, 1H Benzothiazol, 16H Phenyl), 7.20 (m, 1H Benzothiazol 4H, Phenyl), 2.75 (br s, 4H, P-CH₂) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.9$ (s), 150.7 (s), 150.0 (s), 148.1 (s), 139.6 (s), 134.5 (s), 133.4 (s), 132.6 (s), 132.0 (t), 130.5 (s), 130.4 (br s), 130.3 (br s), 129.3 (s), 129.0 (s), 127.9 (s), 127.8 (s), 127.7 (s), 124.8 (s), 123.0 (s), 122.9 (s), 28.9 (t), 28.0 (s), 20.0 (t) ppm; ¹⁹F-NMR (470 MHz CDCl₃): $\delta = -72.9$ (d, $^1J_{P-F} = 713$ Hz, PF₆) ppm; ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): $\delta = -4.5$ (br s, dppe), -144.1 (sept, $^1J_{P-F} = 713$ Hz, PF₆) ppm.

HRMS (ESI) m/z: [M-PF₆]⁺ berechnet für C₃₈H₃₂CuN₂P₂S 673.1052, gefunden 673.1045; [M-PF₆-pybt]⁺ berechnet für C₂₆H₂₄CuP₂ 461.0649, gefunden 461.0638. Weitere Signale wurden bei 859.1992 und 502.0905 gefunden, die auf die Anwesenheit homoleptischer Komplexe hinweisen. Da im ³¹P-NMR-Spektrum nur eine dppe-Spezies gefunden wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich um Zersetzungsreaktionen im Rahmen der Ionisierung handelt.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₃₂CuF₆N₂P₃S (819.21 g/mol): C 55.71, H 3.94, N 3.42, S 3.91 %; gefunden: C 55.54, H 3.86, N 3.43, S 3.63 %.

Diphenylphosphinoethan-2-(quinolin-2-yl)-benzothiazolkupfer(I)-hexafluorophosphat (87b)



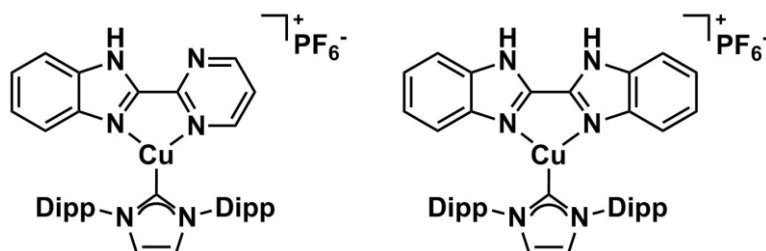
Ausbeute: 385 mg (81 %) eines roten, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 (d, J_{H-H} = 8 Hz, 1H, Quinolin), 8.44 (d, J_{H-H} = 8 Hz, 1H, Quinolin), 8.13 (d, J_{H-H} = 8 Hz, 1H, Quinolin), 8.04 (d, J_{H-H} = 8 Hz, 1H Benzothiazol), 7.58 (m, 1H, Benzothiazol), 7.54 (m, 1H, Benzothiazol), 7.48 (d, 1H, Quinolin), 7.39-7.27 (m, 1H Benzthiazol, 2H Quinolin, 8H Phenyl), 7.23-7.07 (m, 12H, Phenyl), 2.98 (m, 4H, P-CH₂) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.9 (s), 150.4 (s), 148.2 (s), 145.8 (s), 140.9 (s), 135.4 (s), 133.2 (s), 131.7 (s), 131.3 (s), 130.6 (s), 129.8 (s), 129.3 (s), 129.2 (s), 127.7 (s), 127.6 (s), 123.2 (s), 123.1 (s), 121.1 (s) ppm; ¹⁹F-NMR (470 MHz CDCl₃): δ = -72.9 (d, ¹J_{P-F} = 714 Hz, PF₆) ppm; ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = -4.3 (br s, dppe), -144.1 (sept, ¹J_{P-F} = 714 Hz, PF₆) ppm.

HRMS (ESI) m/z: [M-PF₆]⁺ berechnet für C₄₂H₃₄CuN₂P₂S 723.1208, gefunden 723.1196; [M-PF₆-qybt]⁺ berechnet für C₂₆H₂₄CuP₂ 461.0649, gefunden 461.0637. Weitere Signale wurden bei 859.1981 und 502.0904 gefunden, die auf die Anwesenheit homoleptischer Komplexe hinweisen. Da im ³¹P-NMR-Spektrum nur eine dppe-Spezies gefunden wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich um Zersetzungsreaktionen im Rahmen der Ionisierung handelt.

Elementaranalyse berechnet für C₄₂H₃₄CuF₆N₂P₂S (869.27 g/mol): C 58.03, H 3.94, N 3.22, S 3.69 %; gefunden: C 57.90, H 4.05, N 3.42, S 3.45 %.

1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden-2-(pyrimidin-2-yl)-benzimidazol- und 2,2'-Bibenzimidazol-1,3-bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden-Kupfer(I)-hexafluorophosphat (107 & 108)



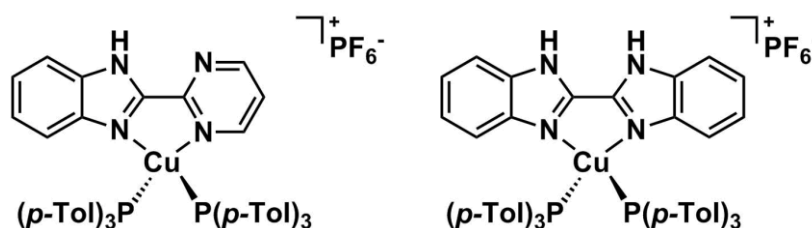
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der folgenden 2-(Pyrimidin-2-yl)-benzimidazol- und 2,2'-Bibenzimidazol-Kupfer(I)-Carben-Komplexe:

1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden-Kupfer(I)-chlorid (IDippCuCl) (61 mg, 0.13 mmol) und Silber(I)-hexafluorophosphat (32 mg, 0.13 mmol) wurden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Anschließend wurde die entsprechende Menge N4H-Ligand (bbim: 29 mg, 0.13 mmol; pymbim: 25 mg, 0.13 mmol) zugegeben und die sich ergebende gelbe Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Suspension wurde filtriert

und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein gelber Feststoff erhalten wurde. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren mehrere Spezies sichtbar, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

Um eine selektivere Reaktion zu gewährleisten, sollten Alkyl-Substituenten in die N4-Liganden eingeführt werden. Hierdurch sollte die Löslichkeit und das Reaktionsverhalten positiv beeinflusst werden.

2-(Pyrimidin-2-yl)-benzimidazol-bis(tri(*p*-tolyl)-phosphin)- und 2,2'-Bibenzimidazol-bis(tri(*p*-tolyl)-phosphin)-Kupfer(I)-hexafluorophosphat (111 & 110)

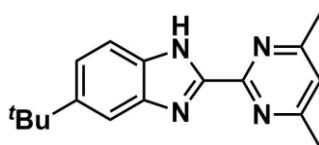


Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der folgenden 2-(Pyrimidin-2-yl)-benzimidazol- und 2,2'-Bibenzimidazol-Kupfer(I)-Phosphan-Komplexe:

Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-hexafluorophosphat (37 mg, 0.1 mmol) und Tri-(*p*-tolyl)-Phosphan (61 mg, 0.2 mmol) wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst. Eine Suspension der entsprechenden Menge des jeweiligen N4H-Liganden (bbim: 23 mg, 0.1 mmol; pymbim: 20 mg, 0.1 mmol) in 3 ml Dichlormethan wurde hinzugegeben, wodurch eine gelbe Suspension entstand. Nach mehreren Stunden löste sich der Feststoff vollständig auf und die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit Hexan und Diethylether (dreimal je 2 ml) gewaschen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten jedoch fast ausschließlich Signale für den Tri-(*p*-tolyl)-Phosphanliganden und nur anteilig für den N4-Liganden gefunden werden.

Um eine selektivere Reaktion zu gewährleisten, sollten Alkyl-Substituenten in die N4-Liganden eingeführt werden. Hierdurch sollte die Löslichkeit und das Reaktionsverhalten positiv beeinflusst werden.

5-(*tert*-Butyl)-2-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-benzimidazol (112)

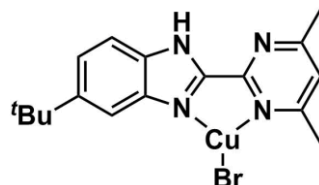


In einem Rundkolben wurden 4-*tert*-Butylphenylen-1,2-diamin (1.23 g, 7.5 mmol) und 4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonitril (1.00 g, 7.5 mmol) ohne Lösungsmittel für 2 h auf 160 °C erhitzt. Die Mischung verflüssigte sich oberhalb von 100 °C und verfärbte sich von beige nach dunkelbraun. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Verunreinigungen mit Acetonitril entfernt und das Produkt anschließend mit Diethylether extrahiert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde aus Ethanol zu einem beige-gelben Feststoff umkristallisiert.

Ausbeute: 1.19 g (57 %) eines beigen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.30$ (br s, 1H, NH), 7.69 (s, 1H, Benzimidazol), 7.61 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, 1H, Benzimidazol), 7.41 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, 1.8 Hz, 1H, Benzimidazol), 7.16 (s, 1H, Pyrimidin), 2.51 (s, 6H, Pyrimidin- CH_3), 1.39 (s, 9H, Benzimidazol- $t\text{Bu}$) ppm.

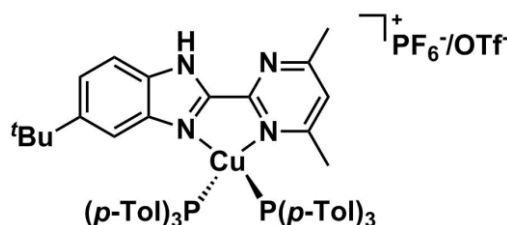
5-(tert-Butyl)-2-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-benzimidazol-Kupfer(I)-bromid (114)



Kupfer(I)-bromid-dimethylsulfid (73 mg, 0.35 mmol) und 5-(*tert*-Butyl)-2-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-benzimidazol (100 mg, 0.35 mmol) wurden in 5 ml Acetonitril vermengt, wobei sich sofort eine orangene Suspension bildete. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan und Ether (dreimal je 3 ml) gewaschen. Der erhaltene orangene Feststoff wies sehr schlechte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln auf und konnte nur in Acetonitril und DMSO anteilig gelöst werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.80$ -7.45 (m, 3H, Benzimidazol), 7.31 (s, 1H, Pyrimidin), 2.50 (s, 6H, Pyrimidin- CH_3), 1.37 (s, 9H, Benzimidazol- $t\text{Bu}$) ppm.

5-(tert-Butyl)-2-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-benzimidazol-bis(tri(*p*-tolyl)-phosphin)-kupfer(I)-hexafluorophosphat/-triflat (116)



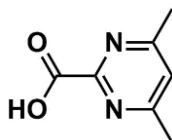
Die Herstellung des Hexafluorophosphatsalzes erfolgte gemäß der Vorschrift für den unsubstituierten N4H-Liganden. Es konnte ein verbesserter, aber nach wie vor unvollständiger Umsatz beobachtet werden, weshalb eine alternative Syntheseroute ausgehend vom Kupfer(I)-bromidkomplex des substituierten N4H-Liganden verwendet wurde.

Für die Herstellung des Triflatsalzes wurde folgendermaßen vorgegangen: Silber(I)-triflat (12 mg, 0.05 mmol) und Tri-(*p*-tolyl)-Phosphan (32 mg, 0.10 mmol) wurden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst. Unter Rühren wurde eine Suspension des N4H-Kupfer(I)-bromidkomplexes (20 mg, 0.05 mmol) in 2 ml Tetrahydrofuran zugegeben, wobei sich die Suspension von orange nach gelb verfärbte. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan und Diethylether (dreimal je 2 ml) gewaschen. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte eine sehr selektive Reaktion festgestellt werden, wobei ein leichter Überschuss des Phosphans zu erkennen war. Außerdem wies die Aufspaltung des *tert*-Butylsignals (1.38 und 1.25 ppm) darauf hin, dass zwei Konstitutionsisomere des N4H-Liganden vorlagen, wobei sich die *tert*-Butylgruppe entweder in der 4- oder 5-Position des Benzimidazol-Liganden befand. Da angenommen wurde, dass eine Trennung der Isomere sehr zeitaufwendig wäre und auch

in Zukunft ein Problem darstellen würde, wurde ein neuer Ligand mit symmetrischem Substitutionsmuster synthetisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): δ = 11.40 (br s, 0.6 H, NH), 7.70-6.96 (m, 33H, Benzimidazol, Pyrimidin, Toly), 2.39 (s, 6H, Pyrimidin- CH_3), 2.29 (s, 21H, Toly- CH_3), 1.38 & 1.25 (je s, 9H, Benzimidazol- $t\text{Bu}$) ppm.

4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonsäure (119)

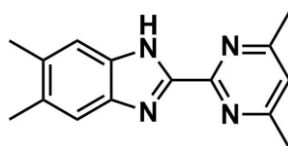


In einem Rundkolben wurde Dimethylpyrimidin-2-carbonitril (1.75 g, 13.1 mmol) in 10 ml destilliertem Wasser suspendiert. Anschließend wurde Natriumhydroxid (1.10 g, 27.6 mmol) zugesetzt und die Suspension für 2 h bei 55 °C gerührt, wobei sich nach ca. 15 min eine schwach gelbe Lösung bildete. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde durch Zugabe von 2M HCl ein pH-Wert von 4 eingestellt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene cremefarbene Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert, wodurch ein farbloses kristallines Pulver erhalten wurde.

Ausbeute: 3.8 g (100 %, zusätzliche Masse durch NaCl) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ = 7.35 (s, 1H, Pyrimidin), 2.52 (s, 6H, Pyrimidin- CH_3) ppm.

2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol (117)



In einem Rundkolben wurden 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin (205 mg, 1.5 mmol) und 4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonitril (200 mg, 1.5 mmol) ohne Lösungsmittel auf 160 °C erhitzt. Innerhalb einer Stunde schied sich der Großteil von 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin am Rückflusskühler ab. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, dass aufgrund des Entweichens eines Reaktanden fast kein Umsatz stattgefunden hatte, woraufhin ein alternativer Reaktionspfad gewählt wurde.

4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonsäure (102 mg, 0.67 mmol) und 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin (91 mg, 0.67 mmol) wurden in Polyphosphorsäure suspendiert und für 4 h auf 170-180 °C erhitzt, wobei sich eine schwarze, teerartige Masse bildete. Es wurden 5 ml Eiswasser zugegeben und die erhaltene Mischung mit 25 %-igem Ammoniakwasser versetzt, bis ein pH-Wert von 8 erreicht wurde. Der erhaltene beige Feststoff wurde filtriert, mit Ethylacetat aufgenommen und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten zahlreiche Spezies entdeckt werden, unter anderem nicht reagiertes 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin. Um eine selektivere Reaktion zu gewährleisten, wurde eine alternative Syntheseroute untersucht.

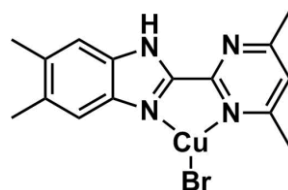
4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonsäure (168 mg, 1.1 mmol) und 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin (100 g, 0.7 mmol) wurden in 6 ml 4N Salzsäure suspendiert und für 1 h refluxiert. Die Lösung wurde anschließend mit Natriumhydroxid neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Sowohl von der wässrigen als auch von der organischen Phase wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die

Rückstände durch NMR-Spektroskopie untersucht. Es ließ sich kein Hinweis auf erfolgreiche Umsetzung finden.

Zuletzt wurde 4,5-Dimethylphenylen-1,2-diamin (102 mg, 0.8 mmol) und Dimethylpyrimidin-2-carbonitril (100 mg, 0.8 mmol) in 1.0 g Polyphosphorsäure suspendiert und für 4 h auf 170-180 °C erhitzt, wobei sich eine dunkelbraune, teerartige Mischung ergab. Der heißen Mischung wurden unter Rühren 5 ml destilliertes Wasser zugesetzt, bis sich eine homogene, dunkelbraune Phase ergab. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 25 %-iges Ammoniakwasser zugesetzt, bis ein pH-Wert von 8 erreicht wurde, wobei ein beige-brauner Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde filtriert, mit Dichlormethan extrahiert und anschließend im Vakuum getrocknet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten fast ausschließlich Produktsignale gefunden werden. Die weitere Reinigung wurde durch Säulenchromatographie mit einem Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch durchgeführt, wobei ein Gradient von reinem Hexan zu reinem Essigsäureethylester gewählt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 10.35 (br s, 1H, NH), 7.45 (s, 2H, Benzimidazol), 7.01 (s, 1H, Pyrimidin), 2.56 (s, 6H, Pyrimidin- CH_3), 2.37 (s, 6H, Benzimidazol- CH_3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.6 (s), 156.7 (s), 148.7 (s), 119.8 (s), 24.1 (s), 20.6 (s) ppm.

2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol-Kupfer(I)-bromid (121)

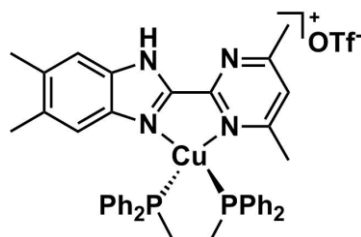


Kupfer(I)-bromid-dimethylsulfid (24 mg, 0.12 mmol) und 2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol (29 mg, 0.12 mmol) wurden in 3 ml Tetrahydrofuran vermengt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich sofort eine orangene Suspension bildete. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan und Ether (dreimal je 2 ml) gewaschen. Der erhaltene orangene Feststoff wies sehr schlechte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln auf und konnte nur in Acetonitril und DMSO anteilig gelöst werden.

Ausbeute: 35 mg (76 %) eines orangenen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 14.02 (br s, 1H, NH), 7.51 (s, 1H, Benzimidazol), 7.49 (br s, 1H, Benzimidazol), 7.44 (s, 1H, Pyrimidin), 2.55 (s, 6H, Pyrimidin- CH_3), 2.37 (s, 6H, Benzimidazol- CH_3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR aufgrund der schlechten Löslichkeit keine ausreichende Signalintensität.

2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol-1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan-Kupfer(I)-triflat (123)

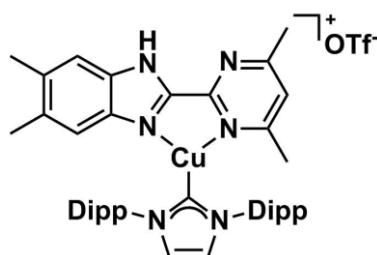


2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol-Kupfer(I)-bromid (35 mg, 0.088 mmol) und Silber(I)-triflat (23 mg, 0.088 mmol) wurden in 5 ml Tetrahydrofuran suspendiert und für 30 min gerührt. Es wurde Bis-(diphenylphosphino)-ethan (35 mg, 0.088 mmol) hinzugefügt und die sich ergebende gelbe Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension über Celite filtriert und das gelbe Filtrat im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde mit Hexan und Diethylether (dreimal je 3 ml) gewaschen und getrocknet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wies auf einen Überschuss des Phosphans hin, und anhand des $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums konnte eine dinukleare $[\text{Cu}_2(\text{dppe})_3]^{2+}$ -Spezies zugewiesen werden. Eine Trennung war bislang erfolglos. Es wird vermutet, dass das Produkt in Lösung einer Dynamik unterliegt, die bereits für vergleichbare Komplexe beschrieben wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): δ = 11.69 (br s, 1H, NH), 7.70-6.92 (m, 26H, Phenyl, Benzimidazol, Pyrimidin), 2.77 (br s, 4H, P- CH_2), 2.52-2.07 (m, 13 H, Benzimidazol- CH_3 , Pyrimidin- CH_3) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 12.97 (s, 1H, NH), 7.81 (s, 1.5H, Benzimidazol), 7.58-7.27 (m, 29H, Phenyl, Benzimidazol, Pyrimidin), 7.25-6.87 (m, 19H, Phenyl, Pyrimidin), 2.70 (br s, 10H, P- CH_2), 2.42 (s, 6H, Pyrimidin- CH_3), 2.28 (s, 6H, Benzimidazol- CH_3) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): δ = -5.0 ($[\text{Cu}_2(\text{dppe})_3]^{2+}$), -7.0 (br s, $[\text{Cu}_2(\text{dppe})_3]^{2+}$), -10.9 ppm.

2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol-1,3-di-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden-Kupfer(I)-triflat (125)

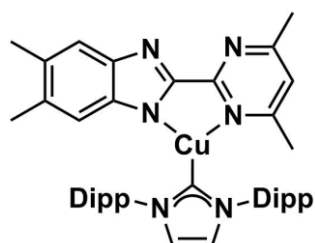


1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden-Kupfer(I)-chlorid (IDippCuCl) (28 mg, 0.059 mmol) und Silber(I)-hexafluorophosphat (15 mg, 0.59 mmol) wurden in 6 ml Tetrahydrofuran gelöst und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Es wurde 2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol hinzugefügt und die orangene Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde mit Hexan und Diethylether (dreimal je 2 ml) gewaschen und getrocknet.

Alternativ wurde 2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol-Kupfer(I)-bromid (10 mg, 0.025 mmol) und Silber(I)-triflat (7 mg, 0.025 mmol) in 2 ml Tetrahydrofuran suspendiert und für 30 min gerührt. Es wurde 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden (10 mg, 0.025 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fanden sich Signale mehrerer Imidazolium-Spezies, weshalb diese Strategie verworfen wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 12.62 (br s, 0.8H, NH), 12.25 (br s, 0.5H, NH) 7.77-7.27 (m, 10H, Imidazol, Dipp, Benzimidazol, Pyrimidin), 7.21 (s, 2H, Imidazol, Dipp, Benzimidazol, Pyrimidin), 2.83 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.69 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.29 (m, 13H, Benzimidazol- CH_3 , Pyrimidin- CH_3) 1.20 (m, 23H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (d, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.77 (d, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazolo-1,3-di-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden-Kupfer(I) (127)

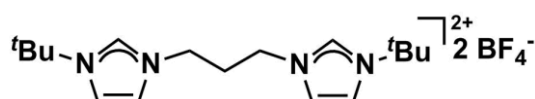


Es wurde 2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-5,6-dimethylbenzimidazol (20 mg, 0.079 mmol) und Kaliumhexamethyldisilazid (16 mg, 0.079 mmol) in 5 ml Tetrahydrofuran vermengt und für 30 min gerührt, wobei sich eine tief violette Suspension bildete. Es wurde 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden-Kupfer(I)-chlorid (35 mg, 0.072 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die sich ergebende orange-bräunliche Mischung wurde über Celite filtriert, das Filtrat im Vakuum getrocknet und der Rückstand mit Hexan und Diethylether (dreimal je 3 ml) gewaschen und getrocknet. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wurde zunächst von einer erfolgreichen Reaktion mit einer Verunreinigung durch weitere Imidazolium-Spezies ausgegangen. Im Rahmen weiterer Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass das erhaltene Produkt unter den gewählten NMR-Bedingungen nicht stabil ist.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.63-7.27 (m, 5H, IDipp, Benzimidazol, Pyrimidin), 7.23-7.05 (m, 4H, IDipp, Benzimidazol, Pyrimidin), 6.71 (m, 2H, IDipp, Benzimidazol, Pyrimidin), 3.06 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.29 (m, 12H, Benzimidazol- CH_3 , Pyrimidin- CH_3), 1.19 (m, 32H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.27 (t, 1H, *p*-Dipp), 7.49 (t, 2H, *p*-Dipp), 7.35 (d, 2H, *m*-Dipp), 7.29 (d, 4H, *m*-Dipp), 7.13 (s, 2H), 2.64-2.40 (m, 9H), 1.34-1.18 (m, 38H) ppm.

1,1'-Propylen-bis(3,3'-tert-butyl)-1H-imidazolium-ditetrafluoroborat (142)



Das Ditetrafluoroboratsalz wurde durch Salzmetathese aus dem Dibromidsalz hergestellt. Das Dibromidsalz (4.5 g, 10 mmol) wurde in 125 ml Methanol gelöst. Zur gerührten Lösung wurde eine Suspension von Ammoniumtetrafluoroborat (2.3 g, 22 mmol) in 70 ml Methanol zugefügt. Es bildete

sich umgehend ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde bei -20 °C über Nacht gelagert, um zusätzliches Ausfallen des Produkts zu gewährleisten. Anschließend wurde der Feststoff filtriert, mit kaltem Diethylether (dreimal je 50 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

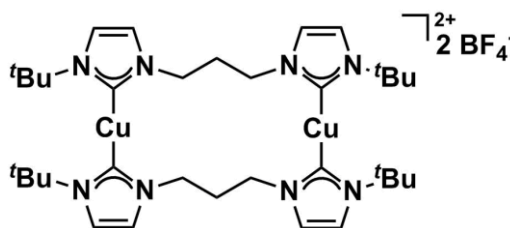
Ausbeute: 2.9 g (64 %) eines farblosen, nadelförmig-kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 8.66 (dd, 2H, Imidazol), 7.57 (vt, 2H, Imidazol), 7.48 (vt, 2H, Imidazol), 4.23 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 4H, N-CH₂), 2.46 (quint., ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 1.62 (s, , 18H, ^tBu-H) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₃CN): δ = 135.1, 123.6, 121.3 (Imidazol), 61.2 (N-CH₂), 47.5 (C(CH₃)₃), 30.8 (CH₂), 29.6 (C(CH₃)₃); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₃CN): δ = -1.1 (s, BF₄); **¹⁹F-NMR** (471 MHz, CD₃CN): δ = -151.3 (s, ¹⁰BF₄), -151.3 (s, ¹¹BF₄).

HRMS (ESI) m/z: [M-BF₄]⁺ berechnet für C₁₇H₃₀N₄BF₄ 377.2494, gefunden 377.2488; [M-2BF₄]²⁺ berechnet für C₁₇H₃₀N₄ 145.1230, gefunden 145.1226.

Elementaranalyse berechnet für C₁₇H₃₀B₂F₈N₄ (464.06 g/mol): C 44.00, H 6.52, N 12.07 %; gefunden: C 42.88, H 6.67, N 11.61 %.

Bis-(μ-(1,1'-propylen-bis(3,3'-tert-butyl)-imidazolin-2-yliden))-dikupfer(I)-ditetrafluoroborat (140)



Es wurde das Imidazoliumtetrafluoroboratsalz (232 mg, 0.5 mmol) und Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-tetrafluoroborat (157 mg, 0.5 mmol) in 5 ml Acetonitril gelöst und im Anschluss Kalium-*tert*-butoxid (112 mg, 0.5 mmol) zur farblosen Lösung unter Rühren hinzugefügt, wobei sich eine gelbliche Suspension bildete. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, danach filtriert und der Rückstand mit Acetonitril (3 ml) gewaschen. Das Filtrat wurde mit Diethylether überschichtet und bei 8 °C gelagert, um das Produkt zu kristallisieren. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

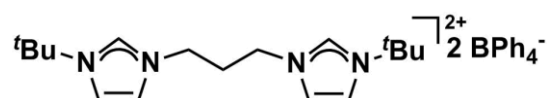
Ausbeute: 142 mg (65 %) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 7.34 (d, ³J_{H-H} = 2.0 Hz, 4H, Imidazol), 7.20 (d, ³J_{H-H} = 2.05 Hz, 4H, Imidazol), 4.24 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 8H, N-CH₂), 2.41 (quint., ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 4H, CH₂), 1.61 (s, 36H, ^tBu) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₃CN): δ = 174.0, 121.8, 120.6 (Imidazol), 58.7 (N-CH₂), 51.0 (C(CH₃)₃), 34.8 (CH₂), 32.2 (C(CH₃)₃); **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₃CN): δ = -1.2 (s, BF₄); **¹⁹F-NMR** (471 MHz, CD₃CN): δ = -151.7 (s, ¹⁰BF₄), -151.7 (s, ¹¹BF₄).

HRMS (ESI) m/z: [M-BF₄]⁺ berechnet für C₃₄H₅₆Cu₂N₈BF₄ 789.3244, gefunden 789.3230; [M-2BF₄]²⁺ berechnet für C₃₄H₅₆N₈Cu₂ 351.1604, gefunden 351.1601.

Elementaranalyse berechnet für C₃₄H₅₆Cu₂N₈B₂F₈ (877.58 g/mol): C 46.53, H 6.43, N 12.77 %; gefunden: C 46.25, H 6.41, N 13.57 %.

1,1'-Propylen-bis(3,3'-tert-butyl)-1H-imidazolium-ditetraphenylborat (146)

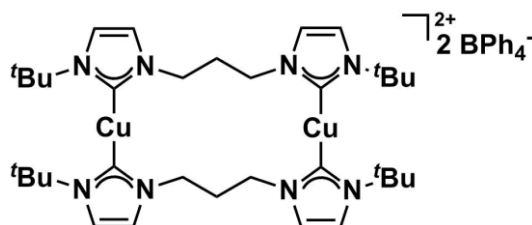


Das Ditetraphenylboratsalz wurde durch Salzmetathese aus dem Dibromidsalz hergestellt. Das Dibromidsalz (2.25 g, 5 mmol) wurde in 65 ml Methanol gelöst. Zur gerührten Lösung wurde eine Lösung von Natriumtetraphenylborat (3.76 g, 11 mmol) in 10 ml Methanol zugefügt. Es bildete sich umgehend ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit dreimal je 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.17 g (90 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 8.48 (vt, J_{H-H} = 2.0 Hz, 2H, Imidazol), 7.54 (t, J_{H-H} = 2.0 Hz, 2H, Imidazol), 7.36 (t, J_{H-H} = 2.0 Hz, 2H, Imidazol), 7.32-7.21 (m, 16H, Phenyl), 6.99 (m, 16H, Phenyl), 6.84 (m, 8H, Phenyl), 4.10 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H, N-CH₂), 2.36 (quint, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 1.61 (s, 36H, ^tBu) ppm.

Bis-(μ-(1,1'-propylen-bis(3,3'-tert-butyl)-imidazolin-2-yliden))-dikupfer(I)-ditetraphenylborat (147)



Es wurde das Imidazoliumtetraphenylboratsalz (118 mg, 0.13 mmol) mit elementarem Kupfer (45 mg, 0.71 mmol) und einer Base (Natriumhydroxid 10 mg, 0.26 mmol, Natrium-tert-butoxid 25 mg, 0.26 mmol, Kalium-tert-butoxid 29 mg, 0.26 mmol) in zwei Kugelmöhlenbehälter mit je zehn Edelstahlkugeln (Durchmesser 3 mm) eingebracht und für 15 min mit einer Frequenz von 25 Hz zur Reaktion gebracht.

Alternativ wurde das Imidazoliumtetraphenylboratsalz (236 mg, 0.26 mmol) mit elementarem Kupfer (90 mg, 1.42 mmol) und einer Base (Natrium-tert-butoxid 50 mg, 0.52 mmol, Natriumcarbonat 55 mg, 0.52 mmol) in zwei Kugelmöhlenbehälter mit je fünf Edelstahlkugeln (Durchmesser 10 mm) eingebracht und für 15 min mit einer Frequenz von 30 Hz zur Reaktion gebracht.

Im ¹H-NMR-Spektrum konnte kein nennenswerter Umsatz zum gewünschten Produkt festgestellt werden.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 8.49 (br s, 1.5H, Imidazol), 7.52 (d, 2H, Imidazol), 7.34 (d, 2H, Imidazol), 7.32-7.21 (m, 16H, Phenyl), 6.99 (m, 16H, Phenyl), 6.84 (m, 8H, Phenyl), 4.08 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H, N-CH₂), 2.34 (quint, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 1.60 (s, 36H, ^tBu) ppm.

6. Literaturverzeichnis

- [1] (a) H. Yersin, Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. In: *Transition Metal and Rare Earth Compounds. Topics in Current Chemistry, Vol. 241*, (Editoren), Springer Berlin, Heidelberg, **2004**; (b) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238; (c) C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 49–82.
- [2] (a) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227; (b) Q. Zhao, C. H. Huang, F. Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508–2524; (c) H. F. Xiang, J. H. Cheng, X. F. Ma, X. G. Zhou, J. J. Chroma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128–6185; (d) E. Pershagen, K. E. Borbas, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273*, 30–46; (e) A. J. Amoroso, S. J. A. Pope, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4723–4742.
- [3] (a) D. R. T. Roberts, S. J. Holder, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8256–8268; (b) O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3686–3733; (c) Y. Sagara, T. Komatsu, T. Ueno, K. Hanaoka, T. Kato, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4273–4280; (d) J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718–11940; (e) R. Göstl, R. P. Sijbesma, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 370–375.
- [4] (a) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, **1969**; (b) M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, Inc., New York, **1995**.
- [5] (a) A. R. Brown, K. Pichler, N. C. Greenham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 61–66; (b) W. Helfrich, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2902–2909.
- [6] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [7] (a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151–154; (b) V. Cleave, G. Yahioglu, P. Le Barny, R. H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285–288; (c) M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, *403*, 750–753.
- [8] E. J. New, D. Parker, D. G. Smith, J. W. Walton, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 238–246.
- [9] J. N. Demas, B. A. DeGraff, P. B. Coleman, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 793a–800a.
- [10] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975–7025.
- [11] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4. Ed., Oxford University Press, Oxford, **2005**.
- [12] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834–2838.
- [13] E. Y. T. Li, T. Y. Jiang, Y. Chi, P. T. Chou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26184–26192.
- [14] A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 354–365.
- [15] N. T. Anh, *Frontier Orbitals: A Practical Manual*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2007**.
- [16] A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2129–2135.
- [17] H. Dewey, S. G. Hadley, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *12*, 57–59.
- [18] N. I. Nijegorodov, W. S. Downey, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5639–5643.
- [19] S. Aloïse, C. Ruckebusch, L. Blanchet, J. Réhault, G. Buntinx, J. P. Huvenne, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 224–231.
- [20] A. M. Halpern, W. R. Ware, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1271–1276.

- [21] (a) W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 440–447; (b) R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164.
- [22] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- [23] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium. In: *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II. Topics in Current Chemistry, Vol. 281*, V. Balzani, S. Campagna (Editoren), Springer Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [24] (a) P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591–616; (b) S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. In: *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I. Topics in Current Chemistry, Vol. 280*, V. Balzani, S. Campagna (Editoren), Springer Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [25] (a) O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522–13533; (b) P.-T. Chou, Y. Chi, M.-W. Chung, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653–2665.
- [26] J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713–1727.
- [27] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790–8797.
- [28] K. K. W. Lo, K. H. K. Tsang, W. K. Hui, N. Zhu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6100–6110.
- [29] H. Leopold, M. Tenne, A. Tronnier, S. Metz, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15779–15782; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 16011–16014.
- [30] Y. L. Tung, P. C. Wu, C. S. Liu, Y. Chi, J. K. Yu, Y. H. Hu, P. T. Chou, S. M. Peng, G. H. Lee, Y. Tao, A. J. Carty, C. F. Shu, F. I. Wu, *Organometallics* **2004**, *23*, 3745–3748.
- [31] H. U. Kim, H. J. Jang, W. Choi, M. Kim, S. Park, T. Park, J. Y. Lee, B. K. S, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4143–4154.
- [32] A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5927–5932.
- [33] C.-H. Yang, M. Mauro, F. Polo, S. Watanabe, I. Muenster, R. Fröhlich, L. De Cola, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3684–3695.
- [34] A. Barbieri, E. Bandini, F. Monti, V. K. Praveen, N. Armaroli, *Top. Curr. Chem. (Z)* **2016**, *374*: 47.
- [35] S. D. Bergman, D. Gut, M. Kol, C. Sabatini, A. Barbieri, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7943–7950.
- [36] M. Schulze, A. Steffen, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1570–1573; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1590–1593.
- [37] T. Yu, D. P. K. Tsang, V. K. M. Au, W. H. Lam, M. Y. Chan, V. W. W. Yam, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 13418–13427.
- [38] E. Rossi, L. Murphy, P. L. Brothwood, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, R. Ugo, M. Cocchi, J. A. G. Williams, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15501–15510.
- [39] (a) J. P. Paris, W. W. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5001–5002; (b) G. A. Crosby, W. G. Perkins, D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1498–1503.
- [40] W. E. Ford, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6373–6380.
- [41] (a) W. R. Browne, J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 761–787; (b) I. Hernández, W. P. Gillin, Organic Chromophores-Based Sensitization of NIR-Emitting Lanthanides: Toward Highly

- Efficient Halogenated Environments. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 47*, 1. Ed., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky (Editoren), Elsevier, Amsterdam, **2015**.
- [42] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894–1904.
- [43] (a) G. Blasse, D. R. McMillin, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 1–3; (b) R. A. Rader, D. R. McMillin, M. T. Buckner, T. G. Matthews, D. J. Casadonte, R. K. Lengel, S. B. Whittaker, L. M. Darmon, F. E. Lytle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5906–5912; (c) P. A. Breddels, P. A. M. Berdowski, G. Blasse, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 595–601.
- [44] (a) Z. A. Siddique, Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Nozaki, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6366–6378; (b) A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1992–2001; (c) J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499–9508; (d) R. Czerwiec, M. J. Leitzl, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 2–28; (e) R. Czerwiec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4322–4327; (f) R. Czerwiec, J.-B. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301; (g) T. Gneuss, M. J. Leitzl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8506–8520; (h) T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 399–404; (i) M. J. Leitzl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16032–16038; (j) M. J. Leitzl, F. R. Kühle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11823–11836; (k) C. L. Linfoot, M. J. Leitzl, P. Richardson, A. F. Rausch, O. Chepelin, F. J. White, H. Yersin, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10854–10861; (l) J. Nitsch, F. Lacemon, A. Lorbach, A. Eichhorn, F. Cisnetti, A. Steffen, *Chem. Commun.* **2016**, 2932–2935; (m) Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. H. Li, R. F. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958; (n) A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 083302/1–083302/3; (o) T. Nakagawa, S. Y. Ku, K. T. Wong, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9580–9582; (p) K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 253–258; (q) Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706–14709.
- [45] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Methods Appl. Fluores.* **2017**, *5*, 012001/1–012001/25.
- [46] L. Bergmann, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, D. Volz, *Top. Curr. Chem. (Z)* **2016**, *374*:22.
- [47] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3. Ed., CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [48] V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Overview and General Concepts. In: *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I. Topics in Current Chemistry, Vol. 280*, V. Balzani, S. Campagna (Editoren), Springer Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [49] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [50] (a) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 376–384; (b) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163–170.
- [51] H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 346–354.
- [52] (a) J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756–8757; (b) S. Fukuzumi, S. Mochizuki, T. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 722–726; (c) K. Hironaka, S. Fukuzumi, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1705–1709.
- [53] C. Pac, M. Ihama, M. Yasuda, Y. Miyauchi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6495–6497.

- [54] (a) H. Canoyelo, A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1093–1098; (b) H. Canoyelo, A. Deronzier, *J. Photochem.* **1987**, *37*, 315–321; (c) J. W. Tucker, J. M. R. Narayanam, S. W. Krabbe, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 368–371; (d) L. Furst, B. S. Matsuura, J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3104–3107; (e) D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224–228.
- [55] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145–153.
- [56] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193.
- [57] C. Romain, S. Choua, J. P. Collin, M. Heinrich, C. Bailly, L. Karmazin-Brelot, S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7371–7376.
- [58] (a) Y. Zhang, T. S. Lee, J. L. Petersen, C. Milsmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5934–5947; (b) Y. Zhang, J. L. Petersen, C. Milsmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13115–13118.
- [59] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572–11576; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735–11739.
- [60] L. A. Büldt, X. W. Guo, R. Vogel, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 985–992.
- [61] L. A. Büldt, X. W. Guo, A. Prescimone, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11247–11250; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11413–11417.
- [62] W. Sattler, L. M. Henling, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1198–1205.
- [63] (a) H. Kvapilová, W. Sattler, A. Sattler, I. V. Sazanovich, I. P. Clark, M. Towrie, H. B. Gray, S. Záliš, A. Vlček, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8518–8528; (b) W. Sattler, M. E. Ener, J. D. Blakemore, A. A. Rachford, P. J. LaBeaume, J. W. Thackeray, J. F. Cameron, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10614–10617.
- [64] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Ed., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [65] L. A. Büldt, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5676–5682; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5770–5776.
- [66] (a) N. Sharma, J. Jung, K. Ohkubo, Y. M. Lee, M. E. El-Khouly, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8405–8409; (b) H. Yoon, Y. M. Lee, X. Wu, K. B. Cho, R. Sarangi, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9186–9194.
- [67] D. Kumaresan, K. Shankar, S. Vaidya, R. H. Schmehl, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Osmium. In: *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II. Topics in Current Chemistry, Vol. 281*, V. Balzani, S. Campagna (Editoren), Springer Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [68] (a) T. C. B. Harlang, Y. Z. Liu, O. Gordivska, L. A. Fredin, C. S. Ponceca Jr., P. Huang, P. Chábera, K. S. Kjær, H. Mateos, J. Uhlig, R. Lomoth, R. Wallenberg, S. Styring, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 883–889; (b) Y. Z. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, K. Wärnmark, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6412–6414; (c) T. Duchanois, T. Etienne, C. Cebrián, L. Liu, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2469–2477; (d) L. Liu, T. Duchanois, T. Etienne, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 12550–12556.
- [69] P. Chábera, Y. Z. Liu, O. Prakash, E. Thyrhaug, A. El Nahhas, A. Honarfar, S. Essén, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, K. S. Kjær, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L.

- Häggström, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundström, P. Persson, K. Wärnmark, *Nature* **2017**, *543*, 695–699.
- [70] K. S. Kjær, N. Kaul, O. Prakash, P. Chábera, N. W. Rosemann, A. Honarfar, O. Gordivska, L. A. Fredin, K.-E. Bergquist, L. Häggström, T. Ericsson, L. Lindh, A. Yartsev, S. Styring, P. Huang, J. Uhlig, J. Bendix, D. Strand, V. Sundström, P. Persson, R. Lomoth, K. Wärnmark, *Science* **2019**, *363*, 249–253.
- [71] O. S. Wenger, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 6043–6052.
- [72] A. K. Pal, C. F. Li, G. S. Hanan, E. Zysman-Colman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8027–8031; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8159–8163.
- [73] S. Malzkuhn, O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *359*, 52–56.
- [74] L. A. Büldt, C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 8577–8580.
- [75] A. F. Henwood, M. Lesieur, A. K. Bansal, V. Lemaure, D. Beljonne, D. G. Thompson, D. Graham, A. M. Z. Slawin, I. D. W. Samuel, C. S. J. Cazin, E. Zysman-Colman, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3248–3261.
- [76] (a) N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113–124; (b) N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper. In: *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I. Topics in Current Chemistry, Vol. 280*, V. Balzani, S. Campagna (Editoren), Springer Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [77] (a) F. J. Coughlin, K. D. Oyler, R. A. Pascal, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 974–979; (b) K. D. Oyler, F. J. Coughlin, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 210–217.
- [78] Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3181–3184.
- [79] M. Gernert, M. Kloß, A. Steffen, *unpublished results*.
- [80] R. M. Everly, D. R. McMillin, *Photochem. Photobiol.* **1989**, *50*, 711–716.
- [81] C. Bizzarri, F. Hundemer, J. Busch, S. Bräse, *Polyhedron* **2018**, *140*, 51–66.
- [82] S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 542–551.
- [83] M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, M. Hoshino, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4375–4383.
- [84] G. Chakkaradhari, Y. T. Chen, A. J. Karttunen, M. T. Dau, J. Janis, S. P. Tunik, P. T. Chou, M. L. Ho, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2174–2184.
- [85] X. L. Chen, R. M. Yu, Q. K. Zhang, L. J. Zhou, C. Y. Wu, Q. Zhang, C. Z. Lu, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3910–3920.
- [86] D. Volz, D. M. Zink, T. Bocksrocker, J. Friedrichs, M. Nieger, T. Baumann, U. Lemmer, S. Bräse, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3414–3426.
- [87] M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 2206–2216.
- [88] M. Osawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801–1803.
- [89] M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa, M. Yashima, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8369–8378.
- [90] R. Marion, F. Sguerra, F. Di Meo, E. Sauvageot, J. F. Lohier, R. Daniellou, J. L. Renaud, M. Linares, M. Hamel, S. Gaillard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9181–9191.
- [91] V. A. Krylova, P. I. Djurovich, B. L. Conley, R. Haiges, M. T. Whited, T. J. Williams, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7176–7179.

- [92] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.
- [93] (a) A. S. Romanov, C. R. Becker, C. E. James, D. Di, D. Credgington, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 4625–4637; (b) A. S. Romanov, D. W. Di, L. Yang, J. Fernandez-Cestau, C. R. Becker, C. E. James, B. N. Zhu, M. Linnolahti, D. Credgington, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6379–6382.
- [94] S. Y. Shi, L. R. Collins, M. F. Mahon, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 745–752.
- [95] A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *84*, 81–83.
- [96] (a) J. Foller, C. M. Marian, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5643–5647; (b) R. Hamze, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9008–9011; (c) A. S. Romanov, D. Di, L. Yang, J. Fernandez-Cestau, C. R. Becker, C. E. James, B. Zhu, M. Linnolahti, D. Credgington, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3672–3672.
- [97] S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadler, D. Sylvinson M. R, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576–3588.
- [98] (a) H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7*, 5333–5342; (b) P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557.
- [99] V. W. W. Yam, V. K. M. Au, S. Y. L. Leung, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589–7728.
- [100] (a) 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*, 11311–11320; (b) 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*, 10967–10969; (c) M. S. Deshmukh, A. Yadav, R. Pant, R. Boomishankar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1337–1345; (d) Q. Xiao, J. Zheng, M. Li, S. Z. Zhan, J. H. Wang, D. Li, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11604–11615; (e) T. Wen, D. X. Zhang, J. Liu, R. Lin, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5660–5662.
- [101] J. Diez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre, S. García-Granda, *Organometallics* **1993**, *12*, 2213–2220.
- [102] (a) M. Hissler, P. W. Dyer, R. Reau, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 1–44; (b) A. J. Boydston, Y. Yin, B. L. Pagenkopf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3724–3725; (c) J. S. Siddle, R. M. Ward, J. C. Collings, S. R. Rutter, L. Porres, L. Applegarth, A. Beeby, A. S. Batsanov, A. L. Thompson, J. A. K. Howard, A. Boucekkine, K. Costuas, J. F. Halet, T. B. Marder, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 841–851; (d) A. Steffen, R. M. Ward, W. D. Jones, T. B. Marder, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1950–1976; (e) H. F. Yao, L. Ye, H. Zhang, S. S. Li, S. Q. Zhang, J. H. Hou, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7397–7457; (f) M. A. Shameem, A. Orthaber, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 10718–10735; (g) M. P. Duffy, W. Delaunay, P. A. Bouit, M. Hissler, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5296–5310.
- [103] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4436–4440.
- [104] (a) J. Mies, *Ansa-Verbindungen von Pianostuhlkomplexen der Übergangsmetalle und Alkinanaloge Verbindungen des Bors - Darstellung und Reaktivitätsstudien*, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2013**; (b) T. Dellermann, *NHC-stabilisierte Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme - Darstellung und Reaktivität*, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2017**.
- [105] J. Nitsch, *Struktur, Reaktivität und Photophysik von Kupfer(I)-Komplexen*, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.

- [106] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1690–1700.
- [107] (a) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6696–6698; (b) W. X. Chai, M. W. Hong, L. Song, G. H. Jia, H. S. Shi, J. Y. Guo, K. Y. Shu, B. Guo, Y. C. Zhang, W. W. You, X. Y. Chen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4200–4207; (c) T. T. Hou, J. Y. Bian, X. R. Yue, S. M. Yue, J. F. Ma, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 15–20; (d) X. H. Liu, W. Sun, L. Y. Zou, Z. Y. Xie, X. Li, C. Z. Lu, L. X. Wang, Y. X. Cheng, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1312–1319; (e) J. H. Min, Q. S. Zhang, W. Sun, Y. X. Cheng, L. X. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 686–693; (f) J. L. Chen, X. F. Cao, W. Gu, H. R. Wen, L. X. Shi, G. Rong, P. Luo, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1894–1897; (g) L. Bergmann, C. Braun, M. Nieger, S. Bräse, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 608–621.
- [108] C. Lenczyk, *Synthese und photophysikalische Untersuchung von mono- und bimetallichen Kupfer(I)-Komplexen mit tetradentaten π -Chromophorliganden*, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2014**.
- [109] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 68–70.
- [110] (a) J. Nitsch, L. P. Wolters, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, A. Steffen, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 614–622; (b) L. P. Wolters, W. J. van Zeist, F. M. Bickelhaupt, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 11370–11381.
- [111] B. Hupp, C. Schiller, C. Lenczyk, M. Stanoppi, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8996–9008.
- [112] F. Micoli, L. Salvi, A. Salvini, P. Frediani, C. Giannelli, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4867–4877.
- [113] A. Kaeser, M. Mohankumar, J. Mohanraj, F. Monti, M. Holler, J. J. Cid, O. Moudam, I. Nierengarten, L. Karmazin-Brelot, C. Duhayon, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J. F. Nierengarten, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12140–12151.
- [114] C. Schiller, *Spektroskopische Untersuchung von Kupfer(I) basierenden NIR-Emittern und Phosphido- und Amido-Kupfer(I)-Komplexen*, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.
- [115] (a) R. M. Everly, D. R. McMillin, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9071–9075; (b) R. M. Everly, R. Ziessel, J. Suffert, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 559–561; (c) D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff, K. V. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 83–92; (d) C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3837–3840.
- [116] A. Livoreil, J. P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114–12124.
- [117] (a) D. S. Coll, A. B. Vidal, J. A. Rodríguez, E. Ocando-Mavárez, R. Añez, A. Sierraalta, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *436*, 163–168; (b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [118] M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* **1901**, *23*, 32–39.
- [119] (a) E. R. Gilliland, H. L. Bliss, C. E. Kip, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2088–2090; (b) E. R. Gilliland, J. E. Seebold, J. R. Fitzhugh, P. S. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1960–1962.
- [120] M. A. Bennett, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 611–652.
- [121] J. Zhang, R. G. Xiong, X. T. Chen, C. M. Che, Z. L. Xue, X. Z. You, *Organometallics* **2001**, *20*, 4118–4121.
- [122] (a) V. W. W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, *Organometallics* **1993**, *12*, 2383–2387; (b) V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *J. Cluster Sci.* **1999**, *10*, 37–69; (c) H. B. Song, Q. M. Wang, Z. Z. Zhang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2001**, 1658–1659.

- [123] (a) R. Nast, *Z. Naturforsch. B* **1953**, *8*, 381–383; (b) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89–124.
- [124] D. M. Knotter, G. Blasse, J. P. M. van Vliet, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2196–2201.
- [125] (a) V. W. W. Yam, S. W. K. Choi, C. L. Chan, K. K. Cheung, *Chem. Commun.* **1996**, 2067–2068; (b) V. W. W. Yam, S. H. F. Chong, K. M. C. Wong, K. K. Cheung, *Chem. Commun.* **1999**, 1013–1014; (c) V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1100–1102; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1213–1215; (d) V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *Chem. Commun.* **1997**, 963–964; (e) V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *Organometallics* **1998**, *17*, 3293–3298; (f) V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, M. T. Wong, *Organometallics* **1997**, *16*, 1772–1778; (g) V. W. W. Yam, W. K. Lee, K. K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2335–2339; (h) V. W. W. Yam, W. K. Lee, K. K. Cheung, B. Crystall, D. Phillips, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3283–3287; (i) V. W. W. Yam, W. K. Lee, P. K. Y. Yeung, D. Phillips, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7545–7547; (j) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, W. K. M. Fung, C. R. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 17–41.
- [126] (a) R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1889–1897; (b) J. S. Thompson, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2813–2819.
- [127] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, I. Schaefer, H. F., P. V. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [128] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [129] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073.
- [130] R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13090–13094; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13282–13286.
- [131] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, B. Hupp, T. Kramer, J. D. Mattock, J. Mies, A. K. Phukan, A. Steffen, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4887–4893.
- [132] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 14–19.
- [133] M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 71–74.
- [134] (a) B. F. Fieselmann, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2078–2084; (b) M. A. Haga, M. Ishizuya, T. Kanetsugi, T. Yutaka, D. Sakiyama, J. Fees, W. Kaim, *Indian J. Chem., Sec. A* **2003**, *42*, 2290–2299.
- [135] J. Nitsch, C. Kleeberg, R. Fröhlich, A. Steffen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6944–6960.
- [136] (a) M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2393–2399; (b) E. Alcalde, I. Dinarés, L. Pérez-García, T. Roca, *Synthesis* **1992**, 395–398.
- [137] P. Lian, H. B. Wei, C. Zheng, Y. F. Nie, J. Bian, Z. Q. Bian, C. H. Huang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5476–5482.
- [138] D. Saravanabharathi, P. Venugopalan, A. G. Samuelson, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2433–2443.
- [139] (a) A. Fihey, A. Perrier, W. R. Browne, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3719–3759; (b) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759–760; (c) C. E. Olson, M. J. R. Previte, J. T. Fourkas, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 225–228; (d) H. B. Sun, S. J. Liu, W. P. Lin, K. Y. Zhang, W. Lv, X. Huang, F. W. Huo, H. R. Yang, G. Jenkins, Q. Zhao, W. Huang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4601/1–4601/9; (e) A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke,

- Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729–7793; (f) D. Genovese, A. Aliprandi, E. A. Prasetyanto, M. Mauro, M. Hirtz, H. Fuchs, Y. Fujita, H. Uji-I, S. Lebedkin, M. Kappes, L. De Cola, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5271–5278; (g) S. Theis, A. Iturmendi, C. Gorsche, M. Orthofer, M. Lunzer, S. Baudis, A. Ovsianikov, R. Liska, U. Monkowius, I. Teasdale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15857–15860; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16071–16075.
- [140] (a) X. Q. Zhang, Z. G. Chi, Y. Zhang, S. W. Liu, J. R. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3376–3390; (b) P. C. Xue, J. P. Ding, P. P. Wang, R. Lu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6688–6706.
- [141] (a) E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 269–279; (b) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951.
- [142] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [143] H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 3009/1–3009/5.
- [144] 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*, 4084–4088; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4250–4254.
- [145] K. Matsumoto, N. Matsumoto, A. Ishii, T. Tsukuda, M. Hasegawa, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2009**, 6795–6801.
- [146] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [147] C. A. Quezada, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 183–186.
- [148] G. Venkatachalam, M. Heekenroth, A. Neels, M. Albrecht, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 1034–1045.
- [149] (a) S. Díez-González, E. D. Stevens, N. M. Scott, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 158–168; (b) M. Nishikawa, T. Sano, M. Washimi, K. Takao, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12127–12136.
- [150] T. S. Li, A. J. Lough, C. Zuccaccia, A. Macchioni, R. H. Morris, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 164–175.
- [151] A. Beillard, T.-X. Metro, X. Bantreil, J. Martinez, F. Lamaty, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1086–1089.
- [152] B. Hupp, J. Nitsch, T. Schmitt, R. Bertermann, K. Edkins, F. Hirsch, I. Fischer, M. Auth, A. Sperlich, A. Steffen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13671–13675; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13860–13864.
- [153] A. P. Gaughan, Z. Dori, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1657–1667.
- [154] (a) S. Sarraute, M. F. C. Gomes, A. A. H. Padua, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2389–2394; (b) P. Y. Yang, S. P. Ju, H. S. Hsieh, J. S. Lin, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 55044–55050.
- [155] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 9. Ed., Oxford University Press, Oxford, **2009**.
- [156] C. Reisdorf, T. E. Malliavin, M. A. Delsuc, *Biochimie* **1992**, *74*, 809–813.
- [157] S. Meghdadi, M. Amirasr, P. C. Ford, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6950–6953.
- [158] R. E. Cowley, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9771–9779.
- [159] E. Kühnel, I. V. Shishkov, F. Rominger, T. Oeser, P. Hofmann, *Organometallics* **2012**, *31*, 8000–8011.
- [160] V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2417–2420.
- [161] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8881–8884; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9013–9016.
- [162] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.

- [163] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [164] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. - Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [165] (a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; (b) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985; (c) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; (d) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170; (e) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036; (f) J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401-1–146401-4; (g) J. P. Perdew, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6898–6911.
- [166] (a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; (b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [167] D. A. Pantazis, X. Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.
- [168] (a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-1–154104-19; (b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [169] (a) D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Mol. Graphics Mod.* **1997**, *15*, 301–306; (b) L. Laaksonen, *J. Mol. Graphics* **1992**, *10*, 33–34.

7. Anhang

Tabelle 7.1: Kristalldaten und -parameter der Verbindungen **85a** und **140**.

Verbindung	85a	140
CCDC	1543089	1577128
Summenformel	C ₅₈ H ₅₄ Cl ₁₂ CuF ₆ N ₂ P ₃ S	C ₃₄ H ₅₆ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₈
<i>M</i> [g/mol]	1506.94	877.56
<i>T</i> [K]	100	100
Kristallsystem	triclinic	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mbc</i>
<i>a</i> [Å]	14.442(8)	16.133(6)
<i>b</i> [Å]	15.434(10)	16.133(6)
<i>c</i> [Å]	17.321(9)	31.202(11)
α [°]	69.798(15)	90
β [°]	71.254(19)	90
γ [°]	70.47(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	3321(3)	8121.0(7)
<i>Z</i>	2	8
ρ_x [g/cm ³]	1.507	1.436
μ [mm ⁻¹]	0.971	1.120
$2\vartheta_{max}, 2\vartheta_{min}$ [°]	52.044, 2.904	56.640, 5.040
Unabhängige Reflexe	13072	4078
Parameter	754	308
GOF von <i>F</i> ²	1.007	1.041
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1160	0.0971
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.1049	0.0869
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0594	0.0523
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0427	0.0364

Cyclovoltammogramme

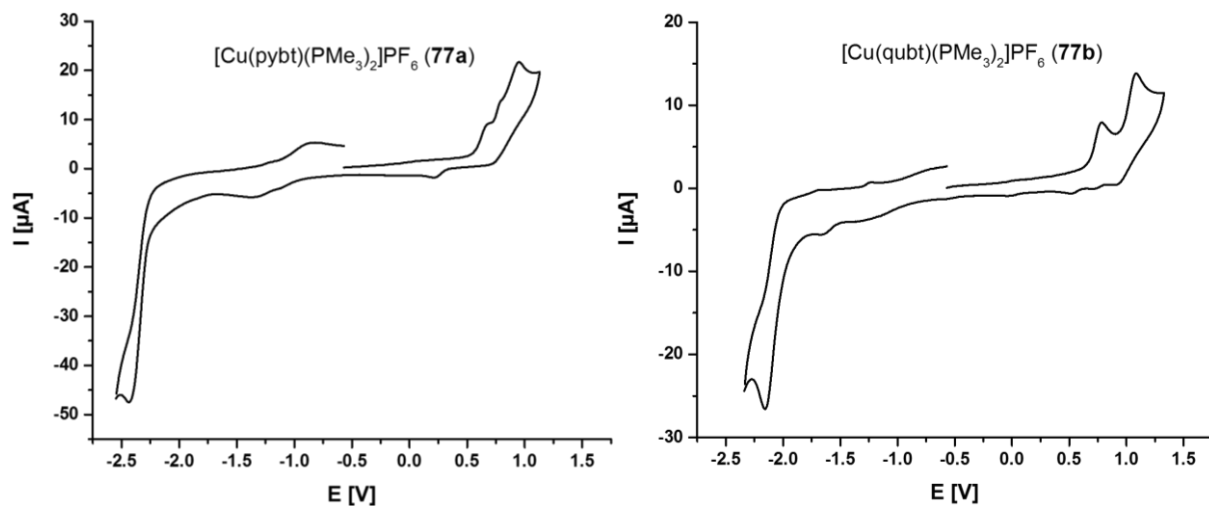


Abbildung 7.1: Cyclovoltammogramme der Komplexe 77a,b.

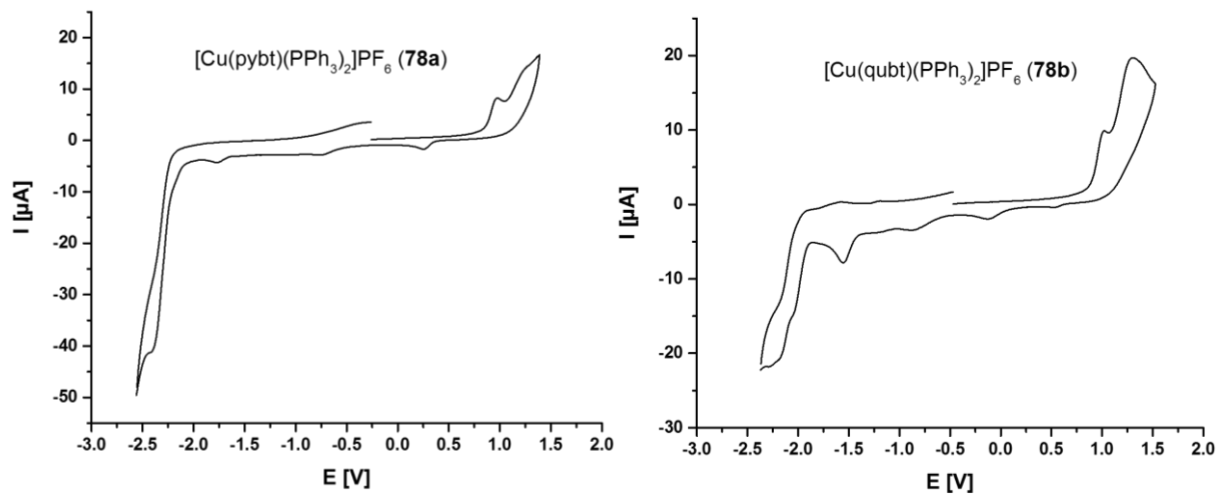


Abbildung 7.2: Cyclovoltammogramme der Komplexe 78a,b.

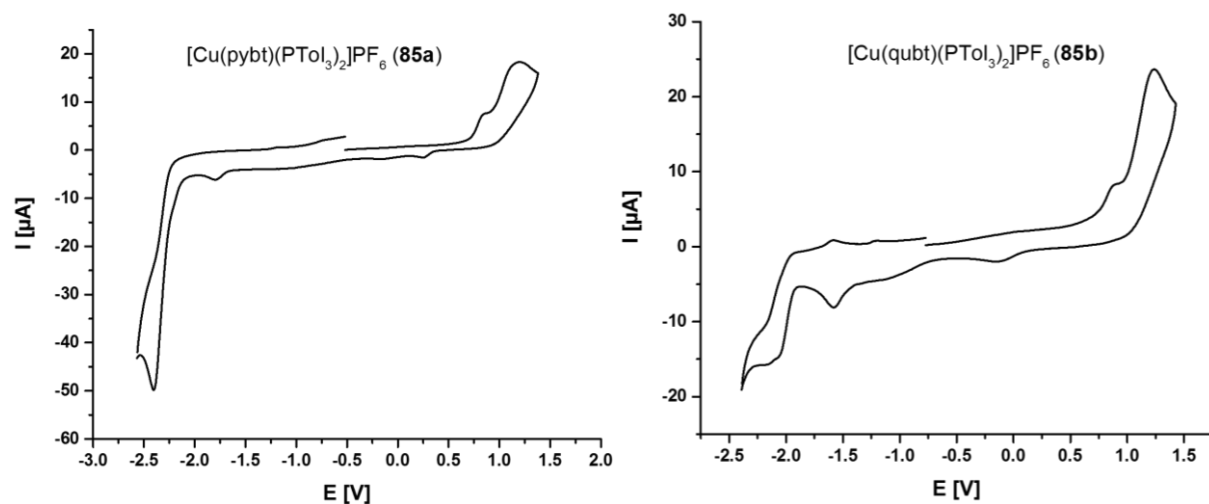
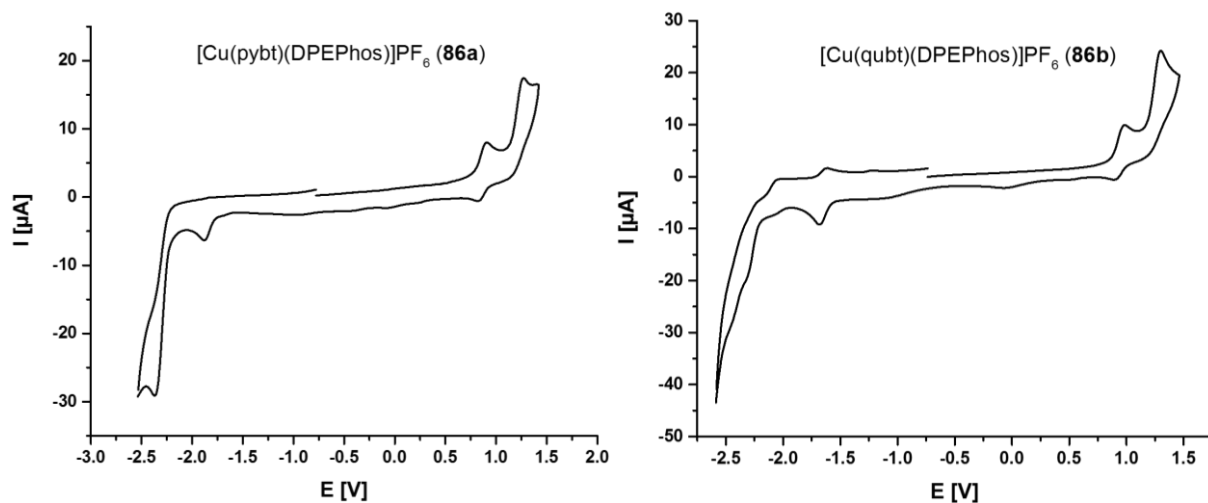
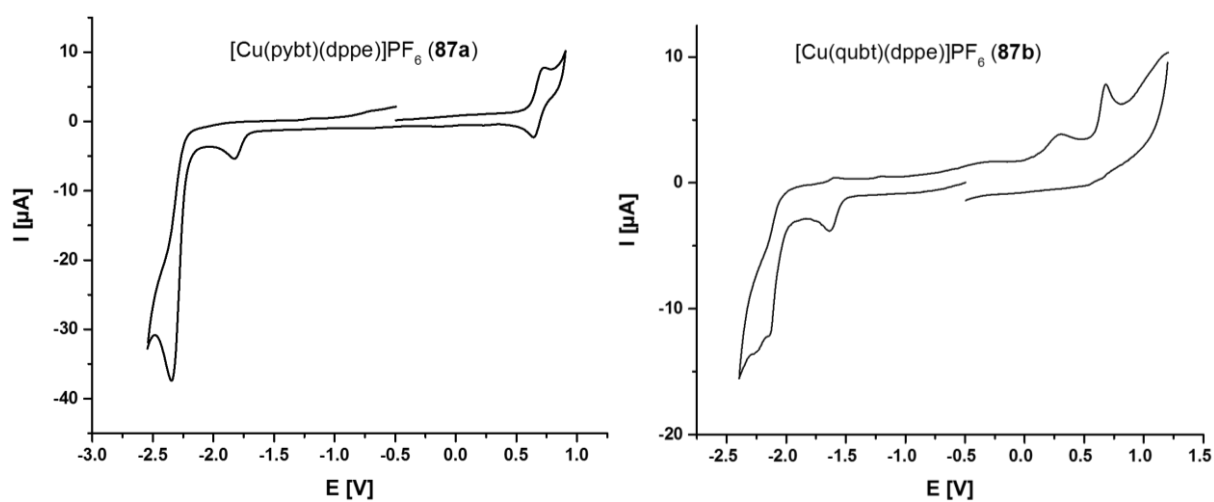
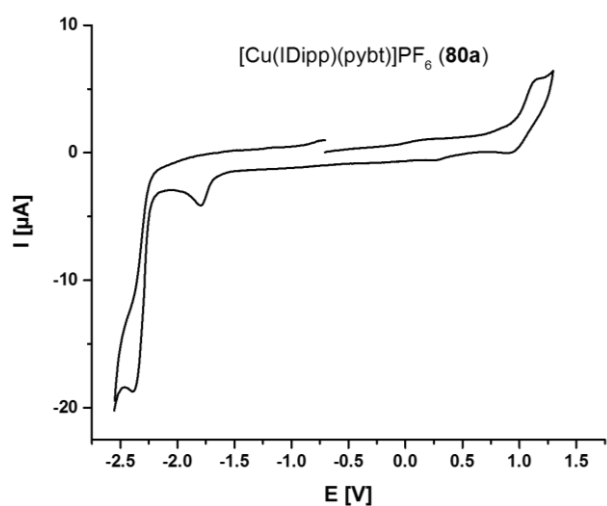


Abbildung 7.3: Cyclovoltammogramme der Komplexe 85a,b.

Abbildung 7.4: Cyclovoltammogramme der Komplexe **86a,b**.Abbildung 7.5: Cyclovoltammogramme der Komplexe **87a,b**.Abbildung 7.6: Cyclovoltammogramm von Komplex **80a**.

Vollständige Publikationsliste

Auszüge dieser Arbeit wurden in Fachjournalen bereits veröffentlicht. Im Folgenden findet sich die vollständige Publikationsliste:

"Unprecedented Efficient Structure Controlled Phosphorescence of Silver(I) Clusters Stabilized by Carba-closo-dodecaboranylethynyl Ligands"

M. Hailmann, N. Wolf, R. Renner, T. C. Schäfer, B. Hupp, A. Steffen, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10507–10511; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10663–10667.

"Highly Efficient Cold-White Light Emission in a [Au₂CuCl₂(PN)₂]PF₆ Type Salt"

E. Hobbollahi, M. List, B. Hupp, F. Mohr, R. J. F. Berger, A. Steffen, U. Monkowius, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3438–3442.

"Strongly Phosphorescent Transition Metal π -Complexes of Boron-Boron Triple Bonds"

H. Braunschweig, T. Dellermann, R. Dewhurst, B. Hupp, T. Kramer, J. Mattock, J. Mies, A. Phukan, A. Steffen, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4887–4893.

"Silver(I) Clusters with Carba-closo-dodecaboranylethynyl Ligands: Synthesis, Structure, and Phosphorescence"

M. Hailmann, N. Wolf, R. Renner, B. Hupp, A. Steffen, M. Finze, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 11684–11693.

"Synthesis, Structures and Photophysical Properties of a Series of Rare Near-IR Emitting Copper(I) Complexes"

B. Hupp, C. Schiller, C. Lenczyk, M. Stanoppi, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8996–9008.

"Stimulus-Triggered Formation of an Anion–Cation Exciplex in Copper(I) Complexes as a Mechanism for Mechanochromic Phosphorescence"

B. Hupp, J. Nitsch, T. Schmitt, R. Bertermann, K. Edkins, F. Hirsch, I. Fischer, M. Auth, A. Sperlich, A. Steffen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13671–13675; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13860–13864.

Der Nachdruck von Text / Tabellen / Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag.