

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Lumineszenzverhalten von Kupfer(I)- und Zink(II)- verbindungen mit *N*-heterozyklischen Carbenen als π -Chromophorliganden



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Markus Stefan Gernert

Würzburg 2020



Lumineszenzverhalten von Kupfer(I)- und Zink(II)- verbindungen mit *N*-heterozyklischen Carbenen als π -Chromophorliganden

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

vorgelegt von

Markus Stefan Gernert

aus Wülfershausen a. d. Saale

Würzburg 2020

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am _____

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Für Corinna, Paul und Lilly

„Make bonds, no bombs“

Todd B. Marder

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2016 bis August 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg sowie in der Zeit von September 2018 bis September 2020 an der Fakultät für Chemie und chemische Biologie der Technischen Universität Dortmund unter Anleitung von Prof. Dr. Andreas Steffen durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat	NB	Normalbedingungen
Ad	Adamantyl	NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben (engl. <i>N</i> -heterocyclic carbene)
Äq	Äquivalent	neg	negativ
Bn	Benzyl	NIR	Nah-Infrarot
ⁿBu	<i>n</i> -Butyl	NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
br	breit (im Sinne von breites Signal im NMR Spektrum)	OLED	Organische/organometallische lichtemittierende Diode (engl. organic/organometallic light emitting diode)
CAAC	zyklisches Aminoalkyl Carben (engl. cyclic amino alkyl carbene)	O₂-pnp	Bis-(diphenylphosphanoxyd)amid
CAArC	zyklisches Aminoaryl Carben (engl. cyclid amino aryl carbene)	Ph	Phenyl
Cbz	Carbazolat	Ph₂-acac	(3-oxo-1,3-diphenylprop-1-en-1-olat)
COD	Cyclooctadien	Ph₂-nacnac	<i>N,N</i> -Diphenyldiketiminat
Cp	Cyclopentadienyl	phen	Phenanthrolin
CPL	Zirkular polarisierte Lumineszenz (engl. circular polarized luminescence)	pnp	Bis-(diphenylphosphino)amid
Cy	Cyclohexanyl	POP	Bis-(2-(diphenylphosphino)phenyl)- ether
d	Dublett	pos	positiv
DAC	Diamidocarbon	ppy	2-Phenylpyridyl
dbp	2,9-Di- <i>n</i> -Butyl-1,10-phenanthrolin	ⁱPr	<i>Iso</i> -Propyl
Dipp	Di- <i>iso</i> -propylphenyl	PS	Polystyrol
dmp	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin	^Hpy	Pyridin
dppb	1,2-Bis-(diphenylphosphino)-benzol	^{Me}py	2-Methylpyridin
dtc	Dithiocarbamat	^{Ph}py	2-Phenylpyridin
dtp	2,9-Di- <i>t</i> -Butyl-1,10-phenanthrolin	PÜK	Photoaktive Übergangsmetallkomplexe
Et	Ethyl	q	Quartett
et al	und andere (lat. et alii)	RER	Ring-Erweiterungsreaktion (engl. ring expansion reaction)
Glg	Gleichung	RT	Raumtemperatur
HMDS	Hexamethyldisilazan	s	Singulett
IDipp	<i>N,N</i> -Bis-(2,6-Diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden	Se₂-PNP	Bis-(diphenylphosphanselenid)amid
MAC	Monoamidocarbon	sept	Septett
mCP	1,3-Bis-(carbazol-9-yl)-benzol	S₂-pnp	Bis-(diphenylphosphanthioxyd)amid
Me	Methyl	Tf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
Ment	(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanyl (Grundgerüst von Menthol)	THF	Tetrahydrofuran
Mes	Mesityl	TTA	Triplett-Triplett-Annihilierung
2-Me-THF	2-Methyltetrahydrofuran	TTP	Triplett-Polaron-Annihilierung
MLCT	Metall zu Ligand Ladungstransfer (engl. metal to ligand charge transfer)		

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Anwendungsbereiche lumineszenter Übergangsmetallkomplexe	1
1.2	Anwendungsbeispiel OLED.....	1
1.2.1	Vergleich OLED mit alternativen Beleuchtungsmöglichkeiten.....	1
1.2.2	Aufbau und Funktionsprinzip einer OLED	2
1.2.3	Effizienz einer OLED.....	3
1.3	Photophysik organometallischer Emmitter.....	5
1.3.1	Einführung in die Grundlagen der Photophysik	5
1.3.2	Spin-Bahn-Kopplung (SOC) und Interkombination (ISC)	6
1.3.3	Phosphoreszenz.....	9
1.3.4	TADF	11
1.4	Emmitter auf Basis von ÜM-Komplexen und deren Anwendung als OLED-Emmitter	14
1.4.1	Emmitter auf Basis von Kupfer(I)-Komplexen	16
1.4.2	Emmitter auf Basis von Nickel(0)-Komplexen	26
1.4.3	Emmitter auf Basis von Zink(II)-Komplexen	28
1.5	Zielsetzung dieser Arbeit.....	30
1.5.1	Erforschung lumineszierender Kupfer(I)-carbenverbindungen	30
1.5.2	Erforschung lumineszierender Zink(II)-carbenverbindungen.....	32
2	Ergebnisse und Diskussionen	33
2.1	A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear Cu ^I Complexes.....	33
2.2	Cu-F Interactions between Cationic Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes and Their Counterions Greatly Enhance Blue Luminescence Efficiency.....	45
2.3	NIR-Emission von Kupfer(I)- ^{Me} CAAC-verbindungen mit Hilfe von chelatisierenden Donorliganden.....	59
2.3.1	„Proof-of-Principle“-Studie mit Acetylacetonat (acac) als Testligand.....	60
2.3.2	Erweiterung der „Proof-of-Principle“-Studie	63
2.4	Cyclic (Amino)(aryl)carbenes Enter the Field of Chromophore Ligands: Expanded π System Leads to Unusually Deep Red Emitting Cu ^I Compounds	67
2.5	Phthalazin- und Isochinolin-basierte CAACs als π -Chromophorliganden für Kupfer(I)-komplexe	81
2.5.1	Synthese und Charakterisierung	82
2.5.2	Photophysikalische Messungen	94
2.6	Zink(II)- ^{Me} CAAC-verbindungen als Alternativen zu etablierten Kupfer(I)-carbenemittern ...	98
2.6.1	Synthese und Charakterisierung von Zink(II)- ^{Me} CAAC-dichlorid.....	99
2.6.2	Photolumineszenzverhalten von Zink(II)- ^{Me} CAAC-dichlorid	101
2.6.3	Variation der Liganden L in Komplexen der Form [Zn(L) ₂ (^{Me} CAAC)].....	104
2.6.4	Synthese und Charakterisierung von Zink(II)- ^{Me} CAAC-Komplexen mit internen Basen als Liganden am Zink(II)-zentrum	107

3	Zusammenfassung.....	113
4	Summary.....	118
5	Experimentalteil	122
5.1	Allgemeine Ausführungen	122
5.2	Synthese und Charakterisierung	124
5.2.1	Liganden und Ligandenvorstufen	124
5.2.2	Kupfer(I)-komplexe.....	125
5.2.3	Zink(II)-komplexe.....	128
6	Literaturverzeichnis.....	131
7	Anhang.....	138

1 Einleitung

1.1 Anwendungsbereiche lumineszenter Übergangsmetallkomplexe

Photoaktive Übergangsmetallkomplexe (PÜK) spielen heutzutage in unzähligen Anwendungsbereichen eine große Rolle (Abbildung 1). Als Emittier in organischen/organometallischen Leuchtdioden (OLED, engl. *organic/organometallic light emitting diode*) können sie die Effizienz der Diode um ein Vielfaches erhöhen und ermöglichen zugleich die Konstruktion flexibler und großflächiger Lichtquellen.^[1,2] Außerdem machen PÜK als Photosensibilisatoren im Bereich der Photokatalyse^[3] das Sonnenlicht chemisch nutzbar, während sie als Farbstoff in Farbstoffsolarzellen^[4] ebenjenes in elektrische Energie umwandeln. Weiterhin finden PÜK auch

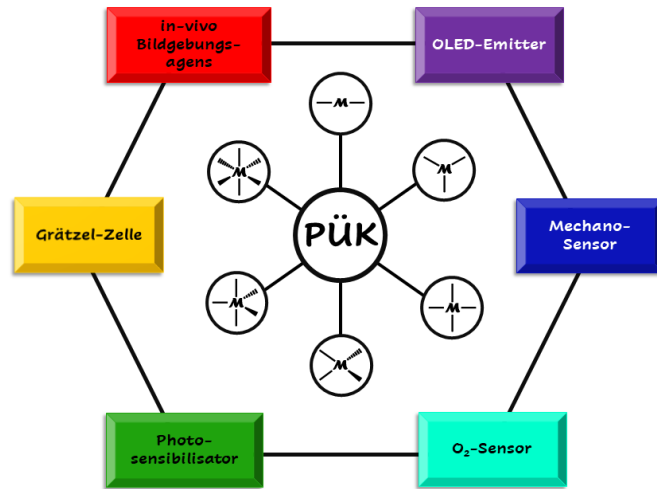


Abbildung 1: Ausgewählte Anwendungsbeispiele von photoaktiven Übergangsmetallkomplexen (PÜK) sowie schematische Darstellung ausgewählter möglicher Komplexgeometrien derartiger Verbindungen

Verwendung als *in-vivo* Bildgebungsagens und erleichtern damit Forschung und Diagnostik in der Medizin.^[5,6] Des Weiteren können sie als Krebsmedikamente^[5,7] sowie als Sensoren für beispielsweise Sauerstoff^[8] eingesetzt werden und ermöglichen als PÜK mit mechanochromen Eigenschaften^[9,10] zusätzlich zukünftige Anwendungen wie etwa als Mechanosensoren zur nicht-invasiven Prüfung mechanischer Beanspruchung von Bauteilen.

1.2 Anwendungsbeispiel OLED

1.2.1 Vergleich OLED mit alternativen Beleuchtungsmöglichkeiten

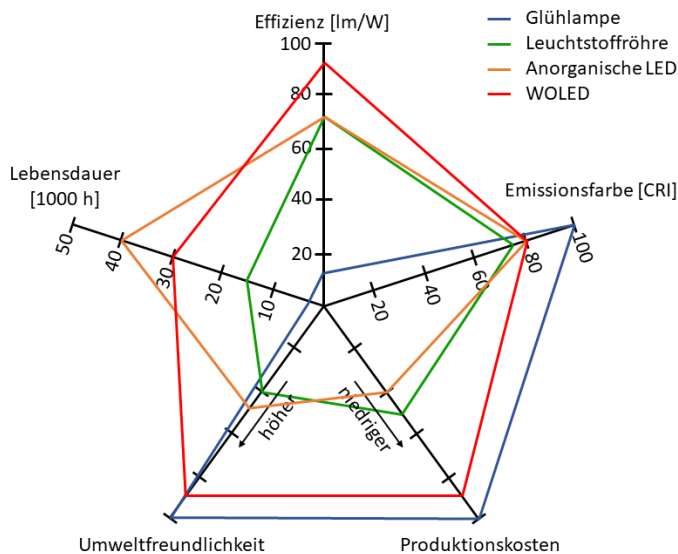


Abbildung 2: Vergleich von WOLEDs (weißlichtemittierende OLEDs) mit herkömmlichen Beleuchtungsmitteln hinsichtlich wichtiger Parameter zur Beurteilung der Güte von Beleuchtungsmitteln, erstellt in Anlehnung an Gather *et al.*^[11].

Im Bereich der OLEDs ist die Erforschung der Anwendung von PÜKs am weitesten fortgeschritten, was sich in bereits vorhandenen kommerziellen Anwendungen niederschlägt. Die erzielten Forschungsfortschritte innerhalb der letzten Jahrzehnte führten dazu, dass OLEDs heutzutage die beste Alternative zur herkömmlichen Glühlampe darstellen. Mehrere Faktoren sind hierbei entscheidend, inwiefern eine alternative Beleuchtungsquelle im Vergleich zur Glühlampe abschneidet (Abbildung 2). Während weißlichtemittierende OLEDs (WOLED) im wichtigen Unterpunkt der Effizienz führend sind, stellen sie in den Bereichen Emissionsfarbe, Produktionskosten sowie Umweltfreundlichkeit die

beste Alternative zur führenden Glühlampe dar. Damit übertreffen WOLEDs insgesamt die alternativen Beleuchtungsmethoden Leuchtstofflampe und anorganische LED.^[11]

Weiterer Forschungsbedarf bei (W)OLEDs ist dennoch gegeben, beispielsweise im Bereich der Lebensdauern, um dort Anorganische LEDs als führend abzulösen oder aber im Bereich der Umweltfreundlichkeit sowie Produktionskosten die Glühlampe zu übertreffen. Für eine gezielte Weiterentwicklung ist dabei Basiswissen über den grundsätzlichen Aufbau einer OLED unabdingbar.

1.2.2 Aufbau und Funktionsprinzip einer OLED

Der Aufbau einer modernen OLED besteht dabei aus mehreren Schichten, welche auf einem transparentem Trägermaterial (bspw. Glas oder Kunststoffolie) aufgebracht sind. Neben Elektroden sind dabei Elektronen- und Lochtransportschicht sowie Rekombinationsschicht bestehend aus Emittiermolekülen oder Polymermatrizen dotiert mit Emittiermolekülen zu nennen (siehe Abbildung 3).^[12]

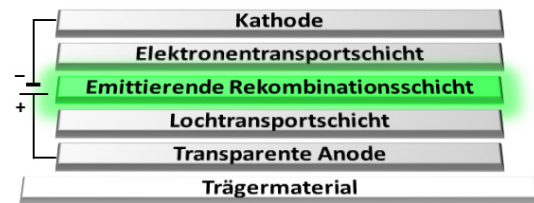


Abbildung 3: Schematischer Mehrschicht-Aufbau einer OLED.

Während des Betriebs des Devices injizieren Anode und Kathode zunächst Ladungsträger (Elektron und Löcher), welche anschließend aufeinander zu diffundieren und in der Rekombinationsschicht rekombinieren. Bei der Rekombination zweier Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ist sowohl die Bildung von Singulett- als auch Triplettzuständen möglich, wobei aufgrund möglicher Orientierungen der Präzession des Spins um die magnetische z-Achse dreimal mehr Triplett- als Singulettexzitonen gebildet werden können (siehe Abbildung 4).

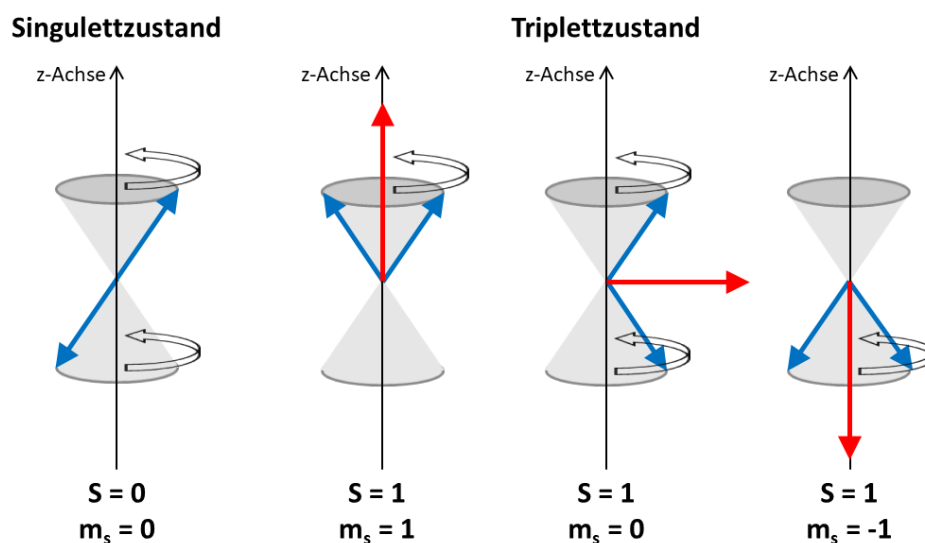


Abbildung 4: Vektorielle Darstellung der Einzelspins von Elektronen in Singulett- und Triplettzuständen mit zugehöriger Spinquantenzahl S und magnetische Quantenzahl m_s , erstellt in Anlehnung an Turro *et al.*^[13]. Dargestellt ist die Präzession der beiden Spinvektoren der einzelnen Elektronen (blauer Pfeil) um die magnetische z-Achse sowie der aus Kombination dieser Einzelspins resultierende Gesamtspinvektor (roter Pfeil).

Nach Bildung des Exzitons wird dessen Energie auf das Emittiermolekül übertragen und dieses dabei in Singulett- (S_n) bzw. Triplettzustände (T_m) angeregt. Zuletzt kann es zu einem strahlendem Zerfall kommen, wobei das Emittiermolekül die aufgenommene Energie in Form von Photonen abgibt.^[14] Wie effizient dieser Gesamtprozess über Energieaufnahme, Ladungsträgertransport, Ladungsträgerrekombination sowie strahlender Zerfall ist, hängt dabei von vielen Faktoren ab und soll im Folgendem kurz erläutert werden.

1.2.3 Effizienz einer OLED

Die Gesamteffizienz EQE (externe oder Elektrolumineszenzquantenausbeute, *engl.* external or electroluminescence quantum efficiency) einer OLED entspricht dabei grundsätzlich dem Quotienten aus Anzahl emittierter Photonen dividiert durch Anzahl injizierter Ladungsträger, kann alternativ zu dieser Definition aber auch entsprechend nachfolgender Formel (Glg. 1) berechnet werden.^[15]

$$\text{EQE} = \gamma \cdot \eta_r \cdot \eta_{\text{out}} \cdot q_{\text{eff}} \quad (\text{Glg. 1})$$

Dabei ist γ der Ladungsträgerausgleichsfaktor, η_r entspricht dem Anteil der für den strahlenden Zerfall möglichen Exzitonen an Gesamtzahl gebildeter Exzitonen, η_{out} entspricht der Lichtauskopplungseffizienz und q_{eff} ist die Quantenausbeute des strahlenden Prozesses des Emitters. Der Ladungsträgerausgleichsfaktor γ ist gleich 1, falls dieselbe Anzahl Elektronen und Löcher injiziert werden und jedes Elektron ein Loch zur Rekombination findet. Entscheidend hierfür sind in Näherung aufeinander abgestimmte HOMO- (höchstes besetztes Molekülorbital, *engl.* highest occupied molecular orbital) und LUMO-Niveaus (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, *engl.* lowest unoccupied molecular orbital) der einzelnen Schichten, um effiziente Ladungsträgerinjektion sowie möglichst verlustfreie Ladungsträgermigration zu gewährleisten.

Der Faktor η_r kann in Abhängigkeit der verwendeten Emitter entweder die Werte 0.25 oder 1 annehmen. Im Falle fluoreszenter Emitter werden lediglich die S_n -Zustände emissiv genutzt ($\eta_r = 0.25$), wohingegen sowohl S_n - als auch T_m -Zustände strahlend in den Grundzustand überführt werden müssen, um einen Wert von $\eta_r = 1$ zu erhalten. Diese deutliche Effizienzsteigerung aufgrund Involvierung der Triplettexzitonen in den strahlenden Desaktivierungsprozess wird als sog. Triplett-ernte-Effekt (*engl.* triplet harvesting effect) bezeichnet. Paradebeispiele für Emitter, welche in OLEDs diesen Effekt nutzbar machen, sind Übergangsmetallkomplexe, wovon ausgewählte Beispiele in Kapitel 1.4 eingehend vorgestellt werden.

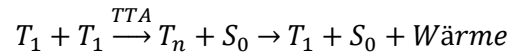
Die Lichtauskopplungseffizienz ist aktuell noch das größte Problem hinsichtlich Deviceeffizienz, wobei der Wert für η_{out} üblicherweise im Bereich von etwa 0.2 liegt. Größere Verluste sind möglich durch Reabsorption der emittierten Photonen durch benachbarte Emittermoleküle oder der Umgebungsmatrix sowie durch Auslöschung von Photonen durch Überführung in wellenförmige Moden oder Oberflächenplasmonen. Mittels nanostrukturierter Elektroden oder anisotroper Ausrichtung der Emittermoleküle kann η_{out} aber auf etwa 0.3 und mehr gesteigert werden.

Die Emissionsquantenausbeute q_{eff} des Emittermoleküls als weiterer Bestandteil der EQE ist der direkte „Angriffspunkt“ für Chemiker, wobei sich heutzutage aufgrund intensiver Erforschung schon Werte bis zu 1 realisieren lassen.

Neben der Effizienz einer OLED ist auch die Helligkeit bzw. die Leuchtstärke einer OLED von Bedeutung, wobei unterschiedliche Anwendungsbereiche unterschiedlich helle OLEDs erfordern. Im Bereich von Smartphone-Displays, in welchen OLEDs heutzutage eine breite Anwendung finden, sind beispielsweise benötigte Helligkeitswerte zwischen ca. 100 und 3000 cd m^{-2} anzusiedeln.^[14,16] Aufgrund des Funktionsprinzips kann bei einer OLED die Helligkeit in einem gewissen Rahmen ohne weiteres durch Erhöhung der angelegten Spannung gesteigert werden, jedoch tritt hierbei das Problem der Verringerung der EQE zutage (sog. efficiency roll-off).^[17] Die Emissionsquantenausbeute des Emitters q_{eff} im Device wird durch die erhöhte Spannung beeinflusst, wobei verschiedene bimolekulare Annullierungsprozesse dabei eine Rolle spielen.

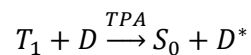
Bei Emittern, welche sowohl S- als auch T-Exzitonen im strahlenden Desaktivierungsprozess involvieren (beispielsweise phosphoreszierende Übergangsmetallkomplexe), spielen insbesondere Triplett-Triplett-Annihilierung (TTA) und Triplett-Polaron-Annihilierung (TPA) eine wichtige Rolle und können q_{eff} deutlich verringern. Voraussetzung für TTA ist, dass sich zwei benachbarte Moleküle zeitgleich in einem angeregten Triplettzustand befinden (beispielsweise im T_1 -Zustand) und diese

miteinander interagieren.^[15] Dadurch kann es letztlich zur Auslöschung einer der beiden Triplettzustände und zur Überführung in den Grundzustand entsprechend des Reaktionsschemas in Schema 1 kommen, wobei die überschüssige Energie in Form von Wärme abgegeben wird. Die Anzahl der für den Strahlungsprozess in Frage kommenden Exzitonen wird in Folge dessen halbiert.^[17]



Schema 1: Auslöschung von Triplettzuständen mittels TTA (Triplet-Triplett-Annihilierung).

Bei TPA dagegen kommt es zur Interaktion eines Triplettzustandes mit einem Polaron, wodurch der Triplettzustand in den Grundzustand des Moleküls überführt wird und die Anregungsenergie entweder auf ein Loch oder ein Elektron übertragen werden kann.^[17] TPA kann daher auch verstanden werden als Löschung eines Triplettzustandes durch Interaktion mit einem Dublettzustand (Spinzustand des Polarons), wobei auch hierbei der Triplett- in den Grundzustand überführt wird und die Anregungsenergie auf den Dublettzustand übertragen wird (siehe Schema 2).



Schema 2: Auslöschung von Triplettzuständen mittels TPA (Triplet-Polaron-Annihilierung).

Sowohl TTA als auch TPA können durch Verringerung der lokalen Exzitonendichte im Device vermindert werden, was sich positiv auf die Gesamteffizienz des Devices auswirkt. Die Exzitonendichte wiederum hängt zum einen von der Aggregationstendenz des Emitters ab, welche abhängig ist von der Devicestruktur, der Prozessierungsart sowie der Polarität des Emitters und der Polymermatrix. Zum anderen besteht eine starke Abhängigkeit der Exzitonendichte von der Exzitonendauer, wobei diese mit der intrinsischen T-Lebenszeit des Emitters korreliert. Es ist also äußerst vorteilhaft, wenn angeregte Triplettzustände möglichst schnell strahlend zerfallen. Als Richtwert sind hierbei wünschenswerte T-Lebenszeiten von (deutlich) unter 1 μs anzusehen.^[17]

Die Korrelation von langen T-Lebenszeiten mit erhöhter Devicedegradation ist ein weiterer Grund, warum möglichst kurze Emissionslebenszeiten benötigt werden und für Chemiker neben einer möglichst hohen Quantenausbeute ein zweiter, zu beachtender Punkt bei der Erforschung neuer Emittermoleküle darstellen. Bis heute ist es allerdings schwierig, kurze Emissionslebenszeiten zu planen, da bisher Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nicht vollumfänglich verstanden sind.

1.3 Photophysik organometallischer Emitter

1.3.1 Einführung in die Grundlagen der Photophysik

Zum Verständnis sowie zur Optimierung der photophysikalischen Eigenschaften eines Emitters und des Aufbaus einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung ist ein grundlegendes Wissen der Photophysik unabdingbar. Der für das menschliche Auge wahrnehmbare Bereich der elektromagnetischen Strahlung erstreckt sich von ca. 25000 cm^{-1} bis 13333 cm^{-1} (ca. 400 nm bis 750 nm), welcher sich übertragen auf Moleküle im energetischen Unterschied zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen wiederfindet. Zur Erzeugung von sichtbarem Licht auf molekularer Ebene sind also insbesondere Übergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen von Bedeutung, welche sich sehr gut in einem Jablonski-Diagramm (Abbildung 5) veranschaulichen lassen. Hierbei wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit ein vereinfachtes Modellsystem mit lediglich drei Zuständen (Singulettgrundzustand S_0 sowie 1. angeregter Singulett- (S_1) bzw. Triplettzustand (T_1)) gewählt.

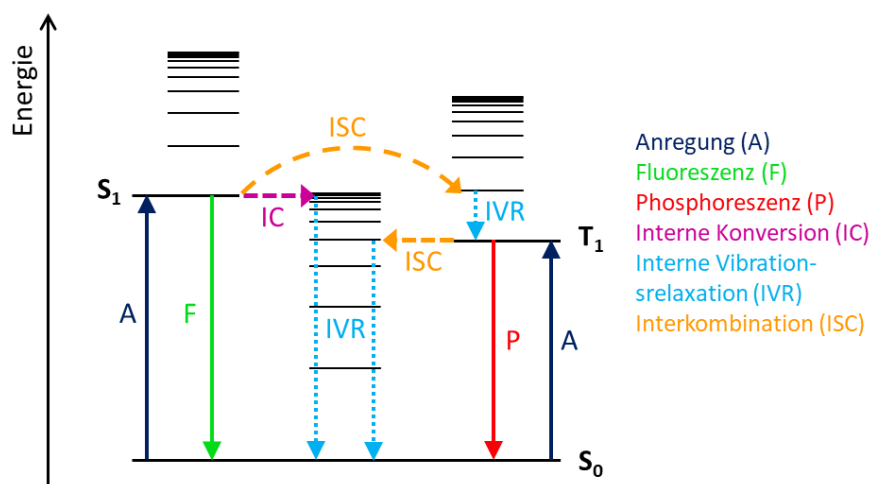


Abbildung 5: Ausschnitt aus einem Jablonski-Diagramm eines Systems mit Grundzustand S_0 sowie Darstellung der möglichen Übergänge zwischen den gezeigten elektronischen Zuständen.

Nach Anregung kann das sich ursprünglich im Grundzustand S_0 befindende System in einen der beiden angeregten Zustände (S_1 oder T_1) übergehen. Diese angeregten Zustände können anschließend durch Aussendung von Photonen in den Grundzustand S_0 zurückkehren und damit strahlend desaktiviert werden, ausgehend vom S_1 -Zustand spricht man in diesem Falle von Fluoreszenz (strahlende Desaktivierung unter Spinerhalt), ausgehend vom T_1 -Zustand von Phosphoreszenz (strahlende Desaktivierung unter Spinumkehr). Wie schnell bzw. wie oft ein derartiger Zerfall auftritt, wird angegeben durch die strahlende Ratenkonstante k_r , welche die Anzahl dieser Zerfälle pro Sekunde angibt. Der Kehrwert von k_r entspricht der reinen Strahlungslebenszeit τ_r des jeweiligen Zustandes. Je größer k_r ist, desto kürzer ist also die Lebenszeit des jeweiligen Zustandes.

Bei der realen Vermessung eines Emitters im Spektrometer ist bei der Lebenszeitermittlung zu beachten, dass eine direkte Messung von τ_r zumeist nicht möglich ist, da die angeregten Zustände auch nichtstrahlend zerfallen können, wodurch die gemessene Lebenszeit τ kleiner ist als τ_r . Ein Zusammenhang zwischen beiden Lebenszeiten ist gegeben mit Hilfe der Quantenausbeute Φ gemäß Glg. 2.^[18]

$$\tau_r = \frac{\tau}{\Phi} \quad (\text{Glg. 2})$$

Für photonische Anregung ist Φ definiert als Anzahl emittierter Photonen dividiert durch Anzahl der absorbierten Photonen und allgemein als Division von k_r durch die Summe aus k_r und k_{nr} (Glg. 3). Die

nichtstrahlende Ratenkonstante k_{nr} ist hierbei als Summation der einzelnen $k_{nr}(x)$ eines nichtstrahlenden Prozesses X zu verstehen.

$$\Phi = \frac{k_r}{(k_r + k_{nr})} \quad (\text{Glg. 3})$$

Mögliche nichtstrahlende Prozesse sind dabei interne Konversion (IC, *engl. internal conversion*), interne Vibrationsrelaxation (IVR, *engl. internal vibrational relaxation*) sowie Interkombination (ISC, *engl. intersystem crossing*), welche ebenfalls in Abbildung 5 dargestellt sind.

Als IC wird ein Übergang ohne Energieabgabe unter Spinerhalt bezeichnet, beispielsweise ein Übergang vom S_1 -Schwingungsgrundzustand in einen schwingungsangeregten Zustand von S_0 . Bei IVR dagegen handelt es sich dagegen um einen Übergang unter Energieabgabe (in Form von Wärme) innerhalb eines elektronischen Zustands, also unter Spinerhalt. Als Beispiel kann hierfür der Übergang ausgehend von einem schwingungsangeregten Zustand von S_0 in Schwingungsgrundzustand von S_0 herangezogen werden. Bei ISC findet im Gegensatz zu IC und IVR eine Spinumkehr statt. Dabei ist ISC als Übergang ohne Energieabgabe definiert, wobei im vereinfachten 3-Zustandssystem aus Abbildung 5 der Übergang vom S_1 -Zustand in einen schwingungsangeregten Zustand von T_1 ist ein Beispiel für ISC darstellt.

In einer OLED müssen Emitter -wie erwähnt- möglichst schnell und effizient emittieren, wobei k_{nr} möglichst gering sein sollte. Für den idealen Grenzfall von $k_r \gg k_{nr}$ ergibt sich eine annähernd quantitative Quantenausbeute von 1. Dabei muss k_r nicht nur deutlich größer als k_{nr} sein, sondern bestenfalls auch einen hohen Wert von $> 10^5 \text{ s}^{-1}$ (entspricht $\tau_r < 10 \text{ } \mu\text{s}$) aufweisen. Geeignete OLED-Emitter können dabei auch Triplettexzitonen strahlend desaktivieren, weswegen die unabdingbaren Prozesse, welche die benötigte Spinumkehr ermöglichen (ISC und Phosphoreszenz), daher im Folgendem ausführlich erläutert werden.

1.3.2 Spin-Bahn-Kopplung (SOC) und Interkombination (ISC)

Die unter Spinumkehr ablaufenden Prozesse verletzen bei klassischer Betrachtung den Bahndrehimpulserhalt und sind daher laut Auswahlregeln für elektronische Übergänge verboten. Durch Kopplung von Spin- und Orbitalbahndrehimpuls – resultierend in einem Gesamtbahndrehimpuls – werden derartige Übergänge aber ermöglicht. Bei Betrachtung der Schrödingergleichung in Störungstheorie höherer Ordnung (> 0 . Ordnung) findet sich diese Spinbahnkopplung (SOC, *engl. spin orbit coupling*) in Störeffektkorrekturtermen wieder, wobei der zugehörige SOC Operator H_{SO}^{eff} sich in Ein-Zentrum-Näherung gemäß Glg. 4 beschreiben lässt.^[19]

$$H_{SO}^{eff} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_A \sum_n \frac{Z_A^{eff}}{r_{An}^3} \hat{l}_n \hat{s}_n \quad (\text{Glg. 4})$$

Hierbei entspricht \hat{l}_n dem Orbitalbahndrehimpulsoperator und \hat{s}_n dem Spinoperator, Z_A^{eff} ist die effektive Kernladung und r_{An} der Abstand des Elektrons n zum Kern A. Die Naturkonstanten m_e und c lassen sich mit Z_A^{eff} zusammenfassen und ergeben mit der gemittelten kubischen Radialverteilung eines Elektrons (r^{-3}) die für jeden Kern unterschiedliche Spinbahnkopplungskonstante ζ (Glg. 5).^[19]

$$\zeta = \frac{Z_A^{eff}}{2m_e^2 c^2 r^3} \quad (\text{Glg. 5})$$

Da das Ausmaß der SOC (E_{SO}) zwischen einem Ausgangs- und einem Endzustand, beschrieben durch die Wellenfunktionen ψ_i und ψ_f , gemäß Glg. 6^[13] abhängig von der Anwendung von H_{SO}^{eff} auf eine Wellenfunktion ist, ergibt sich bei Verwendung von Slateratomorbitalen eine Abhängigkeit von E_{SO} proportional zu Z^4 (Z = Kernladungszahl), da der Erwartungswert von r^{-3} mit Slateratomorbitalen Z^3 enthält^[20].

$$E_{SO} = \langle \psi_i | H_{SO}^{eff} | \psi_f \rangle \quad (\text{Glg. 6})$$

Dies wiederum ist verantwortlich für den sog. Schweratomeffekt, weswegen mit steigender Kernladungszahl ein drastischer Anstieg der SOC angenommen wird.

Das Ausmaß der SOC wiederum ist von großer Bedeutung für die Interkombination (ISC), was deutlich wird bei Betrachtung der Übergangsrate k_{ISC}^{nm} eines Übergangs ausgehend von einem Zustand S_m in einen Zustand T_n gemäß Glg. 7.^[21]

$$k_{ISC}^{nm} = \frac{2\pi}{h} \langle S_m | H_{SO} | T_n \rangle^2 \cdot FCWD \quad (\text{Glg. 7})$$

Diese Rate ist neben der Größe der SOC auch abhängig von der Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte (FCWD, engl. *Franck-Condon weighted density of states*), welche die für die Kopplung zur Verfügung stehende Dichte von Zuständen beschreibt. Eine hohe Zustandsdichte ermöglicht hierbei zum einen eine hohe k_{ISC}^{nm} durch erhöhte Wahrscheinlichkeit einer großen Kopplung zwischen zwei Zuständen und zum anderen führt auch eine Summation vieler kleiner Kopplungen letztlich zu einer großen wirksamen Kopplung und damit zu einer großen Übergangsrate.

Weiterhin ist auch der Charakter der involvierten Singulett- bzw. Triplettzustände entscheidend für k_{ISC}^{nm} , was von El-Sayed qualitativ am Beispiel von stickstoffhaltigen Heterozyklen beschrieben wurde.^[22] El-Sayeds Regel besagt dabei, dass sich während des ISC-Prozesses die Natur des angeregten Zustands ändern muss, wodurch die Spinumkehr durch eine geänderte Orbitalbesetzung ausgeglichen werden kann und somit der Gesamtbahndrehimpuls erhalten bleibt. Diese Regel ist dabei nicht nur auf stickstoffhaltige Heterozyklen anwendbar, sondern kann auf verschiedenste organische Moleküle übertragen werden, Im Folgenden soll daher am Beispielmolekül Aceton die El-Sayed-Regel verdeutlicht werden. Hierzu ist in Abbildung 6 ein Ausschnitt des Molekülorbitalschemas des CO-Fragmentes von Aceton dargestellt.

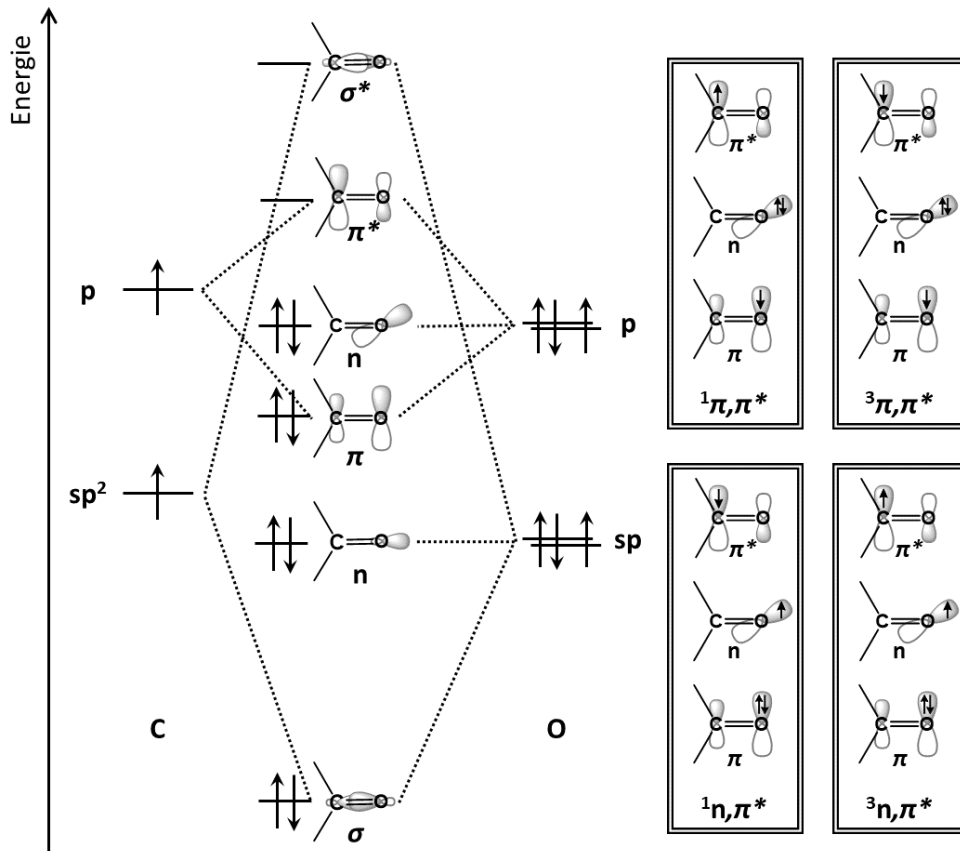


Abbildung 6: Ausschnitt aus dem Molekülorbitalschemas des CO-Fragments von Aceton sowie die Orbitalbesetzung der angeregten Zustände $1n,\pi^*$, $3n,\pi^*$, $1\pi,\pi^*$ und $3\pi,\pi^*$.

Durch Anregung eines Elektrons aus dem HOMO (n-Orbital) in das LUMO (π^* -Orbital) kann ein Singulett- ($^1n,\pi^*$) oder Triplettzustand ($^3n,\pi^*$) gebildet werden. Entsprechend kann durch Anregung eines Elektrons aus dem HOMO-1 (π -Orbital) in das LUMO (π^* -Orbital) ein Singulett- ($^1\pi,\pi^*$) oder Triplettzustand ($^3\pi,\pi^*$) gebildet werden. Die hieraus resultierende Besetzung der Orbitale ist ebenfalls in Abbildung 6 dargestellt.

Damit wird ersichtlich, warum am Beispiel von Aceton der Übergang $^1(n\pi^*) \rightarrow ^3(\pi\pi^*)$ erlaubter und damit schneller als der Übergang $^1(n\pi^*) \rightarrow ^3(n\pi^*)$ ist, da bei letzterem die Spinumkehr nicht durch Orbitalwechsel ausgeglichen werden kann, was in Abbildung 7 veranschaulicht wird. Selbige Begründung trifft auf den nach El-Sayed erlaubten $^1(\pi\pi^*) \rightarrow ^3(\pi\pi^*)$ -Übergang sowie den nach El-Sayed verbotenen Übergang $^1(\pi\pi^*) \rightarrow ^3(n\pi^*)$ zu.

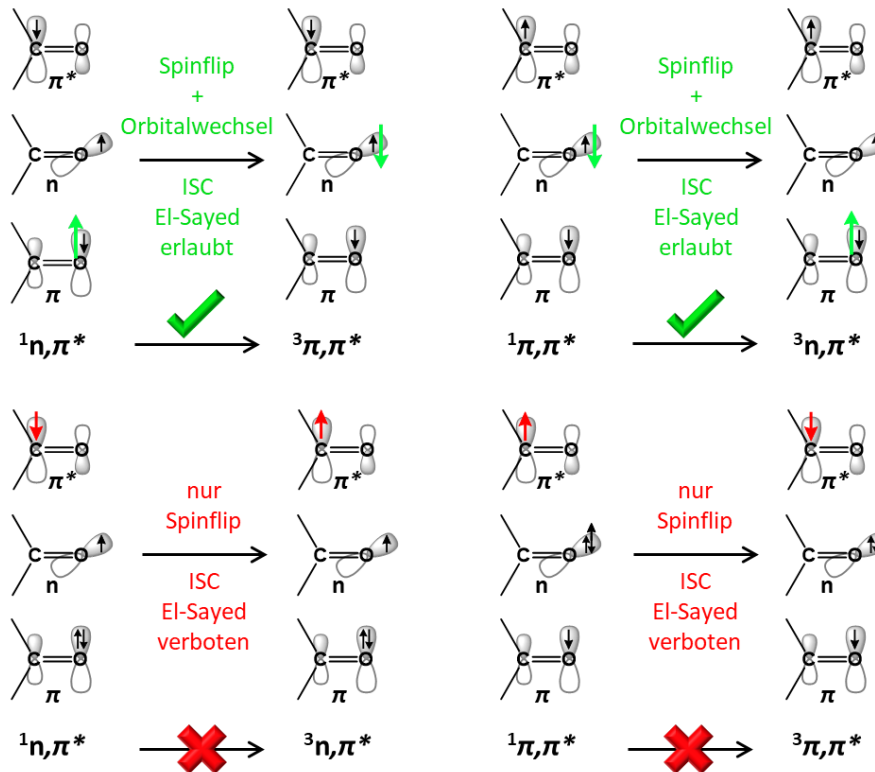


Abbildung 7: Veranschaulichung von El-Sayed's Regel zur Erklärung möglicher ISC-Übergänge in rein organischen Molekülen am Beispiel von Aceton.

El-Sayed's Regel kann weiterhin auch auf organometallische Verbindungen übertragen werden, wofür die d-Orbitale eine große Rolle bei der Photophysik der Verbindung spielen müssen. Diese von Chou und Mitarbeitern hergeleitete organometallische Version der El-Sayed Regel besagt, dass SOC besonders groß und ISC damit schnell ist, wenn die beteiligten Singulett- und Triplettzustände starken Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (MLCT)-Charakter aufweisen (bspw. $^1(d\pi^*)$ und $^3(d'\pi^*)$), wobei d ungleich d' sein muss. Ein hoher MLCT-Anteil bewirkt, dass die SOC-Konstante des Metallzentrums nutzbar wird, wobei die unterschiedliche Besetzung der d-Orbitale den Spinflip hinsichtlich Bahndrehimpulsänderung kompensiert. Bei der Herleitung wird des Weiteren davon ausgegangen, dass die Ratenkonstante für den ISC-Prozess sich auf die dominierende Ratenkonstante k_{ISC}^{nm} mit großer SOC-Kopplung zwischen dem tiefstliegenden, möglichen S_n -Zustand (oftmals S_1) mit dem dazu stärksten koppelndem T_m -Zustand simplifizieren lässt. Der Betrag der SOC zwischen diesen beiden Zuständen kann für den angenommen Idealfall eines Übergangs von $^1(d\pi^*) \rightarrow ^3(d'\pi^*)$ dann entsprechend Glg. 8 berechnet werden.^[23]

$$\langle S_n | H_{SO} | T_m \rangle = \sum_k a_i a'_j c_k c'_k \langle ^1(d_k \pi^*) | H_{SO} | ^3(d'_k \pi^*) \rangle \quad (\text{Glg. 8})$$

Hierbei sind a_i und a'_j die normierten Konfigurationsinteraktionskoeffizienten der Anregung in den Zuständen S_n bzw. T_m , c_k und c'_k die Atomorbitalkoeffizienten des d_k - bzw. d'_k -Orbitals der Molekülorbitale, welche nennenswerte Beteiligung am S_n - bzw. T_m -Zustand aufweisen. Das Ein-Zentrum-Integral $\langle {}^1(d_k\pi^*)|H_{SO}|{}^3(d'_k\pi^*) \rangle$ kann weiter analysiert werden, wobei als Endresultat bestehen bleibt, dass dieses Integral nur nicht vernachlässigbar klein wird für den Fall, dass $d_k \neq d'_k$ und $\pi^* = \pi'^*$.^[23]

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse lassen sich gezielt neuartige Emittter synthetisieren, welche durch geeignete Kombination von Übergangsmetall und dazu passenden Liganden ausgeprägten MLCT-Charakter der niederenergetischen Übergänge aufweisen, was wiederum für schnelles ISC sorgen kann. Neben dieser Eigenschaft müssen Emittter, welche potentiell für Anwendung in OLEDs in Frage kommen sollen, aber auch sehr effizient eine strahlende Desaktivierung der angeregten Triplettzustände ermöglichen, weswegen im Folgendem der Phosphoreszenzprozess vorgestellt wird.

1.3.3 Phosphoreszenz

Bei Phosphoreszenz als strahlender Übergang unter Spinumkehr ist ebenfalls SOC von Nöten, um die Verletzung der Bahndrehimpulserhaltung zu umgehen. Die in jedem Molekül vorhandene SOC (auch wenn betragsmäßig nur sehr schwach) führt zu einer Störung des Systems, weswegen die elektronischen Zustände nicht mehr als reine Singulett- bzw. Triplettzustände beschrieben werden können. Stattdessen weist jeder Singulettzustand eines Moleküls eine gewisse Beimischung von Triplettzustands-Charakter und jeder Triplettzustand eine gewisse Beimischung von Singulettzustands-Charakter auf. Die zugehörigen Wellenfunktionen \tilde{X}_n ($X = S, T$) dieser gestörten Zustände können in Störungstheorie erster Ordnung beschrieben werden als Summe aus der ungestörten Wellenfunktion X_n des ungestörten Zustands und Beimischung der Wellenfunktionen der beigemischten Zustände Y_n ($Y = S, T$ und $Y \neq X$). Als Beispiel für eine so gebildete Wellenfunktion ist in Glg. 9 die Wellenfunktion für einen gestörten ersten Triplettzustand gezeigt. Hierbei ist δ_m der Beimischungskoeffizient, welcher definiert ist gemäß Glg. 10.^[20]

$$\tilde{T}_1 = T_1 + \sum_m \delta_m S_m \quad (\text{Glg. 9})$$

$$\delta_m = \frac{\langle S_m | H_{SO} | T_1 \rangle}{E(T_1) - E(S_m)} \quad (\text{Glg. 10})$$

Typische Werte des Beimischungskoeffizientens liegen im Bereich von 0.001 bis 0.1, wobei wie in Glg. 10 zu sehen größere SOC zu größeren δ_m und damit zu einer größeren Störung des Systems führen. Die Bedeutung dieser Beimischung von Singulett- zu Triplettzustandswellenfunktion und umgekehrt wird deutlich durch Betrachtung der Ratenkonstante $k_r(T_1)$ eines strahlenden $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs, wie in Glg. 11 beschrieben.^[21,24]

$$k_r(T_1) = \frac{4e^2}{3c^3\hbar^4} [E(T_1) - E(S_0)]^3 \cdot \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\langle S_m | H_{SO} | T_1 \rangle \langle S_0 | \sum_j e\vec{r}_j | S_m \rangle}{E(S_m) - E(T_1)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle S_0 | H_{SO} | T_n \rangle \langle T_n | \sum_j e\vec{r}_j | T_1 \rangle}{E(T_n) - E(S_0)} \right]^2 \quad (\text{Glg. 11})$$

Diese Ratenkonstante kann bei der qualitativen Analyse in drei Bereiche aufgeteilt werden, wobei der rote Term den Einfluss der Energielücke zwischen T_1 - und S_0 -Zustand auf die Ratenkonstante beschreibt. Je größer die Energielücke, desto größer die Ratenkonstante. Der grüne Term dagegen beschreibt die Tatsache, dass der Phosphoreszenzübergang $T_1 \rightarrow S_0$ sich Intensität aus den spinerlaubten $S_m \rightarrow S_0$ Übergängen von den angeregten Singulettzuständen S_m entleiht. Dies geschieht mittels Singulettbeimischung zum T_1 -Zustand, wodurch eine hohe Oszillatorstärke für den $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang ermöglicht werden kann. Der blaue Term wiederum beschreibt die Tatsache, dass darüber

hinaus die Triplettbeimischung zum Singulettzustand ebenfalls eine Rolle spielt, da somit die Intensitäten der spinerlaubten $T_n \rightarrow T_1$ Übergänge zur Phosphoreszenzrate beitragen können. Um mittels dieser Mechanismen hohe Phosphoreszenzraten zu realisieren, müssen allerdings mehrere Anforderungen erfüllt werden.

Die Natur der beteiligten Orbitale in den angeregten Zuständen S_m bzw. T_n muss sich unterscheiden im Vergleich zum T_1 - bzw. S_0 -Zustand, um eine hohe SOC zwischen S_m und T_1 bzw. T_n und S_0 zu gewährleisten. Darüber hinaus müssen die angeregten S_m - bzw. T_n -Zustände hohe Übergangsdipolmomente zum S_0 - bzw. T_1 -Zustand aufweisen. Bedeutend sind außerdem auch die Energieunterschiede $\Delta E = E(S_m) - E(T_1)$ bzw. $E(T_n) - E(S_0)$, wobei kleinere Energiedifferenzen vorteilhaft für eine stärkere SOC sind. Des Weiteren ist für eine möglichst hohe Phosphoreszenzrate auch eine hohe Zustandsdichte vorteilhaft, wodurch eine Vielzahl an relevanten Kopplungen von S_m -Zuständen mit T_1 bzw. von T_n -Zuständen mit S_0 ermöglicht werden. Das wiederum vergrößert zum einen die Chance der Beimischung eines S_m -Zustandes mit besonders hoher Oszillatorstärke und ermöglicht zum anderen ein großes Übergangsdipolmoment durch Summation vieler kleiner.

Mit Hilfe von Gleichung 11 lässt sich nun verstehen, weswegen Übergangsmetallkomplexe schnelle Phosphoreszenz mit Lebenszeiten im niedrigen μs -Bereich aufweisen können, während Verbindungen, welche lediglich aus den leichten Elementen C, H, N und O aufgebaut sind, dagegen deutliche längere Phosphoreszenzlebenszeiten im hohen μs - bis ms -, teils sogar s -Bereich besitzen. Letztere Verbindungen finden daher keine Anwendung als Phosphoreszenzemitter in OLEDs. Zum einen besitzen Übergangsmetalle im Vergleich zu C, H, N und O die deutlich größere SOC-Konstante ζ , was letztlich zu einer höheren Beimischung von S_m - bzw. T_n -Zuständen zum T_1 - bzw. S_0 -Zustand führen kann. Darüber hinaus bieten Übergangsmetalle zusätzlich den Vorteil einer erhöhten Zustandsdichte, was bei Betrachtung von Abbildung 8 offensichtlich wird.

Ein prototypischer rein organischer Emitter weist lediglich π - und π^* -Orbitale als Grenzorbitale auf, was wiederum zu vier möglichen niederenergetischen Zuständen führt ($1 \times {}^1(\pi, \pi^*)$, $3 \times {}^3(\pi, \pi^*)$). Im Gegensatz dazu sind bei einem pseudooktaedrischem Beispielkomplex mit 3 Chelatliganden (Bsp. $[\text{Ru}(\text{ppy})_3]$, ppy = 2-Phenylpyridyl) drei d-Orbitale sowie je drei π - und π^* -Orbitale als relevante Grenzorbitale anzusehen, was letztlich zu 72 möglichen niederenergetischen Zuständen führt. Hiervon weisen 36 Zustände MLCT-Charakter auf und sind damit gut geeignet für die Realisierung großer Spinbahnkopplung (SOC) und hohen Phosphoreszenzratenkonstanten k_r .

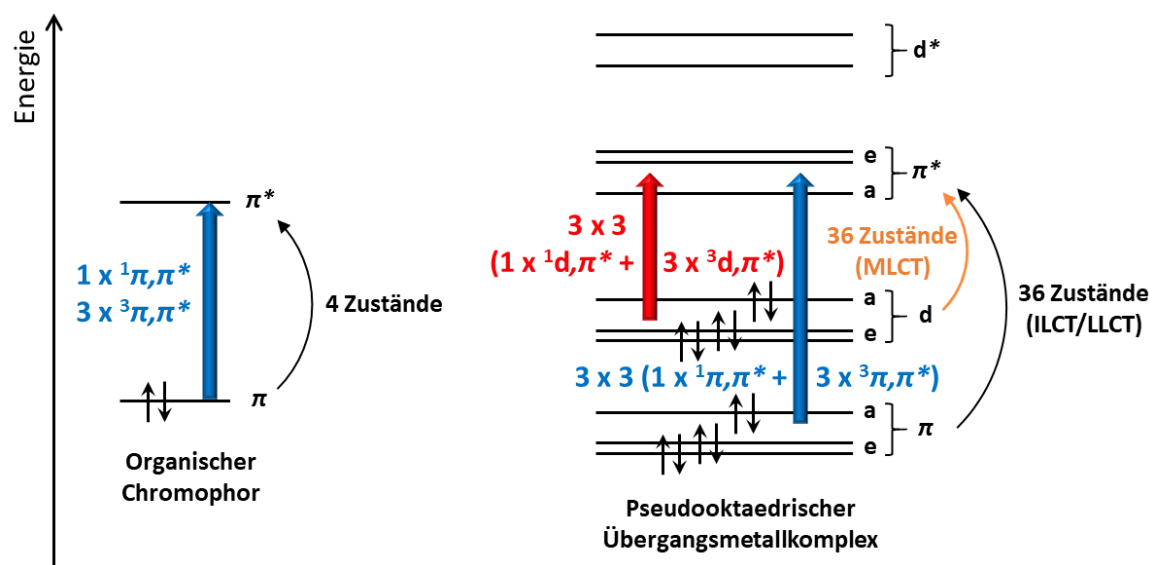


Abbildung 8: Ausschnitt aus einem Molekülorbitaldiagramm a) eines organischen Chromophors und b) eines (pseudo)oktaedrischen Komplexes sowie die grafische Darstellung der möglichen niederenergetischen Übergänge in beiden Fällen, erstellt in Anlehnung an Steffen und Mitarbeiter.^[21]

Diesen Vorteilen gegenüber scheint es allerdings auch für Übergangsmetallkomplexe ein naturgegebenes Limit hinsichtlich der Phosphoreszenzlebenszeit zu geben, was für die häufig Verwendung findenden Emitter mit pseudooktaedrischer Geometrie beschrieben wurde. Der empirisch gefundene exponentielle Zusammenhang zwischen zunehmender Nullfeldaufspaltung (ZFS, engl. *zero-field splitting*) aufgrund steigender SOC und abnehmender Phosphoreszenzlebenszeit zeigt auf, dass ein Grenzwert von knapp unterhalb einer μs als schnellstmögliche Lebenszeit zu existieren scheint.^[2,17]

Dies ermöglicht zwar Anwendung derartiger Komplexe in OLEDs, wo ebenjene kurzen Lebenszeiten erforderlich sind. Eine weitere Verbesserung der Emittereigenschaften hinsichtlich Emissionslebenszeiten unter Beibehaltung der Phosphoreszenz als Emissionsmechanismus scheint somit allerdings nicht möglich, weswegen ein alternativer Emissionsmechanismus mit höheren strahlenden Ratenkonstanten benötigt wird.

1.3.4 TADF

Dieser als Alternative zur Phosphoreszenz zur Verfügung stehende Emissionsmechanismus ist die sog. thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz, kurz TADF (engl. *thermally activated delayed fluorescence*), welche aufgrund erstmaliger Beschreibung am Beispiel der Lumineszenz von Eosin^[25] auch als E-Typ-Fluoreszenz bezeichnet wird. Beachtung hinsichtlich der Nutzung in OLEDs fand dieser Emissionsmechanismus seit Ende der 2000er Jahre aufgrund von Arbeiten von Adachi und Mitarbeitern, welche die Elektrolumineszenz Übergangsmetallfreier Zinnporphyrinverbindungen untersuchten und zeigen konnten, dass sowohl Singulett- als auch Triplettexzitonen mittels TADF strahlend deaktiviert werden können.^[21,26] Aufgrund der verzögerten Fluoreszenz als Emissionsmechanismus wird in Analogie zum Triplettenernte-Effekt bei phosphoreszierenden Emittern bei Verwendung von TADF-Emittern vom Singulettenernte-Effekt (engl. *singlet harvesting effect*) gesprochen.

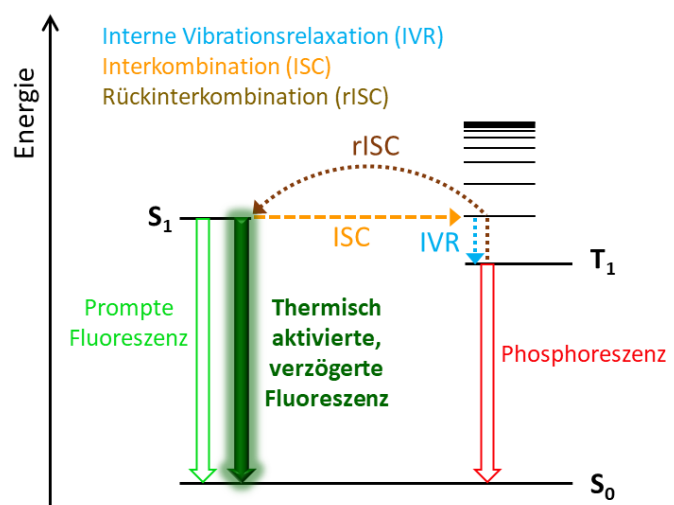


Abbildung 9: Ausschnitt aus einem Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung des Prozesses der TADF (thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz).

Eine graphische Darstellung von TADF als Emissionsmechanismus ist in Abbildung 9 zu sehen. Ausgehend von einem angeregten Singulettzustand, bspw. dem S_1 -Zustand, kann das System als Alternative zur prompten Fluoreszenz zunächst mittels ISC in einen Triplettzustand, bspw. den T_1 -Zustand, übergeben. Nach IVR kommt es zur Population des Schwingungsgrundzustands des T_1 -Zustandes. Anstelle von Phosphoreszenz als Desaktivierungsprozesses kann dieser alternativ mittels Rückinterkombination (rISC, engl. *reverse intersystem crossing*) entvölkert werden, wodurch erneut der S_1 -Zustand besetzt wird. Als Voraussetzung hierfür ist allerdings eine kleine Energielücke ΔE zwischen dem T_1 - und dem S_1 -Zustand annähernd im Bereich der thermischen Energie ($k_B T$ bei 300 K entspricht 209 cm^{-1}) von Nöten. Ausgehend von diesem thermisch aktivierten S_1 -Zustand kann das System anschließend mittels auswählerlaubter, verzögerter Fluoreszenz strahlend deaktiviert werden, wodurch sich insgesamt eine verglichen mit Phosphoreszenz höhere strahlende Ratenkonstante und damit einhergehend kürzere Emissionslebenszeit ergeben kann.

Unter der Voraussetzung einer möglichst hohen Quantenausbeute (Idealfall $\Phi = 1$) lässt sich die strahlende Ratenkonstante $k_r(\text{TADF})$ für den Gesamt-TADF-Prozess gemäß Glg. 12 berechnen.^[18,21] Als weitere Voraussetzungen wird angenommen, dass die Ratenkonstante des Interkombinationsprozesses k_{ISC} deutlich größer als die Summe der Ratenkonstanten der anderen möglichen Desaktivierungsprozesse des S_1 -Zustands ist ($k_{\text{ISC}}(S_1 \rightarrow T_1) \gg k_F + k_{\text{IC}}$) und dass die Ratenkonstante des Rückinterkombinationsprozesses k_{rISC} deutlich größer als die Summe der Ratenkonstanten der anderen möglichen Desaktivierungsprozesse des T_1 -Zustands ist ($k_{\text{rISC}} \gg k_P + k_{\text{ISC}}(T_1 \rightarrow S_0)$).

$$k_r(\text{TADF}) = \frac{1}{\tau_r(\text{TADF})} = \left[3k_r(T_1) + k_r(S_1) \cdot e^{-\left(\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)} \right] \cdot \left[3 + e^{-\left(\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)} \right]^{-1} \quad (\text{Glg. 12})$$

Bei einer graphischen Auftragung der strahlenden Ratenkonstante des TADF-Prozesses in Abhängigkeit der Temperatur ergibt sich der typische sigmoidale Kurvenverlauf aus Abbildung 10. Bei tiefen Temperaturen wird die Emission durch die langsamere Phosphoreszenz dominiert, was zu einer kleineren strahlenden Ratenkonstante (Bereich I in Abbildung 10) führt. Die gewünschte große strahlende Ratenkonstante hingegen lässt sich erst bei höheren Temperaturen finden (Bereich III in Abbildung 10). Um diese große k_r bei RT zu nutzen, muss sich der Zwischenbereich II aus Abbildung 10 folglich unterhalb der Raumtemperatur befinden, was wiederum abhängig ist von der Größe von $\Delta E(S_1-T_1)$. Hierbei scheint ein Wert von $\Delta E(S_1-T_1) \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$ zu

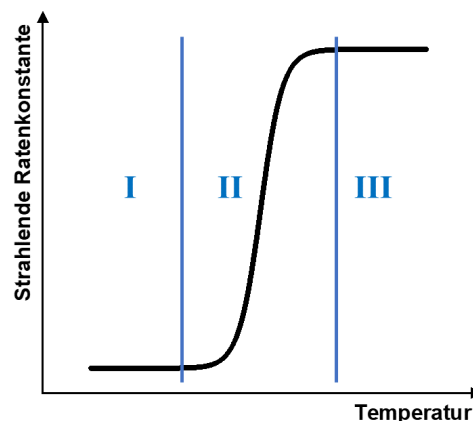


Abbildung 10: Grafische Darstellung des Zusammenhangs der strahlenden Ratenkonstante und der Temperatur eines TADF-Emitters

bestehen, der als Schwelle für operatives TADF bei RT angesehen werden kann, wobei deutlich kleinere Werte selbstredend von Vorteil für hohe strahlenden Ratenkonstanten bei Raumtemperatur sind.^[21] Der Energieunterschied $\Delta E(S_1-T_1)$ ist für den Fall, dass beide Zustände (S_1 und T_1) den gleichen Charakter besitzen (beispielsweise beide entsprechen dem HOMO-LUMO-Übergang eines Moleküls), auf das Austauschintegral J entsprechend Glg. 13 zu reduzieren, wobei J für den Fall, dass die betrachteten angeregten Zustände reine HOMO-LUMO-Übergänge sind, entsprechend Glg. 14 berechnet werden kann. Hierbei entspricht ψ_H der Wellenfunktion des HOMO und ψ_L der Wellenfunktion des LUMO sowie e der Elementarladung.^[27,28]

$$\Delta E(S_1 - T_1) = 2J \quad (\text{Glg. 13})$$

$$J = \iint \psi_H(r_1) \psi_L(r_2) \left(\frac{e}{r_1 - r_2} \right) \psi_H(r_2) \psi_L(r_1) dr_1 dr_2 \quad (\text{Glg. 14})$$

Ein kleines Austauschintegral lässt sich folglich realisieren durch eine Minimierung des Orbitalüberlapps zwischen ψ_H und ψ_L , was in erster Näherung durch räumliche Separierung von HOMO und LUMO zu erreichen ist. Der die angeregten S_1 - bzw. T_1 -Zustände bildende HOMO-LUMO-Übergang weist folglich großen Ladungstransfer-Charakter (CT-Charakter, engl. *charge transfer*) auf. Typische TADF-Emitter bestehen daher üblicherweise aus einer Elektronendonator(D)- und einer Elektronenakzeptor(A)-Einheit, wodurch der CT-Charakter der niederenergetischen angeregten Zustände sichergestellt wird. Durch Rotation der Donor- bzw. Akzeptoreinheit um die D-A-Achse kann der Überlapp der Orbitalwellenfunktionen weiter verringert werden, wobei sich für eine orthogonale Orientierung der D- zur A-Einheit ein Minimum für J ergibt.^[27-29]

Auch wenn ein kleines Austauschintegral J eine kleine $\Delta E(S_1-T_1)$ ermöglicht, ist eine reine Fokussierung auf der Minimierung von J als Schlussfolgerung nicht zielführend, um einen möglichst effizienten TADF-

Emitter zu erhalten. Dies ist begründet mit der Tatsache, dass neben einer möglichst hohen Rückinterkombinationsrate k_{risc} – ermöglicht durch eine geringe Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ – auch die strahlende Ratenkonstante der Fluoreszenz ausgehend vom S_1 ($k_r(S_1)$) möglichst hoch sein muss, um das System schlussendlich effizient strahlend zu deaktivieren. Im bisher betrachteten, vereinfachten Falle angeregter Zustände als reine HOMO-LUMO-Übergänge führt eine Minimierung von J aufgrund einer Minimierung des Orbitalüberlappes von HOMO und LUMO auch zu einer Minimierung von $k_r(S_1)$, da die Oszillatorstärke des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs aufgrund fehlenden Orbitalüberlappes nur sehr gering ist. Als Folge davon kann die strahlende Ratenkonstante des TADF-Gesamtprozesses trotz sehr kleinem $\Delta E(S_1-T_1)$ klein sein. Es ist also ein Feintuning nötig, um auf der einen Seite mittels akzeptabel kleinem $\Delta E(S_1-T_1)$ die Rückinterkombination halbwegs effizient ablaufen zu lassen und gleichzeitig auf der anderen Seite die strahlende Ratenkonstante $k_r(S_1)$ nicht allzusehr aufgrund geringer werdender Oszillatorstärke zu verkleinern.

Als Ursache aus diesem benötigten Feintuning ergibt sich ein generelles Problem bei der Erforschung neuer TADF-Emitter. Kleine Veränderungen im Molekül, um beispielsweise Einfluss auf Emissionsfarbe eines bekannten, effizienten TADF-Emitters zu nehmen, können aufgrund geänderten sterischen Anspruchs des neu eingeführten Substituenten im Emitter zu einer Veränderung des Winkels zwischen Donor- und Akzeptoreinheit führen, was wiederum die Balance zwischen k_{risc} und $k_r(S_1)$ verändert und somit den TADF-Prozess ineffektiver werden lässt oder schlimmstenfalls ganz zum Erliegen bringt.^[21] Ein weiteres, generelles Problem von TADF-Emittern, welche nur aus den leichten Elementen C, H, N und O aufgebaut sind, besteht abermals im Fehlen einer hohen Spinbahnkopplung, wodurch die aufgrund geringem $\Delta E(S_1-T_1)$ ermöglichte, auftretende Rückinterkombination nur relativ langsam abläuft und Lebenszeiten des strahlenden Gesamtprozesses unterhalb von 5 μs immer noch herausfordernd sind.^[21,30]

Diese Probleme können erneut durch Verwendung von Übergangsmetallkomplexen umgangen werden, wobei hierfür abermals dieselben Gründe zu nennen sind, welche sich schon für potentiell überlegene Phosphoreszenzraten von Übergangsmetallkomplexen (höhere Zustandsdichte und größere SOC-Konstante erhöhen die Möglichkeit hoher SOC deutlich) im Vergleich zu organischen Emittern verantwortlich zeichnen.^[21,30]

Im Folgenden sollen daher Emitter auf Basis von Übergangsmetallkomplexen näher betrachtet werden.

1.4 Emitter auf Basis von ÜM-Komplexen und deren Anwendung als OLED-Emitter

Aufgrund von vorteilhaften Phosphoreszenzeigenschaften wurden lumineszente Übergangsmetallkomplexe seit Beginn der 2000er Jahre intensiv erforscht, wobei die erstmalige Verwendung eines lumineszenten Übergangsmetallkomplexes, namentlich Platin(II)-octaethylporphyrin (PtOEP)^[31], als Emitter in einer „proof-of-principle“ OLED als Startpunkt für diese intensive Erforschung angesehen werden kann. Neben Platin rückte aufgrund überlegener photophysikalischer Eigenschaften relativ schnell auch Iridium in den Forschungsmittelpunkt, wobei die exponentiell steigende Erforschung letzterer eine kommerzielle Verwendung ermöglichte.^[32] Eine gute Übersicht über die grundsätzliche Photophysik beider Emitterklassen ist gegeben durch die Übersichtsartikel von Flamigni *et al.*^[33] bzw. Gareth Williams.^[34]

Die Photophysik von kommerziell genutzten Iridium(III)-emittern beruht zuallermeist auf Ligandmetall-zu-Ligand-Ladungstransfer ((LM)LCT, engl. *ligand-metal to ligand charge transfer*), wobei aufgrund der Metall-d-orbitalbeteiligung an den niederenergetischen Zuständen die hohe SOC-Konstante von Iridium ($\zeta_{\text{Ir}} [\text{cm}^{-1}] = 3909$ ^[35]) wirksam werden kann und somit schnelle Interkombination und effiziente Phosphoreszenz ermöglicht wird.

Nach nunmehr 20 Jahren intensiver Erforschung decken Iridiumverbindungen heutzutage große Bereiche des sichtbaren Bereichs mit ihrer Emission von blau bis rot ab und weisen dabei photophysikalische Kenndaten ($k_r = 1-8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $\Phi > 0.35$) auf, welche die Verwendung als Emitter in OLEDs ermöglicht. Als Liganden für die oktaedrischen Komplexe finden dabei zuallermeist 2-Phenylpyridin (ppy) oder Derivate dessen Verwendung. Ausgewählte Komplexe mit zugehörigen photophysikalischen Kenndaten sind in Abbildung 11 abgebildet.

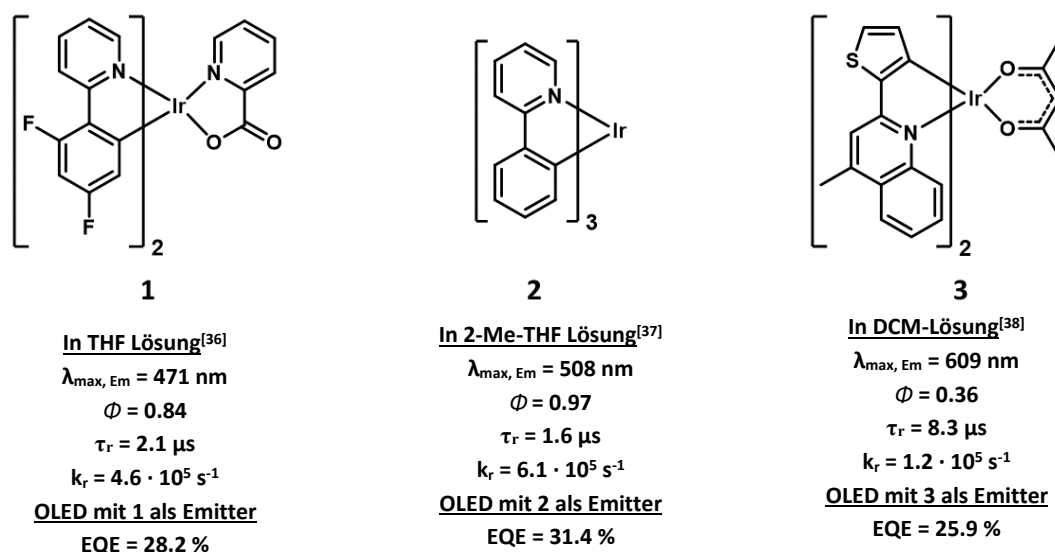


Abbildung 11: Ausgewählte Iridium(III)-basierte Emitter mit zugehörigen Photolumineszenzdaten in Lösung sowie EQE von OLEDs, welche diese Verbindungen als OLED-Emitter nutzen.

Heutige Produktdesigner träumen von Zukunftsvisionen wie Leuchtfolien aus OLEDs als „Smart Labels“ auf Verpackungen von Alltagsgegenständen im Supermarkt, semitransparenten lichtemittierenden Fenstern und leuchtenden Gebäudeverkleidungen auf Basis großflächiger OLEDs. Eine zukünftige massenhafte Anwendung von OLED ist damit sehr wahrscheinlich, auch wenn es heute noch zu früh ist, abzuschätzen, ob die genannten Zukunftsvisionen jemals umgesetzt werden können.^[16]

Für derartige Massenanwendungen, welche im besten Fall kostengünstig herzustellen sind, sind Emitter auf Basis von Iridium aber ungeeignet, da Iridium eines der seltensten Elemente auf der Erde ist (lediglich 0.001 ppm Massenanteil in der Erdkruste^[39]). Hinzu kommen weitere intrinsische

Probleme hinsichtlich der Photophysik von Iridium in der relevanten Oxidationsstufe +III. Die aus der Oxidationsstufe resultierende d^6 -Elektronenkonfiguration in Zusammenspiel mit der großen Ligandenfeldaufspaltung des 5d-Elements Iridium führt nahezu immer zur Ausbildung oktaedrischer Komplexe, was wiederum eine eingeschränkte Modifikation der photophysikalischen Eigenschaften nach sich zieht. Weiterhin ermöglicht die d^6 -Elektronenkonfiguration nichtstrahlende dd^* -Übergänge, wodurch aufgrund hoher k_{nr} die Quantenausbeute des Emitters verringert wird.

All diese genannten Gründe machen eine bestenfalls kostengünstigere Alternative zu Iridium notwendig, wobei die photophysikalischen Kenndaten der neuartigen Emitter kompetitiv zu Iridiumverbindungen sein müssen.

Um das Problem der Seltenheit von vorneherein zu umgehen, rückten daher seit gut 10 Jahren verstärkt 3d-Metalle in den Forschungsmittelpunkt,^[21,40] wobei es auf den ersten Blick aufgrund der geringeren SOC-Konstante von 3d- gegenüber 5d-Übergangsmetallen ($\zeta_{3d} < \zeta_{5d}$) utopisch scheint, mit 3d-Metallen ähnlich schnelle Triplettemissionen zu realisieren. Die zunehmende effektive Kernladung aber sorgt bei 4d- und insbesondere 5d-Übergangsmetallen für eine deutliche energetische Stabilisierung der d-Orbitale, weswegen der MLCT-Anteil der niederenergetischen angeregten Zustände von 3d-Übergangsmetallkomplexen deutlich größer sein kann als bei vergleichbaren 5d-Übergangsmetallkomplexen. Der organo-metallischen Version der El-Sayed Regel entsprechend kann der erhöhte MLCT-Anteil dann bei 3d-Übergangsmetallkomplexen für eine größere SOC sorgen.^[23]

Als Beispiel hierfür können die Münzmetallverbindungen aus Abbildung 12 herangezogen werden. Nach Li *et al.*^[23] emittieren beide Komplexe *via* Phosphoreszenz, wobei der Kupferkomplex **4** trotz geringerer SOC-Konstante des Kupferatoms gegenüber dem Goldatom ($\zeta_{Cu} [cm^{-1}] = 857$, $\zeta_{Au} [cm^{-1}] = 5104$ ^[35]) die höhere Quantenausbeute ($\Phi_{Cu} = 0.34$, $\Phi_{Au} = 0.04$) und größere strahlende Ratenkonstante aufweist ($k_{r,Cu} = 1.4 \cdot 10^4 s^{-1}$, $k_{r,Au} = 3 \cdot 10^2 s^{-1}$). Ein unterschiedlicher Emissionsmechanismus (TADF bei **4**, Phosphoreszenz bei **5**) als mögliche Erklärung für die deutlich schnellere Emission des Kupferkomplexes erscheint aufgrund der berechneten großen S_1 - T_1 -Energilücke der Verbindung **4** ($\Delta E(S_1-T_1) > 1600 cm^{-1}$ ^[23]) unwahrscheinlich, auch wenn kein experimenteller Beweis hierfür vorliegt.

Vielmehr ist laut den Autoren der Studie das unterschiedlich schnelle Phosphoreszenzemissionsverhalten auf die relevante größere operative Spinbahnkopplung der Kupferverbindungen **4** gegenüber der Goldverbindung **5** zurückzuführen ($SOC_{(4)}: \langle S_1 | H_{SO} | T_3 \rangle = 192 cm^{-1}$, $SOC_{(5)}: \langle S_2 | H_{SO} | T_8 \rangle = 103 cm^{-1}$). Während der Kupferkomplex einen sehr großen MLCT-Anteil von ca. 40% im S_1 -Zustand aufweist, ist der MLCT-Anteil des S_1 -Zustandes des Goldkomplexes gleich 0.^[23]

Aufbauend auf diesem Sachverhalt sowie gesteigertem Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen basierend auf jahrzehntelanger Forschung konnten innerhalb der letzten Jahre beispielsweise bei den Elementen Chrom und Eisen beachtliche Forschungsergebnisse hinsichtlich Lumineszenzeigenschaften erzielt werden. Als beste 3d-Metallalternative zu Iridium hat sich jedoch ohne Zweifel Kupfer in der Oxidationsstufe +I herauskristallisiert. Zusammen mit der deutlich gesteigerten Häufigkeit gegenüber Iridium (100 ppm Massenanteil in Erdkruste^[39], 100 000-mal häufiger als Ir) sind hierfür insbesondere die d^{10} -Elektronenkonfiguration sowie das geringe Oxidationspotential Cu^I/Cu^{II} als Gründe anzuführen.^[21,41]

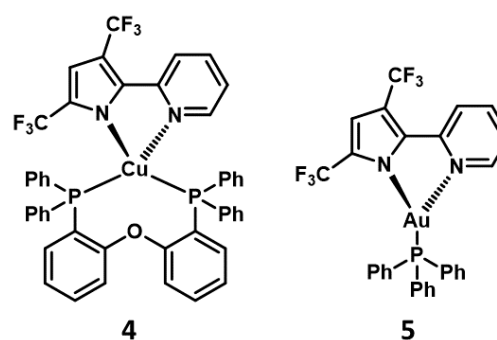


Abbildung 12: Strukturformel des Kupfer(I)- und Gold(I)phosphankomplexes, welche als Beispielkomplexe für größere wirksame Spinbahnkopplung bei 3d- im Vergleich zu 5d-Übergangsmetallkomplexen herangezogen werden können.

Die vollbesetzte d-Schale unterbindet zum einen nichtstrahlende dd^* -Übergänge, andererseits ermöglicht sie verschiedene Komplexgeometrien von tetraedisch bis linear und erhöht damit die Modifikationsmöglichkeiten. Das geringe Oxidationspotential $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ wiederum ermöglicht einen hohen MLCT-Anteil bei den niederenergetischen Übergängen und bietet die Möglichkeit einer weiteren Erhöhung der operativen SOC.

Im Folgendem soll daher nun ein Überblick über die Entwicklung lumineszenter Kupfer(I)-verbindungen gegeben werden, wobei ausgewählte Beispielkomplexe herangezogen werden, um Forschungsfortschritte zu erläutern. Daran anschließend sollen die zu Kupfer(I) isoelektronischen 3d-Übergangsmetallverbindungen der Nickel(0)- sowie Zink(II)-emitter ebenfalls mit Hilfe von ausgewählten Beispielkomplexen kurz vorgestellt werden. Neben der d^{10} -Elektronenkonfiguration teilen die letztgenannten Emitter auch den Vorteil großer relativer Häufigkeit mit Kupfer und stellen somit auf den ersten Blick ebenfalls valide Alternativen zu Iridium(III)-emittern dar.

Im Rahmen dieser Arbeit werden hierbei lediglich mononukleare Komplexe betrachtet, welche sich hinsichtlich der photophysikalischen Eigenschaften von multinuklearen Verbindungen unterscheiden können. Insbesondere bei multinuklearen Kupferkomplexen sowie Kupferclustern ist die Möglichkeit kurzer Kupfer-Kupfer-Abstände gegeben, wodurch metallophile Wechselwirkungen ermöglicht werden. Als Folge dessen kann es zur Ausbildung von CC-Zuständen kommen, welche oftmals aufgrund großer Metall-d-orbitalbeteiligung eine Verbesserung der Photolumineszenz ermöglichen. Dieses gesteigerte photophysikalische Verhalten geht aber einher mit der Problematik, die exakte Molekülstruktur des Moleküls nicht vorher planen zu können. Dies wiederum erschwert den Aufbau einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung, weswegen multinukleare Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit nicht abgehandelt werden.

1.4.1 Emitter auf Basis von Kupfer(I)-Komplexen

Tetraedrische Komplexe

Erstmals wurden Kupfer(I)-verbindungen hinsichtlich Lumineszenz vor mehr als 40 Jahren untersucht, wobei anfänglich tetraedrische Komplexe mit chelatisierenden Diimen und Phosphanen als Liganden (ausgewählte Beispiele für $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ - bzw. $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ -Liganden siehe Abbildung 13).^[42] Hierbei emittieren homoleptische $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ -Komplexe im gelborangen bis roten Bereich des sichtbaren Lichtes, wobei die Quantenausbeuten mit ≤ 0.01 nur sehr gering ausfallen.^[43] Die Photokinetik dieser tetraedrischen Verbindungen wurde in den folgenden Jahrzehnten eingehend an Verbindungen des Typs $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ untersucht,^[44,45] wobei das Verhalten am Beispiels des $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ -Komplexes (dmp = 2,9-Dimethylphenanthrolin) (Abbildung 14) erläutert werden soll.

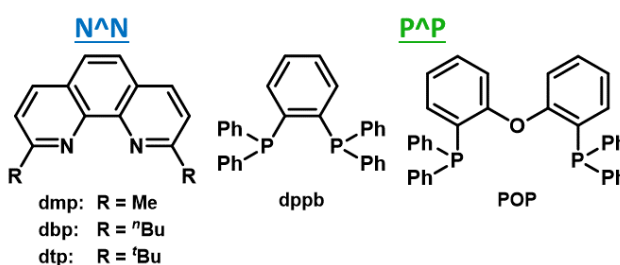


Abbildung 13: Strukturformeln ausgewählter Beispiele chelatisierender $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ bzw. $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ -Liganden.

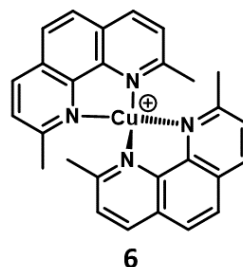


Abbildung 14: Strukturformel des $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ -Komplexes.

Durch Absorption eines Photons kommt es zunächst zur Anregung des optischen hellen $^1\text{MLCT}$ -Zustand S_3 , welcher auf einer Zeitskala von etwa 100 fs mittels IC in die Zustände S_2 bzw. S_1 relaxiert. An der

Grundzustandsgeometrie befinden sich unterhalb des nun bevölkerten S_1 -Zustands noch die angeregten Triplettzustände T_4 bis T_1 .

Als Folge des MLCT-Charakters der Anregung, wodurch formal Cu^I zu Cu^{II} oxidiert wird, tritt eine Pseudo-Jahn-Teller(PJT)-Verzerrung des angeregten Zustands aufgrund der d^9 -Elektronenkonfiguration des Cu^{II} -Ions auf. Diese abflachende Verzerrung von tetraedrisch hin zu quadratisch planar führt dabei zu einer energetischen Destabilisierung der Triplettzustände T_4 , T_3 und T_2 , wodurch es zu einer Kreuzung der Potentialflächen dieser Zustände kommt (siehe Abbildung 15).

Als Folge dieser Kreuzungen kann das System nun mittels ISC sehr schnell (≈ 450 fs) in die Triplettzustände $T_4 - T_2$ übergehen, sodass nach 1 ps etwa 80 % der angeregten Zustände Triplettzustände sind. Ausgehend von diesen Triplettzuständen T_n ($n = 2, 3, 4$) geht das System anschließend mittels IC zunächst in den T_1 -Zustand an der FC-Geometrie über und zuletzt kommt es zur vollständigen PJT-Verzerrung, sodass sich das System im T_1 -Zustand an der PJT-verzerrten Geometrie (T_1^{PJT}) befindet. Schlussendlich kann das System strahlend zerfallen, wobei in Lösung (auch nicht in dem als stark koordinierendem Lösemittel angesehenem MeCN) keine Exciplexbildung stattfindet, was Penfold *et al.* mittels zeitaufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie nachweisen konnten.^[46] Die nur sehr geringe Quantenausbeute von beispielsweise 0.04 % in DCM ist also zurückzuführen auf die Kombination von kleiner k_r ($\approx 4 \cdot 10^3$ s⁻¹) und sehr großer k_{nr} ($\approx 11 \cdot 10^6$ s⁻¹), wobei temperaturabhängige Messungen TADF als Emissionsmechanismus nahelegen.^[47] Die relativ große Energielücke ($\Delta E(S_1-T_1) \approx 1800$ cm⁻¹) verhindert hierbei allerdings einen effizienten Emissionsmechanismus.

Eine deutliche Verbesserung der Strahlungseigenschaften von tetraedrischen Kupfer(I)-Komplexen konnte durch die Verwendung von hetero- anstelle von homoleptischen Komplexen erreicht werden. Der Komplex $[Cu(PPh_3)_2(phen)]^+$ als eine der ersten Verbindungen dieser Art weist beispielsweise im Festkörper eine Quantenausbeute von 75 % sowie eine strahlende Ratenkonstante von etwa $2.5 \cdot 10^4$ s⁻¹ auf.^[48] Durch die veränderte Komplexzusammensetzung besitzen die niederenergetischen Übergänge nun großen LLCT(Ligand-zu-Ligand-Ladungstransfer, engl. *ligand to ligand charge transfer*)-Charakter, wodurch $\Delta E(S_1-T_1) \approx 1000$ cm⁻¹ deutlich verringert werden und somit der TADF-Prozess deutlich effizienter ablaufen kann.

Auch wenn diese Verbesserungen sehr beachtlich ausfielen, erreichten lumineszente Kupfer(I)-Verbindungen erst durch die Untersuchung von Neutralverbindungen anstelle von kationischen Komplexen Anfang der 2010er Jahre ein Niveau, bei welchem man halbwegs kompetitiv zu

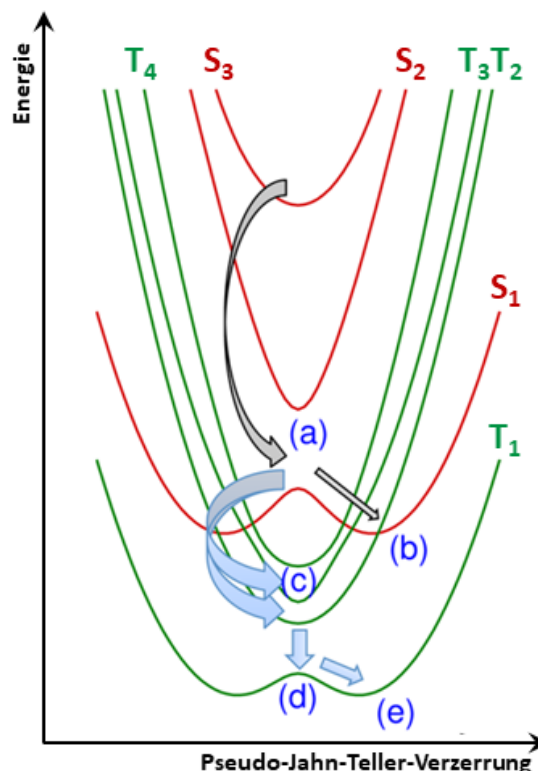


Abbildung 15: Schematische Darstellung der wichtigen Deaktivierungsprozesse des Beispielkomplexes $[Cu(dmp)_2]^+$ (6) nach photonischer Anregung. a) Interne Konversion ausgehend von S_3 über S_2 nach S_1 ($\tau_{IC} \leq 100$ fs). b) Vibrationsrelaxation von S_1^{FC} nach S_1^{PJT} ($\tau_{PJT}(S_1) \approx 400$ fs). c) Interkombination ausgehend von S_1^{FC} nach T_3^{FC} bzw. T_2^{FC} ($\tau_{ISC} \approx 450$ fs). d) Interne Konversion von $T_{2/3}^{FC}$ nach T_1^{FC} . e) Vibrationsrelaxation T_1^{FC} nach T_1^{PJT} , entnommen aus Capano *et al.*^[45] Nachgedruckt mit Genehmigung des ACS-Verlages. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag.

kommerziell verwendeten Iridium(III)-Emittlern sein konnte. Ausgewählte Verbindungen dieser Art (**7-13**) sind in Abbildung 16 abgebildet.^[49]

Die Photophysik dieser Komplexe beruht auf LLCT-Zuständen mit MLCT Beimischung, wobei im Festkörper intensive Emissionsbanden im blauen bis grünen Bereich (436 nm – 545 nm) sowie sehr gute Quantenausbeuten bis 0.9 bei zeitgleich kurzen μ s-Lebenszeiten (1.7 μ s – 22 μ s) festzustellen sind. Hieraus ergeben sich strahlenden Ratenkonstanten des TADF-Emissionsmechanismus von bis zu $k_r = 3.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Aufgrund dieser vielversprechenden Daten konnten mit Hilfe dieser Komplexe erfolgreich OLEDs mit guten Gesamteffizienzen (EQE = 7.8 % – 17.7 %) hergestellt werden.

Weder mit kationischen noch mit neutralen Komplexen konnten diese guten photophysikalischen Daten des blauen bis grünen Emissionsbereiches dabei allerdings auf den roten Emissionsbereich übertagen werden. Die aktuell höchste Quantenausbeute eines tetraedrischen, mononuklearen Kupfer(I)-komplexes im roten Bereich ($\lambda_{\text{max,Em}} \geq 620 \text{ nm}$) wurde von Hupp *et al.* mit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{p-Tol})_3]_2(\text{qybt})\text{PF}_6$ (qybt = 2-(2'-Quinolin)benthiazol) erzielt. Bei einem Emissionsmaximum von 681 nm emittiert diese Verbindung mit einer Quantenausbeute $\Phi = 0.11$ sowie einer strahlenden Ratenkonstante $k_r = 2.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und ist damit weit entfernt von einer Eignung für die kommerzielle Nutzung als OLED-Emitter.

Obgleich bemerkenswerte Fortschritte bei der Erforschung tetraedrischer Verbindungen erzielt werden konnten, sind die erreichten photophysikalischen Kenndaten insgesamt aber nur in sehr seltenen Fällen halbwegs kompetitiv zu Iridium(III)-emittlern (siehe Übersicht der photophysikalischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten tetraedrischen Kupfer(I)-emitter in Tabelle 1). Es sind also weitere Modifikationen der emittierenden Komplexe unabdingbar, um dem Ziel, iridiumbasierte Emitter zu ersetzen, näher zu kommen.

Tabelle 1: Photophysikalische Kenndaten der im Rahmen dieser Arbeit besprochenen neutralen tetraedrischen Kupfer(I)-emitter.

Komplex	Medium	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	τ [μ s]	Φ	k_r [10^4 s^{-1}]	k_{nr} [10^4 s^{-1}]
7	Pulver	436	20	0.45	2.3	2.8
8	Pulver	447	22	0.9	4.1	0.5
9	Pulver	464	13	0.9	6.9	0.8
10	mCP	545	3.8	0.5	13.2	13.2
11	mCP	534	3.6	0.63	17.5	10.2
12	mCP	523	8.2	0.68	8.2	3.9
13	Pulver	521	1.7	0.52	30.6	28.2

Trigonale Komplexe

Im Gegensatz zur tetraedrischen Geometrie vermindert die trigonale Geometrie die abflachenden Verzerrung im angeregten Zustand,^[50] welche ein wichtiger Faktor für hohe k_{nr} darstellt. Aufgrund dessen wurden seit ca. 10 Jahren vermehrt auch trigonale Kupfer(I)-verbindungen hinsichtlich

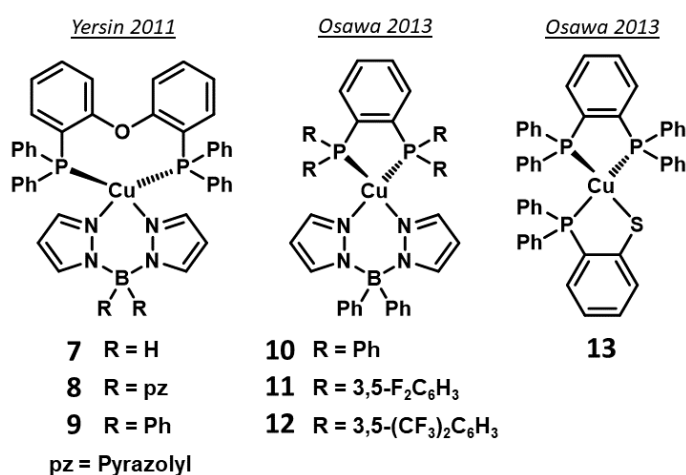
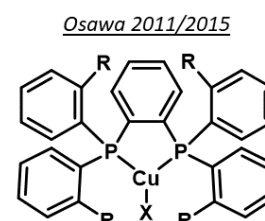


Abbildung 16: Strukturformeln ausgewählter Beispiele der Verbindungsklasse neutraler tetraedrischer Kupfer(I)-emitter.

Emissionseigenschaften untersucht, woraus eine Vielzahl an mittlerweile bekannten Beispielen resultierte. Die bisher etablierten Chromophorliganden (Diimine und Phosphane) wurden hierbei zunächst beibehalten, wobei die trigonale Struktur durch Einsatz einzähniger Donorliganden (Halogenide, Thiolate, *N*-Heterozyklische Carbene (NHCs, engl. *N-heterocyclic carbenes*) realisiert wurde.^[50–52,53,54] Als Beispiele dieser Komplexklasse können die von Osawa und Mitarbeitern publizierten Kupfer(I)-halogenidphosphanverbindungen **14–18** (siehe Abbildung 17) aufgeführt werden.^[51,52] Die mit Hilfe dieser Komplexe hergestellten OLEDs zeigten Gesamteffizienzen im Bereich von EQE = 18.6 % – 22.5%^[52], wobei letztere die bis dato höchste EQE einer OLED mit Kupfer(I)-emitter darstellte. Die Photophysik dieser Beispielverbindungen für lumineszierende trigonale Kupfer(I)-verbindungen soll exemplarisch am Komplex **15** erörtert werden.



14	R = Me	X = Cl
15	R = Me	X = Br
16	R = Me	X = I
17	R = Et	X = Br
18	R = <i>i</i> Pr	X = Br

Abbildung 17: Strukturformel der von Osawa und Mitarbeitern^[51,52] publizierten Kupfer(I)-halogenid-phosphanverbindungen.

Die niederenergetische Absorptionsbande bei ca. 370 nm mit einem Extinktionskoeffizienten im Bereich von 3000 M⁻¹cm⁻¹ in DCM-Lösung ist auf einen schwacherlaubten LLCT-Zustand vom Chloridoliganden in π^* -Orbitale des Phosphanliganden mit geringem MLCT-Anteil zurückzuführen. Dies führt bei **15** zu einer intensiven Emission im Festkörper mit einer strahlenden Ratenkonstante $k_r \approx 7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ im grünen Bereich ($\lambda_{\text{max,Em}} = 512 \text{ nm}$), wobei der LLCT-Charakter eine akzeptabel kleine S_1 - T_1 -Energierücklage ($\Delta E(S_1-T_1) = 810 \text{ cm}^{-1}$) und damit einhergehend effiziente TADF ermöglicht.^[52] Bemerkenswert ist weiterhin die nur sehr geringe strukturelle Änderung zwischen Grundzustand und den angeregten Zuständen S_1 und T_1 (siehe Abbildung 18), sodass sich die zu erwartende JT-Verzerrung von Y- zu T-förmig aufgrund MLCT Beteiligung (formal wieder Cu(I) \rightarrow Cu(II)) nicht beobachten lässt. Diese geringe strukturelle Änderung könnte der Grund für die relativ kleine nichtstrahlenden Ratenkonstante $k_{nr} \approx 6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ sein, sodass sich gesamt eine Quantenausbeute im Festkörper bei Raumtemperatur von 0.55 ergibt.^[52]

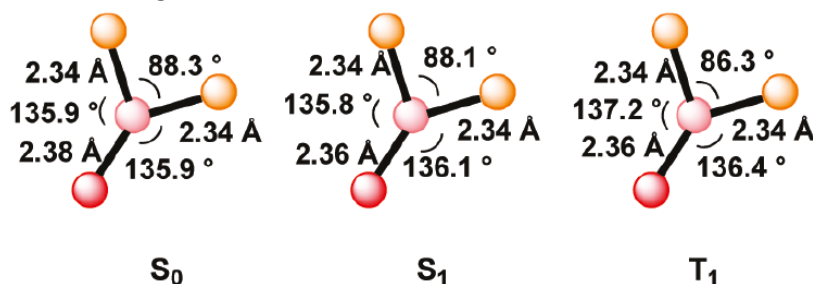


Abbildung 18: Optimierte Struktur des CuBrP₂-Fragmentes der Verbindung **15** im S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustand, entnommen aus Hashimoto *et al.*^[51]. Nachgedruckt mit Genehmigung des ACS-Verlages. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag.

Eine weitere und entscheidende Entdeckung konnte von Thompson und Mitarbeitern mit einer Serie von trigonalen Kupfer(I)-carbenverbindungen (Abbildung 19) gemacht werden, bei welchen eine Reihe von klassischen NHCs als monodentate Liganden genutzt wurden. Durch Verwendung von Dimethyldipyridylborat (py₂BMe₂) als Chelatliganden mit energetisch hochliegenden π^* -Orbitalen konnte erstmals ein Ladungstransfer ausgehend vom Kupfer auf den monodentaten Liganden, in diesem Falle die verwendeten NHCs, beobachtet werden.^[55,56]

Die niederenergetischen Absorptionsbanden dieser Komplexe können CT-Zuständen ausgehend von Kupfer-py₂BMe₂-Hybridorbitalen in π^* -Orbitale der NHC-Liganden zugeordnet werden. Während beim IDipp-Komplex **19** die π^* -Orbitale der Dipp-Reste im LUMO involviert sind, ist bei **20** und **21** keine Beteiligung der π^* -Orbitale der Arylsubstituenten der NHC-Liganden am LUMO zu beobachten. Als

Thompson 2014

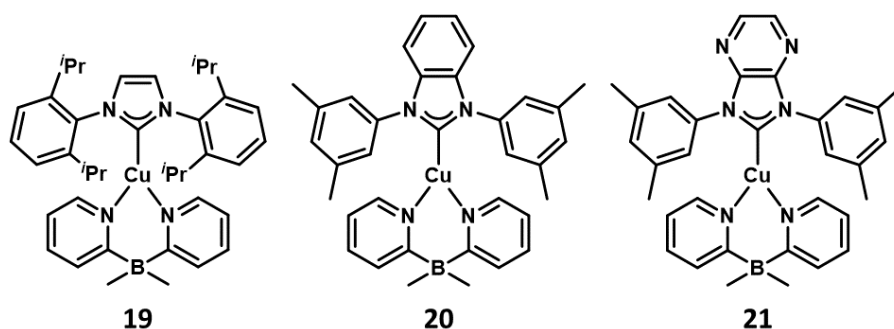


Abbildung 19: Strukturformeln der von Thompson und Mitarbeitern^[55] publizierten lumineszierenden trigonalen Kupfer(I)-carbenverbindungen.

Folge ist die räumliche Ausdehnung des LUMOs bei **20** und **21** verringert gegenüber **19**, was ein möglicher Grund für die höheren Extinktionskoeffizienten der niederenergetischen Absorptionsbanden bei **20** und **21** (9100 bzw. $10300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gegenüber **19** ($1300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ist.

Während **19** mittels TADF bei $\lambda_{\text{max,Em}} = 476 \text{ nm}$ im blauen emittiert, zeigt **20** Phosphoreszenz im grünen Spektralbereich mit $\lambda_{\text{max,Em}} = 570 \text{ nm}$, wobei die unterschiedlichen Emissionsmechanismen der Komplexe zum Teil ebenfalls auf die unterschiedliche räumliche Ausdehnung des LUMOs zurückzuführen sind. Bei **19** führt die größere Delokalisierung zu einem kleinen Überlapp von HOMO und LUMO, wodurch zwischen den niederenergetischen angeregten Zuständen S_1 und T_1 (jeweils große Beteiligung des HOMO-LUMO-Übergangs) eine geringe Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1) = 740 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden ist. Bei Komplex **20** dagegen ist die S_1-T_1 -Energiedifferenz durch der Überlapp von HOMO und LUMO aufgrund geringerer Delokalisierung des LUMOs deutlich größer ($\Delta E(S_1-T_1) > 3000 \text{ cm}^{-1}$).^[56] Ein weiterer, wichtiger Beitrag zur S_1-T_1 -Energiedifferenz dieser Komplexe kommt zustande durch unterschiedliche Lokalisierung des HOMO, welche abhängig ist vom N-C-Cu-N-Torsionswinkel δ_{NCCuN} der Komplexe. Ein großer Torsionswinkel führt zur Teillokalisierung des HOMO im Imidazolring, was wiederum den HOMO-LUMO-Überlapp deutlich vergrößert. Dies führt bei **19** ($\delta_{\text{NCCuN}} \approx 5^\circ$) zu einer weiteren Verringerung von $\Delta E(S_1-T_1)$ gegenüber **20** ($\delta_{\text{NCCuN}} \approx 70^\circ$) und begünstigt bei **19** folglich ebenfalls TADF.

Unabhängig vom Emissionsmechanismus emittieren sowohl **19** als auch **20** im Festkörper bei RT mit hohen Quantenausbeuten ($\Phi(\mathbf{19}) = 0.8$, $\Phi(\mathbf{20}) = 0.7$) und niedrigen nichtstrahlenden Ratenkonstanten ($k_{\text{nr}}(\mathbf{19}) = 1.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{nr}}(\mathbf{20}) = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$), was die ausgezeichnete Chromophoreigenschaften von NHCs sowohl für TADF- als auch Phosphoreszenzemitter aufzeigt. Auch die strahlenden Ratenkonstanten von $k_r = 7.2$ (**19**) bzw. $4.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (**20**) lagen hierbei im damals typischen Bereich strahlender Ratenkonstanten Kupfer(I)-basierter TADF-Emitter.

Ein weiterer Vorteil bei Verwendung der NHCs als Chromophorliganden besteht in der einfachen Modifizierung der Emissionsfarbe des Komplexes durch Variation der elektronischen Eigenschaften des Carbens, wobei eine Absenkung des π^* -Orbitals des Carbens durch Vergrößerung der Arylsystems oder Einbringen von Heteroatomen in dieses eine Rotverschiebung der Emission zur Folge hat. Komplex **21** emittiert somit im roten Bereich ($\lambda_{\text{max,Em}} = 638 \text{ nm}$) und besitzt dabei eine ähnliche strahlende Ratenkonstante wie die Verbindungen **19** und **20** ($k_r(\mathbf{21}) = 3.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). Aufgrund einer deutlich höheren nichtstrahlenden Ratenkonstante ($k_{\text{nr}}(\mathbf{21}) = 10 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) fällt die Quantenausbeute von **21** ($\Phi = 0.16$) gegenüber **19** und **20** jedoch deutlich ab, nichtsdestotrotz zeigte **21** damit die bis dato höchste Quantenausbeute eines mononuklearen Kupfer(I)-emitters im roten Spektralbereich.

Insgesamt konnten also durch Untersuchung von trigonalen Systemen die Lumineszenzeigenschaften von Kupfer(I)-emittern weiter verbessert werden (siehe Übersicht der photophysikalischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten trigonalen Kupfer(I)-emitter in Tabelle 2). Neben der Entdeckung

monodentater Chromophorliganden spielte dabei die Verringerung von k_{nr} aufgrund geringerer Verzerrung im angeregten Zustand dabei eine große Rolle.

Tabelle 2: Photophysikalischen Kenndaten der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten trigonalen Kupfer(I)-emitter.

Komplex	Medium	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	τ [μ s]	Φ	k_r [10^4 s $^{-1}$]	k_{nr} [10^4 s $^{-1}$]
14	Pulver	517	4.6	0.38	8.3	13.5
15	Pulver	512	8.0	0.55	6.9	5.6
16	Pulver	473	7.1	0.59	8.3	5.8
17	Pulver	487	6.5	0.80	12.3	3.1
18	Pulver	486	8.9	0.95	10.7	0.6
19	Pulver	476	11	0.8	7.2	1.8
20	Pulver	570	15	0.7	4.7	2.0
21	Pulver	638	7.5	0.16	3.3	10

Lineare Komplexe

Die geringste strukturelle Verzerrung im angeregten Zustand und damit eine weitere Verringerung von k_{nr} sollten lineare Kupfer(I)-verbindungen aufweisen und damit die photophysikalischen Eigenschaften von Kupfer(I)-emittern weiter verbessern. Die hierfür unabdingbaren, aber lange Zeit unbekannt monodentaten Chromophorliganden konnten in Form von NHCs – wie erwähnt – bei der Untersuchung trigonaler Systeme gefunden werden.

Als weiterer Pluspunkt von NHCs gegenüber von Phosphanen (als klassische Chromophorliganden für tetraedrische Kupfer(I)-komplexe) ist die erhöhte σ -Donorstärke von NHCs zu nennen, wodurch in einem Metallkomplex die d-Orbitale des Metallzentrums stärker destabilisiert werden können. Im Falle von Kupfer(I)-verbindungen führt dies zu einem erhöhten MLCT-Anteil an den niederenergetischen Übergängen, wodurch die SOC erhöht werden kann, zum anderen zu einer erhöhten s-d-Orbitalhybridisierung. Diese wiederum führt zu einer Vergrößerung der Deformierungsenergie linearer $[Cu(L)_2]^+$ -Fragmente (L = beliebiger monodentater Ligand) und erklärt, warum lineare Kupfer(I)-phosphanverbindungen im Gegensatz zu linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen instabil sind und daher nicht als potentielle Kupfer(I)-emitter in Betracht gezogen werden können.^[57] Die daraus logische Schlussfolgerung ist also die Verwendung von Carbenen als Chromophorliganden, um lineare Kupfer(I)-emitter zu studieren.

Als Steffen und Mitarbeiter jedoch eine Reihe von linearen Kupfer(I)-halogenidcarbenverbindungen bzw. homoleptische Kupfercarbenkomplexe mit Standard-NHCs hinsichtlich Lumineszenz testeten, waren die meisten hiervon nur schwach bzw. nicht lumineszent.^[21,58,59] Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen der Beispielverbindungen $[CuCl(IDipp)]$ und $[Cu(IDipp)_2]PF_6$ zeigen, dass die Energiedifferenz zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand zu groß für effektive TADF ist, aber zeitgleich die MLCT-Beimischung zu den niederenergetischen Zuständen zu gering ist, um effiziente SOC bzw. Phosphoreszenz zu ermöglichen.

Der Durchbruch bei der Erforschung von linearen, lumineszenten Kupfer(I)-verbindungen gelang dennoch mit der Verwendung von Carbenen. Der entscheidende Faktor hierbei war, dass die verwendeten Carbene neben guter σ -Donoreigenschaft auch sehr gute σ -Akzeptoreigenschaften aufweisen, was zeitgleich von mehreren Gruppen gezeigt werden konnte.^[58,60–63] Als mögliche Carbene mit diesen Eigenschaften sind neben den bekannten zyklischen Alkylaminocarbenen^[64,65,66] (CAAC, engl. *cyclic alkyl amino carbene*) auch Diamidocarbene^[67] (DACs, engl. *diamido carbenes*) verwendet worden. Die resultierenden lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen (**22-32**) sind in Abbildung 20 zu sehen.

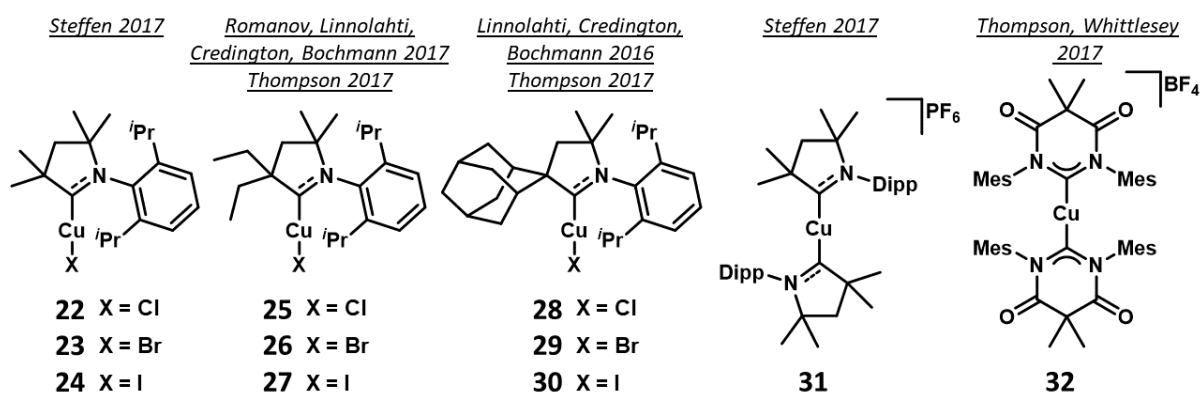


Abbildung 20: Strukturformeln der lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen der ersten Generation.

Mit Hilfe des CAAC-Liganden gelang es Steffen und Mitarbeitern erstmals, phosphoreszierende lineare Kupfer(I)-komplexe zu synthetisieren. Bei Kupferhalogenid-NHC-Verbindungen führte die Substitution der NHC-Liganden durch ^{Me}CAAC zu stark emissiven Komplexen (**22-24**) mit Quantenausbeuten von bis zu 0.6 im blaugrünen Spektralbereich ($\lambda_{\max,Em} = 512$ nm) mit strahlenden Ratenkonstanten von bis zu $4.4 \cdot 10^4$ s⁻¹ (im typischen Bereich von intensiv lumineszierenden Kupfer(I)-emittern), wobei mittels temperaturabhängiger Lebenszeitmessung TADF als Emissionsmechanismus ausgeschlossen werden konnte. Im Absorptionsspektrum der Verbindungen waren im Bereich um 380 nm verbotene Übergänge mit Extinktionskoeffizienten im Bereich von 50 M⁻¹cm⁻¹ zu sehen, welche als direkte Triplettabsorption ($S_0 \rightarrow T_1$) gedeutet wurden und Hinweis geben auf hohe operative Spinbahnkopplung, welche wiederum die Phosphoreszenz dieser Verbindungen begünstigt.

Substitution der Alkylreste am CAAC-Liganden der [CuCl(^{Me}CAAC)]-Verbindung führt aufgrund sinkender nichtstrahlender Ratenkonstanten ($k_{nr}([CuCl(^RCAAC)]) / 10^3$ s⁻¹ = 15.3 (**22**, R = Me), 6.4 (**25**, R = Et), 1.4 (**28**, R = Ad)) zu einer Steigerung der Quantenausbeute mit steigendem sterischen Anspruch, während die strahlende Ratenkonstante ebenfalls leicht zunimmt ($k_r([CuCl(^RCAAC)]) / 10^4$ s⁻¹ = 2.3 (**22**, R = Me), 3.9 (**25**, R = Et), 3.3 (**28**, R = Ad)).^[58,61–63]

Die ebenfalls von Steffen und Mitarbeitern untersuchte homoleptische [Cu(CAAC)₂]PF₆-Verbindung (**31**) übertrifft die photophysikalischen Eigenschaften der [CuCl(^RCAAC)]-Verbindungen (**22-30**) sogar noch. Im Festkörper weist **31** eine Quantenausbeute von 0.65 bei einer gemessenen Emissionslebenszeit von 6.9 μ s im violetten Spektralbereich ($\lambda_{\max,Em} = 398$ nm) auf. Die hohe MLCT-Beteiligung von 47 % am T₁-Zustand ermöglicht große operative SOC sowie große Kopplung des T₁-Zustands mit höherliegenden S_n-Zuständen, während die immer noch signifikante Intraligandbeteiligung der niederenergetischen angeregten Zustände hohe Intensitäten der elektrischen Übergangsdipolmomente gewährleistet. Somit erfüllt der Komplex **31** die nötigen Voraussetzung für hohe Phosphoreszenzraten (siehe 1.3.3) nahezu optimal, was sich in der bisher höchsten bekannten strahlende Ratenkonstante für einen mononuklearen Triplettmitter auf Kupfer(I)-basis von $k_r = 9.4 \cdot 10^4$ s⁻¹ niederschlägt.

Mit Hilfe eines DAC-Liganden konnten Shi *et al.* unter Erhalt der hervorragenden photophysikalischen Kenndaten (siehe Tabelle 3) die Emission der homoleptischen Kupfercarbenverbindung in den blauen Bereich des sichtbaren Lichts ($\lambda_{\max,Em} = 456$ nm) verschieben, was zurückzuführen ist auf verbesserte π -Akzeptoreigenschaft der DAC-Liganden verglichen mit CAAC-Liganden. Dies wiederum demonstriert die gegebene Modifizierbarkeit der Emissionsfarbe dieser Komplexe, sodass im Prinzip eine große Bandbreite von Emissionsfarben mit derartigen Komplexen zu erzielen sein sollten. Limitierend hierbei ist lediglich die Anzahl verschiedener Carbenliganden mit passenden elektronischen Eigenschaften, wobei innerhalb der letzten 15 Jahre intensiv am Feintuning der elektronischen Eigenschaften von Carbenen gearbeitet wurde.^[68,69]

Zusammenfassend ermöglicht diese Klasse der lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen der ersten Generation den Kupfer(I)-emittern erstmals annähernd kompetitiv zu Iridium(III)-emittern zu sein (siehe Übersicht der photophysikalischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten linearen Kupfer(I)-emitter in Tabelle 3).

Ausgehend vom $[\text{Cu}(\text{Carben})]^+$ -Grundgerüst (Carben = CAAC, DAC) erhält man bei Verwendung von Amiden bzw. Carbazolaten als Donorliganden lumineszierende lineare Kupfercarbenverbindungen der zweiten Generation, wovon ausgewählte Komplexe in Abbildung 21 abgebildet sind.^[70–73] Als zusätzliche π -Akzeptorcarbene wurden bei Komplexen der zweiten Generation auch Monoamido-carbene^[72,73,74] (MACs, engl. *diamido carbenes*) verwendet, was wiederum die Modifikationsmöglichkeiten erweiterte. Der generelle Aufbau aller Verbindungen der 2. Generation ähnelt hierbei dem Designprinzip organischer TADF-Emitter der Donor-Akzeptor-Struktur. Die Carbene fungieren hierbei als Akzeptoren, während die Amide als Donorliganden angesehen werden können. Die Lumineszenz der Verbindungen **33–41** beruht mit Ausnahme von Verbindung **36** folglich auf LLCT-Zuständen mit nur geringer MLCT-Beimischung, wodurch sich eine kleine Energiedifferenz zwischen S_1 - und T_1 -Zustand ($\Delta E(S_1-T_1) < 605 \text{ cm}^{-1}$) ergibt. Bei Komplex **36** stabilisieren die elektronenziehenden Reste den auf dem Carbazolliganden lokalisierten 3 Intraligand-Zustand (3 IL-Zustand), sodass dieser anstelle des 3 LLCT-Zustandes das Reservat des TADF-Mechanismus bildet, was letztlich zu einem ineffizienteren Emissionsmechanismus bei Komplex **36** führt.

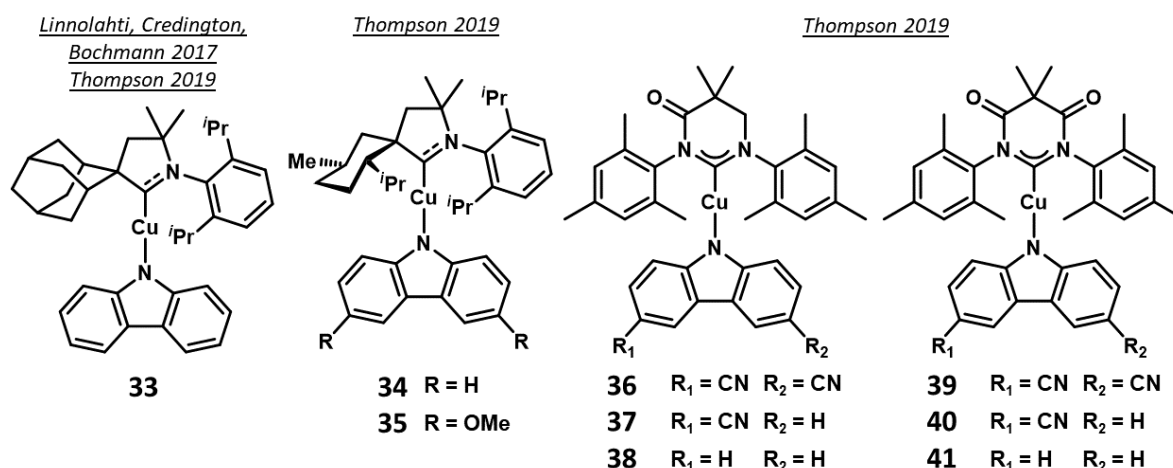


Abbildung 21: Strukturformeln ausgewählter Beispiele der Verbindungsklasse der lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen der zweiten Generation.

Die geringe Metall-d-orbitalbeteiligung sowohl im HOMO als auch LUMO der Komplexe **33–41** stellt zum einen vernünftig große SOC sicher, andererseits fungieren die d-Orbitale des Kupfers als „Brücke“ zwischen HOMO und LUMO und ermöglichen einen geringen Orbitalüberlapp zwischen den Grenzorbitalen, was wiederum für eine ausreichend große Oszillatorstärke für den $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang sorgt. Insgesamt ergibt sich hierdurch ein äußerst effizienter TADF-Emissionsmechanismus, die strahlenden Ratenkonstanten der Verbindungen eingebettet in einer Polystyrolmatrix (PS-matrix) befinden sich in einem Bereich von $k_r = 0.9 - 7.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Der ursprünglich publizierte RASI-Emissionsmechanismus (rotationally accessed spin-state inversion) für diese Komplexe der 2. Generation, bei welchem aufgrund der möglichen Rotation des Amidliganden der S_1 energetisch unterhalb des T_1 -Zustandes abgesenkt werden soll, widerspricht fundamentalen quantenmechanischen Überlegungen^[61] und beruht auf fehlerhafter, simultaner Verwendung von DFT und TDDFT, was von Föllner und Marian^[75] bzw. Penfold und Mitarbeitern^[76] aufgezeigt werden konnte. Zusätzlich zu der äußerst schnellen Emission ermöglicht die lineare Geometrie der Komplexe der 2. Generation, wie erhofft, sehr geringe nichtstrahlende Ratenkonstanten von bis zu $k_{nr} < 0.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, sodass sich Quantenausbeuten von bis zu $\Phi \approx 1$ realisieren lassen. Das Zusammenspiel von hoher

Quantenausbeute und schneller Emission resultiert in ausgezeichneten Emissionseigenschaften der Emittier, welche auf OLED-Anwendungen übertragen werden konnten und damit Bestmarken für OLEDs auf Kupfer(I)-basis setzen konnten. Beispielsweise zeigt eine OLED mit Verbindung **34** ($[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{CAAC}^{\text{Ment}})]$) als Emittier eine Gesamteffizienz von EQE = 9 %, was gleichbedeutend ist mit der höchsten EQE für eine blau emittierende ($\lambda_{\text{Em,max}} < 500 \text{ nm}$) OLED auf Kupfer(I)-basis, während eine grün emittierende OLED mit $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{MAC})]$ (**38**) als Emittier eine Gesamteffizienz von bis zu EQE = 19.4 % zeigt.^[71,72] Letztere Gesamteffizienz ist im Bereich der aktuell besten EQE von OLEDs mit Kupfer(I)-emittieren, wobei die OLED mit $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{MAC})]$ als Emittier dabei das deutlich bessere „efficiency-roll-off“-Verhalten an den Tag legt (bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 EQE = 13.2 % anstelle von üblichen EQE < 7%).^[50,72] Als Grund hierfür ist die kurze gemessene Emissionslebenszeit der Verbindung **38** von $1.4 \mu\text{s}$ zu nennen, welche TTA und TPA limitiert.

Die mögliche Emissionsfarbenvariation der Komplexe der 1. Generation durch Variation der verwendeten Chromophorcarbene ist auch bei Komplexen der 2. Generation vorhanden, wie die Reihe der $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{Carben})]$ -Verbindungen (Carben = $^{\text{Ment}}\text{CAAC}$, MAC, DAC) aufzeigt. Auch hierbei gilt, je besser die π -Akzeptorfähigkeit des Carbens, desto langwelliger ist die Emission des Emittiers eingebettet in PS-matrix ($\lambda_{\text{max,Em}} / \text{nm} = 456 \text{ nm}$ ($^{\text{Ment}}\text{CAAC}$), 506 (MAC), 704 (DAC)). Hierbei fällt die Quantenausbeute im roten Spektralbereich jedoch deutlich ab ($\Phi = 0.03$ bei $\lambda_{\text{max,Em}} = 704 \text{ nm}$), wodurch die Eignung dieser Verbindung als OLED-Emittier deutlich eingeschränkt wird.

Eine weitere mögliche Emissionsfarbenvariation bei Komplexen der zweiten Generation besteht in der Modifikation der Donorliganden, wie am Beispiel der $[\text{Cu}(\text{Donorligand})(^{\text{Ad}}\text{CAAC})]$ -Verbindungen (Abbildung 22) gezeigt werden konnte.^[77] Im blauen und grünen Emissionsbereich wurde hierdurch eine genauere Emissionsfarbenabstimmung ermöglicht, die Synthese eines rot emittierenden Komplexes gelang damit allerdings nicht ($\lambda_{\text{max,Em}} = 426 \text{ nm} - 614 \text{ nm}$).

Romanov, Linnolahti, Credgington, Bochmann 2020

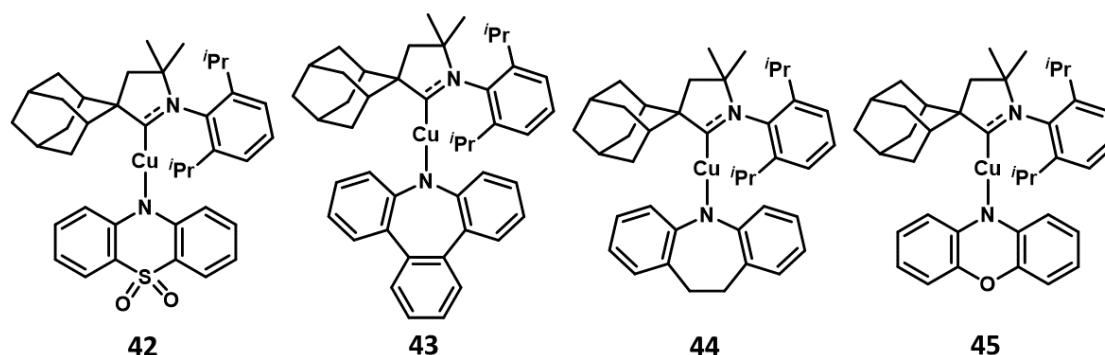


Abbildung 22: Strukturformeln der $[\text{Cu}(\text{Donorligand})(^{\text{Ad}}\text{CAAC})]$ -Verbindungen 42–45.

Insgesamt demonstrieren Komplexe der 2. Generation jedoch eindrucksvoll, dass die Synthese hocheffizienter Kupfer(I)-emittier mittels geschickter Ligandenauswahl möglich ist. Carbene als Chromophorliganden spielen hierbei in Kombination mit Amiden die Schlüsselrolle und ermöglichen heutzutage äquivalente Emissionseigenschaften von Kupfer(I)- und Iridium(III)-emittieren im blauen bis grünen Spektralbereich. Ausgewählte photophysikalische Kenndaten der vorgestellten lumineszierenden Kupfer(I)-carbenemittier der 2. Generation sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Dennoch ist weiterer Forschungsbedarf gegeben, um auch den roten Emissionsbereich mit Kupfercarbenemittieren abzudecken. Bis vor kurzem existierten lediglich zwei (**21** und **41**) Kupfer(I)-verbindungen, welche mit Carbenen als Chromophorligand im roten Spektralbereich ($\lambda_{\text{Em,max}} \geq 620 \text{ nm}$) Emission aufwiesen, wobei nur geringe Quantenausbeuten zu realisieren waren.

Ausgehend vom grundsätzlichen Donor-Cu-Akzeptoraufbauprinzip der Verbindungen der zweiten Generation ergibt sich neben Modifikation von Donor- und Akzeptorligand durch Variation des Metallzentrums eine dritte Modifikationsmöglichkeit. Die naheliegendste Lösung, will man weiterhin

aufgrund hoher Verfügbarkeit mit 3d-Metallen arbeiten, ist die Verwendung von Nickel(0) und Zink(II) als isoelektronische Zentralatome zu Kupfer(I). Beide wurden in der Vergangenheit deutlich weniger hinsichtlich ihres Lumineszenzverhaltens untersucht als Kupfer(I)-verbindungen, weshalb im Folgenden ein kurzer Überblick über den aktuellen Forschungsstand von lumineszenten mononuklearen Ni(0)- und Zink(II)-verbindungen gegeben werden soll.

Tabelle 3. Ausgewählte photophysikalischen Kenndaten der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenemitter der 1. und 2. Generation.

Komplex	Medium	$\lambda_{\max,Em}$ [nm]	τ [μ s]	Φ	k_r [10^4 s $^{-1}$]	k_{nr} [10^4 s $^{-1}$]
1. Generation						
22	Pulver	511	26	0.60	2.3	1.5
23	Pulver	512	19	0.48	2.5	2.7
24	Pulver	512	7.5	0.33	4.4	8.9
25	Pulver	424	22	0.86	3.9	0.6
26	Pulver	461	20 ^a	0.48	2.4	2.6
27	Pulver	486	16 ^a	₋ ^b	₋ ^b	₋ ^b
28	Pulver	436	29	0.96	3.3	0.1
29	Pulver	454	23	0.61	2.7	1.7
30	Pulver	460	17	0.28	1.6	4.2
31	Pulver	398	6.9	0.65	9.4	5.1
32	Pulver	456	18	0.85	4.7	0.8
2. Generation						
33	2-Me-THF	510	2.3	0.68	29.6	13.9
34	PS-Matrix	474	2.8	1.0	35.7	< 0.2
35	PS-Matrix	518	2.3	1.0	43.5	\leq 0.2
36	PS-Matrix	432	8.6 ^c	0.80	9.3	2.3
37	PS-Matrix	468	1.3	1.0	76.9	< 0.4
38	PS-Matrix	506	1.4	0.90	64.3	7.1
39	PS-Matrix	548	1.2	0.78	65.0	18.3
40	PS-Matrix	616	0.75	0.30	40.0	93.3
41	PS-Matrix	704	0.19	0.03	15.8	510.5
42	PS-Matrix	458	8.5	0.26	3.1	8.7
43	PS-Matrix	528	3.6	0.37	10.3	17.5
44	PS-Matrix	490	4.1	0.02	0.5	23.9
45	PS-Matrix	614	₋ ^b	₋ ^b	₋ ^b	₋ ^b

a) Publiziert als duale Lebenszeit mit einer ns- und einer μ s-Komponente. Aufgrund des begründeten Verdachts, dass die ns-Lebenszeitkomponente ein Artefakt der Lichtquelle ist,^[61] wurde diese ns-Komponente hier nicht angegeben und bei der Berechnung von k_r und k_{nr} nicht berücksichtigt. b) nicht ermittelt. c) gemittelte Lebenszeit zweier Lebenszeiten im niedrigen μ s-Bereich.

1.4.2 Emitter auf Basis von Nickel(0)-Komplexen

In organometallischen Nickelverbindungen ist die typische Oxidationsstufe von Nickel +II, welche aber aufgrund nichtstrahlender dd^* -Übergänge keine Rolle für lumineszente Nickelverbindungen spielt. Die für Nickel eher ungewöhnliche, für Lumineszenz aber essentielle Oxidationsstufe von 0 benötigt zur Stabilisierung starke π -Akzeptoren wie beispielsweise Kohlenmonoxid, Phosphane oder Isocyanide, woraus eine Limitierung der zur Verfügung stehenden Chromophorliganden resultiert. Dies in Zusammenspiel mit einem höherem Reduktionsvermögen von Ni(0) gegenüber Cu(I), was wiederum Synthese, Charakterisierung und Prozessierbarkeit deutlich schwieriger macht, ist als Grund anzusehen, weshalb bisher weniger als ein Dutzend Lumineszenzstudien zu Nickel(0)-verbindungen publiziert wurden.^[78]

Eine der ersten Lumineszenzstudien an Nickel(0)-Komplexen von Caspar befasste sich mit einer tetraedrischen homoleptischen Nickel(0)-phosphan- (**46a**) sowie einer Nickel(0)-phosphitverbindung (**47a**).^[79] In THF-Lösung bildet sich bei diesen ein Gleichgewicht zwischen tri- und tetrakoordinierten Nickel(0)-Spezies aus, wobei die beobachtete schwache rote Lumineszenz ($\lambda_{\max,Em} = 645 \text{ nm}$, $\Phi = 0.29 \%$) auf die trigonale Spezies (**46b** und **47b**) zurückzuführen ist. Für die Lumineszenz ist hierbei der Übergang eines 3d-Elektrons in ein freies 4p-Orbital des Nickels verantwortlich, welcher allerdings nur eine geringe strahlender Ratenkonstante von $k_r = 539 \text{ s}^{-1}$ ermöglicht.

Caspar 1985

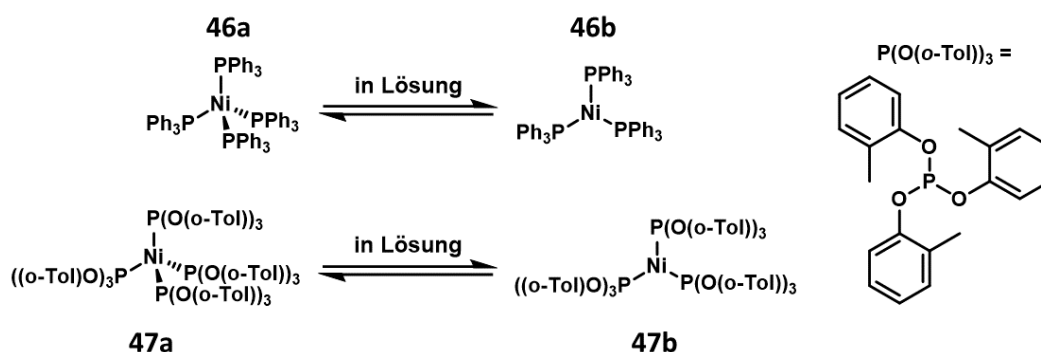


Abbildung 23: Strukturformeln der von Caspar hinsichtlich Lumineszenz untersuchten Nickel(0)-phosphan- (46a/b) sowie Nickel(0)-phosphitverbindung (47a/b).

In der aktuellsten Lumineszenzstudie zu einer Nickel(0)-verbindung aus dem Jahre 2017^[80] ist die Lumineszenz des Nickelkomplexes dagegen auf MLCT-Zustände zurückzuführen, wobei bei diesen Komplexen chelatisierende Diisocyanidliganden die Doppelfunktion von Stabilisierung der Oxidationsstufe 0 und Chromophoreinheit übernehmen. Diese ebenfalls tetraedrischen Verbindungen **48** und **49** (Abbildung 24) weisen niederenergetische Übergänge mit MLCT-Beteiligung auf und ergeben breite Absorptionsbanden im Bereich zwischen 400 und 500 nm mit Extinktionskoeffizienten zwischen 10000 und 15000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, was auf erlaubte $S_0 \rightarrow S_n$ Absorptionen hindeutet. Bei Raumtemperatur ist allerdings weder in Lösung noch im Festkörper eine Lumineszenz zu beobachten, lediglich in gefrorenem Toluol bei 77 K konnte schwache Emission mit Emissionsmaxima bei 511 bzw 554 nm detektiert werden. Die Lebenszeitmessung ergab hierbei einen biexponentiellen Zerfall mit Lebenszeiten im mittleren ns-Bereich (200 - 230 ns) sowie niedrigen μs -Bereich (1.1 bzw. 1.2 μs), was zumindest stark auf die Beteiligung von Triplettzuständen hindeutet.

Mit diesen Ergebnissen sehen die Autoren den aktuellen Stand der Forschung von Ni⁰ in etwa auf dem Stand der Erforschung des Lumineszenzverhaltens von Kupfer(I)-emittern aus dem Jahre 1978. Auch wenn damit ein Anfang gemacht ist, ist dennoch ein weiter Weg zu gehen und viel Forschungsarbeit nötig, um halbwegs effiziente Nickel(0)-emitter zu synthetisieren, falls dies überhaupt zu realisieren

Wenger 2017

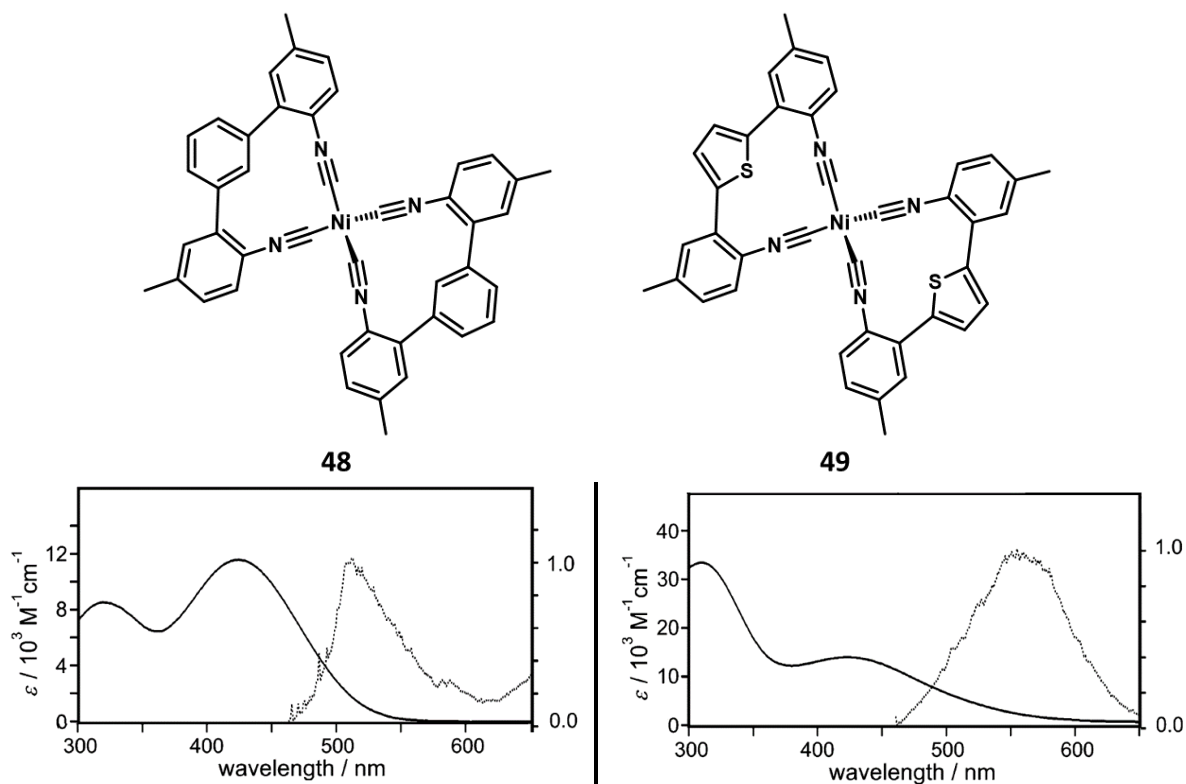


Abbildung 24: Strukturformeln der Nickel(0)-verbindungen mit chelatisierenden Diisocyanidliganden (48 und 49) sowie Absorptionsspektren in THF bei RT (durchgezogene Linien) als auch Emissionsspektren in gefrorenem Toluol bei 77K (gepunktete Linien).

ist. Die genannte Anwendungsmöglichkeit als OLED-Emitter scheint aktuell jedenfalls noch utopisch zu sein.

Andererseits eignen sich die eben vorgestellten Ni(0)-Emmitter aufgrund ihrer Absorption im sichtbaren Bereich sowie der μs -Lebenszeit des angeregten Zustands grundsätzlich sehr gut für die Verwendung als Photokatalysator und können damit einen wertvollen Beitrag zum sich aktuell rasant entwickelndem Forschungsgebiet der Photokatalyse liefern.^[40,81]

1.4.3 Emitter auf Basis von Zink(II)-Komplexen

Bei der Verwendung von Zink(II) anstelle von Nickel(0) als isoelektronisches Zentralatom für lumineszierende $3d^{10}$ -Übergangsmetallkomplexe sind die Zukunftsaussichten dagegen deutlich besser, was im Folgenden nun kurz aufgezeigt werden soll. Aufgrund unterschiedlicher energetischer Lage der d-Orbitale von Kupfer(I)- und Zink(II)-Ionen sind, anders als die isoelektronische Elektronenkonfiguration suggeriert, das chemische Verhalten sowie Lumineszenzeigenschaften von Kupfer(I) und Zink(II) gänzlich unterschiedlich. Während bei Kupfer(I) die besetzten d-Orbitale annähernd im energetischen Bereich der relevanten Grenzorbitale von beispielsweise klassischen NHC-Liganden liegen und damit in den Grenzmolekülorbitalen der entsprechenden Übergangsmetallkomplexe eine Rolle spielen, ist die Beteiligung der Zink-d-orbitale an Valenzorbitalen eines Zink-NHC-komplexes aufgrund starker energetischer Stabilisierung der d-Orbitale nur sehr gering.^[57] Bildlich dargestellt ist dieser Sachverhalt in Abbildung 25, in welcher die berechnete energetische Lage ausgewählter Übergangsmetall- bzw. NHC-Orbitale eines $[M(NHC)_2]$ -Fragmentes ($M = Ni(0), Cu(I), Zn(II)$) aufgezeigt ist.

Gerade die große Metall-d-orbitalbeteiligung an den Grenzorbitalen eines Kupfer(I)-NHC-komplexes ermöglicht bei Kupfer(I)-carbenemittern hohe Spinbahnkopplung, welche aufgrund dessen bei Zink(II)-komplexen so nicht zu erwarten ist. Aufgrund der damit verbundenen nur geringen ISC-Raten zeigen typische Zink(II)-emitter Fluoreszenz, wobei Zink als Befestigungsanker für die fluoreszierenden Liganden dient und auf diese Weise nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse unterdrücken kann. Als eines der bekanntesten Beispiele hierfür sind lumineszierende Zink(II)-porphyrinkomplexe^[82] zu nennen.

Diese Fluoreszenzeigenschaft von Zink(II)-emittern sind allerdings, wie zu erwarten war, nur bedingt geeignet, um damit effiziente OLEDs zu betreiben. Dumur *et al.* verwendeten eine Reihe fluoreszierender Zink(II)-komplexe (**50-54**) (Abbildung 26) aufgrund fast idealer CIE-Koordination (0.33, 0.34; $CIE_{idealer\ Weißlichtemitter}: 0.33, 0.33$) als Weißlichtemitter in OLEDs, konnten damit aber nur geringe Effizienzen des Devices realisieren.^[83,84]

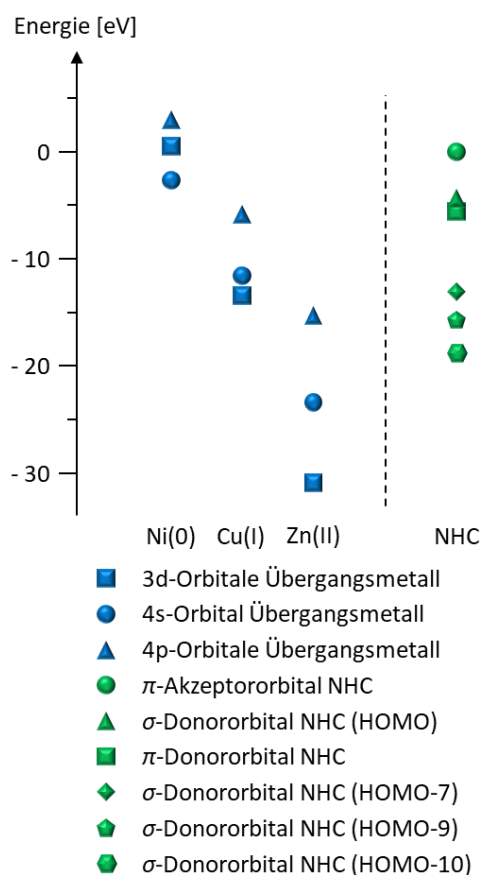


Abbildung 25: Berechnete energetische Lage der Übergangsmetall- bzw. NHC-Orbitale eines $[M(NHC)_2]$ -Fragmentes ($M = Ni(0), Cu(I), Zn(II)$), welche auf σ - bzw. π -Ebene miteinander wechselwirken, erstellt in Anlehnung an Nitsch *et al.*^[57].

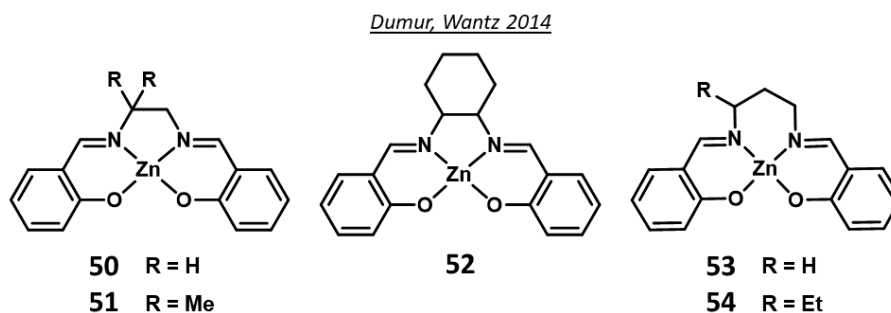


Abbildung 26: Strukturformeln der fluoreszierenden Zink(II)-emitter für OLED-Anwendung von Dumur *et al.*^[84].

Eine deutlich bessere Performance einer OLED auf Basis eines Zn(II)-Emitters (**55** und **56**) (Abbildung 27) konnte von Adachi und Mitarbeitern^[85] erzielt werden. Sie verwendeten hierfür einen organischen TADF-Emitter, welcher den typischen Aufbau eines solchen Emitters aus verdreht zueinanderstehender Donor- und Akzeptoreinheit aufweist. Durch Koordination eines Zink(II)-ions an die Akzeptoreinheit wurde der Winkel zwischen Donor- und Akzeptoreinheit beeinflusst, wodurch die Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ verringert und damit k_{RISC} erhöht werden konnte. Die auf diese Weise gesteigerte TADF führte zu einer OLED auf Basis eines Zink(II)-TADF-Emitters mit einer Gesamteffizienz von 19.6 %. Grundsätzlich bleiben bei diesen Verbindungen aber die Nachteile organischer TADF-Emitter bestehen. Kleine Veränderungen im Molekül beeinflussen die Bindungswinkel und können damit TADF ausschalten, was die Modifizierung beispielsweise der Emissionsfarbe sehr schwierig macht.

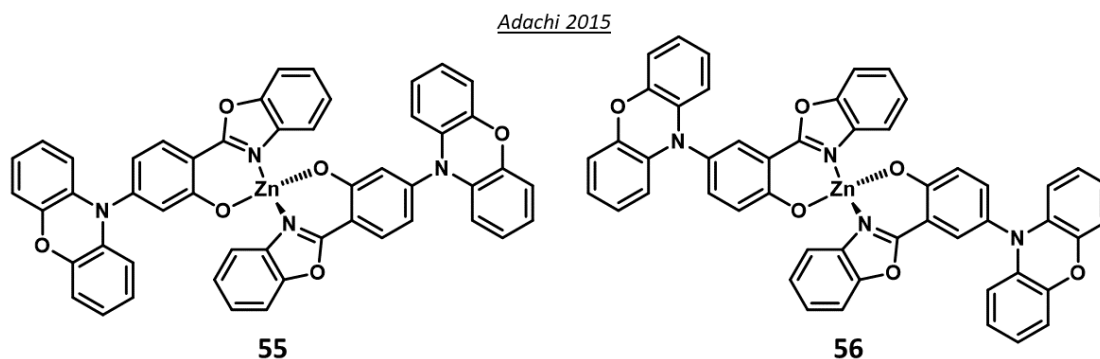


Abbildung 27: Strukturformeln der Zink(II)-TADF-Emitter von Adachi und Mitarbeitern^[85].

Vielversprechender für zukünftige Anwendungen könnte die Verwendung von heteroleptischen Zink(II)-komplexen mit LLCT-Zuständen als TADF-Emittern sein, welche dem bei Kupfer(I)-verbindungen etabliertem Aufbauprinzip effizienter TADF-Emittern entspricht. Crosby und Mitarbeiter konnten mit ausführlichen Studien zu einer Reihe von Verbindungen des Typs $[Zn(SR)(N^*N)]$ ($SR =$ Thiolate, $N^*N =$ phen oder bpy) aufzeigen, dass Zink(II)-verbindungen grundsätzlich zur Lumineszenz ausgehend von LLCT-Zuständen in der Lage sind. Weiterhin sind in diesen Systemen die angeregten Zustände S_1 und T_1 ($^1/3LLCT$) energetisch sehr nahe beieinander, was prinzipiell eine perfekte Ausgangslage für effizientes TADF bietet. Die Autoren der Studien stellten jedoch fest, dass beide Zustände parallel emittieren und suggerierten, dass durch das Metallzentrum keine gesteigerte SOC induziert wird. Die Frage, die sich hier nun stellt und die es zu beantworten gilt, ist, in wie weit geschickte Ligandenwahl eine eventuell nur geringe, aber dennoch vorhandene Metall-d-orbitalbeteiligung ermöglichen kann. Hierdurch könnten dann in Folge auch mit Zink(II)-verbindungen effiziente TADF-Emitter synthetisiert werden, welche die Vorteile übergangsmetallbasierter TADF-Emitter (höhere potentielle Modifikationsmöglichkeiten sowie höhere k_r) aufweisen.

1.5 Zielsetzung dieser Arbeit

1.5.1 Erforschung lumineszierender Kupfer(I)-carbenverbindungen

Wie aufgezeigt wurden innerhalb der letzten 10 Jahren bei lumineszierenden Kupfer(I)-verbindungen große Fortschritte erzielt. Dabei konnten mit Kupfer(I)-verbindungen erstmals zu Iridium(III)-emittern kompetitiven photophysikalischen Kenndaten realisiert werden, wobei in Einzelfällen Iridium(III)-emitter sogar übertroffen werden konnten. Die entscheidende Rolle hierbei spielten die bekannten π -Akzeptorcarbene CAAC, MAC und DAC, die als Chromophorliganden diese effiziente Lumineszenz erst ermöglichen. Um Iridium(III)-emitter wirklich ersetzen zu können, sind dennoch weitere Anstrengungen von Nöten. Beispielsweise waren zu Beginn dieser Arbeit die Emissionsfarben der effektiven Kupfer(I)-emitter größtenteils auf den blauen bzw. grünen Bereich beschränkt, während insbesondere im roten Emissionsbereich keine Quantenausbeute oberhalb von 16 % realisiert werden konnte. Des Weiteren sind Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser neuartigen Kupfer(I)-emitter nicht oder nur sehr unvollständig vorhanden, was wiederum die gezielte Synthese neuer Emitter mit verbesserten Eigenschaften unmöglich macht.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher zur grundlegenden Erforschung Kupfer(I)-basierter Emitter beigetragen werden, um im bestmöglichen Falle photophysikalische Kenndaten zu realisieren, welche im gesamten sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung kompetitiv sind zu Iridium(III)-emittern. Der ausgemachte Schwachpunkt der roten Emission von Kupfer(I)-emittern sollte dabei insbesondere Beachtung finden, da neben einer Anwendung als OLED-Emitter gute Emissionseigenschaften im roten Spektralbereich darüber hinaus auch für die Anwendungsfelder von Emittern als *in-vivo* Bildgebungsagens und in der Kommunikationstechnik von Bedeutung sind.

Ausgehend von meiner Masterarbeit, in welcher die π -Chromophoreigenschaften von CAAC-Liganden bei phosphoreszierenden Kupfer(I)-verbindungen erstmals phänomenologisch untersucht und beschrieben wurden, sollten mittels ausführlicher Lumineszenzstudien in Kombination mit TD-DFT-Rechnungen die Gründe für die ausgezeichneten Phosphoreszenzeigenschaften von lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen der 1. Generation analysiert werden. Im Fokus standen hierbei die Moleküle **21** und **30** (Abbildung 28), mit deren Analyse Erkenntnisse zum Aufbau einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung gewonnen werden sollten.

In diesem Zusammenhang ist auch die photophysikalische Untersuchung der $[\text{Cu}(\text{Rpy})(\text{IDipp})]$ -Verbindungen ($\text{Rpy} = \text{}^{\text{H}}\text{py}$ (Pyridin), $\text{}^{\text{Me}}\text{py}$ (2-Methylpyridin), $\text{}^{\text{Ph}}\text{py}$ (2-Phenylpyridin)) (Abbildung 29) zu sehen, durch deren Hilfe die außergewöhnlichen Lumineszenzeigenschaften der Komplexe beschrieben und aufgeklärt werden sollten. Dies sollte ebenfalls zum Aufbau einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung für lineare Kupfer(I)-carbenverbindungen beitragen.

Als weiteres Teilprojekt dieser Arbeit stand die Beeinflussung der Emissionsfarbe der violett bis grün emittierenden linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen der 1. Generation im Mittelpunkt, wobei zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt werden sollten. Der erste Ansatz beschäftigte sich dabei mit der Frage, welche Rolle die Komplexgeometrie für die Emissionsfarbe der Verbindung spielt. Im Vergleich zu linearen Verbindungen kommt es beispielsweise bei trigonalen Systemen zu einer deutlich veränderten

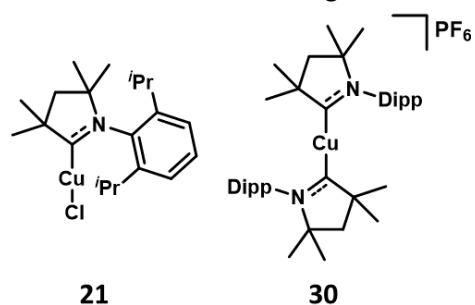
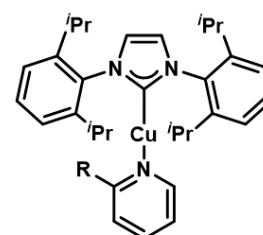


Abbildung 28: Strukturformeln der Verbindungen **21** und **30**.



57 R = H

58 R = Me

59 R = Ph

Abbildung 29: Strukturformeln der $[\text{Cu}(\text{Rpy})(\text{IDipp})]$ -Verbindungen (R = H, Me, Ph) (**57-59**).

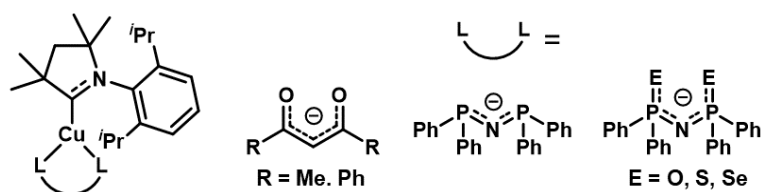


Abbildung 30: Strukturformel der trigonalen Zielkomplexe der Form $[\text{Cu}(\text{L}^\Lambda\text{L})(\text{CAAC})]$ sowie Strukturformeln der L^ΛL Liganden.

energetischen Beeinflussung der Metall-d-orbitale. Ausgehend davon, dass bei $[\text{Cu}(\text{L})(\text{CAAC})]$ -Verbindungen (L = beliebiger Ligand) ein MLCT-Zustand bzw. MLCT-Beimischung zum emissiven Zustand verantwortlich für die Lumineszenzerscheinung ist, sollte die geänderte energetische Lage der Metall-d-orbitale die Emissionsfarbe beeinflussen.

In einem Teilprojekt dieser Arbeit standen daher der Vergleich von linearen mit trigonalen Komplexen der allgemeinen Form $[\text{Cu}(\text{L}^\Lambda\text{L})(\text{CAAC})]$ (Abbildung 30) im Mittelpunkt, wobei als Chromophorligand immer das CAAC agieren sollte, weswegen bei der Wahl von L nur elektronendonierende Liganden ohne tiefliegende π^* -Orbitale in Frage kamen. Als chelatisierende Liganden sollten neben acac (Acetylacetonat) und $\text{Ph}_2\text{-acac}$ (3-oxo-1,3-diphenylprop-1-en-1-olat) Liganden des Types $\text{E}_2\text{-pnp}$ ($\text{E} = \text{O}$ (Bis-(diphenylphosphanoxid)amid), S (Bis-(diphenylphosphanthioxid)amid), Se (Bis-(diphenylphosphanselenid)amid)) (Abbildung 30) verwendet werden. Anschließend sollten die photophysikalischen Daten der resultierenden trigonalen Komplexe mit denen der lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen der 1. Generation verglichen werden.

Ein weiterer Versuch, die Emissionsfarbe der lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenverbindungen der 1. bzw. 2. Generation bathochrom zu verschieben, sollte mit im Vergleich zu CAAC besser π -akzeptierenden Carbenen unternommen werden, da die Absenkung des π^* -Orbitals bei Chromophorcarbenen bekanntermaßen eine bathochrome Emissionsverschiebung bewirkt. Die neu-aufkommende Ligandenklasse der zyklischen Aminoarylcabene^[86,87-91] (CAArCs, engl. *cyclic amino aryl carbenes*) erfüllen die hierfür benötigten Voraussetzungen und sollten daher Verwendung finden. Bei einigen Vertretern der CAArCs geht die Stabilisierung des π^* -Orbitals einher mit einer Stabilisierung des σ -Orbitals, was der gewünschten Rotverschiebung der Emission entgegenarbeitet. Bei der Suche nach möglichen CAArC-Liganden fiel die Wahl daher auf die gezeigten Verbindungen in Abbildung 31 ($^{\text{Dipp}}\text{CAArC}$, $^{\text{R}}\text{N}_1\text{-CAArC}$, $^{\text{R}}\text{N}_2\text{-CAArC}$; $\text{R} = \text{Alkyl}$) da diese neben besserer π -Akzeptanz zumindest ähnlich gute σ -Donoreigenschaften verglichen mit CAACs aufweisen (Abbildung 31 rechts).

Als positiver Nebeneffekt sollte die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung der Kupfer(I)-CAArC-Verbindungen dazu genutzt werden, die Bindungsverhältnisse der Koordination von CAArCs an Münzmetalle aufzuklären und allgemein Münzmetall-CAArC-Komplexe in der Literatur zu etablieren, da zu Beginn dieser Arbeit lediglich ein Beispiel eines Münzmetall-CAArC-Komplexes bekannt war.

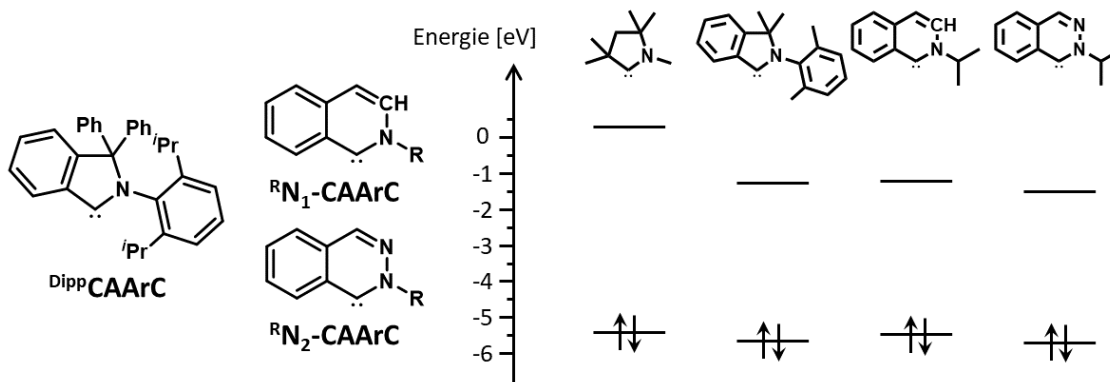


Abbildung 31: Ausgewählte Vertreter der CAArC-Ligandenklasse, welche im Rahmen dieser Arbeit als π -Chromophorligand für lumineszente Kupfer(I)-komplexe Verwendung finden sollten sowie berechnete Lage von HOMO und LUMO simplifizierter Versionen hiervon.

1.5.2 Erforschung lumineszierender Zink(II)-carbenverbindungen

Das erfolgreiche Konzept der Verwendung von Carbenen als Chromophorliganden bei Kupfer(I)-verbindungen konnte erfolgreich auf die höheren Homologen Silber und Gold übertragen werden, wobei das elektrochemische Verhalten sowie die Absorptions- und Emissionsenergien nicht wesentlich vom unterschiedlichen Metall beeinflusst wurde.^[73] Die unterschiedliche energetische Lage der Orbitale beeinflusste jedoch den Emissionsmechanismus bzw. die strahlende Ratenkonstante, im Falle der Silber-analogen Verbindungen der 2. Generation ($[\text{Ag}^{\text{R}}\text{Cbz}](\text{Carben})$) (Carben = CAAC, MAC) beispielsweise führten die energetisch tieferliegenden d-Orbitale zu einer geringeren MLCT-Beimischung zum LLCT-Charakter, wodurch die Silber(I)-verbindungen aufgrund einer geringeren S_1-T_1 -Energieslücke die 3- bis 6-fach schnellere TADF-Emission bei etwa gleicher Quantenausbeute aufweisen.

Als weiteres Teilprojekt dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob weitere isoelektronische Alternativen zu Kupfer(I) genutzt werden können, um mit Hilfe von Carbenen als Chromophorliganden stark lumineszierende Verbindungen zu erhalten. Aufgrund des Nachhaltigkeitsgedankens wurden nur 3d-Metalle in Betracht gezogen. Nach Literaturrecherche zum aktuellen Stand von Nickel(0)- und Zink(II)-emittern (siehe 0 und 1.4.3) wurde bei letzteren eine größere Chance gesehen, in naher Zukunft zu Iridium(III)-emittern halbwegs kompetitive Emitter zu synthetisieren.

Als erster Schritt, der zu bewältigen ist, um lumineszierende Zink(II)-CAAC-Komplexe zu erhalten, ist hierbei die Etablierung der CAAC-Zink(II)-Chemie zu sehen. Zu Beginn dieser Arbeit existierte lediglich eine Veröffentlichung, wobei die hergestellte Zink(II)-chlorid-CAAC-Verbindung^[92] (**60**) als Zwischenstufe genutzt und folglich nicht vollständig charakterisiert wurde. Nach erfolgreicher Synthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{CAAC})]$ in Anlehnung an die Literaturvorschrift und anschließender vollständigen Charakterisierung sowie

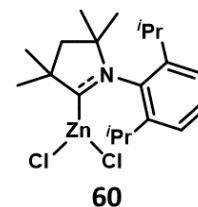


Abbildung 32: Vermutete Strukturformel der Zink(II)-chlorid-CAAC-Verbindung (**60**).

photophysikalischer Untersuchungen sollten in einem zweiten Schritt noch kurz der Einfluss der Donorliganden untersucht werden. Das Ziel bestand dabei in der Synthese von Komplexen der Form $(\text{Donor})_2\text{-Zn-CAAC}$ in Anlehnung an den Aufbau der lumineszierenden linearen Kupfer(I)-carbenkomplexe der zweiten Generation, wodurch TADF-Emitter auf Basis von Zn(II)-CAAC-Verbindungen erhalten werden sollten. Als Donorliganden neben Carbazol sollte auch Thiophenolat verwendet werden, da dieses als Donorligand bei TADF-Emittern auf Kupfer(I)-basis ebenfalls gute Ergebnisse lieferte.^[54]

2 Ergebnisse und Diskussionen

2.1 A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear Cu^I Complexes

Dieses Unterkapitel als Bestandteil dieser teilkumulativen Dissertationsarbeit wurde in Zusammenarbeit mit dem Wiley-VCH Verlag veröffentlicht.^[58] Nachgedruckt mit Genehmigung aus *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2206–2216. Copyright © 2017 John Wiley & Sons, Inc.

Einige Aspekte dieser Veröffentlichung (Synthese und Charakterisierung der Cu-CAAC^{Me}-Verbindungen sowie rudimentäre Lumineszenzstudien dieser Verbindungen) wurden im Rahmen meiner Masterarbeit („Synthese und photophysikalische Studien von Cu(I)-CAAC-Komplexen“, angefertigt im Wintersemester 2015/2016 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg) erarbeitet. Für die folgend aufgelistete Publikation wurden die Photolumineszenzstudien der CAAC^{Me}-Verbindungen vervollständigt und die IDipp-Vergleichsverbindungen synthetisiert sowie photophysikalisch vermessen. Darüber hinaus wurden im Rahmen der Publikation TD-DFT-Berechnungen der CAAC^{Me}- sowie der IDipp-Verbindungen durchgeführt und analysiert.

Zusammenfassung des Inhalts:

Eine Reihe von linearen sowie trigonalen Kupfer(I)-komplexen mit einem zyklischen Aminoalkylcarben (CAAC) zeigen im Vergleich zu den entsprechenden *N*-heterozyklischen Carbenkomplexen faszinierende photophysikalische Eigenschaften. Während die linearen NHC-Komplexe [CuX(NHC)] nahezu keine Photolumineszenz aufweisen, zeigen die Verbindungen [CuX(CAAC)] (X=Cl, Br, I) sowie [Cu(CAAC)₂]PF₆ im blauen bis grünen Spektralbereich starke Emissionen ausgehend von ihren angeregten Triplettzuständen. Die Quantenausbeuten betragen dabei bis zu 65 % im Festkörper, obwohl die π -Chromophoreinheit lediglich den Carbenkohlenstoff sowie das benachbarte Stickstoffatom ohne weitere π -Konjugation enthält. [Cu(CAAC)₂]PF₆ ist damit der bisher schnellste Emittler eines Triplettzustandes auf Basis eines mononuklearen Kupfer(I)-komplexes, der keine thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz (TADF) nutzt. Die intrinsische Strahlungslebensdauer τ_r von nur 10.6 μ s bzw. die strahlenden Ratenkonstante von $k_r = 9.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ sind dabei halbwegs kompetitiv zu den entsprechenden Größen von Emittlern auf Basis von Pt(II)- bzw. Ir(III)-Verbindungen. Um die Stabilität der dargestellten linearen Kupfer(I)-Komplexen mit CAACs als π -Chromophorliganden in Devices zu testen, wurde [CuCl(CAAC)] in organischen Leuchtdioden (OLEDs) eingesetzt, die die grundsätzliche Eignungen dieser Kupfer(I)-CAAC-emitter als OLED-Leuchtstoff bestätigen. Diese vorgestellte Studie zeigt somit zum ersten Mal die Verwendung von CAACs als geeignete π -Chromophore für phosphoreszierende Emittler auf Cu(I)-Basis und unterstreicht die allgemeine Anwendbarkeit dieser Ligandenklasse in der Materialwissenschaft.

Eigenanteil experimenteller Teil: ca. 70 %

Eigenanteil schriftlicher Teil: ca. 10 %

Photophysics

A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear Cu^I Complexes

 Markus Gernert,^[a] Ulrich Müller,^[b] Martin Haehnel,^[a] Jens Pflaum,^[b] and Andreas Steffen^{*,[a]}
Dedicated to Professor Katharina Kohse-Höinghaus on the occasion of her 65th birthday

Abstract: The members of a series of linear and trigonal copper(I) complexes bearing a cyclic alkyl(amino)carbene (CAAC) ligand show surprising photophysical properties compared to those of the corresponding N-heterocyclic carbene (NHC) complexes. Whereas the linear NHC complexes [CuX(NHC)] are almost non-emissive, [CuX(CAAC)] (X = Cl, Br, I) and [Cu(CAAC)₂]PF₆ show very bright emissions from their triplet excited states in the blue to green region, displaying quantum yields of up to 65% in the solid state, even though the π -acceptor comprises only the carbene C and N atoms with no other π conjugation. [Cu(CAAC)₂]PF₆ is the fastest Cu^I-based triplet state emitter characterized to date, not dis-

playing thermally activated delayed fluorescence (TADF), with an intrinsic lifetime of only 10.6 μ s, that is, $k_r = 9.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, competitive with many Pt^{II}- and Ir^{III}-based emitters. In order to test the stability of such linear copper CAAC complexes in devices, some of our compounds have been applied in proof-of-principle organic light-emitting diodes (OLEDs). This case study thus demonstrates for the first time the use of CAACs as suitable π -chromophores for Cu^I-based phosphorescent emitters, and their implementation in OLEDs underlines the general applicability of this class of ligands in materials science.

Introduction

Since the first report on the synthesis of cyclic alkyl(amino)carbenes (CAACs) by Bertrand and co-workers in 2005,^[1] they have developed from laboratory curiosities to very useful ligands.^[2] Their higher σ -donor and π -acceptor strengths in comparison to those of N-heterocyclic carbenes (NHCs)^[3] allow them to stabilize highly reactive species that would not be accessible with NHCs.

Highlights in this regard include, among others,^[2] the isolation of a cationic radical C₄ cumulene^[4] and phosphorus mononitride,^[5] a boryl radical,^[6] a tricoordinated organoboron compound isoelectronic to amines,^[7] and the isolation of both singlet and triplet biradicals of a formal silylene.^[8] A dimeric Cu^I hydride and a Cu⁰ complex with CAAC ligands have been isolated and structurally characterized,^[9] besides other low-valent transition metal compounds.^[10] Replacement of NHCs by CAACs has also been shown to be beneficial in catalytic transformations, such as the ethenolysis of methyl oleate by second-generation Grubbs and Grubbs–Hoveyda Ru cata-

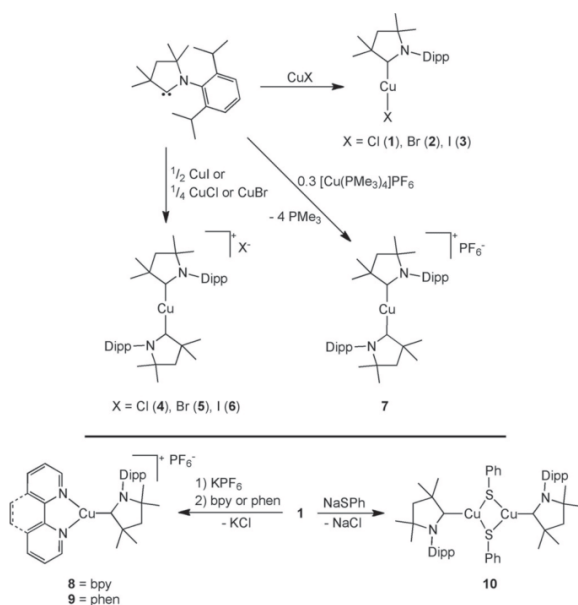
lysts,^[11] the Au^I-mediated hydroamination of alkynes and alkenes,^[12] or for the isolation of key intermediates in copper-catalysed azide–alkyne cycloadditions.^[13] Despite these achievements demonstrating the unique properties of CAACs, their employment in the field of materials science is still in its infancy.^[14] In the past decade, copper(I) complexes have been established as highly interesting emitter materials due to the absence of metal centred d-d* transitions in d¹⁰ systems, which can lead to premature non-radiative decay, a prominent problem for d⁶-Ir^{III}- or d⁸-Pt^{II}-based emitters.^[15] Furthermore, many Cu^I compounds display thermally activated delayed fluorescence (TADF),^[16] that is, thermally induced reverse intersystem crossing (RISC) T₁→S₁ with subsequent spin-allowed emission from the singlet excited state S₁→S₀, allowing them to emit with efficiencies comparable to those of third-row transition metal complexes, despite the small spin-orbit coupling (SOC) of copper ($\rho_{\text{Cu}} = 857 \text{ cm}^{-1}$ vs. $\rho_{\text{Ir}} = 3909$ and $\rho_{\text{Pt}} = 4481 \text{ cm}^{-1}$).^[17] Only a limited number of luminescent Cu^I NHC complexes have hitherto been reported, although they show a rich photophysical behaviour, including TADF and highly emissive triplet states.^{[17j], [18]}

Owing to the abovementioned unusual electronic properties of CAACs, that is, smaller HOMO–LUMO gap compared to NHCs, they appear to be very attractive ligands for photoactive copper(I) compounds, in particular in view of the rise of related NHC complexes. We have thus set out to investigate the luminescence properties of a series of linear and trigonal Cu^I CAAC^{Me} (CAAC^{Me} = 1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-2-pyrrolidine-ylidene) complexes (Scheme 1), which show

[a] M. Gernert, Dr. M. Haehnel, Dr. A. Steffen
Institut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Germany)
E-mail: andreas.steffen@uni-wuerzburg.de

[b] U. Müller, Prof. Dr. J. Pflaum
Experimentelle Physik VI, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Germany)

Supporting information for this article can be found under
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201605412>.



Scheme 1. Synthesis of linear 1–7, trigonal 8 and 9, and dimeric 10.

photophysical behaviour vastly different to that of their NHC congeners. Specifically, we have found that: 1) somewhat surprisingly, the CAAC^{Me} ligand can act as a very potent π -chromophore, 2) linear copper(I) CAAC^{Me} complexes are brightly phosphorescent in the blue to green region due to exceptional spin-orbit coupling, leading to the fastest Cu^{I} -based T_1 emitter characterized to date, whereas their NHC analogues barely emit, and 3) the emission of trigonal $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{diimine})]\text{PF}_6$ is significantly red-shifted into the near-IR region.

Results and Discussion

Synthesis and structural characterization

The compounds $[\text{CuX}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ ($X = \text{Cl}$ (1),^[19] Br (2), I (3)), $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]\text{X}$ ($X = \text{Cl}$ (4), Br (5), I (6), PF_6 (7)), $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]\text{PF}_6$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -bipyridine (8), 1,10-phenanthroline (9)), and $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ (10) were prepared according to Scheme 1. We isolated 1–3 by following previously reported procedures for related copper(I) CAAC complexes.^[9b,c,19] However, we found that 4–6, unlike their stable CAAC^{Et} congeners,^[9b,c,19] rapidly decompose during the purification and recrystallization processes, despite the use of an inert atmosphere, and even in the solid state, giving 1–3 and free CAAC^{Me} ligand. We were able to confirm the assumed identities of 4–6 by isolation of some single crystals, which also decomposed after some time, but were sufficiently stable for X-ray diffraction analysis (see the Supporting Information). Compound 7 was easily accessible by phosphine–CAAC exchange, whereas 8 and 9 were formed upon chloride abstraction from $[\text{CuCl}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (1) in the presence of the respective diimine. Dimeric 10 was also obtained from 1 by reaction with NaSPh.

Complexes 1–3 and 7–10 were characterized by multinuclear NMR spectroscopy, elemental analysis, and single-crystal X-ray diffraction studies (see the Supporting Information). All of them proved to be stable to oxygen in the solid state and even in oxygen-saturated solutions.

Compounds 1–7 exhibit the expected linear coordination geometry at the metal centre (Figure 1 and the Supporting Information), with minor distortions in 1 and 2, as in other di-coordinated copper(I) CAAC complexes.^[9c,20] The trigonal-planar arrangement about the Cu atom in 8 and 9 is very similar to that in their NHC analogues.^[18h] The dimeric structure of 10, with a short Cu–Cu distance of 2.6948(4) Å, is only adopted in the solid state, whereas in solution monomers are the major species according to our NMR and UV/Vis absorption spectroscopic investigations (Figure S17).

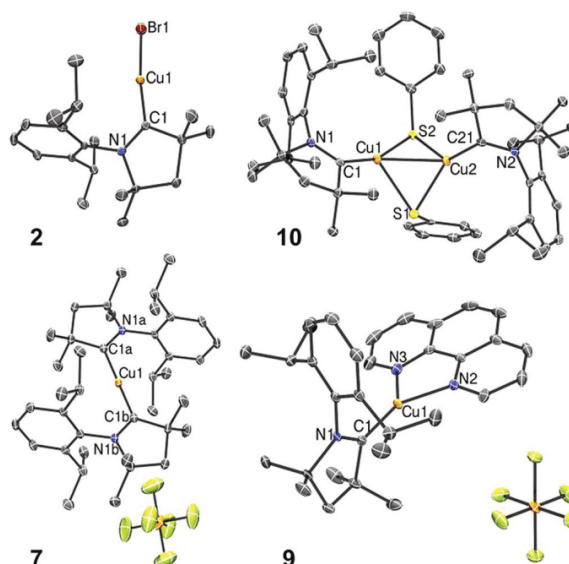


Figure 1. Molecular structures of 2, 7, 9, and 10. Thermal ellipsoids shown at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for 2: Cu1–Br1 2.228(1), Cu1–C1 1.885(3), C1–Cu1–Br1 172.86(8); for 7: Cu1–C1a 1.925(3), C1a–Cu1–C1b 180.0(1); for 9: Cu1–C1 1.872(1), Cu1–N2 2.017(1), Cu1–N3 2.068(1), C1–Cu1–N2 144.06(5), C1–Cu1–N3 134.16(6); for 10: Cu1–Cu2 2.6948(4), Cu1–C1 1.913(2), Cu1–S1 2.4653(7), Cu2–C21 1.898(2), Cu2–S2 2.3443(6), S1–Cu1–S2 85.84(2), S1–Cu2–S2 86.36(2).

Photophysical studies of linear Cu^{I} CAAC/NHC complexes

The linear halide complexes 1–3 and $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]\text{PF}_6$ (7) show absorption bands in THF solution at $\lambda_{\text{max}} = 271$ –290 nm, which are shifted to lower energies compared to that of free CAAC^{Me} , with associated extinction coefficients of $\epsilon = 5.3$ – $9.1 \times 10^3 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, typical of weak MLCT absorptions (Figures 2 and S9). The absorption bands in the region 300–350 nm are apparently due to forbidden $S_0 \rightarrow S_1$ transitions of MLCT character ($\epsilon = 0.8$ – $1.4 \times 10^3 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). We note that due to exceptionally strong spin-orbit coupling, $S_0 \rightarrow T_1$ absorptions can also be observed at $\lambda = 360$ –410 nm, with extinction coefficients of $\epsilon =$

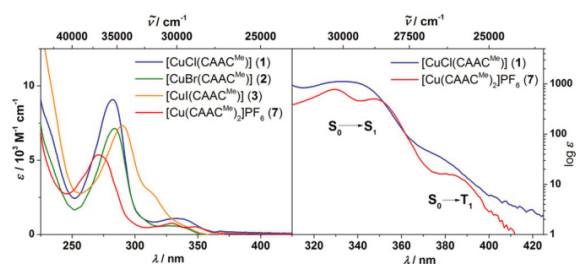


Figure 2. Left: Absorption spectra of 1–3 and 7 in THF. Right: Absorption spectra of 1 (blue) and 7 (red) in THF showing the weak $S_0 \rightarrow T_1$ transition.

$20\text{--}80\text{ m}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (Figure 2, right), which is quite unusual for Cu complexes.

Although their luminescence is very weak in solution, 1–3 and 7 show, for linear copper(I) complexes,^[18g] unprecedented phosphorescence with quantum yields of $\Phi_p = 0.33\text{--}0.65$ at 512 nm (1–3) and 398 nm (7) in the solid state and emission lifetimes of $\tau = 6.9\text{--}26\text{ }\mu\text{s}$ (Figures 3 and 4; Table 1). The emis-

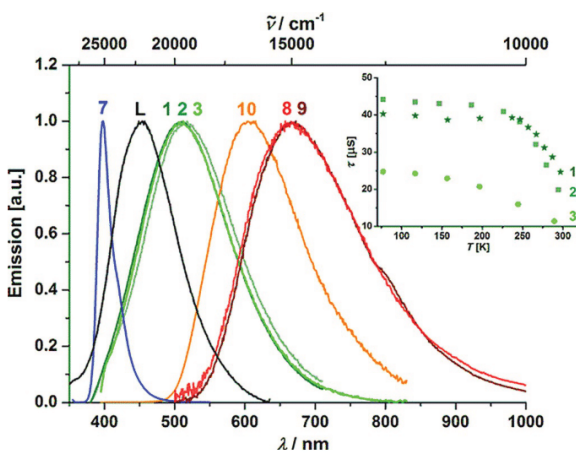


Figure 3. Emission spectra of CAAC^{Me} (L), 1–3, and 7–10 in the solid state at room temperature under argon. Inset: temperature dependence of the emission lifetimes of 1–3.

sions of 1–3 apparently originate from a $^3\text{MLCT}$ state, as the spectra are very broad and the $S_0 \rightarrow T_1$ absorption band, which is also observed in the excitation spectra (Figures 4, S11–14), overlaps with the origin of these emissions. Moreover, we found no indication of TADF by temperature-dependent lifetime measurements between 297 and 77 K. The TADF phenomenon in Cu^I complexes usually leads to very short emission lifetimes at room temperature due to spin-allowed emission from the S_1 state upon thermal RISC $T_1 \rightarrow S_1$. At lower temperatures, the emission lifetime thus increases by one to three orders of magnitude due to inhibition of RISC and less efficient emission from the T_1 state. However, our studies show a linear increase of τ with decreasing temperature before reaching a plateau (Figure 3, inset) instead of the sigmoidal lifetime

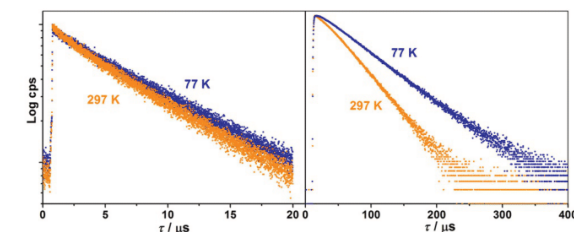
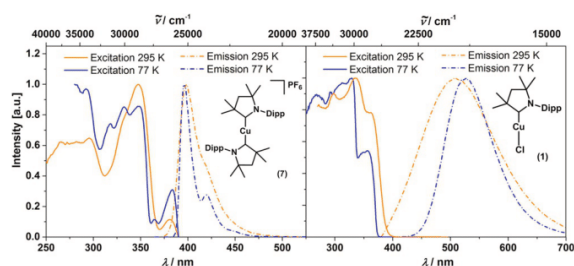


Figure 4. Top: emission (dashed) and excitation (solid) spectra of 7 (left) and 1 (right) in the solid state at room temperature (orange) and at 77 K (blue) under argon. Bottom: emission decays at 297 K (orange) and at 77 K (blue) of 7 (left) and 1 (right).

Table 1. Selected photophysical data for CAAC^{Me}, 1–3, and 7–12 recorded under argon in the solid state at room temperature unless stated otherwise.

	λ_{em} [nm]	Φ	τ [μs] ^[a]	k_f [10^4 s^{-1}]	λ_{em} (77 K) [nm]	τ (77 K) [μs]
L	454	– ^[b]	– ^[b]	– ^[b]		
1	511	0.60	26	2.3	526	41
2	512	0.48	19	2.5	531	43
3	512	0.33	7.5	4.4	546	25
7	398	0.65	6.9	9.4	396	9.1
8	670	– ^[b]	– ^[b]	– ^[b]	682, 835	– ^[b]
9	672	0.01	0.1 (73) 1.1 (27)	–	688	0.9
10	612	0.39	36	1.1	633	86
11	551	– ^[b]	– ^[b]	– ^[b]		
12	524	– ^[b]	– ^[b]	– ^[b]		

[a] For bi-exponential decays, the pre-exponential factors are given in brackets. [b] Emission too weak to be determined.

curve typical of TADF. The emission lifetimes at 77 K are consistent with the calculated pure radiative lifetimes $\tau_r = \tau/\Phi$ of 43, 40, and 23 μs for 1–3, respectively, and thus participation of a third state, that is, S_1 emission, can be excluded. A p-type delayed fluorescence as well as intermolecular interactions being responsible for the emission can also be ruled out on the basis of luminescence measurements in a glassy matrix of 2-MeTHF at 77 K and in dilute polymethylmethacrylate (PMMA) film, since these resembled the solid-state emission properties (Figures S11–13, S18). The red-shifted emission spectra at 77 K may thus be a result of vibrational narrowing in the solid, and not due to inhibition of TADF at low temperatures.^[17]

[Cu(CAAC^{Me})₂]PF₆ (7) is the fastest Cu^I-based T_1 -emitter characterized to date, with an unprecedented radiative rate con-

stant of $k_r = 9.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (i.e., $\tau_r = 10.6 \mu\text{s}$, consistent with $\tau_{77\text{K}} = 9.1 \mu\text{s}$), competitive with many Pt^{II} - and Ir^{III} -based emitters. Furthermore, the emission of **7** is extraordinary in its sharp rise and surprisingly small half-width of only 1552 cm^{-1} , with apparently no precedence in the literature on Cu^{I} luminescence. Such narrow emission line shapes are usually indicative of intra-ligand (IL) states, and a weak vibrational progression is indeed observed (Figure 4). However, the short $\tau_{297\text{K}}$ and high $\Phi_{297\text{K}}$ imply a significant MLCT admixture. There is again no indication for TADF, p-type delayed fluorescence or other solid state effects according to our luminescence measurements with **7** diluted in PMMA films and in solution (Figures S14 and S19). The absolute emission intensity increased upon lowering the temperature (Figure S14), that is, the observed temperature dependence of the decay rate was due to changes in the non-radiative decay rate. The high k_r of **7** was thus apparently a consequence of the exceptionally strong SOC for a Cu^{I} complex, as indicated by the observed $S_0 \rightarrow T_1$ absorption (Figure 2) and its appearance in the excitation spectrum, overlapping significantly with the origin of the emission (Figure 4).

The phosphorescence properties of linear **1–3** and **7** are particularly impressive in light of a recent report on linear copper(I) halide adducts of CAAC^{Ad} (CAAC^{Ad} = 1-(2,6-di-isopropylphenyl)-3,3-dimethyl-5-adamantyl-2-pyrrolidine-ylidene), which exhibited highly efficient fluorescence from their singlet excited states S_1 with quantum yields of up to 0.96, implying very small SOC and inefficient ISC $S_1 \rightarrow T_n$.^[14]

Comparison of the exceptional photophysical properties of the linear Cu^{I} CAAC complexes **1–3** and **7** with those of their NHC congeners $[\text{CuCl}(\text{IDipp})]$ (**11**) and $[\text{Cu}(\text{IDipp})_2]\text{PF}_6$ (**12**) (IDipp = 1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) is imperative and useful. The NHC complexes **11** and **12** only exhibit high-energy absorptions at around 260 nm and no low-energy MLCT absorptions are observed (Figure 5). Furthermore, the emissions of the NHC complexes **11** and **12** are barely detectable (Figure 5 and Table 1).

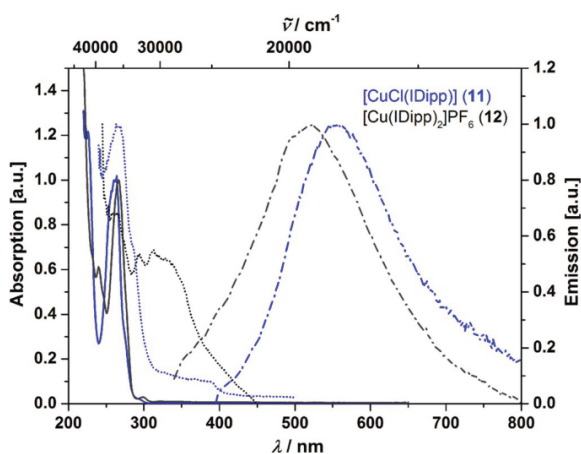


Figure 5. Absorption spectra in THF (solid), emission (dashed), and excitation (dotted) spectra of **11** (blue) and **12** (black) in the solid state at room temperature under argon.

DFT/TD-DFT studies of linear Cu^{I} CAAC/NHC complexes

In order to shed more light on the exceptional, yet puzzling, photophysical properties of our linear coordinated copper(I) CAAC complexes in comparison with those of their NHC analogues, we performed DFT and TD-DFT calculations on the ground state S_0 and the first triplet excited state T_1 . Our theoretical studies confirmed that the nature of the low-energy absorption bands was XML(CAAC^{Me})CT for linear **1–3**, and ML(CAAC^{Me})CT with some IL admixture for **7** (Figures 6 and 7).

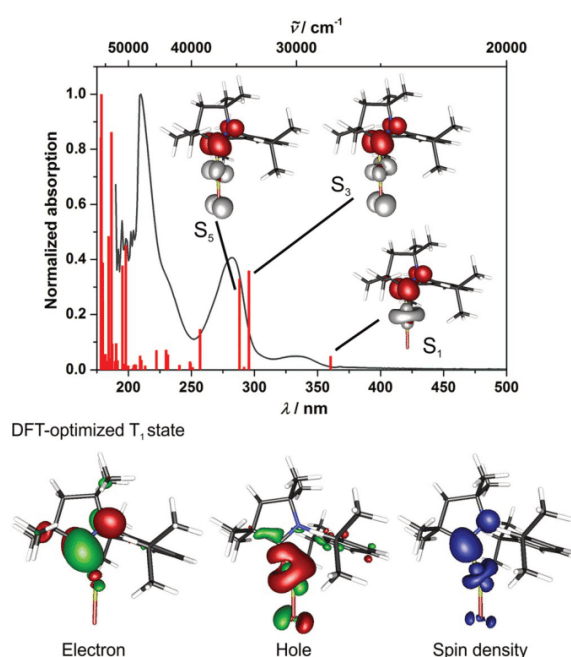


Figure 6. Top: Experimental absorption spectrum in THF, calculated oscillator strengths of the first 50 transitions, and spin density change representations for the excitations $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, and $S_0 \rightarrow S_3$ of $[\text{CuCl}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (**1**). Bottom: Electron, hole, and spin density of the optimized triplet excited state T_1 of **1**.

Participation of Cu d orbitals in many of the HOMOs and the LUMO involved in the Franck–Condon (FC) transitions (Figures S20 and S21), the latter a consequence of the much stronger π -acceptor properties of the CAAC ligand compared to IDipp in **11** and **12**, apparently ensures sufficient SOC to facilitate fast T_1 population. We note that NHCs have been employed as π -acceptors for emissive $^3\text{MLCT}$ states in trigonal Cu^{I} complexes bearing di(2-pyridyl)dimethylborate ligands.^[17,21] However, no examples of linear Cu^{I} triplet emitters have been reported.

Indeed, the influence of the better σ -donor and π -acceptor strengths of CAACs compared to those of NHCs was confirmed by analysis of the orbitals involved in the vertical transitions of **1**, **7**, **11**, and **12**, which allowed an estimate of the degree of coupling between the S_n and T_m states.^[22] Assuming that Kasha's rule applies, ISC occurs from S_1 by spin-orbit coupling

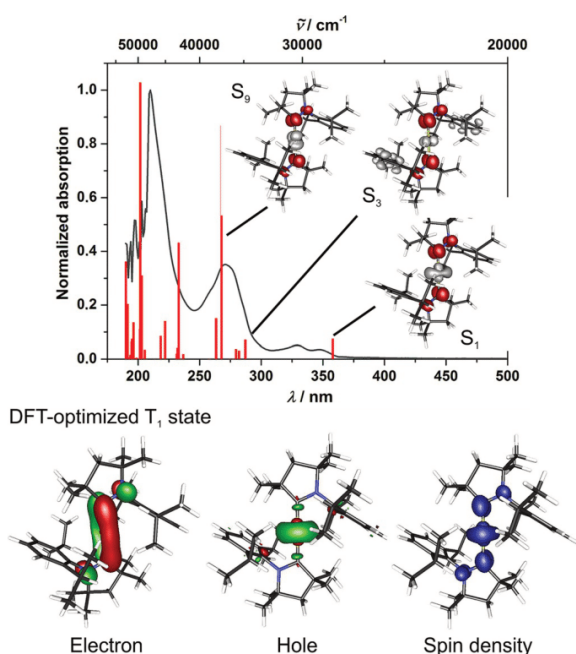


Figure 7. Top: experimental absorption spectrum in THF, calculated oscillator strengths of the first 50 transitions, and spin density change representations for the excitations $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_3$, and $S_0 \rightarrow S_5$ of $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}_3})_2]\text{PF}_6$ (7). Bottom: electron, hole, and spin density of the optimized triplet excited state T_1 of 7.

with T_m states, and the rate constant is given by Fermi's golden rule [Eq. (1)].^[23]

$$k_{\text{ISC}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m \langle S_1 | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_m \rangle^2 \times \text{FCWD} \quad (1)$$

where \hat{H}_{SOC} is the Hamiltonian of spin-orbit coupling and FCWD is the Franck–Condon weighted density of states, which is proportional to $\exp[-(\Delta E_{\text{ST}}/4k_B T)^2]$. As the SOC of copper d electrons is much larger than that of the other elements involved, its strength between the coupling states can be estimated by a one-centre SOC integral on the metal.^[23,25] In this approach, \hat{H}_{SOC} is non-vanishing only for those transitions that differ in one, and only one, Cu d orbital. Consequently, S_1 will experience strong mixing with energetically close-lying triplet excited states if both have significant MLCT character of differing d orbital parentage, but the same π^* orbital. The same procedure regarding \hat{H}_{SOC} can be applied for the process of radiative decay from the triplet state T_1 , for which the rate constant [Eq. (2)]:

$$k_r(T_1 \rightarrow S_0) = \text{const.} \sum_n \frac{\langle T_1 | \hat{H}_{\text{SOC}} | S_n \rangle^2}{[E(S_n) - E(T_1)]^2} \langle S_n | \hat{M} | S_0 \rangle^2 \quad (2)$$

depends on the degree of coupling between T_1 and those S_n states of significant MLCT character (see above) that experience

a large transition dipole moment $\langle S_n | \hat{M} | S_0 \rangle$, that is, strong oscillator strength, for $S_n \rightarrow S_0$.^[22b–e,24]

As can be seen from Table 2, the linear copper(I) halide complexes $[\text{CuCl}(\text{CAAC}^{\text{Me}_3})]$ (1) and $[\text{CuCl}(\text{IDipp})]$ (11) both have significant MLCT character in their S_1 states and a number of close-lying $^3\text{MLCT}$ states of different d orbital parentage, which allows for fast ISC. Likewise, $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}_3})_2]\text{PF}_6$ (7) and its NHC congener 12 also have several ISC channels available, although the energy gaps between S_1 and the suitable T_m states are

Table 2. Selected calculated excitations (D3-PBE0/ZORA/def2-TZVP) at the optimized S_0 ground-state geometries of 1, 7, 11, and 12, respectively. Only those T_m states that meet the criteria for strong coupling with the respective S_1 state are listed.

	State	Transition [%] ^[a]	Energy [eV] ^[b]	MLCT [%] ^[c]	
1	S_1	H → L (66) H-2 → L (24)	3.44	45	
	T_2	H-1 → L (48) H-2 → L (36) H-8 → L (12)	3.37	30	
	T_3	H-1 → L (31) H-2 → L (30) H → L (28)	3.55	37	
	T_5	H-4 → L (82) H-6 → L (15)	4.04	57	
	T_6	H-5 → L (95)	4.05	85	
	11	S_1	H-1 → L (52) H-1 → L+4 (13) H → L (12)	4.16	50
T_2		H → L (46) H → L+4 (17) H-1 → L (11)	3.96	32	
T_5		H-2 → L (55) H-2 → L+4 (16) H-1 → L (10)	4.25	39	
T_8		H-6 → L (23)	4.58	17	
T_{11}		H-5 → L (44) H-5 → L+4 (19)	4.72	54	
7		S_1	H → L (96)	3.46	47
	T_2	H → L+1 (47) H-7 → L (30) H-3 → L (10)	3.67	28	
	T_5	H-5 → L (85)	4.14	56	
	T_6	H-9 → L (46) H-4 → L (37)	4.25	43	
	T_7	H-6 → L (55) H-1 → L (30)	4.27	35	
	12	S_1	H → L (93)	4.35	31
		T_4	H-1 → L (81)	4.24	18
T_8		H-6 → L (23) H-4 → L+1 (11) H-1 → L+4 (11)	4.63	6	
T_{12}		H-7 → L (32) H → L+5 (14) H → L+4 (13)	4.90	31	
T_{13}		H-8 → L (28) H-5 → L (16) H-7 → L (12)	4.94	24	

[a] Orbitals involved in the major transitions (H=HOMO, L=LUMO) with contributions > 10%. [b] Vertical excitation energy. [c] MLCT character of the excitation.

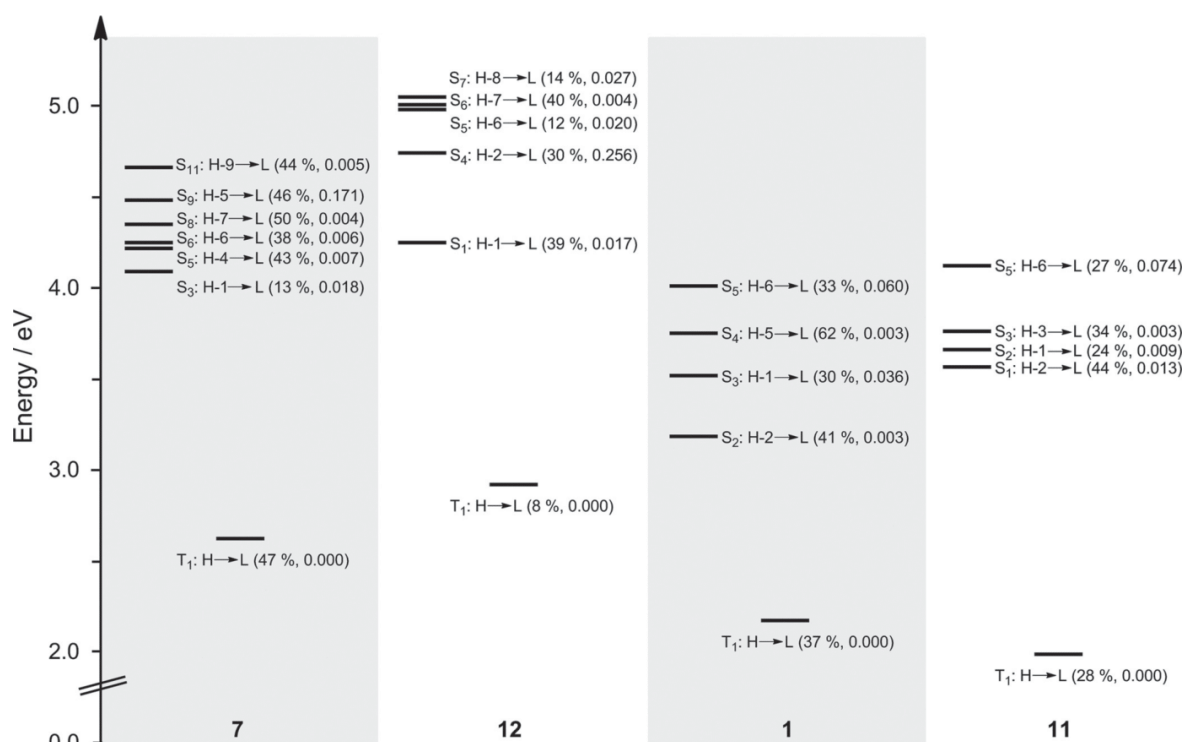


Figure 8. Selected calculated (D3-PBE0/ZORA/def2-TZVP) excitations at the optimized geometries of the T_1 states of **1**, **7**, **11**, and **12**, respectively, with the major orbital transitions listed. In brackets, the MLCT character as a percentage and the oscillator strength of the excitation are given. Only those S_n states capable of coupling with the emitting T_1 state are shown.

larger. This is consistent with the fact that no residual fluorescence is observed for any of them.

However, the CAAC ligands lead to higher MLCT contributions in the relaxed T_1 states of **1** and **7** compared to those of **11** and **12**, and much smaller energy gaps between T_1 and those excited singlet states S_n with high MLCT character and non-zero oscillator strength (Figure 8). The difference is most pronounced for $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]\text{PF}_6$ (**7**) and $[\text{Cu}(\text{IDipp})_2]\text{PF}_6$ (**12**), the latter exhibiting only 8% MLCT character in the emitting triplet state, whereas the phosphorescence in **7** originates from a triplet state of 47% MLCT character. In other words, the very high degree of MLCT admixture in the T_1 state of **1** and, in particular, **7** gives rise to strong SOC and mixing of T_1 with several singlet excited states, while the still significant IL contribution allows for high intensity of the electric transition dipole moment. The surprising highly efficient phosphorescence of the linear Cu^{I} CAAC^{Me} complexes in comparison to their NHC analogues is thus indeed a result of the σ -donor and π -acceptor strengths of the CAAC ligands (see above), destabilizing the HOMOs with Cu d contribution and stabilizing the LUMO of CAAC π^* nature, which consequently leads to emissive triplet states in the visible region, even though the π -acceptor comprises just the carbene C and N atoms with no other π conjugation.

We further note that in the optimized T_1 states of **1–3**, the metal atom also interacts with the 2,6-di-isopropylphenyl sub-

stituent of the CAAC^{Me} ligand, forming a distorted coordination environment (Figure 6). This distortion is less pronounced for $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]\text{PF}_6$ (**7**) (Figure 7), presumably resulting in a very sharp emission profile. Interestingly, the reported fluorescent CAAC^{Ad} congeners of **1–3** do not show this distortion according to the authors,^[14] which might be the reason for the absence of ISC $S_1 \rightarrow T_n$.

Photophysical and DFT/TD-DFT studies of trigonal Cu^{I} CAAC diimine complexes **8** and **9**, and dimer **10**

The trigonal diimine complexes $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{CAAC}^{\text{Me}})]\text{PF}_6$ (**8**) and $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{CAAC}^{\text{Me}})]\text{PF}_6$ (**9**) and the dimer $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ (**10**) show absorption spectra in THF solution similar to those of the linear complexes **1–3** and **7** (Figure S9). However, **10** exhibits an additional very intense low-energy band in the region 325–415 nm. The emissions of trigonal **8** and **9** are bathochromically shifted by 50 nm into the NIR (Figure 3) compared to that of the NHC analogue $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{IDipp})]\text{OTf}$.^[18h] This is due to the stronger σ -donating properties of CAAC^{Me} in comparison to NHC ligands, destabilizing the copper d orbitals, while the LUMO is still located at the diimine (Figure S22). The weak emissions of **8** and **9**, similar to those of their NHC congeners, hamper the assignment of TADF. However, we note that at 77 K $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{CAAC}^{\text{Me}})]\text{PF}_6$ (**8**) exhibits dual emission with two maxima located at $\lambda = 682$ and 835 nm (Figure S16).

Whereas [Cu(SPh)(IDipp)] has been reported to be monomeric,^[25] the CAAC^{Me} ligand leads to dimer formation of **10** in the solid state and again acts as a very potent π -chromophore, resulting in phosphorescence at $\lambda_{em}=612$ nm tailing into the NIR with $\Phi=0.39$ ($\tau=36$ μ s). Our DFT and TD-DFT studies show that in [Cu₂(μ -SPh)₂(CAAC^{Me})₂] (**10**), Cu d orbitals are involved in many of the HOMOs, which gives rise to (Cu₂S₂) \rightarrow L(CAAC^{Me})CT states and again facilitates strong SOC for efficient ISC S₁ \rightarrow T_n with subsequent phosphorescence (Figures S23 and S25).

Proof-of-principle OLED application

To prove their suitability for optoelectronic applications, several of the synthesised compounds were tested as triplet emitters in OLEDs utilizing the commercially available polyspirofluorene copolymer SPB-02T (Merck) as host, as it has proved to be a reliable blue-emitter in solution-processed OLEDs.^[26] According to its electronic band-gap of about 3.2 eV and its S₁ excited-state energy of 2.6 eV,^[27] SPB-02T (for its chemical structure, see the Supporting Information) should offer spectral overlap with the absorption of compound **1**. This would make it possible to drive the emission of our linear copper(I) complexes through either resonant energy-transfer processes or charge-carrier transfer in conjunction with radiative recombination of electrons and holes. As a proof-of-concept, Figure 9

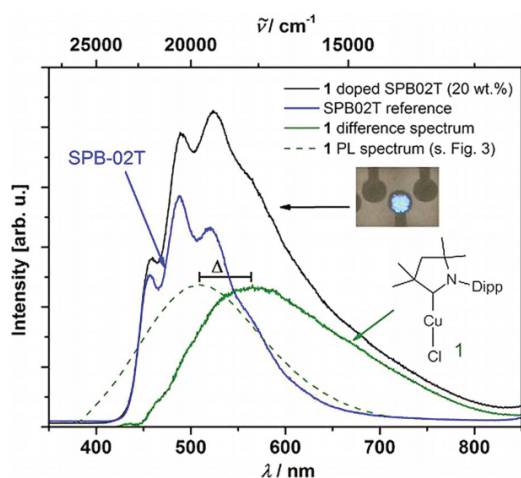


Figure 9. Electroluminescence spectra of neat as well as **1**-doped SPB-02T OLEDs, the latter shown under operation in the photograph. Comparison of the electroluminescent contribution of compound **1** (solid green line) with its solid-state PL spectrum (dashed green line) reveals a red-shift, indicating the impact of the surrounding polymeric host on the emissive guest species.

shows the spectrally resolved electroluminescence of an SPB-02T OLED doped with linear **1** at a concentration of 20 wt.% (for details of the preparation, see the Supporting Information). Separating the host–guest contributions revealed an emission

spectrum of linear **1** comparable in width to that in the solid state, albeit red-shifted by about $\Delta=1880$ cm⁻¹. This shift in energy can be attributed to the specific packing or a variation of the contributing Frank–Condon factors, both effects being induced by the polymeric host.

Further studies allowed analysis of the contribution of the voltage-dependent emission of linear **1** to the overall OLED intensity. Figure S26 shows the relative intensity contributions of guest **1** and the SPB-02T host in the region 5–7.5 V, the range limited at lower voltages by the onset of luminescence, which relates to the initiation of ambipolar transport (indicated by the red arrow in the I–V curve; inset in Figure S26), and at higher voltages by the stability of our doped devices under operation. Although the absolute contributions of dopant and host emission to the overall OLED intensity increased monotonously with voltage, the relative contribution of compound **1** steadily decreased with respect to that of SPB-02T. This finding implies saturation of the underlying energy-transfer or charge-carrier-transfer processes between matrix and guest, caused at high current densities by, for example, the triplet lifetime of compound **1** or additional, non-radiative annihilation channels.

Irrespective of the non-optimized experimental conditions, for example, due to out-coupling losses, and the large uncertainties associated with our measurements, for example, with regard to the electrically active contact area, we tried to deduce a first rough estimation of the external quantum efficiency (EQE) of compound **1** from our data. Taking into account the collection volume of our confocal set-up together with its detection efficiency of about 1%, we obtained a lower limit for the QE of our electrically driven quantum emitter of 0.03%.

Though, at first glance, this value seems rather small and questionable with respect to optoelectronic applications, one has to keep in mind that by optimizing the OLED matrix, for example, by a stacked architecture with optimized charge-transport and injection layers, and by minimizing possible loss channels at high current densities, for example, by tuning the excited-state energetics of the matrix as well as the concentration of the dopant, the quantum efficiency of our compounds might be strongly enhanced, approximating values observed in the solid state. Indeed, in a first attempt to optimize the OLED architecture by employing *N,N'*-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) as the host material, which exhibits a larger band-gap of about 3.5 eV, almost complete quenching of the mCP matrix and only emission from the guest molecules (**1**) was observed (Figure S27). Further device optimization and screening of different contact metals should help solve the technical problems, and are the subject of current research in our groups.

Conclusions

We have demonstrated the use of a cyclic alkyl(amino)carbene as a very potent π -chromophore ligand, which comprises only the carbene C and N atoms with no other π conjugation, leading to the first phosphorescent linear Cu^I complexes with quantum yields of $\Phi=0.33$ –0.65 and microsecond lifetimes.^[28]

The linear coordinated compound $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]\text{PF}_6$ (**7**) is the fastest copper(I)-based T_1 emitter characterized to date, with $k_r = 9.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. No indication of TADF could be found for $[\text{CuX}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ ($X = \text{Cl}$ (**1**), Br (**2**), I (**3**)) or **7**. In addition, a dimeric Cu^{I} thiophenolate complex **10** with short copper-copper contacts also proved to be highly phosphorescent. The better σ -donor and π -acceptor properties of CAAC^{Me} compared to those of NHCs allows Cu d orbital participation in several HOMOs, and as a result exceptionally strong spin-orbit coupling mixing $^1/3\text{ML}(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{CT}$ states are found, ensuring efficient ISC $S_1 \rightarrow T_n$ and $T_1 \rightarrow S_0$. In $[\text{Cu}(\text{diimine})(\text{CAAC}^{\text{Me}})]\text{PF}_6$ (diimine = 2,2'-bpy (**8**), phen (**9**)), the CAAC^{Me} ligand acts as a strong σ -donor, resulting in NIR-emitting triplet states. Successful application of the phosphorescent linear copper CAAC halide complexes in OLEDs has demonstrated efficient charge transfer and radiative recombination in suitably matched host-guest systems. Our study thus underlines the unique properties of CAACs in comparison to those of NHC ligands, that is, stronger σ -donation destabilizing the M d orbitals and π -acceptance stabilizing the LUMO, paving the way to new phosphorescent materials.

Experimental Section

General considerations

CAAC^{Me} and $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ were prepared as described in the literature.^[29] All other starting materials were purchased from commercial sources and were used without further purification. The organic solvents for synthetic reactions and for photophysical measurements were of HPLC grade, and were further treated to remove trace water using an Innovative Technology Inc. Pure-Solv solvent purification system and deoxygenated by purging with argon. All synthetic reactions were performed in an Innovative Technology Inc. glovebox or under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , and ^{31}P NMR spectra were measured either on a Bruker Avance 500 (^1H , 500 MHz; ^{13}C , 125 MHz; ^{19}F , 470 MHz; ^{31}P , 202 MHz) or on a Bruker Avance 200 (^1H , 200 MHz; ^{19}F , 188 MHz) NMR spectrometer. Mass spectra were recorded on a Quadrupole Bruker (formerly Varian) 320-MS single-quadrupole mass spectrometer with direct inlet probe (DIP), with the inlet maintained at 70 °C.

Synthesis and characterization

General procedure for the synthesis of 1–3: CAAC^{Me} and the respective copper(I) halide were suspended in equimolar ratio in THF (5–10 mL) and stirred overnight at room temperature. The pale-red solution was layered with hexane (6 mL) and left overnight at -30 °C, whereupon colourless crystals formed, which were isolated and dried in vacuo.

$[\text{CuCl}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (1**):** Yield: 183 mg (0.48 mmol, 91%). ^1H NMR (D_8 -THF, 300.18 MHz): $\delta = 7.45$ – 7.40 (m, 1H), 7.34 – 7.31 (m, 2H), 2.89 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H), 2.09 (s, 2H), 1.45 (s, 6H), 1.36 (s, 6H), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H), 1.30 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_8 -THF, 75.48 MHz): $\delta = 146.0$ (s), 135.1 (s), 130.3 (s), 125.3 (s), 82.2 (s), 54.6 (s), 49.7 (s), 29.7 (s), 29.1 (s), 28.5 (s), 27.1 (s), 22.5 ppm (s); elemental analysis calcd (%): C 62.35, H 7.92, N 3.98; EI-MS: m/z : 383.1 $[\text{M}]^+$, 348.1 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 284.2 $[\text{M}-\text{HCl}, \text{Cu}]^+$, 229.1 $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}]^+$, 173.0 $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}]^+$.

$[\text{CuBr}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (2**):** Yield: 430 mg (1.00 mmol, 86%). ^1H NMR (D_8 -THF, 300.18 MHz): $\delta = 7.45$ – 7.40 (m, 1H), 7.34 – 7.31 (m, 2H), 2.89 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H), 2.09 (s, 2H), 1.46 (s, 6H), 1.37 (s, 6H), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H), 1.31 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_8 -THF, 75.48 MHz): $\delta = 250.1$ (brs), 145.9 (s), 135.0 (s), 130.4 (s), 125.3 (s), 82.3 (s), 54.6 (s), 49.7 (s), 29.7 (s), 29.1 (s), 28.4 (s), 27.2 (s), 22.6 ppm (s); ^1H NMR (CD_3NO_2 , 500.13 MHz): $\delta = 7.47$ – 7.44 (m, 1H), 7.37 – 7.36 (m, 2H), 2.94 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H), 2.13 (s, 2H), 1.45 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 1.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H), 1.27 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3NO_2 , 125.76 MHz): $\delta = 244.6$ (brs), 141.5 (s), 130.5 (s), 125.6 (s), 120.6 (s), 78.1 (s), 49.6 (s), 44.5 (s), 24.7 (s), 24.1 (s), 23.1 (s), 22.1 (s), 17.2 ppm (s); elemental analysis calcd (%): C 56.00, H 7.28, N 3.27; found: C 56.23, H 7.16, N 3.47; EI-MS: m/z : 429.0 $[\text{M}]^+$, 348.1 $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 284.2 $[\text{M}-\text{HBr}, \text{Cu}]^+$, 229.1 $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}]^+$, 173.0 $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}]^+$.

$[\text{CuI}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (3**):** Yield: 175 mg (0.37 mmol, 87%). ^1H NMR (D_8 -THF, 300.18 MHz): $\delta = 7.45$ – 7.40 (m, 1H), 7.35 – 7.32 (m, 2H), 2.90 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H), 2.10 (s, 2H), 1.47 (s, 6H), 1.38 (s, 6H), 1.32 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_8 -THF, 75.48 MHz): $\delta = 145.9$ (s), 134.9 (s), 130.4 (s), 125.3 (s), 82.4 (s), 54.6 (s), 49.9 (s), 29.7 (s), 29.1 (s), 28.3 (s), 27.4 (s), 22.6 ppm (s); elemental analysis calcd (%): C 50.47, H 6.57, N 2.94; found: C 50.35, H 6.49, N 3.08; EI-MS: m/z : 475.0 $[\text{M}]^+$, 348.1 $[\text{M}-\text{I}]^+$, 284.2 $[\text{M}-\text{HI}, \text{Cu}]^+$, 229.1 $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}]^+$, 173.0 $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}]^+$.

General procedure for the synthesis of 4–6: CAAC^{Me} and the respective copper(I) halide were suspended in a 2:1 molar ratio in THF (6 mL) and stirred for 3 d at room temperature. The pale-yellow suspension was then concentrated to dryness in vacuo. The residue was washed with hexane (3×3 mL), redissolved in 1,2-difluorobenzene (4 mL), and the resulting solution was layered with toluene (6 mL). On leaving the system to stand overnight at -30 °C, colourless crystals formed, which were isolated and dried in vacuo. For compounds **4–6**, no satisfactory elemental analyses could be obtained due to partial decomposition even in the solid state giving free CAAC ligand and **1–3**. However, the NMR data recorded from a solution after successful synthesis were identical to those of stable **7**, and single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained for all of the compounds, unambiguously confirming their identity (see the Supporting Information).

$[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]\text{PF}_6$ (7**):** CAAC^{Me} (225 mg, 0.79 mmol) and $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ (132 mg, 0.26 mmol) were suspended in THF (8 mL) and stirred for 1 d at room temperature. The volatiles were then removed in vacuo. The residue was resuspended and stirred, overnight. This procedure was repeated three times. The final residue was washed with hexane (3×3 mL) and dried in vacuo to give a colourless solid. Yield: 135 mg (0.17 mmol, 67%). ^1H NMR (CD_3NO_2 , 500.13 MHz): $\delta = 7.45$ – 7.42 (m, 1H), 7.32 – 7.31 (m, 2H), 2.79 (brs, 2H), 2.03 (s, 2H), 1.34 (brs, 6H), 1.28–1.16 (brs, 6H), 1.28 and 1.18 ppm (brm, 12H), 1.13–0.80 ppm (brm, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3NO_2 , 125.78 MHz): $\delta = 244.8$ (brs), 140.9 (s), 130.4 (brs), 125.8 (s), 121.0 (s), 78.5 (s), 50.8 (s), 44.7 (s), 24.6 (s), 24.0 (s), 23.7 (brs), 23.0 (brs), 17.4 ppm (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3NO_2 , 202.45 MHz): $\delta = -144.7$ ppm (sept, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz); elemental analysis calcd (%): C 61.64, H 8.02, N 3.59; found: C 61.94, H 8.12, N 3.86.

$[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (8**):** **1** (100 mg, 0.26 mmol), KPF_6 (48 mg, 0.26 mmol), and 2,2'-bpy (41 mg, 0.26 mmol) were suspended in THF (4 mL) and stirred for 2 d at room temperature. The dark-red solution was then decanted from the precipitate and layered with hexane (5 mL). On leaving the system to stand overnight at -30 °C, orange-brown crystals formed, which were isolated and dried in vacuo. Yield: 152 mg (0.23 mmol, 90%). ^1H NMR (CD_3NO_2 , 500.13 MHz): $\delta = 8.28$ (brm, 4H), 8.10 (brs, 2H), 7.57 (brs, 2H), 7.52–7.49 (m, 1H), 7.41–7.39 (m, 2H), 3.13 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H),

2.21 (s, 2H), 1.59 (s, 6H), 1.46 (s, 6H), 1.34 (brd, $^3J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, 6H), 1.10 ppm (brd, $^3J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3NO_2 , 125.78 MHz): $\delta=247.0$ (brs), 148.2 (brs), 146.2 (brs), 141.7 (s), 136.1 (brs), 131.9 (s), 125.3 (s), 122.2 (brs), 120.9 (s), 117.5 (brs), 77.9 (s), 50.5 (s), 44.8 (s), 24.7 (s), 24.4 (s), 23.9 (s), 22.3 (s), 17.5 ppm (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3NO_2 , 202.45 MHz): $\delta=-144.7$ ppm (sept, $^1J_{\text{PF}}=707.0$ Hz). Despite the use of single crystals for elemental analysis, the unit cell of which had been determined, no satisfactory analysis could be obtained, the reason for which remains unclear.

[Cu(phen)(CAAC^{Me})₂] (9): **1** (50 mg, 0.13 mmol), KPF_6 (24 mg, 0.13 mmol), and phen (23 mg, 0.13 mmol) were suspended in THF (4 mL) and stirred for 2 d at room temperature. The volatiles were then removed in vacuo, and the residue was extracted with MeCN (2 × 2 mL). The combined organic fractions were reduced to 1 mL in vacuo and then layered with Et_2O (5 mL). On leaving the system to stand overnight at -30°C , orange-brown crystals formed, which were isolated and dried in vacuo. Yield: 45 mg (0.07 mmol, 52%). ^1H NMR (CD_3CN , 500.13 MHz): $\delta=8.61$ – 8.56 (m, 4H), 8.05 (brs, 2H), 7.87– 7.84 (m, 2H), 7.52– 7.49 (m, 1H), 7.40– 7.39 (m, 2H), 3.11 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 2H), 2.16 (s, 2H), 1.53 (s, 6H), 1.43 (s, 6H), 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 6H), 1.11 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 125.78 MHz): $\delta=151.1$ (s), 146.7 (s), 144.5 (s), 139.5 (s), 137.1 (s), 130.3 (s), 130.1 (s), 127.9 (s), 126.2 (s), 126.0 (s), 82.4 (s), 55.8 (s), 50.0 (s), 29.7 (s), 29.6 (s), 29.2 (s), 27.2 (s), 23.0 ppm (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 202.46 MHz): $\delta=-144.6$ ppm (sept, $^1J_{\text{PF}}=706.3$ Hz); elemental analysis calcd (%): C 57.01, H 5.83, N 6.23; found: C 56.21, H 5.64, N 5.99.

[Cu₂(μ -SPH)₂(CAAC^{Me})₂] (10): **1** (100 mg, 0.26 mmol) and HSPH (34 mg, 0.26 mmol) were suspended in THF (4 mL) and stirred for 2 d at room temperature. The solution was then decanted from the insoluble precipitate and the volatiles were removed under reduced pressure. The yellow residue was redissolved in toluene (2 mL) and the solution was layered with hexane (8 mL). On leaving the system to stand overnight at -30°C , yellow crystals formed, which were isolated and dried in vacuo. Yield: 107 mg (0.23 mmol, 90%). ^1H NMR (CDCl_3 , 500.13 MHz): $\delta=7.49$ – 7.46 (m, 1H), 7.30– 7.28 (m, 2H), 6.84– 6.76 (m, 5H), 2.84 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 2H), 2.05 (s, 2H), 1.48 (s, 6H), 1.38 (s, 6H), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 6H), 1.26 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.78 MHz): $\delta=249.3$ (brs), 145.5 (s), 143.4 (s), 134.5 (s), 133.1 (s), 129.8 (s), 127.6 (s), 125.1 (s), 121.7 (s), 81.4 (s), 54.4 (s), 50.0 (s), 29.3 (s), 29.3 (s), 28.8 (s), 27.1 (s), 22.8 ppm (s). Sharp NMR signals indicated no fluxional behaviour in solution, whereas the experimental solution UV/Vis absorption spectrum deviated significantly from the calculated transitions (see the Supporting Information). However, excellent agreement between the theoretical results and the experimental excitation spectrum in the solid state was observed, suggesting that the molecular dimeric structure of the crystalline material is not present in solution, but rather the dissociated monomers. Elemental analysis calcd (%): C 68.16, H 7.92, N 3.06, S 7.00; found: C 67.67, H 7.85, N 3.12, S 6.65.

Photophysical measurements

All measurements were performed under argon with rigorous exclusion of air to prevent luminescence quenching by molecular oxygen. For solid-state measurements, single-crystalline bulk material was used, which, prior to the photophysical studies, was analysed by multiple unit cell determinations to ensure the absence of polymorphs. UV/Vis absorption spectra were obtained on an Agilent 1100 Series diode-array spectrophotometer using standard 1 cm path-length quartz cells. Excitation and emission spectra were recorded on an Edinburgh Instruments FLSP920 spectrome-

ter, equipped with a 450 W xenon arc lamp, double monochromators for the excitation and emission pathways, and a red-sensitive photomultiplier (PMT-R928) as detector. Excitation and emission spectra were corrected using the standard corrections supplied by the manufacturer for the spectral power of the excitation source and the sensitivity of the detector. Quantum yields were measured by means of an integrating sphere with the aforementioned Edinburgh Instruments FLSP920 spectrometer. Luminescence lifetimes were measured using a μF900 pulsed 60 W xenon microsecond flashlamp, with a repetition rate of 100 Hz and a multichannel scaling module. In order to exclude the presence of any shorter-lived states, lifetimes below 10 μs were confirmed by using a TCSPC module operating with a picosecond pulsed LED (pulse width 950 ps). The emission was collected perpendicular to the excitation source, with the emission wavelength selected using a double-grated monochromator and detected by means of an R928-P PMT. Low-temperature measurements were performed in an Oxford Optistat cryostat.

Preparation and characterization of SPB02T-based polymer OLEDs

ITO coatings on glass cover slips (SPI Supplies[®] Brand) were structured by photolithography into 3 mm wide centred stripes. PEDOT:PSS (Clevios P VP AL 4083), used as a hole-injection layer, was spin-coated at 3000 rpm for 60 s. All subsequent steps were carried out under nitrogen atmosphere. SPB02T (A.80827 livlux[™] from Merck KGaA) was used as an OLED polymer matrix in neat reference samples as well as samples doped with 20% w/w of $[\text{CuCl}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ (**1**). The compounds were dissolved in chlorobenzene at concentrations of 6 mg/1 mL and 6 mg/1.2 mg/1 mL for the neat SPB02T reference and the SPB02T/ $[\text{CuCl}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ mixture, respectively. The respective solutions were spin-coated on top of a PEDOT:PSS layer at 1500 rpm for 30 s. Layered cathodes composed of 120 nm Al on top of 20 nm Ca were prepared at rates of 8 \AA s^{-1} and 1 \AA s^{-1} , respectively, by evaporation in a high-vacuum chamber at a base pressure of 10^{-8} mbar. The cathode structure was of circular shape with a diameter of 2 mm and, correspondingly, a contact area of about 3 mm². Finally, the samples were encapsulated with a microscope slide and sealed with a two-component epoxy (Torr Seal[™]). Neat and 1-doped SPB02T OLEDs were characterized in a confocal microscope set-up while simultaneously varying the applied voltage. The emitted light was analysed with a spectrometer (Acton SP2300, Princeton Instruments) and recorded by a CCD camera (Pixis 400B, Princeton Instruments). The detection efficiency of this set-up amounts to about 1%. Emission spectra of bare SPB02T OLEDs and $[\text{CuCl}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ -doped OLEDs were recorded in the range 5.0–7.5 V, limited by the onset of luminescence and the operational stability of our devices. The contribution of **1** to the electroluminescence was evaluated by subtracting the weighted SPB02T emission from the overall intensity of the doped devices. The same preparation procedure was used for OLEDs with mCP as the host material.

Computational studies

Calculations (gas phase) were performed with the ORCA 3.0.2 program suite.^[30] Geometry optimizations were carried out with the PBE0^[31] functional as implemented in ORCA. The def2-TZVP^[32] basis set was used for all atoms together with the auxiliary basis set def2-TZVP/J in order to accelerate the computations within the framework of RI approximation. Relativistic effects of the Cu^I complexes were accounted for by employing the ZORA^[33] method, and van der Waals interactions were considered by applying an empiri-

cal dispersion correction (Grimme-D3BJ).^[34] TD-DFT calculations for the first 50 singlet and triplet excited states were performed with the same functional. Representations of molecular orbitals were produced with "orca_plot" as provided by ORCA 3.0.2 and with gOmol 3.00.^[35]

Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (STE 1834/4-1, GRK 2112). A.S. is grateful to Prof. T. B. Marder for his generous support.

Keywords: chromophores · copper · intersystem crossing · phosphorescence · spin-orbit coupling

- [1] a) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402–7405; b) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.
- [2] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [3] a) D. M. Andrada, N. Holzmann, T. Hamadi, G. Frenking, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2727–2736; b) K. C. Mondal, S. Roy, B. Maity, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 163–169.
- [4] Y. Li, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. P. Zhu, C. M. Orben, S. Panneerselvam, B. Dittrich, B. Schwederski, W. Kaim, T. Mondal, D. Koley, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4168–4172; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4252–4256.
- [5] R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5930–5933; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6066–6069.
- [6] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360–7363; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7488–7491.
- [7] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [8] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepotter, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850.
- [9] a) P. Jerabek, H. W. Roesky, G. Bertrand, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17123–17135; b) G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 402–405; c) D. S. Weinberger, N. Amin Sk, K. C. Mondal, M. Melaimi, G. Bertrand, A. C. Stückl, H. W. Roesky, B. Dittrich, S. Demeshko, B. Schwederski, W. Kaim, P. Jerabek, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6235–6238.
- [10] S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 357–369.
- [11] V. M. Marx, A. H. Sullivan, M. Melaimi, S. C. Virgil, B. K. Keitz, D. S. Weinberger, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1919–1923; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1939–1943.
- [12] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302–5306.
- [13] a) Y. D. Bidal, M. Lesieur, M. Melaimi, F. Nahra, D. B. Cordes, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, G. Bertrand, C. S. J. Cazin, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3155–3161; b) L. Jin, E. A. Romero, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15696–15698.
- [14] 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.* **2016**, *52*, 6379–6382. We note that for the reported Cu^I complexes pure radiative lifetimes for fluorescence S₁→S₀ of 0.2–0.3 ns have been inferred, although the absorption S₀→S₁ is strongly forbidden ($\epsilon = 200 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The authors do not explain or rationalize this discrepancy.
- [15] a) A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193; b) P. T. Chou, Y. Chi, M. W. Chung, C. C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653–2665; c) H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- [16] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, H. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958.
- [17] a) J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499–9508; b) R. Czerwieńiec, J.-B. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301; c) T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 399–404; d) R. Czerwieńiec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4322–4327; e) M. Osawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801–1803; f) M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348–10351; g) K. J. Lotito, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3690–3692; h) C.-W. Hsu, C.-C. Lin, M.-W. Chung, Y. Chi, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-H. Chang, P.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12085–12099; i) M. J. Leitl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16032–16038; j) J. Nitsch, F. Lacement, A. Lorbach, A. Eichhorn, F. Cisnetti, A. Steffen, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2932–2935.
- [18] a) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, J. W. Aronson, R. Haiges, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Organometallics* **2012**, *31*, 7983–7993; b) 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; c) K. Rienecker, A. Poethig, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 643–646; d) R. Molteni, K. Edkins, M. Haehnel, A. Steffen, *Organometallics* **2016**, *35*, 629–640; e) K. Matsumoto, N. Matsumoto, A. Ishii, T. Tsukuda, M. Hasegawa, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2009**, 6795–6801; f) V. J. Catalano, L. B. Munro, C. E. Strasser, A. F. Samin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8465–8476; g) R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–3574; h) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6696–6698.
- [19] H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, J. D. Mattock, A. Vargas, C. Werner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12347–12356.
- [20] a) B. Dittrich, C. M. Wandtke, A. Meents, K. Proepfer, K. C. Mondal, P. P. Samuel, N. Amin Sk, A. P. Singh, H. W. Roesky, N. Sidhu, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 412–419; b) X. Hu, M. Soleilhavoup, M. Melaimi, J. Chu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6008–6011; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6106–6109.
- [21] 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.
- [22] a) E. Y. T. Li, T. Y. Jiang, Y. Chi, P. T. Chou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26184–26192; b) R. Czerwieńiec, M. J. Leitl, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 2–28; c) W. H. Lam, E. S.-H. Lam, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15135–15143; d) B. J. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 46–79; e) B. J. Powell, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10815.
- [23] a) V. Lawetz, G. Orlandi, W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4058–4072; b) G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1187–1203; c) K. Schmidt, S. Brovelli, V. Coropceanu, D. Beljonne, J. Cornil, C. Bazzini, T. Caronna, R. Tubino, F. Meinardi, Z. Shuai, J.-L. Bredas, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10490–10499; d) J. Tatchen, N. Gilka, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5209–5221.
- [24] a) E. M. Kober, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3877–3886; b) H. Miki, M. Shimada, T. Azumi, J. A. Brozik, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11175–11179; c) K. Nozaki, *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 101–112.
- [25] S. A. Delp, C. Munro-Leighton, L. A. Goj, M. A. Ramirez, T. B. Gunnoe, J. L. Petersen, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2365–2367.
- [26] M. Ullah, K. Tandy, S. D. Yambem, M. Aljada, P. L. Burn, P. Meredith, E. B. Namdas, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6213–6218.
- [27] S. Tang, H. A. Buchholz, L. Edman, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 25955–25960.
- [28] Note added in proof: a) After our initial submission to *Angew. Chem. Int. Ed.* on May 14th, 2016, a report appeared on a non-peer-reviewed preprint server, which was still under review at the publication date of this manuscript (M. Bochmann, personal communication), but has already been highlighted: P. Ball, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 822. b) After acceptance of our manuscript, another report on luminescent linear coordinated Cu^I NHC complexes appeared: S. Shi, L. R. Collins, M. F. Mahon, P. I. Djurovich, M. E. Thomson, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2017**, DOI: 10.1039/C6DT04016K.
- [29] a) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J. B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960; b) R. M. Siddique, J. M. Winfield, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1780–1784.

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

Manuscript received: November 20, 2016

Accepted Article published: December 2, 2016

Final Article published: January 18, 2017

Please note: Minor changes have been made to this manuscript since its publication in *Chemistry—A European Journal* Early View. The Editor.

2.2 Cu-F Interactions between Cationic Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes and Their Counterions Greatly Enhance Blue Luminescence Efficiency

Dieses Unterkapitel als Bestandteil dieser teilkumulativen Dissertationsarbeit wurde in Zusammenarbeit mit dem ACS Verlag veröffentlicht.^[93] Nachgedruckt mit Genehmigung aus *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5433–5445. Copyright © 2019 American Chemical Society.

Die Synthesen der Verbindungen wurden durchgeführt vom Arbeitskreis *Ganther*, die theoretische Analyse wurde vorgenommen durch den Arbeitskreis *Marian*.

Zusammenfassung des Inhalts:

Eine Reihe von synthetisch einfach zugänglichen linearen Kupfer(I)-Komplexen mit *N*-heterozyklischen Carbenen sowie Pyridin bzw. Pyridinderivaten als Liganden sind im monokristallinen Festkörper nahezu nicht lumineszent. Im Pulver sowie in Polymermatrix dagegen zeigen diese Komplexe eine sehr intensive blaue bis blaugüne Photolumineszenz mit hervorragenden Quantenausbeuten Φ von bis zu 87 % bei Emissionslebensdauern im μ s-Bereich, was auf Involvierung angeregter Triplettzustände im Emissionsmechanismus hindeutet. Diese Lumineszenzeigenschaften der vorgestellten linearen Verbindungen ähneln denen der trigonalen Kupfer(I)-NHC-*bis*-pyridin-Komplexen, die ebenfalls isoliert und hinsichtlich ihrer Strukturen und Photophysik charakterisiert wurden.

Die spektroskopischen sowie theoretischen Studien geben einen detaillierten Einblick in den lumineszenzverstärkenden Effekt auf die linearen, zweifach koordinierten Kupfer(I)-Verbindungen im Pulver bzw. Polymerfilm. Dieser Effekt beruht auf der Bildung von Cu-F-Wechselwirkungen zwischen den BF_4^- -Anionen und $[\text{Cu}(\text{NHC})(2\text{-R-py})]^+$ -Kationen (R = H, Me, Ph) beruht. Diese Wechselwirkungen fehlen in den Einkristallen, führen jedoch zu einer verzerrten Grundzustandsstruktur in den gefällten Pulvern oder in PMMA-Filmen, was zu einem deutlich gesteigerten k_r -Wert führt. Aufgrund dessen zeigen die linearen Kupfer(I)-Komplexe eine mechanochrome Lumineszenz auf, wobei das Verreiben der Einkristalle zu einer erhöhten Emissionsintensität führt. Angesichts der kürzlich berichteten, durch Kationen-Anionen-Kontakt induzierten mechanochromen Lumineszenz von zweifach koordinierten Kupfer(I)-Komplexen^[9] unterstützt diese Studie die Allgemeingültigkeit dieses neuen Mechanismus für das Design von mechanoresponsiven phosphoreszierenden Materialien.

Eigenanteil experimenteller Teil: ca. 30 %

Eigenanteil schriftlicher Teil: ca. 10 %

Cu–F Interactions between Cationic Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes and Their Counterions Greatly Enhance Blue Luminescence Efficiency

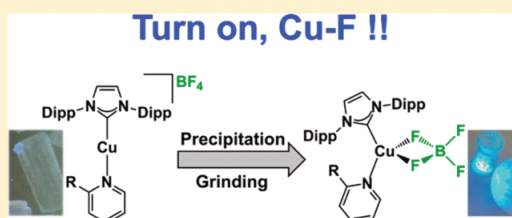
Annika Liske,[†] Lars Wallbaum,[†] Torsten Hölzel,[†] Jelena Föller,[‡] Markus Gernert,[§] Benjamin Hupp,[§] Christian Ganter,^{*,†} Christel M. Marian,^{*,‡} and Andreas Steffen^{*,§}

[†]Institut für Anorganische Chemie and [‡]Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, 40225 Düsseldorf, Germany

[§]Faculty for Chemistry and Chemical Biology, TU Dortmund University, Otto-Hahn-Strasse 6, 44227 Dortmund, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: A series of easily accessible linear N-heterocyclic carbene (NHC) copper(I) complexes, bearing pyridine (py) and its derivatives as chromophore ligands, are barely emissive in the single-crystalline solid state. However, their powders, neat films, and dilute doped films of poly(methyl methacrylate) (PMMA; 1–10%) show very intense blue-to-blue-green photoluminescence with remarkable quantum yields ϕ of up to 87% and microsecond lifetimes, indicative of triplet states being involved. These luminescence properties are similar to trigonal coordinated NHC copper(I) bis(pyridine) complexes, which we have also isolated and characterized with respect to their structures and photophysics. Our spectroscopic and theoretical studies provide detailed insight into the nature of the luminescence enhancing effect of the linear two-coordinated copper(I) compounds, which is based on the formation of Cu–F interactions between the BF_4^- anions and $[\text{Cu}(\text{NHC})(2\text{-R-py})]^+$ ($\text{R} = \text{H, Me, Ph}$) cations. These interactions are absent in the single crystals but lead to a distorted ground-state structure in the precipitated powders or in PMMA films, giving rise to high k_r . In addition, we found that our linear copper(I) complexes exhibit mechanochromic luminescence because grinding of the single crystals leads to enhanced emission intensity. In light of the recently reported cation–anion contact-induced mechanochromic luminescence of two-coordinated copper(I) complexes, this study supports the generality of this new mechanism for the design of mechanoresponsive phosphorescent materials.



INTRODUCTION

Copper(I) complexes with a great variety of ligands and coordination geometries are currently subjected to intensive investigations with regard to their luminescence properties because they might provide cheap alternatives to phosphorescent complexes of iridium, platinum, and gold for the design of high-performance organic-light-emitting-diode (OLED) displays.¹ While complexes of these 5d metals with a d^6 or d^8 configuration feature strong ligand-field splitting and spin–orbit coupling (SOC), which are two important factors determining the quantum yields ϕ and emission lifetimes τ ,^{1c,2} their performance may be hampered by nonradiative deactivation of electronically excited triplet states via metal-centered (MC) $d-d^*$ transitions. These limitations are absent in Cu^I d^{10} complexes. In addition, thermally activated delayed fluorescence (TADF), i.e., thermally induced reverse intersystem crossing (RISC) $S_1 \leftarrow T_1$ with fast subsequent fluorescence $S_1 \rightarrow S_0$, allows exploitation of singlet and triplet excitons in many copper(I) complexes, leading to high ϕ and short τ .^{1c,3}

While luminescent copper(I) complexes with tetrahedral or trigonal-planar geometry have been studied most intensive-

ly,^{1a–c,e,4} reports concerning linear complexes are rare. Che and Tsubomura showed that the luminescence properties of dinuclear copper(I) complexes, in which the copper atoms are linearly coordinated by bridging N-heterocyclic carbene (NHC) or phosphine ligands, are affected by Cu–Cu interactions.⁵ The intense luminescence in the solid state of $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{py})]$ and derivatives thereof was also attributed to intermolecular Cu–Cu interactions by Jäkle et al.⁶ The only examples of phosphorescent mononuclear, linearly coordinated copper(I) complexes are based on cyclic amino(alkyl) carbenes (CAACs) or diamido carbenes, which, apart from being strong σ donors, also exert significant π -acceptor character and actually act as π -chromophores (Scheme 1).⁷ Some of the CAAC copper(I) complexes were found to exhibit the highest radiative rate constants for copper(I)-based T_1 or TADF emitters reported to date.^{7a,g}

The linear coordination geometry of two-coordinated copper(I) complexes can lead to significant environmental effects on the luminescence properties if the metal center is not

Received: February 4, 2019

Published: April 19, 2019



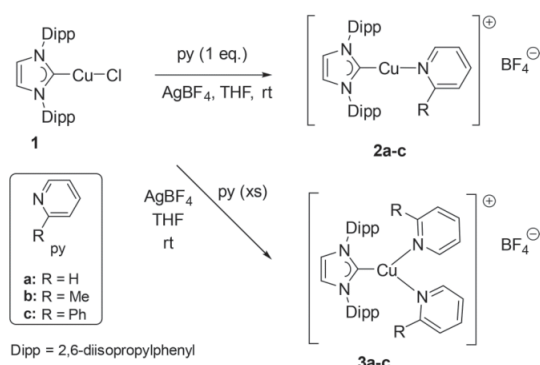
ACS Publications

© 2019 American Chemical Society

5433

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00337
Inorg. Chem. 2019, 58, 5433–5445

Scheme 1. Synthesis of Linear Pyridine (**2a–c**) and Trigonal Coordinated NHC Copper(I) Bis(pyridine) Complexes **3a–3c**



too sterically encumbered. For example, Thompson et al. showed that $[\text{CuX}(\text{CAAC})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) undergoes exciplex formation with the solvent tetrahydrofuran (THF), resulting in an enormous emission color shift from blue to orange.^{7d} In less polar MeCy, excimers are responsible for a low energy emission around 600 nm in addition to the blue phosphorescence according to concentration-dependent measurements. Very recently, it has been demonstrated that enforcement of the short cation–anion distances between cationic linear NHC copper(I) complexes and PF_6^- or BF_4^- anions by grinding leads to highly efficient mechanochromic luminescence.⁸ The mechanical stimulus allows for the formation of Cu–F interactions in the excited state, distorting the geometry of the complex to nearly a T-shape. The cation–anion exciplex exhibits a greatly enhanced radiative rate constant k_r and an emission shift by ca. 0.9 eV from UV blue to yellow. The use of coordinatively unsaturated cationic metal complexes and suitable counterions has thus been proposed to serve as a new mechanism for mechanoresponsive phosphorescence (MRP), which, because of the simplicity of this approach, is much more convenient in contrast to previous efforts that were mainly based on the formation or disruption of difficult to predict metal–metal interactions.⁹

We report here on easily accessible cationic linear copper(I) complexes bearing the standard NHC 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene (IPr) as a σ donor and various pyridine derivatives as π -chromophore ligands, which are not emissive in the single-crystalline solid state but show very high quantum yields ϕ of up to 0.87 in their powders and dilute doped in PMMA films. The long lifetimes in the microsecond regime suggest that triplet states are involved in the emission process. These properties are similar to also prepared trigonal coordinated NHC copper(I) bis(pyridine) complexes. The luminescence enhancement and emission wavelength shift relative to the calculated emission are due to the formation of Cu–F bonds in the ground state upon precipitation or dissolution in PMMA, which are absent in the single crystals. The luminescence enhancement is also achieved upon grinding of the single-crystalline materials, supporting the idea that mechanically induced variation of the cation–anion interactions may indeed serve as a general design motif for MRP.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Structural Characterization. The cationic two-coordinated complexes are straightforwardly prepared by chloride abstraction from $[\text{CuCl}(\text{IPr})]$ (**1**) in a THF solution with AgBF_4 and the subsequent addition of 1 equiv of the respective pyridine ligand. Removal of AgCl by filtration and precipitation by the addition of hexane affords the desired complexes **2a–2c** in >90% yield (Scheme 1). Furthermore, single crystals were obtained by hexane diffusion into CHCl_3 solutions of the complexes. The X-ray diffraction (XRD) studies confirm the two-coordinated mononuclear nature of **2a–2c**, with the deviation from linearity around the copper atom being most significant for the 2-phenylpyridine complex **2c** [$\text{C–Cu–N} = 166.8(1)^\circ$; Figure 1]. In the latter compound,

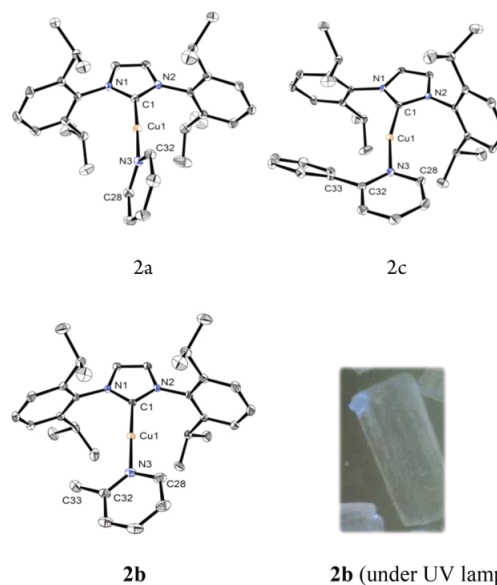


Figure 1. Molecular structures of complexes **2a–2c** in the solid state and single crystal of **2b** under UV-lamp irradiation. (Note the luminescent byproduct **3b** in the upper left region of the crystal; see text for details.) BF_4^- anions and hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for **2a**: Cu1–C1 1.872(2), Cu1–N3 1.8900(18); C1–Cu1–N3 178.07(9), N2–C1–N1 104.39(17). Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for **2b**: Cu1–C1 1.8696(18), Cu1–N3 1.8923(17); C1–Cu1–N3 178.70(8), N1–C1–N2 104.52(15). Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for **2c**: Cu1–C1 1.8849(19), Cu1–N3 1.9134(16); C1–Cu1–N3 166.80(8), N2–C1–N1 103.73(15).

an almost coplanar arrangement of the pyridine and imidazole rings is observed, with the phenyl ring being tilted by 36° out of the pyridine plane. In contrast, the NHC and pyridine ligands are not coplanar in the other two complexes but form interplanar angles of 20° (**2b**) and 71° (**2a**), respectively.

When the starting complex **1** is treated with AgBF_4 in the presence of excess pyridine, bis(pyridine) complexes **3a–3c** are obtained by precipitation from solution with hexane (Scheme 1). Alternatively, complexes **3a–3c** can be prepared from the mono(pyridine) complexes **2a–2c** by dissolution in THF, the addition of an excess of pyridine (10 equiv), and

subsequent precipitation with hexane. Single crystals can be obtained by recrystallization from a THF/diethyl ether solution in the presence of an excess of the respective pyridine derivatives. XRD studies reveal the trigonal-planar nature of the compounds (Figure 2). The Cu–C(carbene) bond lengths

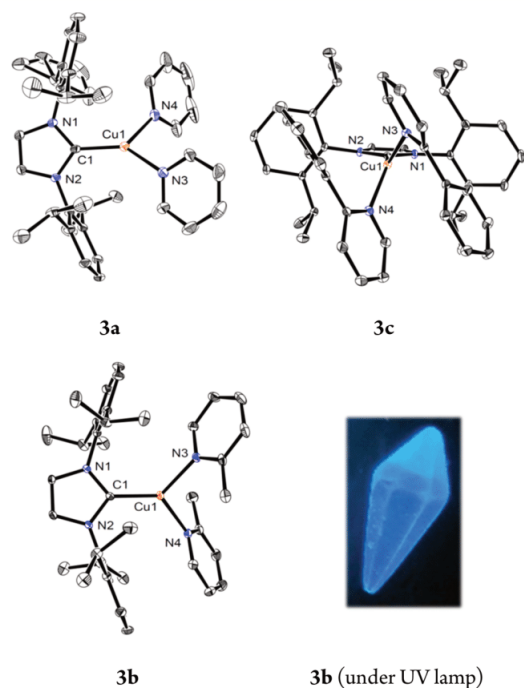


Figure 2. Molecular structures of complexes **3a–3c** in the solid state and single crystal of **3b** under UV-lamp irradiation. BF_4^- anions and hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for **3a**: Cu1–C1 1.899(3), Cu1–N3 2.016(3), Cu1–N4 2.074(3); N3–Cu1–N4 98.46(11). Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for **3b**: Cu1–C1 1.8917(14), Cu1–N3 2.0273(13), Cu1–N4 2.0366(13); N3–Cu1–N4 99.59(4). Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for **3c**: Cu1–C1 1.921(2), Cu1–N3 2.042(2), Cu1–N4 2.049(2); N3–Cu1–N4 105.31(8).

of 1.89–1.92 Å and the Cu–N(py) bond lengths of 2.02–2.07 Å are within the range of those of recently reported trigonal IPr copper complexes with bidentate dipyrindylamine or -methane ligands, respectively.¹⁰

The copper(I) complexes **2a–2c** and **3a–3c** are stable in solution under inert conditions but contact with air leads to a slow color change to green, indicating partial oxidation to copper(II). However, solid samples can be stored and handled under air without any sign of decomposition.

We note that, although NMR spectroscopy, mass spectrometry, and elemental analysis unambiguously established the 1:1 and 1:2 ratios of NHC and pyridine derivatives of **2a–2c** and **3a–3c**, respectively, we have an indication that fast ligand redistribution is possible in solution, as has been found for some other heteroleptic cationic copper(I) complexes.¹¹ For example, mixing **2b** and **3b** leads to the observation of only one set of broadened ^1H NMR signals, indicating ligand

exchange and dynamic equilibration, which are fast on the NMR time scale (Figure S13). However, we have no indication that the pure bis(pyridine) complexes **3a–3c** lose one pyridine ligand permanently to give **2a–2c**, neither in solution nor as neat substances in the solid state.

Being interested in the photophysical properties of NHC copper(I) complexes, we observed that single crystals of **2a–2c** are not emissive, whereas their powder samples are brightly luminescent (Figure 1). Single crystals as well as the powders of trigonal **3a–3c** show equally very intense emission (Figure 2).

In order to exclude the presence of bis(pyridine) complexes in the powders of **2a–2c**, we confirmed the purity of all samples by elemental analysis, NMR spectroscopy, and repeated recrystallization, with the latter giving the respective linear structures as shown in Figure 1. However, although the samples were pure, the powder XRD (PXRD) patterns of the emissive powder samples of **2a–2c**, which can be obtained by precipitation from a concentrated solution of the respective compound, direct evaporation of the solvent, and, to some extent, smashing of single crystals or evaporation of the solvent molecules in the single crystals, deviate significantly from the pattern simulated with the single-crystal XRD data, indicating polymorphism (Figures 3 and S14).

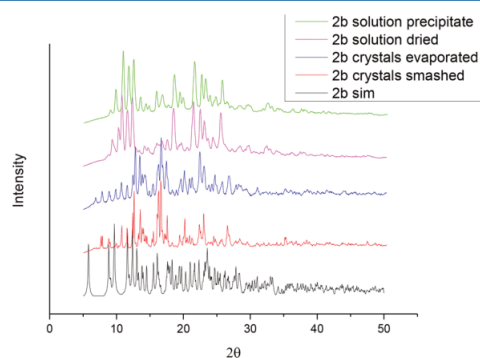


Figure 3. PXRD patterns of powder samples of **2b** obtained by precipitation (green), smashing of single crystals (pink), evaporation of solvent contained in the crystals (blue), evaporation of the solvent of the solution (red), and simulation of the single-crystalline material (black).

This is in contrast to the PXRD measurements of **3a–3c**, which are in line with the respective data obtained from the single crystals (Figure S15). We therefore decided to investigate the differences of the photophysical properties of our NHC copper(I) pyridine complexes with regard to the aggregation state in detail experimentally and theoretically alike.

Absorption Properties. The absorption spectra of compounds **2a** and **2b** in dichloromethane (DCM; CH_2Cl_2) are very similar in that the broad and structureless bands, which are typical for CT processes, exhibit maxima at 255 and 260 nm with extinction coefficients ϵ of 12×10^3 and $15 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectively (Figure 4, left, and Table 1). The phenyl group in the ortho position of the pyridine ligand **2c** leads to a much broader absorption, which extends beyond 300 nm into the longer-wavelength regime. Additional very weak and thus forbidden transitions are observed with extinction

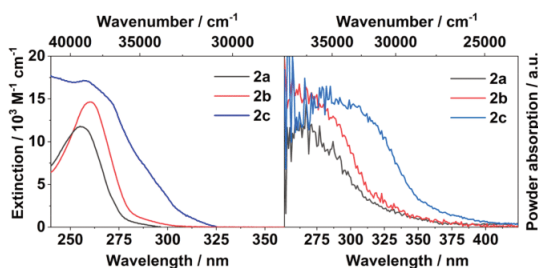


Figure 4. Absorption spectra of linear 2a–2c in DCM (left) and in the noncrystalline emissive powder (right) at room temperature.

coefficients of ca. $500\text{--}2000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ between 275 and 320, 280 and 310, and 300 and 325 nm for 2a–2c, respectively.

It is important to note that the polymorphism, which has been confirmed by PXRD studies, influences the absorption of the non-single-crystalline powder samples of 2a–2c obtained by precipitation (Figure 4, right). The broad high-energy maxima are well reproduced, but an additional and relatively intense and broad CT band is present below 290 nm for 2a and 2b, which extends to nearly 400 nm for 2c, suggesting that

the experimental absorption spectrum is the result of a superposition of the polymorphs.

Our quantum-chemical studies reveal that the absorption wavelengths and intensities are quite sensitive with respect to the interplanar angle of the NHC and pyridine ligands (Figure 5 and the Supporting Information, SI). In the coplanar

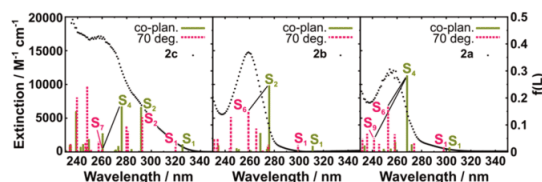


Figure 5. Experimental absorption spectra of 2a–2c (black) and calculated transitions for a coplanar arrangement of the ligands and for a 70° torsion about the C1–Cu1–N3 axis. Upon torsion, the ground-state energies change by $+132$, -80 , and $+1201\text{ cm}^{-1}$ for 2a–2c, respectively, at the DFT/MRCI level of theory.

arrangement of the ligands, the highest-intensity peak in the wavelength region between 270 and 280 nm stems from a mixed NHC \rightarrow pyridine CT and $3d_\pi \rightarrow 4p_\pi$ excitation (Figure 6C). Upon torsion about the C1–Cu1–N3 axis, this excitation

Table 1. Photophysical Data of 2a–2c and 3a–3c^a

	medium	T/K	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) ^b	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}}^{\text{max}}/\text{nm}$	$\tau/\mu\text{s}^c$	Φ
2a	CH ₂ Cl ₂	293	255 (12), 282 (1)				
	powder	293	270, 300–360 (br)	484	314	@255: 20(71), 53(28), 215(1) @280: 17(70), 39(28), 151(1), 953 ^e	0.17
	neat film	293	n.d.	482	305	2.4(49), 9.7(51)	n.d.
	PMMA ^d	293	n.d.	480	267, 294	10(27), 19(73)	n.d.
	2-MeTHF	77	n.d.	520	327	22	n.d.
2b	CH ₂ Cl ₂	293	260 (15), 288 (1)				
	powder	293	270, 310–360 (br)	455	310	@260: 23(99), 61(1), 1320 ^e @280: 24 @310: 24	0.22 0.46 0.87
	neat film	293	n.d.	488	308	4.0(22), 12(78)	n.d.
	PMMA ^d	293	n.d.	494	299		n.d.
	2-MeTHF	77	n.d.	502	327	35 (93), 59 (7)	n.d.
2c	CH ₂ Cl ₂	293	258 (17), 271 (15), 288 (7), 311 (1)				
	powder	293	280, 305 (sh), 320 (sh), 350–400 (br)	488	356, 366	@280: 12(56), 17(44) @295: 15, 73 ^e , 729 ^e @350: 15	0.13 0.15 0.41
	neat film	293	n.d.	511	305, 360 (sh)	3.4 (64), 12 (35), 62 (1)	n.d.
	PMMA ^d	293	n.d.	490	267, 293 (sh), 364	4.1 (66), 24 (31), 122 (3)	n.d.
	2-MeTHF	77	n.d.	653	336, 365 (sh)	16 (73), 50 (22), 127 (5)	n.d.
3a	CH ₂ Cl ₂	293	227 (18), 255 (27), 283 (2)				
	powder	293	n.d.	476	358	16 (82), 10 (18)	0.76
3b	CH ₂ Cl ₂	293	227 (12), 261 (21), 285 (2)				
	powder	293	n.d.	457	307, 331	23	0.83
3c	CH ₂ Cl ₂	293	232 (49), 244 (50), 269 (42), 289 (21), 298 (13), 314 (3)				
	powder	293	n.d.	481	372	15 (93), 9 (7)	0.51

^aIt is important to note that the observed luminescence of 2a–2c stems from the adduct of the $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{py})]^+$ cation and its BF_4^- counterion, whereas the absorption is dominated by the linear structure of the cation. In contrast, the luminescence of 3a–3c originates solely from the trigonal copper complex cation. ^bThe respective maxima are given. ^cFor biexponential decays, the preexponential factors are given in brackets. ^dDoped with 1% of the respective copper(I) complex. ^eTrace.

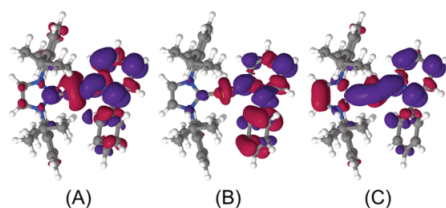


Figure 6. Difference densities (isovalue = 0.001) of the S_1 (A), S_2 (B), and S_4 (C) transitions of **2c**. A loss of the electron density with respect to the electronic ground state is indicated in red and a gain in blue. The S_1 and S_4 transitions of **2c** look almost identical with the S_1 and S_2/S_4 transitions of **2b** and **2a**.

is blue-shifted and the intensity is spread over various electronic transitions, leading to a broadening of the absorption spectrum. The additional shoulder in the absorption spectrum of **2c** around 290 nm arises from an intraligand 2-phenylpyridine $\pi\pi^*$ transition, which is smeared out by phenyl torsions. The long-wavelength tails originate from less-intensive S_1 metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) transitions with calculated absorption wavelengths of 303, 311, and 325 nm for the isolated complexes **2a–2c**, respectively. Because of the very shallow torsion potential, we expect the absorption spectra in liquid solution at room temperature to be a superposition of all of the conformational arrangements.

Interestingly, the second pyridine ligand in the trigonal compounds **3a–3c** appears to dissociate at very low concentrations because we observe spectra very similar to those found for the mono(pyridine) complexes **2a–2c** in our cuvette-based absorption spectroscopic experiments at concentrations of 10^{-5} – 10^{-6} M, albeit with much higher extinction coefficients (Figure 7, left, and Table 1). This is

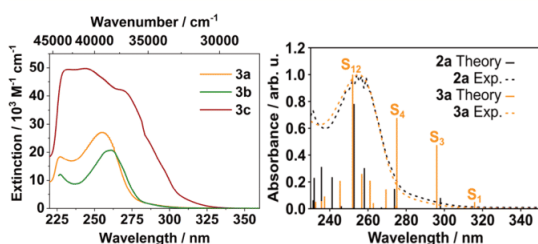


Figure 7. Experimental absorption spectra of trigonal **3a–3c** in DCM (left) and calculated transitions of **3a** and **2a** in comparison with experiment (right). The spectrum of **2a** was computed for a torsion angle of 70° about the C1–Cu1–N3 axis. No geometry constraints were applied for **3a**.

in line with the fast ligand exchange observed in our NMR studies (see above) because the dissociation process is much more favorable in high dilution and explains why no emission is observed in solution.

Our DFT/MRCI studies on **2a** and **3a** confirm the picture of ligand dissociation in a dilute solution. Despite the close resemblance of the calculated transitions of the mono- and bis(pyridine) complexes in the high-energy region, major differences for transitions below 270 nm are found, which are not observed experimentally (Figure 7, right).

A closer analysis of the excited-state electronic structures reveals that the lowest-lying MLCT transitions have different

origins in **2a** and **3a**. In the Franck–Condon region, $d\pi \rightarrow$ pyridine π^* MLCT transitions form the S_1 and S_2 states of **3a**, while the S_1 state of **2a** results from a $d\sigma \rightarrow$ pyridine π^* excitation (Figures 8 and S17). The latter excitation dominates

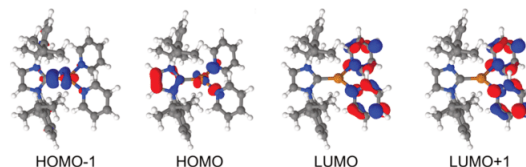


Figure 8. Orbitals involved in the S_1 , S_2 , and S_3 transitions of **3a**. The HOMO–1 is a d_σ orbital and the HOMO a d_π orbital.

the S_3 transition in **3a**, which has about the same absorption wavelength, but a markedly higher intensity than the corresponding S_1 transition in **2a**. The strong peaks in the absorption spectra at about 250 nm result from MC $3d_\pi \rightarrow 4p_\pi$ transitions.

Luminescence Properties: Single-Crystalline Solid State. The excited states of complexes **2a–2c** in solution are efficiently quenched at room temperature, which we first thought to be either due to exciplex formation with the solvent or as a result of enhanced rotational and vibrational freedom, leading to nonradiative deactivation paths. However, in the single-crystalline solid, they are also nonemissive, except for **2b**, for which we detected a very weak and broad emission band indicative for an MLCT state with its maximum in the blue at 460 nm and a lifetime of ca. 22 μ s, which contains a rise time of ca. 10 μ s. We were not able to determine the quantum yield because of the very low emission intensity, but assuming a maximum ϕ of ca. 0.01, a radiative rate constant of $k_r \ll 10^3$ s^{-1} is implied.

Extensive quantum-chemical calculations, presented in an accompanying theory paper,¹² reveal that local $\pi\pi^*$ excitations on the Dipp residues ($T_{LC,Dipp}$) form the global minima on the T_1 potential energy surfaces of **2a** and **2b**. They further show that barrierless paths exist from the S_{MLCT} and T_{MLCT} minima to the $T_{LC,Dipp}$ minima, thus quenching the emission from the MLCT states. Because of their ligand-centered (LC) character, the phosphorescence emission from the $T_{LC,Dipp}$ potential wells is a slow process with radiative rate constants on the order of 10^{-1} s^{-1} . Nonradiative decay is surely competitive on that time scale, thus explaining the experimentally barely observable emission. A similar line of argument holds true in the case of **2c**, where an LC state localized on the 2-phenylpyridine ligand represents the global T_1 minimum.

In contrast, single crystals of bis(pyridine) complexes **3a–3c** show very intense blue phosphorescence with $\lambda_{max} = 457$ – 481 nm and lifetimes of ca. 15 μ s (**3a** and **3c**) and 24 μ s (**3b**) at room temperature (Figure 9 and Table 1). The quantum yields of 0.5–0.8 are high and suggest radiative rate constants in the range of $(3$ – $5) \times 10^4$ s^{-1} . The excitation spectra show the lowest-energy transitions at 358 nm (**3a**), 331 nm (**3b**), and 371 nm (**3c**), respectively. The general appearance of the excitation of, e.g., **3a**, is consistent with the calculated transitions from the ground state S_0 to the excited states S_1 – S_3 (Figure 7, right).

We note that the calculated absorption for trigonal **3a–3c** is similar to the experimental absorption of related IPr copper complexes with bidentate dipyrindylamine or -methane ligands, in which a covalent connection between the two pyridine units

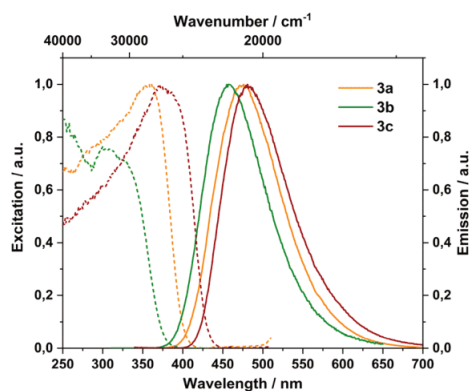


Figure 9. Emission (solid) and excitation (dashed) spectra of the trigonal bis(pyridine) complexes **3a–3c** in the single-crystalline solid state at room temperature.

leads to stabilization of the bidentate coordination mode.^{10a,c,d} Consequently, the luminescence properties with regard to the emission wavelength and even rate constants, which have been reported within a range of 436–488 nm and $(1–5) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, respectively, are also comparable. The authors suggest that TADF may be involved, as low-temperature measurements give rise to a bathochromic shift and for some cases prolonged lifetimes.

Unlike the situation in **2a**, a T_{MLCT} state remains the lowest triplet state upon excited-state geometry relaxation in the corresponding bis(pyridine) complex **3a** (Figure 10). Because

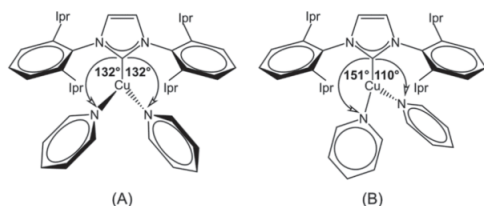


Figure 10. Most important geometry changes between the (A) S_0 and (B) T_1 (T_{MLCT}) geometries of **3a**. The asymmetric T-shaped distortion in the excited state can be understood by looking at the N–Cu–N bond angles.

of an asymmetric T-shaped distortion, one of the C1–Cu1–N angles is closer to linearity than that at the ground-state minimum. According to the calculations, fast ISC [$k_{\text{ISC}} \approx (2–3) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$] outcompetes prompt fluorescence ($k_{\text{F}} \approx 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) at least by 2 orders of magnitude. (Note that the SOC between S_1 and T_1 is strongly geometry-dependent, and the value for k_{ISC} , computed in the Condon approximation, represents a lower estimate only.) Because of the strong SOC at the T_{MLCT} minimum, a RISC rate constant of $k_{\text{RISC}} \approx 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ is obtained in the Condon approximation, rendering TADF possible. T_{MLCT} borrows intensity from the spin-allowed $S_2 \rightarrow S_0$ transition. With a vertical emission wavelength of 465 nm and a rate constant of $k_{\text{p}} \approx 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, the computed phosphorescence properties agree very well with our experimental values.

It is worth comparing the luminescence properties of the mono(pyridine) (**2a–2c**) and bis(pyridine) (**3a–3c**) com-

plexes with those of $[\text{Cu}(\text{py})_4]\text{PF}_6$, which has previously been reported by Ford and co-workers to exhibit green phosphorescence ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ and $\tau = 8.1 \mu\text{s}$) in the solid state at room temperature.¹³ By a comparison with the corresponding tetrahedral amine and acetonitrile coordinated complexes, the lowest excited state has been assigned as mainly of M(d→s) character. This is in stark contrast to our heteroleptic coordinated linear and trigonal compounds, in which the NHC has a significant influence on the metal d- and s-orbital energies¹⁴ and thus serves together with the metal ion as a donor moiety and the pyridine as an acceptor, resulting in low-energy MLCT states as described above.

We note that powder samples of **3a–3c** show the same photophysical properties as the single-crystalline materials because the comparison of the PXRD data confirms their microcrystalline composition. In light of our recent findings of mechanochromic phosphorescence in NHC copper(I) complexes,⁸ and for the following discussion below, it is important to recognize that grinding has no effect on the composition and photophysics of the solid samples of the trigonal bis(pyridine) complexes **3a–3c**!

Luminescence Properties of Mono(pyridine) Complexes 2a–2c: Powders, Neat Films, PMMA Films, and Glassy Matrix. Interestingly, we observed highly efficient phosphorescence in the blue to blue-green region ($\lambda_{\text{max}} = 455–481 \text{ nm}$) when **2a–2c** were examined as powders precipitated from the reaction mixture (Figure 11 and Table 1) of which

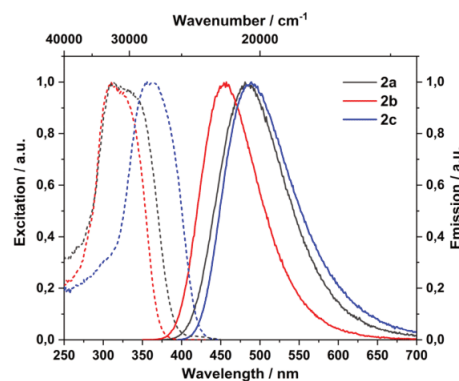


Figure 11. Emission (solid) and excitation (dashed) spectra of powder samples of linear mono(pyridine) complexes **2a–2c** at room temperature.

the analytical data unambiguously established their chemical identity and purity. However, as noted above, the PXRD data indicate that the order found in the single crystals has changed, i.e., the presence of a different polymorph (Figure 3 and the SI).

Consistent with this, the excitation spectra of the powder samples differ significantly from the absorption recorded in a CH_2Cl_2 solution in that the maxima at $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ (**2a** and **2b**) and 350 nm (**2c**) are found in a region where very small extinction coefficients have been determined or no absorption at all (Figures 11 and 4, left). Excitation at the strong absorption bands determined in solution does not lead to enhanced luminescence intensity in the powder samples. However, we note that the absorption spectrum of the powder samples exhibits an additional broad low-energy band below

290 nm (Figure 4, right). We thus conclude that the ground-state structure in the luminescent polymorphs is severely distorted compared to the linear coordination geometry found in the single crystals, leading to an S_0 – S_1 excitation with high oscillator strength.

In line with this interpretation, powders of **2a**–**2c** exhibit excitation-wavelength-dependent quantum yields, reaching remarkable values of up to $\varphi = 0.87$ for **2b** when the samples are excited at the maxima of λ_{ex} (Table 1). Higher-energy excitation gives smaller φ as a result of enhanced partial absorption by the remaining linearly coordinated complexes with high extinction coefficients in that region, resulting in nonradiative decay, as found for the single crystals.

As a result, and in contrast to φ , the short emission lifetimes τ of 2.5–24 μs of powdered **2a**–**2c** at room temperature show no significant changes when λ_{ex} is modified (Table 1 and Figure 12). However, excitation at higher energy, where

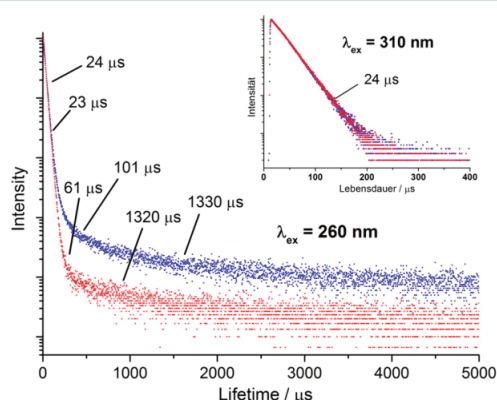


Figure 12. Influence of the temperature (red, 293 K; blue, 77 K) and excitation wavelength on the emission lifetime decay of powder samples of **2b**.

significant absorption by the remaining linear coordinated arrangement occurs, leads to the detection of a very weak long-lifetime component of 0.7–1.4 ms, depending on the measurement conditions (Tables 1 and 2). The long components become slightly more intense at 77 K, apparently because of very inefficient emission from a ^3LC with small k_r located at the Dipp substituents of the NHC of the linear species, as predicted by our quantum-chemical calculations (see above).¹² In contrast, the major short-lived components

Table 2. Lifetime Data of Powder Samples of **2a**–**2c** at 77 K

	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}$	$\tau/\mu\text{s}^a$
2a	255	491	
	280		50(96), 145(4), 1440 ^b
	310		48(97), 140(3), 1200 ^b
2b	260	459	24(99), 101(1), 1330 ^b
	280		24
	310		24
2c	280	498	
	295		50(96), 145(4), 1440 ^b
	350		48(97), 140(3), 1200 ^b

^aFor biexponential decays, the preexponential factors are given in brackets. ^bTrace.

of the lifetimes observed at 77 K of the powder samples suggest emission from a $^3\text{MLCT}$ state to be operative and also exclude TADF because the latter process usually leads to lifetime extensions of several orders of magnitude at low temperature.^{1b,c,3a–c,e,f,4c,15}

A detailed analysis for the new polymorph of $[\text{Cu}(\text{IPr})(2\text{-Mepy})]\text{BF}_4$ (**2b**) reveals that it is a perfect 100% emitter without competitive nonradiative decay because the experimental lifetime $\tau = 24 \mu\text{s}$ and the absolute emission intensity are independent of the temperature (Table 2 and Figures 12, inset, and S18). The observed φ below 1.00 is a consequence of the residual absorption of the linearly coordinated arrangement even at $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, and thus a high $k_r = 4.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ of the emissive triplet state is implied.

Analysis of the temperature-dependent photophysical properties of the polymorph of $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{py})]\text{BF}_4$ (**2a**) reveals that it is an emitter that is similarly efficient to **2b** (Table 2 and Figure S19). Upon irradiation at $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, the presence of two emissive triplet states is indicated with $\tau \approx 2.5$ and 15 μs , respectively (Table 1), which barely change upon a lowering of the temperature, although a third state with $\tau = 34 \mu\text{s}$ is also populated at 77 K to a minor extent (Table 2). Hence, radiative rate constants of $k_r = 4 \times 10^5$ and $6.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ are inferred for the two emissive $^3\text{MLCT}$ states.

The observed highly efficient emission is not a solid-state effect, e.g., enhanced phonon coupling in the microcrystalline powders, but must be the result of molecular distortion. We conclude this from steady-state and time-resolved luminescence measurements of **2a**–**2c** in neat films and dilute doped in PMMA films, which are very similar to the studies of the powders (Figures 13 and S21–S23).

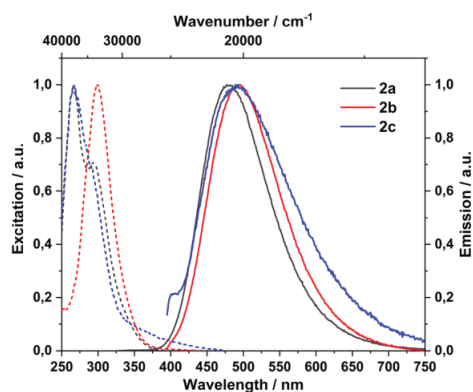


Figure 13. Emission (solid) and excitation (dashed) spectra of linear **2a**–**2c** in PMMA films (1%) at room temperature.

Their excitation spectra, which are generally in very good agreement with the absorption spectra in the solid state (Figure 3, right), show again a highly intense band below 290 nm. In addition, preparing an optical glass of the mono-(pyridine) complexes **2a**–**2c** in 2-MeTHF at 77 K, in high concentration of 10^{-3} M to avoid ligand dissociation (see above), not only leads to the observation of intense phosphorescence with $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ (**2a**), 502 nm (**2b**), and 653 nm (**2c**), respectively, but to the same discrepancy of absorption and excitation (Figure 14), also pointing to

molecular distortion as the cause for generation of an emissive excited triplet state.

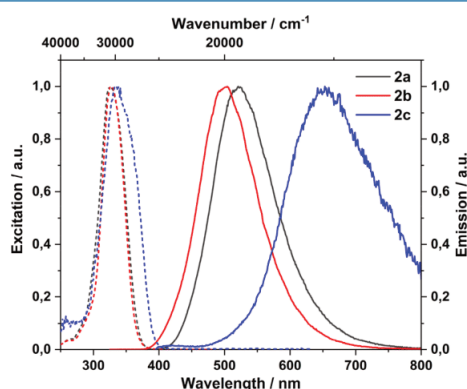


Figure 14. Emission (solid) and excitation (dashed) spectra of linear 2a–2c in 2-MeTHF at 77 K.

Mechanochromic Luminescence and Identity of the Emitting Structures of 2a–2c. A few reports indicate that the photophysical properties of low-coordinate d^{10} coinage metal complexes are very sensitive to subtle anion contacts because of the resulting structural distortions in the ground state but also in the excited state, which can form the basis for the development of fascinating mechanochromic phosphorescent and stimulus-responsive materials.^{8,9c,16} Being aware of the luminescence of the linearly coordinated complexes 2a–2c in the powders, films, and optical glasses to originate from molecular distortion (see above), we were curious whether a close anion–cation contact is responsible for this and whether the dark single crystals can be transformed into a luminescent form.

Indeed, the grinding of nonemissive crystals of 2b with long Cu–BF₄[−] distances of 4.91–5.12 Å leads to blue luminescence with $\lambda_{\text{max}} = 470$ nm with excitation-wavelength-dependent quantum yields of up to 0.11 (Figure S24). The most intense luminescence is found upon excitation below 290 nm. The mechanical stimulus apparently influences the cation–anion distances found in the single crystals and thus functions as a turn-on switch.

Our computations show that BF₄[−] forms a stable adduct complex with the cationic mono(pyridine) compound 2a in the absence of polar solvents (Figure 15). Contrary to exciplexes, this adduct is persistent in the electronic ground state with two short Cu–F bonds of 233 pm length and a bite angle of 61°. Because of the Cu–F bond formation, the C1–Cu1–N3 angle decreases to about 150°. Like in 2a, S₁ is of the $d_{\sigma} \rightarrow$ pyridine π^* MLCT type and absorbs at similar wavelengths, while the stronger mixed NHC $\pi/d_{\pi} \rightarrow$ pyridine π^* transition is stabilized by the cation anion interaction and forms a band with a maximum around 300 nm in the theoretical absorption spectrum.

Taking a polar environment such as DCM into account gives rise to a slightly decreased oscillator strength of the low-energy transitions when the ground-state geometry optimized in vacuum is maintained. Geometry optimization of the S₀ state of the adduct in DCM leads to a lengthening of the Cu–F bonds and eventually, as expected, to dissociation of the

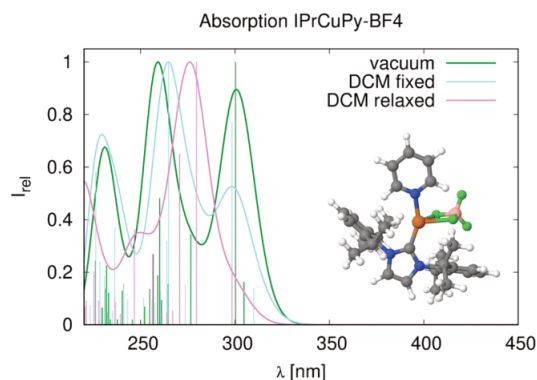


Figure 15. Calculated absorption spectrum of the adduct complex formed by 2a and the BF₄[−] counterion.

counterion associated with an absorption spectrum, which resembles the experimental one in solution (Figures 4, 5, and 14).

More important for the luminescence properties, however, is stabilization of the electron-deficient Cu d^9 configuration in the relaxed S₁ and T₁ states and slight destabilization of the T_{LC,DIPP} states. According to the calculations, ISC proceeds at a rate of about $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ at 77 K and $2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ at 298 K. As expected, calculated RISC rate constants depend strongly on the temperature, ranging from $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ at 77 K to $3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ at 298 K. Phosphorescence is predicted to occur at a vertical emission wavelength of 450 nm and a subcomponent averaged rate constant of $k_p \approx 4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

In order to provide further experimental evidence for the assumed adduct formation between the linear copper(I) complex cation and the BF₄[−] counterion, we have tried to substitute the anion for noncoordinating BPh₄[−], but all attempts resulted in a complex product library. However, solid-state ¹⁹F and ¹¹B NMR studies of the brightly luminescent polymorph of 2b show an interesting behavior. Whereas high quantum yields of up to 0.87 (Table 1) have been measured before the NMR studies, the high pressure and temperature within the rotating sample holder under magic-angle-spinning (MAS) conditions apparently lead to a phase transition because the emission of the powder sample is much less efficient after the NMR experiment upon irradiation at 280 nm ($\phi = 0.09$) or at 310 nm ($\phi = 0.19$) and even dark when excited at 365 nm (Figure S25). In line with this interpretation, the solid-state NMR data indicate the presence of uncoordinated and, with regard to the tetrahedral structure around the boron atom, undisturbed BF₄[−] as a sharp ¹¹B NMR resonance at −0.2 ppm and a single ¹⁹F NMR resonance at −148.3 ppm are found (Figures S26 and S27).⁸ Assuming that a molecular structure similar to the dark single crystals of 2b has been formed under MAS conditions during the solid-state NMR experiment, the residual luminescence recorded afterward is then due to partial re-formation of the adduct or exciplex formation.

CONCLUSIONS

We have reported on the synthesis and photophysical investigation of a series of linear and trigonal coordinated NHC copper(I) mono- and bis(pyridine) complexes, complemented by detailed theoretical DFT/MRCI studies, to gain

further insight into their excited-state behavior.¹² Whereas the bis(pyridine) compounds 3a–3c with a trigonal coordination environment show intense blue phosphorescence in their single-crystalline solid state, single crystals of the linearly coordinated mono(pyridine) compounds 2a–2c are dark. Highly efficient phosphorescence from ³MLCT states with a quantum efficiency of up to unity and radiative rate constants of $4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ can be switched on when a close anion–cation contact is initiated. This is observed in powders obtained by precipitation, leading to a luminescent polymorph, in neat films, dilute doped (0.1–10%) PMMA films, or a 2-MeTHF solution at 77 K apparently because of the formation of Cu–F bonds with the BF_4^- counterions in solution, from which the samples have been prepared. In addition, a mechanical stimulus such as grinding of the dark single crystals can also significantly change the cation–anion distances to such an extent that intense phosphorescence is observed and thus a stimulus-responsive material is obtained.

It is important to note that contact ion pairs are not formed quantitatively, which gives rise to excitation-wavelength-dependent quantum yields due to enhanced absorption in the high-energy region of <290 nm of the linearly coordinated species without Cu–F interactions.

A few publications have previously described the influence of halide binding to d¹⁰ coinage metal centers on the photophysical properties, which can lead to an emission energy shift or to luminescence enhancement.^{9c,16} However, in most of these cases, the halide triggers or disturbs metal–metal interactions, which naturally changes the nature of the emissive excited state. Interestingly, and to our surprise, changes of the photophysical properties by the initiation of a structural distortion due to anion contacts in a monometallic coinage metal complex, as observed in this work, are rather rare. Our study is also important in light of the recent findings that reversible binding of low-coordinate cationic metal complexes with their counterions can serve as a new design motif for molecular stimulus-responsive phosphorescence materials, because we have provided a further indication that this may indeed be a general design strategy worth following.

EXPERIMENTAL SECTION

General Remarks. Unless otherwise noted, all operations were performed with standard Schlenk techniques in a dry nitrogen atmosphere. All solvents were dried rigorously, freshly distilled prior to use, and stored under a nitrogen atmosphere [diethyl ether and tetrahydrofuran (THF) over sodium/benzophenone, dichloromethane (DCM) over CaH_2 , and *n*-hexane over sodium]. ¹H (300 MHz), ¹H (600 MHz), and ¹³C (150 MHz) NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III-300 or a Bruker Avance III-600. Chemical shifts of all NMR spectra are reported in δ , expressed in parts per million (ppm) downfield from the solvent tetramethylsilane as an internal standard. Coupling constants are given in hertz. The solid-state MAS NMR spectra were recorded on a Bruker Avance Neo 400 WB spectrometer operating at 128.38 MHz for ¹¹B and 376.49 MHz for ¹⁹F, using a 4 mm (o.d.) ZrO₂ rotor. Chemical shifts were calibrated externally to the low field carbon shift of adamantane (38.48 ppm). Mass spectra were obtained with an Ultraflex I of Bruker Daltonics (MALDI-TOF). A Vario MICRO cube was used for elemental analysis. X-ray crystal structure data were collected on a Bruker Apex Duo diffractometer. PXRD patterns were collected on a Bruker D2 Phaser powder diffractometer (300 W, 30 kV, and 10 mA) equipped with a flat-silicon, low-background rotating sample holder using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) with a scan speed of 1.0 s/step and a step size of 0.014° (2θ) at 20 °C in the range of $2\theta = 5\text{--}50^\circ$. The samples were carefully ground in an agate mortar under air until

fine granularity was obtained. Simulated PXRD patterns were calculated with the Mercury CSD 3.8 program. Crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as CCDC 1510688 (2a), 1510689 (2b), 1510690 (2c), 1876845 (3b), 1876844 (3a), and 1876846 (3c). The precursors 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium chloride and [N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]copper(I) chloride were synthesized according to the literature.¹⁷

Photophysical Measurements. All measurements were performed under argon and rigorous exclusion of moisture and air. For solid-state measurements, a single-crystalline bulk material has been used, which, prior to the photophysical measurements, was analyzed by multiple unit cell determinations to ensure the absence of polymorphs. In addition, powders precipitated from concentrated solutions of the compounds in CH_2Cl_2 were also studied. UV–visible absorption spectra were obtained on a PerkinElmer Lambda 19 spectrophotometer using standard 1-cm-path-length quartz cells. Excitation and emission spectra were recorded on an Edinburgh Instrument FLSP920 spectrometer, equipped with a 450 W xenon arc lamp, double monochromators for the excitation and emission pathways, and a red-sensitive photomultiplier (PMT; R928-P) as the detector. The excitation and emission spectra were corrected using the standard corrections supplied by the manufacturer for the spectral power of the excitation source and sensitivity of the detector. The quantum yields were measured by use of an integrating sphere with an Edinburgh Instrument FLSP920 spectrometer. The luminescence lifetimes were measured using a $\mu\text{F}900$ -pulsed 60 W xenon microsecond flashlamp, with a repetition rate of 100 Hz, and a multichannel scaling module. The emission was collected at right angles to the excitation source, with the emission wavelength selected using a double-grated monochromator and detected by a R928-P PMT. Low-temperature measurements were performed in an Oxford Optistat cryostat.

Quantum-Chemical Calculations. The same computational methods, basis sets, and effective core potentials (ECPs) as those in a recent theoretical study on a cationic NHC copper(I) phenantroline complex with the same NHC ligand as that in this work were employed.⁶ In short, the equilibrium geometries of the electronic ground states were optimized with Kohn–Sham density functional theory (DFT)¹⁸ employing the PBE0 functional.¹⁹ For the excited-state geometries, full-linear-response time-dependent DFT (TDDFT)²⁰ calculations were performed save for the ³MLCT states, where the Tamm–Dancoff approximation²¹ was employed. All nonmetal atoms were represented by the def-SV(P) basis set from the TURBOMOLE basis set library.²² For copper, a relativistic ECP²³ and the associated cc-pVDZ-PP²⁴ basis set were employed. The TURBOMOLE program package was used for all geometry optimizations.²⁵ Spin–orbit free electronic excitation energies and oscillator strengths were calculated with the DFT/MRCI²⁶ method, a semiempirical multireference configuration interaction ansatz based on the Kohn–Sham orbital and orbital energies of a closed-shell BH-LYP²⁷ functional determinant. At all geometries, the secular equations were solved for 21 singlet and 20 triplet states. Solvent effects were taken into account by an implicit continuum model (COSMO)²⁸ with relative permittivity $\epsilon_r = 8.93$ corresponding to CH_2Cl_2 . Spin–orbit coupling matrix elements (SOCMEs) and phosphorescence lifetimes were obtained with the SPOCK program.²⁹ Because zero-field splitting is small for these complexes, the individual phosphorescence rates of the triplet subcomponents were averaged. ISC rates were obtained in the Condon approximation via a Fourier transform ansatz employing the VIBES program.³⁰ Herein, the time correlation function was damped with a Gaussian function of 10 cm^{-1} width at half-maximum.

General Synthetic Procedure. Mono(pyridine) Complexes. A solution of 1 equiv of AgBF_4 in 5 mL of THF was added via syringe to a mixture of 1 equiv of $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ and 1 equiv of a pyridine ligand in THF (10 mL). The mixture was stirred for 10 min at room temperature and filtered over silica. The clear solution was then concentrated to a few milliliters in vacuo. The addition of an excess of *n*-hexane by syringe precipitated the desired complexes, which were isolated by filtration and subsequently dried in high vacuo. Diffusion

of *n*-hexane into chloroform solutions of the compounds delivered crystals suitable for XRD studies.

2a. Yield: 602.7 mg (0.975 mmol), 95%. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 8.17–8.13 (m, 2H, aryl H), 7.79–7.71 (m, 1H, aryl H), 7.58–7.50 (m, 2H, aryl H), 7.44–7.36 (m, 6H, aryl H), 7.32–7.25 (m, 2H, aryl H), 2.60 (p, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.20 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 178.21 (s, CCu), 148.78 (s, aryl C), 145.72 (s, aryl C), 140.99 (s, aryl C), 134.32 (s, aryl C), 131.03 (s, aryl C), 126.55 (s, aryl C), 124.54 (s, aryl C), 124.34 (s, aryl C), 28.82 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.10 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 23.87 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$). Elem. anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{BCuF}_4\text{N}_3$ (618.05): C, 62.19; H, 6.69; N, 6.80. Found: C, 62.45; H, 6.77; N, 6.60.

2b. Yield: 615.1 mg (0.973 mmol), 95%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.91 (ddd, $J_{\text{HH}} = 7.8/1.6$ Hz, 1H, Mepy), 7.62–7.56 (m, 2H, aryl H), 7.46 (s, 2H, backbone), 7.50 (m, 1H, Mepy), 7.43–7.40 (m, 1H, Mepy), 7.37 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, aryl H), 7.33–7.28 (m, 1H, Mepy), 2.57 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, iPrCH), 1.93 (s, 3H, py-CH_3), 1.28 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.22 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, iPrCH_3), 3.74 (m, 2H, THF), 1.85 (m, 2H, THF). (Note: the single crystals used to determine the NMR spectrum contain $1/2$ equiv of cocrystallized THF.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 158.26 (s, aryl C), 148.27 (s, aryl C), 145.75 (s, aryl C), 140.02 (s, aryl C), 134.28 (s, aryl C), 131.07 (s, aryl C), 125.96 (s, aryl C), 124.46 (s, aryl C), 122.96 (s, aryl C), 28.82 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.00 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 24.60 (s, py-CH_3), 23.98 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$). MALDI-TOF: m/z 544.2 ($[\text{M}]^+$, 31%). Elem. anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{BCuF}_4\text{N}_3$ (632.08): C, 62.71; H, 6.86; N, 6.65. Found: C, 63.04; H, 7.34; N, 6.83.

2c. Yield: 680.1 mg (0.980 mmol), 95%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.12–8.04 (m, 1H, N-CH_{py}), 7.75–7.06 (m, 3H, aryl H), 7.50–7.33 (m, 9H, aryl H), 7.25–7.11 (m, 2H, aryl H), 7.01–6.93 (m, 2H, aryl H), 2.47 (p, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.03 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 177.10 (s, CCu), 158.78 (s, aryl C), 148.73 (s, aryl C), 145.67 (s, aryl C), 145.00 (s, aryl C), 140.91 (s, aryl C), 138.20 (s, aryl C), 134.4 (s, aryl C), 131.00 (s, aryl C), 130.28 (s, aryl C), 129.33 (s, aryl C), 126.44 (s, aryl C), 124.63 (s, aryl C), 124.54 (s, aryl C), 124.33 (s, aryl C), 28.66 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.87 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 23.69 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$). MALDI-TOF: m/z 606.2 ($[\text{M}]^+$, 100%). Elem. anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{BCuF}_4\text{N}_3$ (694.15): C, 65.66; H, 6.67; N, 6.04. Found: C, 65.86; H, 6.54; N, 5.98.

Bis(pyridine) Complexes. Method a: A solution of 1 equiv of AgBF_4 in 5 mL of THF was added via syringe to a mixture of 1 equiv of $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ and 10 equiv of a pyridine ligand in THF (10 mL). The workup was identical with the procedure described above for complexes **2**. Method b: A total of 1 equiv of the mono(pyridine) complex **2** (ca. 100 mg) was dissolved in 2 mL of THF. Then a 10-fold excess of the respective pyridine ligand was added to the solution. The reaction mixture was stirred for 1 min, and then 20 mL of *n*-hexane was added to precipitate complex **3a** as a colorless powder.

3a. Yield: 110 mg (0.15 mmol, 99%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.75 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, Py), 7.62 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH), 7.53–7.43 (m, 4H, Py), 7.36 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH), 7.30 (s, 2H, backbone), 7.25–7.19 (m, 4H, Py), 2.59 (sep, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3), 1.05 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 148.9 (s, Py), 146.0 (s, Dipp), 138.3 (s, Py), 135.4 (s, Dipp), 130.8 (s, IPr), 125.3 (s, Py), 124.7 (s, IPr), 123.6 (s, backbone), 28.8 (s, C_{DippH}), 24.6 (s, $\text{C}_{\text{DippH}_3}$), 24.0 (s, $\text{C}_{\text{DippH}_3}$). Elem. anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{BCuF}_4\text{N}_4$ (697.14): C, 63.75; H, 6.65; N, 8.04. Found: C, 63.55; H, 6.59; N, 7.83.

3b. Yield: 115 mg (0.15 mmol, 98%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.99–7.88 (m, 2H, Mepy), 7.76–7.68 (m, 2H, Mepy), 7.59 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH), 7.44 (s, 2H, backbone), 7.36 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH), 7.29–7.24 (m, 2H, Mepy), 7.21–7.13 (m, 2H, Mepy), 2.58 (sep, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH), 2.22 (s, 3H, CH_3), 1.27 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3), 1.20 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 174.8 (s, NCN), 158.4 (s,

Mepy), 148.6 (s, Mepy), 145.8 (s, Dipp), 138.8 (s, Mepy), 134.3 (s, Dipp), 131.3 (s, Dipp), 125.1 (s, Mepy), 124.7 (s, backbone), 124.6 (s, Dipp), 122.3 (s, Mepy), 28.9 (s, C_{DippH}), 25.0 (s, $\text{C}_{\text{DippH}_3}$), 24.6 (s, Mepy), 24.0 (s, $\text{C}_{\text{DippH}_3}$). Elem. anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{BCuF}_4\text{N}_4$ (725.21): C, 64.59; H, 6.95; N, 7.73. Found: C, 64.60; H, 6.68; N, 7.70.

3c. Yield: 119 mg (0.14 mmol, 99%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.98–7.90 (m, 2H, Phpy), 7.86–7.80 (m, 2H, Phpy), 7.73–7.62 (m, 8H, 4H Phpy + 4H Dipp), 7.40–7.27 (m, 10H, 2H Dipp + 2H backbone + 6H Phpy), 7.22–7.14 (m, 4H, Phpy), 2.46 (sep, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3), 1.02 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 158.4 (s), 149.3 (s, Phpy), 145.8 (s), 139.4 (s, Phpy), 138.8 (s), 134.4 (s), 131.2 (s), 129.8 (s), 129.2 (s), 126.8 (s), 124.7 (s), 124.6 (s), 123.6 (s), 123.1 (s), 28.8 (s, C_{DippH}), 24.9 (s, $\text{C}_{\text{DippH}_3}$), 23.8 (s, $\text{C}_{\text{DippH}_3}$). Elem. anal. Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{54}\text{BCuF}_4\text{N}_4$ (849.35): C, 69.29; H, 6.41; N, 6.60. Found: C, 68.79; H, 6.46; N, 6.36.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00337.

Further photophysical measurements, coordinates used for DFT/MRCI studies, and NMR and HRMS spectra (PDF)

Accession Codes

CCDC 1510688–1510690 and 1876844–1876846 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: christian.ganter@hhu.de.

*E-mail: christel.marian@hhu.de.

*E-mail: andreas.steffen@tu-dortmund.de.

ORCID

Christian Ganter: 0000-0003-0567-5982

Christel M. Marian: 0000-0001-7148-0900

Andreas Steffen: 0000-0002-6952-7391

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Funding of this work by the DFG (Grants STE1834/4-1, MA1051/17-1, and GRK 2112) and the Bavarian State Ministry of Science, Research, and the Arts via the Collaborative Research Network “Solar Technologies go Hybrid” is gratefully acknowledged. A.S. thanks Prof. T. B. Marder for his generous support. We thank Dr. R. Bertermann and F. Kerner (both from University of Würzburg) for recording the solid-state NMR spectra and measuring the quantum yield, respectively. T.H. thanks the Jürgen-Manchot-

Stiftung for a doctoral grant. We also thank S. Millan (HHU) for his assistance with the PXRD measurements.

REFERENCES

- (1) (a) Czerwieńiec, R.; Leitl, M. J.; Homeier, H. H.; Yersin, H. Cu(I) complexes - Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 2–28. (b) Chou, P. T.; Chi, Y.; Chung, M. W.; Lin, C. C. Harvesting luminescence via harnessing the photophysical properties of transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653–2665. (c) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieńiec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652. (d) Rausch, A. F.; Homeier, H. H.; Yersin, H. Organometallic Pt(II) and Ir(III) triplet emitters for OLED applications and the role of spin-orbit coupling: A study based on high-resolution optical spectroscopy. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *29*, 193–235. (e) Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. Luminescent complexes beyond the platinum group: the d^{10} avenue. *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193. (f) Föllner, J.; Kleinschmidt, M.; Marian, C. M. Phosphorescence or Thermally Activated Delayed Fluorescence? Intersystem Crossing and Radiative Rate Constants of a Three-Coordinate Copper(I) Complex Determined by Quantum-Chemical Methods. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7508–7516.
- (2) (a) Heil, A.; Gollnisch, K.; Kleinschmidt, M.; Marian, C. M. On the photophysics of four heteroleptic iridium(III) phenylpyridyl complexes investigated by relativistic multi-configuration methods. *Mol. Phys.* **2015**, *114*, 1–16. (b) Kleinschmidt, M.; van Wüllen, C.; Marian, C. M. Intersystem-crossing and phosphorescence rates in *fac*-Ir(III)(ppy)₃: A theoretical study involving multi-reference configuration interaction wavefunctions. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 094301. (c) Vogt, R. A.; Gray, T. G.; Crespo-Hernandez, C. E. Subpicosecond Intersystem Crossing in Mono- and Di(organophosphine)gold(I) Naphthalene Derivatives in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14808–14817. (d) Cannizzo, A.; Blanco-Rodriguez, A. M.; El Nahhas, A.; Sebera, J.; Zalis, S.; Vlcek, A., Jr.; Chergui, M. Femtosecond Fluorescence and Intersystem Crossing in Rhenium(I) Carbonyl-Bipyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8967–8974. (e) Hedley, G. J.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. Ultrafast luminescence in Ir(ppy)₃. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *450*, 292–296. (f) Cannizzo, A.; van Mourik, F.; Gawelda, W.; Zgrablic, G.; Bressler, C.; Chergui, M. Broadband femtosecond fluorescence spectroscopy of [Ru(bpy)₃]²⁺. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3174–3176. (g) Tang, K. C.; Liu, K. L.; Chen, I. C. Rapid intersystem crossing in highly phosphorescent iridium complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 437–441.
- (3) (a) Nitsch, J.; Lacombe, F.; Lorbach, A.; Eichhorn, A.; Cisnetti, F.; Steffen, A. Cuprophilic interactions in highly luminescent dicopper(I)-NHC-picolyl complexes - fast phosphorescence or TADF? *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2932–2935. (b) Hofbeck, T.; Monkowius, U.; Yersin, H. Highly Efficient Luminescence of Cu(I) Compounds: Thermally Activated Delayed Fluorescence Combined with Short-Lived Phosphorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 399–404. (c) Leitl, M. J.; Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. Phosphorescence versus Thermally Activated Delayed Fluorescence. Controlling Singlet-Triplet Splitting in Brightly Emitting and Sublimable Cu(I) Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16032–16038. (d) Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958. (e) Hashimoto, M.; Igawa, S.; Yashima, M.; Kawata, I.; Hoshino, M.; Osawa, M. Highly Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Three-Coordinate Copper(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348–10351. (f) Deaton, J. C.; Switalski, S. C.; Kondakov, D. Y.; Young, R. H.; Pawlik, T. D.; Giesen, D. J.; Harkins, S. B.; Miller, A. J. M.; Mickenberg, S. F.; Peters, J. C. E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu₂(μ-NAr₂)₂ Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499–9508.
- (4) (a) Tsuge, K.; Chishina, Y.; Hashiguchi, H.; Sasaki, Y.; Kato, M.; Ishizaka, S.; Kitamura, N. Luminescent copper(I) complexes with halogeno-bridged dimeric core. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 636–651. (b) Visbal, R.; Gimeno, M. C. N-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–3574. (c) Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958. (d) Lavie-Cambot, A.; Cantuel, M.; Leydet, Y.; Jonusauskas, G.; Bassani, D. M.; McClenaghan, N. D. Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2572–2584. (e) Armaroli, N. Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)-phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)-polypyridines? *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113–124. (f) Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J. Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625–3647. (g) Wing-Wah Yam, V.; Kam-Wing Lo, K.; Kit-Mai Fung, W.; Wang, C.-R. Design of luminescent polynuclear copper(I) and silver(I) complexes with chalcogenides and acetylides as the bridging ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 17–41. (h) McMillin, D. R.; Kirchoff, J. R.; Goodwin, K. V. Exciplex quenching of photo-excited copper complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 83–92. (i) Ley, A. N.; Dunaway, L. E.; Brewster, T. P.; Dembo, M. D.; Harris, T. D.; Baril-Robert, F.; Li, X. B.; Patterson, H. H.; Pike, R. D. Reversible luminescent reaction of amines with copper(I) cyanide. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4565–4567.
- (5) (a) Matsumoto, K.; Matsumoto, N.; Ishii, A.; Tsukuda, T.; Hasegawa, M.; Tsubomura, T. Structural and spectroscopic properties of a copper(I)-bis(N-heterocyclic)carbene complex. *Dalton Trans.* **2009**, 6795–6801. (b) Che, C.-M.; Lai, S.-W. Structural and spectroscopic evidence for weak metal-metal interactions and metal-substrate exciplex formations in d^{10} metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296–1309. (c) Che, C.-M.; Mao, Z.; Miskowski, V. M.; Tse, M.-C.; Chan, C.-K.; Cheung, K.-K.; Phillips, D. L.; Leung, K.-H. Cuprophilicity: spectroscopic and structural evidence for Cu-Cu bonding interactions in luminescent dinuclear copper(I) complexes with bridging diphosphane ligands. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4084–4088.
- (6) (a) Doshi, A.; Sundararaman, A.; Venkatasubbiah, K.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Myahkostupov, M.; Piotrowiak, P.; Jäkle, F. Pentafluorophenyl Copper-Pyridine Complexes: Synthesis, Supramolecular Structures via Cuprophilic and π -Stacking Interactions, and Solid-State Luminescence. *Organometallics* **2012**, *31*, 1546–1558. (b) Sundararaman, A.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Jäkle, F. Cuprophilic and π -stacking interactions in the formation of supramolecular stacks from dicoordinate organocopper complexes. *Chem. Commun.* **2005**, 1708–1710.
- (7) (a) Gernert, M.; Müller, U.; Haehnel, M.; Pflaum, J.; Steffen, A. A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear Cu^I Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 2206–2216. Thompson, M. E.; Djurovich, P. I.; Krylova, V. Several NHCCu(I) complexes have been described in a patent application, which are not relevant for this work. U.S. Patent US2015/0108451A1, 2015. (c) Shi, S.; Collins, L. R.; Mahon, M. F.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Whittlesey, M. K. Synthesis and characterization of phosphorescent two-coordinate copper(I) complexes bearing diamidocarbene ligands. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 745–752. (d) Hamze, R.; Jazzar, R.; Soleilhavoup, M.; Djurovich, P. I.; Bertrand, G.; Thompson, M. E. Phosphorescent 2-, 3- and 4-coordinate cyclic (alkyl)(amino)carbene (CAAC) Cu(I) complexes. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9008–9011. (e) Di, D.; Romanov, A. S.; Yang, L.; Richter, J. M.; Rivett, J. P. H.; Jones, S.; Thomas, T. H.; Abdi Jalebi, M.; Friend, R. H.; Linnolahti, M.; Bochmann, M.; Credgington, D. High-performance light-emitting diodes based on carbene-metal-amides. *Science* **2017**, *356*, 159–163. (f) Shi, S. Y.; Jung, M. C.; Coburn, C.; Tadler, A.; Sylvinson, M. R. D.; Djurovich, P.

- I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Highly Efficient Photo- and Electroluminescence from Two-Coordinate Cu(I) Complexes Featuring Nonconventional N-Heterocyclic Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576–3588. (g) Hamze, R.; Peltier, J. L.; Sylvinson, D.; Jung, M.; Cardenas, J.; Haiges, R.; Soleilhavoup, M.; Jazsar, R.; Djurovich, P. I.; Bertrand, G.; Thompson, M. E. Eliminating nonradiative decay in Cu(I) emitters: > 99% quantum efficiency and microsecond lifetime. *Science* **2019**, *363*, 601–606.
- (8) Hupp, B.; Nitsch, J.; Schmitt, T.; Bertermann, R.; Edkins, K.; Hirsch, F.; Fischer, I.; Auth, M.; Sperlich, A.; Steffen, A. Stimulus-Triggered Formation of an Anion-Cation Exciplex in Copper(I) Complexes as a Mechanism for Mechanochromic Phosphorescence. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13671–13675.
- (9) (a) Xue, P.; Ding, J.; Wang, P.; Lu, R. Recent progress in the mechanochromism of phosphorescent organic molecules and metal complexes. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6688–6706. (b) Sagara, Y.; Yamane, S.; Mitani, M.; Weder, C.; Kato, T. Mechanoresponsive Luminescent Molecular Assemblies: An Emerging Class of Materials. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1073–1095. (c) Yam, V. W. W.; Au, V. K. M.; Leung, S. Y. L. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d^8 and d^{10} Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589–7728. (d) McConnell, A. J.; Wood, C. S.; Neelakandan, P. P.; Nitschke, J. R. Stimuli-Responsive Metal-Ligand Assemblies. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729–7793. (e) Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. Recent advances in mechanochromic luminescent metal complexes. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3376–3390.
- (10) (a) Marion, R.; Sguerra, F.; Di Meo, F.; Sauvageot, E.; Lohier, J. F.; Daniellou, R.; Renaud, J. L.; Linares, M.; Hamel, M.; Gaillard, S. NHC Copper(I) Complexes Bearing Dipyriddyamine Ligands: Synthesis, Structural, and Photoluminescent Studies. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4068–4068. (b) Elie, M.; Sguerra, F.; Di Meo, F.; Weber, M. D.; Marion, R.; Grimault, A.; Lohier, J. F.; Stallivieri, A.; Brosseau, A.; Pansu, R. B.; Renaud, J. L.; Linares, M.; Hamel, M.; Costa, R. D.; Gaillard, S. Designing NHC-Copper(I) Dipyriddyamine Complexes for Blue Light-Emitting Electrochemical Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 14678–14691. (c) Marion, R.; Sguerra, F.; Di Meo, F.; Sauvageot, E.; Lohier, J. F.; Daniellou, R.; Renaud, J. L.; Linares, M.; Hamel, M.; Gaillard, S. NHC Copper(I) Complexes Bearing Dipyriddyamine Ligands: Synthesis, Structural, and Photoluminescent Studies. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9181–9191. (d) Elie, M.; Weber, M. D.; Di Meo, F.; Sguerra, F.; Lohier, J. F.; Pansu, R. B.; Renaud, J. L.; Hamel, M.; Linares, M.; Costa, R. D.; Gaillard, S. Role of the Bridging Group in Bis-Pyridyl Ligands: Enhancing Both the Photo- and Electroluminescent Features of Cationic (IPr)Cu(I) Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 16328–16337.
- (11) Collins, L. R.; Lowe, J. P.; Mahon, M. F.; Poulten, R. C.; Whittlesey, M. K. Copper Diamidocarbene Complexes: Characterization of Monomeric to Tetrameric Species. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2699–2707.
- (12) Föllner, J.; Ganter, C.; Steffen, A.; Marian, C. M. Computer-Aided Design of Luminescent Linear NHC Cu(I) Pyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00334.
- (13) Simon, J. A.; Palke, W. E.; Ford, P. C. Photophysical and ab initio studies of mononuclear copper(I) complexes. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6413–6421.
- (14) Nitsch, J.; Wolters, L. P.; Fonseca Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M.; Steffen, A. Enhanced π -Back-Donation as a Way to Higher Coordination Numbers in d^{10} [M(NHC) $_n$] Complexes: A DFT Study. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 614–622.
- (15) (a) Ishimatsu, R.; Matsunami, S.; Kasahara, T.; Mizuno, J.; Edura, T.; Adachi, C.; Nakano, K.; Imato, T. Electrogenerated Chemiluminescence of Donor-Acceptor Molecules with Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7113–7116. (b) Osawa, M. Highly efficient blue-green delayed fluorescence from copper(i) thiolate complexes: luminescence color alteration by orientation change of the aryl ring. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801–1803. (c) Zink, D. M.; Volz, D.; Baumann, T.; Mydlak, M.; Flüge, H.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Bräse, S. Heteroleptic, Dinuclear Copper(I) Complexes for Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4471–4486. (d) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- (16) (a) Walters, D. T.; Aghakhanpour, R. B.; Powers, X. B.; Ghiassi, K. B.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. Utilization of a Nonemissive Triphosphine Ligand to Construct a Luminescent Gold(I)-Box That Undergoes Mechanochromic Collapse into a Helical Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7533–7542. (b) Penney, A. A.; Sizov, V. V.; Grachova, E. V.; Krupenya, D. V.; Gurzhiy, V. V.; Starova, G. L.; Tunik, S. P. Aurophilicity in Action: Fine-Tuning the Gold(I)-Gold(I) Distance in the Excited State To Modulate the Emission in a Series of Dinuclear Homoleptic Gold(I)-NHC Complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4720–4732. (c) Chen, K.; Strasser, C. E.; Schmitt, J. C.; Shearer, J.; Catalano, V. J. Modulation of Luminescence by Subtle Anion-Cation and Anion- π Interactions in a Trigonal Au(I)···Cu(I) Complex. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1207–1209. (d) Tong, G. S. M.; Kui, S. C. F.; Chao, H.-Y.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 10777–10789. (e) Sinha, P.; Wilson, A. K.; Omary, M. A. Beyond a T-Shape. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12488–12489. (f) Leung, K. H.; Phillips, D. L.; Tse, M.-C.; Che, C.-M.; Miskowski, V. M. Resonance Raman Investigation of the Au(I)-Au(I) Interaction of the $[\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma]$ Excited State of $\text{Au}_2(\text{dcpm})_2(\text{ClO}_4)_2$ (dcpm = Bis(dicyclohexylphosphine)-methane). *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4799–4803.
- (17) (a) Hintermann, L. Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr, Cl, IMes, HCl and IXy. *HCl. Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22. (b) Jurkauskas, V.; Sadighi, J. P.; Buchwald, S. L. Conjugate reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds catalyzed by a copper carbene complex. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2417–2420.
- (18) Von Arnim, M.; Ahlrichs, R. Performance of parallel TURBOMOLE for density functional calculations. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- (19) (a) Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170. (b) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (20) Furche, F.; Ahlrichs, R. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433–7447.
- (21) Hirata, S.; Head-Gordon, M. Time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291–299.
- (22) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian-Basis Sets for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- (23) Figgen, D.; Rauhut, G.; Dolg, M.; Stoll, H. Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac-Hartree-Fock data. *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227–244.
- (24) Peterson, K. A.; Puzarini, C. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283–296.
- (25) TURBOMOLE V7.0, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007; TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- (26) (a) Kleinschmidt, M.; Marian, C. M.; Waletzke, M.; Grimme, S. Parallel multireference configuration interaction calculations on mini- β -carotenes and β -carotenes. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 044708. (b) Grimme, S.; Waletzke, M. A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5645–5655.
- (27) (a) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.

(b) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.

(28) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO - a New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.

(29) (a) Kleinschmidt, M.; Tatchen, J.; Marian, C. M. SPOCK.CI: A multireference spin-orbit configuration interaction method for large molecules. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124101. (b) Kleinschmidt, M.; Marian, C. M. Efficient generation of matrix elements for one-electron spin-orbit operators. *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 71–79. (c) Kleinschmidt, M.; Tatchen, J.; Marian, C. M. Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 824–833.

(30) (a) Etinski, M.; Tatchen, J.; Marian, C. M. Thermal and solvent effects on the triplet formation in cinnoline. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4740–4751. (b) Etinski, M.; Tatchen, J.; Marian, C. M. Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 154105.

2.3 NIR-Emission von Kupfer(I)-^{Me}CAAC-Verbindungen mit Hilfe von chelatisierenden Donorliganden

Innerhalb der letzten 10 Jahre hat sich die Nah-Infrarot(NIR)-Phosphoreszenz ($\lambda_{Em,max} \geq 700$) zu einem neuen, vielversprechenden und herausfordernden Forschungsfeld mit potenziellen Anwendungen in NIR-OLEDs und der Telekommunikationstechnik entwickelt. Darüber hinaus ist die NIR-Phosphoreszenz vielversprechend für die In-vivo-Bildgebung, da Zellen und Gewebe in diesem Spektralbereich eine geringe Absorption und Autofluoreszenz aufweisen. Im Bereich NIR-emissiver Übergangsmetallkomplexe sind aktuell Pt(II)-Komplexe als führend anzusehen und weisen positive photophysikalische Eigenschaften wie modifizierbare Lage der Emissionsbanden auf, wobei hohe Quantenausbeuten ($\Phi > 0.5$) und große strahlenden Ratenkonstanten ($k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$) bisher nur sehr selten realisiert werden konnten.^[94] Als Ursache für beides kann die geringe Energiedifferenz ΔE zwischen emittierendem Zustand und Grundzustand angesehen werden, welche zum einen aufgrund des Energielückengesetzes ($k_{nr} \sim e^{-\Delta E \cdot \text{Konstante}}$) zu einer Erhöhung der nichtstrahlenden Ratenkonstante führt und zum anderen aufgrund des Einstein-Koeffizienten A ($k_r \sim A \sim (\Delta E)^3$) einer Verringerung der strahlenden Ratenkonstante führt. Die aktuell bekannten NIR-emissiven mononuklearen Kupfer(I)-komplexe mit tetraedrischer Geometrie weisen aus den gleichen Gründen aktuell lediglich Quantenausbeuten von deutlich unterhalb von $\Phi = 0.01$ auf.^[94] Der sich hieraus ergebende Forschungsbedarf sollte im Rahmen dieser Arbeit Beachtung finden.

Als Lösungsansatz sollten dabei die bekannten Chromophoreigenschaften des ^{Me}CAAC-Liganden verwendet werden, wobei die $[\text{CuCl}(\text{MeCAAC})]$ -Verbindung (**22**) als Startpunkt diene. Diese zeigt wie erwähnt effiziente und schnelle Phosphoreszenz im grünen Bereich ($\lambda_{Em,max} = 511$ im Festkörper). Die Emission sollte durch geeignete Modifikation des Komplexes bathochrom verschoben werden, wobei das $[\text{Cu}(\text{MeCAAC})]^+$ -Fragment weiterhin die Chromophoreinheit bilden sollte, um die ausgezeichneten Chromophoreigenschaften des CAAC-Liganden zu nutzen.

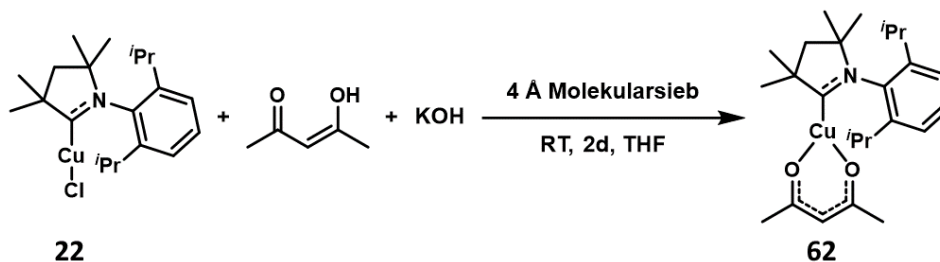
Die ursprüngliche Idee bestand darin, die Donorstärke des trans-ständigen monodentaten Liganden zu erhöhen, was aufgrund einer hieraus resultierenden Destabilisierung der Kupfer-d-orbitale zu einer bathochromen Emissionsverschiebung führen sollte. Die Substitution des Chloridoligandes allerdings durch einen stärkeren monodentaten Donorliganden (beispielsweise Cbz) resultierte jedoch nicht in einer bathochromen Emissionsverschiebung ($\lambda_{Em,max}([\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{MeCAAC})]$ (**61**)) = 495 nm im Festkörper).^[95] Dies kann begründet werden mit dem unterschiedlichen Charakter der niederenergetischen Zustände, welcher von MLCT- hin zu LLCT-Charakter wechselte, wodurch sich der Emissionsmechanismus von Phosphoreszenz hin zu TADF wandelte. Ähnliches Verhalten konnte zeitgleich auch für die Verwendung verschiedener Phenolate als Donorliganden in Komplexen der Form $[\text{Cu}(\text{OR})(\text{AdCAAC})]$ (R = Ph; 2-6-Difluorphenyl; 3,5-Di-*tert*-butylphenyl; 5-Methyl-2-*tert*-butylphenyl) beobachtet werden ($\lambda_{Em,max} = 460 - 467$ nm im Festkörper).^[96]

Zur Realisierung der bathochromen Emissionsverschiebung des $[\text{Cu}(\text{MeCAAC})]^+$ -Fragmentes wurde ein Wechsel der Komplexgeometrie von linear hin zu trigonal als sinnvolle Variationsmöglichkeit ins Auge gefasst, um die energetische Lage der Kupfer-d-orbitale zu beeinflussen. Außerdem ist aufgrund zweier donierender Atome und damit verbundener erhöhter Elektronendichte am Metall ein erhöhter MLCT-Anteil in den niederenergetischen Übergängen potentiell möglich. Als mögliche chelatisierende Liganden kommen die etablierten Diimine wegen ihrer energetisch tief liegenden π^* -Orbitale nicht infrage, stattdessen sollte zunächst der bei Iridium(III)-emittern etablierte Ligand Acetylacetonat (acac) als Testligand verwendet werden.

2.3.1 „Proof-of-Principle“-Studie mit Acetylacetonat (acac) als Testligand

Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des Zielkomplexes $[\text{Cu}(\text{acac})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$ (**62**) gelang problemlos mittels in situ Deprotonierung des Vorläufers acacH mit KOH und KCl -Salzeliminierung entsprechend Schema 3, wobei acacH im doppeltem Überschuss zugegeben wurde. Das ausgefallene Kaliumchlorid wurde über Celite abfiltriert, wodurch sich eine gelbe Lösung ergab. Nach Trocknung des Filtrats wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen, wodurch der Zielkomplex in sehr guter Ausbeute (90 %) erhalten werden konnte.



Schema 3: Reaktionsgleichung zur Darstellung der Verbindung **61** ($[\text{Cu}(\text{acac})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$).

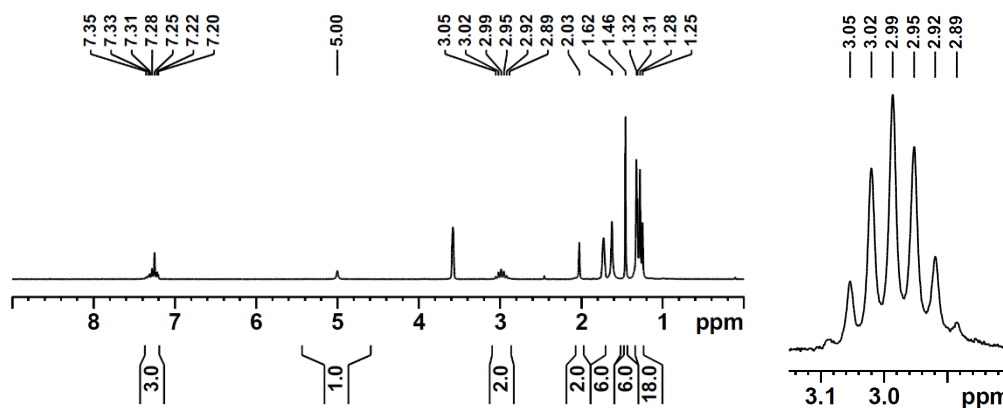


Abbildung 33: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **62** in D_8 -THF (links) sowie vergrößerte Darstellung dieses Spektrums im Bereich um 3 ppm (rechts).

Mittels NMR-Spektroskopie wurde der Komplex charakterisiert, wobei das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 33 abgebildet ist. Eine gute Sonde zur Beobachtung des Reaktionserfolges im ^1H -NMR-Spektrum ist gegeben durch das Septettsignals des $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protons der Isopropylreste. Im Falle des freien, unkoordinierten $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -Liganden ergibt sich für das genannte Proton in D_8 -THF ein Septett bei $\delta = 3.07$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 6.9$ Hz, im Falle von $[\text{CuCl}(\text{MeCAAC})]$ (**22**) ist das Signal dieses Protons in D_8 -THF dagegen bei $\delta = 2.89$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 6.8$ Hz zu finden. In Abbildung 33 ist das Septettsignals des $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protons des $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -Liganden bei $\delta = 2.99$ ppm zu finden und bestätigt damit die geänderte Komplexzusammensetzung.

Durch vorsichtiges Übersichten einer halbgesättigten THF-Lösung des Komplexes **62** mit Hexan konnten innerhalb von 2 Tagen Einkristalle erhalten werden. Die durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Bildung eines trigonalen Komplexes, wobei in der Einheitszelle zwei leicht unterschiedliche Komplexe zu finden waren. Die Molekülstruktur eines dieser beiden Komplexe ist in Abbildung 34 dargestellt. Die Summe der Bindungswinkel um das Kupfer(I)-ion sind bei beiden Molekülen nahezu gleich 360° (359.86° bzw. 359.75°), die Einzelwinkel sind in Tabelle 4 aufgeführt. In beiden Fällen kann die Koordinationsgeometrie also als verzerrt trigonal planar beschrieben werden. Anstelle der nahezu komplanaren Anordnung der beiden Liganden in Verbindung **61** ($[\text{Cu}(\text{Cbz})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$) mit einem dihedralen Winkel von $17.383(165)^\circ$ stehen die beiden Liganden

(^{Me}CAAC und acac) am Kupfer(I)-zentrum in Verbindung **62** annähernd senkrecht zueinander, die entsprechenden Torsionswinkel θ sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt. Dies sollte zu einer deutlich gesteigerten energetischen Destabilisierung des Kupfer-d_{xz}-Orbitales führen, welches wiederum verantwortlich ist für die Ausbildung einer π -Rückbindung zum Carbenliganden. Als Folge hiervon kann in der trigonalen Verbindung **62** ein erhöhter π -Rückbindungsanteil erwartet werden.

Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **62** sind in Tabelle 5 den Bindungslängen der Verbindungen **22** ([CuCl(^{Me}CAAC)]) und **61** ([Cu(Cbz)(^{Me}CAAC)]) gegenübergestellt, um einen weiteren Vergleich zwischen den linearen und trigonalen Verbindungen vorzunehmen. Verglichen mit den linearen Verbindungen **22** und **61** weist Verbindung **62** eine leicht verkürzte Cu1-C1-Bindung auf, während die C1-N1-Bindung in den Verbindungen **22**, **61** und **62** als gleich lang anzusehen sind. Die verkürzte Cu1-C1-Bindung der trigonalen

Verbindung könnte auf einen leicht erhöhten π -Rückbindungsanteil aufgrund leicht erhöhter Elektronendichte am Metallzentrum hindeuten, wohingegen dies nicht in der C1-N1-Bindungslänge zum Ausdruck kommt. Ein erhöhter π -Rückbindungsanteil sollte zu einer Bindungsaufweitung führen, da die zusätzliche Elektronendichte am Carbenkohlenstoff zu einer Verringerung der π -Donation des CAAC-Stickstoffes führen sollte.

Eine bessere Analyse der Bindungsverhältnisse ist möglich durch Analyse des ¹H-¹⁵N-HMBC-NMR-Signals des CAAC-Liganden, wie Mondal *et al.* 2016 in einer Studie zur Abschätzung des π -Rückbindungsanteils einer CAAC-E-Bindung (E = beliebiges Element) zeigen konnten.^[97] Signale im Bereich von $\delta = -160$ ppm offenbaren eine reine σ -Bindung des CAACs hin zum Element E, während bei Signalen im Bereich von $\delta(^{15}\text{N}) = -220$ ppm und tiefer von einem großen π -Rückbindungsanteil auszugehen ist. Je weiter die ¹H-¹⁵N-HMBC-NMR-Signale also ins Hochfeld verschoben werden, desto größer ist der π -Rückbindungsanteil. Die linearen Verbindungen weisen Signale bei $\delta(^{15}\text{N}) = -153.9$ ppm (**22**) bzw. 153.3 ppm (**61**), während Verbindung **62** ein Signal von $\delta(^{15}\text{N}) = -170.2$ ppm zeigt. Somit ist der π -Rückbindungsanteil in der trigonalen Verbindung tatsächlich deutlich größer als in den linearen Vergleichsverbindungen **22** und **61**.

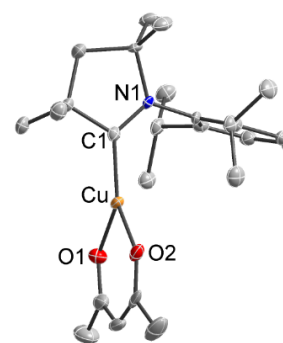


Abbildung 34: Molekülstruktur eines der beiden Isomere des Komplexes **62** im Einkristall. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel α der Verbindung **62** im Einkristall sowie der Torsionswinkel θ zwischen CAAC und acac-Ebene.

Komplex 1	
$\alpha_{\text{O1-Cu-C1}}$	134.20(13)°
$\alpha_{\text{O2-Cu-C1}}$	134.85(12)°
$\alpha_{\text{O1-Cu-O2}}$	90.81(11)°
$\theta_{\text{O1-Cu-C1-N1}}$	95.895(326)°
$\theta_{\text{O2-Cu-C1-N1}}$	89.679(335)°
Komplex 2	
$\alpha_{\text{O1'-Cu'-C1'}}$	131.09(12)°
$\alpha_{\text{O2'-Cu'-C1'}}$	138.43(12)°
$\alpha_{\text{O1'-Cu'-O2'}}$	90.23(10)°
$\theta_{\text{O1'-Cu'-C1'-N1'}}$	110.996(303)°
$\theta_{\text{O2'-Cu'-C1'-N1'}}$	76.538(363)°

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **22**, **61** und **62**.

X-Y	d _{X-Y} [Å]
22	
C1-Cu1	1.8766(14)
C1-N1	1.3013(15)
(61)	
C1-Cu1	1.8738(21)
C1-N1	1.3046(26)
(62)	
C1-Cu1	1.860(3)
C1'-Cu1'	1.862(3)
C1-N1	1.308(4)
C1'-N1'	1.309(4)

Photophysikalische Untersuchungen

Nach vollständiger Charakterisierung der Verbindung **62** sollte die Vermessung der photophysikalischen Eigenschaften vorgenommen werden, um zu sehen, in wie weit der gesteigerte π -Rückbindungsanteil in der trigonalen Verbindung Einfluss auf die Emissionsfarbe des $[\text{Cu}(\text{MeCAAC})]^+$ -Fragments nimmt.

Im Absorptionsspektrum der acac-Verbindung **62** (Abbildung 35) sind drei Absorptionsbanden zu erkennen, wobei die hochenergetische Bande bei $\lambda_{\text{max, Abs}} = 298 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 15035 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ π - π^* -Übergängen in den aromatischen Resten der Liganden zugeordnet werden können. Die Absorptionsbande, welche als Schulter im Bereich zwischen 325 nm und 350 nm mit einem Extinktionseffizienten im Bereich von $6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist, kann laut unseren TD-DFT-Rechnungen^[98] einem MLCT ($\text{Cu} \rightarrow \text{CAAC}$)/CT-Übergang zugeordnet werden. Die niederenergetische Absorptionsbande im Bereich um 390 nm wiederum entspricht dem schwach erlaubten ($\epsilon \approx 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ($\text{Cu} \rightarrow \text{CAAC}$)-CT-Übergang ausgehend vom Kupfer d_{σ} -Orbital mit Beimischung eines ($\text{Cu} \rightarrow \text{acac}$)-CT-Übergangs.

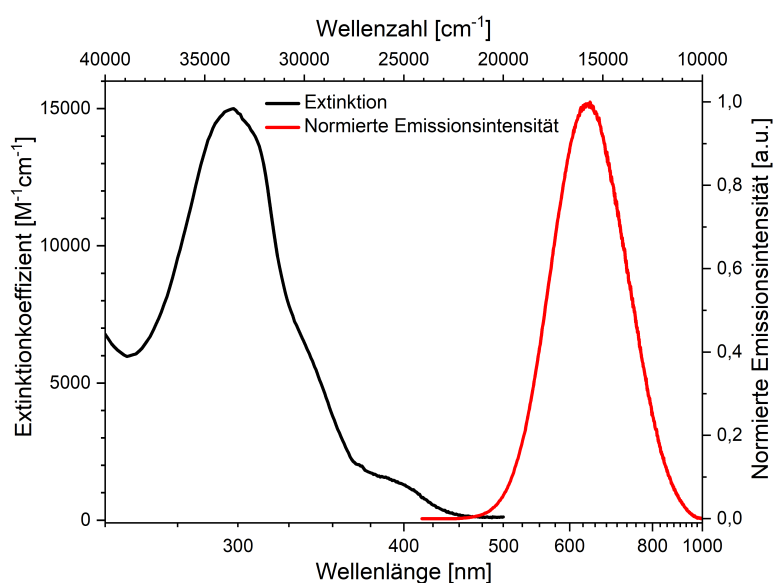


Abbildung 35: Extinktion in THF-Lösung (schwarz) sowie normierte Emission im Festkörper (rot) der Verbindung **62** $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{MeCAAC})]$.

Während in THF-Lösung bei RT bei Verbindung **62** keine Emission festzustellen war, ist im Festkörper eine schwache Emission ($\Phi = 0.005$) im roten Spektralbereich ($\lambda_{\text{max, Em}} = 632 \text{ nm}$) festzustellen. Die gemessene gemittelte Lebenszeit von $\tau_{\text{av}} = 1.12 \mu\text{s}$ resultiert in einer strahlende Ratenkonstante $k_r = 4.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ und deutet damit auf Phosphoreszenz als Emissionsmechanismus hin.

Die lineare Vergleichsverbindung **22** weist eine niederenergetische MLCT-Absorption im Bereich von 330 nm auf, wobei die Emission im Festkörper wie erwähnt bei $\lambda_{\text{Em, max}} = 511 \text{ nm}$ zu finden ist. Verbindung **62** zeigt also sowohl in der niederenergetischen Absorption ($\Delta E \approx 4600 \text{ cm}^{-1}$) also auch in der Festkörperemission ($\Delta E \approx 3700 \text{ cm}^{-1}$) eine große bathochrome Verschiebung, wodurch das Ziel roter Emission realisiert wurde. Dabei konnte allerdings die strahlende Ratenkonstante des Phosphoreszenzprozesses nicht konserviert werden, die Verbindung **62** zeigt eine etwa um die Faktor 5 niedrigere k_r ($4.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ (**62**) verglichen mit $23 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ (**22**)). Als Grund hierfür könnte die Beimischung des ($\text{Cu} \rightarrow \text{acac}$)-CT-Übergangs zu nennen sein, wodurch teilweise der acac-Ligand als Chromophorligand fungiert, welcher schlechtere Chromophoreigenschaften verglichen mit denen des MeCAAC -Liganden zu haben scheint.

2.3.2 Erweiterung der „Proof-of-Principle“-Studie

Aufbauend auf diesem Ergebnis sollten mittels weiterer Forschung die Variationsmöglichkeiten der Emissionswellenlänge erweitert werden, wobei als Liganden Bis-(diphenylphosphino)-amid (pnp) bzw. oxidierte Versionen hiervon (O_2 -pnp, S_2 -pnp) (Abbildung 36) verwendet werden sollten. Neben guten Donoreigenschaften zeichnen sich diese zum einen durch einfache Synthese ausgehend von Diphenylchlorphosphan und Bis-(trimethylsilyl)-amin (H-HMDS) aus, zum anderen ist potentiell eine Modifizierbarkeit der Liganden durch Verwendung anderer Substituenten an beiden Phosphoratomen gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei im Rahmen einer ersten „Proof-of-Principle“-Studie Phenylreste verwendet. Die Ligandensynthese von pnp, O_2 -pnp und S_2 -pnp gelang entsprechend der Literaturvorschrift von Wang *et al.*^[99] ohne Probleme.

In Analogie zur Synthese des acac-Komplexes sollten die chelatisierenden Liganden in Anwesenheit des $[CuCl^{(Me)CAAC}]$ -Komplexes als weiteres Edukt *in situ* deprotoniert werden, um die gewünschten trigonalen Zielkomplexe $[Cu(L^{\wedge}L)^{(Me)CAAC}]$ ($L^{\wedge}L =$ pnp (**63**), O_2 -pnp (**64**), S_2 -pnp (**65**)) zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit kamen dabei mehrere Basen (NaH, $nBuLi$, NaHMDS, KOH) zur Anwendung, eine Übersicht der durchgeführten Synthesen ist in Schema 4 zu sehen.

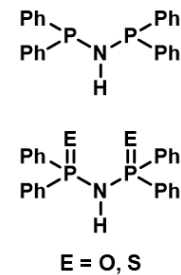
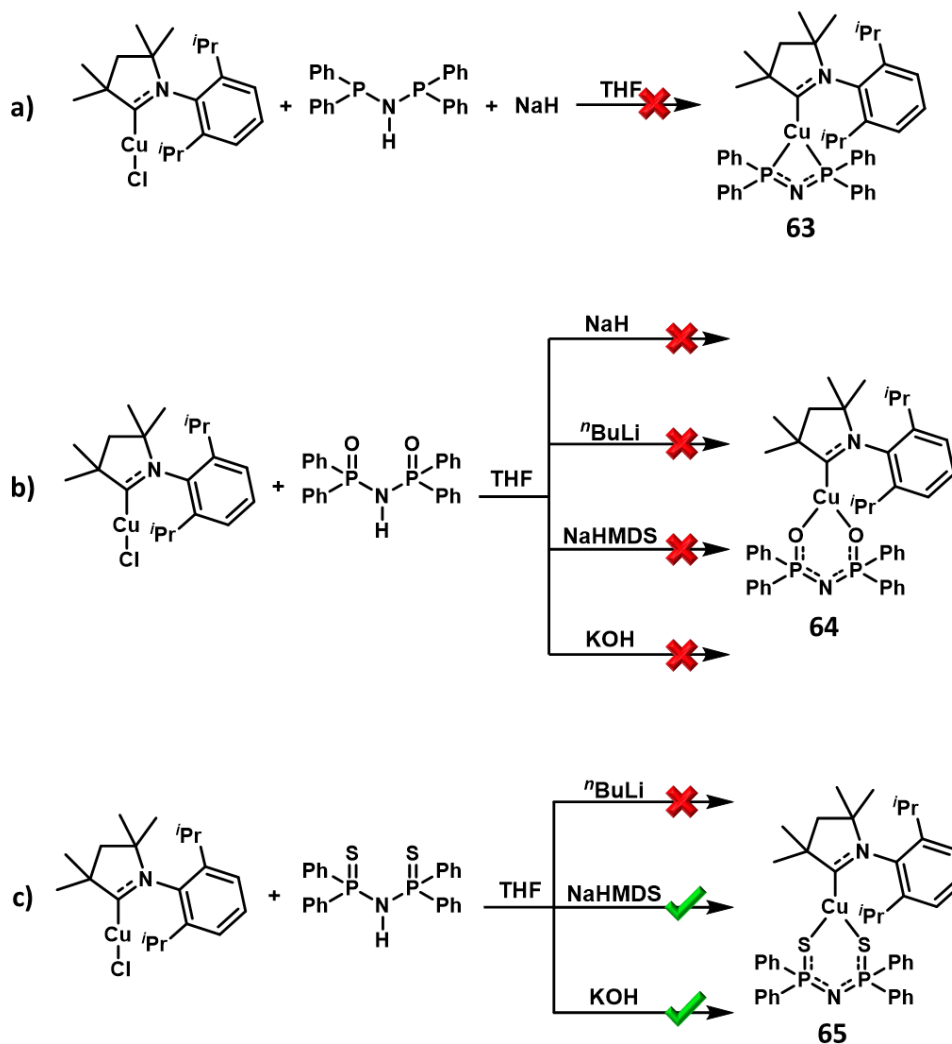


Abbildung 36: Strukturformeln der chelatisierenden Liganden Bis-(diphenylphosphino)-amid) und oxidierte Versionen hiervon.



Schema 4: Reaktionsgleichungen der durchgeführten Synthesen zur Darstellung von a) $[Cu(pnp)^{(Me)CAAC}]$ (**63**), b) $[Cu(O_2\text{-pnp})^{(Me)CAAC}]$ (**64**) und c) $[Cu(S_2\text{-pnp})^{(Me)CAAC}]$ (**65**). Bei Reaktionsgleichungen mit rotem Kreuz verlief die Synthese nicht selektiv. Der grüne Haken dagegen zeigt eine selektive Reaktion an.

Im Falle der Deprotonierung des pnp-Liganden mit NaH konnten im anschließenden ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 37) multiple Signale beobachtet werden, wobei das Singulett-Eduktsignal bei 43.0 ppm nicht mehr zu beobachten war. Die breiten Signale bei 31.8 und 37.0 ppm könnten eventuell von pnp-Spezies stammen, welche an Kupfer koordinieren und daher diese Verbreiterung des Signals aufweisen. Mittels Waschen oder Extraktion mit THF, Et₂O oder CHCl₃ sowie mittels verschiedener Kristallisationsansätze konnte keine der Spezies einzeln abgetrennt oder analysiert werden, weswegen im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Versuche unternommen wurden, Komplex **63** ($[\text{Cu}(\text{pnp})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$) zu synthetisieren.

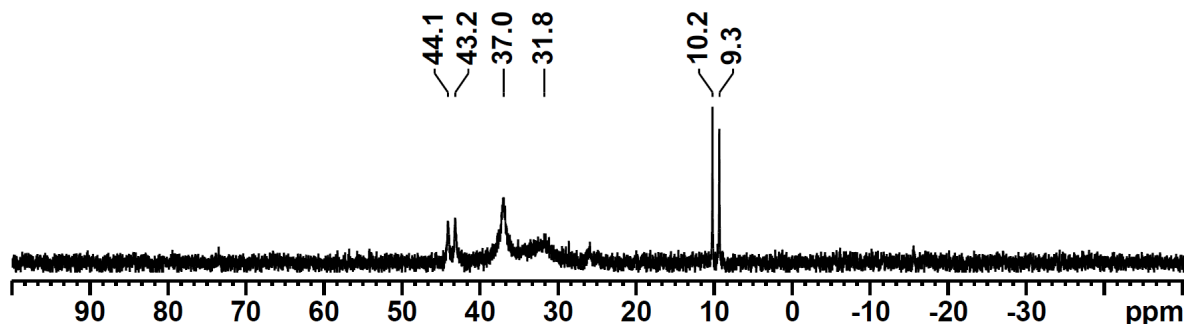


Abbildung 37: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Herstellung des Zielkomplexes **63**.

Bei der geplanten Synthese des Komplexes **64** ($[\text{Cu}(\text{O}_2\text{-pnp})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$) stellte die sehr geringe Löslichkeit des ($\text{O}_2\text{-pnp}$)H-Edukts ein großes Problem dar. In keinem gängigen Lösemittel (Aceton, MeCN, THF, Toluol, CHCl₃) konnte ausreichend Substanz gelöst werden, um im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Eduktsignal zu beobachten. Die Analyse des Reaktionserfolgs erfolgte somit anhand des ^1H -NMR-Spektrums, wobei hierbei die Signale des $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -Liganden betrachtet wurden. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen zur Darstellung des Komplexes **64** war hierbei bei den vier durchgeführten Reaktionen keinerlei Verschiebung der $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -Signale zu beobachten, wobei auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C keinen Erfolg brachte. Analog zum Zielkomplex **63** konnte im Rahmen dieser Arbeit also auch Zielkomplex **64** nicht dargestellt werden.

Deutlich erfolgreicher verlief dagegen die Synthese des Zielkomplexes **65** ($[\text{Cu}(\text{S}_2\text{-pnp})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$). Sowohl bei der *in situ* Umsetzung mit NaHMDS als auch KOH war im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur ein Singulettsignal zu beobachten (32.6 ppm), was eine deutliche Verschiebung zum Eduktsignal bei 57.0 ppm aufweist. Auch im ^1H -NMR-Spektrum waren in beiden Fällen Verschiebung der Signale zu beobachten, was exemplarisch am Beispiel des Septettsignals des $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protons der Isopropylreste des $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -Liganden in Abbildung 38 bildlich dargestellt ist. Anstelle eines Septettsignals bei 2.98 ppm (Edukt) kann sowohl bei den Reaktionen mit NaHMDS als auch mit KOH jeweils ein Septettsignal bei nun 2.86 ppm beobachtet werden.

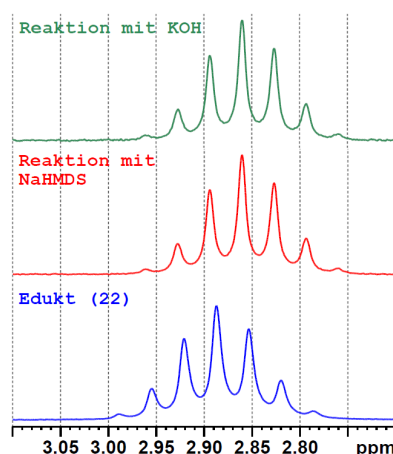


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Darstellung der Verbindung **65** in $\text{D}_8\text{-THF}$.

Als Fortführung dieser Forschung wurde aufbauend auf diesen Ergebnissen sowie den Ergebnissen aus Kapitel 2.3.1 von Herrn André Muthig eine Masterarbeit zur Untersuchung der Lumineszenz trigonaler $\text{Cu}(\text{I})\text{-}^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -verbindungen angefertigt („Synthese und photophysikalische Studien von trigonalen Kupfer(I)-cAAC-Komplexen“, angefertigt im

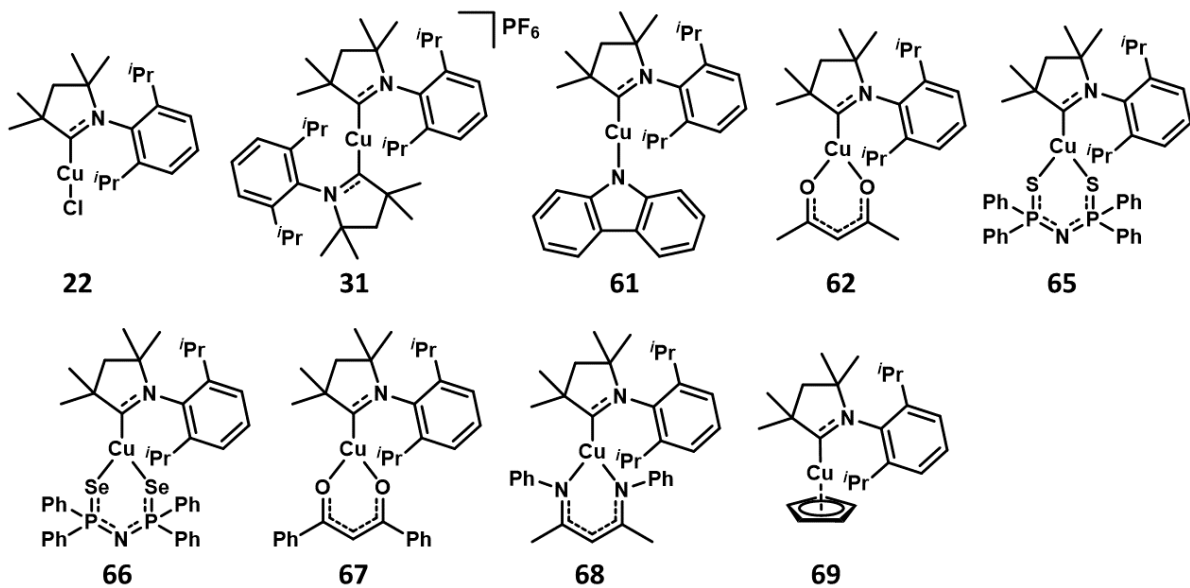


Abbildung 39: Strukturformeln der Verbindungen 22, 31, 61-62 sowie 65-69.

Wintersemester 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg).^[100] Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen im Folgendem kurz zusammengefasst werden.

Neben Zielkomplex **65** konnten von Herrn Muthig weiterhin die Komplexe $[\text{Cu}(\text{Se}_2\text{-pnp})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$ (**66**), $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{-acac})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$ ($\text{Ph}_2\text{-acac}$ = 3-oxo-1,3-diphenylprop-1-en-1-olat) (**67**), $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{-nacnac})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$ ($\text{Ph}_2\text{-nacnac}$ = *N,N*-Diphenyldiketiminat) (**68**) sowie $[\text{Cu}(\text{Cp})(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$ (Cp = Cyclopentadienyl) (**69**) (Abbildung 39) erfolgreich synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die ermittelten ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Signale (Tabelle 6) dieser Komplexe variieren hierbei zwischen -159.0 ppm (**69**) und -172.6 ppm (**68**), zeigen damit aber allesamt einen erhöhten π -Rückbindungsanteil verglichen mit den linearen Verbindungen **22** und **31**.

Tabelle 6: ^1H - ^{15}N -HMBC-Signal ($\delta(^{15}\text{N})$) sowie Emissionswellenlänge der Verbindungen 22, 31, 61-62 sowie 65-69.

	22	31	61	62	65	66	67	68	69
$\delta(^{15}\text{N})$ [ppm]	-153.9 ^{a)}	-147.3 ^{a)}	-153.3 ^{a)}	-169.4 ^{a)}	-162.1 ^{a)}	-159.8 ^{b)}	-170.2 ^{a)}	-171.6 ^{a)}	-159.0 ^{a)}
$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	511	398	495	632	555	557	762	739	587

a) in $\text{D}_8\text{-THF}$; b) in CD_3CN

Analog zur Beobachtung der Emissionsverschiebung des acac-Komplexes (**62**) zeigen auch die Verbindungen **66-69** eine bathochrome Emissionsverschiebung im Festkörper verglichen mit **22** (Tabelle 6) auf, wobei sich eine annähernd lineare Korrelation zwischen steigendem π -Rückbindungsanteil und bathochromer Emissionsverschiebung beobachten lässt. Pro einem ppm sinkendem $\delta(^{15}\text{N})$ -Signal ergibt sich eine bathochrome Verschiebung um etwa 411 cm^{-1} (Abbildung 40). Neben der Realisierung von NIR-Emission von $\text{Cu}(\text{I})$ - $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -Verbindungen konnte somit auch eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung aufgebaut werden. Die trigonale Komplexgeometrie erhöht den π -Rückbindungsanteil im Grundzustand, wobei mittels unterschiedlicher Liganden ein Feintuning vorgenommen werden kann. Dies wiederum ermöglicht mit der damit verbundenen bathochromen Emissionsverschiebung ein Feintuning der Emissionswellenlänge des Komplexes.

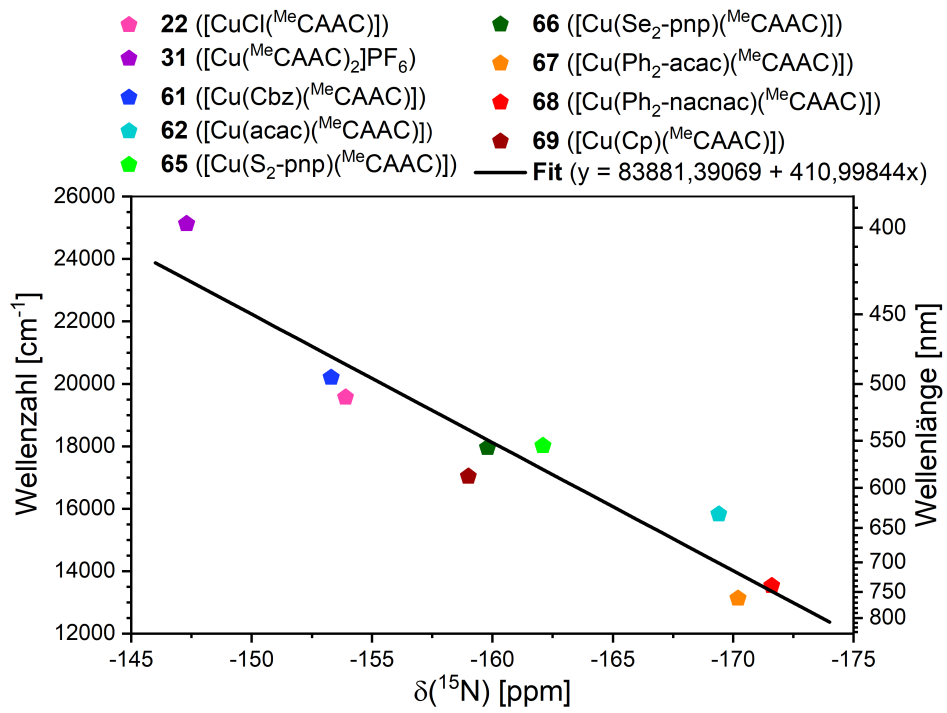


Abbildung 40: Grafische Darstellung der Korrelation zwischen ¹H-¹⁵N-HMBC-Signal ($\delta(^{15}\text{N})$) und Emissionswellenlänge der Verbindungen 22, 31, 61-62 sowie 65-69.

2.4 Cyclic (Amino)(aryl)carbenes Enter the Field of Chromophore Ligands: Expanded π System Leads to Unusually Deep Red Emitting Cu^I Compounds

Dieses Unterkapitel als Bestandteil dieser teilkumulativen Dissertationsarbeit wurde in Zusammenarbeit mit dem ACS Verlag veröffentlicht.^[101] Nachgedruckt mit Genehmigung aus *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8897–8909. Copyright © 2020 American Chemical Society.

Die Synthesen der Verbindungen sowie rudimentäre photophysikalische Studien wurden in enger Zusammenarbeit mit mir von Herrn M.Sc. Lukas Balles-Wolf im Rahmen seiner Masterarbeit („Lumineszente CAArC-Münzmetallkomplexe“, angefertigt im Sommersemester 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg) erarbeitet.

Zusammenfassung des Inhalts:

Eine Reihe von Kupfer(I)-Komplexen mit einem zyklischen Aminoarylcarben (CAArC) wurden im Hinblick auf ihre strukturellen, elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften eingehend untersucht. Ein Vergleich der synthetisierten [CuX(CAArC)]-Verbindungen (X = Br, Cbz, acac, Ph₂-acac, Cp, Cp*) mit bekannten Cu(I)-Komplexen, die zyklische Aminoalkyl-, Monoamido- oder Diamidocarben (CAAC, MAC oder DAC) als Chromophorliganden nutzen, zeigt, dass das erweiterte π -System des CAArCs zu vergleichsweise niederenergetischen Absorptionsmaxima der Komplexe in THF-Lösung zwischen 350 nm und 550 nm führt. Dabei werden Absorptionskoeffizienten ϵ von $5 - 15 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ realisiert. Im Festkörper sowie in Polymermatrizen zeigen die Kupfer(I)-CAArC-Verbindungen darüber hinaus intensive tiefrote bis Nah-IR-Emission ausgehend von angeregten Triplettzuständen mit $\lambda_{\text{max, Em}} = 621\text{-}784 \text{ nm}$. Der lineare [Cu(Cbz)(DippCAArC)]-Komplex weist dabei im roten Spektralbereich für einen Kupfer(I)-emitter mit $\lambda_{\text{max, Em}} = 621 \text{ nm}$, $\Phi = 0.32$ und $\tau_{\text{av}} = 366 \text{ ns}$ einzigartige Emissionseigenschaften auf. Mittels thermisch aktivierter, verzögerter Fluoreszenz (TADF) wird eine strahlende Ratenkonstante von $k_r \approx 9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ erreicht, womit die k_r von kommerziell verwendeten Emittlern auf Ir(III)- oder Pt(II)-Basis übertroffen wird. Zeitaufgelöste transiente Absorptions- und Fluoreszenzaufkonversionsexperimente, ergänzt durch quantenchemische Berechnungen unter Anwendung der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie und Multireferenz-Konfigurationsinteraktionsmethoden sowie temperaturabhängige Lumineszenzstudien liefern ein detailliertes Bild der Dynamik der angeregten Zustände der [Cu(Cbz)(DippCAArC)]-Verbindung. Um die potentielle Anwendbarkeit dieser neuen Klasse von niederenergetischen Emittlern in zukünftigen photonischen Anwendungen zu demonstrieren, konnten erfolgreich Einzelmolekül-Photonenkorrelationsexperimente durchgeführt werden, wobei Antibunching-Verhalten aufgezeigt werden konnte.

Eigenanteil experimenteller Teil: ca. 30 %

Eigenanteil schriftlicher Teil: ca. 25 %

Cyclic (Amino)(aryl)carbenes Enter the Field of Chromophore Ligands: Expanded π System Leads to Unusually Deep Red Emitting Cu^I Compounds

Markus Gernert, Lukas Balles-Wolf, Florian Kerner, Ulrich Müller, Alexander Schmiedel, Marco Holzapfel, Christel M. Marian, Jens Pflaum, Christoph Lambert, and Andreas Steffen*



Cite This: *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 8897–8909



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

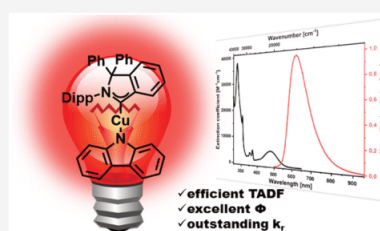


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: A series of copper(I) complexes bearing a cyclic (amino)(aryl)carbene (CAArC) ligand with various complex geometries have been investigated in great detail with regard to their structural, electronic, and photophysical properties. Comparison of [CuX(CAArC)] (X = Br (1), Cbz (2), acac (3), Ph₂acac (4), Cp (5), and Cp* (6)) with known Cu^I complexes bearing cyclic (amino)(alkyl), monoamido, or diamido carbenes (CAAC, MAC, or DAC, respectively) as chromophore ligands reveals that the expanded π -system of the CAArC leads to relatively low energy absorption maxima between 350 and 550 nm in THF with high absorption coefficients of $5\text{--}15 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for 1–6. Furthermore, 1–5 show intense deep red to near-IR emission involving their triplet excited states in the solid state and in PMMA films with $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 621\text{--}784 \text{ nm}$. Linear [Cu(Cbz)(^DPPCAArC)] (2) has been found to be an exceptional deep red ($\lambda_{\text{max}} = 621 \text{ nm}$, $\phi = 0.32$, $\tau_{\text{av}} = 366 \text{ ns}$) thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitter with a radiative rate constant k_r of ca. $9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, exceeding those of commercially employed Ir^{III}- or Pt^{II}-based emitters. Time-resolved transient absorption and fluorescence upconversion experiments complemented by quantum chemical calculations employing Kohn–Sham density functional theory and multireference configuration interaction methods as well as temperature-dependent steady-state and time-resolved luminescence studies provide a detailed picture of the excited-state dynamics of 2. To demonstrate the potential applicability of this new class of low-energy emitters in future photonic applications, such as nonclassical light sources for quantum communication or quantum cryptography, we have successfully conducted single-molecule photon-correlation experiments of 2, showing distinct antibunching as required for single-photon emitters.



INTRODUCTION

Photoactive transition metal complexes are of great importance for a plethora of photonic applications, for example, as photosensitizers in photocatalysis, for dye-sensitized solar cells, or as emitting materials in organic light-emitting diodes (OLEDs).^{1–8} Their value stems from their ability to undergo very efficient intersystem crossing (ISC) by strong spin–orbit coupling (SOC) to populate longer-lived triplet states, which can phosphoresce or undergo facile energy or even electron transfer due to their significantly different redox potentials compared to the ground state.^{9,10} In order to replace traditionally employed rare and expensive 4d/5d elements, such as Ru, Ir, Os, or Pt, and to expand the variety of photophysical and -chemical properties of transition metal complexes, current research has focused on the investigation of highly earth-abundant 3d elements, and enormous progress has been achieved with regard to enhancing the excited-state lifetime of chromium,^{11–16} iron,¹⁷ and nickel¹⁸ complexes, which are typically prone to very efficient nonradiative decay.^{2,3,8,19} Among the 3d elements, copper(I) with its d¹⁰ electron configuration currently appears to be the most promising candidate due to its lack of metal-centered d–d*

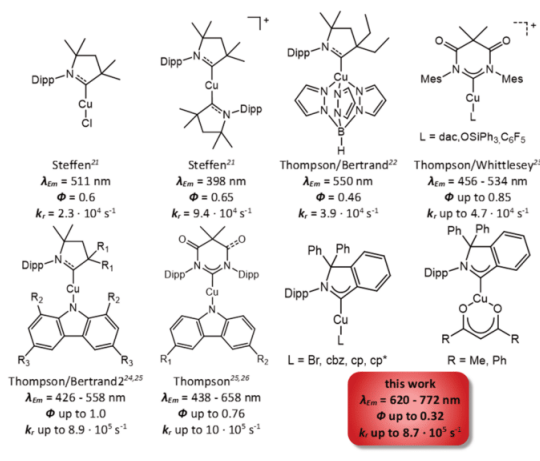
transitions, which can lead to premature deactivation of the excited states. In addition, the fully occupied d-orbitals in Cu^I complexes lead to a flexible coordination sphere with tetrahedral, trigonal, or linear geometries depending on the ligands, greatly enhancing the tunability of the photophysical properties in comparison to typical d⁶ octahedral or d⁸ square-planar metal complexes. Despite the relatively small SOC constant of Cu^I in comparison to 4d and 5d transition metals,²⁰ high radiative rate constants k_r for emission involving triplet states have been realized by the use of strongly π -accepting carbenes acting as monodentate chromophore ligands, which lead to the formation of excited states with large MLCT or LLCT character (Chart 1).^{21–26}

Received: February 25, 2020

Published: April 17, 2020



Chart 1. Selected Examples of Cu^I Complexes with Various Carbenes as π -Chromophores, i.e., Cyclic Alkyl(amino) Carbenes (CAACs), Monoamidocarbenes (MACs), or Diamidocarbenes (DACs), Leading to High k_r for Emission Involving Triplet Excited States



Due to this concept, the highest $k_r(T_1)$ of copper(I) compounds so far of ca. $10^5 s^{-1}$ in the solid state has been observed for the UV-blue emitter $[Cu^{(Dipp)CAAC^{Me}}]_2^+$ (CAAC = cyclic (alkyl)(amino)carbene).²¹ The employment of carbazolate (Cbz) donor ligands combined with electrophilic carbenes in linearly coordinated $[Cu(Cbz)(carbene)]$ provided a significant breakthrough as the emission mechanism in such donor–Cu–acceptor type complexes can switch from phosphorescence to thermally activated delayed fluorescence (TADF).^{24–28} In the case that reverse (*r*)ISC $S_1 \leftarrow T_1$ is faster than phosphorescence, the spin-forbidden transition $T_1 \rightarrow S_0$ can be bypassed, and emission occurs via spin-allowed $S_1 \rightarrow S_0$. The TADF in $[Cu(Cbz)(carbene)]$ complexes led to outstanding $k_r(TADF) = 10^5\text{--}10^6 s^{-1}$ that is competitive with commercially applied Ir^{III}- or Pt^{II}-based triplet emitters (Chart 1).^{24–26}

However, one of the remaining challenges is to achieve efficient triplet-state emission in the deep red to near (N)IR region of the electromagnetic spectrum because of its great importance for the development of night vision displays, bioimaging agents, and optical-based telecommunication.^{29–31} The problem at such low emission energies is the fairly large vibrational overlap between the excited state and the ground state, leading to efficient nonradiative decay within the frame of the energy gap law for nested states and the lower k_r compared to high-energy emission in general.^{32–36} As part of our project to investigate new design criteria for Cu^I NIR emitters, we recently reported trigonal N-heterocyclic carbene (NHC) and tetrahedral phosphine copper(I) compounds with 2-(2'-pyridine)benzothiazole or 2-(2'-quinoline)benzothiazole as π chromophore ligands. In comparison to their nitrogen analogues,^{37–42} incorporation of sulfur into the π chromophore lowers the π^* orbital, and consequently, the emission is shifted from green or orange to the red or even NIR with Φ up to 0.11 in the solid state, but relatively small k_r values were obtained.⁴³

Another approach to create molecular Cu^I-based deep red to NIR emitters is to lower the excited-state energy of the above-mentioned well-performing Cu^I carbene complexes that

luminesce in the blue-orange region, e.g., by using an even more electrophilic carbene featuring a lower π^* orbital than NHCs, CAACs, or MACs (monoamidocarbenes) (Figure 1 and SI).

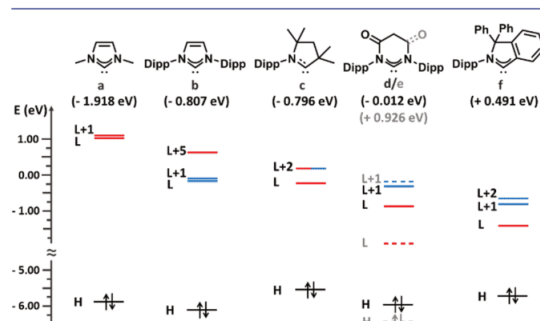


Figure 1. Calculated energetic order of the HOMO (carbene σ donor orbital) and selected LUMO(+*n*)s (carbene π^* : red, Dipp π^* : blue) relevant for the formation of MLCT states and electron affinities E_A in parentheses of MeNHC (a), DippNHC (b), DippCAAC^{Me} (c), DippMAC (d), DippDAC (e), and DippCAArC (f) (also see SI).

The substituents on the carbenes have a tremendous influence not only on the electron affinity E_A , which can serve as a measure for its ability to participate in the formation of MLCT states in general, but also on the specific type of MLCT states that will be populated upon photoexcitation. For example, the calculated E_A of **b** is more positive than for **a**, but aromatic Dipp (= 2,6-di-isopropylphenyl) substituents in NHCs provide additional π^* orbitals of lower energy as the carbene-based π acceptor orbital. Consequently, Cu \rightarrow Dipp 3 MLCT states with very weak SOC and low k_r can be populated, leading to efficient nonradiative decay as we have shown for $[Cu(\text{pyridine})(\text{DippNHC})]^+$ complexes.^{44,45} Thus, besides a high electron affinity E_A , it is important that the LUMO of the carbene chromophore ligand acting as a formal acceptor orbital is low in energy and of appropriate π symmetry with respect to the filled metal d and ligand π donor orbitals, so that low-energy mixed Cu \rightarrow carbene $^1/3$ MLCT/LLCT states with strong SOC and high k_r are available. This essential requirement is fulfilled by cyclic amino(aryl)carbenes (CAArCs)^{46–48} due to conjugation of the carbene π^* orbital with the aromatic ring π system, which should delocalize additional electron density in the CT excited state. In contrast to diamidocarbenes (DACs), they also maintain to a large extent a strong σ -donation to stabilize the carbene–metal bond^{49–51} and may destabilize the metal d orbitals (Figure 1), reducing the energy of the expected MLCT states. The chemistry of CAArC ligands is still in its infancy, and until today, only a handful of coinage metal CAArC complexes of the type $[AuCl^R\text{CAArC}]$ ⁴⁸ (R = Dipp, mesityl (Mes), ^tBu, adamantyl (Ad)) and very recently one copper(I) example⁵² have been published. $[AuCl^{Ad}\text{CAArC}]$ was tested as a catalyst for the three-component preparation of 1,2-dihydroquinoline and shows comparable performance as found for its NHC and CAAC analogues.^{48,53,54}

In this work, we report on the synthesis and structural characterization of a series of neutral Cu^I CAArC complexes in various coordination geometries, including linear $[CuBr^{(Dipp)CAArC}]$ (1) and $[Cu(Cbz)^{(Dipp)CAArC}]$ (2), trigonal $[Cu(\text{acac})^{(Dipp)CAArC}]$ (3), and $[Cu(\text{Ph}_2\text{acac})^{(Dipp)CAArC}]$

(4), as well as the half-sandwich complexes [Cu(Cp)(^{Dipp}CAArC)] (5) and [Cu(Cp*)(^{Dipp}CAArC)] (6) (acac = acetylacetonato, Ph₂acac = 1,3-diphenyl-1,3-propionate, Cp = η⁵-cyclopentadienyl, Cp* = η⁵-pentamethylcyclopentadienyl). Besides their chemical variety, investigation of the electronic and photophysical properties of 1–6 revealed that the increased electrophilic character of the CAArC ligand compared to CAACs or MACs indeed provides access to a new class of coinage metal complexes with very low energy triplet excited states. For the most potent emitter with the highest radiative rate constant *k_r*, we also demonstrate their potential as nonclassical light sources for quantum communication or quantum cryptography by conducting single-molecule photon-correlation experiments of 2, showing distinct antibunching as required for single-photon emitters.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Structural Characterization. The indolium salt **A** was synthesized according to a procedure described in the literature.⁴⁸ In situ deprotonation of **A** with NaHMDS (HMDS = hexamethyldisilazane) at –78 °C in the presence of CuBr·SMe₂ led to the formation of linear two-coordinated [CuBr(^{Dipp}CAArC)] (1), of which we obtained yellow-orange single crystals in 51% yield by a two-layered diffusion method from tetrahydrofuran (THF) and hexane. Complex 1 serves as a synthon, providing access to a series of highly colored two- and three-coordinated as well as half-sandwich Cu^I^{Dipp}CAArC complexes by salt metathesis in moderate to good isolated yields of 41–71% (Scheme 1 and

Scheme 1. Syntheses of Cu^I^{Dipp}CAArC Complexes 1–6

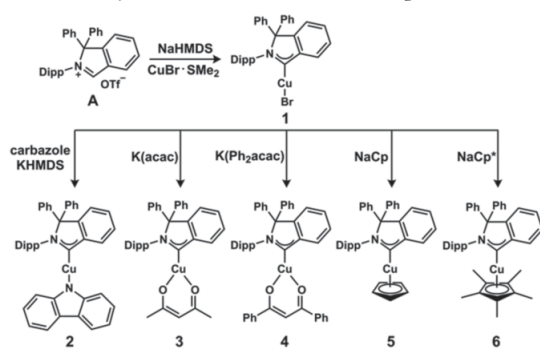


Figure 2). Complexes 1–6 were characterized by multinuclear NMR spectroscopy, elemental analysis, cyclic voltammetry, and single-crystal X-ray diffraction studies (see Figures 2 and S1–S8 and Table 1). Selected NMR signals, bond lengths, and oxidation as well as reduction potentials are listed in Table 1 for discussion of the electronic properties regarding the ligand–metal bonding situation. Analysis of the data obtained from single-crystal X-ray diffraction experiments reveal that compounds 1 and 2 exhibit a nearly linear coordination geometry around the Cu^I ion with C(carbene)–Cu–L angles of 170.92(10)° and 179.04(7)°, respectively, whereas 3 and 4 show a trigonal planar environment around the metal (sum of angles: 359.23(24)° and 359.97(14)°, respectively). The surface normals of the η⁵-bound cyclopentadienyl ligand in 5 (169.33(4)°) and 6 (174.80(9)°/169.10(9)°(11)°) are slightly tilted out of perfect linearity presumably because of the steric

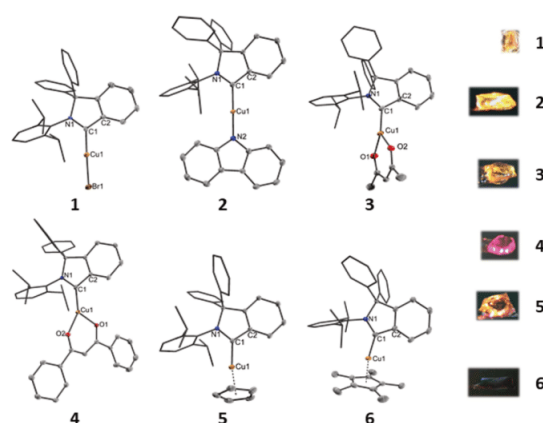


Figure 2. Structures of 1–6 in the single crystalline solid state and photographs of the single crystals. Thermal ellipsoids were drawn at the 50% probability level; H atoms have been omitted; and substituents on the CAArC ring have been simplified for clarity. For 3, the cocrystallized THF molecule has been omitted for clarity, while for 6, only one of the two independent molecules in the unit cell is shown. Selected angles [deg] for 1: C₁–Cu–Br 170.92(10), 2: C₁–Cu–N₂ 179.04(7), 3: C₁–Cu–O₁ 137.59(8), C₁–Cu–O₂ 129.37(8), O₁–Cu–O₂ 92.27(8), 4: C₁–Cu–O₁ 124.82(5), C₁–Cu–O₂ 143.10(5), O₁–Cu–O₂ 92.05(4), 5: C₁–Cu–(center of Cp) 169.34(4), 6: C₁–Cu–(center of Cp*) 174.80(9) and 169.10(9), respectively. Torsion angle between ^{Dipp}CAArC and donor ligand [deg] for 2: 14.39(12); 3: 72.70(10); 4: 57.69(6).

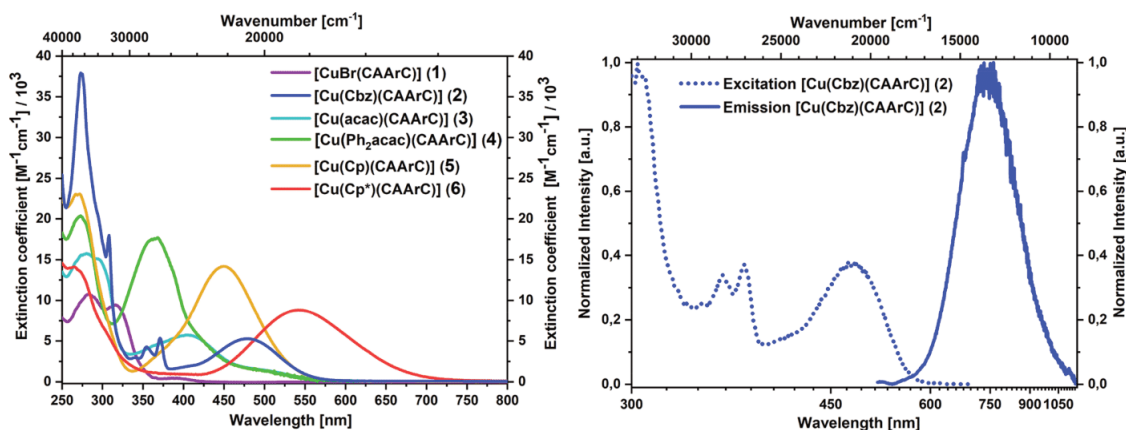
demand of the *N*-Dipp substituent of the carbene ligand. The C₁(carbene)–Cu distance of 1 of 1.884(3) Å is identical to those found in its NHC or CAAC analogues.^{21,55}

This implies that, despite a drastic stabilization of the π*(carbene) orbital in the order NHC > CAAC > CAArC (Figure 1), Cu → carbene π backbonding in the ground state of the linear coordination geometry does not play a significant role. Indeed, we and others have previously shown for linear d¹⁰ coinage metal complexes of the type [ML₂]⁺ (L = NHC, NH₃, PH₃, CO) that M–L bonding is dominated by σ donation with a major stabilization due to electrostatic interactions, while orbital interactions in general contribute less and π backdonation specifically is not relevant.^{49–51} Within the group of Cu^{Dipp}CAArC compounds, the C₁–Cu bond length decreases, and the N₁–C₁ bond length increases going from linear 1/2 to the trigonal acac compounds 3/4 and to the half-sandwich complexes 5/6. The trend of the C₁–C₂ bond lengths is comparable to the trend of the N₁–C₁ bond length with the exception of 4. The increasing donor strength of the noncarbene ligands and the geometry change from linear to trigonal or half-sandwich-type, resulting in destabilization of M d_z orbitals, apparently allow for some minor contribution of π backdonation from the Cu atom to the carbene.^{49–51}

The ¹³C{¹H} NMR signal of the carbene carbon (C₁) of compound 1 at 233.0 ppm shows a significant downfield shift compared to analogous NHC complexes (203.1–172.1 ppm)⁵⁵ due to the lack of the second electron-donating nitrogen, which leads to lower magnetic shielding. Relative to [CuBr(^{Dipp}CAArC^{Me})] (250.1 ppm),²¹ the C₁ resonance of 1 is shifted toward higher fields because the electron-donating aryl ring in the CAArC ligand causes a higher magnetic shielding. While the carbene carbon of complex 2 exhibits a similar resonance as

Table 1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Signal of the Carbene Carbon in D_8 -THF, Selected Bond Lengths, As Well As Oxidation (E_{pa}) and Reduction (E_{pc}) Peak Potentials Determined by Cyclic Voltammetry of $[\text{Cu}(\text{L})(^{\text{Dipp}}\text{CAArC})]$ Complexes

compound	1	2	3	4	5	6
L	Br	Cbz	acac	Ph_2acac	Cp	Cp^*
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ C(carbene) [ppm]	233.0	234.1	230.3	230.7	240.3	242.4
$\text{C}_1\text{-Cu}$ [Å]	1.884(3)	1.8639(16)	1.848(2)	1.8499(14)	1.8466(10)	1.846(3)
$\text{N}_1\text{-C}_1$ [Å]	1.313(4)	1.326(2)	1.331(3)	1.3301(18)	1.3357(12)	1.339(4)
$\text{C}_1\text{-C}_2$ [Å]	1.459(5)	1.462(2)	1.466(3)	1.4728(18)	1.4670(14)	1.472(4)
$E_{\text{pa}}(1)$ [V]	+0.33	+0.25	n.d.	+0.27	+0.07	-0.39
$E_{\text{pa}}(2)$ [V]					+0.37	+0.29
E_{pc} [V]	-2.04	-2.01	n.d.	-2.31	-2.23	-2.38

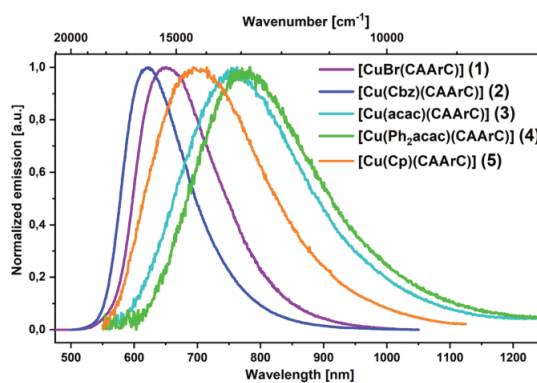
**Figure 3.** Absorption spectra of 1–6 (left) and normalized emission and excitation spectra of 2 (right) in THF solution at room temperature. Note that 1 and 3–6 are nonluminescent in solution.

found for 1, the respective signals of the trigonal compounds reveal a small upfield shift (230.3 ppm [3], 230.7 ppm [4]), which we attribute to slightly increased π backdonation upon changing the geometry from linear to trigonal. The downfield shift of the C_1 resonance of the half-sandwich complexes (240.3 ppm [5], 242.4 ppm [6]) may be due to the lower σ donation of the Cp/Cp^* ligands. This can allow for enhanced σ donation of the $^{\text{Dipp}}\text{CAArC}$ ligand, and therefore, less electron density is located at the carbene carbon.

The oxidation peak potentials $E_{\text{pa}}(1)$ of 1, 2, and 4 and the second oxidation peak potentials $E_{\text{pa}}(2)$ of the half-sandwich complexes 5 and 6 vary between +0.25 and +0.37 V and are only little affected by the noncarbene ligands, which suggests that these are metal-dominated processes. In contrast, the first oxidation of 5 (+0.07 V) and 6 (-0.39 V) clearly is a Cp/Cp^* centered process. Apparently, the HOMO of 1–4 has significant Cu d orbital contribution, while 5 and 6 have their HOMO centered at the Cp ligand (see SI and Theoretical Studies). The peak reduction potentials E_{pc} of the linear complexes 1 and 2 of ca. -2.0 V are ligand independent, and those of nonlinear coordinated 3–6 vary only slightly between -2.23 and -2.38 V. Therefore, the reduction process occurs primarily at the CAArC ligand and is affected by the different degree of Cu \rightarrow carbene π backdonation.

Photophysical Studies. The photophysical properties of 1–6 were studied by UV–vis absorption in THF solution as well as by emission and excitation spectroscopy in THF solution, poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix, as well as in the

solid state (see Figure 3, Figure 4, and SI). Selected data are summarized in Table 2.

**Figure 4.** Normalized emission in the solid state of 1–5 at room temperature.

Complexes 1–6 show strong high-energy absorption bands between 250 and 325 nm with associated extinction coefficients ϵ of $1.0\text{--}3.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, typical for allowed $\pi\text{-}\pi^*$ and ILCT transitions of the aromatic ligands. The broad low-energy absorption band of 1 at $\lambda_{\text{abs}} = 390 \text{ nm}$ with $\epsilon \approx 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ indicates a forbidden $d_{\sigma} \rightarrow \pi^*$ MLCT as previously described by us for structurally related $[\text{CuX}(\text{CAArC}^{\text{Me}})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Table 2. Selected Photophysical Data for 1–6 in THF Solution, the Solid State, and the PMMA Matrix (Doped with a 10% Cu^I Complex) under Argon

	medium	T [K]	$\lambda_{\text{abs/ex}}$ [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) ^{a,b}	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ [nm]	τ [μs] ^c	Φ	k_{r} [10^4 s^{-1}] ^d
1	THF	293	283 (10.8), 316 (9.5), 391 (0.5)				
	solid	293	263, 300, 450	651	9.5	0.07	0.74
		77	339, 411	662	19.6		
2	PMMA	293	330, 386, 434	670	7.8	0.04	0.51
	THF	293	273 (37.9), 308 (18.0), 341 (3.0), 354 (4.2), 371 (5.4), 480 (5.3)	738	0.009	<0.01	
		solid	293	367, 475	621	0.038 (16), 0.429 (84)	0.32
3	THF	293	368, 485, 526	603	230.4		
		77	309, 356, 371, 480	638	0.397	0.27	68.0
	PMMA	293	280 (15.7), 295 (15.1), 404 (5.7), 496 (1.5)	760	0.027 (53), 0.115 (47)	<0.01	<14.6
4	THF	293	267, 326, 401, 495	767		<0.01	
		solid	293	295, 325, 402, 490	767		<0.01
	PMMA	293	273 (20.4), 364 (17.6), 420 (5.5), 496 (1.5)	772	0.050	<0.01	<20.0
5	THF	293	267, 331, 401, 527	784		<0.01	
		solid	293	303, 384, 416, 490	784		<0.01
	PMMA	293	270 (23.0), 370 (3.5), 450 (14.2)	700	0.066 (73), 0.108 (27)	<0.01	<12.9
6 ^e	THF	293	272, 315, 361, 498	712		<0.01	
		solid	293	299, 328, 399, 493	712		<0.01
		293	265 (14.1), 303 (6.4), 389 (1.0), 542 (8.8)				

^aThe respective maxima are given. ^b λ_{abs} are given for THF solution, whereas λ_{ex} is provided for the solid-state and PMMA matrix. ^cFor biexponential decays, the preexponential factors are given in parentheses. ^dEstimated from $k_{\text{r}} = \Phi/\tau$. ^eComplex 6 is not emissive, neither in the solid state nor in solution at RT or at 77 K.

complexes²¹ and as confirmed by our TD-DFT studies (see SI). The low-energy region of **2** is characterized by a structured absorption around 360 nm localized at the Cbz ligand and a broad and featureless absorption band assigned to a mixed (copper-CAArC)CT/LL(Cbz-CAArC)CT at 480 nm both with $\epsilon \approx 5300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, similar to its copper(I) and gold(I) CAAC^{24,28} and copper(I) DAC²⁶ analogues (see also below under Theoretical Studies). The trigonal complexes **3** and **4** show two featureless low-energy absorption bands around 410 nm ($\epsilon \approx 5700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and 500 nm ($\epsilon \approx 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), which according to our TD-DFT studies (see SI) can be attributed to mixed (Cu \rightarrow CAArC)/LL(acac \rightarrow CAArC)CT and weakly allowed $d_{\sigma} \rightarrow \pi^*$ (CAArC) MLCT transitions, respectively. In addition, **4** exhibits allowed $d_{\pi} \rightarrow \pi^*$ (acac)/ $\pi \rightarrow \pi^*$ (acac) transitions involving the phenyl substituents of the acac ligand at 365 nm with $\epsilon \approx 17\,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The half-sandwich compounds **5** and **6** display, besides the high-energy transitions beyond 325 nm, broad featureless low-energy absorption bands at 450 nm ($\epsilon \approx 14\,200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and 542 nm ($\epsilon \approx 8800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), respectively, originating from (Cp \rightarrow CAArC)CT states with (Cu \rightarrow CAArC)CT admixture (see SI). Both are very rare examples of Cu^I complexes with strong absorptions of $\epsilon > 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in the visible range,^{26,56,57} making these two potential candidates as photosensitizers for solar cells or photocatalysis. Compound **6** is of particular interest, as its absorption covers to a large extent the visible part of the emission spectrum of the sun, consequently resulting in nearly black single crystals (Figure 2), which is highly unusual for Cu^I complexes. We find that our starting hypothesis is confirmed as generally a bathochromic shift of the lowest-energy absorption bands of **1**–**6** in comparison to analogous CAAC compounds,^{21,24} owing to the aforementioned strong electrophilicity and excited-state π -acceptor properties of the CAArC as a monodentate chromophore ligand.

In polar THF solution, nonradiative decay is very efficient for all copper(I) CAArC complexes, and luminescence at room temperature could only be observed for [Cu(Cbz)-

(^DippCAArC)] (**2**) in the NIR with $\lambda_{\text{max}} = 738$ (Figure 3). It is not clear whether the efficient nonradiative decay is caused by structural flexibility of the complexes or whether exciplex formation with the solvent occurs, as experiments in nonpolar solvents are faced with solubility issues. However, in the solid state, linear [CuBr(^DippCAArC)] (**1**) and **2** are brightly luminescent in the red region of the electromagnetic spectrum ($\lambda_{\text{max}} = 621$ (**1**), 651 nm (**2**)) with quantum yields of up to 0.32, whereas trigonal **3** and **4**, and the half-sandwich complex [Cu(Cp)(^DippCAArC)] (**5**), emit in the near-IR ($\lambda_{\text{max}} = 760$ (**3**), 772 (**4**), 700 nm (**5**)) (Figure 4).

Unfortunately, we could not detect any emission for [Cu(Cp*)(^DippCAArC)] (**6**) between 293 and 77 K due to fast nonradiative decay. The enhanced diabatic coupling of the excited and the ground state may be the result of additional rotational or vibrational modes of the Cp* ligand compared to its nonmethylated analogue **5**. A polar matrix such as PMMA has only little influence on the luminescence properties of **1**–**5**. It is important to note that emission ranging from blue to orange is quite common, but only a few examples of Cu^I compounds have been reported so far to emit with $\lambda_{\text{em}} \geq 600 \text{ nm}$.^{21,37,43,58–61} For **1**, the combination of $\tau = 9.5 \mu\text{s}$ and $\Phi = 0.07$ at room temperature implies a k_{r} of $7.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ and thus a formally spin-forbidden emission from a ³MLCT state. Consistent with this assignment is the fact that the emission lifetime at 77 K is increased only by a factor of 2, which argues against TADF being involved because k_{r} does not seem to change significantly. The estimated upper limits of $k_{\text{r}} = 1.3\text{--}2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ of **3**–**5** would also be in line with phosphorescence from ³MLCT/LLCT states. In contrast, compound **2** exhibits an exceptionally high k_{r} of ca. $9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, i.e., higher than those found for commercially employed Ir^{III}-/Pt^{II}-based triplet emitters. The increase of the observed averaged lifetime of τ_{av} (293 K) = 366 ns by 3 orders of magnitude to 230 μs upon lowering the temperature to 77 K indicates an efficient TADF process. For this reason, and in light of very recently reported linearly coordinated d¹⁰ coinage metal complexes showing TADF with outstanding radiative rate

constants of 10^5 – 10^6 s $^{-1}$,^{24–26} we probed the excited-state behavior of **2** in detail. Before we turn to further detailed experimental studies, we first present the results of our quantum chemical study on the excited-state properties of **2**.

Theoretical Studies of [Cu(Cbz)(^DIPPCAArC)] (2**). Absorption Properties.** According to our calculations (Figure 5),

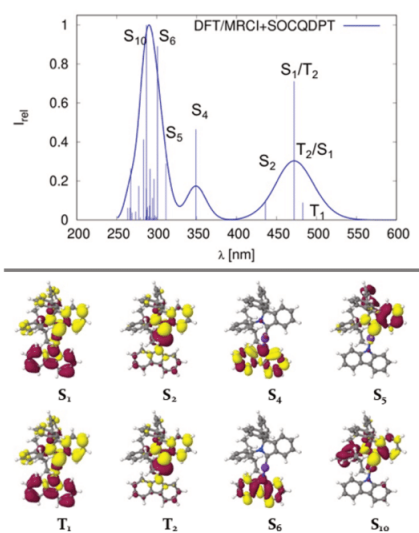


Figure 5. Calculated absorption spectrum of complex **2** in THF (top) and differences between the electron density distributions in the excited state and the electronic ground state (bottom). A loss of electron density upon excitation is indicated in red and a gain in yellow. For details, see the SI.

the low-energy absorption bands of **2** indeed originate from a partially allowed LLCT from Cbz to the carbene ligand with the MLCT ($d_\sigma \rightarrow \pi_{CAArC}^*$) admixture (S_1), similar to the one calculated for the [Au(Cbz)(^AdCAAC)] complex by Föllner and Marian,²⁸ and from close-by MLCT ($d_\sigma \rightarrow \pi_{CAArC}^*$) transitions (S_2). Due to the energetic proximity of S_1 and T_2 and under the influence of strong SOC, the $S_1 \leftarrow S_0$ transition splits into two lines. The large spin–orbit interaction between S_1 and T_2 and between S_2 and T_1 (for details see Table S1 of the SI) originates from the different orbital characters of their d holes which make the coupling allowed.⁶² This will play an important role for the emission properties of complex **2** as well.

Excited-State Geometries/Emission Properties. Like the linear carbene metal amides,^{24,27,28,63} complex **2** exhibits an S_1 minimum nuclear geometry with a nearly perpendicular orientation of the carbene and carbazolyl ligands (Figure 6).

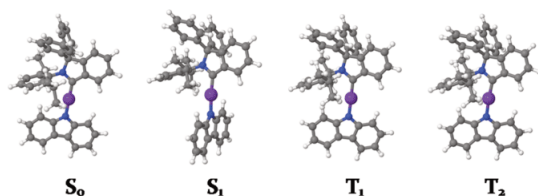


Figure 6. Minimum nuclear arrangements of complex **2** in the electronic ground state and low-lying excited states.

The ligands adopt a close to coplanar arrangement in the T_2 state. On the T_1 potential, we find minima for perpendicular and coplanar structures. The torsional potentials are very flat, however, in the S_1 and T_1 states with energy differences between perpendicular and coplanar structures of merely $E_{perp} - E_{copl}(S_1) = 0.05$ eV and $E_{perp} - E_{copl}(T_1) = 0.03$ eV at the DFT/MRSOCI level. Therefore, all torsion angles are energetically accessible in liquid solution. In contrast to the energy, the oscillator strength of the $S_1 \rightarrow S_0$ emission varies by more than 2 orders of magnitude from $f(L) = 0.08051$ in the coplanar arrangement to $f(L) = 0.00024$ in the perpendicular one. A rigid environment of the emitter that prevents the carbazolyl ligand from rotating about the C–Cu–N axis in the excited state is therefore favorable with regard to the fluorescence properties. The calculated fluorescence rate constant decreases from $k_f(S_1) \approx 2 \times 10^7$ s $^{-1}$ in the coplanar conformation to $k_f(S_1) \approx 1 \times 10^5$ s $^{-1}$ in the perpendicular conformation. In contrast to the fluorescence properties, the energy splitting between S_1 and T_1 varies only slightly, ranging from 0.07 to 0.10 eV in the scalar relativistic treatment. Mutual SOC between S_1 and T_1 is rather small (cf. Table S1) because of the similarity of their spatial wave functions but not negligible. Due to the small energy gap, the direct ISC mechanism proceeds at the 10 ps ($k_{ISC} = 10^{11}$ – 10^{10} s $^{-1}$, coplanar) to 100 ps ($k_{ISC} = 10^{10}$ – 10^9 s $^{-1}$, perpendicular) time scale, thus outcompeting fluorescence by several orders of magnitude. We consider these time scales as being upper limits. In a rigid environment when solvent reorientation is hindered, ISC and reverse ISC (rISC) between S_1 and T_1 in complex **2** are mediated by second-order SOC with the T_2 state. According to our calculations, T_2 is located only marginally (0.07–0.03 eV) higher than S_1 in a nonrelaxed THF environment at the S_1 and T_1 minimum geometries, whereas it lies slightly (0.08 eV) below the S_1 state at the ground-state geometry. Energetic proximity and strong SOC between singlet and triplet states with $d_\sigma \rightarrow \pi^*$ and $d_\pi \rightarrow \pi^*$ MLCT contributions have also been observed in linear [Cu(pyridine)(NHC)] $^+$ complexes and appear to be an efficient means to enhance ISC and rISC.^{44,45} In [Cu(Cbz)-(CAAC)] compounds, second-order spin–vibronic coupling is said to mediate efficient ISC and rISC as well,^{24,26} but the interacting state appears to be a carbazolyl ligand-centered triplet state with a transition density similar to the one of the T_3 state of compound **2**.

VT Luminescence Spectroscopy of 2. The experimental emission lifetime of drop-casted **2** is strongly temperature dependent, and we observed a prompt fluorescence on a subnanosecond time scale below the instrument response function of our time-correlated single-photon counting (TCSPC) module. The major lifetime component has been fitted with a single exponential decay function and increases by several orders of magnitude from $\tau = 364$ ns at 300 K to $\tau = 192$ μ s at 75 K and $\tau = 266$ μ s at 5 K, respectively (Figure 7). This indicates the presence of a TADF process with emission from the S_1 state after thermally driven rISC between T_1 and S_1 . We note that the quantum yield of **2** is not temperature independent. Thus, the usual fitting procedure of the lifetime as the reverse of the radiative rate constant k_r vs temperature will not provide exact values on the Boltzmann-distributed occupations of T_1 and S_1 . However, bearing in mind the relatively high quantum yield of $\phi = 0.32$ for **2** at room temperature, the intrinsic error should not be too large so that rough estimates of the TADF parameters can be obtained. Assuming fast thermalization between the triplet substates, with substates I and II being degenerate and lower-lying in energy

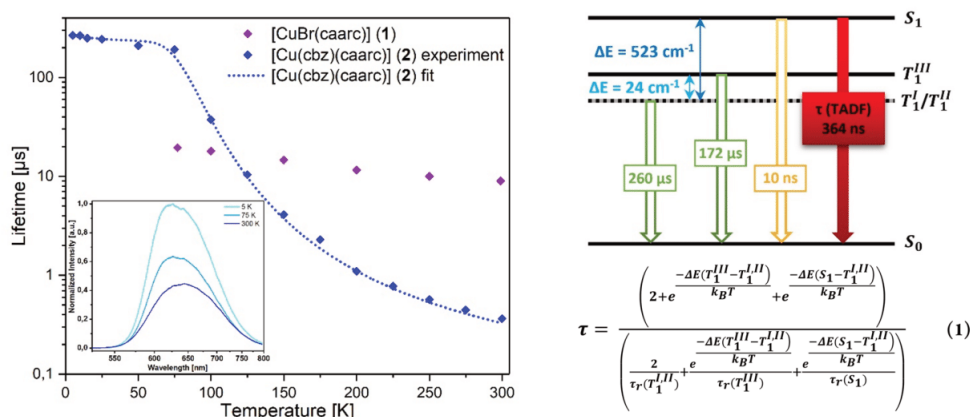


Figure 7. Left: Temperature-dependent observed lifetimes of drop-casted 1 and 2 between 300 and 5 K and TADF fitting curve for 2. Inset: emission spectra of drop-casted 2 at 300, 75, and 5 K. Right: TADF energy level diagram of 2 (top) obtained from eq 1 for a TADF emitter considering splitting of the T₁ substates (bottom).

than substate III and that the sublevel population is controlled by a simple Boltzmann distribution, the temperature dependence of the radiative lifetime $\tau_r = 1/k_r$ of a TADF emitter can be analyzed by eq 1 (Figure 7). Here, k_B is the Boltzmann constant and T the absolute temperature, and $\tau_r(T_1^{III})$, $\tau_r(T_1^{II})$, and $\tau_r(S_1)$ are the respective radiative lifetimes of the involved states.^{26,64}

The fitting procedure provides values for $\tau_r(T_1^{III})$ and $\tau_r(T_1^{II})$ of 260 and 172 μs, respectively, with a zero-field splitting energy (ZFS) of 24 cm⁻¹, which is high for copper(I) complexes in general but smaller than the only ZFS value reported so far for a linearly coordinated Cu^I complex of 85 cm⁻¹.²⁶ The actually most interesting parameters determining the efficiency of the TADF process are the energy gap $\Delta E(S_1-T_1)$ and the radiative lifetime of the S₁ state.

While a small energy separation between the S₁ and T₁ states ensures that their equilibrium distribution at room temperature is fairly favorable for a significant percentage of emitters residing in their S₁ state, a large transition dipole moment $\langle S_1 | \vec{\mu} | S_0 \rangle$ with an associated short fluorescence lifetime $\tau_r(S_1)$ is required to enhance the probability for the radiative S₁ → S₀ transition and its outcompeting of the nonradiative decay.^{65,66} Both parameters, $\Delta E(S_1 - T_1)$ and $\tau_r(S_1)$, depend on the spatial overlap between the transition orbital densities. While a good overlap usually leads to an allowed S₁ → S₀ transition with high k_r , i.e., small $\tau_r(S_1)$, a small overlap leads to a favorably small $\Delta E(S_1 - T_1)$. Thus, these two requirements for optimal TADF are mutually exclusive, and the challenge is to find the right balance between them.^{67,68} Typical values for efficient Cu^I-based TADF emitters are in the range of 300–1300 cm⁻¹ for $\Delta E(S_1 - T_1)$ and 30–200 ns for $\tau_r(S_1)$.⁶⁵ The VT luminescence lifetime studies of 2 suggest a relatively small $\Delta E(S_1 - T_1)$ of ca. 500 cm⁻¹, combined with an unusually short $\tau_r(S_1) = 10$ ns. It has to be emphasized that due to the temperature-dependent quantum yield ϕ the lifetime $\tau_r(S_1)$ is most likely underestimated. To circumvent this issue, we further estimated $\tau_r(S_1)$ with the Strickler–Berg relation^{35,68} (eq 2), where n is the refractive index of the solvent, $\tilde{\nu}$ the wavenumber in cm⁻¹, $I(\tilde{\nu})$ the emission intensity, and $\epsilon(\tilde{\nu})$ the extinction coefficient.

$$\frac{1}{\tau_r(S_1)} = k_r(S_1) = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \int \frac{\epsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (2)$$

From absorption and emission measurements in THF, we then obtain a value of $\tau_r(S_1) = 37$ ns ($k_r(S_1) = 2.7 \times 10^7$ s⁻¹), which is of the same order of magnitude as the lifetime obtained from the TADF fit and from further single-molecule photon-correlation experiments described below. Equation 2 has been derived for rigid molecules in which the transition dipole moments of the allowed absorption and emission are the same and therefore does not consider structural reorganization in charge-transfer compounds such as 2. Consequently, the mean cubic fluorescence energy is smaller in our case, and the actual value of $k_r(S_1)$ is probably higher than the calculated one. Indeed, for many compounds with significant CT excited-state character and those of low oscillator strength, it has been found that the calculated fluorescence rate constants are underestimated; i.e., the experimental k_r are generally higher.^{35,68} Thus, we conclude that the high $k_r(S_1)$ together with the small ΔE give rise to a very efficient TADF process with an unusually high $k_r(\text{TADF})$ of the excellent deep red emitter [Cu(Cbz)-(D¹PPCAArc)] (2) of ca. 9×10^5 s⁻¹ in the solid state.

Transient Absorption Spectroscopy of 2. To provide a detailed picture of the excited-state behavior of the excellent deep red TADF emitter [Cu(Cbz)-(D¹PPCAArc)] (2), we investigated the kinetics upon photoexcitation by transient absorption (TA) and fluorescence upconversion spectroscopy (FLUPS) with femtosecond-time resolution in THF solution supplemented by TD-DFT studies. Here, our global analysis of the TA data upon excitation at 475 nm using a sequential model of exponential functions reveals three spectral components as evolution-associated difference spectra (EADS) with time constants of $\tau_1 = 605$ fs, $\tau_2 = 59$ ps, and $\tau_3 = 8.4$ ns (Figure 8). All components display a weak negative signal around 470 nm, which is caused by ground-state bleaching (GSB) of the corresponding LLCT band visible in the absorption spectrum (Figure 3). The first component with $\tau = 0.6$ ps shows strong excited-state absorption (ESA) between 620 and 800 nm, which is followed by a second species with $\tau = 58$ ps, associated with a shift of the ESA to lower wavelength and a negative signal at ca.

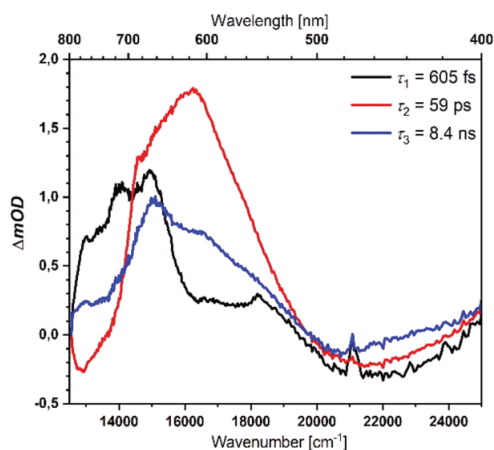


Figure 8. Evolution-associated difference spectra (EADS) of a global fit of the transient absorption spectra obtained upon excitation of **2** at 475 nm in THF solution.

770 nm caused by stimulated emission (SE). For the third component, the ESA extends down to 800 nm. We cannot analyze the evolution of the transient spectra quantitatively because we lack appropriate extinction coefficients of the diverse species, but a semiquantitative picture can be deduced. Excitation at 475 nm populates a singlet excited state that relaxes within $\tau = 0.6$ ps to the lowest S_1 state. This correlates well with the solvent relaxation time of THF⁶⁹ but may also include other intramolecular relaxational processes^{70,71} such as the rotation of the carbazole ligand as suggested by the DFT/MRCI calculations. In fact, the two EADS (black and red in Figure 8) differ significantly, which supports a major structural change. The relaxed S_1 state then undergoes within $\tau = 59$ ps intersystem crossing to T_1 , which is visible by the vanishing stimulated emission. This lifetime is in reasonable agreement with the calculated ISC lifetime of ca. 100 ps. T_1 in turn has a short lifetime of only 8.4 ns because reverse ISC to S_1 and nonradiative decay in solution are fast (see above). The latter lifetime agrees very nicely with that measured in THF as an apparent emission lifetime (9 ns) for the emission at ca. 750 nm (Figure 3).

To corroborate this interpretation, we performed a broadband fluorescence upconversion experiment where we observed emission, of which the maximum shifts were within a few picoseconds from ca. 620 nm to ca. 680 nm. A global analysis revealed three components (Figure 9). The first excited state with a transient emission maximum at ca. 620 nm decays with $\tau_1 = 350$ fs. The second species showing a band maximum at ca. 680 nm converts within $\tau_2 = 1.3$ ps into the third species with $\lambda_{\max} = 704$ nm, which decays with a time constant of $\tau_3 = 42$ ps. The latter time constant is limited by ISC to T_1 . While the time constants of the latter two processes are in line with the first two kinetic processes observed in the TA experiments, the first component is probably caused by a preceding ultrafast vibrational relaxation that was not apparent in the TA experiment. We conclude that the first transient luminescence spectrum with $\lambda_{\max} = 620$ nm in the FLUPS experiment stems from the vibrationally relaxed S_1 state without solvent reorientation, where the Cbz and carbene ligands are coplanar, because our temperature-dependent luminescence studies of **2**

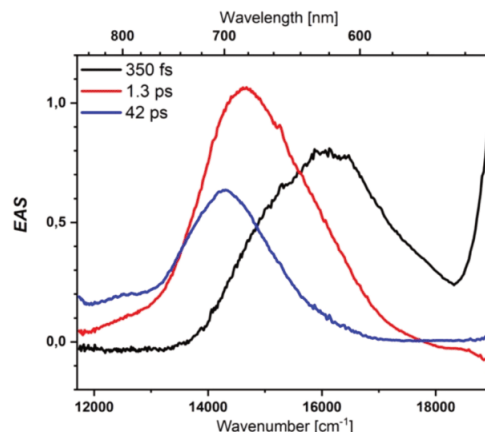


Figure 9. Evolution-associated fluorescence spectra from a global analysis of a broadband fluorescence upconversion experiment of **2** at 475 nm excitation in THF solution. The intense signal around 19 000 cm^{-1} is caused by Raman scattering.

in the solid state between 5 and 300 K show that the S_1 state, participating in the TADF process, has an emission maximum at 630 nm (Figure 7). Consequently, solvent relaxation occurs within 350 fs⁶⁹ with a concomitant bathochromic shift of the transient luminescence maximum of ca. 1500 cm^{-1} . We note that this shift is the largest one between two subsequent species observed in our transient spectroscopy experiments and is in line with our theoretical studies, which show that relaxation of the polar environment has an enormous effect on the emission energy of the CT states mainly due to destabilization of the ground state (Figure 10). Similar theoretical findings have been

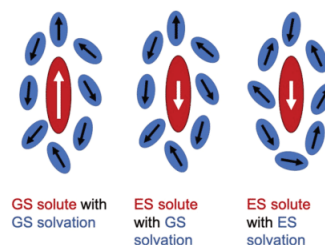


Figure 10. Schematic explaining the impact of a polar environment on the absorption and emission properties of complex **2** with and without solvent reorientation. Note that the static dipole moment in the electronic ground state (GS) is much larger and reversed with respect to the excited state (ES).

reported previously by some of us for structurally related $[\text{Au}(\text{Cbz})^{(\text{Ad})\text{CAAC}}]$, which show a pronounced time-dependent red shift of the luminescence due to solvent reorientation.²⁸ The time constant of 1.3 ps for the second transient fluorescent band, which is characterized by a lower relative oscillator strength compared to the preceding band and a broad tail, is tentatively assigned to diffusive orientational motion, i.e., rotation of the Cbz ligand due to the low energy barrier of this process (see our theoretical studies), leading to a conglomerate of conformational isomers. The ISC $S_1 \rightarrow T_1$ then occurs with a time constant of 42 ps (59 ps in the TA spectroscopy) to populate the T_1 state, congruent with the analysis of our TA

studies as well as the theoretical investigation (see above). Thus, ISC limits the lifetime of the prompt S_1 fluorescence. A simplified state diagram illustrating the consecutive deactivation processes on the basis of TA and FLUPS experiments, including the associated time constants, is depicted in Figure 11.

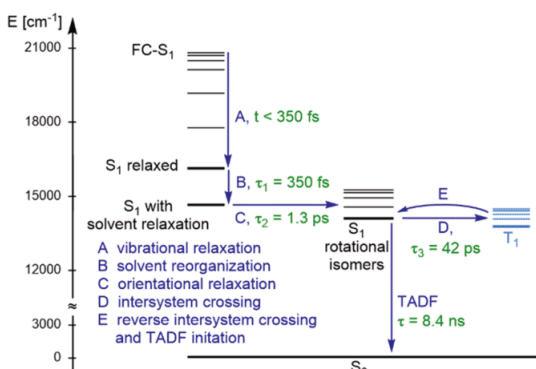


Figure 11. Proposed kinetic excited-state processes of **2** upon photoexcitation based on TA and FLUPS experiments in THF solution. Excited-state energies have been concluded from the emission energies observed in the FLUPS experiments and from luminescence studies in the solid state and in THF solution.

The delayed fluorescence (TADF) is not visible in the FLUPS experiments because of its very low intensity compared to the prompt emission. The luminescence process apparently occurs from various conformations and provides an explanation of the very broad emission between 600 and 1200 nm in the steady-state luminescence spectrum in THF. However, typical for TADF processes (= E-type fluorescence) is that the lifetime of the delayed fluorescence is governed by the triplet lifetime, in our case by the rISC.⁷² The latter was measured by TA to be 8.4 ns in excellent agreement with the TCSPC measurement (9 ns).

Single-Molecule Photon Correlation of **2.** The photo-dynamics inherent to the copper(I) CAArC complex **2**, i.e., the relatively high ϕ combined with an excellent k_r for TADF in the deep red, render it highly interesting for implementation as a single-photon emitter in nonclassical light sources electrically driven at room temperature.⁷³ Such single-photon sources on demand constitute elementary functional units in future quantum communication as well as quantum cryptography.⁷⁴ We thus conducted single-molecule photon-correlation experiments at room temperature. Figure 12 illustrates the distribution of photoluminescence from different lateral positions of the single-molecule-doped PMMA thin film (for details on sample preparation, see SI). Above the low noise background, bright spots indicate the position of molecules of **2**. We observe peaks of different intensities—up to a maximum height of 78 000 counts per second—as the molecules' transition dipole moments are oriented randomly within the sample. Interestingly, whereas the emission spectrum of the ensemble is as expected for a CT compound, the single-molecule measurements of complex **2** reveal a vibrational progression of ca. 1300 cm^{-1} , typical for aromatic stretching modes. We attribute this to steric restrictions of the low-frequency modes by the specific PMMA matrix environment on the single-molecule level, such as rotation and/or bending of the Cbz or CAArC ligand, which then emphasizes those vibrational modes in the emission with

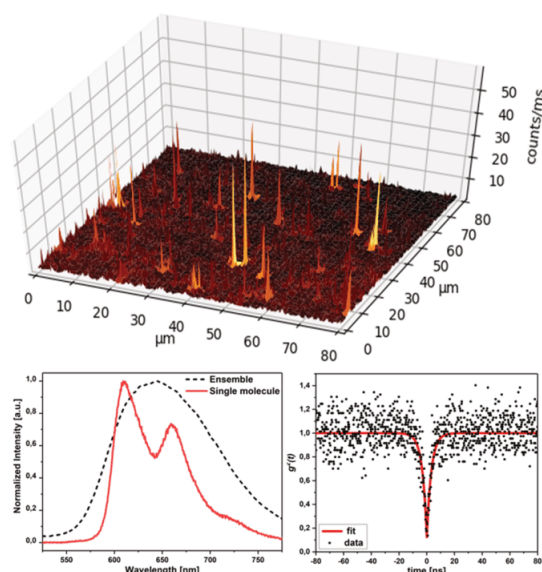


Figure 12. Photoluminescence intensity map of a PMMA film doped by molecules of **2** at ultralow concentration and illuminated with 532 nm laser at 195 μW (top), emission spectrum of a bright spot originating from an individual molecule (red curve, bottom left) in comparison to the emission from the molecular ensemble (gray curve, bottom left), and related $g^2(t)$ function of the photon emission from the highest spot in the intensity map (bottom right). Photon antibunching at zero time delay confirms the emission from a single molecule of **2**.

high Franck–Condon factors. The ensemble VT luminescence measurements of compounds **1** and **2** (Figures S11 and S16) show signs of vibrational progression at low temperatures as well, supporting the picture of enhanced rigidity, leading to certain restrictions of molecular motion due to their linear coordination geometry.

We determined the second-order correlation function $g^2(t)$ of the detected photons (Figure 12) and observed a distinct antibunching at zero time delay, which indicates emission from a single molecule of **2**. In the experiments, the single molecules are pumped strong enough to reach photoluminescence saturation. Nevertheless, the molecules turned out stable enough to detect several millions of photons prior to irreversible photobleaching. The g^2 -function provides important details about the system: First, we can calculate the width of the antibunching dip, yielding information on the sum of absorption rate and radiative and nonradiative emission rate from the singlet state. Second, the absence of photon bunching at time delays larger than 25 ns proves the efficient transfer from singlet to triplet excitons and vice versa. At room temperature, the ISC between the S_1 and T_1 state is considerably faster than the singlet lifetime, which confirms the above developed model, however, here deduced on the single-molecule level. We calculated a lower limit (see details below) for the singlet–triplet transfer rate by including the results from temperature-dependent fluorescence lifetime measurements. The radiative and the nonradiative transitions from the S_1 state to the ground state contribute to the value of $\tau_r(S_1)$. From the observed single-molecule photoluminescence intensity, and considering our detection efficiency of about 5%, we can estimate the rates related to both radiative and nonradiative transitions of $k_r(S_1) = 6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ and $k_{nr}(S_1) =$

$4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectively, assuming that the single molecule is predominantly in one or the other excited state. Indeed, the width of the antibunching indicates the molecule to be in one of the excited states with a probability of almost 99% during the experiment. We note that $k_r(S_1)$ estimated from these experiments is in excellent agreement with the values obtained from the Strickler–Berg relation ($\tau_r(S_1) = 37 \text{ ns}$; $k_r(S_1) = 2.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) and the temperature-dependent measurements ($\tau_r(S_1) = 10 \text{ ns}$; $k_r(S_1) = 1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; see above), confirming the validity of the assumptions being made. Simulating the single-molecule photodynamics by a suited rate model including the time constants derived above, we can show that bunching appears in the g^2 -function of the emitted light if the singlet–triplet transition rate (k_{ISC}) is slower than $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Hence, from the absence of bunching in our correlation curves, we can conclude that the corresponding actual k_{ISC} in **2** must be higher, i.e., τ_{ISC} shorter than 140 ps, in line with the results of our pump–probe experiments and theoretical studies.

We emphasize that single molecules of complex **2** turned out to be very photostable during these experiments, which underlines the potential for application of this new class of emitters. Without optimizing the matrix, they could be excited with high laser powers for several seconds, so that the molecule is almost exclusively in the excited state during the measurement. The molecule emitted a total photon number of 1.6×10^7 during the experiment, exceeding the performance of many other common organic dyes which commonly photobleach after emitting 10^5 – 10^6 photons.

CONCLUSIONS

We have reported on the synthesis, molecular structures and binding modes of a series of copper(I) complexes, bearing a cyclic (amino)arylcarbene (CAArC) that is much more electrophilic than its cyclic (amino)alkylcarbene (CAAC) analogue, with linear, trigonal, and half-sandwich coordination geometries. Cyclic voltammetry measurements revealed a large metal contribution to the HOMO, while reductions (usually associated with the LUMO) occur predominantly at the extraordinary π -acceptor carbene. Our photophysical studies show that by using a CAArC instead of a CAAC as the chromophore ligand a bathochromic shift of the lowest energy absorption bands has been achieved, leading to high extinction coefficients in the visible region of the electromagnetic spectrum and even coverage of a large fraction of the solar spectrum for $[\text{Cu}(\text{Cp}^*)(\text{D}^{\text{ipp}}\text{CAArC})]$ (**6**), of which single crystals appear dark violet to black. As we hypothesized from the outset, the triplet-state emission of these complexes in the solid state is also bathochromically shifted to the deep-red to near-IR with $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 621$ – 772 nm , which is highly unusual for Cu^{I} compounds. To the best of our knowledge, the highest reported quantum yields Φ for mononuclear Cu^{I} complexes as triplet emitters in the deep-red region ($\lambda_{\text{em}} \geq 620 \text{ nm}$) range between 0.10 and 0.16 because nonradiative decay is very efficient at such low energies. However, we found an outstanding $\Phi = 0.32$ for $[\text{Cu}(\text{Cbz})-(\text{D}^{\text{ipp}}\text{CAArC})]$ (**2**) in the solid state because of a very efficient TADF process with $k_r = 9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ involving $^1/3\text{LLCT}$ states. The high k_r (TADF) appears to be a result of the combination of a small $\Delta E(S_1 - T_1)$ of ca. 500 cm^{-1} and a short $\tau_r(S_1) < 50 \text{ ns}$ ($k_r(S_1) \approx 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), as concluded from combined VT luminescence, transient absorption, fluorescence upconversion, DFT/MRCI, and single-molecule photon-correlation studies.

A similar pair of values of $\Delta E(S_1 - T_1)$ and $\tau_r(S_1)$ has been found for structurally related $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{MAC})]$ complexes by

Thompson and co-workers,²⁶ albeit with enhanced nonradiative decay in the deep red. The authors explain the efficient TADF by two crucial factors: (1) the nearly coplanar arrangement of the carbene and Cbz ligand maximizes the potential π overlap between the 2p orbitals on the carbene carbon and the N_{Cbz} and (2) a small, but non-negligible, participation of the Cu orbitals to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition. Consequently, the CT nature of the S_1/T_1 states gives rise to a small energy gap between them while still maintaining sufficient oscillator strength for the fluorescence $S_1 \rightarrow S_0$. Our high-level DFT/MRSOCI calculations show that the same reasons apply for **2**. Furthermore, transient absorption and fluorescence upconversion studies indicate that ISC occurs in fluid THF solution within 40–60 ps, in line with the theoretical studies, which also suggest that ISC may be faster in the solid state on the time scale of 1 ps. In contrast to the MAC complexes mentioned above, ISC and rISC in **2** are fostered by second-order spin-vibronic coupling with the T_2 state of MLCT character, and not with a ^3Cbz state. Furthermore, our single-molecule photon-correlation experiments demonstrate the fundamental suitability of **2** for future applications in the area of nonclassical light sources exploiting molecular deep-red to near-IR triplet emitters.

Apart from providing a new class of molecular low-energy emitters, this detailed work contributes to understanding the photophysics of d^{10} coinage metal complexes showing TADF. We are currently investigating other d^{10} metal complexes with modified CAArC derivatives to further improve their low-energy emission properties and their stability for device applications.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c02234>.

- Experimental and spectroscopic data and DFT and TD-DFT results (PDF)
- CIF file for compound **1** (CIF)
- CIF file for compound **2** (CIF)
- CIF file for compound **3** (CIF)
- CIF file for compound **4** (CIF)
- CIF file for compound **5** (CIF)
- CIF file for compound **6** (CIF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Andreas Steffen – Faculty of Chemistry and Chemical Biology, TU Dortmund University, 44227 Dortmund, Germany; orcid.org/0000-0002-6952-7391; Email: andreas.steffen@tu-dortmund.de

Authors

Markus Gernert – Faculty of Chemistry and Chemical Biology, TU Dortmund University, 44227 Dortmund, Germany
 Lukas Balles-Wolf – Institute of Inorganic Chemistry, University of Würzburg, 97074 Würzburg, Germany
 Florian Kerner – Institute of Inorganic Chemistry, University of Würzburg, 97074 Würzburg, Germany
 Ulrich Müller – Experimental Physics VI, University of Würzburg, 97074 Würzburg, Germany
 Alexander Schmiedel – Institute of Organic Chemistry, University of Würzburg, 97074 Würzburg, Germany
 Marco Holzapfel – Institute of Organic Chemistry, University of Würzburg, 97074 Würzburg, Germany

Christel M. Marian – Institute of Theoretical and Computational Chemistry, Heinrich Heine University Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany; orcid.org/0000-0001-7148-0900

Jens Pflaum – Experimental Physics VI, University of Würzburg, 97074 Würzburg, Germany

Christoph Lambert – Institute of Organic Chemistry, University of Würzburg, 97074 Würzburg, Germany; orcid.org/0000-0002-9652-9165

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/jacs.0c02234>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft [DFG, Priority Program SPP 2102 “Light-controlled reactivity of metal complexes” (STE1834/7-1 and MA1051/18-1)]. A.S. is also grateful for financial support from DFG (STE1834/4-2) and TU Dortmund University. C.M. acknowledges financial support from the DFG through MA1051/17-1. C.L. and J.P. thank the DFG for support of this work (PF385/12-1) and the Bavarian Ministry of Education, Culture, Research, and the Fine Arts for Support within the SolTech consortium.

DEDICATION

Dedicated to Prof. Jean-Francois Halet on the occasion of his 60th birthday.

REFERENCES

- (1) Ford, P. C. From curiosity to applications. A personal perspective on inorganic photochemistry. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2964–2986.
- (2) Wenger, O. S. Photoactive Complexes with Earth-Abundant Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522–13533.
- (3) Larsen, C. B.; Wenger, O. S. Photoredox Catalysis with Metal Complexes Made from Earth-Abundant Elements. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 2039–2058.
- (4) Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 145–153.
- (5) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (6) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwiec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- (7) Bizzarri, C.; Spuling, E.; Knoll, D. M.; Volz, D.; Bräse, S. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 49–82.
- (8) Hockin, B. M.; Li, C.; Robertson, N.; Zysman-Colman, E. Photoredox catalysts based on earth-abundant metal complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 889–915.
- (9) Bock, C. R.; Connor, J. A.; Gutierrez, A. R.; Meyer, T. J.; Whitten, D. G.; Sullivan, B. P.; Nagle, J. K. Estimation of excited-state redox potentials by electron-transfer quenching. Application of electron-transfer theory to excited-state redox processes. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4815–4824.
- (10) Yu-Tzu, L. E.; Jiang, T.-Y.; Chi, Y.; Chou, P.-T. Semi-quantitative assessment of the intersystem crossing rate: an extension of the El-Sayed rule to the emissive transition metal complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26184–26192.
- (11) Otto, S.; Dorn, M.; Förster, C.; Bauer, M.; Seitz, M.; Heinze, K. Understanding and exploiting long-lived near-infrared emission of a molecular ruby. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *359*, 102–111.

(12) Otto, S.; Förster, C.; Wang, C.; Resch-Genger, U.; Heinze, K. A Strongly Luminescent Chromium(III) Complex Acid. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 12555–12563.

(13) Wang, C.; Otto, S.; Dorn, M.; Kreidt, E.; Lebon, J.; Sršan, L.; Di Martino-Fumo, P.; Gerhards, M.; Resch-Genger, U.; Seitz, M.; Heinze, K. Deuterated Molecular Ruby with Record Luminescence Quantum Yield. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1112–1116.

(14) Büldt, L. A.; Guo, X.; Vogel, R.; Prescimone, A.; Wenger, O. S. A Tris(diocyanide)chromium(0) Complex Is a Luminescent Analog of Fe(2,2'-Bipyridine)₃. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 985–992.

(15) Büldt, L. A.; Wenger, O. S. Chromium(0), Molybdenum(0), and Tungsten(0) Isocyanide Complexes as Luminophores and Photosensitizers with Long-Lived Excited States. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5770–5776; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 5676–5682.

(16) Otto, S.; Grabolle, M.; Förster, C.; Kreitner, C.; Resch-Genger, U.; Heinze, K. [Cr(ddpd)]³⁺: A Molecular, Water-Soluble, Highly NIR-Emissive Ruby Analogue. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735–11739; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572–11576.

(17) Kjær, K. S.; Kaul, N.; Prakash, O.; Chábera, P.; Rosemann, N. W.; Honarfar, A.; Gordivska, O.; Fredin, L. A.; Bergquist, K.-E.; Haggström, L.; Ericsson, T.; Lindh, L.; Yartsev, A.; Styring, S.; Huang, P.; Uhlig, J.; Bendix, J.; Strand, D.; Sundström, V.; Persson, P.; Lomoth, R.; Wärnmark, K. Luminescence and reactivity of a charge-transfer excited iron complex with nanosecond lifetime. *Science* **2019**, *363*, 249–253.

(18) Büldt, L. A.; Larsen, C. B.; Wenger, O. S. Luminescent Ni⁰ Diocyanide Chelates as Analogues of Cu₂ Diimine Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 8577–8580.

(19) Steffen, A.; Hupp, B. Design of Efficient Emissive Materials. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*; Elsevier, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14753-5.

(20) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of photochemistry*, 3rd ed.; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, Fla., 2006.

(21) Gernert, M.; Müller, U.; Haehnel, M.; Pflaum, J.; Steffen, A. A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear CuI Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 2206–2216.

(22) Hamze, R.; Jazzar, R.; Soleilhavoup, M.; Djurovich, P. I.; Bertrand, G.; Thompson, M. E. Phosphorescent 2-, 3- and 4-coordinate cyclic (alkyl)(amino)carbene (CAAC) Cu(I) complexes. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9008–9011.

(23) Shi, S.; Collins, L. R.; Mahon, M. F.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Whittlesey, M. K. Synthesis and characterization of phosphorescent two-coordinate copper(I) complexes bearing diamidocarbene ligands. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 745–752.

(24) Hamze, R.; Peltier, J. L.; Sylvainson, D.; Jung, M.; Cardenas, J.; Haiges, R.; Soleilhavoup, M.; Jazzar, R.; Djurovich, P. I.; Bertrand, G.; Thompson, M. E. Eliminating nonradiative decay in Cu(I) emitters: 99% quantum efficiency and microsecond lifetime. *Science* **2019**, *363*, 601–606.

(25) Hamze, R.; Shi, S.; Kapper, S. C.; Muthiah Ravinson, D. S.; Estergreen, L.; Jung, M.-C.; Tadde, A. C.; Haiges, R.; Djurovich, P. I.; Peltier, J. L.; Jazzar, R.; Bertrand, G.; Bradforth, S. E.; Thompson, M. E. Quick-Silver™ from a Systematic Study of Highly Luminescent, Two-Coordinate, d10 Coinage Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8616–8626.

(26) Shi, S.; Jung, M. C.; Coburn, C.; Tadde, A.; Sylvainson M R, D.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Highly Efficient Photo- and Electroluminescence from Two-Coordinate Cu(I) Complexes Featuring Nonconventional N-Heterocyclic Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576–3588.

(27) Di, D.; Romanov, A. S.; Yang, L.; Richter, J. M.; Rivett, J. P. H.; Jones, S.; Thomas, T. H.; Abdi Jalebi, M.; Friend, R. H.; Linnolahti, M.; Bochmann, M.; Credgington, D. High-performance light-emitting diodes based on carbene-metal-amides. *Science* **2017**, *356*, 159–163.

(28) Föller, J.; Marian, C. M. Rotationally Assisted Spin-State Inversion in Carbene-Metal-Amides Is an Artifact. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5643–5647.

- (29) Xiang, H.; Cheng, J.; Ma, X.; Zhou, X.; Chroma, J. J. Near-infrared phosphorescence: materials and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128–6185.
- (30) Pansare, V.; Hejazi, S.; Faenza, W.; Prud'homme, R. K. Review of Long-Wavelength Optical and NIR Imaging Materials: Contrast Agents, Fluorophores and Multifunctional Nano Carriers. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 812–827.
- (31) Zhao, Q.; Huang, C.; Li, F. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508–2524.
- (32) Siebrand, W. Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. I. Calculation of Franck–Condon Factors. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 440–447.
- (33) Siebrand, W. Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. II. Triplet–Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2411–2422.
- (34) Englman, R.; Jortner, J. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164.
- (35) Strickler, S. J.; Berg, R. A. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.
- (36) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Application of the energy gap law to nonradiative, excited-state decay. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 952–957.
- (37) Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. Synthesis and characterization of phosphorescent three-coordinate Cu(I)-NHC complexes. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6696–6698.
- (38) Chai, W.; Hong, M.; Song, L.; Jia, G.; Shi, H.; Guo, J.; Shu, K.; Guo, B.; Zhang, Y.; You, W.; Chen, X. Three reversible polymorphic copper(I) complexes triggered by ligand conformation: insights into polymorphic crystal habit and luminescent properties. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4200–4207.
- (39) Hou, T.; Bian, J.; Yue, X.; Yue, S.; Ma, J. Synthesis, crystal structure, photoluminescence and theoretical studies of a series of copper(I) compounds based on imidazole derivatives. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 15–20.
- (40) Liu, X.; Sun, W.; Zou, L.; Xie, Z.; Li, X.; Lu, C.; Wang, L.; Cheng, Y. Neutral cuprous complexes as ratiometric oxygen gas sensors. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1312–1319.
- (41) Min, J.; Zhang, Q.; Sun, W.; Cheng, Y.; Wang, L. Neutral copper(I) phosphorescent complexes from their ionic counterparts with 2-(2'-quinolyl)benzimidazole and phosphine mixed ligands. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 686–693.
- (42) Chen, J.-L.; Cao, X.-F.; Gu, W.; Wen, H.-R.; Shi, L.-X.; Rong, G.; Luo, P. Phosphorescent copper(I) complexes bearing 2-(2-benzimidazolyl)-6-methylpyridine and phosphine mixed ligands. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1894–1897.
- (43) Hupp, B.; Schiller, C.; Lenczyk, C.; Stanoppi, M.; Edkins, K.; Lorbach, A.; Steffen, A. Synthesis, Structures, and Photophysical Properties of a Series of Rare Near-IR Emitting Copper(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8996–9008.
- (44) Föllner, J.; Ganter, C.; Steffen, A.; Marian, C. M. Computer-Aided Design of Luminescent Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5446–5456.
- (45) Liske, A.; Wallbaum, L.; Hölzel, T.; Föllner, J.; Gernert, M.; Hupp, B.; Ganter, C.; Marian, C. M.; Steffen, A. Cu-F Interactions between Cationic Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes and Their Counterions Greatly Enhance Blue Luminescence Efficiency. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5433–5445.
- (46) Gómez-Bujedo, S.; Alcarazo, M.; Pichon, C.; Alvarez, E.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. Isoquinolin-1-ylidenes as electronically tuneable ligands. *Chem. Commun.* **2007**, 1180–1182.
- (47) Magriz, A.; Gómez-Bujedo, S.; Álvarez, E.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. Phthalazin-2-ylidenes As Cyclic Amino Aryl Carbene Ligands in Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes. *Organometallics* **2010**, *29*, 5941–5945.
- (48) Rao, B.; Tang, H.; Zeng, X.; Liu, L.; Melaimi, M.; Bertrand, G. Cyclic (Amino)(aryl)carbenes (CAArCs) as Strong σ -Donating and π -Accepting Ligands for Transition Metals. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15128–15132; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14915–14919.
- (49) Nitsch, J.; Wolters, L. P.; Fonseca Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M.; Steffen, A. Enhanced π -Back-Donation as a Way to Higher Coordination Numbers in $d^{10} M(\text{NHC})_n$ Complexes: A DFT Study. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 614–622.
- (50) Wolters, L. P.; Bickelhaupt, F. M. Nonlinear d^{10} -ML₂ Transition-Metal Complexes. *ChemistryOpen* **2013**, *2*, 106–114.
- (51) Wolters, L. P.; van Zeist, W.-J.; Bickelhaupt, F. M. Inside Cover: New Concepts for Designing d^{10} -M(L)_n Catalysts: d Regime, s Regime and Intrinsic Bite-Angle Flexibility. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 11234.
- (52) Lorkowski, J.; Krahfuß, M.; Kubicki, M.; Radius, U.; Pietraszuk, C. Intramolecular Ring-Expansion Reaction (RER) and Intermolecular Coordination of In Situ Generated Cyclic (Amino)(aryl)carbenes (cAArCs). *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 11365–11374. [During the writing process of this manuscript, Lorkowski et al. reported a Cu DippCAArC complex that has been obtained by reaction of copper(II) acetate with a ^{Dipp}CAArC salt under reflux conditions overnight (Lorkowski, J.; Krahfuß, M.; Kubicki, M.; Radius, U.; Pietraszuk, C. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11365–11374). The reaction resulted in a mixture of the Cu^I ^{Dipp}CAArC complex and an organic decomposition product of the free ^{Dipp}CAArC in a ratio of 2:1, from which the desired copper complex could be isolated in only 31% yield. The authors state that it is the first copper(I) CAArC complex. However, after personal consultation, the authors acknowledged that they have inadvertently missed the fact that the synthesis and structural characterization of our Cu^I CAArC compounds were the subject of an MSc (L. Balles-Wolf, Master thesis, Würzburg 2018) and an ongoing PhD thesis when our group was still located in the same Institute at the University of Würzburg and that we had already deposited the X-ray diffraction results in the local database and reported them on several national and international conferences before.]
- (53) Liu, X.-Y.; Ding, P.; Huang, J.-S.; Che, C.-M. Synthesis of substituted 1,2-dihydroquinolines and quinolines from aromatic amines and alkynes by gold(I)-catalyzed tandem hydroamination-hydroarylation under microwave-assisted conditions. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2645–2648.
- (54) Zeng, X.; Frey, G. D.; Kinjo, R.; Donnadié, B.; Bertrand, G. Synthesis of a simplified version of stable bulky and rigid cyclic (alkyl)(amino)carbenes, and catalytic activity of the ensuing gold(I) complex in the three-component preparation of 1,2-dihydroquinoline derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8690–8696.
- (55) Díez-González, S.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Stevens, E. D.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. (NHC)CuX complexes: synthesis, characterization and catalytic activities in reduction reactions and Click chemistry. On the advantage of using well-defined catalytic systems. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7595–7606.
- (56) Zhang, Y.; Schulz, M.; Wächter, M.; Karnahl, M.; Dietzek, B. Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *356*, 127–146.
- (57) Schulz, M.; Dröge, F.; Herrmann-Westendorf, F.; Schindler, J.; Görls, H.; Presselt, M. Neutral, heteroleptic copper(I)-4H-imidazolates complexes: synthesis and characterization of their structural, spectral and redox properties. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4835–4842.
- (58) Braunschweig, H.; Dellermann, T.; Dewhurst, R. D.; Hupp, B.; Kramer, T.; Mattock, J. D.; Mies, J.; Phukan, A. K.; Steffen, A.; Vargas, A. Strongly Phosphorescent Transition Metal π -Complexes of Boron-Boron Triple Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4887–4893.
- (59) Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Conley, B. L.; Haiges, R.; Whited, M. T.; Williams, T. J.; Thompson, M. E. Control of emission colour with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands in phosphorescent three-coordinate Cu(I) complexes. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7176–7179.
- (60) Zhang, Q.; Ding, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Xie, Z.; Jing, X.; Wang, F. Novel Heteroleptic CuI Complexes with Tunable Emission Color for Efficient Phosphorescent Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2983–2990.
- (61) Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Aronson, J. W.; Haiges, R.; Whited, M. T.; Thompson, M. E. Structural and Photophysical Studies of Phosphorescent Three-Coordinate Copper(I) Complexes Sup-

ported by an N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Organometallics* **2012**, *31*, 7983–7993.

(62) Penfold, T. J.; Gindensperger, E.; Daniel, C.; Marian, C. M. Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975–7025.

(63) Thompson, S.; Eng, J.; Penfold, T. J. The intersystem crossing of a cyclic (alkyl)(amino) carbene gold(I) complex. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 14304.

(64) Azumi, T.; O'Donnell, C. M.; McGlynn, S. P. On the Multiplicity of the Phosphorescent State of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2735–2742.

(65) Yersin, H.; Czerwieńiec, R.; Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F. TADF Material Design: Photophysical Background and Case Studies Focusing on CuI and AgI Complexes. *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3508–3535.

(66) Yersin, H., Ed. *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*; John Wiley & Sons: Newark, 2018.

(67) Czerwieńiec, R.; Leitzl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 2–28.

(68) Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Modern molecular photochemistry of organic molecules*; Univ. Science Books: Sausalito, Calif., 2010.

(69) Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311–17337.

(70) Clark, J.; Nelson, T.; Tretiak, S.; Cirmi, G.; Lanzani, G. Femtosecond torsional relaxation. *Nat. Phys.* **2012**, *8*, 225–231.

(71) Roy, K.; Kayal, S.; Ravi Kumar, V.; Beeby, A.; Ariese, F.; Umapathy, S. Understanding Ultrafast Dynamics of Conformation Specific Photo-Excitation: A Femtosecond Transient Absorption and Ultrafast Raman Loss Study. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 6538–6546.

(72) Birks, J. B. *Photophysics of aromatic molecules*; Wiley monographs in chemical physics; Birks, J. B., Ed.; Wiley interscience a division of John Wiley & Sons Inc: London, 1970.

(73) Nothaft, M.; Höhla, S.; Jelezko, F.; Frühauf, N.; Pflaum, J.; Wrachtrup, J. Electrically driven photon antibunching from a single molecule at room temperature. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 628.

(74) Bennett, C. H.; Brassard, G. Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing. *Theor. Comput. Sci.* **2014**, *560*, 7–11.

2.5 Phthalazin- und Isochinolin-basierte CAArCs als π -Chromophorliganden für Kupfer(I)-komplexe

Beide bisher vorgestellten Modifikationsmöglichkeiten zur Realisierung roter Emission von Kupfer(I)-carbenkomplexen, der Wechsel der Komplexgeometrie von linear zu trigonal (Kapitel 2.3) und die Absenkung des π^* -Orbitals des Carbens (Kapitel 2.4), konnten erfolgreich umgesetzt werden. Die zweitgenannte Variationsmöglichkeit stellte sich insofern als besser heraus, als dass hierbei im roten Emissionsbereich ($\lambda_{\text{max, Em}} = 620 - 700 \text{ nm}$) deutlich höhere Quantenausbeuten von bis zu 0.32 realisiert werden konnten. Weiterführende Arbeiten sollten sich daher mit der Suche nach geeigneten Alternativen zum DippCAArC beschäftigen, um abermals die Modifikationsmöglichkeiten zu vergrößern. Dabei sollte die wissenschaftliche Frage beantwortet werden, in wie weit die kleinere HOMO-LUMO-Lücke neuartiger Carbene auf die entsprechenden Kupfer(I)-carbenkomplexe zu übertragen sind. Dank großem Forschungsinteresse hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften von Carbenen innerhalb der letzten 15 Jahre^[64,68,69,102] steht mittlerweile eine Vielzahl verschiedener CAArC-Liganden zur Verfügung, die bisher berichteten Grundstruktur motive sind in Abbildung 41 zu sehen.

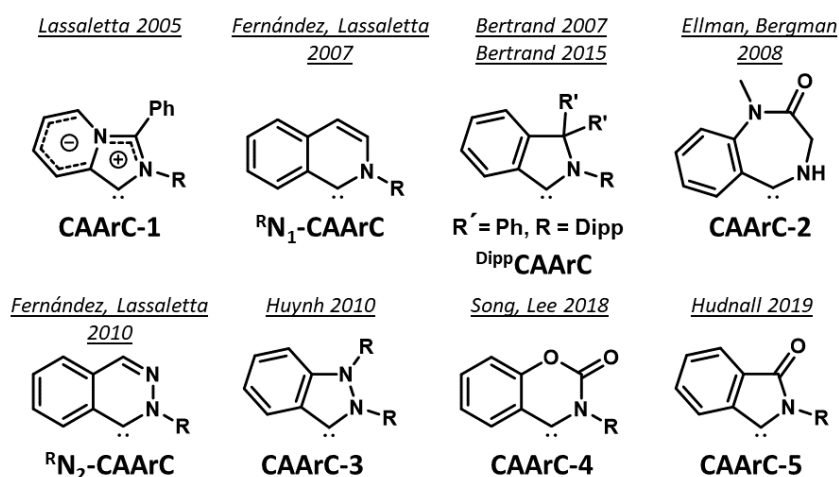


Abbildung 41: Strukturformeln der Grundstruktur motive literaturbekannter CAArCs.

Zu beachten bei der Auswahl geeigneter Alternativen zum DippCAArC -Liganden ist neben der energetischen Lage des π^* -Orbitals auch die Lage des σ -Orbitals. Eine zu große energetische Stabilisierung des letzteren würde in resultierenden Kupfer(I)-komplexen zu einer geringeren Destabilisierung der Kupfer-d-orbitale führen, was wiederum einer gewünschten NIR-Emission im Wege steht. Wie von der Erforschung von MAC- und DAC-Liganden bekannt, führt die Einführung einer Säureamidfunktion im Rückgrat des Carbens zeitgleich zu einer energetischen Absenkung des π^* - und des σ -Orbitals, weswegen im Rahmen dieser Arbeit **CAArC-2**, **CAArC-4** und **CAArC-5** nicht näher in Betracht gezogen wurden.

Nach Ausschluss dieser CAArC-Liganden wurde eine weitere Analyse der übrigen CAArCs durch Berechnung der energetischen Lage der Grenzorbitale vorgenommen (Abbildung 42). Die Liganden **CAArC-1** und **CAArC-3** offenbaren hierbei verglichen mit DippCAArC ($\Delta E = 4.41 \text{ eV}$) eine größere HOMO-LUMO-Lücke ($\Delta(\Delta E) = 0.06 \text{ eV}$ bzw. 0.47 eV) auf, während sowohl R_{N_1} - als auch R_{N_2} -CAArC eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke ($\Delta(\Delta E) = -0.15 \text{ eV}$ (R_{N_1}) bzw. -0.22 eV (R_{N_2})). Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl R_{N_1} - als auch R_{N_2} -CAArC hinsichtlich deren Eignung als π -Chromophorligand an Kupfer(I)-komplexen untersucht, da diese in der Theorie verglichen mit den DippCAArC -Kupfer(I)-verbindungen (Kapitel 2.4) eine weitere bathochrome Verschiebung der Emission bis hin in den NIR-Bereich ermöglichen.

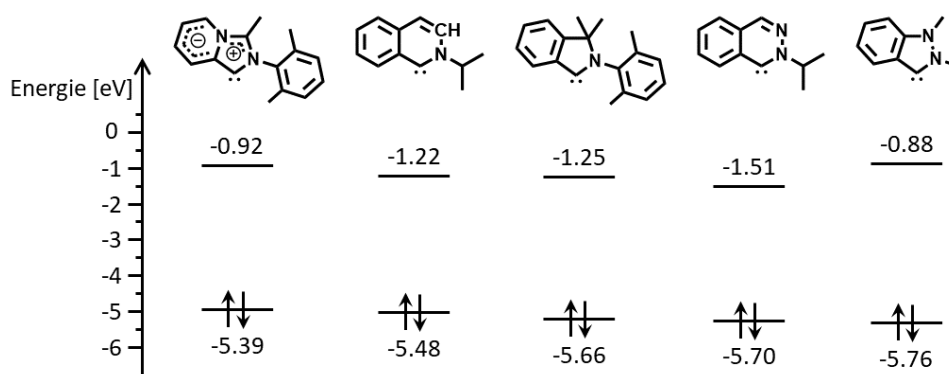
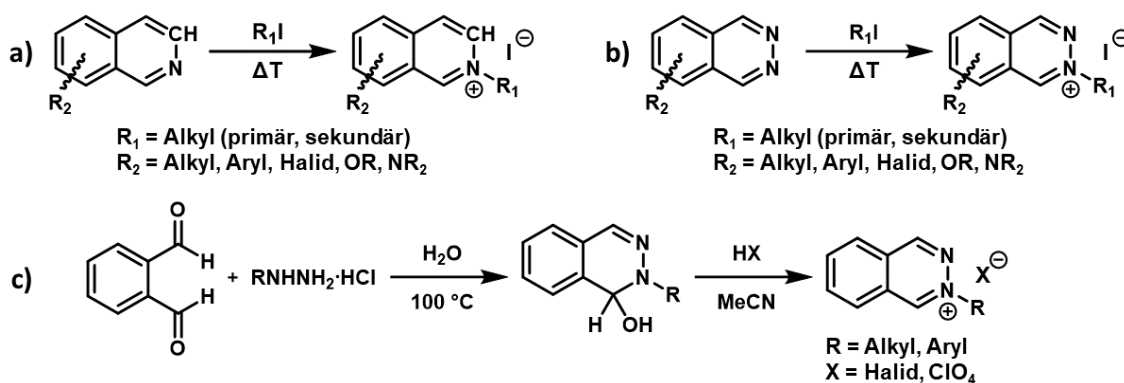


Abbildung 42: Berechnete Lage des HOMOs bzw. LUMOs ausgewählter CAARCs mit vereinfachter Molekülstruktur.

Als weiterer Vorteil von sowohl ${}^R\text{N}_1$ - als auch ${}^R\text{N}_2$ -CAARCs ist die jeweilige simple Syntheseroute zur Darstellung der Vorstufen (Schema 5) ebendieser zu nennen, wobei diese dabei nicht zu einer größeren Einschränkung der Modifikationsmöglichkeiten führt. Im Falle des ${}^R\text{N}_1$ -CAARC-Liganden können beliebige Reste am aromatischen Grundgerüst eingeführt werden, während am Stickstoff verschiedene primäre und sekundäre Alkylreste toleriert werden. Im Falle des ${}^R\text{N}_2$ -CAARC-Liganden sind die Modifikationsmöglichkeiten insbesondere am Stickstoffatom noch größer, da hierbei in einer möglichen Syntheseroute neben Alkyl- auch Arylreste einzuführen sind. Im Falle der Eignung von ${}^R\text{N}_1$ - bzw. ${}^R\text{N}_2$ -CAARCs als π -Chromophorliganden ist also ein exaktes Abstimmen der elektronischen und damit auch der photophysikalischen Eigenschaften grundsätzlich gegeben, was so wiederum beim $\text{D}^{\text{DIP}}\text{CAARC}$ nicht der Fall ist.



Schema 5: Syntheserouten zur Darstellung der Vorstufen von a) ${}^R\text{N}_1$ -CAARC und b), c) ${}^R\text{N}_2$ -CAARC.

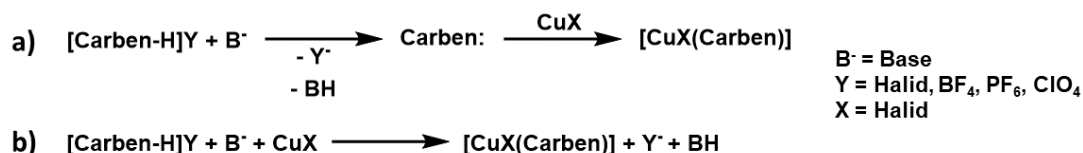
2.5.1 Synthese und Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl die Syntheseroute a) als auch b) aus Schema 5 in enger Anlehnung an die Literaturvorschriften^[87,88] durchgeführt, wobei als Edukte unsubstituiertes Isochinolin bzw. Phthalazin eingesetzt wurden. Als Grund hierfür ist anzuführen, dass mittels dieser Arbeit zunächst einmal die grundsätzliche Eignung der ${}^R\text{N}_1$ - bzw. ${}^R\text{N}_2$ -CAARCs als Liganden für Kupfer(I)-komplexen als aufgezeigt werden sollte. Bis zu Beginn dieser Arbeit waren von diesen Liganden keine Münzmetallkomplexe bekannt.

Wie zu erwarten, läuft die Reaktion hin zum protoniertem CAARC-Salz mit Methyljodid und *iso*-Propyljodid aufgrund des $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionsmechanismus zügig bereits bei moderater Erwärmung (60 °C) in Toluollösung innerhalb von ein bis zwei Tagen vollständig ab. Die zu Beginn farblosen Reaktionslösungen verfärbten sich hierbei jeweils nach gelborange. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zum vollständigen Ausfällen des protonierten CAARC-Salzes Cyclohexan zugegeben, wodurch sich das gewünschte Produkt anschließend abfiltrieren und somit in sehr guten Ausbeuten von > 90% im Grammmaßstab isolieren ließ.

Als weiterer sterisch anspruchsvoller Rest wurde Diphenylmethyl ausgewählt, welcher als bekannter Substituent am $^R\text{N}_2\text{-CAArC}$ durch Reaktion von Phthalazin mit Diphenylbrommethyl einzuführen ist (Schema 6 b)). Die genaue Befolgung der Literaturvorschrift^[88] führte zu einem Rohprodukt, welches neben 85 mol-% noch 15 mol-% Phthalazin enthielt. Die Gesamtausbeute betrug hierbei lediglich 30 % und war dabei verglichen mit der Literatursausbeute von 75 % deutlich reduziert. Einfaches Waschen mit Toluol oder eine Extraktion mit MeCN konnte die Sauberkeit des Rohproduktes nicht verbessern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde von einer weiteren Aufarbeitung abgesehen, da die Reinheit des Rohproduktes als ausreichend für Testansätze angesehen wurde. Im späteren Deprotonierungsschritt sollte Phthalazin deutlich unreaktiver sein als das protonierte CAArC-Salz und im späteren Verlauf einfacher vom entstandenen Metall-CAArC-Komplex abzutrennen sein, da diese Komplexe üblicherweise eine vernünftige Löslichkeit in beispielsweise THF aufweisen, wohingegen die Löslichkeit von Phthalazin in organischen Lösemitteln als schlecht anzusehen ist.

Ausgehend von den zur Verfügung stehenden CAArC-Vorstufen ($[\text{MeN}_X\text{-CAArCH}]\text{I}$ ($X = 1,2$), $[\text{iPrN}_X\text{-CAArCH}]\text{I}$ ($X = 1,2$), $[\text{CHPh}_2\text{N}_2\text{-CAArCH}]\text{Br}$) wurden als Zielkomplexe die jeweiligen Kupfer(I)-halogenid- $^R\text{N}_X\text{-CAArC}$ -komplexe ($X = 1, 2$) ins Auge gefasst, da die analogen $^{\text{Me}}\text{CAArC}$ - bzw. $^{\text{Dipp}}\text{CAArC}$ -Verbindungen zum einen selbst Lumineszenz aufweisen und zum anderen geeignete Synthone darstellten, um auf einfache Art und Weise mittels Salzeliminierung weitere Liganden einzuführen.



Schema 7: Übliche Syntheserouten zur Synthese von Kupferhalogenidcarbenverbindungen.

Als klassische Syntheserouten zur Darstellung von Kupfer(I)-halogenidcarbenverbindungen haben sich in der Literatur insbesondere zwei Möglichkeiten etabliert.^[103] Bei der Variante a) aus Schema 7 wird zunächst die Carbenvorstufe mit einer geeigneten Base deprotoniert und anschließend das „freie“ Carben isoliert und aufgereinigt. Danach wird das Kupferhalogenidsalz in einem organischen Lösemittel (üblicherweise THF) suspendiert und das deprotonierte Carben hinzugegeben. Zuletzt führt Rühren der Suspension für einen Tag zur gewünschten Komplexbildung. Der große Vorteile dieser Syntheseroute ist die üblicherweise hohe Reinheit des Reaktionsprodukts, weswegen als weitere Aufarbeitungsschritte typischerweise lediglich Kristallisationen durchzuführen sind und die Gesamtausbeute entsprechend hoch ausfällt.

Bei der Syntheseroute b) aus Schema 7 wird das Carben dagegen *in situ* mit einer geeigneten Base in Anwesenheit des Kupfer(I)-halogenidsalzes deprotoniert, wobei üblicherweise bei niedrigen Temperaturen < RT gearbeitet wird, um unerwünschte Nebenreaktionen und Nebenprodukte zu verringern. Nichtsdestotrotz sind im Anschluss daran mehrere Aufarbeitungsschritte (Filtration, Waschen des Rohprodukts mit org. Lösemitteln, Umkristallisation) nötig, um das Reinprodukt zu isolieren.

Während bei klassischen NHCs und CAACs beide Syntheserouten möglich sind, kann bei Verwendung von CAArCs nur auf Syntheseroute b) zurückgegriffen werden. Als Grund hierfür ist die deutliche Absenkung des π^* -Orbitals im Vergleich zu NHCs und CAACs zu nennen, was einhergeht mit einer deutlich gesteigerten Reaktivität bzw. Instabilität, weswegen sich „freie“ CAArCs nicht isolieren lassen.^[87–91] Daher wurde zur Synthese der Kupfer(I)-halogenid- $^{\text{iPr}}\text{N}_X\text{-CAArC}$ -zielkomplexe zunächst auf Syntheseroute b) zurückgegriffen.

Die ersten Testreaktionen zur Darstellung der Komplexe wurden zuerst mit der $^{\text{Me}}\text{N}_2\text{-CAArC}$ -Vorstufe durchgeführt. Dabei wurde Kupfer(I)-chlorid bzw. Kupfer(I)-bromiddimethylsulfid zusammen mit KHMDS und $[\text{MeN}_2\text{-CAArCH}]\text{I}$ in einem Schlenkkolben vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Anschließend

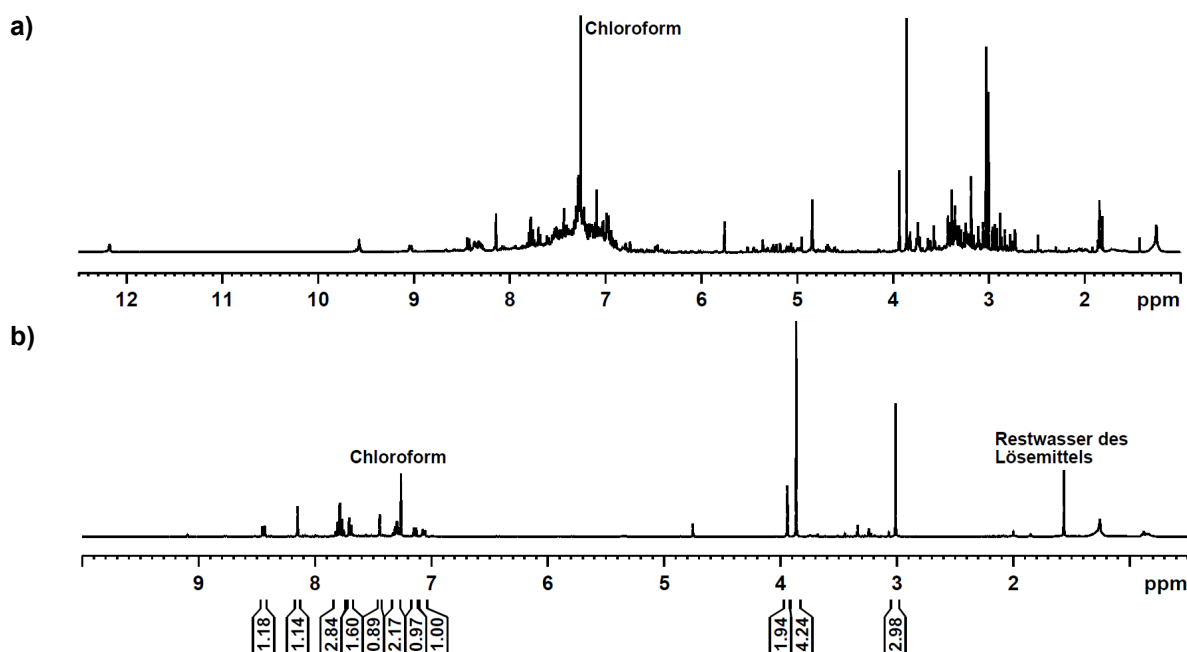


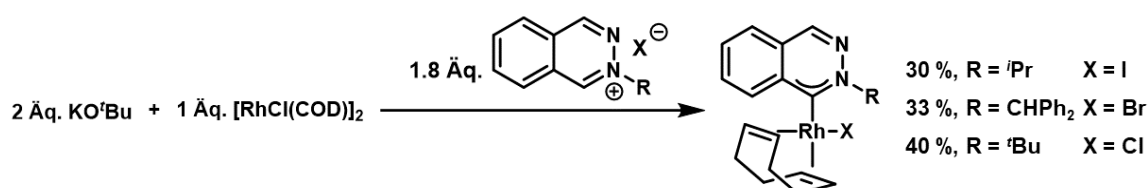
Abbildung 44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsprodukts des Testansatzes zur Darstellung der $[\text{CuX}(\text{Me}^n\text{N}_2\text{-CAArC})]$ -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in CDCl_3 ausgehend von a) CuCl bzw. b) CuBr-SMe_2 .

wurde vorgekühltes THF in das Reaktionsgefäß gegeben und die Reaktion innerhalb von 18 h unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration der Reaktionssuspension wurde das Filtrat im Vakuum getrocknet und vom verbliebenen, braunen Feststoff ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Hierbei waren bei der Reaktionen mit CuCl multiple Signale sowohl im Bereich zwischen 2.5 und 4 ppm als auch im Bereich zwischen 6.8 und 8.5 ppm multiple Signale zu beobachten, was auf eine Vielzahl an Reaktionsprodukten hindeutet (Abbildung 44 a)).

Im Falle der Reaktion mit dem deutlich besser löslichen CuBr-SMe_2 waren insgesamt weniger Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vorhanden (Abbildung 44 b)). Nichtsdestotrotz überstieg die Anzahl der zu sehenden Signale im aromatischen Bereich mit 8 Signalen und Gesamtintegral 12 deutlich die Anzahl der erwarteten Signale von 6 mit Gesamtintegral 6. Im Bereich zwischen 3 und 4 ppm waren außerdem drei Singulett-Signale mit nennenswerten Integralen von 2, 4 und 3 vertreten, welche den Methylsubstituenten verschiedener gebildeter $\text{Me}^n\text{N}_2\text{-CAArC}$ -Spezies zugeordnet werden können.

In beiden Fällen also deutet das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht auf eine selektive Synthese zur Darstellung der Zielkomplexe hin, vielmehr muss von einer Vielzahl verschiedener stattfindender Prozesse ausgegangen werden. Die klassische Syntheseroute zur Darstellung von Kupferhalogenidcarbenverbindungen ist also augenscheinlich nicht auf das Arbeiten mit $\text{R}^n\text{N}_2\text{-CAArCs}$ zu übertragen, weswegen eine Veränderung des Reaktionsmechanismus vorgenommen wurde. Als Vorbild wurde dabei die Syntheseroute zur Darstellung der $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{X})(\text{R}^n\text{N}_2\text{-CAArC})]$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Halogenid}, \text{COD} = \text{Cyclooctadien}$) herangezogen (Schema 8).

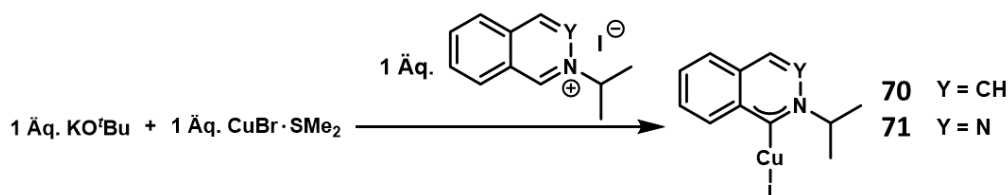
Zunächst reagieren bei dieser Syntheseroute zwei Äquivalente KO^tBu mit einem Äquivalent $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ miteinander und bilden *in situ* $[\text{Rh}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{COD})]_2$, welches anschließend sowohl als Base zum Deprotonieren der CAArC -Vorstufe als auch als Metallprecursor zum Abfangen des freien CAArCs



Schema 8: Literaturbekannte Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{RhX}(\text{COD})(\text{R}^n\text{N}_2\text{-CAArC})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = ^i\text{Pr}, \text{CHPh}_2, ^t\text{Bu}$).

fungiert. Das Gegenion des Carbensalzes sättigt anschließend das Metall-CAArC-Fragment ab. Nach Trocknung des Reaktionsansatzes wird zuletzt eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie vorgenommen.

In einem ersten Versuch wurden exakt die gleichen Bedingungen (2 Äq. KO^tBu, 1.8 Äq. Carbensalz, 1 Äq. CuBr·SMe₂) angewendet, um Kupfer(I)-ⁱPrN₂-CAArC-iodid zu synthetisieren, jedoch war auch hierbei keine selektive Reaktion festzustellen. Eine versuchte Aufreinigung mittels Säulenchromatographie scheiterte aufgrund der Instabilität des Kupfer(I)-komplexes auf dem Säulenmaterial. Sukzessive Verringerungen der Äquivalente der zugegebenen Base und des Carbensalzes zeigten hingegen eine Verbesserung des Verhältnisses von Haupt- zu Nebenprodukten auf, wobei bei einem Äquivalentenverhältnis von 1:1:1 von Base zu Carbensalz zu Metallprecursor die höchste Selektivität der Reaktion festgestellt wurde.



Schema 9: Syntheseroute zur Darstellung der [Cu(I)ⁱPrN₂-CAArC]-Verbindungen (Y = 1 (70), 2 (71)).

Bei einer *in situ* Umsetzung äquimolarer Mengen Kupfer(I)-bromididimethylsulfid mit KO^tBu (ca. 1 h in THF suspendieren) und anschließender Zugabe einer äquimolaren Menge des [ⁱPrN_Y-CAArCH]⁺-Salzes (Y = 1,2) entsprechend Schema 9 konnten nach einer Reaktionszeit von 16 h und anschließender Aufarbeitung (Trocknung der Reaktionlösung im Vakuum, Waschen des Rückstands mit Diethylether) die in Abbildung 45 gezeigten ¹H-NMR-Spektren aufgenommen werden. Die gewünschte Bildung der Zielkomplexe **70** ([Cu(ⁱPrN₁-CAArC))] und **71** ([Cu(ⁱPrN₂-CAArC)]) ist in beiden Fällen eindeutig zu erkennen.

Im Falle des ⁱPrN₁-CAArC-Komplexes sind im aromatischen Bereich vier Signale mit Integral 1 sowie ein Signal mit Integral 2 zu beobachten, was so für den Zielkomplex **70** erwartet werden kann. Weiterhin findet sich bei 1.73 ppm ein Dublettsignal mit Integral 6, was mit dem Signal von D₇-THF überlagert und den Methylgruppen des *iso*-Propylsubstituenten zugeordnet wird. Das CH-Proton des *iso*-Propylsubstituenten zeigt ein charakteristisches Septettsignal bei 5.66 ppm mit Integral 1.

Im Falle des ⁱPrN₂-CAArC-Komplexes sind im aromatischen Bereich zwei Signale mit Integral 1 sowie ein Signal mit Integral 3 zu beobachten, während im aliphatischen Bereich ein Dublettsignal der Methylgruppen des *iso*-Propylsubstituenten bei 1.70 ppm vorhanden ist. Auch in diesem ¹H-NMR-Spektren ist das charakteristische Septettsignal des CH-Protons des *iso*-Propylsubstituenten zu sehen und befindet sich bei 5.71 ppm.

In beiden Fällen handelt es sich beim Reaktionsprodukt allerdings nicht um einen Reinstoff. Als Verunreinigungen waren nicht näher identifizierte ⁱPrN_Y-CAArC-Fragmente zu beobachten, was am Vorhandensein weiterer Septettspezies im Bereich zwischen 5.6 ppm und 5.2 ppm im Protonen-NMR-Spektrum festgestellt wird. Mittels verschiedener Aufreinigungsmethoden (Waschen mit Pentan, Diethylether und MeCN, Sublimation, Soxhletextraktion mit Diethylether, Umkristallisation in THF-Lösung) konnte die Reinheit des Rohprodukts nicht verbessert werden, jedoch gelang es mittels langsamer Diffusion von Pentan in eine halbgesättigte THF-Lösung wenige Einkristalle zu erhalten, welche von ausreichender Qualität für die Einkristallröntgenstrukturanalyse waren.

Die ermittelten dimeren Molekülstrukturen im Einkristall sind in Abbildung 46 abgebildet, ausgewählte Bindungslängen dieser Verbindungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

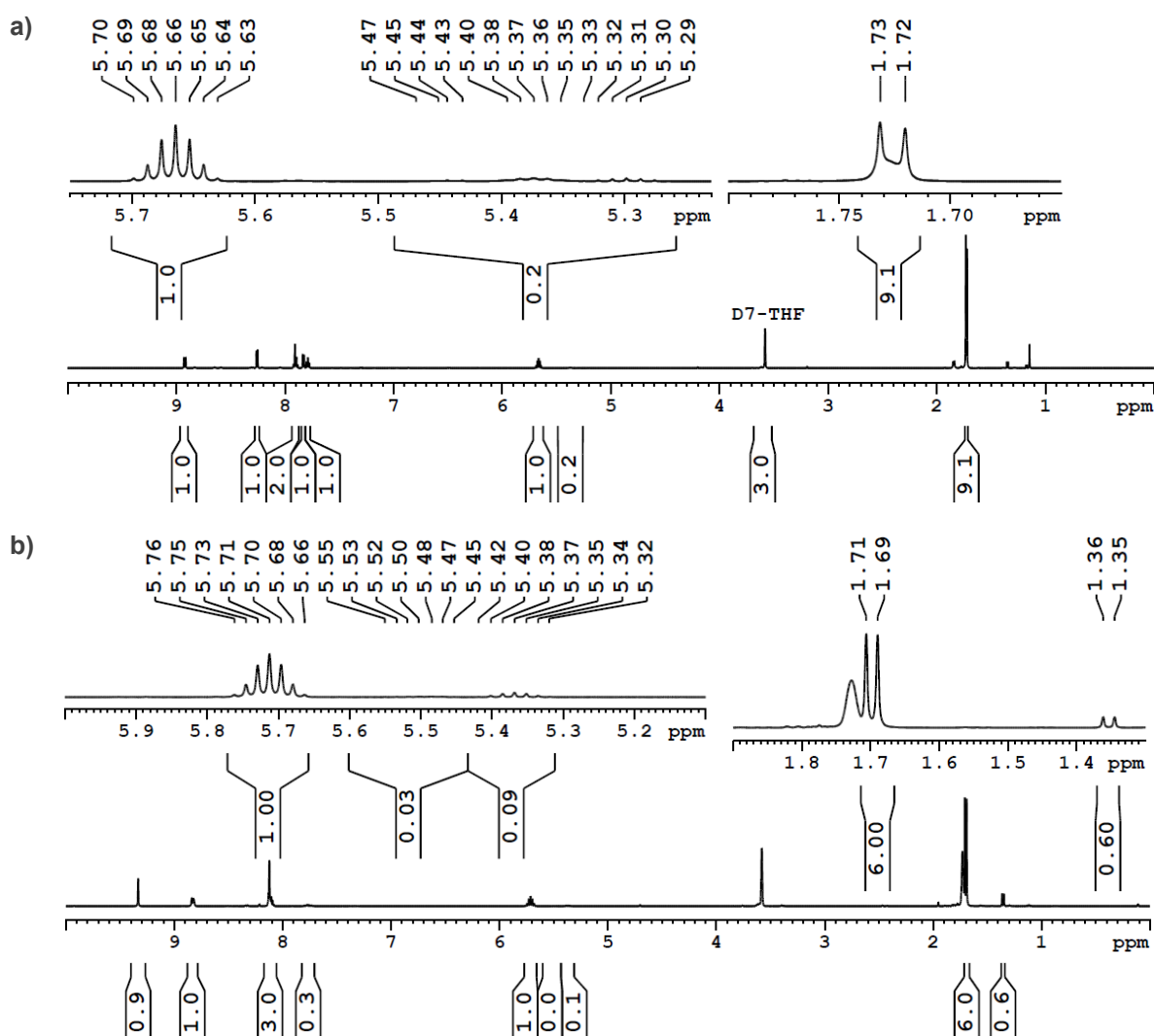


Abbildung 45: ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts zur Synthese des $[\text{Cu}(\text{iPr}_2\text{N}_Y\text{-CAArC})]$ -Komplexes ($Y = 1$ (a), 2 (b)) in D_8 -THF mittels *in situ* Bildung von CuO^tBu .

Als weitere Optimierung bei der Reaktion ausgehend vom $[\text{iPr}_2\text{N}_2\text{-CAArCH}]\text{I}$ -Salz wurde ein Wechsel der Base von KO^tBu hin zu KHMDS vorgenommen und darüber hinaus die Äquivalenzzahl der Base auf 1.2 erhöht. Die restliche Reaktionsführung wurde beibehalten. Während im ^1H -NMR-Spektrum keine Verbesserung der Selektivität festgestellt wurde, konnten mittels Kristallisation (Lagerung einer gesättigten THF-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$) des Testansatzes Einkristalle erhalten werden, wobei unter dem Mikroskop zwei verschiedene, leicht farblich unterschiedliche gelborange Kristallarten zu erkennen waren. Neben Reproduktion eines Einkristalls der Verbindung **71a** konnte darüber hinaus mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse die trigonale Verbindung **71b** mit zwei $\text{iPr}_2\text{N}_2\text{-CAArCs}$ und einem Iodidoliganden identifiziert werden (Abbildung 46). Diese trigonale Verbindung könnte eines der nicht näher identifizierten Nebenprodukte bei der Synthese der Verbindung **71a** darstellen.

Die Verbindungen **70a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{iPr}_2\text{N}_1\text{-CAArC})_2]$) und **71a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{iPr}_2\text{N}_2\text{-CAArC})_2]$) liegen im Einkristall als dimere Verbindungen vor, wobei die Iodidoliganden die zwei Kupfer(I)-zentren verbrücken. Diese dimere Struktur ist bei $[\text{CuX}(\text{Carben})]$ -Verbindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; Carben = NHC , MeCAAC , DippCAArC) unüblich, dennoch insbesondere bei $[\text{CuI}(\text{NHC})]$ -Verbindungen^[103,104,105] bekannt. Ausgewählte Beispiele hierfür sind als Strukturformel ebenfalls in Abbildung 46 (**72a-c**) dargestellt. Hierbei kann die Cu_2I_2 -Kerneinheit entweder gewinkelt vorliegen und eine Schmetterlingsstruktur aufweisen (**72a**) oder planar vorliegen (**72b** und **72c**).

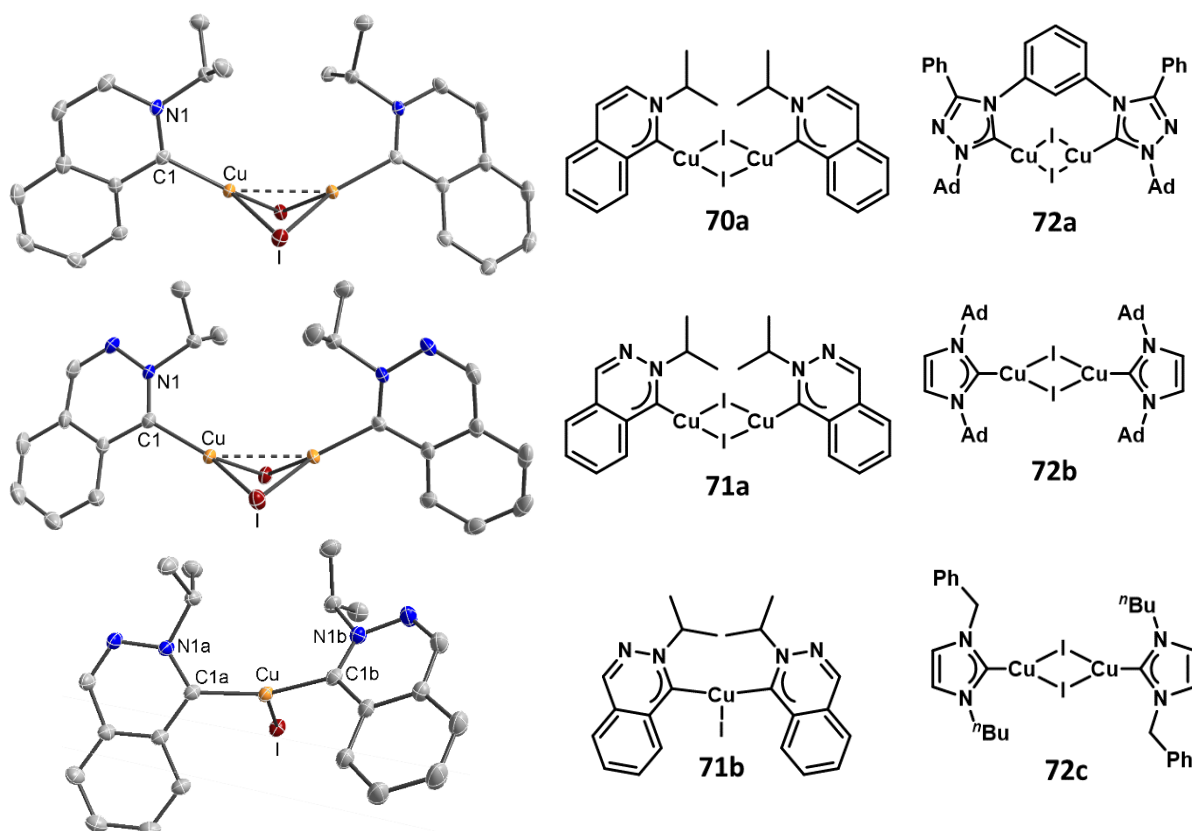


Abbildung 46: Molekülstrukturen der Verbindungen 70a ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{iprN}_1\text{-CAArC})_2]$), 71a ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{iprN}_2\text{-CAArC})_2]$) und 71b ($[\text{Cu}(\text{iprN}_2\text{-CAArC})]$) im Einkristall (links). Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Weiterhin sind die Strukturformeln der Verbindungen 70a, 71a, 71b sowie 72a-c dargestellt (rechts).

Die Cu₂I₂-Kerneinheiten der Verbindung **70a** und **71a** weisen eine Schmetterlingsstruktur auf und ähneln daher mehr Verbindung **72a**. Verbindung **71a** zeigt eine stark verzerrte trigonale Koordination des Kupfer(I)-zentrums ($\angle_{\text{C1a-Cu-C1b}} = 148.972(70)^\circ$, $\angle_{\text{C1a-Cu-I}} = 102.031(47)^\circ$, $\angle_{\text{C1b-Cu-I}} = 108.031(48)^\circ$) und ist eines der wenigen Beispiele von Kupfer(I)-halogenid-bis-(carben)-verbindungen in der Literatur, bei welchem eine Koordination des Halogenids an das Kupferzentrum zu beobachten ist und das Halogenid nicht „outersphere“ als Anion vorliegt.^[105,106]

Zur weiteren Analyse der Molekülstrukturen sind ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **70a**, **71a-b** sowie **72a-c** in Tabelle 7 aufgelistet. Während die Verbindungen mit planarer Cu₂I₂-Kerneinheit (**72b** und **72c**) Kupfer-Kupfer-Abstände größer als 2.8 Å aufweisen, zeigen die Strukturen mit Schmetterlingsstruktur Kupfer-Kupfer-Abstände kleiner als 2.8 Å und damit unterhalb des doppelten van-der-Waals-Radius (v.d.W.-Radius) eines Kupfer(I)-ions ($R_{\text{vdW}}(\text{Cu}) = 1.4 \text{ \AA}^{[107]}$), was auf cuprophile Wechselwirkungen hindeuten könnte.

Die Kupfer-Carbenkohlenstoff-Abstände der Verbindungen **70a**, **71a**, **71b** sowie **72a-c** liegen alle im Bereich zwischen 1.9182(29) Å und 1.9463(12) Å und damit innerhalb des typischen Bereichs einer Kupfer-C-Einfachbindung bzw. der Kupfer-Carbenkohlenstoff-Abstände ($d_{\text{Cu-C1}}$) monomerer $[\text{Cu}(\text{X})(\text{NHC})]$ -Verbindungen (X = Halogenid) (1.87-1.96 Å).^[103] Eine erhöhte π -Rückbindung aufgrund gesteigerter π -Akzeptorstärke der N₁- bzw. N₂-CAArC verglichen mit herkömmlichen NHCs ist nach Analyse der Kristallstruktur also nicht festzustellen. Weiterhin ist auch zwischen dem N₁- und N₂-CAArC kein Unterschied hinsichtlich der $d_{\text{Cu-C1}}$ -Bindungslänge festzustellen, was aufgrund unterschiedlicher π -Akzeptanz erwartet werden konnte.

Tabelle 7: Kupfer-Kupfer-Abstände ($d_{\text{Cu-Cu}}$) sowie Kupfer-Carbenkohlenstoff-Bindungslängen ($d_{\text{Cu-C1}}$) der Verbindungen 70a, 71a,b sowie 72a-c.

	70a	71a	71b	72a	72b	72c
$d_{\text{Cu-Cu}}$ [Å]	2.7096(6)	2.7517(2)	--	2.6631(12)	2.9510(3)	2.8959(19)
$d_{\text{Cu-C1}}$ [Å]	1.9354(8)	1.9356(33)	1.9304(18)	1.9182(29)	1.9463(12)	1.9275(86)
			1.9343(15)	1.9287(23)		

Durch Erhöhung des sterischen Anspruchs sollte die Dimerbildung verhindert werden, weswegen als weiterer Versuch ein Testansatz ausgehend von $[\text{CHPh}_2\text{N}_2\text{-CAArCH}]\text{Br}$ durchgeführt wurde. Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen in enger Anlehnung an die Syntheseroute aus Schema 8 (2 Äquivalente Base, 1 Äquivalent $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$, 1.8 Äquivalente CAArC-Vorstufe) gewählt. Zunächst wurde die Reaktionssuspension filtriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Der braunrote Rückstand wurde mit Acetonitril und Diethylether gewaschen und anschließend ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen, wobei keine Eduktsignale mehr zu beobachten waren. Die beobachtete Vielzahl an Signalen im aromatischen Bereich zeigte allerdings multiple Reaktionsprodukte an. Zuletzt wurde ausgehend von der NMR-Lösung ein Kristallisationsansatz durchgeführt, um mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zumindest eines der möglichen Reaktionsprodukte zu identifizieren. Mittels langsamer Diffusion von Hexan in die CDCl_3 -Lösung wurde neben amorphen Niederschlag wenige rote Einkristalle erhalten, wobei die Einkristallröntgenstrukturanalyse eine ebenfalls dimere Struktur aufzeigte (Abbildung 47). Der CHPh_2 -Substituent als sterisch anspruchsvollerer Rest am N1-Stickstoff ist augenscheinlich nicht groß genug, um eine Dimerisierung zu verhindern. Verglichen mit den Strukturen der dimeren Verbindungen **70a** ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2.7096(6)$) und **71a** ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2.7517(2)$) zeigt Verbindung **73** einen verlängerten Kupfer-Kupfer-Abstand von $2.8669(9)$ Å knapp oberhalb des doppelten v.d.W.-Radius von Kupfer(I). Im Gegensatz dazu ist die Kupfer-Carbenkohlenstoff-Bindungslänge bei **73** verglichen mit **70a** und **71a** offensichtlich verkürzt ($d_{\text{Cu1-C1a}} = 1.875(3)$ Å, $d_{\text{Cu2-C1b}} = 1.873(3)$ Å (**73**); $d_{\text{Cu-C1}} = 1.9354(8)$ Å (**70a**), $d_{\text{Cu-C1}} = 1.9356(33)$ Å (**71a**), was für einen deutlich erhöhten π -Rückbindungsanteil spricht. Ein möglicher Grund hierfür ist die gesteigerte Donorstärke des Brom- bzw. des Sauerstoffatoms verglichen mit der Donorstärke eines Iodatoms, was wiederum die Elektronendichte am Kupfer erhöht und damit die Kupfer-d-orbitale stärker destabilisiert.

Im weiteren Verlauf wurde von Arbeiten mit dem $[\text{CHPh}_2\text{N}_2\text{-CAArCH}]\text{Br}$ -Salz abgesehen, da die Dimerbildung trotz des sterischen Anspruchs des CHPh_2 -Substituentens nicht unterbunden wird. Daher wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich *iso*-Propyl als Substituent verwendet.

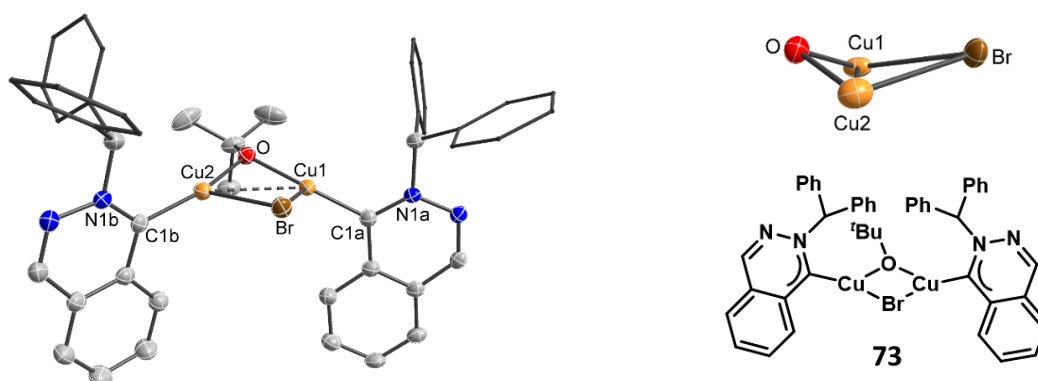
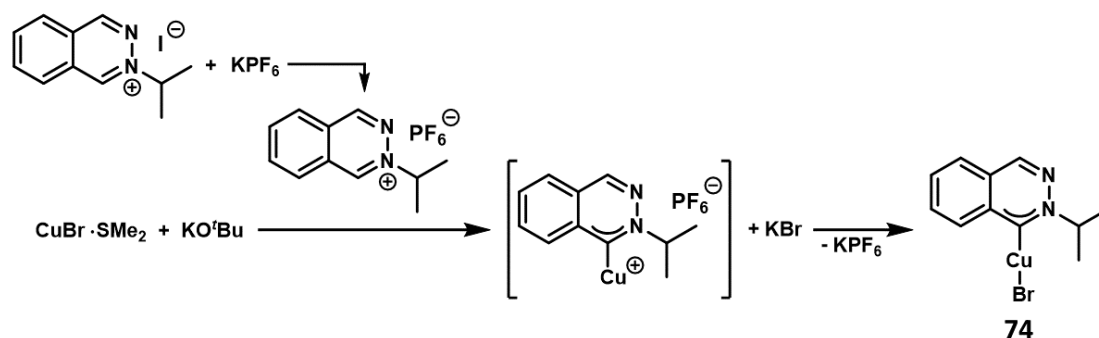


Abbildung 47: Molekülstruktur im Einkristall (links), vergrößerte Darstellung der Cu_2BrO -Kerneinheit (rechts oben) sowie Strukturformel (rechts unten) der Verbindung **73** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\text{CHPh}_2\text{N}_2\text{-CAArC})]$). Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und kokristallisiertes Heptan nicht abgebildet sowie die Phenylreste der CHPh_2 -Substituenten im Stäbchenmodell dargestellt. Weiterhin trat eine Fehlordnung bei einem der Phenylreste des CHPh_2 -Substituentens am N1b-Stickstoff auf, wobei nur die häufiger repräsentierte Komponente gezeigt wurde.

Die Synthese der Carbenvorstufen sowie der dimeren Komplexe lassen sich hiermit zuverlässig durchführen. Weiterhin wurden weiterführende Optimierungen und Modifikationen aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen ausschließlich ausgehend vom N₂-CAArCH-Salz vorgenommen, da bisher keine Unterschiede hinsichtlich Reaktivität zwischen N₁- und N₂-CAArC-Komplexen festgestellt wurde. Das N₂-CAArC bietet laut unseren theoretischen Betrachtungen aber den Vorteil des tieferliegenden LUMOs (Abbildung 42), womit die Realisierung der gewünschten roten bzw. NIR-Emission besser umzusetzen sein sollte.

Als nächste Modifikationsmöglichkeit sollte der Austausch der verbrückenden Iodidoliganden der Verbindung **71a** durch leichtere Homologe (Cl, Br) untersucht werden. Basierend auf der bisher etablierten Syntheseroute (Schema 9) werden hierfür allerdings die CAArC-Vorstufen mit Chlorid- bzw. Bromidanionen benötigt. Der bekannte Syntheseweg (Schema 5) der Alkylierung von Phthalazin ausgehend von einem *iso*-Propylhalogenid zur Darstellung der entsprechenden [^{*i*}PrCAArCH]X-Verbindungen (X = Cl, Br) ist hierbei ungeeignet, da Bromid und insbesondere Chlorid die deutlich schlechteren Abgangsgruppen verglichen mit Iodid darstellen und die Gesamtreaktion zur Darstellung der CAArC-Vorstufe hierdurch um ein vielfaches langsamer ablaufen sollten. In einer Testreaktion mit Phthalazin und *iso*-Propylbromid wurden, wie zu erwarten war, nur 13 % Ausbeute erzielt. Die gewählten Reaktionsbedingungen entsprachen hierbei den Reaktionsbedingungen zur Synthese des [^{*i*}PrN₂-CAArCH]I-Salzes, welches mit einer Ausbeute von 92 % isoliert werden konnte.

Daher wurde eine Änderung des Synthesewegs zur Darstellung der Kupfer(I)-N₂-CAArC-Verbindungen ins Auge gefasst, um die Limitierung des Halogenidliganden zu umgehen. Ausgehend vom [^{*i*}PrN₂-CAArCH]I-Salz sollte zunächst eine Umsalzung mittels KPF₆ zum [^{*i*}PrN₂-CAArCH]PF₆ vorgenommen werden, wodurch bei der Reaktion mit *in situ* gebildetem CuO^{*t*}Bu die Bildung eines [Cu(^{*i*}PrN₂-CAArC)]PF₆-Intermediat erwartet wurde. Die zur Bildung von CuO^{*t*}Bu verwendeten Edukte CuBr·SMe₂ und KO^{*t*}Bu bilden als weiteres Produkt KBr, welches zuletzt als Halogenidquelle dienen kann und durch Eliminierung von KPF₆ das Kupfer(I)-zentrum mit Bromid als Ligand absättigt (Schema 10).



Schema 10: Syntheseroute zur Darstellung des [CuBr(^{*i*}PrN₂-CAArC)]-Komplexes (**74**).

Die Darstellung des [^{*i*}PrN₂-CAArCH]PF₆-Salzes konnte ausgehend von [^{*i*}PrN₂-CAArCH]I und KPF₆ in akzeptabel guten Ausbeuten von 80 % umgesetzt werden. Der nur mäßige Löslichkeitsunterschied zwischen Iodid- und Hexafluorophosphat-Salz verhinderte hierbei höhere Ausbeuten.

Diese so erhaltene [^{*i*}PrN₂-CAArCH]PF₆-Salz wurde zu einer Suspension von CuBr·SMe₂ und KO^{*t*}Bu in THF gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die orange Suspension wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet, mehrmals großzügig mit Et₂O und MeCN gewaschen und anschließend erneut in THF aufgenommen. Mittels Diffusion von Pentan in diese THF-Lösung konnte das Produkt anschließend auskristallisiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielte Ausbeute betrug lediglich 16 %, wobei das großzügige Waschen insbesondere mit Acetonitril sowie unvollständige Kristallisation als Gründe für die geringe Ausbeute zu nennen sind. Im Rahmen der durchgeführten Testsynthese war dies dabei beabsichtigt, um die Isolierung eines Reinstoffs zu gewährleisten.

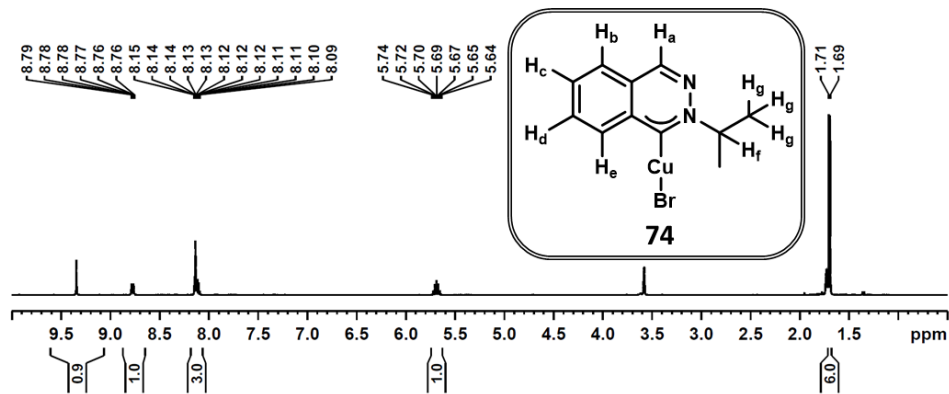


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **74** ($[\text{CuBr}(\text{IPr})\text{N}_2\text{-CAArC}]$) in $\text{D}_8\text{-THF}$ sowie Strukturformel zur Veranschaulichung der gewählten Nomenklatur der Wasserstoffatome der Verbindung.

Das ^1H -NMR-Spektrum des kristallinen Reaktionsprodukts in $\text{D}_8\text{-THF}$ (Abbildung 48) weist im aromatischen Bereich drei Signale auf, welche dem aromatischen Grundgerüst des $\text{N}_2\text{-CAArCs}$ zugeordnet werden können. Das Singulettsignal bei 9.35 ppm mit Integral 1 entspricht hierbei dem Proton H_a während die Multiplettsignale bei 8.77 ppm mit Integral 1 und 8.12 ppm mit Integral 3 den Protonen $\text{H}_b\text{-H}_e$ zugeordnet werden können. Die gewählte Nomenklatur der Wasserstoffatome ist der Strukturformel in Abbildung 48 zu entnehmen. Das Septettsignal bei 5.69 mit Integral 1 und einer Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz entspricht dem Proton H_f der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, das Dublettsignal bei 1.70 ppm mit Integral 6 und einer Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz wiederum den Protonen H_g der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte das Signal des Carbenkohlenstoffs bei 200.7 ppm detektiert werden. Im Vergleich dazu zeigt die analoge DipPCAArC -Verbindung **75** ($[\text{CuBr}(\text{DipPCAArC})]$) ein Signal bei 232.2 ppm für den Carbenkohlenstoff im ^{13}C -NMR-Spektrum.^[101] Als Erklärung für den deutlich weniger stark abgeschirmten Carbenkohlenstoff in Verbindung **74** kann die Integration dessen in den aromatischen Heteroaromaten des $\text{N}_2\text{-CAArCs}$ genannt werden, wohingegen bei Verbindung **75** der Carbenkohlenstoff nicht in ein aromatisches Ringsystem integriert und daher elektronärmer ist. Die bei der Isolierung des Reinstoffs **74** erhaltenen Einkristalle zeigten in der Röntgenstrukturanalyse in Analogie zur Verbindung **71a** ebenfalls eine dimere Molekülstruktur (Verbindung **74a**, Abbildung 49) im Einkristall auf. Die Cu_2Br_2 -Kerneinheit weist bei Verbindung **74a** gleichfalls eine Schmetterlingsstruktur auf, wobei der Kupfer-Kupfer-Abstand mit $d_{\text{Cu-Cu}} = 2.8710(5)$ Å länger ist als bei der analogen Iodidverbindung **71a** ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2.7517(2)$ Å) und knapp oberhalb des doppelten v.d.W.-Radius von Kupfer(I) liegt. Die Kupfer-Carbenkohlenstoffbindung dagegen ist bei **74a** mit $d_{\text{Cu-C1}} = 1.9150(14)$ Å etwas kürzer als bei **71a** ($d_{\text{Cu-C1}} = 1.9356(33)$ Å) und ist mit den stärkeren Bromidoliganden zu erklären, welche die Elektronendichte am Kupfer(I)-zentrum und hierdurch den π -Rückbindungsanteil der Cu-C_1 -Bindung erhöht.

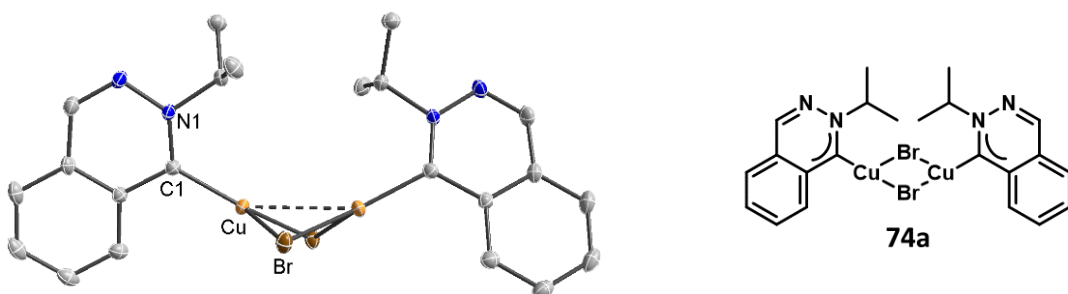


Abbildung 49: Molekülstruktur der Verbindung **74a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{IPr})\text{N}_2\text{-CAArC}]_2$) im Einkristall (links). Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Weiterhin ist die Strukturformel der Verbindung **74a** gezeigt (rechts).

Zur Synthese des Chlorido-Zielkomplexes [CuCl(ⁱPrN₂-CAArC)] (**76**) wurde abermals eine Änderung der Reaktionsbedingungen vorgenommen, um eine höhere Sauberkeit des Rohprodukts zu erhalten. Anstelle der *in situ* Umsetzung von CuX (X = Cl, Br, I) mit KO^tBu sollte dabei zunächst CuO^tBu synthetisiert und aufgereinigt werden. Im Anschluss daran sollten äquimolare Mengen hiervon mit einem CAArCH-Salz umgesetzt werden. Um mittels dieser Syntheseroute Chlorid als Ligand am Kupfer(I)-zentrum zu erhalten, wurde äquimolare Mengen von CuO^tBu und [ⁱPrN₂-CAArCH]PF₆ in Anwesenheit eines 2.5-fachen Überschusses NaCl in THF miteinander umgesetzt, wobei sich die zunächst farblose Suspension über Nacht gelb verfärbte. Anschließend wurde der Reaktionsansatz filtriert und zuletzt im Vakuum getrocknet. Der erhaltene gelborange Feststoff wurde mittels einer Soxhletextraktion mit Diethylether (24 h zum Reflux erhitzt) weiter aufgereinigt. Nach Trocknung der Diethyletherlösung wurde erneut ein gelboranger Feststoff erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum hiervon waren zwei Septettspezies zu beobachten, was verglichen mit der Syntheseroute zur Darstellung der Iodidkomplexe **70a** bzw. **71a** eine erhöhte Selektivität (drei/vier Septettssignale; Abbildung 45) darstellt. Das Verhältnis dieser beiden Septett-Spezies entsprach hierbei 100:8. Als weitere Aufreinigung wurde ausgehend von der NMR-Lösung eine Kristallisation vorgenommen, wobei langsam Pentan in die THF-Lösung diffundierte und innerhalb von zwei Tagen die Bildung von Kristallen zu beobachten war.

Unter dem Mikroskop war neben vielen gelben Kristallen wenige gelborange Kristalle zu beobachten, weswegen davon ausgegangen wird, dass es sich bei den gelben Kristallen um das Hauptprodukt und bei den gelborangen Kristallen um ein Nebenprodukt handelt. Beide Kristalle waren hierbei von geeigneter Qualität für die Einkristallröntgenstrukturanalyse, wie ein durchgeführter Schnellscan beider Kristallarten auf dem Diffraktometer aufzeigte.

Anschließend wurden zunächst die gelben Kristalle vermessen, wobei die erhaltene Molekülstruktur die Bildung des Chloridokomplexes **76** bestätigt (Abbildung 50). Nach Vermessung der gelben Einkristalle sollten die gelborangen Einkristalle vermessen werden, welche sich jedoch innerhalb weniger Stunden bei Lagerung in Kristallöl (NVH Öl von *Jena Bioscience*) trübten und hierdurch nicht mehr von ausreichender Qualität für die Einkristallstrukturanalyse waren. Als Grund hierfür wird der Entzug der cokrystallisierten THF-Moleküle angenommen. Nach Diskussion der erhaltenen Molekülstruktur des Hauptprodukts erfolgt daher im Anschluss lediglich eine Beschreibung der Konnektivität der Atome im Nebenprodukt.

Im Gegensatz zu den analogen Bromido- bzw. Iodidverbindungen (**74a** bzw. **71a**) liegt das Hauptprodukt **76** im erhaltenen gelben Einkristall als Monomer vor, wobei zwei Komplexmoleküle mittels π - π -Wechselwirkung miteinander interagieren. Definiert man für beide Monomereinheiten jeweils die Cu-C-N-Ebene als Ebene der aromatischen Ringsysteme, liegen beide Ringsysteme nahezu ideal parallel zueinander, der Winkel zwischen den beiden Ringebenen beträgt lediglich 4.859(305)°. Der Abstand des C2-Kohlenstoffs zur Cu1-C1-N1 beträgt 3.1984 Å, der Abstand des C1-Kohlenstoffs zur Cu2-C2-N2 ist 3.3050 Å. Der Abstand beider aromatischer Ringsysteme liegt also in einem Bereich zwischen 3.2 bis 3.3 Å und entspricht damit dem typischen Abstand zweier aromatischer Ringsysteme, welche mittels π - π -Wechselwirkung miteinander interagieren. Die Ringsysteme zeigen weiterhin eine parallele Verschiebung zueinander auf, was typisch ist für an Übergangsmetalle gebundene *N*-Heteroaromatische Liganden, welche π - π -Wechselwirkung miteinander aufweisen.^[108] Darüber hinaus ist eine Verdrehung der beiden Monomere zu beobachten, sodass der Winkel zwischen der Cu1-Cl1- und Cu2-Cl2-Achse 59.408(52)° beträgt und die beiden Kupfer(I)-zentren sich hierdurch bis auf einen Abstand von $d_{\text{Cu1-Cu2}} = 3.2411(10)$ Å annähern. Eventuell ist diese beginnende cuprophile Interaktion der Grund für die Verdrehung der beiden Monomere zueinander.

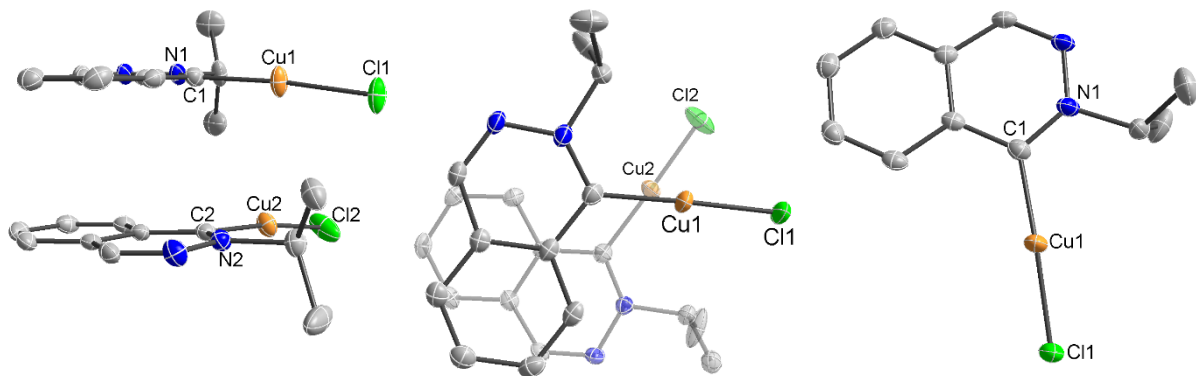


Abbildung 50: Molekülstruktur der Verbindung **76** ($[\text{CuCl}(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})]$) im Einkristall. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Kupfer-Carbenkohlenstoff-Abstand beträgt bei den monomeren Einheiten $1.8955(37)$ Å ($d_{\text{C}_1\text{-Cu}_1}$) bzw. $1.8904(36)$ Å ($d_{\text{C}_2\text{-Cu}_2}$), der Winkel zwischen beiden Liganden am Kupfer $174.771(119)^\circ$ ($\sphericalangle_{\text{C}_1\text{-Cu}_1\text{-Cl}_1}$) bzw. $173.156(118)^\circ$ ($\sphericalangle_{\text{C}_2\text{-Cu}_2\text{-Cl}_2}$). Die $[\text{CuCl}(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})]$ -Vergleichsverbindung **22** zeigt einen vergleichbaren Bindungswinkel $\sphericalangle_{\text{C-Cu-Cl}} = 173.545(41)^\circ$ auf, während der Kupfer-Carbenkohlenstoff-Abstand mit $d_{\text{C-Cu}} = 1.8766(14)$ Å etwas kürzer. Der Grund für letzteres könnte die höhere σ -Donorstärke von $\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC}$ verglichen mit $\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC}$ (siehe Abbildung 42) sein.

Vom Nebenprodukt (gelborange Kristalle) konnte wie erläutert lediglich ein Schnellscan der Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Hierbei zeigte sich, dass es sich beim erhaltenen Nebenprodukt um ein Tetramer bestehend aus drei $[\text{CuCl}(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})]$ -Einheiten sowie einer $[\text{Cu}(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})\text{PF}_6]$ -Einheit handelt (Abbildung 51). Die Absättigung der Kupfer(I)-zentren wird dabei durch Bildung einer helicalen Struktur bestehend aus vier Kupfer(I)- und drei Chloridionen sichergestellt. In der Einheitszelle sind dabei je eine links- und eine rechtsdrehende Helix zu finden, sodass sich insgesamt eine achirale Verbindung ergibt. Die $\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC}$ -Liganden der ersten beiden Kupfer(I)-zentren am Ende einer Helix zeigen dabei π - π -Wechselwirkungen auf, sodass die beiden unterschiedlichen Helices schwach aneinander gebunden sind. Durch die so gebildete Struktur ist weiterhin eine gestaffelte Anordnung der jeweils ersten beiden Kupfer(I)-zentren der beiden Helices zu beobachten, was zu einer Minimierung der Kupfer-Kupfer-Abstände führt, sodass auch in diesem

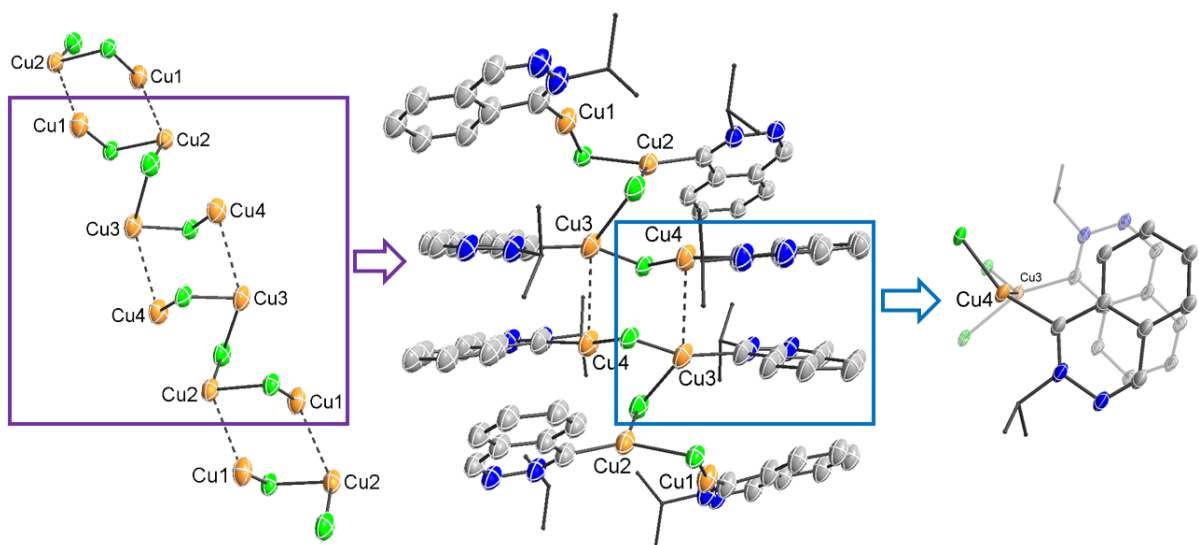


Abbildung 51: Ausgewählte Struktur motive der Verbindung $[\text{Cu}_4\text{Cl}_3(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-caarc})]\text{PF}_6$ im Einkristall erhalten mittels eines Schnellscans einer Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kokristallisierte THF-Moleküle, die beiden PF_6 -Anionen der Elementarzelle sowie die Wasserstoffatome nicht und die *iso*-Propylreste der $\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC}$ im Stäbchenmodell dargestellt.

Fälle beginnende cuprophile Wechselwirkungen diskutiert werden können. Diese könnten ebenfalls zu einer schwachen Bindung zwischen links- und rechtsdrehender Helix beitragen.

Beide erhaltenen Molekülstrukturen zeigen deutlich auf, dass die geplante Syntheseroute mittels $[\text{Cu}(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})]\text{PF}_6$ -Intermediat unter Anwesenheit einer Chloridquelle erfolgreich zur Bildung von $[\text{CuCl}(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})]$ führt. Auch wenn die Ausbeute und Reinheit dieser Syntheseroute noch verbesserungswürdig ist, können mittels dieser auf einfache Art und Weise verschiedene Anionen als Liganden am Kupfer(I)-zentrum eingeführt werden. Dies hebt die Limitierung auf Iodid und Bromid auf, welche als mögliche Gegenionen der hergestellten $[\text{CAArCH}]^+$ -Salze zur Verfügung stehen.

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit die literaturbekannten Syntheserouten zur Darstellung der N_1 - und N_2 -CAArC-Vorstufen nachvollzogen sowie im Anschluss daran ausgehend von den synthetisierten Vorstufen verschiedene Syntheserouten zur Darstellung der Kupfer(I)- N_Y -CAArC-iodidokomplexe ($Y = 1,2$) getestet werden. Als erfolgsversprechend zeigte sich insbesondere die Syntheseroute mit *tert*-Butanolat als interne Base gebunden an einem Kupfer(I)-ion. Nach erfolgreicher Synthese der Verbindungen **70a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{}^i\text{PrN}_1\text{-CAArC})_2]$) und **71a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})_2]$) wurde eine Variation des Halogenidliganden des $\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC}$ -Komplexes vorgenommen. Dazu wurde die etablierte Syntheseroute abgeändert, sodass Chlorid und Bromid als Liganden eingeführt werden konnten. Mittels dieser neuen Syntheseroute könnten weitere anionische Liganden ebenfalls einzuführen sein.

Die erhaltenen Molekülstrukturen im Einkristall dieser Verbindungen offenbaren dabei eine Vielfalt an möglichen Koordinationsumgebungen um das Kupfer(I)-zentrum, was wiederum die oftmals erhaltenen Nebenprodukte erklären könnte. Sollte es möglich sein, durch weitere Forschung gezielt einzelne dieser Strukturen zu synthetisieren, eröffnet dies aber weitere Modifikationsmöglichkeiten der Emission dieser Komplexe.

Weiterführende Arbeiten zur Optimierung der Syntheserouten sowie Variationen der Substituenten der N_1 - bzw. N_2 -CAArCs werden von Herrn B.Sc. Justin Wieland im Rahmen dessen Masterarbeit an der Technischen Universität Dortmund vorgenommen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Verbindung **74a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})_2]$) in ausreichender Menge analysenrein dargestellt werden, weswegen im Folgendem die photophysikalischen Messungen dieser Verbindung vorgestellt werden. Damit soll die Ausgangshypothese der bathochromen Emissionsverschiebung durch Verwendung des $\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArCs}$ als π -Chromophorligand untersucht werden.

2.5.2 Photophysikalische Messungen

Um mittels der photophysikalischen Messungen Rückschlüsse hinsichtlich einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu ziehen, ist eine Kenntnis der emittierenden Spezies unabdingbar. Die im Rahmen dieser Arbeit isolierte Reinverbindung **74a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{}^i\text{PrN}_2\text{-CAArC})_2]$) zeigte in der Molekülstrukturanalyse im Einkristall eine dimere Struktur auf, während in Lösung die Struktur nicht bekannt ist.

Zunächst wurden von Verbindung **74a** bei verschiedenen Konzentrationen im Bereich zwischen $4.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ und $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in THF-Lösung Absorptionsspektren aufgenommen, wobei bei den auftretenden Absorptionsbanden eine proportionale Zunahme mit zunehmender Konzentration beobachtet werden konnte. Im beobachteten Konzentrationsbereich konnten weiterhin keine neu entstehenden Absorptionsbanden beobachtet werden, weswegen in diesem Konzentrationsbereich ein Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Strukturen (Monomer, Dimer, Polymere) ausgeschlossen wird.

Im Absorptionsspektrum (Abbildung 52) existieren zwei Absorptionsbanden ohne Schwingungsprogression bei $\lambda_{\max, \text{Abs}} = 300 \text{ nm}$ bzw. 321 nm mit Extinktionskoeffizienten im Bereich um $20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was auf erlaubte $\pi\text{-}\pi^*\text{-CT}$ -Zustände innerhalb aromatischer Ringsysteme zurückgeführt werden kann. Im niederenergetischeren Bereich sind darüber hinaus eine schwacherlaubte CT-Bande im Bereich um 370 nm mit Extinktionskoeffizient $\epsilon \approx 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sowie eine verbotene CT-Band im Bereich um 450 nm mit Extinktionskoeffizient im Bereich um $50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, welche auf MLCT-Zustände bzw. MLCT-Beteiligung hinweisen.

Die Vergleichsverbindung **75**

($[\text{CuBr}(\text{D}^{\text{ipp}}\text{CAArC})]$) zeigt in Lösung ebenfalls zwei hochenergetische Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max, \text{Abs}}$ gleich 283 nm bzw. 316 nm mit Extinktionskoeffizienten im Bereich um $10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was auf erlaubte $\pi\text{-}\pi^*\text{-CT}$ -Zustände des aromatischen Liganden zurückgeführt wurde.^[101] Die Lage dieser Banden ähnelt stark den hochenergetischen Absorptionsbanden der Verbindung **74a**, wobei der Extinktionskoeffizient in etwa nur halb so groß ist. Dies kann mit einer angenommenen dimeren Struktur der Verbindung **74a** erklärt werden, bei welcher die beiden für die Photophysik verantwortlichen Grundeinheiten (die aromatischen Ringsysteme der $\text{N}_2\text{-CAArC}$ -Liganden) nicht miteinander in Konjugation stehen und somit im Absorptionsspektrum eine Summation der Einzelabsorptionen zu beobachten ist. Dies ist ein bekanntes Phänomen bei der Absorption von Molekülen, welche aus mehreren, voneinander unabhängigen Chromophoreinheiten bestehen,^[109] kann allerdings nicht als Beweis für das Vorliegen der dimeren Struktur in Lösung herangezogen werden, da zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten die Konzentration ausgehend von der molaren Masse des Dimers genutzt wurde.

Im niederenergetischen Absorptionsbereich unterscheiden sich die Verbindungen **74a** und **75**, da bei letzterer in diesem Bereich nur eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\max, \text{Abs}} = 391 \text{ nm}$ mit Extinktionskoeffizienten im Bereich um $500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ist und einem auswahlverbotenem $d_\sigma \rightarrow \pi^*$ MLCT-Übergang zugeordnet wurde.^[101] Eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen beiden Verbindungen könnte die geänderte Koordinationsgeometrie um das Kuper(I)-zentrum sein, wodurch eine unterschiedliche Destabilisierung der Metall-d-orbitale auftreten sollte, was wiederum zu einer Änderung der MLCT-Banden führt.

In THF-Lösung war bei RT bei den Konzentrationen, bei welchen die Absorptionsspektren aufgenommen wurden, mit dem Spektrometer keine Emission zu detektieren, wohingegen im Festkörper eine Emissionsbande mit Maximum im orangenen Spektralbereich bei 600 nm festgestellt werden konnte (Abbildung 53). Die Banden des Anregungsspektrums der Verbindung **74a** stimmen mit dem Absorptionsspektrum in THF-Lösung überein und zeigen im niederenergetischen Anregungsbereich Maxima bei ca. 370 nm sowie 450 nm auf. Ausgehend von einer dimeren Struktur im Festkörper deutet diese Beobachtung stark auf das Vorliegen einer dimeren Struktur in THF-Lösung hin.

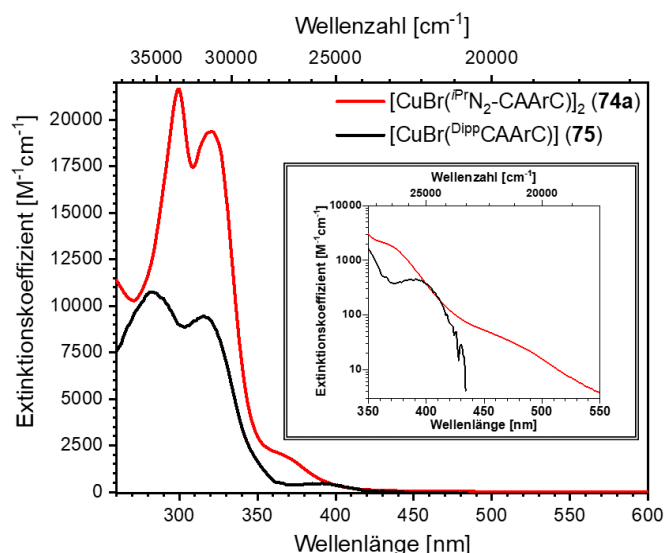


Abbildung 52: Absorptionsspektren der Verbindungen **74a** und **75** in THF-Lösung. Im Ausschnitt ist eine vergrößerte Darstellung der Absorptionsspektren im Bereich zwischen 350 nm und 550 nm mit logarithmischer Auftragung abgebildet.

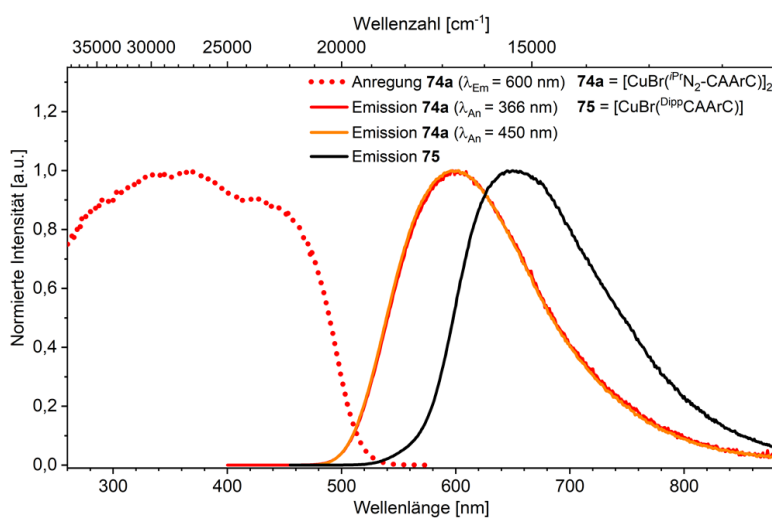


Abbildung 53: Anregungsspektrum der Verbindung **74a** im Festkörper bei einer Emissionswellenlänge von 600 nm (rot, gepunktet) sowie Emissionsepektren im Festkörper von **74a** bei Anregungswellenlängen von 366 nm (rot) und 450 nm (orange). Zum direkten Vergleich ist weiterhin das Emissionsspektrum von Verbindung **75** im Festkörper (schwarz) ebenso dargestellt.

Die Quantenausbeute der Emission im Festkörper beträgt $\Phi = 0.13$ bei einer gemessenen, gemittelten Strahlungslebenszeit von $\tau_{av} = 5.95 \mu\text{s}$, womit sowohl Phosphoreszenz als auch TADF als Emissionsmechanismus denkbar sind. Verglichen mit der monomeren Verbindung **75** zeigt Verbindung **74a** eine hypsochrome Verschiebung der Emission sowie eine deutlich erhöhte strahlende Ratenkonstante ($k_r(\mathbf{74a}) = 2.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_r(\mathbf{75}) = 0.74 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).

Eine mögliche Erklärung für die hypsochrome Emissionsverschiebung könnte der kurze Kupfer-Kupfer-Abstand der Verbindung **74a** im Bereich beginnenderer cuprophiler Wechselwirkungen sein. Voraussetzung hierfür ist, dass der Emissionsmechanismus der Verbindungen **74a** und **75** der gleiche (Phosphoreszenz) ist und der emittive Zustand in beiden Fällen gebildet wird aus dem Übergang $d_{z^2} \rightarrow \pi^*$, was für die Verbindung **75** der Fall ist. Die cuprophile Wechselwirkung sollte zu einer energetischen Aufspaltung der d_{z^2} -Orbitale führen, wodurch das energetisch destabilisierte, antibindende Hybridorbital nun besser mit den unbesetzten s-Orbitalen der beiden Kupfer(I)-zentren wechselwirken können als im vergleichbaren monomeren Komplex, wodurch das antibindende d_{z^2} -Hybridorbital insgesamt – verglichen mit der energetischen Lage des d_{z^2} -Orbitale eines des monomeren Kupfer(I)- $^{iPr}N_2$ -CAArC-bromidkomplexes – energetisch stabilisiert werden könnte.

Eine alternative Erklärung könnte in unterschiedlichen Emissionsmechanismen (**74a** TADF, **75** Phosphoreszenz) zu finden sein, was neben der hypsochromen Emissionsverschiebung auch die um den Faktor 3 gesteigerte strahlende Ratenkonstante erklären würde. Die Cu_2Br_2 -Einheit der Verbindung **74a** könnte verglichen mit der linearen CuBr-Einheit der Verbindung **75** zu räumlich diffuseren besetzten Grenzorbitalen (HOMO-X; X = 0, 1, 2, ...) führen, wodurch letztlich der Überlapp zwischen besetzten und unbesetzten Grenzorbitalen verringert werden könnte. Weiterhin trägt auch das vergrößerte Chromophorsystem des $^{iPr}N_2$ -CAArCs verglichen mit $^{DiPP}CAArC$ zu einer weiteren Verringerung des Überlapps bei.

Zur exakten Bestimmung des Emissionsmechanismus, was wiederum zur Aufklärung der hypsochromen Emissionsverschiebung beiträgt, sind temperaturabhängige Lumineszenzmessungen unabdingbar, welche im Rahmen der Masterarbeit von Herrn B.Sc. Justin Wieland im Wintersemester 2020/21 an der TU Dortmund in Kombination mit TD-DFT-Rechnungen durchgeführt werden.

Zusammengefasst führt die Verwendung des $^{iPr}N_2$ -CAArCs anstelle des $^{DiPP}CAArCs$ nach ersten Erkenntnissen, anders als postuliert, nicht zu einer bathochromen Emissionsverschiebung, ermöglicht aber eine Modifikation der Emissionswellenlänge sowie eine Verkürzung der Strahlungslebensdauer,

weswegen die erstmalige Beschreibung der Photolumineszenzeigenschaften einer Kupfer(I)-N₂-CAArC-Verbindung als Erfolg anzusehen ist. Durch mögliche Modifikationen des N₂-CAArCs (aromatische Substituenten am N₁- Stickstoff, desaktivierende Substituenten am aromatischem Ringsystem) könnte durch zukünftige Arbeiten die erhoffte bathochrome Emissionsverschiebung schlussendlich noch erreicht werden.

2.6 Zink(II)-^{Me}CAAC-Verbindungen als Alternativen zu etablierten Kupfer(I)-carbenemittern

Lumineszierende Kupfer(I)-Verbindungen mit Carbenen als Chromophorligand können aufgrund von hohen Quantenausbeuten bei zeitgleich kurzen Emissionslebenszeiten im Bereich weniger μs als aktuell führende mononukleare Kupfer(I)-emitter angesehen werden. Durch intensive Erforschung innerhalb der letzten fünf Jahre konnte der gesamte sichtbare Spektralbereich von violett bis rot abgedeckt werden. Insbesondere lumineszierende Kupfer(I)-carbenemitter der zweiten Generation zeigen dabei aufgrund von TADF als Emissionsmechanismus strahlende Ratenkonstanten im Bereich von kommerziell verwendeten Ir(III)-Emitttern oder übertreffen diese sogar.

Der Austausch von Kupfer gegen die höheren Homologen Silber und Gold in diesen Verbindungen führt zu einer weiteren Verbesserung der Photolumineszenzdaten, wie Hamze *et al.* 2019 in einer Studie ausgehend von den Verbindungen **34** ($[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{CAAC}^{\text{Ment}})]$) und **38** ($[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{MAC})]$) zeigen konnten. Während die Energien von Absorptions- und Emissionsbanden der $[\text{M}(\text{Cbz})(\text{CAAC}^{\text{Ment}})]$ bzw. $[\text{M}(\text{Cbz})(\text{MAC})]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) nahezu unabhängig vom gewählten Metall sind, steigen die strahlenden Ratenkonstanten der Komplexe in der Reihenfolge $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Ag}$ an, wobei die Silberverbindungen eine fast 6-fache (CAAC-Verbindung) bzw. 4-fache (MAC-Verbindung) Erhöhung von k_r gegenüber der Kupferverbindung aufweisen und damit kommerzielle Ir(III)-Emitter bei weitem übertreffen. Entscheidend hierfür ist die bei den Silber(I)-verbindungen geringere Metall-d-orbitalbeteiligung an den nieder-energetischen Übergängen, weswegen diese im Falle der Silber(I)-verbindungen den größten LLCT-Anteil aufweisen. Dies führt zu einer Verringerung der Singulett-Triplett-Energiedifferenz auf $\Delta E(S_1-T_1) = 280 \text{ cm}^{-1}$ (CAAC-Verbindung) bzw. 200 cm^{-1} (MAC-Verbindung), was letztlich zu einer deutlich schnelleren TADF-Emission der Silber(I)-verbindungen führt.

Auch wenn mit diesen Verbindungen aufgrund der nur geringen relativen Häufigkeit von Silber von lediglich 0.079 ppm in der Erdkruste^[39] (mehr als 1000-mal seltener als Kupfer) eine Realisierung der in der Einleitung angesprochenen Zukunftsvisionen wie Leuchtfolien aus OLEDs als „Smart Labels“ auf Verpackung nur schwer möglich sein wird, zeigt die Studie von Hamze *et al.* dennoch zwei wichtige Punkte eindrucksvoll auf. Zum einen können die ausgezeichneten Chromophoreigenschaften von π -Akzeptorcarbenen augenscheinlich ohne Probleme auf andere Metalle als Kupfer(I) übertragen werden. Andererseits kann auch eine nur sehr geringe Metall-d-orbitalbeteiligung an den niederenergetischen angeregten Zuständen eine schnelle strahlende Desaktivierung von Triplettzuständen ermöglichen.

Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit Vorarbeiten geleistet werden, um zukünftig die Frage klären zu können, in wie weit die bisher erlangten Erkenntnisse der Chromophoreigenschaften von π -Akzeptorcarbenen auf Zink(II) zu übertragen sind, welches als 3d-Metall eine deutlich höhere Häufigkeit als Silber aufweist. Zink(II) wurde dabei in der Erforschung lumineszierender d^{10} -Übergangsmetallkomplexe bisher deutlich weniger beachtet als das isoelektronische Kupfer(I), bei welchem hohe Metall-d-orbitalbeteiligungen an den niederenergetischen angeregten Zuständen vergleichsweise schnelle Interkombination und hohe Phosphoreszenzratenkonstanten ermöglicht. Im Gegensatz dazu führt die starke energetische Absenkung der Zink(II)-d-orbitale in Zink(II)-komplexen zu nur sehr geringen bis keinerlei Metall-d-orbitalbeteiligungen an den niederenergetischen angeregten Zuständen und üblicherweise zu nur sehr niedrigen Phosphoreszenzratenkonstanten.

Dieses Hauptproblem von lumineszierenden Zink(II)-komplexen könnte bei der Verwendung der etablierten Carben-Metall-Carbazolat-Emitterstruktur umgangen werden, da bei diesem keine große Metall-d-orbitalbeteiligung zur Realisierung schneller strahlender Desaktivierung von Triplettzuständen benötigt wird.

Als Fernziel ergibt sich hieraus die Untersuchung eines Carben-Zink(II)-Carbazolat-Emitters, wobei als Carben dabei zunächst ^{Me}CAAC verwendet werden soll, da dieses bei den lumineszierenden d¹⁰-Übergangsmetallverbindungen sehr gute Chromophoreigenschaften zeigt und dabei einfach zu synthetisieren sowie aufzureinigen ist.

2.6.1 Synthese und Charakterisierung von Zink(II)-^{Me}CAAC-dichlorid

In Anlehnung an die Synthesen der Carben-Metall-Carbazolat-Emitter auf Basis von Kupfer, Silber und Gold ist zur Realisierung des ^{Me}CAAC-Zink(II)-Carbazolat-Emitters eine Zink(II)-^{Me}CAAC-halogenid-Verbindung ein benötigtes Edukt, weswegen die Synthese hiervon als erstes Zwischenziel formuliert wurde. Eine Verbindung, welche der beschreibenden Anforderung entspricht, wurde 2013 von Singh *et al.*^[92] publiziert. Die [Zn(Cl)₂(^{Me}CAAC)]-Verbindung (**77**) diente dabei als Edukt zur Synthese eines [Zn(^{Me}CAAC)₂]-Komplexes, in welchem Zink formal in der Oxidationsstufe +0 vorliegt.

Im Rahmen dieser Studie wurde Verbindung **77** mittels NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert, die molekulare Struktur im Festkörper konnte allerdings aufgrund fehlender Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht aufgeklärt werden. Da von **77** im Rahmen dieser Arbeit das photophysikalische Verhalten bestimmt werden sollte, war die Kenntnis der Struktur der Verbindung im Festkörper unabdingbar, um ausgehend von dieser die photophysikalischen Messungen richtig zu deuten.

Eine mögliche andere Struktur neben der postulierten monomeren Form ist das Vorliegen einer monomeren Einheit, wobei das Zn(II)-zentrum durch ein Lösemittelmolekül abgesättigt und somit tetraedrisch vorliegt. Alternativ hierzu ist auch eine Dimerbildung denkbar, bei welcher zwei Chloridoliganden die zwei Zink(II)-Ionen verbrücken, welche außerdem von einem Carben und einem weiteren Chloridoliganden koordiniert werden. Beide genannten Alternativstrukturen sind bei vergleichbaren ZnCl₂-NHC-Verbindungen bekannt.^[110]

In Anlehnung an die beschriebene Syntheseroute wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Synthese der Verbindung **77** daher ZnCl₂ mit ^{Me}CAAC in THF umgesetzt, wobei eine leichte Abwandlung der beschriebenen Syntheseroute vorgenommen wurde (Reaktion bei RT statt bei – 50 °C). Die im ¹H-NMR-Spektrum beobachteten Signale des farblosen Reaktionsproduktes in D₃-MeCN-Lösung entsprachen dabei den literaturbekannten Signalen. Zusätzlich dazu konnte im ¹³C-NMR-Spektrum das Signal des Carbenkohlenstoffs bei 248.0 ppm detektiert werden, welches vergleichbar mit dem Signal des Carbenkohlenstoffs bei 249.8 ppm der Kupfer-analogen Verbindung **22** ([CuCl(^{Me}CAAC))] ist. Das ¹H-¹⁵N-HMBC-Signal der Verbindung **77** ist mit $\delta = -145.6$ ppm ebenfalls vergleichbar zum entsprechenden Signal der Verbindung **22** bei $\delta = -153.9$ ppm, was insgesamt den Bindungsmodus des ^{Me}CAAC an das Zink(II)-ion als reine σ -Donorbindung offenbart. Dies entspricht den Erwartungen, da Zink(II) mit seinen abgesenkten d-Orbitalen nicht dafür bekannt ist, π -Rückbindungen im großen Maße auszubilden.

Zur Aufklärung der exakten Molekülstruktur wurden verschiedene Kristallisationsmethoden versucht, wobei mittels langsamer Diffusion von Diethylether bei –30 °C in eine halbgesättigte MeCN-Lösung des Produkts nach einer Woche kristallines Material erhalten werden konnte. Eine durchgeführte Einkristallröntgenstrukturanalyse offenbarte das Vorliegen einer dimeren Struktur **77a** im Einkristall (Abbildung 54), ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Die beiden Chloridoliganden Cl1 und Cl1' verbrücken die beiden Zink(II)-zentren nicht symmetrisch, sodass sich eine kürzere ($d_{\text{Zn1-Cl1}} = 2.3754(20)$ Å) sowie eine längere ($(d_{\text{Zn1-Cl1'}} = 2.3907(22)$ Å)) Zink-Chlor-Bindung ergibt. Im Vergleich dazu ist die Bindung zwischen dem Zink(II)-ion sowie dem monodentat bindenden Chloridoliganden Cl2 mit $d_{\text{Zn1-Cl2}} = 2.213(2)$ Å deutlich kürzer, was so auch aufgrund des unterschiedlichen Bindungsmodus zu erwarten war.

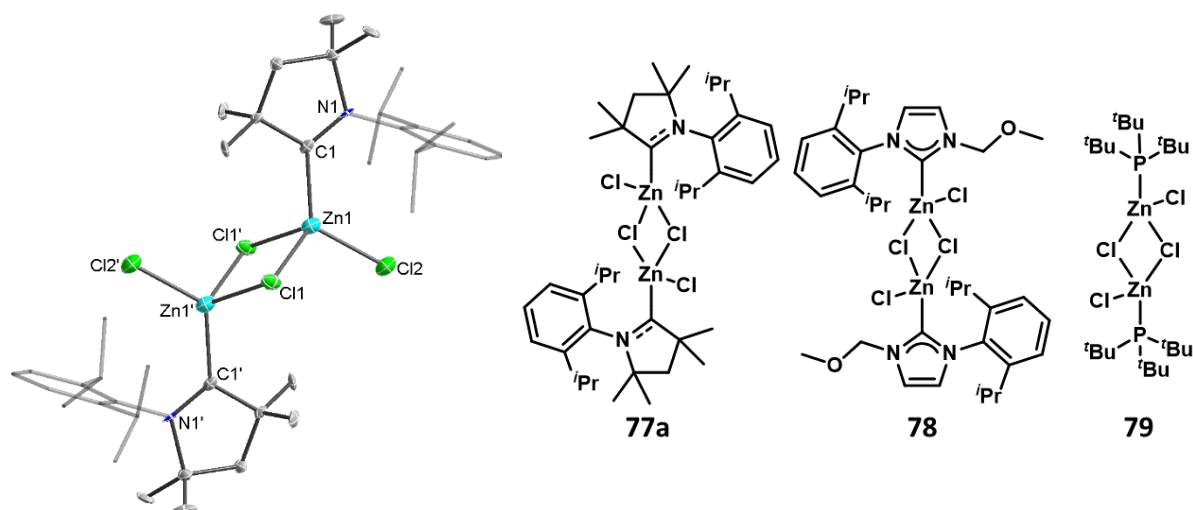


Abbildung 54: Molekülstruktur der Verbindung 77a ($[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{MeCAAC})_2]$) im Einkristall (links). Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 80 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht und die Dipp-Substituenten der Stickstoffatome im Stäbchenmodell dargestellt. Weiterhin sind die Strukturformeln der Verbindungen 77a, 78 und 79 (rechts) dargestellt.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen 77a, 78 und 79.

	$d_{\text{C1-Zn1}}$ [Å]	$d_{\text{Zn1-Cl1}}$ [Å]	$d_{\text{Zn1-Cl1'}}$ [Å]	$d_{\text{Zn1-Cl2}}$ [Å]	$\angle_{\text{C1-Zn1-Cl1}}$ [°]	$\angle_{\text{Cl1-Zn1-Cl1'}}$ [°]	$\angle_{\text{Cl2-Zn1-Cl1}}$ [°]
77a	2.0552(47)	2.3754(20)	2.3907(22)	2.2129(17)	113.021(128)	92.204(47)	105.726(52)
78	2.0139(18)	2.3733(6)	2.3792(5)	2.2098(5)	122.40(5)	92.300(18)	- ^a
79	-	2.3639(13)	2.3704(13)	2.2134(14)	112.628(45) ^{b)}	90.975(44)	109.588(50)

a) nicht publiziert; b) $\angle_{\text{P1-Zn1-Cl1}}$ [°]

Eine vergleichbare Molekülstruktur ist für die NHC-Vergleichsverbindung $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{EtOMe,DippNHC})]$ (**78a**, Abbildung 54) zu finden. In dieser ist die Zn_2Cl_2 -Kerneinheit symmetrischer aufgebaut, die Zink-Chlor-Bindungen der Verbindung **78** (siehe Tabelle 8) zeigen aber zur Verbindung **77** vergleichbare Bindungsabstände auf. Im Gegensatz dazu ist die Zink-Carbenkohlenstoff-Bindung in Verbindung **78** kürzer (2.0139(18) Å) als in Verbindung **77** (2.055(4) Å), was auf unterschiedliche elektronische Eigenschaften der Carbene zurückzuführen sein könnte.

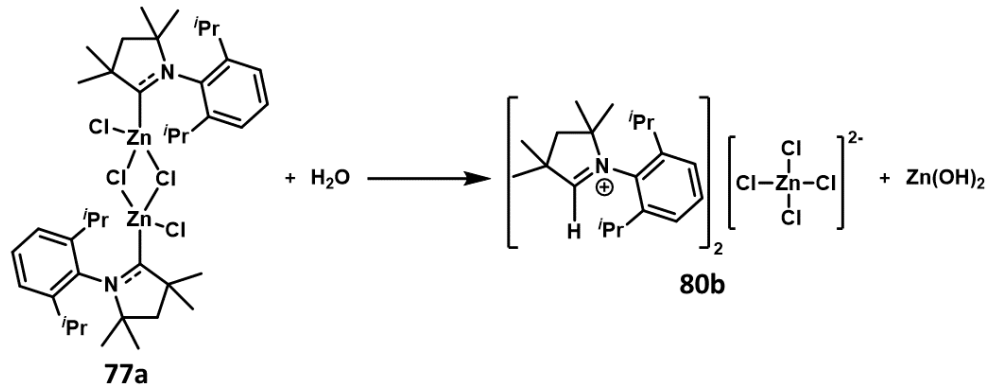
Die Zinkdichlorid-tris-*tert*-butyl-phosphan-Vergleichsverbindung **79** ($[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$, Abbildung 54) zeigt ebenfalls eine dimere Struktur im Einkristall auf, wobei die Zink-Chlor-Bindungsabstände (Tabelle 8) zu den verbrückenden Chloriden Cl1 und Cl1' minimal kürzer sind. Der Bindungsabstand zwischen dem Zink(II)-ion und dem monodentat gebundenen Chloridoliganden ist dagegen vergleichbar lang. Insgesamt ist das Koordinationsverhalten des ^{Me}CAAC-Liganden an ZnCl_2 also mit dem von klassischen NHCs bzw. Phosphanen vergleichbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese der Verbindung **77a** mehrfach wiederholt, wobei in allen Fällen im ¹H-NMR-Spektrum eine protonierte ^{Me}CAAC-Spezies als Verunreinigung zu beobachten war. Eine Aufreinigung durch Waschen oder Extraktion mit verschiedenen Lösemitteln (MeCN, DCM, THF) misslang ebenso wie eine Aufreinigung mittels Sublimation, bei welcher bei ab einer Temperatur von 280 °C lediglich Zersetzung des Komplexes beobachtet werden konnte.

Der Grad der Verunreinigung des Rohprodukts schwankte bei den wiederholten Syntheseversuchen zwischen 1.5 und 6 %, wobei bei einer der durchgeführten Synthesen im Grammaßstab ein Nebenprodukt isoliert werden konnte. Hierbei handelte es sich um die $[\text{MeCAACH}][\text{ZnCl}_3]$ -Verbindung **80a**. Diese wurde mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. In einer anderen Synthese zur Darstellung der Verbindung **77** konnte mittels Kristallisation und Einkristallröntgenstrukturanalyse außerdem die $[\text{MeCAACH}]_2[\text{ZnCl}_4]$ -Verbindung **80b** als weitere mögliche Verunreinigung identifiziert werden.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der protonierten ^{Me}CAAC-Spezies mit Zink(II)-tri- bzw. Zink(II)-tetrachlorid als Anion ist eine potentiell denkbare hohe Instabilität der Verbindung gegenüber Restspuren von Wasser in den verwendeten Lösemitteln. Diese wurden zwar mittels einer SPS-Anlage (Pure Solv von *Inert Technology*) getrocknet, allerdings fanden sich Restwassergehalte im Bereich von unter 10 ppm, womit die verwendeten Lösemittel nicht komplett wasserfrei waren.

Bei einer möglichen Reaktion des Restwassers mit der Verbindung **77a** entsprechend Schema 11 könnte die Bildung von Zn(OH)₂ oder ähnlicher Spezies als Triebkraft fungieren, wobei diese Spezies im Rahmen dieser Arbeit nicht detektiert werden konnten.



Schema 11: Mögliche Reaktionsgleichung zur Bildung des Produktes **80b**.

Die P^tBu₃-Vergleichsverbindung **79** zeigt ähnliches Verhalten bei der Reaktion mit Wasser, wobei unter Normalbedingungen eine Zersetzung der Verbindung sowie die Bildung von [HP^tBu₃][ZnCl₃(H₂O)] festzustellen ist.^[111] Auch hierbei dürfte die Bildung von Zn(OH)₂ oder ähnlicher Spezies als Triebkraft zur Protonierung des Phosphanliganden fungieren.

Ausgehend vom im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Rohprodukt der Verbindung **77a** mit der höchsten Reinheit (lediglich 1.5 % Verunreinigung durch [^{Me}CAACH]⁺) wurden photophysikalische Vermessungen vorgenommen, um die grundsätzlichen Lumineszenzeigenschaften der Verbindung **77a** zu demonstrieren.

2.6.2 Photolumineszenzverhalten von Zink(II)-^{Me}CAAC-dichlorid

In MeCN-Lösung sind in den Absorptionsspektren (Abbildung 55) bei verschiedenen Konzentrationen Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max, Abs}} = 267 \text{ nm}$ sowie bei $\lambda_{\text{max, Abs}} = 274 \text{ nm}$ zu sehen. Aufgrund der Verunreinigung der Probensubstanz kann keine exakte Berechnung des Extinktionskoeffizientens vorgenommen werden. Im niederenergetischeren Absorptionsbereich ($\lambda_{\text{max, Abs}} > 350 \text{ nm}$) sind auch bei deutlich höherer Konzentration (rotes Absorptionsspektrum in Abbildung 55) keine Absorptionsbanden zu erkennen, die Verbindung **77a** zeigt in Lösung also lediglich Absorption im UV-B- bzw. UV-C-Bereich, wobei die Absorption ab ca. 300 nm beginnt.

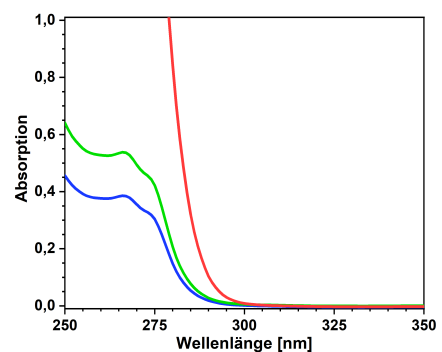


Abbildung 55: Absorptionsspektren der Verbindung **77a** ($[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{MeCAAC})_2]$) in MeCN-Lösung bei verschiedenen Konzentrationen.

Bei RT war in Lösung bei verschiedenen Konzentrationen im Bereich zwischen 10^{-5} und $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ keine Emission zu detektieren, wohingegen im Festkörper im blaugrünen Bereich des sichtbaren Lichtes eine Emissionsbande zu detektieren war. Die Signalintensität dieser Emission veränderte sich dabei unter Bestrahlung des Festkörpers mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{An}} = 300 \text{ nm}$ innerhalb von Sekunden, weswegen keine Messung der Emissionsquantenausbeute bzw. Emissionslebenszeit vorgenommen wurde. Weiterhin wurden zeitabhängig Emissionsspektren gemessen, wobei die Probe jeweils nur für

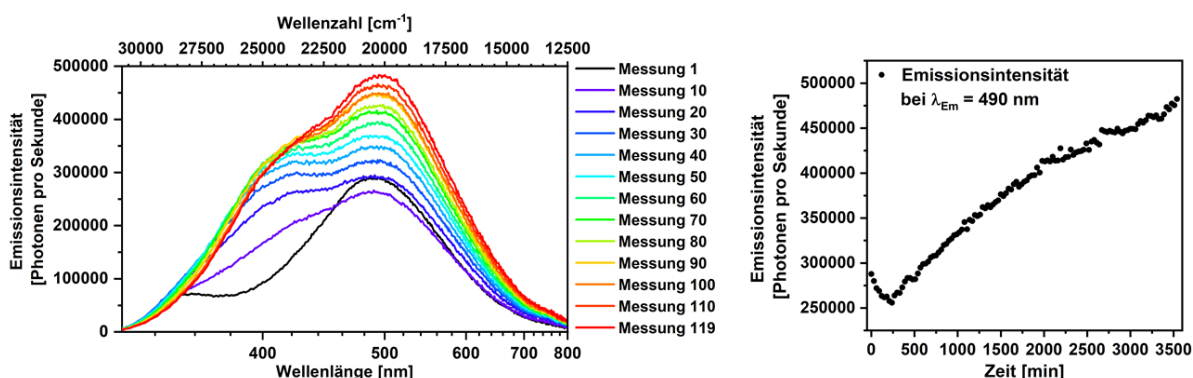


Abbildung 56: Zeitabhängige Emissionsspektren der Verbindung 77a im Festkörper (Zeitspanne zwischen zwei Messungen = 30 min, Messung 1 bei Zeitpunkt $t=0$) (links) sowie zeitabhängige Emissionsintensität bei der Emissionswellenlänge $\lambda_{\max, Em} = 490$ nm (rechts).

die Messdauer des Emissionsspektrums (ca. 2 Minuten) mit Anregungslicht bestrahlt und anschließend 30 Minuten in einer Dunkelkammer nicht bestrahlt wurde.

Die Entwicklung der Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Zeit sowie die Entwicklung der Emissionsintensität bei der Emissionswellenlänge $\lambda_{Em} = 490$ nm sind in Abbildung 56 abgebildet.

Innerhalb der ersten 250 min ist eine stetige Abnahme der Signalintensität bei $\lambda_{Em} = 490$ nm zu beobachten, wobei im Bereich von $\lambda_{Em} = 410$ nm nach 270 Minuten (Messung 10) deutlich eine zweite Emissionsbande als Schulter zu erkennen ist. Ab 250 Minuten ist bei $\lambda_{Em} = 490$ nm wieder eine deutliche Zunahme der Signalintensität zu beobachten, wobei mit zunehmender Zeit die Intensitätszunahme abflacht. Nach etwa 500 Minuten wird die Ausgangsintensität $I_0 \approx 280000$ cps (Photonen pro Sekunde, *engl.* counts per second) wieder erreicht ($I_0 \approx I_{500}$), innerhalb der nächsten 1500 Minuten ist ein Anstieg von ca. 130000 cps zu beobachten ($I_{2000} \approx 410000$). Nach weiteren 1500 Minuten beträgt der Anstieg noch ca. 70000 cps ($I_{3500} \approx 470000$). Nach einer Zeit von insgesamt 3500 Minuten war noch kein Plateau der Emissionsintensität zu sehen und ein weiterer Anstieg wird angenommen.

Weiterhin waren nach 3500 Minuten deutlich zwei Emissionsbanden mit Maxima bei $\lambda_{Em} = 400$ nm bzw. $\lambda_{Em} = 490$ nm zu beobachten, welche nicht der Emission des freien $^{Me}CAAC$ ($\lambda_{\max, Em} = 454$ nm im Festkörper^[58]) entsprechen. Daher kann eine Photodissoziation des $^{Me}CAAC$ -Liganden als Ursache des photophysikalischen Verhaltens ausgeschlossen werden. Daneben konnte eine irreversible Photodegradation mittels Messung eines 1H -NMR-Spektrum des bestrahlten Festkörpers ebenfalls

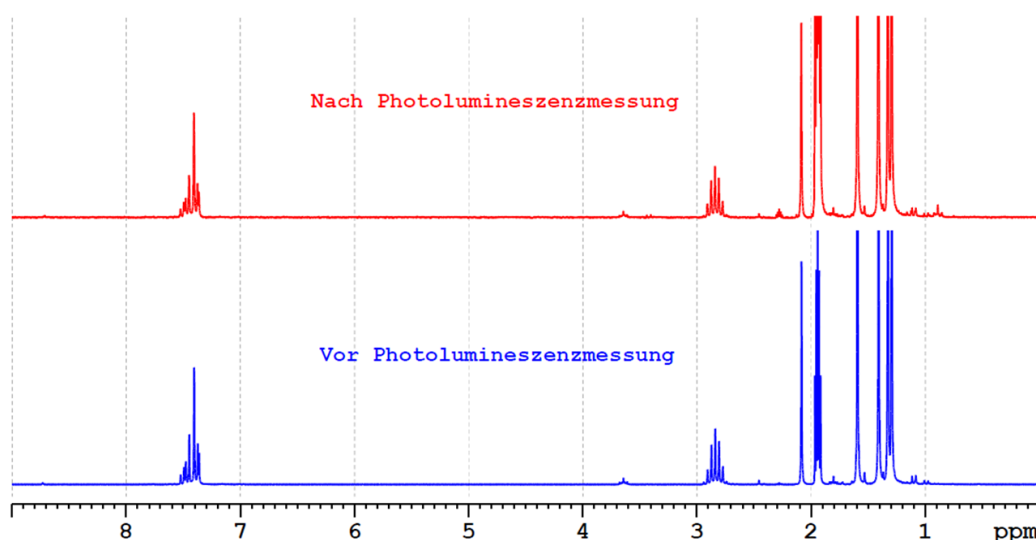


Abbildung 57: 1H -NMR-Spektrum der Verbindung 77a in D_3 -MeCN-Lösung vor (blau) und nach (rot) zeitabhängiger Messung der Photolumineszenz.

ausgeschlossen werden, da dieses exakt dem Spektrum von vor der Photolumineszenzmessung entsprach (siehe Abbildung 57).

Im Absorptionsspektrum in MeCN-Lösung war ebenfalls keine Veränderung in Abhängigkeit der Belichtungszeit zu beobachten, sodass die beobachtete Photoinstabilität auf den Festkörper beschränkt und in Lösung reversibel scheint. Mittels theoretischer Berechnungen sollten mögliche Erklärungen für das eben beschriebene Verhalten gefunden werden.

Anders als die Molekülstruktur im Einkristall suggeriert ist laut unseren DFT-Rechnungen^[112] die dimere Verbindung **77a** in polarer Umgebung (gerechnet in MeCN-Lösung) bei RT die thermodynamisch ungünstigste der möglichen Komplexgeometrien und dabei ca. 6.4 kcal mol⁻¹ energetisch ungünstiger als die monomere Verbindung **77** mit trigonaler Koordinationsumgebung des Zink(II)-ions. Weiterhin ist auch die tetraedrische monomere Verbindung **77·MeCN** mit einem koordinierten MeCN-Molekül als weiterem Liganden um ca. 4.2 kcal mol⁻¹ energetisch günstiger als **77a**.

Insgesamt gesehen sind die Energieunterschiede zwischen diesen Komplexgeometrien aber relativ gering, weswegen bei RT vom parallelen Vorliegen verschiedener Spezies ausgegangen werden kann. Da im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **77a**, welche in MeCN aufgenommen und anschließend im Vakuum getrocknet wurde, kein Signal von MeCN zu beobachten war, kann davon ausgegangen werden, dass im Pulver kein nennenswerter Anteil **77·MeCN** vorliegt. Der synthetisierte Feststoff der Zink(II)-^{Me}CAAC-chloridverbindungen sollte dementsprechend eine Superposition der beiden Verbindungen **77** (Monomer) und **77a** (Dimer) sein. Die im Einkristall erhaltene dimere Struktur als alleinige Form könnte dabei auf Packungseffekte zurückzuführen sein.

Weiterhin ist laut unseren theoretischen Betrachtungen^[113] die dimere Struktur nicht für die blaue bzw. grüne Emission verantwortlich, sondern sollte eine Emission im UV-Bereich zeigen. Im Gegensatz dazu befindet sich die gerechnete Emission eines [ZnCl(^{Me}CAAC)]⁺-Fragments im blaugrünen Spektralbereich, was ausgehend von der monomeren Verbindung **77** im Festkörper durch Photoanregung gebildet werden könnte. Die hierfür notwendige Zn-Cl-Bindungsspaltung könnte eine Linearisierung des verbleibenden [ZnCl(^{Me}CAAC)]⁺-Fragments bewirken, was wiederum die Rückreaktion zur monomeren Verbindung im Festkörper unterbinden könnte. Diese Rückreaktion sollte dagegen in Lösung aufgrund höherer Rotationsfreiheitsgrade ohne Probleme möglich sein.

Das eben beschriebene würde die Photoinstabilität im Festkörper bzw. die Photostabilität in Lösung sowie den Intensitätsanstieg der Festkörperemission erklären, welcher ab ca. 250 min nach Beginn der Messung zu beobachten ist (siehe Abbildung 56 rechts).

Eine Überprüfung dieser Theorie soll im Rahmen der Dissertationsarbeit von Frau M.Sc. Julia Kuhnt an der TU Dortmund untersucht werden.

Erwähnenswert bei der theoretischen Analyse des linearen [ZnCl(^{Me}CAAC)]⁺-Fragments ist die Natur des emittierenden Zustandes, welcher ILCT (Intraligand-CT)-Charakter mit LMCT-Beimischung aufweist (Abbildung 58). Verglichen mit der Kupfer(I)-verbindung **22** ([CuCl(^{Me}CAAC)]) stellt dies eine Umkehr des CT-Prozesses dar. Bei der Kupfer(I)-verbindung kommt es während der Anregung zu einer

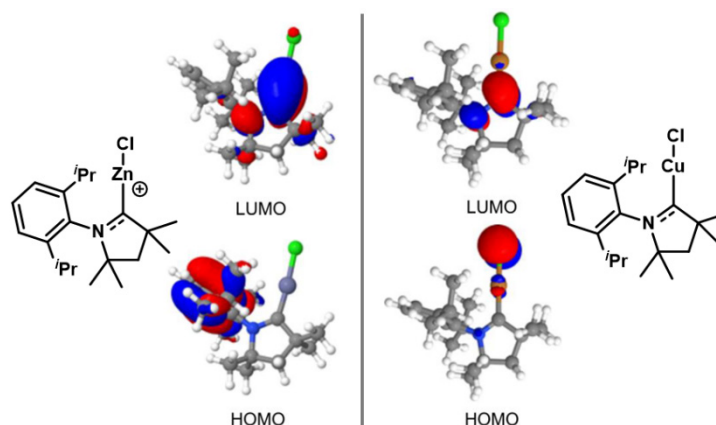


Abbildung 58: HOMO und LUMO des [ZnCl(^{Me}CAAC)]⁺-Fragments (links) sowie des [CuCl(^{Me}CAAC)]-Komplexes **22** (rechts).^[113]

Depopulierung von Metall-d-orbitalen sowie einer Populierung des π^* -Orbitales des ^{Me}CAAC-Liganden, bei dem [ZnCl(^{Me}CAAC)]⁺-Fragment dagegen kommt es zu einer Depopulierung des aromatischen

Systems des Dipp-Substituentens sowie zu einer Populierung eines Hybridorbitals, welches sich zusammensetzt aus einem π^* -Orbitaldes ^{Me}CAAC-Liganden sowie einem Zink-p-orbital.

Im Falle der Kupfer(I)-verbindung also ist das d¹⁰-Metall der Donor, während im Falle der Zink(II)-verbindung das d¹⁰-Metall als Akzeptor fungiert. Die bei der Untersuchung von Kupfer(I)-^{Me}CAAC-Verbindungen gewonnenen Erkenntnisse können also im Falle der Chloridverbindung nicht auf die Zink(II)-verbindung übertragen werden, da die Natur der emittierenden Zustände stark unterschiedlich ist.

2.6.3 Variation der Liganden L in Komplexen der Form [Zn(L)₂(^{Me}CAAC)]

Um das Problem der Photodegradation sowie die Umkehr des CT-Prozesses während der Anregung zu umgehen, sollten die Chloridoliganden der Verbindung **77a** durch andere monoanionische Liganden ersetzt werden. Hierdurch wurde sich neben erhöhter Photostabilität insbesondere die mögliche Ausbildung von niederenergetischen angeregten Zuständen mit LLCT-Charakter erhofft.

Zunächst sollte dabei Thiophenolat als Ligand zum Einsatz kommen, welcher sowohl bei Kupfer(I)-^{Me}CAAC-^[58] als auch Kupfer(I)-phosphanverbindungen^[54] als effizienter Donorligand bei lumineszierenden Kupfer(I)-verbindungen Verwendung fand. Im Falle der beiden Kupfer(I)-verbindungen gelang die Synthese des Thiophenolatkomplexes durch Umsetzung der entsprechenden Halogenidkomplexe mit Natriumthiophenolat in THF, weswegen zur Synthese des Zielkomplexes **81** ([Zn(SPh)₂(^{Me}CAAC)]) eine Umsetzung von äquimolaren Mengen von NaSPh und Verbindung **77a** in MeCN ausprobiert wurde. Nach Rühren der Suspension für einen Tag bei RT wurde der Ansatz abfiltriert, das Filtrat im Vakuum getrocknet und anschließend vom rückbleibendem farblosen Feststoff ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. In diesem waren mehrere Septettsignale im Bereich zwischen 3.9 ppm und 2.5 ppm (Abbildung 59) vorhanden, wobei das Edukt-Septettsignale bei 2.84 ppm nur noch eine geringe Intensität aufwies. Es fand also eine unselektive Umwandlung der Eduktverbindung **77a** in verschiedene ^{Me}CAAC-haltige Spezies statt, weswegen letztlich von weiteren Arbeiten mit der Verbindung **77a** als Edukt abgesehen wurde.

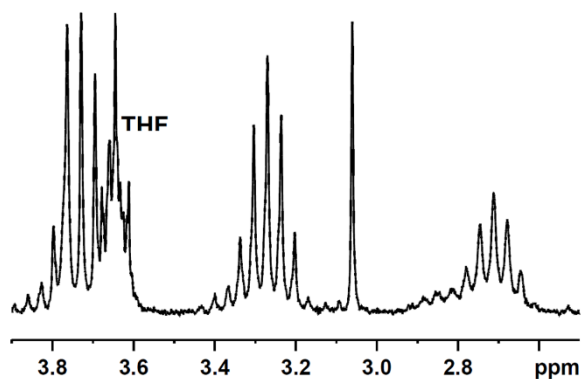


Abbildung 59: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts zur Darstellung der Verbindung **81** in D₃-MeCN.

Eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von Zielkomplexen der Form [Zn(L)₂(^{Me}CAAC)] geht von [Zn(L₂)]-Edukten aus, an welche deprotoniertes ^{Me}CAAC koordinieren kann. Als passendes Zn(II)-Edukt sollte hierfür Zink(II)-bis-(diethyl)dithiocarbamat ([Zn(^{Et}dtc)₂]) verwendet werden, welches im Arbeitskreis zur Verfügung stand. Neben ^{Me}CAAC sollten weiterhin IDipp sowie phen als Chromophorliganden eingeführt werden, um anschließend einen Vergleich der Chromophoreigenschaften dieser Liganden bei Zink(II)-verbindungen vornehmen zu können.

Ausgehend von [Zn(^{Et}dtc)₂] gelang die Synthese der Komplexe **82** ([Zn(^{Et}dtc)₂(L)], L = ^{Me}CAAC (**a**), IDipp (**b**), phen (**c**)) durch Umsetzung mit den gewünschten Chromophorliganden in THF, wobei im Falle des phen-Komplexes **82c** die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht werden musste. Die THF-Lösungen der Reaktionsansätze zur Herstellung der Carbenverbindungen **82a,b** wurden im Vakuum getrocknet, der rückbleibende farblose Feststoff mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend erneut in THF aufgenommen. Mittels langsamer Evaporation dieser Lösung konnte letztlich monokristallines Material der Verbindungen **82a,b** erhalten werden. Im Gegensatz dazu wurde die auf 60 °C erwärmte THF-Lösung zur Herstellung von Verbindung **82c** heiß abfiltriert und anschließend

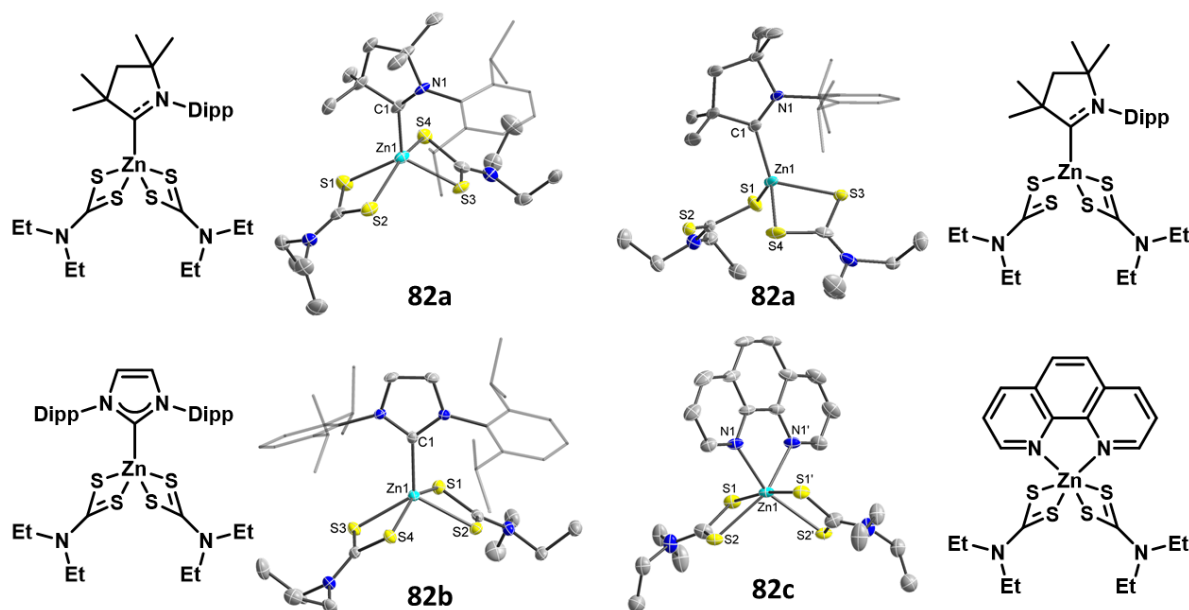


Abbildung 60: Strukturformeln der Verbindungen **82a-c** sowie deren Molekülstrukturen im Einkristall. Im Falle der Verbindung **82a** ist sowohl der quadratisch-pyramidale als auch der tetraedrische Komplex gezeigt. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht und die Dipp-Substituenten der Carbene im Stäbchenmodell und einer Transparenz von 0.5 dargestellt.

langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, wodurch der Zielkomplex teilweise als monokristallines Material erhalten werden konnte.

Die durchgeführten Untersuchungen der Einkristalle mittels Röntgendiffraktometrie bestätigten die gewünschte Konnektivität der Zielkomplexe (Abbildung 60), wobei im Falle der ^{Me}CAAC-Verbindung **82a** neben der gewünschten pentakoordinierten Zink(II)-verbindung auch ein tetraedrischer Zink(II)-komplex in der Einheitszelle zu finden war, bei welchem einer der beiden Schwefelatome von einem der beiden ^{Et}dtc-Liganden nicht an das Zink(II)-ion gebunden war. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **83** sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **82a-c**.

	$d_{\text{C1-Zn1}}$ [Å]	$d_{\text{Zn1-S1}}$ [Å]	$d_{\text{Zn1-S2}}$ [Å]	$d_{\text{Zn1-S3}}$ [Å]	$d_{\text{Zn1-S4}}$ [Å]
82a (quadratisch-pyramidal)	2.056(3)	2.4199(15)	2.6218(13)	2.3392(12)	2.6386(14)
82a (tetraedrisch)	2.052(3)	2.3199(14)	3.2664(37) ^{a)}	2.4465(13)	2.3424(15)
82b	2.050(2)	2.6456(11)	2.3322(9)	2.3230(9)	2.6645(13)
82c	2.2037(19) ^{b)}	2.4771(10)	2.5299(9)	2.4771(10) ^{c)}	2.5299(9) ^{c)}

a) Abstand der Atome Zn1 und S1 voneinander; b) $d_{\text{N1-Zn1}}$; c) S3=S1', S4=S2'

Im Falle der quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung der Verbindung **82a** sind je zwei kürzere (2.3392(12) Å bzw. 2.4199(15) Å) sowie längere (2.6218(13) bzw. 2.6386(14) Å) Zink-Schwefel-Bindungslängen zu finden, während im Falle der tetraedrischen Koordinationsumgebung zwei kürzere (2.3199(14) Å bzw. 2.3424(15) Å) sowie eine längere (2.4465(13) Å) Zink-Schwefel-Bindungslängen zu beobachten sind. Im Falle des tetraedrischen Komplexes ist der Unterschied zwischen den kürzeren und längeren Zn-S-Bindungen also deutlich weniger stark ausgeprägt. Insgesamt sind dabei kürzere Zn-S-Bindungslängen zu finden, was mit geringerer sterischer sowie elektrostatischer Abstoßung aufgrund geringerer Koordinationszahl des Zink(II)-zentrums erklärt werden kann.

Weiterhin beträgt im Falle des tetraedrischen Komplexes der Abstand des nicht koordinierenden Schwefelatoms S2 zum Zink(II)-ion Zn1 3.2664(37) Å und damit nur knapp mehr als die Summe der

v.d.W.-Radien von 3.14 Å. Eine geringe Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen – insbesondere nach Photoanregung – ist also anzunehmen.

Der Zink-Carbenkohlenstoffabstand ist bei beiden Isomeren der Verbindung **83a** gleich (≈ 2.05 Å) und darüber hinaus genauso lang wie die C1-Zn1-Bindung der Chlorverbindung **77a** ($d_{\text{C1-Zn1}} = 2.0552(47)$ Å). Ebenfalls einen Carbenkohlenstoff-Zink-Bindungsabstand von $d_{\text{C1-Zn1}} = 2.050(2)$ Å zeigt die IDipp-Verbindung **83b**, welche weiterhin – analog zur ^{Me}CAAC-Verbindung mit quadratisch pyramidaler Koordinationsgeometrie – je zwei kürzere (2.3322(9) Å bzw. 2.3230(9) Å) sowie längere (2.6456(11) bzw. 2.6645(13) Å) Zink-Schwefel-Bindungslängen aufweist. Hinsichtlich der Bindungslängen ausgehend vom Zink(II)-zentrum zu den Liganden ist also zwischen den beiden quadratisch pyramidalen $[\text{Zn}(\text{Et}^{\text{d}}\text{tc})_2]$ -Verbindungen (^{Me}CAAC und IDipp) kein größerer Unterschied feststellbar, lediglich eine der beiden kurzen Zn-S-Bindungen der ^{Me}CAAC-Verbindung ist etwas elongiert.

Im Gegensatz hierzu zeigt die phen-Verbindung **83c** ein anderes Bild, da bei dieser die Zink-Schwefelbindungen zum einen länger und zum anderen deutlich symmetrischer sind, auch wenn dabei immer noch zwischen je zwei kürzeren (2.4771(10) Å) sowie längeren (2.5299(9) Å) Zn-S-Bindungen unterschieden werden kann.

Die Koordinationszahlen der Zink(II)-zentren der Verbindungen **82a-c** variieren also zwischen 4 und 6, wobei auch innerhalb einer Verbindung zwei unterschiedliche Koordinationszahlen bzw. Koordinationspolyeder vorliegen können. Das parallele Vorliegen von tetraedrischer sowie quadratisch-pyramidaler Koordinationsgeometrie bei **82a** wird als Zeichen gedeutet, dass die unterschiedlichen Bindungsmodi des ^{Et}dtc-Ligandens (monodentate oder chelatisierend) energetisch ähnlich günstig sind.

Im Hinblick auf die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften ist dies als äußerst problematisch anzusehen, da somit zum einen bereits vor der Anregung von einer Superposition verschiedener Spezies ausgegangen werden muss und zum anderen die Photoanregung neben photophysikalischen auch photochemische Prozesse auslösen könnte, was wiederum die Anzahl verschiedener Spezies erhöht. Der Aufbau einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung wird hierdurch um ein Vielfaches erschwert.

Von der Verbindung **82c**, welche zeitlich zuerst als Reinstoff isoliert und entsprechend als erster Beispielkomplex photophysikalisch untersucht werden konnte, wurde die eben beschriebene Photoinstabilität beobachtet. Bei einer kurzen Belichtungszeit von 5 s sind drei Absorptionsbanden mit Maxima bei $\lambda_{\text{max, Abs}} = 263$ nm, 279 nm und 316 nm zu beobachten (Absorptionsspektrum (A) 1), wobei die hochenergetischen Banden eine deutlich höhere Absorption zeigen. Bei einer Belichtungszeit von 25 s ist keine veränderte Bandenlage zu beobachten, jedoch eine Abnahme der Absorption der hochenergetischen Banden sowie eine Zunahme der Absorption der niederenergetischen Bande (A2), was die erwähnte Photoinstabilität deutlich aufzeigt. In beiden Absorptionsspektren sind aber im Bereich von $\lambda > 375$ nm keine Absorptionsbanden zu beobachten, was die Farblosigkeit der Verbindung **82c** im Einkristall erklärt.

Bei Isolierung der Verbindung **82c** als Pulver erscheint dieses jedoch schwach gelb und passt damit zum Absorptionsspektrum, welches nach 5 min Belichtung mit $\lambda = 254$ nm zu detektieren ist (A3). Verglichen

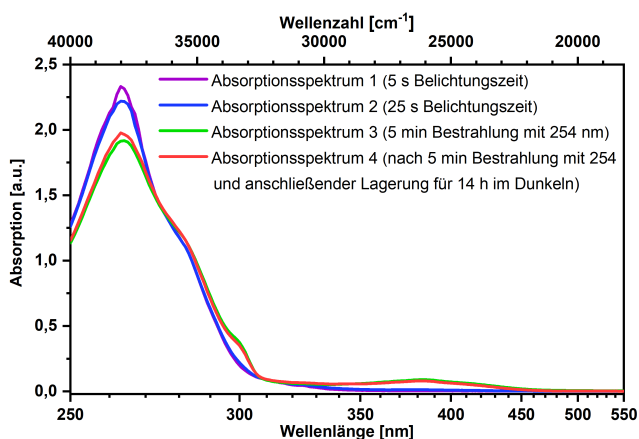


Abbildung 61: Absorptionsspektren A1-A4 der Verbindung **82c** in THF-Lösung.

mit den Absorptionsspektren A1 und A2 zeigt A3 hierbei neben den Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 263$ nm, 279 nm und 316 nm weitere Banden bei 299 nm sowie 380 nm auf. Die deutliche Abnahme der Intensität der hochenergetischen Bande bei 263 nm in Zusammenspiel mit der Neubildung von Absorptionsbanden spricht dabei für die Bildung einer neuen Verbindung, wobei die breite Absorptionsbande bei 380 nm die Farbigkeit des isolierten Pulvers erklärt. Da die durchgeführte Elementaranalyse mit der Summenformel der Molekülstruktur im Einkristall übereinstimmt, wird bei der durch Belichtung neu gebildeten Verbindung davon ausgegangen, dass einer oder beide ^{Et}dtc-Liganden ihren Bindungsmodus ändern und nun monodentat an das Zink(II)-zentrum binden.

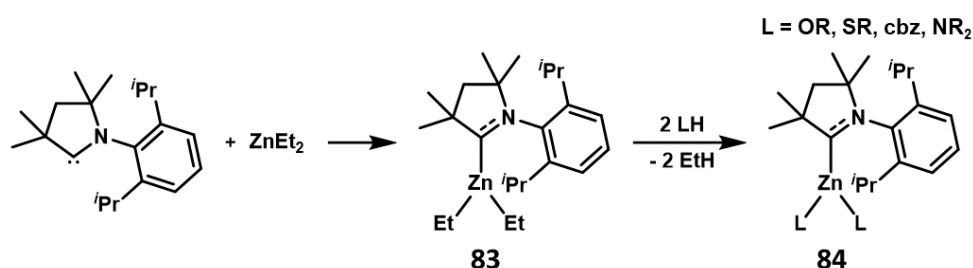
Die Messung eines Absorptionsspektrums nach 14 h ohne weitere Belichtung (A4) zeigt darüber hinaus auf, dass die vermutete Bindungsmodiänderung schwach reversibel ist, da bei A4 eine schwache Abnahme der Intensität der Absorptionsbanden bei 299 nm sowie 380 nm sowie eine Zunahme der Absorption bei 263 nm beobachtet worden ist.

Da die drei Zink(II)-^{Et}dtc-Verbindungen **82a-c** im Festkörper bei RT bei Bestrahlung mit 254 nm bzw. 364 nm keine mit menschlichen Auge wahrnehmbare Emission aufzeigten, wurde aufgrund der dem ^{Et}dtc-Liganden zugeordneten Photoinstabilität von einer weiterführenden photophysikalischen Untersuchung der Verbindungen **82a-c** abgesehen.

2.6.4 Synthese und Charakterisierung von Zink(II)-^{Me}CAAC-Komplexen mit internen Basen als Liganden am Zink(II)-zentrum

Die bisher etablierte Syntheseroute zur Darstellung von Zink(II)-^{Me}CAAC-Verbindungen schränkt die Modifikationsmöglichkeiten weiterer Liganden am Zink(II)-zentrum stark ein, da als Vorstufe der entsprechende $[Zn(L)_2]$ -Komplex benötigt wird. Weiterhin konnte bisher die als Zwischenprodukt angedachte Chloridverbindung **77** ($[Zn(Cl)_2(^{Me}CAAC)]$) – anders als die analoge Kupfer(I)-Verbindung – nicht genutzt werden, um mittels Austausch der Chloridoliganden weitere Liganden am Zink(II)-zentrum einzuführen.

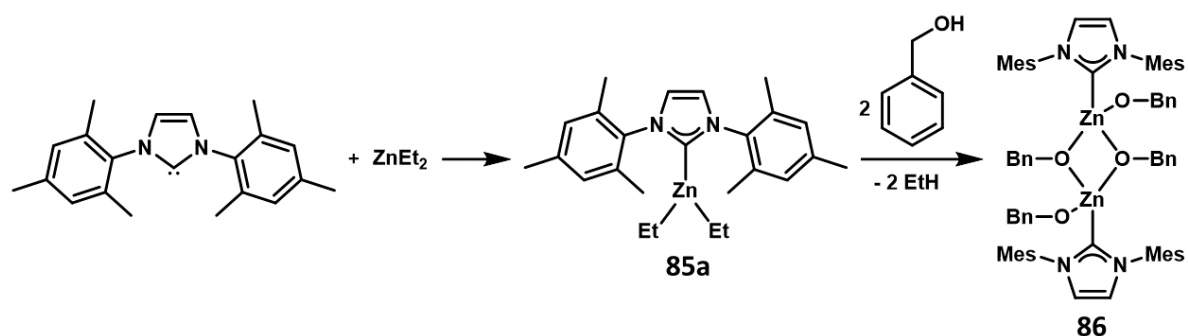
Eine alternative Synthesemöglichkeit zur Darstellung einer $[Zn(L)_2(^{Me}CAAC-)]$ -Verbindung (**84**) könnte durch die Verwendung von $[Zn(Et)_2(^{Me}CAAC)]$ (**83**) als Zwischenprodukt gegeben sein (Schema 12). Die am Zink(II)-ion gebundenen Ethylgruppen könnten in einem anschließenden Syntheseschritt als interne Basen agieren und Ligandenvorstufen anionischer Liganden L deprotonieren, wodurch letztlich eine Koordination dieser an das $[Zn(^{Me}CAAC)]^{2+}$ -Fragment ermöglicht werden sollte. Dies würde letztlich zu einer Aufhebung der Modifikationseinschränkungen führen, da beispielsweise verschiedene Amide, Alkoholate sowie Thiolate als Liganden eingeführt werden könnten.



Schema 12: Theoretische Darstellungsmöglichkeit der $[Zn(L)_2(^{Me}CAAC-)]$ -Verbindungen (**84**).

Diese eben beschriebene theoretische Syntheseroute beruht auf der literaturbekannten Synthese des $[(Zn)_2(\mu-OBn)_2(IMes)_2]$ -Komplexes (**86**), bei welcher $[Zn(Et)_2(IMes)]$ (**85a**) mit 2 Äquivalenten BnOH umgesetzt wurde (Schema 13).^[114]

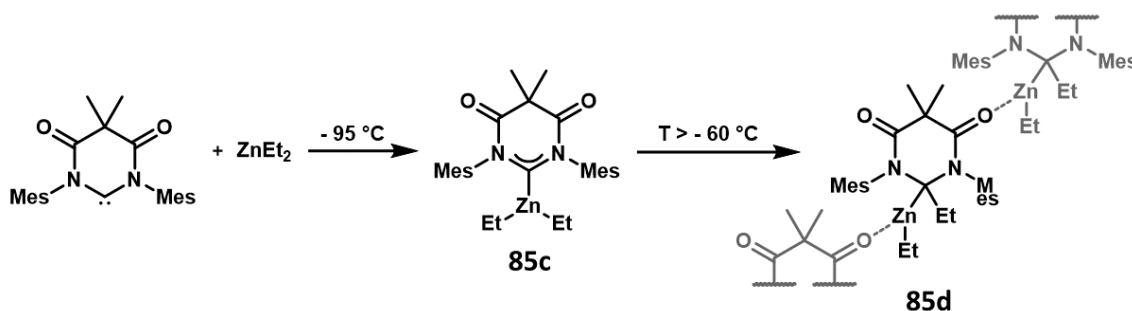
Die erfolgreiche Übertragung dieser Syntheseroute auf die entsprechenden Zn(II)-^{Me}CAAC-Verbindungen ist allerdings nicht ohne weiteres zu erwarten. Zum einen konnte die bei der IMes-Verbindung etablierte Syntheseroute nicht auf die IDipp-Verbindung übertragen werden, wobei aus



Schema 13: Syntheseroute zur Darstellung der Verbindungen 85a ($[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{IMes})]$) und 86 ($[(\text{Zn})_2(\mu\text{-OBn})_2(\text{IMes})_2]$).

bisher ungeklärten Gründen die Reaktion von $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{IDipp})]$ (**85b**) mit BnOH zur Abspaltung des Carbens vom Zink(II)-zentrum führt und das Carben anschließend als freies Carben in Lösung zu detektieren ist.^[114]

Zum anderen ist die DAC-analoge Zink(II)-diethylcarbenverbindung (**85c**) – anders als die entsprechenden IMes- und IDipp-Verbindungen (**85a,b**)^[114,115] – bei Raumtemperatur nicht stabil und zeigt eine unerwartete Migration der Ethylreste vom Zink(II)-ion hin zum Carbenkohlenstoff (Schema 14), wobei eine Entfärbung der roten Reaktionslösung zu beobachten ist. Das identifizierte farblose Zersetzungsprodukt ist die Zinkdiorganylverbindung **85d** ($[\text{ZnEt}(\text{MeCAAC-Et})]$), welche durch eine intermolekulare Zn-O-Wechselwirkung im Festkörper stabilisiert wird.^[116]



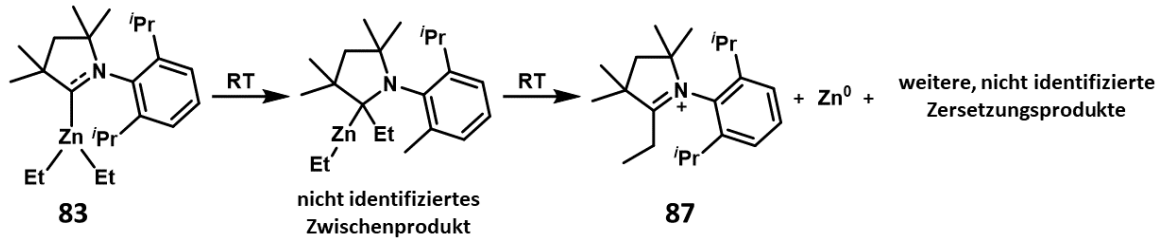
Schema 14: Synthese der Verbindung 85c ($[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{DAC})]$) sowie Bildungsreaktion des Zersetzungsproduktes 85d ($[\text{ZnEt}(\text{MeCAAC-Et})]$).

Sollte diese Zersetzungsreaktion ebenfalls bei der MeCAAC -analogen Verbindung (**83**) auftreten, würde dies die Eignung dieser Verbindung als Zwischenprodukt zur Darstellung der $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{MeCAAC})]$ -Verbindungen stark einschränken.

Als nächstes sollte daher im Rahmen dieser Arbeit die Synthese der Verbindung **83** ($[\text{ZnEt}_2(\text{MeCAAC})]$) sowie die Reaktivitätsuntersuchungen an dieser Verbindung durchgeführt werden. Zunächst wurde hierfür bei RT zu einer Lösung von MeCAAC in THF eine äquimolare Menge ZnEt_2 , gelöst in Hexan, zugegeben. Bei der Vereinigung der beiden farblosen Verbindungen konnte eine sofortige Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, was als erster Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produktes gewertet wurde. Bei RT kommt es anschließend innerhalb weniger Minuten bis Stunden zu einer Entfärbung dieser Reaktionslösung, wobei nach 18 h die Bildung eines graumetallischen Niederschlags zu beobachten war. Mittels Massenspektrometrie konnte in der überstehenden Lösung das kationische MeCAAC -Ethyladdukt (**87**, Schema 15) nachgewiesen werden, wodurch die bei der DAC-Verbindung **85c** nachgewiesene Ethylmigration offenbar bei der potentiell gebildeten MeCAAC -Verbindung **83** ebenfalls auftritt.

Zur weiteren Aufklärung der auftretenden Zersetzungsreaktion wurde versucht, den graumetallischen Niederschlag in organischen Lösemitteln zu lösen. Dieser stellte sich hierbei allerdings als unlöslich in sowohl polaren (MeCN, THF, Aceton) als auch unpolaren (Diethylether, Hexan) organischen

Lösemitteln heraus, wohingegen in verdünnter, wässriger HCL-Lösung ein Auflösen des graumetallischen Niederschlags unter Gasentwicklung zu beobachten war. Aufgrund dieser Beobachtung kann von der Bildung von elementarem Zink als einem weiteren Zersetzungsprodukt ausgegangen werden, was formal einer reduktiven Eliminierung des Zink(II)-ions des Komplexes **83** entspricht. Insgesamt kann daher eine Zersetzungsreaktion entsprechend Schema 15 postuliert werden.



Schema 15: Postulierte Zersetzungsreaktion der Verbindung **83** bei Raumtemperatur.

Mittels Verringerung der Reaktionstemperatur wurde eine erhöhte Produktstabilität erhofft und in der Tat realisiert. Bei Vereinigung der beiden auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlten Eduktlösungen (Me^eCAAC in THF, ZnEt_2 in Hexan) konnte zunächst ebenfalls eine sofortige Gelbfärbung beobachtet werden. Die anschließend bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagerte Reaktionslösung zeigte erst nach über einer Woche eine Entfärbung.

Zur Charakterisierung des gelben Reaktionsproduktes wurde ein weiterer Ansatz ebenfalls bei erniedrigter Temperatur ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt, wobei der Me^eCAAC -Ligand in $\text{D}_8\text{-THF}$ gelöst und in einem J.Young-NMR-Rohr vorgelegt wurde. Nach anschließender Zugabe der vorgekühlten ZnEt_2 -Lösung wurde zügig die Messung sowohl eines ^1H - (Abbildung 62) als auch eines ^{13}C -NMR-Spektrums bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgenommen.

Im ^1H -NMR-Spektrum befindet sich das Septettsignal der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen (H_c in Abbildung 62) der Isopropylreste bei 2.89 ppm und ist damit deutlich verschoben gegenüber dem Septettsignal der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen der Isopropylreste des freien Me^eCAACs bei 3.07 ppm, was als Indiz für die Koordination des Carbens angesehen werden kann. Weiterhin weist auch das Quartettsignal der CH_2CH_3 -Protonen (H_e in Abbildung 62) der Ethylsubstituenten am Zink(II)-ion mit $\delta = -0.29$ ppm eine Verschiebung gegenüber dem entsprechenden Signal des Edukts bei $\delta = -0.04$ ppm auf, was ebenfalls auf die gewünschte Produktbildung hindeutet.

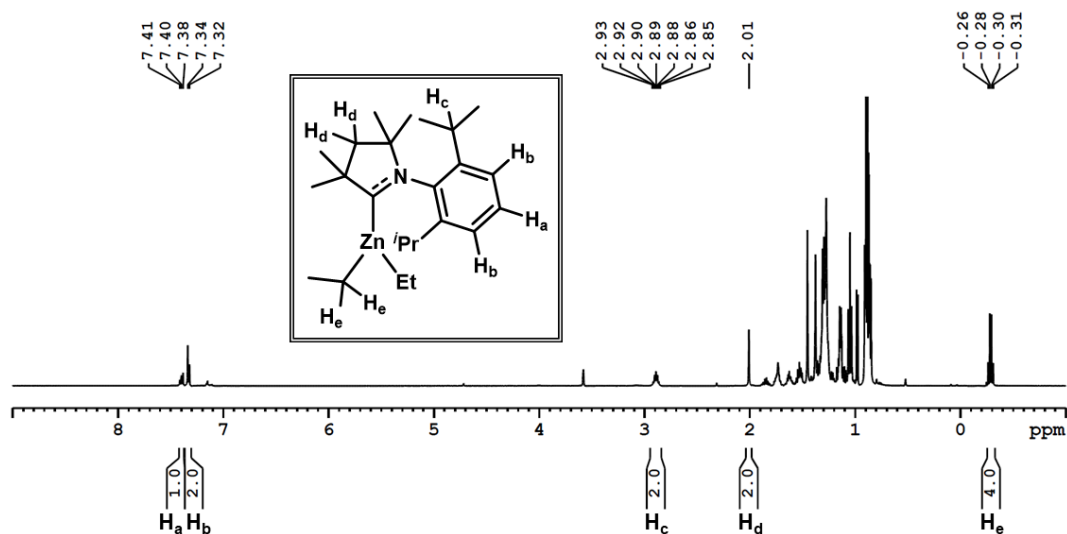


Abbildung 62: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Synthese der Verbindung **83** in $\text{D}_8\text{-THF}$ bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie Strukturformel dieser Verbindung zur Veranschaulichung der gewählten Nomenklatur der Wasserstoffatome.

Das deutlichste Anzeichen für die Koordination des Carbens an das Zinkdiethylfragment ist allerdings im ^{13}C -NMR-Spektrum in Form des Signals des Carbenkohlenstoffs bei 268.0 ppm zu finden. Das Signal ist somit im Vergleich zum freien $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ ($\delta = 304.3 \text{ ppm}^{[117]}$) deutlich hochfeldverschoben, was durch Koordination des $^{\text{Me}}\text{CAACs}$ an das Zink(II)-ion erklärt werden kann.

Als weitere Bestätigung der Bildung des gewünschten Komplexes **83** kann das ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Signal des $^{\text{Me}}\text{CAACs}$ herangezogen werden, welches bei -153.5 ppm zu finden ist und somit das Vorhandensein einer σ -Bindung vom $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ zu einem Element aufzeigt. Wie für die $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -Zn-Bindung zu erwarten, handelt es sich dabei um eine reine σ -Bindung ohne π -Rückbindungsanteil.

Zur vollständigen Charakterisierung der Molekülstruktur wurde die Bildung von Einkristallen angestrebt. Hierfür wurde abermals die Synthese der Verbindung **83** durchgeführt, wobei die beiden Eduktlösungen auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend vereinigt wurden. Die entstandene gelbe Reaktionslösung wurde für eine Woche bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, was allerdings zu keiner Kristallbildung führte. Anschließend wurde der Reaktionskolben im Trockeneisbad bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, bei dieser Temperatur durch Anlegen eines Unterdrucks von ca. 10^{-3} bar die Lösemittelmenge etwa um 10 % eingengt sowie der Reaktionskolben erneut für eine Woche bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach viermaliger Wiederholung des eben beschriebenen Zyklus konnten letztlich einige gelbe Einkristalle erhalten werden, welche anschließend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Diese Strukturanalyse zeigte die gewünschte Bildung der monomeren Verbindung **83** auf. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Die Carbenkohlenstoff-Zink-Bindung ($d_{\text{Zn1-C1}}$) ist mit $2.091(2) \text{ \AA}$ nur unwesentlich länger als die beiden anderen Kohlenstoff-Zink-Bindungen mit $2.016(2)$ ($d_{\text{Zn1-C2}}$) bzw. $2.005(2)$ ($d_{\text{Zn1-C3}}$) \AA , es handelt sich bei diesen drei Bindungen folglich um gleichartige Zink-Kohlenstoff-Einfachbindungen.

Verglichen mit den Zink-Kohlenstoff-Einfachbindungen des Zinkdiethyl-Edukts ($d_{\text{Zn-C}} \approx 1.95 \text{ \AA}^{[118]}$) sind dabei in der Verbindung **83** Bindungsaufweitungen festzustellen, was zurückzuführen ist auf die erhöhte Elektronendichte am Zink(II)-ion aufgrund der zusätzlichen Koordination des Carbenliganden.

Das Zink(II)-ion zeigt dabei eine trigonal planare Koordinationsumgebung auf (Σ der Bindungswinkel entspricht 359.95°), wobei der C1-Zn1-C2-Bindungswinkel mit $110.66(9)^\circ$ deutlich kleiner ist verglichen mit den C1- bzw. C2-Zn1-C3-Bindungswinkeln von $124.59(10)^\circ$ bzw. $124.70(9)^\circ$. Verantwortlich hierfür könnte der sterische Anspruch des Dipp-Substituenten des $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -Liganden sein, welcher aufgrund räumlicher Nähe zum C3-Ethylrest zu einer Vergrößerung des C1-Zn-C3-Bindungswinkels führen sollte. Die Verringerung des C1-Zn-C2-Bindungswinkels könnte als Folge dessen zu sehen sein.

Zeitgleich zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Synthese sowie Reaktivität der Verbindung **83** wurde von Dagorne und Mitarbeitern^[117] vergleichbare Studien an der Zinkdimethyl-analogen Verbindung **83a** ($[\text{ZnMe}_2(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$) durchgeführt. Das publizierte

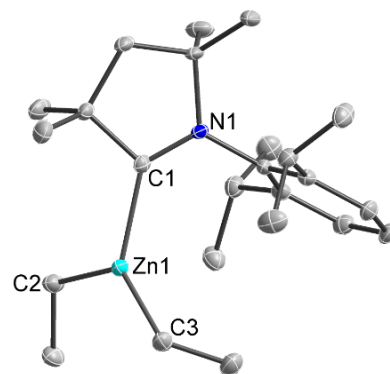


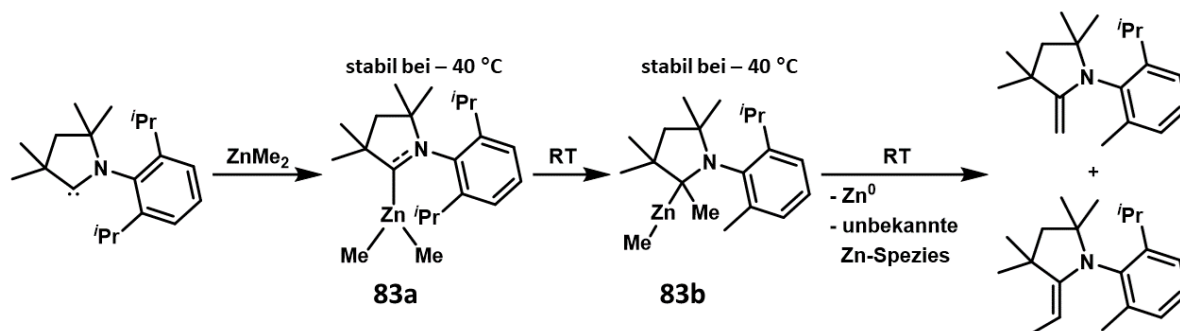
Abbildung 63: Molekülstruktur der Verbindung **83** ($[\text{ZnEt}_2(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$) im Einkristall. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **83** ($[\text{ZnEt}_2(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$).

X-Y	$d_{\text{X-Y}}$ [\AA]
Zn1-C1	2.091(2)
Zn1-C2	2.016(2)
Zn1-C3	2.005(2)
X-Y-Z	$\angle_{\text{X-Y-Z}}$ [$^\circ$]
C1-Zn1-C2	110.66(9)
C2-Zn1-C3	124.59(10)
C1-Zn1-C3	124.70(9)

Carbenkohlenstoffsignal im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 267.6 ppm ist dabei vergleichbar mit dem entsprechenden Signal der Ethyl-Verbindung **83** (268.0 ppm).

Die Methyl-Verbindung **83a** ist bei Raumtemperatur ebenfalls nicht stabil und zeigt einen Zersetzungsprozess entsprechend Schema 16 auf. Dagnone und Mitarbeitern gelang es bei der Aufklärung dieses Zersetzungsprozesses, die Verbindung **83b** ($[\text{ZnMe}_2(\text{Me}^e\text{CAAC-Me})]$) als Zwischenzersetzungsprodukt zu isolieren und identifizieren, wodurch die zu beobachtende schrittweise Zersetzung (zunächst Entfärbung der Reaktionslösung, anschließend Ausfallen des graumetalischen Niederschlags) der Verbindungen **83** und **83a** aufgeklärt werden kann.



Schema 16: Synthese und Zersetzungsreaktion der Verbindung **83a** ($[\text{ZnMe}_2(\text{Me}^e\text{CAAC})]$)^[117]

Zunächst kommt es dabei zur Migration eines der beiden Methylsubstituenten vom Zink(II)-ion zum Carbenkohlenstoff, wodurch eine unsymmetrische Zinkdialkylverbindung generiert wird. Die Struktur dieser Verbindung im Einkristall ist dabei vergleichbar mit dem Zersetzungsprodukt der $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{DAC})]$ -Verbindung (**85c**), wobei im Falle der Verbindung **83b** keine intermolekulare Stabilisierung zu beobachten ist. Diese fehlende Stabilisierung könnte der Grund für die weitere Zersetzung des Zwischenproduktes **83b** sein, wodurch es zu einer weiteren Migration des verbliebenen Methylsubstituenten am Zink(II)-ion kommt und somit letztlich Zink reaktiv eliminiert werden kann. Sowohl die Elektrophilie des verwendeten Me^eCAACs als auch die Nukleophilie der Ethylgruppen sind wohl als Gründe für die ungewöhnliche reduktive Eliminierung des Zinkatoms anzuführen.

Durch einen Wechsel der Ethylgruppen hin zu HMDS als deutlich schlechtere nukleophile interne Base am $[\text{Zn}(\text{Me}^e\text{CAAC})]^{2+}$ -Fragment sollte eine erhöhte Stabilität des $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{Me}^e\text{CAAC})]$ -Komplexes erreicht werden, wodurch eine bei RT stabile Verbindung mit internen Basen als weitere Liganden am $[\text{Zn}(\text{Me}^e\text{CAAC})]^{2+}$ -Fragment erhalten werden sollte.

In Anlehnung an die Literaturvorschriften zur Synthese des $[\text{Zn}(\text{HMDS})_2]$ -Komplexes (**88**) als benötigtes Zwischenprodukt wurde 1 Äquivalent wasserfreies Zink(II)-dichlorid mit 2 Äquivalenten NaHMDS in THF umgesetzt. Nach 1 d rühren bei RT wurde die Reaktionslösung fraktionierend destilliert, wodurch **88** als farblose Flüssigkeit isoliert werden konnte.

Um letztlich den $[\text{Zn}(\text{HMDS})_2(\text{Me}^e\text{CAAC})]$ -Zielkomplex (**89**) zu erhalten, wurde anschließend **88** in D_8 -THF vorlegt, Me^eCAAC zugegeben und der Reaktionsansatz für 1 d bei RT gerührt. Im nachfolgend gemessenen ^1H -NMR-Spektrum war hierbei allerdings keine Verschiebung der Eduksignale zu beobachten, weswegen der Reaktionsansatz daraufhin für 1 d auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Dies führte zum Auftreten multipler Signale im Bereich des Septettsignals der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen des Me^eCAAC -Liganden im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 64), was auf die literaturbekannte thermische Instabilität des freien Me^eCAACs zurückzuführen sein könnte.^[119] Von weiteren Versuchen der Synthese des Zielkomplexes **89** wurde daher im Rahmen dieser Arbeit abgesehen.

Die Synthese einer bei RT stabilen Verbindung mit internen Basen als weitere Liganden am $[\text{Zn}(\text{Me}^e\text{CAAC})]^{2+}$ -Fragment konnte folglich nicht realisiert werden. Weiterhin konnte mit dem $[\text{ZnEt}_2(\text{Me}^e\text{CAAC})]$ -Komplex (**83**) lediglich eine Verbindung realisiert werden, die als potentielles Edukt zur Synthese der eingangs erwähnten $[\text{ZnL}_2(\text{Me}^e\text{CAAC})]$ -Verbindungen (L = Amide, Alkohole, Thiolate)

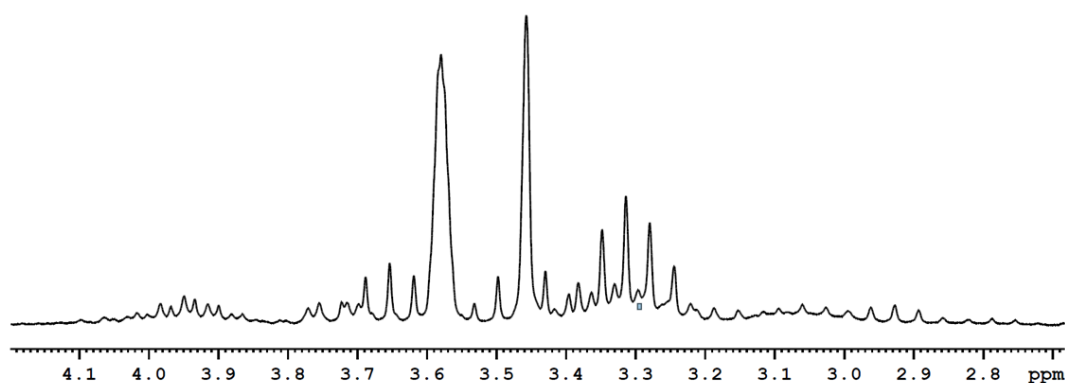


Abbildung 64: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Darstellung der Verbindung **89** in D_8 -THF nach Erhitzen dieser Lösung für 1 d auf $60\text{ }^\circ\text{C}$.

dienen könnte. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Stabilität der Verbindungen bei Temperaturen unterhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ sind zukünftige Forschungsarbeiten zur Umsetzung von **83** mit Aminen sowie Alkohol- bzw. Thiolverbindungen bei tiefen Temperaturen empfehlenswert, wodurch letztlich die Einführung von Amiden bzw. Alkoholaten sowie Thiolaten am $[\text{Zn}(\text{MeCAAC})]^{2+}$ -Fragment gelingen könnte.

Weiterhin könnte die Aufklärung der Zersetzungreaktion der Verbindung **83** hilfreiche Erkenntnisse auf dem sich aktuell entwickelndem Forschungsgebiet der Katalyse mit Zinkcarbenverbindungen^[120] liefern und dabei zur Aufklärung von Katalysezyklen beitragen.

3 Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit galten Kupfer(I)-emitter als vielversprechende Alternativen zu den bis dato führenden Iridium(III)-emittern, waren dabei aber nur sehr selten tatsächlich kompetitiv. Die oftmals verwendeten chelatisierenden Diimin- bzw. Phosphanliganden als π -Chromophorligand ermöglichten bei diesen Kupfer(I)-emittern die Nutzung von TADF als Emissionsmechanismus, womit in seltenen Fällen strahlenden Ratenkonstanten von $k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$ erreicht wurden. Diese Werte konnten allerdings nicht für den gesamten sichtbaren Spektralbereich erzielt werden, was auf eingeschränkte Modifikationsmöglichkeiten sowie unvollständige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zurückgeführt werden kann. Erklärtes Ziel dieser Arbeit war es folglich, die Modifikationsmöglichkeiten von Kupfer(I)-emittern deutlich zu vergrößern. Hierbei wurde besonderes Augenmerk auf die Verwendung von Carbenen als monodentaten π -Chromophorliganden gelegt, da erste Untersuchungen im Rahmen meiner Masterarbeit äußerst vielversprechende Resultate aufzeigten.

Das erste π -Akzeptorcarben, welches eingehend untersucht wurde, war das zyklische Aminoalkylcarben (CAAC). Auf den ersten Blick überraschend, kann der ^{Me}CAAC-Ligand als ein sehr potenter π -Chromophor agieren, auch wenn sich die eigentliche Chromophoreinheit lediglich über zwei Atome (Carbenkohlenstoff und benachbartes Stickstoffatom) erstreckt. Damit unterscheidet sich dieser Chromophorligand deutlich von den bis dato etablierten Chromophorliganden (z.B. phen, bpy), bei welchen ausgedehnte, konjugierte π -Systeme die Chromophoreinheiten bilden.

Anders als bei herkömmlichen NHCs, bei welchem die $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ - bzw. $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]\text{PF}_6$ -Verbindungen keine nennenswerte Photolumineszenz bei RT aufweisen, zeigen bei Verwendung von ^{Me}CAAC die entsprechenden linearen Kupfer(I)-halogenid- bzw. Kupfer(I)-bis-carbenverbindungen bei RT starke Photolumineszenz. Die im Rahmen dieser Arbeit photophysikalisch untersuchten Verbindungen **22–24** sowie **31** (Abbildung 65) emittieren *via* Phosphoreszenz im blaugrünen bzw. violetten Emissionsbereich mit Quantenausbeuten von bis $\Phi = 0.65$ sowie strahlende Ratenkonstanten von bis zu $k_r = 9.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Die für Kupfer(I)-komplexe außergewöhnlich hohe Spin-Bahn-Kopplung in diesen Verbindungen ermöglicht die Beobachtung der $S_0 \rightarrow T_1$ -Absorption im Absorptionsspektrum und liefert die Begründung, warum Verbindung **31** der bis heute schnellste T_1 -Emitter auf Kupfer(I)-basis ist.

Nach vollständiger Untersuchung dieser ersten lumineszenten mononuklearen Kupfer(I)-verbindungen mit linearer Komplexgeometrie wurden in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen der Professoren Ganter und Marian eine Reihe von ebenfalls linearen Kupfer(I)-IDipp-Verbindungen

$[\text{Cu}(\text{IDipp})(^R\text{py})]\text{BF}_4$, R = H (**90**), Me (**91**), Ph (**92**) photophysikalisch untersucht. Einkristallines Material dieser Verbindungen besitzt bei RT keine nennenswerte Photolumineszenz. Im Gegensatz dazu sind amorphe Pulver dieser

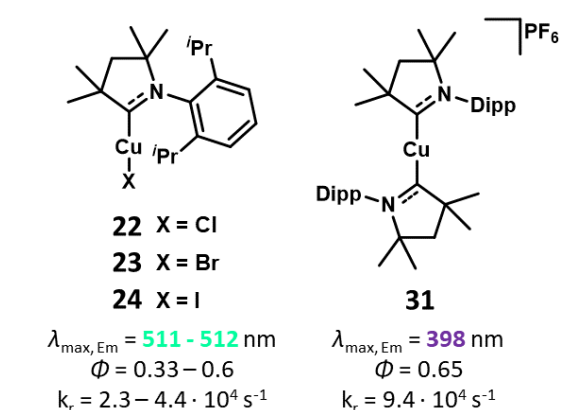


Abbildung 65: Strukturformeln sowie ausgewählte Photolumineszenzdaten im Festkörper der Verbindungen **22–24** und **31**.

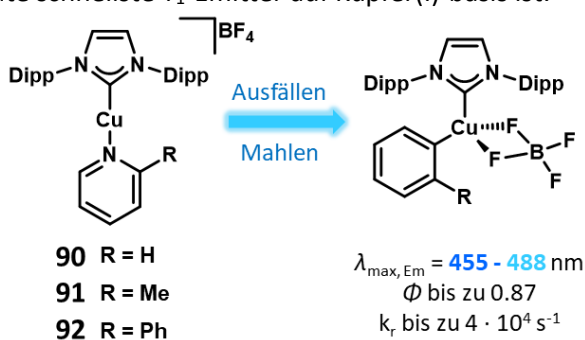


Abbildung 66: Strukturformeln der Verbindungen **90–92** im Einkristall (links) sowie im amorphen Feststoff (rechts). Zusätzlich sind ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen im amorphen Festkörper angegeben.

Verbindungen stark lumineszent und zeigen Quantenausbeuten von bis zu $\Phi = 0.87$ mit blauer bis blau-grüner Emission. Dieses Lumineszenzverhalten der amorphen Feststoffe ähnelt dabei dem Lumineszenzverhalten der ebenfalls untersuchten trigonalen Kupfer(I)-IDipp-bis-pyridinverbindungen. Mittels der durchgeführten photophysikalischen Untersuchungen in Kombination mit TD-DFT- bzw. DFT/MRCI-Berechnungen konnte die Ausbildung von Cu-F-Wechselwirkungen zwischen dem Kupfer(I)-ion sowie dem schwach koordinierendem Gegenion BF_4^- als Ursache für die starke Lumineszenz im polymorphen Festkörper identifiziert werden. Da durch Vermahlen der Einkristalle eine Lumineszenzerhöhung festzustellen ist, konnte mittels dieser durchgeführten Studie das kürzlich publizierte Designprinzip für mechanoresponsive phosphoreszierende Kupfer(I)-verbindungen mit linearer Komplexgeometrie bestätigt werden. Dieses Prinzip beruht dabei auf der mechanoresponsiven Ausbildung von Kationen-Anionen-Kontakten, wodurch es in Folge dessen zu einer Verzerrung der linearen Struktur sowie Steigerung der Phosphoreszenzerscheinung kommt. Nach Etablierung dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehung wurde anschließend im Rahmen dieser Arbeit die Modifikationsmöglichkeiten der lumineszierenden, linearen Kupfer(I)-carbenkomplexe der ersten Generation hinsichtlich Emissionsfarbe untersucht. Dabei stand insbesondere der rote Spektralbereich im Mittelpunkt.

Dabei konnte im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigt werden, dass sich mittels trigonaler anstelle von linearer Komplexgeometrie eine bathochrome Emissionsverschiebung realisieren lässt. In Abhängigkeit der dabei gewählten trigonalen Liganden konnte hierdurch die Emissionsfarbe des $[\text{Cu}(\text{MeCAAC})]^+$ -Fragmentes bis in den roten Spektralbereich bis hin zu $\lambda_{\text{max, Em}} = 632 \text{ nm}$ verschoben werden.

Die Analyse der vorgestellten Reihe von linearen sowie trigonalen $[\text{Cu}(\text{L})(\text{MeCAAC})]$ -Verbindungen (L = Halogenid, cbz, acac, $\text{Ph}_2\text{-acac}$, $\text{Ph}_2\text{-nacnac}$, $\text{E}_2\text{-pnp}$, Cp) offenbarte dabei, dass ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Emissionswellenlänge im Festkörper und dem $^1\text{H-}^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Signal des CAAC-Stickstoffs besteht (Abbildung 67). Da letzteres wiederum vom π -Rückbindungsanteil der Cu-MeCAAC -Bindung abhängig ist, legen unsere Untersuchungen daher nahe, dass sich

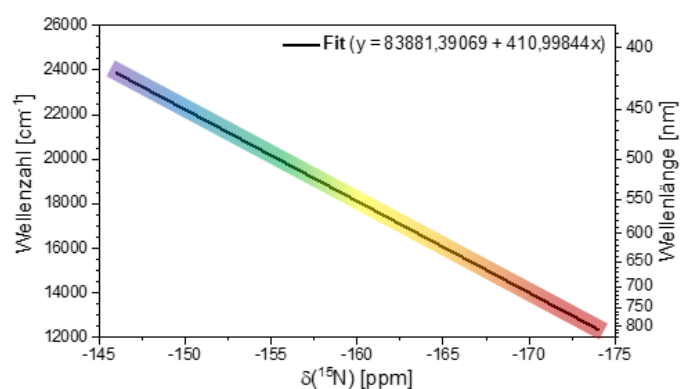


Abbildung 67: Grafische Darstellung des beobachteten Zusammenhangs zwischen $^1\text{H-}^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Signals und Emissionsmaxima im Festkörper für $[\text{Cu}(\text{L})(\text{MeCAAC})]$ -Verbindungen (L = Halogenid, cbz, acac, $\text{Ph}_2\text{-acac}$, $\text{Ph}_2\text{-nacnac}$, $\text{E}_2\text{-pnp}$, Cp).

durch Steigerung des π -Rückbindungsanteils der Cu-MeCAAC -Bindung eine bathochrome Emissionsverschiebung realisieren lassen sollte. Somit konnte eine weitere Struktur-Eigenschafts-Beziehung aufgebaut werden.

Eine weitere Möglichkeit, mittels Kupfer(I)-carbenkomplexe rote Emission zu realisieren, besteht in der Verwendung von – im Vergleich zum MeCAAC -Liganden – besser π -akzeptierenden Carbenen.

Die aufgezeigte Verwendung des DippCAArCs als π -Chromophorligand resultierte dabei in einer Serie von $[\text{Cu}(\text{L})(\text{DippCAArC})]$ -Verbindungen (L = Br (**93**), Cbz (**94**), acac (**95**), $\text{Ph}_2\text{-acac}$ (**96**), Cp (**97**), Cp^* (**98**)), wobei die Komplexgeometrie dabei von linear über trigonal bis hin zu Halbsandwichverbindungen reichte. Diese Verbindungen zeigten dabei im sichtbaren Bereich niederenergetische Absorptionsbanden mit – für Kupfer(I)-verbindungen – bemerkenswert hohen Extinktionskoeffizienten im Bereich von $5 - 15 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Das Absorptionsspektrum der Cp^* -

Verbindung **98** stimmt dabei sehr gut mit dem Emissionsspektrum der Sonne überein, wodurch diese Verbindung potentiell für Anwendung als Farbstoff in einer Solarzelle interessant sein könnte.

Im Festkörper zeigen die Verbindungen **93–97** Emissionsmaxima im Bereich von 621 nm bis 772 nm mit Quantenausbeuten von bis zu $\Phi = 0.32$ auf, womit diese Verbindungen mit Abstand die höchsten Quantenausbeuten für mononukleare, rot emittierende Kupfer(I)-verbindungen aufzeigen. Verbindung **94** (Abbildung 68) zeigt dabei als TADF-Emitter eine strahlende Ratenkonstante $k_r = 9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ auf und übertrifft damit kommerziell verwendete Iridium(III)-emitter.

Somit konnte das bei CAAC- bzw. MAC- und DAC-Kupfer(I)-emittern etablierte Designprinzip der Carben-Metall-Amid-TADF-Emitter im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich vom blauen bzw. grünen Spektralbereich in den roten Emissionsbereich transferiert werden.

Der ^{Dipp}CAArC-Ligand besitzt auf der einen Seite also ausgezeichnete Chromophoreigenschaften, auf der anderen Seite aber lässt die etablierte Syntheseroute nur geringe Modifikationsmöglichkeiten des Liganden zu. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Alternativen zum ^{Dipp}CAArC untersucht. Aufgrund durchgeführter theoretischer Berechnungen wurden die ^RN_Y-CAArCs (R = Me, ⁱPr; Y = 1, 2) als geeignet angesehen und entsprechend auf ihre Eignung hinsichtlich Verwendung als π -Chromophor für lumineszierende Kupfer(I)-verbindungen untersucht.

Die [Cu₂(μ -I)₂(^{iPr}N_Y-CAArC)₂]-Verbindungen (Y = 1 (**70a**), 2 (**71a**)) konnten in Anlehnung an die bekannte Syntheseroute zur Darstellung der entsprechenden [RhX(COD)(^RN_Y-CAArC)]-verbindungen synthetisiert werden. Im Falle des ^{iPr}N₂-CAArC-Liganden konnten weiterhin auch die Bromid- (**74a**) bzw. Chloridanalogen (**76**) Kupfer(I)-halogenid-^{iPr}N₂-CAArC-Komplexe hergestellt werden. Dabei wurde zunächst [^{iPr}N₂-CAArCH]PF₆ als Vorstufe synthetisiert und als Edukt verwendet, wodurch sich die bei der bisher bekannten Syntheseroute zur Darstellung der Übergangsmetall-^RN_Y-CAArC-Verbindungen eingeschränkte Auswahl des Halogenidliganden umgehen lässt.

Während die synthetisierten Bromido- bzw. Iodidoverbindungen im Einkristall dimere Strukturen aufweisen, liegt die Chloridoverbindung **76** ([CuCl(^{iPr}N₂-CAArC)]) als Monomer vor (Abbildung 69). Diese Struktur wird dabei sowohl durch cuprophile als auch $\pi\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert.

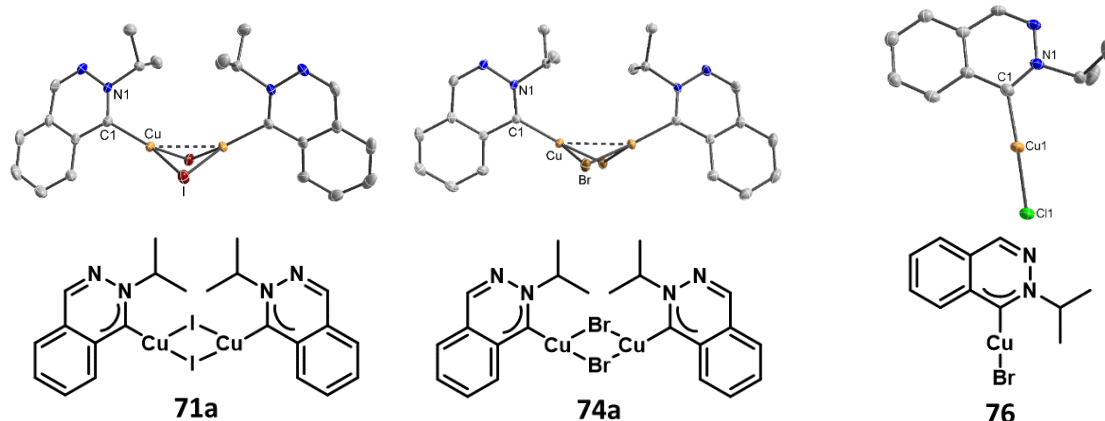
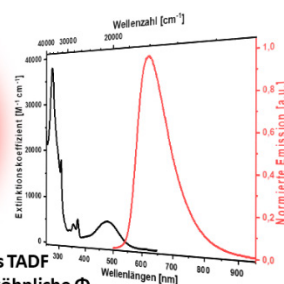
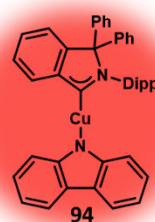


Abbildung 69: Molekülstruktur im Einkristall sowie Strukturformel der Verbindungen **71a** ([Cu₂(μ -I)₂(^{iPr}N₂-CAArC)₂] (links), **74a** ([Cu₂(μ -Br)₂(^{iPr}N₂-CAArC)₂] (mitte) und **76** ([CuCl(^{iPr}N₂-CAArC)]) (rechts).



- ✓ effizientes TADF
- ✓ außergewöhnliche Φ
- ✓ herausragende k_r

Abbildung 68: Strukturformel der Verbindung **94** sowie Absorptionsspektrum (schwarz) in THF-Lösung und Emissionsspektrum im Festkörper (rot), erstellt in Anlehnung an Steffen und Mitarbeiter^[101].

Erste photophysikalische Messungen zeigen die grundsätzliche Eignung des $^{iPr}N_2$ -CAArCs als Chromophorligand. Die untersuchte Verbindung **74a** ($[Cu_2(\mu-Br)_2(^{iPr}N_2-CAArC)_2]$) weist dabei ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{max, Em} = 600$ nm sowie eine Quantenausbeute von $\Phi = 0.13$ auf. Die strahlende Ratenkonstante beträgt dabei $k_r = 2.2 \cdot 10^4 s^{-1}$, womit sowohl TADF als auch Phosphoreszenz als Emissionsmechanismus denkbar sind. Die durch Verwendung von N_2 -CAArC anstelle von $^{Dipp}CAArC$ erhoffte bathochrome Emissionsverschiebung konnte allerdings nicht realisiert werden, ist aber aufgrund potentieller Modifikationsmöglichkeiten dieses Liganden durch zukünftige Forschungsarbeiten zumindest denkbar.

Zuletzt wurde im Rahmen dieser Arbeit noch die Übertragbarkeit der bei Kupfer(I)-emittern gewonnenen Erkenntnisse auf isoelektronische Zink(II)-verbindungen untersucht. Dabei konnte das bei Kupfer(I)-emittern etablierte $^{Me}CAAC$ erfolgreich als Ligand an Zink(II)-dichlorid koordiniert werden. Die Molekülstruktur des gebildeten Komplexes konnte dabei mittels Einkristallröntgenstruktur analysiert werden, wobei die Ausbildung einer dimeren Verbindungen zu beobachten ist. Dies steht im Widerspruch zu unseren theoretischen Betrachtungen, welche die monomere Form als die stabilere Komplexform offenbaren, wenngleich der energetische Unterschied zwischen monomerer und dimerer Komplexform mit $6.4 kcal mol^{-1}$ nicht allzu groß ist.

Der Zink(II)-dichlorid- $^{Me}CAAC$ -komplex zeigt im amorphen Pulver – bei welchem aufgrund ähnlicher Energie vom Vorliegen sowohl monomerer als auch dimerer Komplexe ausgegangen wird – unter Bestrahlung eine Photodegradation. Nach anfänglicher Intensitätsabnahme führt diese Photodegradation zur deutlichen Intensitätszunahme der beobachteten Emissionsbanden im blauen ($\lambda_{max, Em} = 410$ nm) bzw. blaugrünen ($\lambda_{max, Em} = 490$ nm; Abbildung 70) Spektralbereich.

Eine mögliche Erklärung für dieses photophysikalische Verhalten ist ausgehend von der monomeren Verbindung die photolytische Bildung eines $[ZnCl(^{Me}CAAC)]^+$ -Fragmentes, welches laut unseren Rechnungen Emission im blaugrünen Bereich aufzeigen sollte. Verglichen mit der Kupfer(I)-analogen Verbindung (**22**) ist dabei eine Umkehr des CT-Prozess während der Anregung festzustellen, im Falle des $[ZnCl(^{Me}CAAC)]^+$ -Fragmentes kommt es zu einer Depopulierung des aromatischen Systems des Dipp-Substituentens des $^{Me}CAAC$ -Liganden sowie zu einer Populierung eines Hybridorbitals, welches sich zusammensetzt aus einem π^* -Orbital des $^{Me}CAAC$ -Liganden sowie einem Zink-p-orbital. Die Photophysik des $[ZnCl(^{Me}CAAC)]^+$ -Fragmentes beruht also auf einem ILCT-Prozess mit LMCT-Beimischung. Eine Übertragbarkeit der bei Kupfer(I)-carbenemittern gewonnenen Erkenntnisse ist also aufgrund unterschiedlicher Natur der niederenergetischen angeregten Zustände nicht möglich.

Zur Umgehung des Photodegradationsproblems wurde eine Substitution der Chloridoliganden vorgenommen und eine Reihe von $[Zn(Et^d)dc)_2(L)]$ -Verbindungen ($L = ^{Me}CAAC$ (**82a**), IDipp (**82b**), phen (**82c**)) synthetisiert. Der photophysikalisch untersuchte Komplex **82a** zeigte dabei aber bereits in Lösung eine nahezu irreversible Photodegradation, wobei die Koordinationsflexibilität des ^{Et}d -Liganden als Ursache dafür angesehen wird.

Zuletzt wurde noch die Verbindung **83** ($[Zn(Et)_2(^{Me}CAAC)]$) synthetisiert, welche als geeignetes Synthon zur Darstellung potentieller Zielkomplexe der Form $[Zn(L)_2(^{Me}CAAC)]$ ($L = \text{Amide, Alkohole, Thiolate}$) angesehen wurde. Die Charakterisierung der Verbindung **83** mittels NMR-Spektroskopie wurde bei Temperaturen von -40 °C durchgeführt, da die *in situ* gebildete $^{Me}CAAC$ -Verbindung **83** in Lösung bei RT – anders als die analoge IDipp-Verbindung – nicht stabil ist. Weiterhin konnte bei einer Temperatur

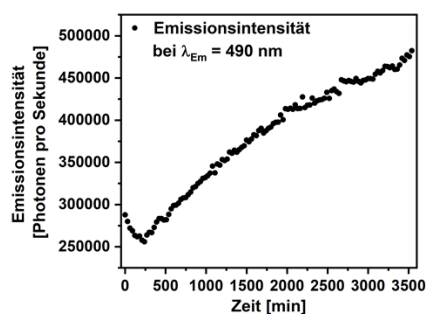


Abbildung 70: Zeitabhängige Emissionsintensität bei der Emissionswellenlänge $\lambda_{max, Em} = 490$ nm nach Photoanregung mit $\lambda_{Ex} = 300$ nm.

von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ einkristallines Material erhalten werden, wodurch die Verbindung **83** auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte (Abbildung 71).

Darüber hinaus konnte im Rahmen dieser Arbeit der Zersetzungsmechanismus, welcher für die Instabilität der Verbindung bei RT verantwortlich ist, aufgeklärt werden. Hierbei kommt es aufgrund der Migration der Ethylreste vom Zink(II)-zentrum hin zum Carbenkohlenstoff zur ungewöhnlichen reduktiven Eliminierung von Zink(0) (Abbildung 71). Als Ursache dafür kann der hohe elektrophile Charakter des ^{Me}CAAC-Liganden angesehen werden.

Die Aufklärung dieses Zersetzungsmechanismus kann im Hinblick auf das sich entwickelnde Forschungsgebiet der Katalyse mit Zinkcarbenverbindungen von großer Bedeutung sein und dabei zur Aufklärung von Katalysezyklen beitragen.

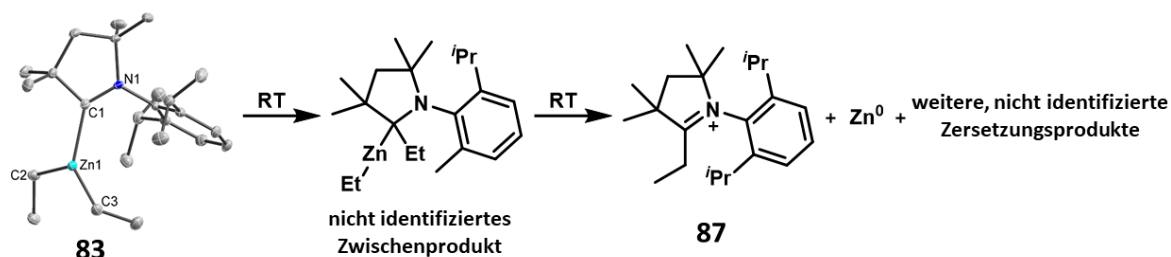


Abbildung 71: Molekülstruktur der Verbindung **83** ([Zn(Et)₂(^{Me}CAAC)]) im Einkristall (links) sowie Zersetzungsreaktion dieser Verbindung bei RT.

4 Summary

At the beginning of this work, copper(I) emitters were regarded as promising alternatives to the hitherto leading iridium(III) emitters, although they were only very rarely truly competitive. The often used chelating diimine or phosphine ligands as π -chromophore ligands allowed the use of TADF as an emission mechanism for these copper(I) emitters, whereby in rare cases radiative rate constants of $k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$ were achieved. However, these values could not be achieved for the entire visible spectral range, which can be attributed to limited modification possibilities and incomplete structure-property relationships. Therefore the declared aim of this work was to significantly increase the modification possibilities of copper(I) emitters. Special attention was paid to the use of monodentate π -chromophore ligands, since first investigations in the framework of my masters thesis showed already very promising results.

The first π -acceptor carbene that was studied in detail was the cyclic aminoalkylcarbene (CAAC). At first sight, surprisingly, the ^{Me}CAAC ligand can act as a very potent π -chromophore, even though the actual chromophore unit extends over only two atoms (carbene carbon and the adjacent nitrogen atom). Thus, this chromophore ligand differs significantly from the previously established chromophore ligands (e.g. phen, bpy), in which extended, conjugated π systems form the chromophore units.

In contrast to conventional copper(I)-NHC complexes, e.g. $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ and $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]\text{PF}_6$ which do not exhibit significant photoluminescence at RT, the corresponding linear copper(I) halide and copper(I) *bis*-carbene compounds exhibit strong photoluminescence at RT when ^{Me}CAAC is used. The compounds **22–24** and **31** (Figure 72), which were photophysically investigated in this work, emit *via* phosphorescence in the blue-green and violet emission range, respectively, and show quantum yields of up to $\Phi = 0.65$ and radiative rate constants of up to $k_r = 9.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. The spin-orbit coupling in these compounds, which is exceptionally high for copper(I) complexes, allows the observation of $S_0 \rightarrow T_1$ absorption in the absorption spectrum and provides an explanation for compound **31** being the fastest copper(I)-based T1 emitter to date.

After investigation of the aforementioned first luminescent mononuclear copper(I)-CAAC compounds with linear complex geometry, a number of linear copper(I)-NHC compounds of the type $[\text{Cu}(\text{IDipp})(^R\text{py})]\text{BF}_4$ ($R = \text{H}$ (**90**), Me (**91**), Ph (**92**); Figure 73) were photophysically investigated in collaboration with the research groups of Professors Ganter and Marian. Monocrystalline material of these compounds shows no significant photoluminescence at RT. In contrast, amorphous powders of these compounds are strongly luminescent and show quantum yields of up to $\Phi = 0.87$ with blue to blue-green emission. This luminescence behavior of the

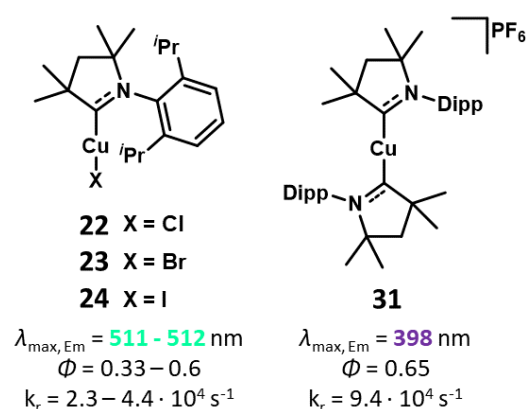


Figure 72: Structural formulas and selected photoluminescence data in the solid state of compounds **22-24** and **31**.

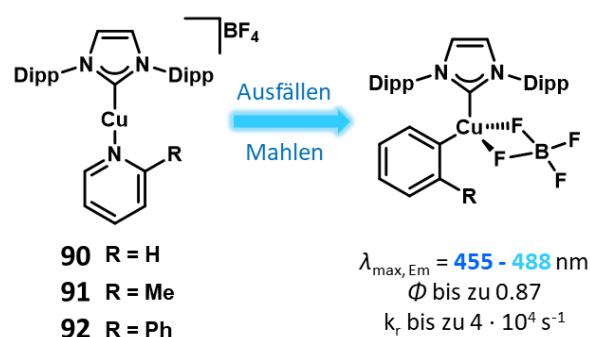


Figure 73: Structural formulas of the compounds **90-92** in the single crystal (left) and in the amorphous solid (right). Additionally, the photophysical data of the compounds in the amorphous solid are given.

amorphous solids is similar to the luminescence behavior of the trigonal copper(I)-IDipp-*bis*-pyridine compounds also investigated in this study.

By combining the photophysical investigations with TD-DFT and DFT/MRCI calculations, the formation of Cu-F interactions between the copper(I) ion and the weakly coordinating counterion BF_4^- was identified as the origin of the strong luminescence in the amorphous solid. Since grinding of the single crystals leads to an increase in luminescence, this study also confirmed the recently published design principle for mechanoresponsive phosphorescent copper(I) compounds with linear complex geometry by Steffen and coworkers. This principle is based on the mechanoresponsive formation of cation-anion contacts, resulting in a distortion of the linear structure and an increased phosphorescence.

In the course of this work it could be shown that a bathochromic shift in emission can be realized by using a trigonal instead of a linear complex geometry. Depending on the selected trigonal ligands, the emission color of the $[\text{Cu}(\text{MeCAAC})]^+$ fragment could be shifted into the red spectral range up to $\lambda_{\text{max, Em}} = 632 \text{ nm}$.

After establishing this structure-property relationship, this work was followed by an investigation of the modification options of first-generation luminescent, linear copper(I) carbene complexes with respect to emission color. The red spectral range in particular was in the focus of this work. The analysis of the series of linear as well as trigonal $[\text{Cu}(\text{L})(\text{MeCAAC})]$ compounds (L = halide, cbz, acac, $\text{Ph}_2\text{-acac}$, $\text{Ph}_2\text{-nacnac}$, $\text{E}_2\text{-pnp}$, Cp) revealed that there is an almost linear relationship between the emission wavelength in the solid and the $^1\text{H}\text{-}^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR signal of the CAAC nitrogen atom (Figure 74). Since the latter depends on the π backbonding of the Cu-MeCAAC bond, our investigations therefore suggest that a bathochromic emission shift should be possible by increasing the π -backbonding of the Cu-MeCAAC bond. Thus, a further structure-property relationship could be established.

Another possibility to realize red emission by copper(I)-carbene complexes is the use of – compared to the MeCAAC ligand – better π -accepting carbenes. The demonstrated use of $\text{Dipp}^{\text{CAArC}}$ as π -chromophore ligand resulted in a series of $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Dipp}^{\text{CAArC}})]$ compounds (L = Br (**93**), Cbz (**94**), acac (**95**), $\text{Ph}_2\text{-acacac}$ (**96**), Cp (**97**), Cp^* (**98**)), whereby the complex geometries ranged from linear to trigonal to half sandwich. The formed complexes exhibit low energy absorption in the visible range with extinction coefficients in the range of $5 - 15 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, remarkably high for copper(I) compounds. The absorption spectrum of the Cp^* compound **98** thereby matches the emission spectrum of the sun very well, making this compound potentially interesting for use as a dye in a solar cell.

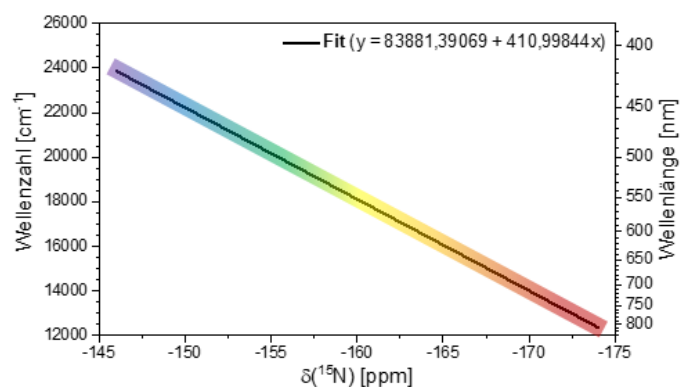
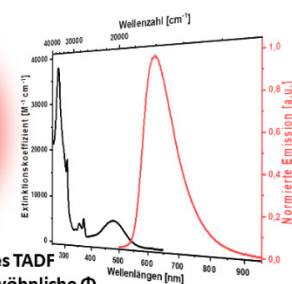
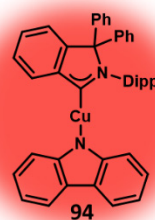


Figure 74: Graphical representation of the observed relationship between $^1\text{H}\text{-}^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR signal and emission maxima in the solid state for $[\text{Cu}(\text{L})(\text{MeCAAC})]$ compounds (L = halide, cbz, acac, $\text{Ph}_2\text{-acac}$, $\text{Ph}_2\text{-nacnac}$, $\text{E}_2\text{-pnp}$, Cp).

Since the latter depends on the π backbonding of the Cu-MeCAAC bond, our investigations therefore suggest that a bathochromic emission shift should be possible by increasing the π -backbonding of the Cu-MeCAAC bond. Thus, a further structure-property relationship could be established.



- ✓ effizientes TADF
- ✓ außergewöhnliche Φ
- ✓ herausragende k_r

Figure 75: Structural formula of compound **94** as well as absorption spectrum (black) in THF-solution and emission spectrum in the solid state (red), prepared according to Steffen and coworkers^[101].

The absorption spectrum of the Cp^* compound **98** thereby matches the emission spectrum of the sun very well, making this compound potentially interesting for use as a dye in a solar cell.

In the solid state, the compounds **93–97** show emission maxima in the range of 621 nm to 772 nm with quantum yields of up to $\Phi = 0.32$, whereby these compounds show by far the highest quantum yields for mononuclear, red emitting copper(I) compounds to date. Compound **94** (Figure 75) is a TADF emitter and shows a radiative rate constant $k_r = 9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ and thus surpasses commercially used iridium(III) emitters.

Thus, the design principle of the Carbide Metal Amide TADF emitters, which is well established for CAAC, MAC and DAC copper(I) emitters, could successfully be transferred from the blue or green spectral range to the red emission range in the context of this work.

The ^{Dipp}CAArC ligand possesses excellent chromophore properties on the one hand, but on the other hand the established synthesis route allows only slight modifications of the ligand. Therefore, alternatives to ^{Dipp}CAArC were investigated in this work. Based on theoretical calculations, the ^RN_Y-CAArCs (R = Me, *i*Pr; Y = 1, 2) were considered suitable for use as π -chromophore for luminescent copper(I) compounds.

The $[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{}^{\text{iPr}}\text{N}_Y\text{-CAArC})_2]$ compounds (Y = 1 (**70a**), 2 (**71a**)) could be synthesized according to the known synthesis route, in order to obtain the corresponding $[\text{RhX}(\text{COD})(\text{}^{\text{R}}\text{N}_Y\text{-CAArC})]$ (X = Cl, Br, I) compounds. In the case of the ^{iPr}N₂-CAArC ligand, the bromide (**74a**) and chloride (**76**) copper(I) halide ^{iPr}N₂-CAArC complexes could also be prepared. First, $[\text{}^{\text{iPr}}\text{N}_2\text{-CAArCH}]\text{PF}_6$ was therefore synthesized as a precursor and used as the starting material, thus bypassing the limited choice of the halide ligand in the previously reported synthesis route for the preparation of transition metal-^RN_Y-CAArC compounds. While the synthesized bromide or iodide compounds in the single crystal have dimeric structures, the chloride compound **76** ($[\text{CuCl}(\text{}^{\text{iPr}}\text{N}_2\text{-CAArC})]$) forms a monomer (Figure 76). This monomeric structure is stabilized by both cuprophilic and $\pi\pi$ -interactions.

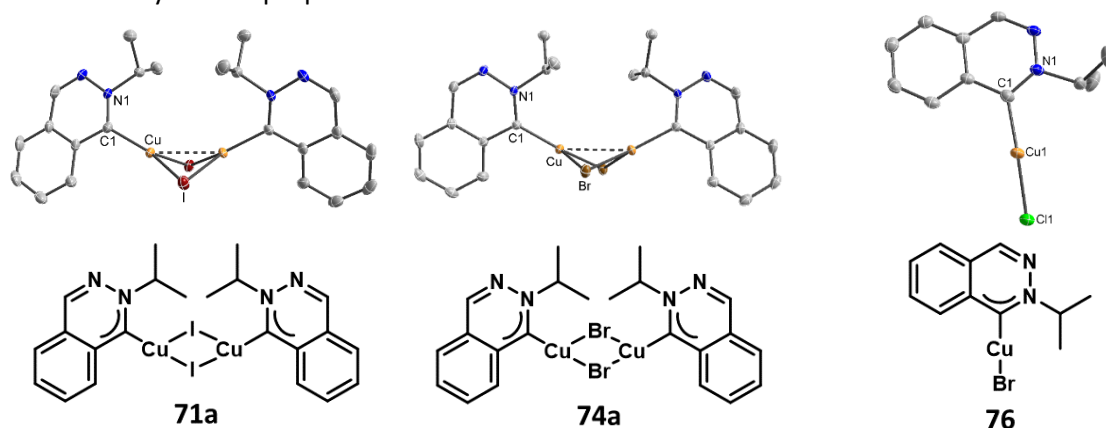


Figure 76: Molecular structure in solid state and structural formula of the compounds **71a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{}^{\text{iPr}}\text{N}_2\text{-CAArC})_2]$) (left), **74a** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{}^{\text{iPr}}\text{N}_2\text{-CAArC})_2]$) (middle), and **76** ($[\text{CuCl}(\text{}^{\text{iPr}}\text{N}_2\text{-CAArC})]$) (right).

First photophysical measurements show the fundamental suitability of ^{iPr}N₂-CAArC as a chromophore ligand. The investigated compound **74a** shows an emission maximum at $\lambda_{\text{max, Em}} = 600 \text{ nm}$ and a quantum yield of $\Phi = 0.13$. The radiative rate constant is $k_r = 2.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, which makes both TADF and phosphorescence conceivable as emission mechanisms. However, the bathochromic emission shift expected by using ^{iPr}N₂-CAArC instead of ^{Dipp}CAArC could not be realized. However, due to potential modification possibilities of this ligand, it is at least feasible through future research.

Finally, the transfer of the knowledge gained with copper(I) emitters to isoelectronic zinc(II) compounds was investigated. The ^{Me}CAAC established in copper(I) emitters was successfully introduced as a ligand to zinc(II) dichloride. The molecular structure of the formed complex could be analyzed by single crystal X-ray diffraction analysis, whereby the formation of dimeric compounds could be observed. This is in contradiction to our theoretical considerations, which reveal the

monomeric form as the more stable complex form, although the energetic difference with $6.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ is not too large.

The zinc(II) dichloride $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ complex shows photodegradation in the amorphous powder, which is assumed to contain both monomeric and dimeric compounds due to similar energy. After an initial decrease in intensity, this photodegradation leads to a significant increase in intensity of the observed emission bands in the blue ($\lambda_{\text{max, Em}} = 410 \text{ nm}$) and blue-green ($\lambda_{\text{max, Em}} = 490 \text{ nm}$; Figure 77) spectral range.

A possible explanation for this photophysical behavior is the photolytic formation of a $[\text{ZnCl}(^{\text{Me}}\text{CAAC})]^+$ fragment from the monomeric compound, which according to our calculations should show emission in the blue-green range. Compared to the copper(I)-analog compound **22**, a reversal of the CT process during excitation is observed. In the case of the $[\text{ZnCl}(^{\text{Me}}\text{CAAC})]^+$ fragment, the aromatic system of the dipp substituent of the $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ ligand is depopulated and a hybrid orbital is populated, which is formed by a π^* -orbital of the $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ ligand and a zinc p-orbital. The photophysics of the $[\text{ZnCl}(^{\text{Me}}\text{CAAC})]^+$ fragment is thus based on an ILCT process with LMCT contribution. A transfer of the knowledge gained with copper(I) carbene emitters is therefore not possible due to the different nature of the low-energy excited states.

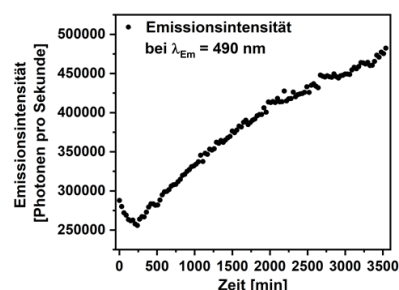


Figure 77: Time dependent emission intensity at the emission wavelength $\lambda_{\text{max, Em}} = 490 \text{ nm}$ after photoexcitation with $\lambda_{\text{Ex}} = 300 \text{ nm}$.

To circumvent the photodegradation problem, a substitution of the chloride ligands was performed and a number of $[\text{Zn}(\text{Et}^{\text{d}}\text{tc})_2(\text{L})]$ compounds ($\text{L} = ^{\text{Me}}\text{CAAC}$ (**82a**), IDipp (**82b**), phen (**82c**)) were synthesized. The photophysically investigated complex **82c** showed an almost irreversible photodegradation in solution and the coordination flexibility of the $\text{Et}^{\text{d}}\text{tc}$ ligand is considered to be the reason for that.

Finally, compound **83** ($[\text{Zn}(\text{Et})_2(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$) was synthesized, which was believed as a suitable synthon to prepare potential target complexes of the form $[\text{Zn}(\text{L})_2(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$ ($\text{L} = \text{amides, alcohols, thiolates}$). The characterization of compound **83** by NMR spectroscopy was carried out at $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, since the *in situ* formed $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ compound **83** is not stable in solution at RT – unlike the analogous IDipp compound. Furthermore, it was possible to obtain single-crystal material at a temperature of $-80 \text{ }^\circ\text{C}$, which allowed the compound **83** to be characterized by single crystal X-ray diffraction analysis (Figure 78). In addition, this work has elucidated the decomposition mechanism responsible for the instability of the compound at RT. Here, the migration of ethyl groups from the zinc(II) center to the carbene carbon leads to an unusual reductive elimination of zinc(0) (Figure 78). The reason for this can be seen in the high electrophilic character of the $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ ligand.

The elucidation of this decomposition mechanism may be of great importance with respect to the developing field of catalysis with zinc carbene compounds and thereby contribute to the elucidation of catalytic cycles.

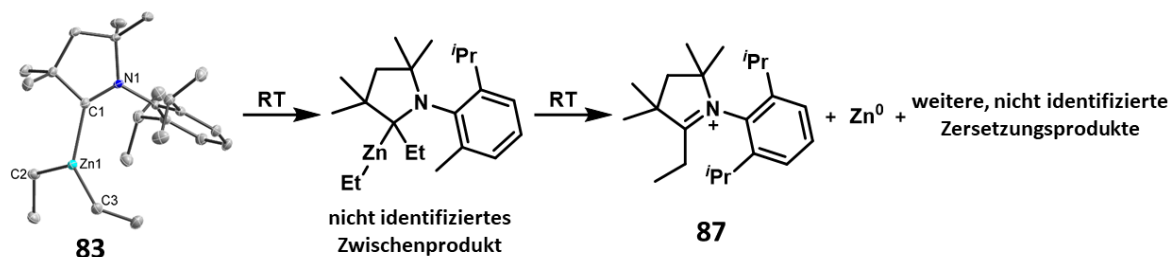


Figure 78: Molecular structure of compound **83** ($[\text{ZnEt}_2(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$) in solid state (left) and decomposition reaction of this compound at RT.

5 Experimentaltteil

5.1 Allgemeine Ausführungen

Allgemeine Arbeitstechniken und Chemikalien

Alle präparativen Arbeiten wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Schutzgas-Atmosphäre (N₂ oder Ar) in sekurierten Schlenkapparaturen oder in einer Glovebox durchgeführt. pnp^[99], O₂-pnp^[99], S₂-pnp^[99], 2-Iodadamantan^[121], [ⁱPrN₁-CAArCH]^[87], [^RN₂-CAArCH]^[88] (R = Me, ⁱPr), diippnhc^[122] und Me^{caac}^[66] wurden entsprechend der Literaturvorschrift synthetisiert. diippCAArC^[89], [Cu(PMe₃)₄]PF₆^[123] und [Zn(HMDS)₂]^[124] wurden in Anlehnung an die Literatur in abgeänderter Syntheseroute entsprechend unten aufgeführt synthetisiert. Alle anderen verwendeten Ausgangskemikalien wurden aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Aufreinigung als Edukt eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel für Synthese und photophysikalische Untersuchungen hatten HPLC-Grad, wurden mit einem *Inert Technology Inc.* Pure-Solv-Lösungsmittelreinigungssystem (Solvent Purification System) getrocknet und anschließend mittels Spülen mit Argon deoxygeniert.

NMR-Spektroskopie

Sämtliche NMR-Experimente wurden in der NMR-Abteilung des Anorganischen Instituts der JMU Würzburg unter der Leitung von Dr. Rüdiger Bertermann bzw. in der NMR-Abteilung der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie unter der Leitung von Prof. Dr. Hiller durchgeführt. Die ¹H-, ¹³C{¹H}-, ³¹F- bzw. ³¹P-NMR-Spektren wurden entweder auf einem Bruker Avance III HD 700 (¹H: 700 MHz; ¹³C: 176 MHz), einem Bruker Avance 500 (¹H: 500 MHz; ¹³C: 126 MHz; ³¹P: 202 MHz), einem Agilent DD2-500 (¹H: 500 MHz; ¹³C: 126 MHz), einem Bruker Avance III HD 400 (¹H: 400 MHz; ¹³C: 101 MHz; ³¹P: 162 MHz) oder einem Bruker Avance 200 (¹H: 200 MHz; ³¹F: 188 MHz, ³¹P: 81 MHz) NMR-Spektrometer aufgenommen. 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, δ (¹H, ¹³C) = 0.00 ppm) als externem Standard angegeben, für ¹⁹F-NMR-Spektren relativ zu Trichlorfluormethan (CFCl₃, δ (¹⁹F) = 0.00 ppm) und für ³¹P-NMR-Spektren relativ zu 85 %-iger Phosphorsäure (OP(OH)₃, δ (³¹P) = 0.00 ppm) als externem Standard.

Massenspektrometrie

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

Elementaranalyse

Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden mit einem Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH gemessen vom Servicepersonal der JMU Würzburg bzw. der TU Dortmund gemessen.

Röntgendiffraktometrie

Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden mit Perfluoropolyether benetzt und auf einem MiTiGen Probenhalter montiert. Die Beugungsdaten wurden an einem Bruker Apex II 4-Kreis-Diffraktometer mit einem CCD-Flächendetektor mit graphit- bzw. spiegelmonochromatischer Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 ; Anode mit 50 V und 30 mA betrieben) aufgenommen. Während der Messung wurde die Probe mittels „Cryostream open-flow N₂ gas cryostat“ auf 100 K gekühlt. Die Strukturen wurden mit „intrinsic phasing“ Methoden gelöst (SHELXT^[125]), und mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F² verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und Wasserstoffatome in idealisierten Positionen mit einem Reitermodell fixiert. Zur

grafischen Darstellung der Molekülstrukturen wurde das Programm DIAMOND verwendet. Die veröffentlichten kristallographischen Daten wurden im Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt.

Photophysikalische Messungen

UV-Vis-Spektren wurden auf einem Gerät der Firma AGILENT, Modell 1100 Series, aufgenommen. Hierbei wurden Standard-Quarzküvetten mit einer optischen Weglänge von 10 mm und einem Schraubdeckelverschluss verwendet. Lebenszeitbestimmungen, Bestimmung der Quantenausbeuten sowie Aufnahmen von Anregungs- und Emissionsspektren wurden durchgeführt mit einem FLS920-Spektrometer der Firma Edinburgh Instruments, welches mit einer 450 W Xenon-Gasentladungslampe, Doppelmonochromatoren für den Anregungs- und Emissionsstrahlengang und Photomultipliern (PMT-R928-P und PMT-R5509-42) als Detektoren ausgestattet war. Die Emissionsstrahlung wurde hierbei jeweils in einem 90°-Winkel zur Anregungsstrahlung aufgezeichnet. Die Lumineszenzlebenszeiten wurden entweder mit einer gepulsten 60 W Xenon Mikrosekunden-Blitzlampe (μ F900) 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. Tieftemperaturmessungen wurde mit Hilfe eines OptistatDN-Kryokopf der Firma OXFORD INSTRUMENTS durchgeführt, Quantenausbeuten mittels einer Ulbricht-Kugel bestimmt.

DFT/TD-DFT Rechnungen

Die Rechnungen in den Publikationen des kumulativen Teils dieser Arbeit wurden durchgeführt von Jelena Föller und Prof. Dr. Christel Marian bzw. Prof. Dr. Dr. Steffen. Experimentelle Details sind den entsprechenden ESI der Publikationen zu entnehmen.

Alle Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden von Prof. Dr. Dr. Steffen, B.Sc. Christian Chodun, B.Sc. Justin Wieland und Dr. Ondřej Mrózek durchgeführt.

Alle DFT Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Orca 4.2.1 unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Als Funktional wurde das Hybridfunktional PBE0 gewählt. Für Geometrieoptimierungen und MO-Kalkulationen wurde der Basissatz ZORA-def2-TZVP mit relativistischer Näherung nullter Ordnung und Dispersionskorrektur mittels D3BJ-Dämpfung verwendet. Für TD-DFT-Rechnungen wurde der single valence Basissatz ZORA-def2-SVP verwendet.

Für die Berechnung der energetischen Unterschiede zwischen monomeren und dimeren $[\text{ZnCl}_2(\text{MeCAAC})]$ wurden für die DFT-Rechnungen das Programm Gaussian 16 Rev. C.01 verwendet. Als Funktional wurde B3LYP gewählt mit Basissatz 6-31+(d,p) verwendet.

5.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthesen und Charakterisierungen der Verbindungen aus den Publikationen des kumulativen Teils dieser Arbeit werden im Folgenden nicht beschrieben. Die Synthesen und Charakterisierungen dieser Verbindungen wurden von mir, Lukas Balles-Wolf, Annika Liske, Lars Wallbaum oder Thorsten Hölzel durchgeführt. Die Vorschriften und Charakterisierungen dieser Verbindungen sind den entsprechenden Publikationen bzw. den ESI der Publikationen zu entnehmen.

5.2.1 Liganden und Ligandenvorstufen

1-(2-Bromophenyl)-N-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)methanimin

Unter NB wurden 2-Bromobenzaldehyd (4.61 g, 24.90 mmol, 1 Äq.) und Di-*iso*-propylanilin (4.41 g, 4.69 ml, 24.90, 1 Äq.) in 60 ml Toluol gelöst. Der Ansatz wurde für 8 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt und anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile bei 40 °C im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde im nächsten Schritt ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung als Edukt verwendet.

[^{dipp}CArCH]OTf

1-(2-Bromophenyl)-N-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)methanimin (8.57 g, 24.89 mmol, 1 Äq.) wurde in 60 ml Et₂O gelöst und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurde portionsweise eine ⁿBuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 10.95 ml, 27.38 mmol, 1.1 Äq.) innerhalb von 5 min zugegeben. Der Ansatz wurde für 1 h bei –78 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt und weitere 1,5 h gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf –78 °C wurde eine Lösung von Benzophenon (4.76 g, 26.14 mmol, 1.05 Äq.) in 15 ml Et₂O zugegeben. Der Ansatz wurde unter Rühren langsam auf RT erwärmt und anschließend für weitere 3 h gerührt. Danach wurde der Ansatz wiederum auf –78 °C abgekühlt und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (7.37 g, 4.40 ml, 26.10 mmol, 1.05 Äq.) portionsweise innerhalb von 10 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde der Ansatz über Nacht bei RT gerührt. Der auftretende, farblose Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit je 20 ml Et₂O gewaschen. Der Rückstand wurde in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und durch Übersichten mit 70 ml Et₂O langsam auskristallisiert.

Ausbeute: 7.72 g (13.30 mmol, 53 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (200 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 10.30 (s, 1H, N⁺=CH), 8.88 - 8.84 (m, 1H, ArH), 7.97 - 7.78 (m, 2H, ArH), 7.48 - 7.01 (m, 14H, ArH), 2.13 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.05 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.23 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

[^{Me}N₁-CArCH]I

Isochinolin (477 mg, 3.69 mmol, 1 Äq.) und Mel (1.571 g, 11.07 mmol, 3 Äq.) wurden in Toluol unter NB vorgelegt und für 17 h bei 80 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Die zu Beginn schwachgelbe Lösung wurde dabei gelborange und es kam zur Bildung eines braungelben Niederschlages. Zur vollständigen Fällung des Produkts wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur 12 ml Cyclohexan zugegeben. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, der Rückstand in 12 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und das Produkt abermals mit 30 ml Et₂O ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 6 ml Et₂O gewaschen und anschließend für 30 min im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 950 mg (3.51 mmol, 95 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (700 MHz, D₄-MeOH): δ [ppm] = 9.89 (s_(br), 1H, N⁺=CH), 8.60 - 8.59 (m, 1H, ArH), 8.49 - 8.47 (m, 2H, ArH), 8.33 - 8.32 (m, 1H, ArH), 8.26 - 8.24 (m, 1H, ArH), 8.09 - 8.06 (m, 1H, ArH), 4.57 (s, 3H, CH₃).

[^{Cy}N₁-CAArCH]I

Isochinolin (1.14 g, 8.84 mmol, 1 Äq.) und Iodcyclohexan (3.72 g, 17.69 mmol, 3 Äq.) wurden in 15 ml Toluol unter NB vorgelegt. Die schwachgelbe Lösung wurde für 39 h bei 115 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Lösung wurde dabei braunorange. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 40 ml Cyclohexan zugegeben. Der dabei entstehende schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat verworfen. Der Rückstand wurde mit 10 ml Aceton durch die Fritte gespült und die Reaktionslösung anschließend im Vakuum getrocknet. Das ¹H-NMR-Spektrum des harzartigen, schwarzen Rückstandes enthielt neben Produktsignalen 20 % unbekannte Verunreinigungen. Von einer weiteren Aufarbeitung wurde im Rahmen dieser Arbeit abgesehen.

[^{CHPh₂}N₂-CAArCH]Br

Unter NB wurden Phthalazin (1.72 g, 13.3 mmol, 1 Äq.) und Bromdiphenylmethan (6.55 g, 26.6 mmol, 2 Äq.) in 40 ml eines 1:1-Gemisches aus Toluol und THF gelöst. Anschließend wurde die Reaktion für 20 h auf 80 °C erhitzt. Der entstandene beige Feststoff wurde abfiltriert und anschließend viermal mit je 5 ml THF sowie mit großen Mengen Et₂O gewaschen. Der Rückstand wurde mit 35 ml MeCN von der Fritte gewaschen und das Filtrat mit 50 ml Et₂O überschichtet, wodurch sich über Nacht bei RT ein amorpher Niederschlag (2.89 g) bildete. Im gemessenen ¹H-NMR-Spektrum waren neben Produktsignalen noch Signale des Phthalazinedukts zu sehen, wobei das Verhältnis von Produkt zu Edukt dabei 85:15 betrug. Eine durchgeführte Extraktion mittels MeCN sowie Waschen mit Toluol erbrachte keine Verbesserung der Reinheit. Die erzielte Ausbeute dieser Reaktion liegt damit bei ca. 30 %.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 12.84 (s, 1H), 9.70 (s, 1H), 8.96 - 8.94 (m, 1H), 8.45 - 8.30 (m, 4H), 7.61 - 7.59 (m, 4H), 7.41 - 7.40 (m, 6H).

[^{iPr}N₂-CAArCH]PF₆

Unter NB wurde [^{iPr}N₂-CAArCH]I (1.000 g, 3.33 mmol, 1 Äq.) in 10 ml MeOH und KPF₆ (613 mg, 3.33 mmol, 1 Äq.) in 100 ml MeOH gelöst. Beide MeOH-Lösungen wurden vereinigt und der Ansatz für 1 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgefäß wurde offen im Abzug über Nacht gelagert, sodass das Lösemittel verdunstete. Der farblose Rückstand wurde fünfmal mit je 15 ml VE-Wasser und einmal mit 10 ml Et₂O gewaschen. Zuletzt wurde der Rückstand für 30 min im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 854 mg (2.68 mmol, 80 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10.44 (s_(br), 1H, N⁺=CH), 9.64 (s, 1H, ArH), 8.81 - 8.80 (m, 1H, ArH), 8.45 - 8.42 (m, 1H, ArH), 8.37 - 8.33 (m, 2H, ArH), 5.36 (sept, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 1.82 (d, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -144.2 (q, ¹J_{P-F} = 710.3 Hz).

5.2.2 Kupfer(I)-komplexe
[Cu(PMe₃)₄]PF₆

[Cu(MeCN)₄]PF₆ (2.90 g, 7.80 mmol, 1 Äq.) wurde vorgelegt und in 80 ml MeCN suspendiert. Der Ansatz wurde auf -10 °C gekühlt. PMe₃ (3.62 ml, 2.67 g, 35,10 mmol, 4.5 Äq) wurde mittels Spritze portionsweise innerhalb von 10 min zugegeben. Der Ansatz wurde für 1 h bei -10 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt und ebenfalls 1 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde dreimal mit je 10 ml Et₂O gewaschen und danach für 30 min im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.82 g (7.45 mmol, 95 %) eines farblosen Feststoffes

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 1.28 (s).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -73.2 (d, ¹J_{F-P} = 710.3 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = -42.4 (q, $^1J_{\text{P-Cu}} = 806.6$ Hz), -144.5 (q, $^1J_{\text{P-F}} = 710.3$ Hz).

[Cu(acac)(^{Me}caac)] (62)

[CuCl(^{Me}caac)] (172 mg, 0.45 mmol, 1 Äq.), Acetylaceton (89 mg, 91 μl , 0.89 mmol, 2 Äq.) und KOH (25 mg 0.45 mmol, 1 Äq.) wurden in 4 ml THF suspendiert und bei RT für 2 d gerührt. Die gelbbraune Suspension wurde über 1 cm Celite filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Ansatz wurde zuletzt einmal mit 3 ml Et₂O gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet. Mittels Überschichten einer halbgesättigten THF-Lösung der Verbindung mit Hexan konnten innerhalb von 2 d Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute: 180 mg (0.40 mmol, 90 %) eines weißen Feststoffs.

^1H -NMR (500 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 7.33 - 7.30 (m, 1H, ArH), 7.24 - 7.23 (m, 2H, ArH), 5.00 (s, 1H, CH), 2.99 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.03 (s, 2H, CH₂), 1.62 (s_(br), 6H, CH₃), 1.46 (s, 6H, CH₃), 1.32 (s, 6H, CH₃), 1.29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 250.8 (s), 188.4 (s), 146.6 (s), 136.5 (s), 129.3 (s), 124.9 (s), 98.4 (s), 80.1 (s), 54.6 (s), 50.6 (s), 29.7 (s), 29.4 (s), 29.3 (s), 27.8 (s), 26.7 (s), 23.2 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet: C 67.01, H 8.55, N 3.31; gefunden: C 67.43, H 8.76, N 3.59.

[Cu₂(μ -I)₂(^{iPr}N₁-CAArC)₂] und [Cu₂(μ -I)₂(^{iPr}N₂-CAArC)₂]

CuBr·SMe₂ (58 mg, 0.28 mmol, 1 Äq.) und KO^tBu (31 mg, 0.28 mmol, 1 Äq.) wurden in 5 ml THF suspendiert und für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde [^{iPr}N_Y-CAArCH]I (Y = 1: 84 mg, 0.28 mmol, 1 Äq.; Y = 2: 84 mg, 0.28 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT gerührt und veränderte sich dabei von einer schwachgelben zu einer orangen Suspension. Der Ansatz wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet und zweimal mit je 3 ml Et₂O gewaschen. Im anschließend gemessenen ^1H -NMR-Spektrum waren zwei bzw. drei Signalsätze einer ^{iPr}N_Y-CAArC-Spezies mit einem Verhältnis von 5 : 1 (Y = 1) bzw. 100 : 3 : 9 (Y = 2) zu erkennen. Dieses Verhältnis konnte weder durch Waschen des Reaktionsprodukts mit Pentan, Extraktion mit MeCN noch mit Sublimation verbessert werden. Mittels eines Kristallisationsversuchs (langsame Diffusion von Pentan in halbgesättigte THF-Lösung) einer kleinen Menge des Rohprodukts konnten wenige Einkristalle erhalten werden, welche von ausreichender Qualität für die Röntgenstrukturanalyse waren. Hierdurch konnte [Cu₂(μ -I)₂(^{iPr}N₁-CAArC)₂] bzw. [Cu₂(μ -I)₂(^{iPr}N₂-CAArC)₂] als ein jeweils gebildetes Produkt identifiziert werden. Es waren allerdings zu wenige Kristalle vorhanden, um Ausbeutebestimmung oder NMR-Spektroskopie durchzuführen.

[CuI(^{iPr}N₂-CAArC)₂]

CuBr·SMe₂ (57 mg, 0.28 mmol, 1 Äq.) und KHMDS (66 mg, 0.33 mmol, 1.2 Äq.) wurden in 5 ml THF suspendiert und für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Suspension für 30 min bei -30 °C gelagert und anschließend [^{iPr}N₁-CAArCH]I (83 mg, 0.28 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT gerührt und veränderte sich dabei von einer schwachgelben zu einer orangen Suspension. Der Ansatz wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet und zweimal mit je 3 ml Et₂O gewaschen. Aufreinigungsversuche mittels Kristallisation aus THF-Lösung misslingen. Im ^1H -NMR-Spektrum des orangenen Feststoffes waren mehr als 25 % Verunreinigungen und 4 verschiedene Septettsignale sichtbar. Bei einem Kristallisationsversuch, bei dem eine gesättigte THF-Lösung über Nacht auf -30 °C gekühlt wurde, fiel neben viel amorphen Feststoff wenig kristallines Material an. Unter dem Mikroskop waren dabei zwei leicht unterschiedliche Einkristalle zu erkennen. Mittel Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte neben [Cu₂(μ -I)₂(^{iPr}N₂-CAArC)₂] auch [CuI(^{iPr}N₂-CAArC)₂] als ein gebildetes Produkt identifiziert werden. Es waren allerdings zu wenige Kristalle vorhanden, um Ausbeutebestimmung oder NMR-Spektroskopie durchzuführen.

[Cu₂(μ-Br)(μ-O^tBu)(^{CHPh²}N₂-CAArC)₂]

KO^tBu (20 mg, 0.18 mmol, 2 Äq.) und CuBr·SMe₂ (19 mg, 0.09 mmol, 1 Äq.) wurden in 10 ml THF suspendiert und für 45 min bei RT gerührt. Anschließend wurde [^{CHPh²}N₂-CAArCH]Br (108 mg, 0.16 mmol, 1.8 Äq.) zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT gerührt und die orange Suspension filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum getrocknet, dreimal mit je 3 ml kalten MeCN und anschließend dreimal mit je 2 ml Et₂O gewaschen. Im anschließend gemessenen ¹H-NMR-Spektrum waren im aromatischen Bereich eine Vielzahl an Signalen zu sehen, wobei keine Eduktsignale beobachtet werden konnten. Mittels langsamer Diffusion von Hexan in die CDCl₃-Lösung konnten wenige für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die durchgeführte Analyse dieser Einkristalle zeigte die Bildung von [Cu₂(μ-Br)(μ-O^tBu)(^{CHPh²}N₂-CAArC)₂] als ein Reaktionsprodukt an. Es waren allerdings zu wenige Kristalle vorhanden, um Ausbeutebestimmung oder NMR-Spektroskopie durchzuführen.

[Cu₂(μ-Br)₂(^{iPr}N₂-CAArC)₂]

KO^tBu (41 mg, 0.37 mmol, 1 Äq.) und CuBr·SMe₂ (76 mg, 0.37 mmol, 1 Äq.) wurden in 5 ml THF suspendiert und für 45 min bei RT gerührt. Anschließend wurde [^{iPr}N₂-CAArCH]PF₆ (117 mg, 0.37 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT gerührt und die orange Suspension abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum getrocknet, dreimal mit je 2 ml Et₂O gewaschen, erneut im Vakuum getrocknet und anschließend zweimal mit je 1 ml MeCN gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und anschließend in 3 ml THF aufgenommen. Mittels langsamer Diffusion von Pentan in die THF-Lösung kristallisierte das Produkt innerhalb von 3 Tagen aus.

Ausbeute: 19 mg (0.03 mmol, 16 %) eines gelben, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (400 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 9.35 (s_(br), 1H, ArH), (s, 1H, ArH), 8.79 - 8.76 (m, 1H, ArH), 8.15 - 8.09 (m, 3H, ArH), 5.69 (sept, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 1.70 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 200.7 (s), 151.1 (s), 139.7 (s), 137.6 (s), 136.3 (s), 134.2 (s), 127.9 (s), 124.2 (s), 71.4 (s), 22.6 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet: C 41.85 H 3.83 N 8.87; gemessen C 41.93, H 3.97, N 8.63.

[CuCl(^{iPr}N₂-CAArC)] und [Cu₄Cl₃(^{iPr}N₂-caarc)]PF₆

CuO^tBu (51 mg, 0.37 mmol, 1 Äq.), [^{iPr}N₂-CAArCH]PF₆ (118 mg, 0.37 mmol, 1 Äq.) und NaCl (54 mg, 0.93 mmol, 2.5 Äq.) wurden in 10 ml THF suspendiert und über Nacht bei RT gerührt. Die entstehende zunächst farblose Suspension verfärbte sich über nach gelb und wurde filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum getrocknet und der rückbleibende gelbe Feststoff mittels Soxhlet-Extraktion mit Et₂O aufgereinigt. Die Et₂O-Lösung wurde im Vakuum getrocknet und vom rückbleibenden gelben Feststoff ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. Hierbei waren zwei ^{iPr}N₂-CAArC-Spezies im Verhältnis von 100 : 8 zu erkennen. Mittels langsamer Diffusion von Pentan in die D₈-THF-Lösung konnte einkristallines Material erhalten werden. Dabei waren unter dem Mikroskop neben mehreren gelben Kristallen einige wenige gelborange Kristalle zu erkennen. Die durchgeführte Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte dabei die Bildung des gewünschten monomeren Komplexes [CuCl(^{iPr}N₂-CAArC)] (gelbe Kristalle) an. Die gelborangen Kristalle waren unter den Lagerbedingungen im Kristallöl (NVH Öl von Jena Bioscience) nicht stabil, weswegen lediglich ein Fastscan dieser Einkristalle durchgeführt werden konnte. Dabei konnte [Cu₄Cl₃(^{iPr}N₂-caarc)]PF₆ als Nebenprodukt identifiziert werden.

Aufgrund zu geringer Menge an vorhandenem einkristallinem Material konnte keine Ausbeutebestimmung oder NMR-Spektroskopie der Reinstoffe durchgeführt werden.

5.2.3 Zink(II)-komplexe

[Zn(HMDS)₂]

ZnCl₂ (1.06 g, 7.76 mmol, 1 Äq.) und NaHMDS (2.85 g, 15.52 mmol, 2 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt und 60 ml THF zugegeben. Der Ansatz wurde für 72 h bei RT gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mittels fraktionierender Destillation aufgearbeitet. Das Produkt wurde als Fraktion 2 erhalten (100 °C Ölbadtemperatur, 70 °C Kopftemperatur, 1,6 · 10⁻¹ mbar).

Ausbeute: 1.06 g (2.75 mmol, 35 %) einer farblosen, öligen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 0.09 (s)

[ZnCl₂(^{Me}caac)]₂

ZnCl₂ (909 mg, 6.67 mmol, 2 Äq.) und ^{Me}caac (2.000 g, 7.00 mmol, 2.1 Äq.) wurden in 70 ml THF gelöst. Der Ansatz wurde für 24 h bei RT gerührt. Der ausfallende, farblose Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 ml THF und einmal mit 10 ml CH₂Cl₂ gewaschen und zuletzt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.403 g (2.85 mmol, 85 %) eines farblosen, feinpulvrigen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, D₃-MeCN): δ [ppm] = 7.49 - 7.46 (m, 1H, ArH), 7.40 - 7.38 (m, 2H, ArH), 2.84 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.08 (s, 2H, CH₂), 1.59 (s, 6H, CH₃), 1.41 (s, 6H, CH₃), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, D₃-MeCN): δ [ppm] = 248.0 (s), 146.8 (s), 135.1 (s), 131.2 (s), 126.3 (s), 84.3 (s), 56.8 (s), 50.2 (s), 29.6 (s), 29.4 (s), 28.8 (s), 26.7 (s), 24.4 (s).

¹H-¹⁵N-HMBC-NMR (500 MHz, 51 MHz, D₃-MeCN): δ [ppm] = -145.6 (N_{caac}),

Im ¹H-NMR Spektrum war noch eine Verunreinigung von ca. 3 % [^{Me}caacH]⁺ zu sehen. Der Ansatz wurde mehrfach mit verschiedenen Ansatzgrößen (30 mg bis 1 g ZnCl₂ als Startmaterial) wiederholt. Der Anteil der Verunreinigung variierte dabei zwischen 1.5 - 6 %. Eine weitere Aufreinigung durch Waschen oder Extraktion mit verschiedenen Lösemitteln (MeCN, DCM, THF) misslang. Ebenso konnte keine Aufreinigung durch Sublimation erzielt werden. Bei einem Druck von 3 · 10⁻³ mbar und einer Temperatur von 280 °C wurde lediglich eine Zersetzung beobachtet. Zur Herstellung von Einkristallen der Verbindung wurde eine halbgesättigte MeCN-Lösung des Produkts mit Et₂O überschichtet und bei -30 °C gelagert. Nach einer Woche hatte sich wenig monokristallines Material gebildet, wodurch mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Produktbildung bestätigt werden konnte. Die Menge an kristallinem Material war jedoch nicht ausreichend, um davon NMR-Spektren zu messen oder eine Elementaranalyse durchzuführen.

[(^{Me}caac)H][ZnCl₃]

Die THF- und DCM-Waschlösungen des Ansatzes zur Herstellung von [ZnCl₂(^{Me}caac)] wurden vereinigt, auf die Hälfte Volumen im Vakuum eingengt und mit 15 ml nichtgetrocknetem Pentan überschichtet. Über Nacht bildete sich bei -20 °C kristallines Material. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 mg (0.17 mmol, 2 %) eines kristallinen, farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (200 MHz, D₃-MeCN): δ [ppm] = 8.75 (s, 1H, CH), 7.65 - 7.58 (m, 1H, ArH), 7.49-7.45 (m, 2H, ArH), 2.72 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.46 (s, 2H, CH₂), 1.60 (s, 6H, CH₃), 1.53 (s, 6H, CH₃), 1.35 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.10 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

HRMS m/z ESI pos: berechnet für [(^{Me}caac)H]⁺ (C₂₀H₃₂N⁺) 286.2529, gemessen 286.2519; ESI neg: berechnet für [ZnCl₃]⁻ 168.8363, gemessen 168.8352.

[Zn(^{Et}dtc)₂(phen)]

Zn(^{Et}dtc)₂ (67 mg, 0.18 mmol, 1 Äq.) und phen (33 mg, 0.18 mmol, 1 Äq.) wurden in 12 ml THF suspendiert und für 6 h bei 60 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Reaktionslösung wurde heiß abfiltriert

und anschließend langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Neben viel amorphen Feststoff konnten wenige Einkristalle für Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der Rückstand wurde zweimal mit 2 ml Toluol und zweimal mit 2 ml Et_2O gewaschen und zuletzt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 52 mg (0.10 mmol, 52%) eines schwachgelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): δ [ppm] = 9.60 ($s_{\text{(br)}}$, 2H, ArH), 8.53 - 8.52 (m, 2H, ArH), 8.00 ($s_{\text{(br)}}$, 2H, ArH), 7.86 - 7.84 (m, 2H, ArH), 3.86 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, 8H, CH_2CH_3), 1.21 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, 12H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (176 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): δ [ppm] = 149.8 (s), 143.0 ($s_{\text{(br)}}$), 137.9 (s), 129.5 (s), 127.2 (s), 124.8 (s), 49.2 (s), 12.3 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet: C 48.74 H 5.21 N 10.34; gemessen C 49.5, H 5.4, N 10.4.

[Zn(Et^{dtc}) $_2$ (dipp^{nhc})]

$\text{Zn}(\text{Et}^{\text{dtc}})_2$ (150 mg, 0.41 mmol, 1 Äq.) und dipp^{nhc} (162 mg, 0.41 mmol, 1 Äq.) wurden in 10 ml THF gelöst und für 72 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der rückbleibende, farblose Feststoff dreimal mit je 3 ml Hexan gewaschen. Das farblose Rohprodukt wurde mittels langsamen Verdampfens einer gesättigten THF-Lösung auskristallisiert. Zur Aufreinigung wurde die Kristallisation ein zweites Mal wiederholt.

Ausbeute: 103 mg (0.14 mmol, 34 %) eines kristallinen, farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): δ [ppm] = 7.48 (s, 2H, ArH), 7.40 - 7.37 (m, 2H, ArH), 7.27 - 7.25 (m, 4H, ArH), 3.68 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1\text{ Hz}$, 8H, CH_2CH_3), 3.05 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1\text{ Hz}$, 12H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): δ [ppm] = 207.8 (s), 180.6 (s), 146.9 (s), 136.7 (s), 130.3 (s), 125.4 (s), 124.1 (s), 48.1 (s), 29.3 (s), 26.1 (s), 23.1 (s), 12.3 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet: C 59.21 H 7.52 N 7.47 S 17.09; gemessen C 58.95, H 7.56, N 7.45, S 17.09.

[Zn(Et^{dtc}) $_2$ (Me^{caac})]

$\text{Zn}(\text{Et}^{\text{dtc}})_2$ (170 mg, 0.47 mmol, 1 Äq.) und Me^{caac} (149 mg, 0.52 mmol, 1.1 Äq.) wurden in 10 ml THF gelöst und für 6 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der rückbleibende, farblose Feststoff dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Das farblose Rohprodukt wurde mittels langsamer Evaporation einer gesättigten THF-Lösung auskristallisiert. Zur Aufreinigung wurde die Kristallisation ein zweites Mal wiederholt.

Ausbeute: 117 mg (0.18 mmol, 38 %) eines kristallinen, farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): δ [ppm] = 7.35 - 7.32 (m, 1H, ArH), 7.26 - 7.25 (m, 2H, ArH), 3.78 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1\text{ Hz}$, 8H, CH_2CH_3), 2.91 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.04 (s, 2H, CH_2), 1.81 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, 12H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): δ [ppm] = 253.9 (s), 207.2 (s), 146.4 (s), 135.6 (s), 129.7 (s), 125.7 (s), 83.0 (s), 57.9 (s), 52.2 (s), 48.4 (s), 29.6 (s), 29.2 (s), 28.7 (s), 27.4 (s), 12.4 (s).

$^1\text{H-}^{15}\text{N-HMBC-NMR}$ (500 MHz, 51 MHz, $\text{D}_8\text{-THF}$): δ [ppm] = -147.3 (N_{caac}), -219.4 (N_{dte}).

Elementaranalyse [%] berechnet: C 55.66 H 7.92 N 6.49 S 19.81; gemessen C 56.26, H 8.21, N 6.65, S 19.59.

[ZnEt $_2$ (Me^{caac})]

Eine ZnEt_2 -Lösung (1M in Hexan, 0.24 ml, 0.24 mmol, 1 Äq.) wurde in 1 ml THF verdünnt und die Reaktionslösung wurde für 1 h auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde Me^{caac} (73 mg, 0.26 mmol, 1.05 Äq.) zugegeben und der Ansatz für eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wurde auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Aus der Reaktionslösung kristallisierte innerhalb einer Woche das Produkt als gelber, kristalliner Feststoff aus.

Experimentaltteil

Aufgrund der Instabilität des Produkts bei RT wurde keine Ausbeute bestimmt. Zur Messung der NMR-Signale wurde der Ansatz mit halber Ansatzgröße in D₈-THF wiederholt und nach Zugabe von ^{Me}caac ohne Aufarbeitung NMR-Spektren bei -38 °C gemessen. Aufgrund der Überlagerung der Signale von Hexan und überschüssigem ^{Me}caac im aliphatischen Bereich mit Signalen des Produkts konnten nicht alle Produktsignale identifiziert werden und sind entsprechend nicht aufgelistet.

¹H-NMR (500 MHz, D₈-THF, -38 °C) δ [ppm] = 7.41 - 7.38 (m, 1H, ArH), 7.34 - 7.32 (m, 2H, ArH), 2.89 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.01 (s, 2H, CH₂), -0.29 (q, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, 4H, CH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, D₈-THF, -38 °C): δ [ppm] = 268.0 (s), 145.8 (s), 135.1 (s), 129.9 (s), 125.4 (s), 82.9 (s), 56.2 (s), 50.1 (s).

¹H-¹⁵N-HMBC-NMR (500 MHz, 51 MHz, D₈-THF, -38 °C): δ [ppm] = -153.5.

6 Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Buckley (Hrsg.) *Organic light-emitting diodes (OLEDs). Materials, devices and applications*, Woodhead Publ, Oxford, **2013**; b) H. Yersin (Hrsg.) *Highly Efficient OLEDs. Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*, John Wiley & Sons, Inc., Newark, **2018**.
- [2] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- [3] a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363; b) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527–532; c) C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2039–2058.
- [4] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740; b) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145–153.
- [5] K. Y. Zhang in *Inorganic and Organometallic Transition Metal Complexes with Biological Molecules and Living Cells* (Hrsg.: K. K.-W. Lo), Academic Press, London, Oxford, Boston, New York, San Diego, **2017**, S. 91–117.
- [6] a) Q. Zhao, C. Huang, F. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508–2524; b) K. K.-W. Lo, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2985–2995.
- [7] a) N. J. Farrer, P. J. Sadler, *Aust. J. Chem.* **2008**, *61*, 669–674; b) T. C. Johnstone, K. Suntharalingam, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3436–3486; c) N. J. Farrer, J. A. Woods, L. Salassa, Y. Zhao, K. S. Robinson, G. Clarkson, F. S. Mackay, P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8905–8908; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9089–9092.
- [8] a) L. Liu, X. Wang, F. Hussain, C. Zeng, B. Wang, Z. Li, I. Kozin, S. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 12666–12674; b) E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, J. R. Bacon, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 337–342.
- [9] 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.
- [10] a) X. Zhang, Z. Chi, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3376–3390; b) G. A. Filonenko, J. A. M. Lügger, C. Liu, E. P. A. van Heeswijk, M. M. R. M. Hendrix, M. Weber, C. Müller, E. J. M. Hensen, R. P. Sijbesma, E. A. Pidko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16385–16390; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16623–16628; c) G. A. Filonenko, D. Sun, M. Weber, C. Müller, E. A. Pidko, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9687–9692.
- [11] M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 233–248.
- [12] H. Yersin, W. J. Finkenzeller in *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials* (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 1–97.
- [13] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [14] U. Giovanella, M. Pasini, C. Botta in *Applied Photochemistry: When Light Meets Molecules* (Hrsg.: G. Bergamini, S. Silvi), Springer International Publishing, Cham, **2016**, S. 145–196.
- [15] T. D. Schmidt, W. Brütting in *Highly Efficient OLEDs. Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence* (Hrsg.: H. Yersin), John Wiley & Sons, Inc., Newark, **2018**, S. 199–228.

- [16] A. Arjona-Esteban, D. Volz in *Highly Efficient OLEDs. Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence* (Hrsg.: H. Yersin), John Wiley & Sons, Inc., Newark, **2018**, S. 543–572.
- [17] C. Murawski, K. Leo, M. C. Gather, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6801–6827.
- [18] J. Föllner, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7508–7516.
- [19] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975–7025.
- [20] G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6500–6537.
- [21] A. Steffen, B. Hupp in *Comprehensive Coordination Chemistry III*, **2020**, DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14753-5.
- [22] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834–2838.
- [23] E. Y.-T. Li, T.-Y. Jiang, Y. Chi, P.-T. Chou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26184–26192.
- [24] a) A. Heil, C. M. Marian, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6123–6136; b) C. M. Marian in *Reviews in Computational Chemistry* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **2001**, S. 99–204.
- [25] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894–1904.
- [26] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802–4806.
- [27] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5*, 12001.
- [28] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958.
- [29] B. Milián-Medina, J. Gierschner, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 985–991.
- [30] J. Eng, T. J. Penfold, *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 831–856.
- [31] M. A. Baldo, D. F. O’Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151–154.
- [32] a) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6; b) P. I. Djurovich, M. E. Thompson in *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials* (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 131–161; c) E. Longhi, L. de Cola in *Iridium(III) in optoelectronic and photonics applications* (Hrsg.: E. Zysman-Colman), Wiley, Hoboken, **2017**, S. 205–274.
- [33] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II, Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 143–203.
- [34] J. A. G. Williams in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II, Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 205–268.
- [35] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [36] A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5927–5932.
- [37] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813–9822.

- [38] C. Yang, S.-L. Lai, S. L.-F. Chan, K.-H. Low, G. Cheng, K.-T. Yeung, C.-C. Kwok, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3572–3585.
- [39] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*, Hirzel, Stuttgart, **1999**.
- [40] O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522–13533.
- [41] a) N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I* (Hrsg.: V. Balzani, S. Campagna), Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 69–115; b) R. Czerwieńiec, M. J. Leitzl, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 2–28.
- [42] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193.
- [43] O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Séguy, J. Navarro, P. Destruel et al., *Chem. Commun.* **2007**, 3077–3079.
- [44] a) G. B. Shaw, C. D. Grant, H. Shirota, E. W. Castner, G. J. Meyer, L. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2147–2160; b) M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7728–7736.
- [45] G. Capano, M. Chergui, U. Rothlisberger, I. Tavernelli, T. J. Penfold, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9861–9869.
- [46] T. J. Penfold, S. Karlsson, G. Capano, F. A. Lima, J. Rittmann, M. Reinhard, M. H. Rittmann-Frank, O. Braem, E. Baranoff, R. Abela et al., *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4591–4601.
- [47] a) J. R. Kirchhoff, R. E. Gamache, M. W. Blaskie, A. A. Del Paggio, R. K. Lengel, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2380–2384; b) M. K. Eggleston, D. R. McMillin, K. S. Koenig, A. J. Pallenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 172–176.
- [48] a) P. A. Breddels, P. A. M. Berdowski, G. Blasse, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 595–601; 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) G. Blasse, D. R. McMillin, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 1–3.
- [49] a) R. Czerwieńiec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301; b) S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 542–551; c) M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, M. Hoshino, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4375–4383; d) X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang, C.-Z. Lu, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3910–3920.
- [50] Y. Liu, S.-C. Yiu, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 514–557.
- [51] M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348–10351.
- [52] M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa, M. Yashima, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8369–8378.
- [53] a) K. J. Lotito, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3690–3692; b) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6696–6698; c) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, J. W. Aronson, R. Haiges, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Organometallics* **2012**, *31*, 7983–7993; d) 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; e) J. Nitsch, C. Kleeberg, R. Fröhlich, A. Steffen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6944–6960.
- [54] M. Osawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801–1803.
- [55] 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.
- [56] M. J. Leitl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16032–16038.
- [57] J. Nitsch, L. P. Wolters, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 614–622.
- [58] M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2206–2216.
- [59] A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *84*, 81–83.
- [60] S. Shi, L. R. Collins, M. F. Mahon, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 745–752.
- [61] R. Hamze, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9008–9011.
- [62] 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.* **2016**, *52*, 6379–6382.
- [63] 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.
- [64] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3362–3375.
- [65] a) V. M. Marx, A. H. Sullivan, M. Melaimi, S. C. Virgil, B. K. Keitz, D. S. Weinberger, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1919–1923; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1939–1943; b) M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180–10203; c) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.
- [66] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960.
- [67] a) G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373–3378; b) J. P. Moerdyk, D. Schilter, C. W. Bielawski, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1458–1468; c) M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418–4420; d) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–16041; e) T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, *29*, 4569–4578.
- [68] D. Munz, *Organometallics* **2018**, *37*, 275–289.
- [69] R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4141–4168.
- [70] D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. Abdi Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti et al., *Science* **2017**, *356*, 159–163.
- [71] R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P. I. Djurovich, G. Bertrand et al., *Science* **2019**, *363*, 601–606.

- [72] 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.
- [73] R. Hamze, S. Shi, S. C. Kapper, D. S. Muthiah Ravinson, L. Estergreen, M.-C. Jung, A. C. Tadler, R. Haiges, P. I. Djurovich, J. L. Peltier et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8616–8626.
- [74] a) L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720–4722; b) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2010**, *29*, 2616–2630.
- [75] J. Föllner, C. M. Marian, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5643–5647.
- [76] S. Thompson, J. Eng, T. J. Penfold, *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 14304.
- [77] A. S. Romanov, S. T. E. Jones, Q. Gu, P. J. Conaghan, B. H. Drummond, J. Feng, F. Chotard, L. Buizza, M. Foley, M. Linnolahti et al., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 435–446.
- [78] S. Malzkuhn, O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *359*, 52–56.
- [79] J. V. Caspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6718–6719.
- [80] L. A. Büldt, C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8577–8580.
- [81] B. M. Hockin, C. Li, N. Robertson, E. Zysman-Colman, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 889–915.
- [82] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 1978–1985.
- [83] F. Dumur, E. Contal, G. Wantz, D. Gigmes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4186–4198.
- [84] F. Dumur, L. Beouch, M.-A. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C. R. Mayer, J. Lalevée et al., *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 351–360.
- [85] Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3181–3184.
- [86] a) M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290–3291; b) R. Jazsar, J.-B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499; c) M. W. Gribble, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2008**, *27*, 2152–2155; d) R. Jothibas, H. V. Huynh, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2986–2988.
- [87] S. Gómez-Bujedo, M. Alcarazo, C. Pichon, E. Alvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Commun.* **2007**, 1180–1182.
- [88] A. Magriz, S. Gómez-Bujedo, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Organometallics* **2010**, *29*, 5941–5945.
- [89] B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14915–14919; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15128–15132.
- [90] H. Song, H. Kim, E. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8603–8607; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8739–8743.
- [91] M. B. Gildner, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12300–12303.
- [92] A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7324–7329.
- [93] A. Liske, L. Wallbaum, T. Hölzel, J. Föllner, M. Gernert, B. Hupp, C. Ganter, C. M. Marian, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5433–5445.

- [94] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J. J. Chruma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128–6185.
- [95] A. Hausmann, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2017**.
- [96] A. S. Romanov, C. R. Becker, C. E. James, D. Di, D. Credgington, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4625–4637.
- [97] K. C. Mondal, S. Roy, B. Maity, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 163–169.
- [98] A. Muthig, M. Gernert, J. Wieland, A. Steffen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [99] F. T. Wang, J. Najdzionek, K. L. Leneker, H. Wasserman, D. M. Braitsch, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1978**, *8*, 119–125.
- [100] A. Muthig, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2017**.
- [101] M. Gernert, L. Balles-Wolf, F. Kerner, U. Müller, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. M. Marian, J. Pflaum, C. Lambert, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8897–8909.
- [102] a) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478; b) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266; c) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753; d) H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [103] S. Díez-González, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7595–7606.
- [104] a) A. V. Knishevitsky, N. I. Korotkikh, A. H. Cowley, J. A. Moore, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, G. Reeske, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1405–1411; b) S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3067–3075.
- [105] C. Thie, S. Hitzel, L. Wallbaum, C. Bruhn, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *821*, 112–121.
- [106] a) C. Thie, C. Bruhn, M. Leibold, U. Siemeling, *Molecules* **2017**, *22*, 1133; b) B. R. M. Lake, C. E. Willans, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16780–16790.
- [107] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [108] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [109] a) H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309–1343; b) J. Fabian, H. Hartmann in *Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry, Vol. 12* (Hrsg.: J. Fabian, H. Hartmann), Springer, Berlin, Heidelberg, **1980**, S. 212–214.
- [110] a) B. Bantu, G. Manohar Pawar, K. Wurst, U. Decker, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1970–1976; b) S. Naumann, F. G. Schmidt, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4172–4181; c) C. Fliedel, S. Mameri, S. Dagorne, T. Avilés, *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 504–511.
- [111] A. D. Finke, D. L. Gray, J. S. Moore, *Acta Crystallogr. E* **2016**, *72*, 35–39.
- [112] O. Mrózek, M. Gernert, A. Steffen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [113] J. Föllner, M. Gernert, C. M. Marian, A. Steffen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [114] T. R. Jensen, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2004**, 2504–2505.
- [115] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13–18.
- [116] L. R. Collins, G. Hierlmeier, M. F. Mahon, I. M. Riddlestone, M. K. Whittlesey, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3215–3218.

- [117] J.-C. Bruyere, D. Specklin, C. Gourlaouen, R. Lapenta, L. F. Veiros, A. Grassi, S. Milione, L. Ruhlmann, C. Boudon, S. Dagorne, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8061–8069.
- [118] A. Haaland, J. C. Green, G. S. McGrady, A. J. Downs, E. Gullo, M. J. Lyall, J. Timberlake, A. V. Tutukin, H. V. Volden, K.-A. Østby, *Dalton Trans* **2003**, 4356–4366.
- [119] Z. R. Turner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11461–11468.
- [120] S. Dagorne, *Synthesis* **2018**, *50*, 3662–3670.
- [121] A. E. Lukach, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5826–5831.
- [122] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49–54.
- [123] R. M. Siddique, J. M. Winfield, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1780–1784.
- [124] a) H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 113–120; b) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 107–116.
- [125] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.

7 Anhang

Tabellarische Darstellung der drystallograpische Daten der Verbindungen 61, 62, 70a, 71a, 71b, 73, 74a, 76, 77a, 80a, 80b, 82a, 82b, 82c und 83	S. 139
SI der Publikationen des kumulativen Teils dieser Arbeit	S.141

Tabelle A1: Kristallographische Daten der Verbindungen **61, 62, 70a, 71a, 71b, 73, 74a, 76, 77a, 80a, 80b, 82a, 82b, 82c** und **83**.

Verbindung	61	62	70a	71a	71b	73	74a	76
Summenformel	C ₃₂ H ₃₉ CuN ₂	C ₂₅ H ₃₈ CuNO ₂	C ₂₄ H ₂₆ Cu ₂ I ₂ N ₂	C ₂₂ H ₂₄ Cu ₂ I ₂ N ₄	C ₂₂ H ₂₄ CuIN ₄	C ₉₉ H ₉₈ Br ₂ Cu ₄ N ₈ O ₂	C ₂₂ H ₂₄ Br ₂ Cu ₂ N ₄	C ₁₁ H ₁₂ ClCuN ₂
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	515.19	448.10	723.35	725.33	534.89	1845.83	631.35	271.22
Farbe des Einkristalls	farblos	gelb	gelb	gelb	gelb	rot	gelb	gelb
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	orthorombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 1 2/ <i>c</i> 1	<i>C</i> 1 2/ <i>c</i> 1	<i>P</i> <i>b c a</i>	<i>P</i> 1 2 ₁ / <i>c</i> 1	<i>C</i> 1 2/ <i>c</i> 1	<i>P</i> 1 2 ₁ / <i>c</i> 1
a (Å)	23.840(12)	11.909(9)	18.436(2)	18.202(3)	9.164(2)	16.194(4)	18.3346(5)	6.8576(15)
b (Å)	12.646(5)	13.738(9)	8.3328(14)	8.2559(15)	15.378(6)	14.443(2)	8.1827(2)	18.382(4)
c (Å)	18.358(9)	16.383(10)	15.683(3)	15.912(3)	31.966(10)	20.033(4)	15.1171(4)	18.133(3)
α (°)	90	100.41(2)	90	90	90	90	90	90
β (°)	92.905(17)	99.24(2)	97.514(11)	96.987(11)	90	111.702(19)	97.1410(10)	93.829(13)
γ (°)	90	106.64(2)	90	90	90	90	90	90
Zellvolumen (Å ³)	5527(4)	2461(3)	2388.6(6)	2373.4(7)	4505.(2)	4353.4(16)	2250.37(10)	2280.7(8)
Z	8	4	4	4	8	2	4	8
ρ _{berechnet} (Mg·m ⁻³)	1.238	1.209	2.011	2.030	1.577	1.408	1.863	1.580
μ (mm ⁻¹)	0.812	0.906	4.379	4.410	2.354	1.936	5.458	2.116
F(000)	2192	960	1392	1392	2128	1900	1248	1104
θ-Messbereich	2.562 – 26.021°	1.297 – 26.021°	2.62 – 26.02°	2.58 – 26.73°	2.73 – 36.31°	2.60 – 26.02°	2.73 – 36.35°	2.98 – 26.02°
Gemessene Reflexe	56040	49236	15915	17513	111209	55830	51801	51090
Unabhängige Reflexe	10892	9679	2345	2524	10901	8565	5453	4493
Parameter/Beschränkungen	677/0	543/0	138/0	138/0	257/0	595/366	138/0	275/0
Anpassungsgüte an F ²	1.023	0.703	1.102	1.161	1.062	1.029	1.006	1.240
finale R-Indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0364, wR ² = 0.0855	R ₁ = 0.0426, wR ² = 0.1152	R ₁ = 0.0146, wR ² = 0.0338	R ₁ = 0.0263, wR ² = 0.0676	R ₁ = 0.0306, wR ² = 0.0705	R ₁ = 0.0361, wR ² = 0.0912	R ₁ = 0.0287, wR ² = 0.0736	R ₁ = 0.0446, wR ² = 0.1038
R-Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0514, wR ² = 0.0934	R ₁ = 0.0719, wR ² = 0.1489	R ₁ = 0.0160, wR ² = 0.0346	R ₁ = 0.0282, wR ² = 0.0687	R ₁ = 0.0493, wR ² = 0.0803	R ₁ = 0.0440, wR ² = 0.0960	R ₁ = 0.0433, wR ² = 0.0806	R ₁ = 0.0480, wR ² = 0.1053
ρ _{max} , ρ _{min} , (e·Å ⁻³)	0.301 / – 0.498	0.425 / – 0.739	0.460 / – 0.348	1.588 / – 0.691	0.636 / – 1.327	1.504 / – 0.669	0.842 / – 0.920	1.197 / – 0.708

Anhang

Verbindung	77a	80a	80b	82a	82b	82c	83
Summenformel	C ₄₀ H ₆₂ Cl ₄ N ₂ Zn ₂	C ₂₀ H ₃₂ Cl ₃ NZn	C ₄₀ H ₆₄ Cl ₄ N ₂ Zn	C ₃₀ H ₅₁ N ₃ S ₄ Zn	C ₃₇ H ₅₆ N ₄ S ₄ Zn	C ₂₂ H ₂₈ N ₄ S ₄ Zn	C ₂₄ H ₄₁ NZn
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	843.45	458.18	780.10	647.34	750.46	542.09	408.95
Farbe des Einkristalls	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	gelb
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a (Å)	9.057(5)	9.494(5)	10.086(7)	12.980(8)	17.191(9)	7.048(2)	9.588(3)
b (Å)	14.383(10)	16.128(6)	11.135(6)	15.570(9)	12.192(6)	17.963(5)	24.515(14)
c (Å)	15.580(12)	14.726(8)	19.690(9)	33.46(2)	20.275(9)	18.859(9)	10.485(4)
α (°)	90	90	105.50(3)	90	90	90	90
β (°)	91.22(2)	96.086(18)	98.65(3)	92.269(17)	108.254(13)	95.748(9)	109.74(2)
γ (°)	90	90	92.95(4)	90	90	90	90
Zellvolumen (Å ³)	2029(2)	2242.2(19)	2097(2)	6758(7)	4036(3)	2375.5(16)	2319.6(18)
Z	4	4	2	8	4	4	4
ρ _{berechnet} (Mg·m ⁻³)	1.381	1.357	1.235	1.273	1.235	1.516	1.171
μ (mm ⁻¹)	1.476	1.456	0.869	0.997	0.845	1.404	1.066
F(000)	888	960	832	2768	1600	1128	888
θ-Messbereich	2.615 – 26.021°	2.440 – 26.017°	1.907 – 26.022°	1.443 – 28.252°	1.977 – 28.431°	2.514 – 30.645°	1.661 – 28.401°
Gemessene Reflexe	18299	20399	48396	68009	46690	39180	25830
Unabhängige Reflexe	3992	4415	8263	16442	10125	3665	5805
Parameter/Beschränkungen	225/165	234/0	440/0	815/80	427/0	191/131	245/0
Anpassungsgüte an F ²	1.044	1.029	1.024	1.011	1.024	1.016	1.083
finale R-Indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0533, wR ² = 0.1154	R ₁ = 0.0225, wR ² = 0.0635	R ₁ = 0.0271, wR ² = 0.0605	R ₁ = 0.0470, wR ² = 0.0837	R ₁ = 0.0385, wR ² = 0.0958	R ₁ = 0.0405, wR ² = 0.0913	R ₁ = 0.0416, wR ² = 0.0906
R-Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.1031, wR ² = 0.1350	R ₁ = 0.0288, wR ² = 0.0668	R ₁ = 0.0382, wR ² = 0.0646	R ₁ = 0.1041, wR ² = 0.1011	R ₁ = 0.0524, wR ² = 0.1047	R ₁ = 0.0671, wR ² = 0.1031	R ₁ = 0.0570, wR ² = 0.0962
ρ _{max} , ρ _{min} , (e·Å ⁻³)	0.570 / – 0.696	0.401 / – 0.252	0.385 / – 0.330	0.550 / – 0.607	0.415 / – 0.304	0.713 / – 0.601	0.944 / – 0.401

CHEMISTRY

A **European** Journal

Supporting Information

A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear Cu^I Complexes

Markus Gernert,^[a] Ulrich Müller,^[b] Martin Haehnel,^[a] Jens Pflaum,^[b] and Andreas Steffen*^[a]

chem_201605412_sm_miscellaneous_information.pdf

Contents:

Single-crystal X-ray diffraction studies	S2
Photophysical measurements	S10
Computational Studies	S14
Additional OLED measurements	S32
Literature	S33

Single-crystal X-ray diffraction studies. Crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction were selected, coated in perfluoropolyether oil, and mounted on MiTeGen sample holders. Diffraction data were collected on Bruker Apex II 4-circle diffractometers with CCD area detectors, using Mo-K α radiation monochromated by graphite (**4**, **5**, **7**, **8** and **9**) or multi-layer focussing mirrors (**2**, **6** and **10**). The crystals were cooled using Cryostream open-flow N₂ gas cryostats. The structures were solved using intrinsic phasing method (ShelXT) and Fourier expansion technique. All non-hydrogen atoms were refined in anisotropic approximation, with hydrogen atoms 'riding' in idealised positions, by full-matrix least squares against F² of all data, using SHELXL¹¹ software. DIAMOND software was used for graphical representation. Crystal data and experimental details are listed in Table S1; full structural information has been deposited with Cambridge Structural Database, CCDC-1474754 to 1474761.

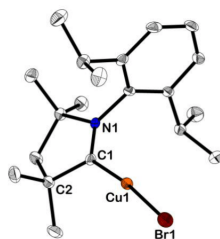


Figure S1. Molecular structure of **2** in the solid state at 100 K. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Atomic displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

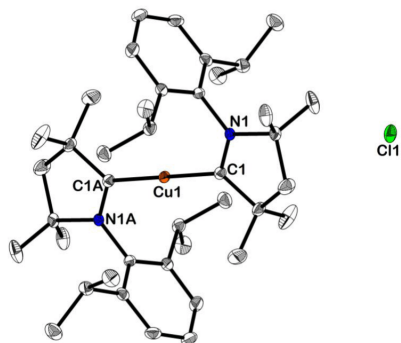


Figure S2. Molecular structure of **4** in the solid state at 100 K. Hydrogen atoms and crystallized solvent (1,2-difluorobenzene) are omitted for clarity. Atomic displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

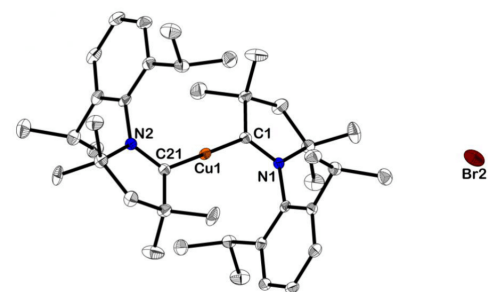


Figure S3. Molecular structure of **5** in the solid state at 100 K. Hydrogen atoms, the minor part of the disorder and crystallized solvent (1,2-difluorobenzene) are omitted for clarity. Atomic displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

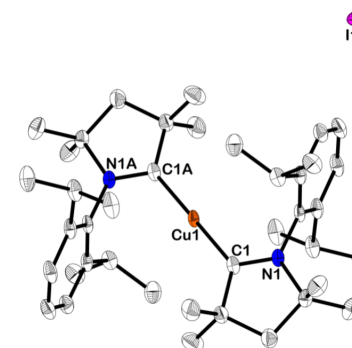


Figure S4. Molecular structure of **6** in the solid state at 100 K. Hydrogen atoms, the minor part of the disorder and crystallized solvent (chloroform) are omitted for clarity. Atomic displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

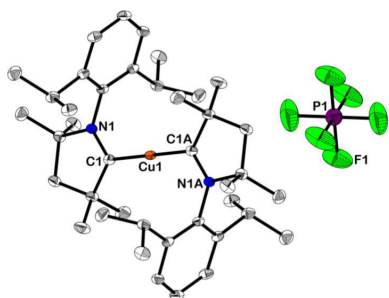


Figure S5. Molecular structure of **7** in the solid state at 100 K. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Atomic displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

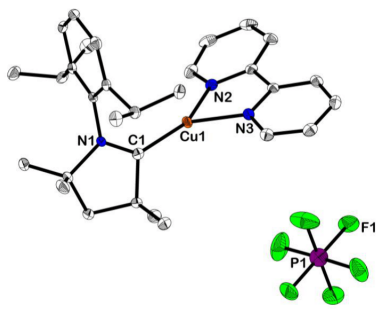


Figure S6. Molecular structure of **8** in the solid state at 100 K. Hydrogen atoms and the minor part of the disorder are omitted for clarity. Atomic displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

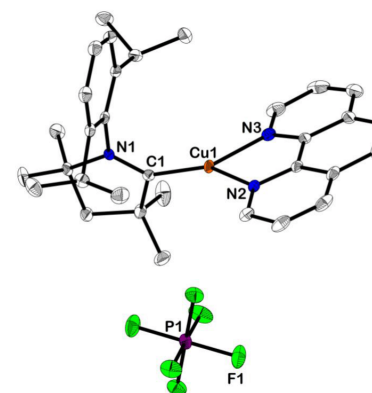


Figure S7. Molecular structure of **9** in the solid state at 100 K. Hydrogen atoms and crystallized solvent (THF) are omitted for clarity. Atomic displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

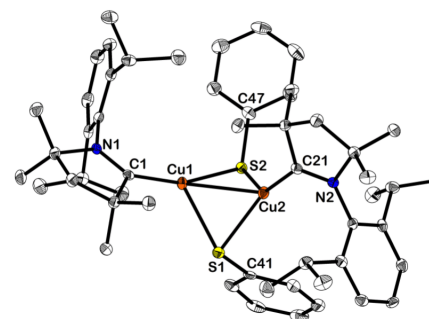


Figure S8. Molecular structure of **10** in the solid state at 100 K. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Atomic displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

Table S1. Crystal data and X-ray experimental details

Compound	2	4	5	6	7	8	9	10
CCDC	1474754	1474755	1474756	1474757	1474758	1474759	1474760	1474761
Formula	C ₂₀ H ₃₁ BrCuN	C ₆₄ H ₇₈ ClCuF ₈ N ₂	C ₄₉ H ₆₈ BrCuF ₃ N ₂	C ₄₁ H ₆₃ Cl ₃ CuIN ₂	C ₄₀ H ₆₂ CuF ₆ N ₂ P	C ₃₀ H ₃₉ CuF ₆ N ₃ P	C ₃₆ H ₄₇ CuF ₆ N ₃ O	C ₅₂ H ₇₂ Cu ₂ N ₂ S ₂
$\rho_x / \text{g cm}^{-3}$	1.371	1.258	1.275	1.195	1.126	1.426	1.422	1.295
μ / mm^{-1}	2.975	0.477	1.385	1.266	0.560	0.836	0.738	1.030
M_r	428.91	1126.27	885.50	880.72	779.42	650.15	746.27	916.31
T / K	100	100	100	100	100	100	100	100
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.707(6)	11.616(4)	9.243(2)	9.354(7)	9.229(3)	13.938(7)	9.804(4)	9.1409(3)
<i>b</i> / Å	10.197(6)	21.506(4)	14.679(2)	22.755(15)	11.405(4)	14.486(7)	10.837(3)	9.5996(3)
<i>c</i> / Å	19.028(11)	11.937(4)	17.6300(18)	11.947(7)	11.832(5)	15.008(7)	16.985(9)	53.6940(15)
$\alpha / ^\circ$	90	90	85.898(18)	90	75.64(2)	90	86.86(2)	90
$\beta / ^\circ$	90.098(19)	94.54(3)	77.67(2)	105.75(3)	74.507(19)	92.567(14)	75.289(14)	93.923(2)
$\gamma / ^\circ$	90	90	81.156(17)	90	77.93(3)	90	88.38(2)	90
<i>V</i> / Å ³	2077(2)	2972.5(14)	2307.2(7)	2447(3)	1149.0(8)	3027(2)	1742.5(12)	4700.6(3)
<i>Z</i>	4	2	2	2	1	4	2	4
$2\theta_{\text{max}} / ^\circ$	52	52	52	52	52	52	54	52
Unique refls.	4096	5852	9065	4932	4523	5960	7602	9252
Parameters	216	364	580	238	237	415	441	539
wR_2 (all data)	0.0854	0.0907	0.0847	0.0993	0.0796	0.0701	0.0655	0.0798
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0319	0.0363	0.0336	0.0374	0.0303	0.0290	0.0256	0.0399

Photophysical Measurements.

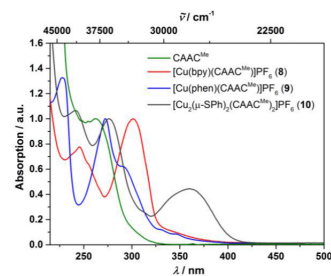


Figure S9. Absorption spectra of **8-10** and CAAC^{Me} in THF solution at room temperature.

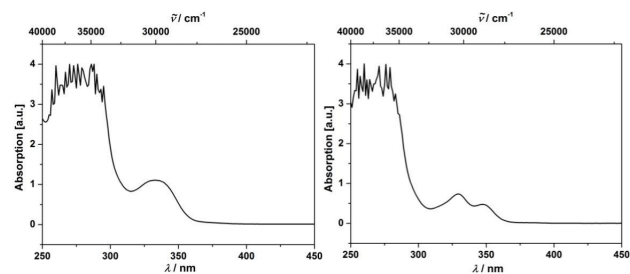


Figure S10. Absorption spectra at high concentrations of [CuCl(CAAC)] (**1**) (left, $c = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ M L}^{-1}$) and [Cu(CAAC)₂]PF₆ (**7**) (right, $c = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M L}^{-1}$) in THF solution at room temperature.

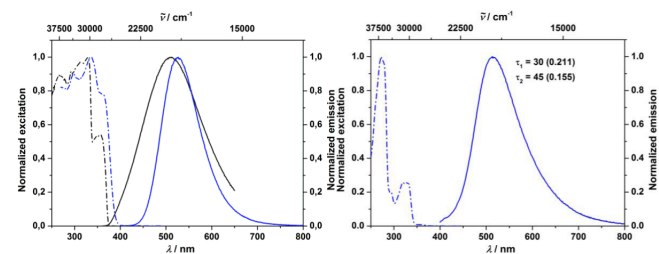


Figure S11. Excitation (dashed) and emission (solid) spectra of [CuCl(CAAC^{Me})] (**1**) at 297 K (black) and at 77 K (blue) in the crystalline solid state (left), and in 2-MeTHF at 77 K (right).

S10

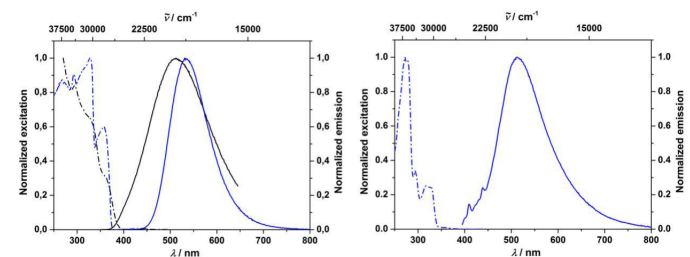


Figure S12. Excitation (dashed) and emission (solid) spectra of [CuBr(CAAC^{Me})] (**2**) at room temperature (black) and at 77 K (blue) in the crystalline solid state (left) and in 2-MeTHF (right).

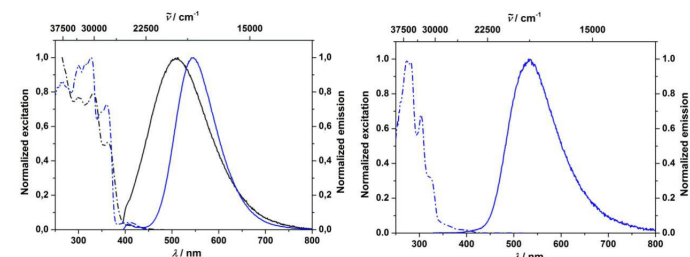


Figure S13. Excitation (dashed) and emission (solid) spectra of [Cu(CAAC^{Me})] (**3**) at room temperature (black) and at 77 K (blue) in the crystalline solid state (left) and in 2-MeTHF (right).

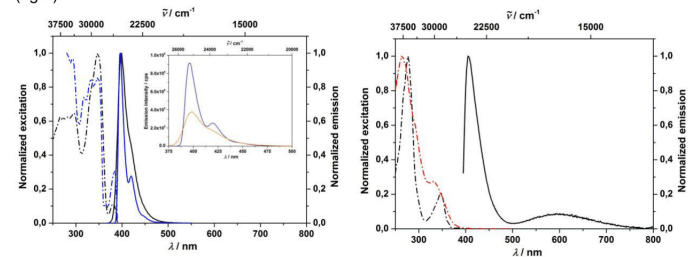


Figure S14. Left: excitation (dashed) and emission (solid) spectra of [Cu(CAAC^{Me})₂]PF₆ (**7**) at room temperature (black) and at 77 K (blue) in the crystalline solid state; inset: absolute emission intensity at 297 K (orange) and 77 K (blue). Right: emission and excitation in 2-MeTHF (right, dashed red: excitation at $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$, dashed black: excitation at $\lambda_{em} = 405 \text{ nm}$). The emission at $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$ is assigned to solvent exciplexes.

S11

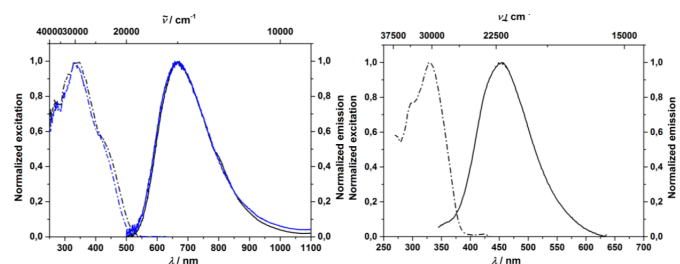


Figure S15. Left: excitation and emission spectra of [Cu(bpy)(CAAC^{Me})]PF₆ (**8**) (blue) and [Cu(phen)(CAAC^{Me})]PF₆ (**9**) (black) at room temperature (black) in the crystalline solid state. Right: excitation and emission spectra of CAAC^{Me} in THF.

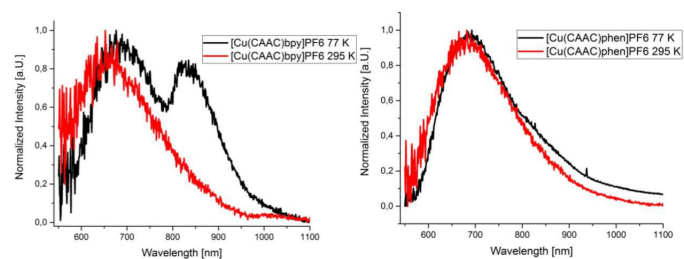


Figure S16. Left: emission spectra of [Cu(bpy)(CAAC^{Me})]PF₆ (**8**) at room temperature (red) and at 77 K (black). Right: emission spectra of [Cu(phen)(CAAC^{Me})]PF₆ (**9**) at room temperature (red) and at 77 K (black).

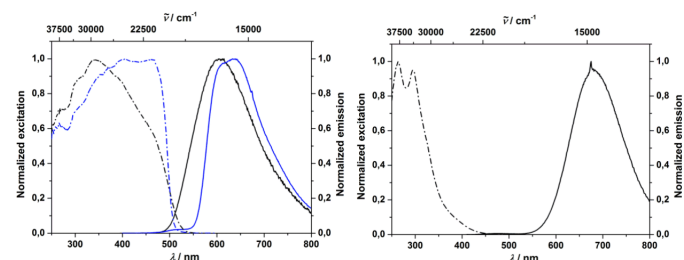


Figure S17. Excitation (dashed) and emission (solid) spectra of [Cu₂(μ-SPh)₂(CAAC^{Me})₂] (**10**) at room temperature (black) and at 77 K (blue) in the crystalline solid state (left) and in 2-MeTHF (right).

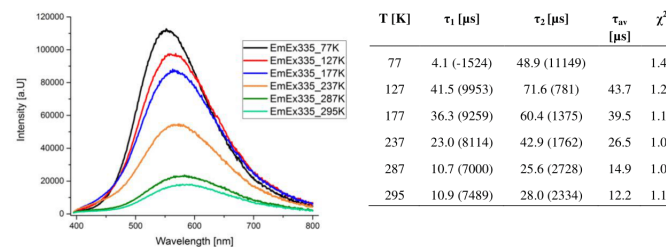


Figure S18. Left: VT-emission spectra of 1% [CuCl(CAAC^{Me})] (**1**) in PMMA film. Right: lifetime data at the respective maximum; pre-exponential factors are given in brackets.

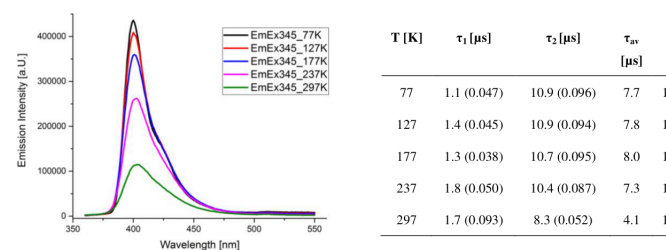


Figure S19. Left: VT-emission spectra of 1% [Cu(CAAC^{Me})₂]PF₆ (**7**) in PMMA film. Right: lifetime data at the respective maximum; pre-exponential factors are given in brackets.

Computational Studies.

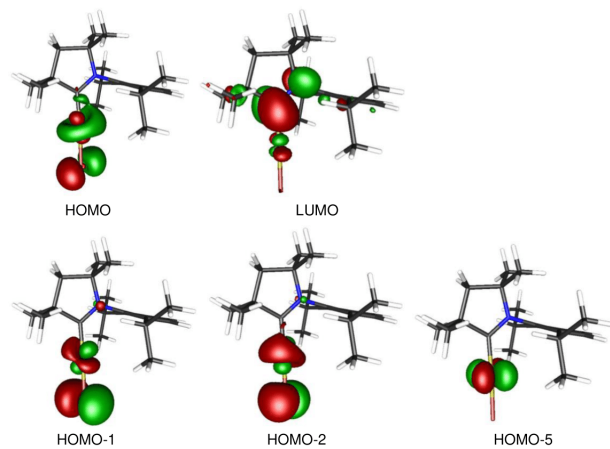


Figure S20. Selected frontier orbitals of 1.

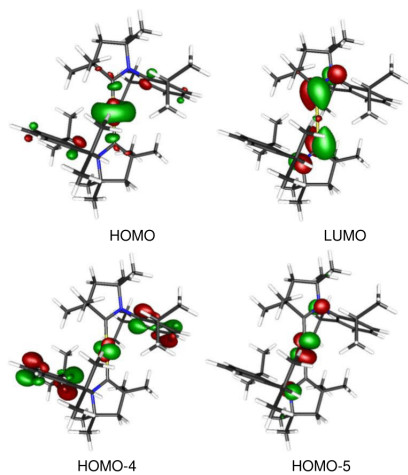


Figure S21. Selected frontier orbitals of 7.

S14

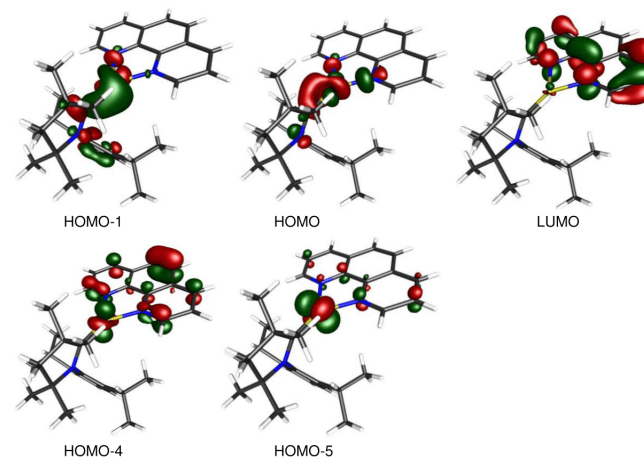


Figure S22. Selected frontier orbitals of 9.

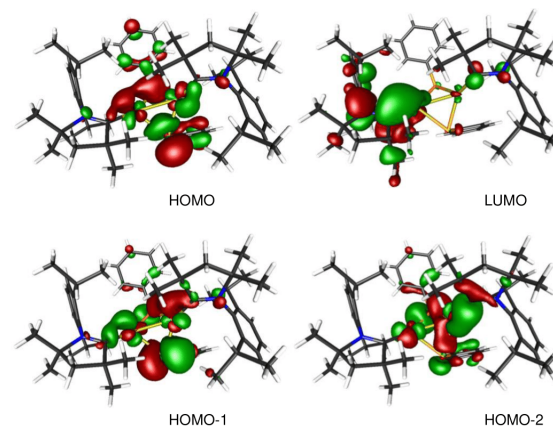


Figure S23. Selected frontier orbitals of 10.

S15

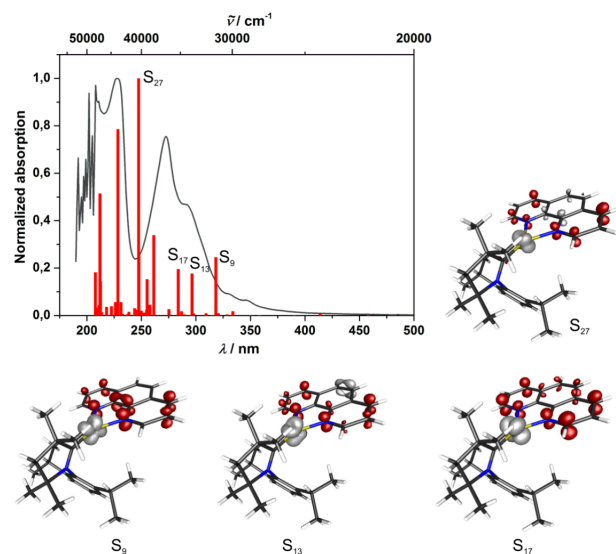


Figure S24. Experimental absorption in THF (grey line), calculated transitions (red bars) and electron density differences of selected transitions of **9**.

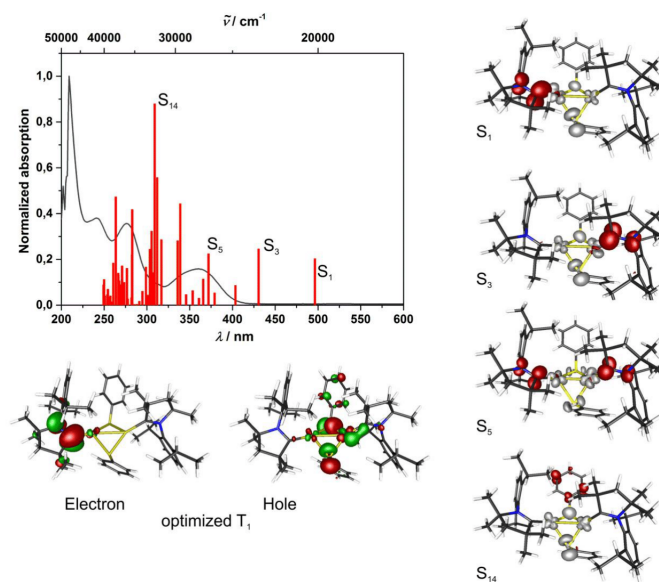


Figure S25. Top: experimental absorption in THF (grey line), calculated transitions (red bars) and electron density differences of selected transitions of **10**. Bottom: Electron and hole of the optimized triplet excited state T_1 of **10**.

The experimental absorption spectrum in solution deviates significantly from the calculated transitions. However, an excellent agreement of the theoretical results with the experimental excitation spectrum in the solid state is observed (Figure S16), which suggests that the molecular dimeric structure of the crystalline material is not present in solution, but rather the dissociated monomers.

Table S2. Selected TD-DFT results for [CuCl(CAAC^{M6})] (1) at the optimized geometry of the triplet state T₁.

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	fosc (au**2)
S1	E= 0.093922 au	2.556 eV	20613.5 cm** ⁻¹
H-4	-> L	: 0.010824 (c= 0.10403743)	
H-2	-> L	: 0.012625 (c= 0.11236189)	
H	-> L	: 0.950581 (c= 0.97497719)	
S2	E= 0.117184 au	3.189 eV	25718.8 cm** ⁻¹
H-9	-> L	: 0.022264 (c= 0.14921183)	
H-4	-> L	: 0.010049 (c= 0.10024654)	
H-2	-> L	: 0.914783 (c= -0.95644277)	
H-1	-> L	: 0.022825 (c= 0.15107979)	
S3	E= 0.130811 au	3.56 eV	28709.7 cm** ⁻¹
H-8	-> L	: 0.021787 (c= 0.14760541)	
H-6	-> L	: 0.202978 (c= -0.45053086)	
H-5	-> L	: 0.017707 (c= -0.13306794)	
H-3	-> L	: 0.110601 (c= -0.33256716)	
H-2	-> L	: 0.014003 (c= 0.11833393)	
H-1	-> L	: 0.591856 (c= 0.76932204)	
S4	E= 0.137729 au	3.748 eV	30228 cm** ⁻¹
H-7	-> L	: 0.028347 (c= -0.16836577)	
H-6	-> L	: 0.016974 (c= -0.13028462)	
H-5	-> L	: 0.908912 (c= 0.95336851)	
H-3	-> L	: 0.025883 (c= -0.16088245)	
S5	E= 0.148265 au	4.035 eV	32540.5 cm** ⁻¹
H-8	-> L	: 0.014446 (c= 0.12019261)	
H-6	-> L	: 0.274127 (c= -0.52357129)	
H-5	-> L	: 0.020576 (c= -0.14344453)	
H-4	-> L	: 0.031487 (c= 0.17744616)	
H-3	-> L	: 0.235703 (c= -0.48549230)	
H-1	-> L	: 0.257534 (c= -0.50747790)	
H	-> L+1	: 0.113722 (c= -0.33722718)	
S6	E= 0.156777 au	4.266 eV	34408.7 cm** ⁻¹
H-8	-> L	: 0.015556 (c= 0.12472293)	
H-4	-> L	: 0.014232 (c= 0.11929870)	
H-3	-> L	: 0.046817 (c= -0.21637304)	
H-1	-> L	: 0.04997 (c= -0.22354069)	
H	-> L+1	: 0.779809 (c= 0.88306811)	
H	-> L+2	: 0.053007 (c= 0.23023281)	
S7	E= 0.159174 au	4.331 eV	34934.7 cm** ⁻¹
H-7	-> L	: 0.010077 (c= 0.10038478)	
H-6	-> L	: 0.035595 (c= 0.18866656)	
H-4	-> L	: 0.230251 (c= 0.47984453)	
H-3	-> L+1	: 0.012967 (c= -0.11387140)	
H-1	-> L	: 0.015346 (c= 0.12387975)	
H	-> L	: 0.01355 (c= -0.11640273)	
H	-> L+1	: 0.046437 (c= -0.21549280)	
H	-> L+2	: 0.602116 (c= 0.77596136)	
S8	E= 0.161094 au	4.384 eV	35356 cm** ⁻¹
H-6	-> L	: 0.057849 (c= 0.24051750)	
H-4	-> L	: 0.600427 (c= 0.77487194)	
H-3	-> L+1	: 0.014956 (c= 0.12229540)	
H	-> L+2	: 0.282962 (c= -0.53194173)	
S9	E= 0.168196 au	4.577 eV	36914.7 cm** ⁻¹
H-8	-> L	: 0.010153 (c= -0.10076254)	
H-6	-> L	: 0.340004 (c= 0.58309837)	
H-4	-> L	: 0.066795 (c= -0.25844664)	
H-3	-> L	: 0.550955 (c= -0.74226357)	
S10	E= 0.174242 au	4.741 eV	38241.7 cm** ⁻¹
H-8	-> L+1	: 0.012694 (c= -0.11266674)	
H-1	-> L+1	: 0.946959 (c= -0.97311807)	

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	fosc (au**2)
1	20613.5	485.1	0.00215327
2	25718.8	388.8	0.00256054
3	28709.7	348.3	0.03632365
4	30228	330.8	0.00339721
5	32540.5	307.3	0.06033468
6	34408.7	290.6	0.03973491
7	34934.7	286.2	0.01158543
8	35356	282.8	0.00442808
9	36914.7	270.9	0.00681129
10	38241.7	261.5	0.001511

Table S3. Selected TD-DFT results for [Cu(CAAC^{M6})₂]PF₆ (7) at the optimized geometry of the triplet state T₁.

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	fosc (au**2)
S1	E= 0.111159 au	3.025 eV	24396.7 cm** ⁻¹
H-9	-> L	: 0.013465 (c= 0.11603713)	
H	-> L	: 0.969835 (c= 0.98480180)	
S2	E= 0.140401 au	3.821 eV	30814.5 cm** ⁻¹
H-8	-> L	: 0.014858 (c= 0.12189512)	
H-4	-> L+1	: 0.025277 (c= -0.15898681)	
H-3	-> L	: 0.045142 (c= -0.21246567)	
H	-> L+1	: 0.886938 (c= 0.94177410)	
H	-> 177a	: 0.01488 (c= 0.12198390)	
S3	E= 0.150314 au	4.09 eV	32990 cm** ⁻¹
H-7	-> L	: 0.195998 (c= 0.44271637)	
H-1	-> L	: 0.784943 (c= 0.88597014)	
S4	E= 0.154335 au	4.2 eV	33872.6 cm** ⁻¹
H-2	-> L	: 0.985264 (c= -0.99260475)	
S5	E= 0.155123 au	4.221 eV	34045.5 cm** ⁻¹
H-9	-> L	: 0.266975 (c= -0.51669630)	
H-6	-> L	: 0.188871 (c= -0.43459307)	
H-4	-> L	: 0.517917 (c= -0.71966452)	
S6	E= 0.156207 au	4.251 eV	34283.5 cm** ⁻¹
H-9	-> L	: 0.040405 (c= 0.20101061)	
H-7	-> L	: 0.019462 (c= -0.13950468)	
H-6	-> L	: 0.765993 (c= -0.87521024)	
H-4	-> L	: 0.155924 (c= 0.39487193)	
S7	E= 0.158437 au	4.311 eV	34772.9 cm** ⁻¹
H-8	-> L	: 0.039781 (c= -0.19945145)	
H-4	-> L+1	: 0.016838 (c= -0.12976201)	
H-3	-> L	: 0.8736 (c= 0.93466549)	
H	-> L+1	: 0.043245 (c= 0.20795330)	
S8	E= 0.159844 au	4.35 eV	35081.7 cm** ⁻¹
H-7	-> L	: 0.759546 (c= 0.87151912)	
H-6	-> L	: 0.019503 (c= -0.13965182)	
H-1	-> L	: 0.199927 (c= -0.44713226)	
S9	E= 0.164451 au	4.475 eV	36092.9 cm** ⁻¹
160a	-> L	: 0.045316 (c= -0.21287567)	
H-5	-> L	: 0.911282 (c= -0.95461107)	
S10	E= 0.170838 au	4.649 eV	37494.6 cm** ⁻¹
H-8	-> L	: 0.882096 (c= 0.93919958)	
H-4	-> L+1	: 0.02587 (c= -0.16084004)	
H-3	-> L	: 0.043687 (c= 0.20901336)	
H	-> L+1	: 0.011265 (c= -0.10613829)	

S11	E=	0.172278	au	4.688	eV	37810.6	cm** ⁻¹
H-9	->	L	:	0.6273	(c=	-0.79202253)	
H-4	->	L	:	0.263429	(c=	0.51325333)	
H-3	->	L+1	:	0.054688	(c=	-0.23385564)	
H	->	L	:	0.013926	(c=	0.11800794)	
S12	E=	0.182256	au	4.959	eV	40000.6	cm** ⁻¹
H-4	->	L+2	:	0.018045	(c=	-0.13433218)	
H	->	L+2	:	0.955784	(c=	0.97764196)	

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	fosc (au**2)
1	24396.7	409.9	0.00658407
2	30814.5	324.5	3.05E-07
3	32990	303.1	0.01774969
4	33872.6	295.2	1.978E-06
5	34045.5	293.7	0.00718054
6	34283.5	291.7	0.00557876
7	34772.9	287.6	6.49E-07
8	35081.7	285	0.00375331
9	36092.9	277.1	0.17099747
10	37494.6	266.7	1.937E-06
11	37810.6	264.5	0.00549313
12	40000.6	250	0.11889531
13	40170.8	248.9	7.339E-06
14	40268.4	248.3	0.00030675
15	40466.8	247.1	1.7136E-05

Table S4. Selected TD-DFT results for [CuCl(IIdpp)] (**11**) at the optimized geometry of the triplet state T₁.

S1	E=	0.131866	au	3.588	eV	28941.1	cm** ⁻¹
H-3	->	L	:	0.049623	(c=	-0.22276159)	
H-2	->	L	:	0.68622	(c=	0.82838400)	
H-2	->	L+1	:	0.017746	(c=	0.13321459)	
H-2	->	L+3	:	0.010144	(c=	0.10071575)	
H-1	->	L	:	0.054334	(c=	-0.23309733)	
H	->	L	:	0.16091	(c=	0.40113539)	
S2	E=	0.134376	au	3.657	eV	29492.1	cm** ⁻¹
H-3	->	L	:	0.034726	(c=	0.18635032)	
H-1	->	L	:	0.505242	(c=	0.71080401)	
H	->	L	:	0.438869	(c=	0.66247201)	
S3	E=	0.138069	au	3.757	eV	30302.6	cm** ⁻¹
H-3	->	L	:	0.875561	(c=	0.93571390)	
H-3	->	L+1	:	0.011473	(c=	0.10711168)	
H-2	->	L	:	0.057465	(c=	0.23971764)	
H-1	->	L	:	0.026417	(c=	-0.16253328)	
S4	E=	0.152279	au	4.144	eV	33421.5	cm** ⁻¹
H-14	->	L	:	0.013265	(c=	0.11517445)	
H-9	->	L	:	0.010511	(c=	-0.10252374)	
H-2	->	L	:	0.1928	(c=	0.43909031)	
H-1	->	L	:	0.325612	(c=	0.57062415)	
H-1	->	L+1	:	0.0112	(c=	0.10582990)	
H	->	L	:	0.283823	(c=	-0.53275057)	
H	->	L+1	:	0.035867	(c=	-0.18938591)	
H	->	L+3	:	0.027622	(c=	-0.16619793)	
S5	E=	0.158445	au	4.312	eV	34774.7	cm** ⁻¹
H-8	->	L	:	0.024	(c=	0.15492093)	

H-7	->	L	:	0.016228	(c=	-0.12738796)	
H-5	->	L	:	0.0114	(c=	-0.10677091)	
H-4	->	L	:	0.046983	(c=	-0.21675491)	
H-3	->	L+1	:	0.020387	(c=	0.14278426)	
H-2	->	L+1	:	0.313577	(c=	-0.55997971)	
H-2	->	L+2	:	0.013916	(c=	0.11796761)	
H-2	->	L+3	:	0.047016	(c=	-0.21683259)	
H-2	->	L+4	:	0.065628	(c=	-0.25618041)	
H-1	->	L	:	0.042146	(c=	-0.20529383)	
H-1	->	L+3	:	0.013878	(c=	0.11780594)	
H	->	L	:	0.041201	(c=	0.20289002)	
H	->	L+1	:	0.168172	(c=	-0.41008740)	
H	->	L+2	:	0.025369	(c=	0.15927766)	
H	->	L+3	:	0.076737	(c=	-0.27701448)	
S6	E=	0.160029	au	4.355	eV	35122.4	cm** ⁻¹
H-9	->	L	:	0.013934	(c=	0.11804193)	
H-8	->	L	:	0.066218	(c=	-0.25732856)	
H-7	->	L	:	0.031479	(c=	0.17742282)	
H-6	->	L	:	0.079927	(c=	-0.28271332)	
H-5	->	L	:	0.026493	(c=	0.16276711)	
H-4	->	L	:	0.36385	(c=	0.60320021)	
H-2	->	L	:	0.01543	(c=	0.12421561)	
H-2	->	L+1	:	0.131511	(c=	-0.36264454)	
H-2	->	L+2	:	0.018896	(c=	0.13746111)	
H-2	->	L+3	:	0.060524	(c=	-0.24601569)	
H-1	->	L+4	:	0.030438	(c=	0.17446373)	
H	->	L+1	:	0.01295	(c=	-0.11379645)	
H	->	L+3	:	0.013814	(c=	0.11753502)	
H	->	L+4	:	0.071698	(c=	-0.26776404)	
S7	E=	0.16436	au	4.472	eV	36072.9	cm** ⁻¹
H-7	->	L	:	0.022955	(c=	-0.15150764)	
H-6	->	L	:	0.084309	(c=	0.29035988)	
H-5	->	L	:	0.748991	(c=	0.86544244)	
H-5	->	L+1	:	0.038545	(c=	0.19632914)	
H-5	->	L+3	:	0.019189	(c=	0.13852302)	
H-4	->	L	:	0.016991	(c=	-0.13034788)	
H-3	->	L+1	:	0.016425	(c=	-0.12816100)	
S8	E=	0.165299	au	4.498	eV	36278.8	cm** ⁻¹
H-11	->	L+1	:	0.013546	(c=	-0.11638850)	
H-10	->	L+1	:	0.011792	(c=	-0.10859145)	
H-5	->	L	:	0.032795	(c=	-0.18109328)	
H-3	->	L	:	0.023143	(c=	0.15212771)	
H-3	->	L+1	:	0.571043	(c=	-0.75567373)	
H-3	->	L+2	:	0.043503	(c=	0.20857434)	
H-3	->	L+3	:	0.145134	(c=	-0.38096403)	
H-3	->	L+4	:	0.061984	(c=	-0.24896590)	
H-2	->	L+1	:	0.022852	(c=	-0.15116819)	
S9	E=	0.16642	au	4.529	eV	36525.1	cm** ⁻¹
H-8	->	L	:	0.228792	(c=	0.47832238)	
H-7	->	L	:	0.209232	(c=	-0.45741932)	
H-6	->	L	:	0.018287	(c=	-0.13522833)	
H-4	->	L	:	0.279603	(c=	0.52877465)	
H-4	->	L+1	:	0.032877	(c=	0.18131949)	
H-4	->	L+3	:	0.013553	(c=	0.11641741)	
H-1	->	L+1	:	0.023266	(c=	0.15253241)	
H-1	->	L+3	:	0.025252	(c=	0.15890887)	
H	->	L+1	:	0.010946	(c=	0.10462201)	
H	->	L+3	:	0.011463	(c=	-0.10706689)	
H	->	L+4	:	0.040147	(c=	0.20036693)	
S10	E=	0.170993	au	4.653	eV	37528.7	cm** ⁻¹
H-4	->	L	:	0.019369	(c=	0.13917095)	
H-3	->	L+1	:	0.018936	(c=	-0.13760853)	
H-2	->	L+1	:	0.044704	(c=	0.21143355)	

H-2	->	L+2	:	0.033244	(c= -0.18233056)
H-2	->	L+3	:	0.044764	(c= 0.21157453)
H-1	->	L+1	:	0.231741	(c= -0.48139464)
H-1	->	L+3	:	0.023044	(c= -0.15180148)
H	->	L+1	:	0.446925	(c= -0.66852478)
H	->	L+3	:	0.018467	(c= -0.13589275)

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	fosc (au**2)
1	28941.1	345.5	0.01273609
2	29492.1	339.1	0.00910038
3	30302.6	330	0.0029696
4	33421.5	299.2	0.0744349
5	34774.7	287.6	0.03720404
6	35122.4	284.7	0.00232033
7	36072.9	277.2	0.00078343
8	36278.8	275.6	0.00011438
9	36525.1	273.8	0.00570812
10	37528.7	266.5	0.06548222
11	38923.2	256.9	0.02401374
12	39145.1	255.5	0.00798483
13	39288.8	254.5	0.02367218
14	39603.1	252.5	0.01029291
15	39834.6	251	0.0033983

Table S5. Selected TD-DFT results for [Cu(IDipp)₂]PF₆ (**12**) at the optimized geometry of the triplet state T₁.

S1	E=	0.15605	au	4.246	eV	34249	cm** ⁻¹
H-1	->	L	:	0.596668	(c= 0.77244273)		
H-1	->	L+1	:	0.12864	(c= -0.35866353)		
H	->	L	:	0.180053	(c= 0.42432665)		
H	->	L+1	:	0.049263	(c= -0.22195342)		
S2	E=	0.167186	au	4.549	eV	36693.1	cm** ⁻¹
H-1	->	L	:	0.167232	(c= -0.40894035)		
H-1	->	L+1	:	0.058935	(c= 0.24276498)		
H	->	L	:	0.510733	(c= 0.71465568)		
H	->	L+1	:	0.234221	(c= -0.48396391)		
S3	E=	0.173013	au	4.708	eV	37972	cm** ⁻¹
H-1	->	L	:	0.133792	(c= -0.36577551)		
H-1	->	L+1	:	0.589246	(c= -0.76762331)		
H	->	L	:	0.018603	(c= -0.13639286)		
H	->	L+1	:	0.089364	(c= -0.29893819)		
H	->	L+4	:	0.101713	(c= -0.31892528)		
S4	E=	0.174279	au	4.742	eV	38249.8	cm** ⁻¹
H-10	->	L	:	0.036747	(c= -0.19169430)		
H-10	->	L+1	:	0.015437	(c= 0.12424615)		
H-2	->	L	:	0.762331	(c= -0.87311569)		
H-2	->	L+1	:	0.138245	(c= 0.37181301)		
H-1	->	L+1	:	0.011428	(c= -0.10690084)		
S5	E=	0.184554	au	5.022	eV	40504.9	cm** ⁻¹
H-9	->	L+1	:	0.016374	(c= 0.12796181)		
H-8	->	L+1	:	0.043997	(c= 0.20975557)		
H-6	->	L	:	0.319437	(c= -0.56518743)		
H-6	->	L+1	:	0.025163	(c= -0.15862927)		
H-4	->	L	:	0.016281	(c= 0.12759889)		
H-4	->	L+1	:	0.020	(c= -0.11980393)		
H-2	->	L+1	:	0.031594	(c= -0.17774716)		

H	->	L	:	0.061124	(c= -0.24723259)		
H	->	L+1	:	0.121697	(c= -0.34885104)		
H	->	L+4	:	0.267207	(c= 0.51692034)		
S6	E=	0.184971	au	5.033	eV	40596.5	cm** ⁻¹
H-8	->	L	:	0.017936	(c= -0.13392357)		
H-7	->	L	:	0.390708	(c= -0.62506634)		
H-7	->	L+1	:	0.15267	(c= 0.39073052)		
H-3	->	L	:	07:09	(c= 0.54623876)		
H-3	->	L+1	:	0.078669	(c= -0.28047927)		
S7	E=	0.186727	au	5.081	eV	40981.9	cm** ⁻¹
H-9	->	L	:	0.022876	(c= 0.15124860)		
H-8	->	L	:	0.195353	(c= 0.44198752)		
H-8	->	L+1	:	0.054977	(c= -0.23447181)		
H-7	->	L	:	0.019353	(c= -0.13911367)		
H-7	->	L+1	:	0.010005	(c= 0.10002458)		
H-6	->	L	:	0.069213	(c= 0.26308359)		
H-6	->	L+1	:	0.072143	(c= -0.26859475)		
H-4	->	L	:	0.127711	(c= -0.35736641)		
H-4	->	L+1	:	0.040033	(c= 0.20008320)		
H-2	->	L	:	0.039753	(c= -0.19938157)		
H-2	->	L+1	:	0.138036	(c= -0.37153174)		
H-1	->	L	:	0.010449	(c= 0.10221827)		
H	->	L	:	0.044337	(c= -0.21056442)		
H	->	L+1	:	02:19	(c= -0.31079570)		
S8	E=	0.187889	au	5.113	eV	41237	cm** ⁻¹
H-8	->	L	:	0.12085	(c= -0.34763549)		
H-8	->	L+1	:	0.010271	(c= 0.10134642)		
H-7	->	L	:	0.01118	(c= 0.10573728)		
H-6	->	L	:	0.015153	(c= 0.12309654)		
H-6	->	L+1	:	0.092219	(c= 0.30367649)		
H-4	->	L	:	0.045608	(c= 0.21356000)		
H-2	->	L	:	0.071311	(c= -0.26704088)		
H-2	->	L+1	:	0.2472	(c= -0.49719256)		
H-1	->	L	:	0.018328	(c= 0.13537912)		
H-1	->	L+1	:	0.10249	(c= 0.32014046)		
H	->	L	:	0.018188	(c= -0.13486220)		
H	->	L+1	:	0.062883	(c= -0.25076532)		
H	->	L+4	:	0.115831	(c= -0.34033997)		
S9	E=	0.190188	au	5.175	eV	41741.4	cm** ⁻¹
H-9	->	L	:	0.349496	(c= 0.59118201)		
H-9	->	L+1	:	0.131961	(c= -0.36326421)		
H-8	->	L	:	0.138993	(c= -0.37281795)		
H-8	->	L+1	:	0.063496	(c= 0.25198424)		
H-7	->	L	:	0.031634	(c= 0.17785950)		
H-7	->	L+1	:	0.011254	(c= -0.10608568)		
H-6	->	L+1	:	0.01119	(c= -0.10578075)		
H-4	->	L	:	01:18	(c= -0.23285802)		
H-4	->	L+1	:	0.018671	(c= 0.13664250)		
H-3	->	L	:	0.034242	(c= 0.18504504)		
H-3	->	L+2	:	0.017252	(c= 0.13134512)		
H-2	->	L+1	:	0.043896	(c= 0.20951263)		
H	->	L+1	:	0.022184	(c= -0.14894301)		
S10	E=	0.190243	au	5.177	eV	41753.6	cm** ⁻¹
H-7	->	L	:	0.129896	(c= -0.36041138)		
H-7	->	L+1	:	0.0622	(c= 0.24940001)		
H-3	->	L	:	0.267625	(c= -0.51732467)		
H-3	->	L+1	:	01:08	(c= 0.21749305)		
H-2	->	L	:	0.025115	(c= 0.15847614)		
H-2	->	L+1	:	0.176382	(c= 0.41997905)		
H-1	->	L	:	0.011365	(c= 0.10660833)		
H-1	->	L+1	:	0.024275	(c= 0.15580298)		
H	->	L	:	0.060678	(c= -0.24632921)		

S22

S23

H -> L+1 : 0.11217 (c= -0.33491794)

State	Energy (cm-1)	Wavelength (nm)	fosc (au**2)
1	34249	292	0.01654615
2	36693.1	272.5	0.01941911
3	37972	263.4	0.00412122
4	38249.8	261.4	0.25563873
5	40504.9	246.9	0.02048756
6	12:00	246.3	0.00407809
7	40981.9	244	0.02684842
8	41237	242.5	0.03454355
9	41741.4	239.6	0.00756041
10	41753.6	239.5	0.05445105
11	41807.2	239.2	0.04065262
12	02:24	236.4	0.00238853
13	42958.4	232.8	0.01228045
14	43420.5	230.3	0.00706911
15	43942.1	227.6	0.00140335

Table S6. Cartesian coordinates of the optimized ground state S₀ and triplet state T₁ of 1.

Ground state S ₀	Triplet state T ₁
C -0.83197	C -1.03586
C -0.5361	C -1.79481
C -0.47814	C -0.52168
C -2.73487	C -2.70464
C 0.74407	C 0.97841
C -1.36273	C -1.37178
C 3.69444	C 3.71857
C -3.55665	C -3.4852
C -0.85246	C -0.84394
C 0.93936	C 0.97395
C 2.79275	C 2.78028
C 1.48312	C 1.43917
C 2.41695	C 2.40261
C -3.00934	C -2.93011
C 0.13123	C 0.13851
C -1.6488	C -1.60803
C 3.44719	C 3.44221
C -1.06687	C -1.02815
C -1.08042	C -0.94268
C -1.76898	C -1.81969
H -0.19076	H -0.40981
H -1.86456	H -2.05747
H 0.17872	H 0.24573
H -0.70593	H -1.03008
H -1.53183	H -1.4137
H -3.16039	H -3.13369
H 0.55143	H 0.48518
H -0.29674	H -0.07151
H 1.17154	H 1.54473
H 3.24852	H 3.27357
H -0.30909	H -0.04213
H 1.07952	H 1.42922
H 4.65629	H 4.67157
H 3.87173	H 3.92297
H -4.62164	H -4.52313
H 3.03742	H 3.11892
H -0.93522	H -0.90361
H 0.45938	H 0.51963
H 3.67907	H 3.67303
H 4.37427	H 4.37679
H 2.56557	H 2.42707
H -3.64632	H -3.53489
H 0.28176	H 0.16846
H 2.7886	H 2.77922
	H 0.51963
	H 3.91781
	H 1.24178
	H 0.36925
	H 2.10138
	H 1.51401
	H 1.79782
	H 1.83632
	H 2.53193

H -0.02227	H -0.00828
H -0.56206	H -0.36215
H -1.74894	H -1.95177
H -2.10559	H -1.93389
H -2.81378	H -2.81195
H -0.58785	H -0.45738
H -1.27966	H -1.30533
N 0.52913	N 0.48223
Cl 1.26525	Cl 0.59029
Cu 1.3193	Cu 0.63902
	H 2.34249
	H 2.30123
	H 2.98322
	H 3.09158
	H 3.5172
	H 3.94385
	H 4.33666
	H 0.01376
	H 0.24501
	H 0.24107
	H 0.51866
	H 2.2718
	H 2.62367
	H 2.64619
	H 3.35531
	H 3.4608
	H 4.13931
	H 4.13818
	H -0.0534
	H 0.24512
	H 0.24165

Table S7. Cartesian coordinates of the optimized ground state S₀ of 7.

C -2.20451	H -0.07816
C -1.67069	H -0.56588
C -1.98396	H -2.97373
C 0.47332	H -3.1592
C 1.02696	H -5.14793
C 1.25945	H 4.21759
C 2.2605	H -0.75357
C 2.5286	H 0.7644
C -2.1877	H -4.21526
C 0.81853	H 5.1495
C -3.56012	H 0.57813
C 0.95181	H 2.99116
C 2.2246	H 3.15278
C 0.49161	H -1.05213
C -1.34716	H -1.19564
C 0.79036	H -1.56866
C 3.22606	H 3.21602
C -0.47602	H -2.79376
C 1.84633	H 3.14422
C -3.19614	H -1.04182
C 3.19885	H -1.42118
C 4.07747	H 2.80572
C -1.84324	H -3.12505
C -3.22297	H -3.1904
C -0.48079	H 5.10806
C -0.79281	H 1.57014
C 1.34808	H 2.64317
C -2.22865	H 1.83973
C -0.94816	H -3.46695
C 3.55993	H 2.2576
C -0.81608	H 3.78578
C -1.2543	H -4.82423
C 2.18714	H 2.14858
C -2.55077	H 1.01482
C -1.02648	H -2.36249
C 1.66995	H 1.42457
C 1.99568	H -0.06484
C 2.1945	H 1.98787
H -1.71878	H -1.5292
H -3.27948	H 1.85535
H -2.02322	H -3.09692
H -1.55791	H 0.55632
H 0.73356	H -3.06343
H 1.03567	H -4.7882
H 0.33849	H 2.59244
H -0.58543	H -1.54548
H -3.06174	H 0.21952
H 2.90299	H -3.61433
H 2.03512	H 2.31346
H -0.58671	H -1.15921
H 0.54531	H 5.06901
H 1.82284	H -1.22507
H 2.25608	H 4.8623
H -4.23748	H -1.9181
H -1.56579	H 0.48551
H 3.52948	H -1.27721
H 0.76475	H 1.42361
	H 3.51846
	H -1.09656
	H -0.8587
	H -0.12451
	H -0.38714
	H -0.41098
	H -0.01885
	H 0.05173
	H 0.37045
	H 4.4034
	H 1.13406
	H 0.83244
	H 0.08308
	H 1.53754
	H 1.39274
	H 1.14966
	H 1.42396
	H 2.19587
	H 0.57003
	H 2.78968
	H 2.46152
	H 2.57357
	H 2.12568
	H 2.12421
	H 2.92436
	H 3.32532
	H 3.23793
	H 2.29098
	H 2.96757
	H 3.02534
	H 3.5919
	H 3.1276
	H 3.38173
	H 3.75091
	H 3.8922
	H 4.53297
	H 4.53538
	H 5.2713
	H 1.08244
	Cu -0.00216

H	2,65389	-3,85602	-0,56807
H	1,19873	5,65558	-1,37209
H	3,63979	3,60054	-1,40062
H	1,06768	-5,89351	-1,49015
H	2,50308	0,04482	-2,2479

Table S8. Cartesian coordinates of the optimized triplet state T_1 of 7.

C	-2,12253	-1,87868	-4,36267	H	-0,19484	3,16967	-1,24029
C	-1,5925	-1,20993	-3,09731	H	-0,21515	-5,17362	-0,60423
C	-1,97387	0,26906	-3,12866	H	-2,81905	2,53268	-0,83681
C	0,24494	-4,03101	-3,03854	H	-3,31661	0,65108	-0,59158
C	1,00017	2,21904	-2,71549	H	-3,03697	2,4915	-0,25403
C	1,11278	4,63206	-2,09232	H	4,23402	-2,16994	-0,1593
C	2,28662	-3,10332	-1,86761	H	-1,26948	4,6414	-0,18983
C	2,95835	-0,67714	-2,07216	H	1,28027	-4,63531	0,19049
C	-2,08875	-1,86299	-1,8233	H	-4,23583	2,16499	0,15686
C	0,86198	-3,64845	-1,7024	H	5,03574	2,48444	0,24879
C	-3,45786	-1,91399	-1,58432	H	0,22901	5,16789	0,60699
C	0,84148	3,22202	-1,57539	H	2,81693	-2,53928	0,83335
C	2,37346	-1,73837	-1,14864	H	3,31765	-0,85766	0,59564
C	0,81185	-4,84719	-0,77085	H	-1,33462	5,6828	1,23222
C	-1,2304	-2,38841	-0,83157	H	-1,0355	-5,38988	1,31377
C	0,93731	-1,43255	-0,78777	H	0,19251	-3,18009	1,23752
C	3,10412	2,8535	-0,58999	H	-3,51251	-3,21815	1,52553
C	-3,96582	-2,43669	-0,40891	H	-3,01746	-0,28626	1,58769
C	1,72584	2,83186	-0,41236	H	-3,01246	3,81225	1,44448
C	-3,23162	1,82705	-0,11237	H	-3,96923	0,97782	2,37854
C	3,23062	-1,8312	0,11195	H	4,14163	1,54637	2,33936
C	3,96477	2,43146	0,40555	H	-2,11742	-4,7106	2,52866
C	-1,72774	-2,83663	0,41089	H	-0,76634	-1,20563	2,37759
C	-3,10618	-2,86048	0,58675	H	1,59295	-0,8019	2,25737
C	-0,80079	4,8497	0,77216	H	-0,40407	-4,88357	2,88207
C	-0,93865	1,43363	0,79175	H	0,79143	4,34432	2,93751
C	1,22974	2,38753	0,83215	H	-2,35634	0,57982	2,98135
C	-2,3749	1,74163	1,14896	H	-2,52628	2,99742	2,91949
C	-0,84357	-3,22721	1,57388	H	-2,01831	-2,2173	3,10101
C	3,458	1,91234	1,58297	H	3,0609	-0,39725	3,15487
C	-0,86096	3,65095	1,70279	H	-0,80929	4,87112	3,45565
C	-1,1184	-4,63506	2,09445	H	0,50346	1,28637	3,10437
C	2,08917	1,8628	1,82353	H	-0,32507	2,47121	3,53261
C	-2,9598	0,6848	2,07801	H	-0,30512	3,20875	3,7526
C	-2,28856	3,11079	1,86035	H	1,567	-0,74097	4,02461
C	-0,99811	-2,22017	2,71104	H	1,92508	2,95102	4,38429
C	-0,24969	4,0308	3,04065	H	3,20247	1,73408	4,45812
C	1,5937	1,2104	3,09814	H	1,65456	1,42999	5,24064
C	1,97619	-0,26835	3,12964	N	0,17426	-2,46694	-1,10014
C	2,12372	1,88003	4,36298	N	-0,17422	2,46765	1,10354
H	-1,65226	-1,42911	-5,23996	Cu	-0,00146	4,5E-4	0,00226
H	-3,201	-1,73114	-4,45839				
H	-1,92558	-2,95001	-4,38406				
H	-1,56393	0,74144	-4,02339				
H	0,29536	-3,20937	-3,74926				
H	0,80472	-4,87015	-3,45369				
H	0,32472	2,46915	-3,53534				
H	-0,50224	-1,26644	-3,10329				
H	-3,05846	0,39885	-3,15438				
H	2,5161	-2,98261	-2,92776				
H	2,01973	2,22238	-3,10704				
H	-0,79492	-4,34683	-2,92801				
H	0,39848	4,88056	-2,8002				
H	2,35592	-0,58852	-2,97571				
H	2,11198	4,71036	-2,52571				
H	-4,14083	-1,54742	-2,341				
H	-1,59044	0,80221	-2,25625				
H	3,96821	-0,96863	-2,37289				
H	0,7362	1,20258	-2,38484				
H	3,01566	-3,80506	-1,4619				
H	1,02803	5,38519	-1,3104				
H	3,50954	3,20814	-1,53031				
H	1,35181	-5,67611	-1,23129				
H	3,01536	0,29364	-1,57749				

S26

Table S9. Cartesian coordinates of the optimized triplet state T_1 of 9.

C	0,68289	4,13981	-3,07156	H	2,28547	-4,20315	3,35526
C	-1,52784	2,98278	-3,20962	H	-1,4023	2,00791	3,53919
C	1,98799	4,10705	-2,71294	H	0,90609	-3,59427	4,28036
C	-2,26912	1,82338	-2,93417	H	2,44827	-2,74066	4,31491
C	-0,19601	3,03504	-2,8274	H	1,76093	-0,7041	4,41316
C	2,55411	2,96657	-2,05866	H	0,52124	1,35523	4,91517
C	-1,68477	0,77353	-2,27061	N	-0,4022	0,79761	-1,86583
C	0,35026	1,91464	-2,1611	N	2,10994	0,75429	-1,12988
C	3,88447	2,84383	-1,68957	N	-1,03583	-1,83086	0,99892
C	1,68391	1,88895	-1,77821	Cu	0,65349	-0,41355	-0,79408
C	-1,6212	-2,8133	-2,1791				
C	0,51594	-3,73854	-1,30005				
C	4,31512	1,66491	-1,06835				
C	3,41111	0,66447	-0,80544				
C	-0,81912	-3,09628	-0,91246				
C	-1,57269	-3,94017	0,13476				
C	-0,49742	-1,8305	-0,17282				
C	-2,08427	2,16016	0,78948				
C	-1,98619	-2,98642	1,25929				
C	-3,41754	-2,49477	1,11051				
C	-2,45793	0,612	1,41087				
C	2,57738	-2,06845	1,65511				
C	-3,76054	0,98525	2,19069				
C	-0,63255	-0,9041	2,03433				
C	-1,81445	-3,5702	2,64728				
C	-1,32782	0,28921	2,26993				
C	1,34746	-2,49146	2,45133				
C	0,50061	-1,27748	2,78212				
C	-0,88685	1,07878	3,32905				
C	1,76374	-3,29871	3,67426				
C	0,89412	-0,44311	3,81908				
C	0,19981	0,72009	4,10089				
H	0,27652	5,0128	-3,56885				
H	-1,96183	3,82117	-3,72322				
H	2,63424	4,95045	-2,92716				
H	-3,30286	1,73879	-3,24114				
H	4,58015	3,64965	-1,89122				
H	-1,77864	-3,74431	-2,72609				
H	1,05884	-3,11683	-2,01681				
H	0,33357	-4,70916	-1,76805				
H	-1,08173	-2,12568	-2,83361				
H	-2,24839	-0,12205	-2,04732				
H	5,34814	1,52842	-0,77889				
H	-2,60056	-2,38594	-1,95781				
H	1,15338	-3,89871	-0,42799				
H	3,73032	-0,24865	-0,31876				
H	-2,43859	-4,446	-0,29258				
H	-0,90991	-4,7098	0,53559				
H	-2,82179	2,44267	0,03695				
H	-1,10477	2,13975	0,31214				
H	-3,61694	-2,09361	0,116				
H	-2,62684	0,10193	0,59783				
H	-4,09098	-3,33586	1,28262				
H	2,28892	-1,57053	0,72225				
H	-2,07488	2,94373	1,54932				
H	-4,54872	1,34364	1,52537				
H	3,19412	-2,93052	1,39342				
H	0,7673	-3,15877	1,81181				
H	-3,65151	-1,73197	1,85106				
H	-0,81708	-3,96933	2,81608				
H	-2,52209	-4,39299	2,76058				
H	-4,10271	0,06401	2,66475				
H	-3,63857	1,72867	2,981				
H	3,18804	-1,36204	2,22161				
H	-2,03695	-2,83238	3,41951				

S27

Table S10. Cartesian coordinates of the optimized triplet state T_1 of 10.

C	4.62371	-1.67667	-2.15711	H	-0.90536	0.90081	-3.36708
C	1.19027	2.75797	-4.80235	H	0.56517	2.31554	-2.80161
C	1.97193	0.83896	-3.42388	H	4.29157	0.84691	0.08163
C	4.86989	-0.47627	-1.50509	H	2.04927	-2.78405	-0.25039
C	3.60447	-2.49355	-1.70117	H	-4.97032	0.28734	-0.65514
C	3.78836	3.24992	-3.21521	H	0.22715	4.86305	-3.20813
C	1.48946	2.28835	-3.3814	H	-3.19372	-3.39267	-2.17683
C	-2.99311	1.33881	-3.18694	H	-1.08879	3.97304	-2.42018
C	4.83239	3.82305	-2.51973	H	-1.797	-4.46442	-2.3489
C	-4.14311	1.17397	-2.42651	H	-2.84767	-0.69346	0.09090
C	-1.79773	0.78283	-2.76696	H	5.47995	4.6334	-0.65346
C	2.52332	3.10385	-2.64786	H	-1.61816	-2.89478	-1.55972
C	4.10533	-0.09665	-0.41167	H	-1.14377	5.73905	-2.53137
C	2.84185	-2.1343	-0.60386	H	-2.27299	2.87525	-0.81789
C	-4.07981	0.43534	-1.25403	H	-5.00604	-3.22174	-0.53821
C	-1.72309	0.06637	-1.57033	H	-6.01229	-1.51871	0.91612
C	3.07461	-0.92253	0.04416	H	-2.11458	1.87328	0.61634
C	-2.88435	-0.12191	-0.82899	H	1.87156	6.18735	-1.91466
C	4.64497	4.22814	-1.20886	H	-4.42118	-5.35999	-1.0526
C	2.33135	3.62346	-1.3602	H	-2.98258	-6.36962	-1.17936
C	-0.4858	4.88064	-2.38413	H	-2.91215	3.44325	0.73162
C	-2.28503	-3.74746	-1.68329	H	4.53966	0.02349	1.66963
C	3.39881	4.13956	-0.60335	H	0.46921	-7.11914	-1.38908
C	0.42651	2.8935	-0.01353	H	2.84774	2.52149	1.54885
C	-2.09106	2.90078	0.25692	H	5.16549	5.46762	1.26774
C	0.24612	-0.93116	-1.03585	H	-1.67212	5.43356	-0.12025
C	-4.47032	-2.88677	0.34257	H	-2.60388	0.73534	3.27929
C	-5.03175	-1.91856	1.15029	H	-1.65595	-4.734	0.09115
C	-2.60204	-4.40952	-0.34236	H	-4.75151	-0.65456	2.85499
C	-3.48852	-5.63205	-0.55146	H	3.9888	6.57417	0.54971
C	1.113	6.27421	-1.13508	H	-1.20293	-0.00109	2.48449
C	-3.21486	-3.42144	0.62166	H	1.60627	6.49774	-0.18972
C	-0.77302	1.57176	0.62186	H	2.19609	4.82915	1.00451
C	3.23691	4.54921	0.84689	H	-3.75473	-6.11229	0.39255
C	-4.32153	-1.43598	2.23842	H	-0.64734	2.45021	2.47534
C	-0.69285	5.0297	1.3928	H	2.59772	-3.66732	1.92005
C	3.50525	3.3636	1.76985	H	-0.27168	5.66063	0.9266
C	4.10698	5.73828	1.24045	H	-1.13474	0.38804	4.20597
C	-1.78632	0.02063	3.40917	H	3.34279	3.65304	2.81135
C	-2.53718	-2.99305	1.77545	H	3.83954	6.07733	2.24294
C	-3.07271	-1.94864	2.56646	H	1.56954	-5.08033	1.69461
C	-0.11625	-2.95117	2.15499	H	2.12222	-1.95586	3.61998
C	-0.59506	3.48541	2.1367	H	0.36615	3.89747	2.45323
C	-2.32343	-1.36806	3.74685	H	-1.39026	4.05062	2.62986
C	1.94601	-4.37484	2.43676	H	-3.99425	-0.61209	4.92429
C	0.81659	-3.62157	3.14465	H	-0.24754	-6.03659	1.5375
C	3.14624	-1.29361	5.02801	H	-1.46291	-2.01144	3.92967
C	1.45038	-2.6445	4.13183	H	-1.98319	-6.36276	1.58463
C	-1.1128	-6.12208	2.19378	H	2.55465	-4.92873	3.15999
C	-1.3298	-4.84527	3.00669	H	0.68768	-2.05696	4.64816
C	-0.1263	-4.56926	3.90964	H	-2.5221	-0.91621	5.84282
C	-2.62331	-4.99563	3.79089	H	-3.54125	-2.26872	5.3206
H	5.21625	-1.96659	-3.01667	H	2.02856	-3.19383	4.88321
H	2.07441	2.67501	-5.43861	H	-3.47511	-5.1348	3.12109
H	0.41857	2.12332	-5.24478	H	-0.9401	-6.95848	2.87692
H	2.87549	0.74796	-4.03268	H	-2.81884	-4.12351	4.41548
H	1.20723	0.19029	-3.85533	H	0.37292	-5.48915	4.22664
H	5.65281	0.1843	-1.86	H	-0.47558	-4.06253	4.81379
H	3.95496	2.88062	-4.22016	H	-2.55654	-5.87314	4.43827
H	3.39232	-3.43746	-2.20161	N	1.01927	3.76007	-0.79399
H	3.63684	3.78934	-6.84743	N	-1.33379	-3.62282	2.16911
H	-3.02723	1.89896	-4.11477	S	-0.15534	-0.56993	1.0864
H	5.8028	3.93671	-2.98899	S	2.0905	-0.41297	1.43276
H	2.19604	0.46087	-2.429	Cu	0.85668	1.06757	0.22788
H	-5.07983	1.60971	-2.7542	Cu	0.09208	-1.52776	0.9438

Table S11. Cartesian coordinates of the optimized singlet state S_0 of 11.

C	4.084897	4.090633	-4.104128	H	2.432685	3.811966	-2.793908
C	3.135429	1.883421	-3.382102	H	-0.745989	4.555371	-3.245097
C	-1.04983	1.096853	-3.452333	H	0.205264	2.438727	-2.420717
C	3.398766	3.333384	-2.973705	H	-3.419791	1.656121	-2.408477
C	-0.99483	3.607356	-3.727735	H	7.307789	2.759864	-0.505411
C	5.543192	3.067086	-1.675179	H	-4.833413	1.917566	-0.421901
C	-0.832083	2.436252	-2.763016	H	2.335464	6.11299	-0.699288
C	4.187791	3.375602	-1.684114	H	-0.428583	5.871216	-0.669223
C	6.253286	3.009955	-0.489511	H	6.177738	3.141071	1.641821
C	-3.019245	2.148377	-1.532309	H	2.764591	1.696929	2.028521
C	-1.708747	2.608576	-1.543749	H	4.253744	1.638466	2.954
C	3.58508	3.637529	-0.450529	H	-3.937499	2.951917	1.615227
C	5.617822	3.230234	0.719017	H	2.583176	4.162372	1.83935
C	1.210138	3.065774	-0.317402	H	4.529418	5.578985	2.606915
C	-3.816434	2.292163	-0.41083	H	-1.706832	6.070379	1.322182
C	1.695586	5.255231	-0.587141	H	5.254774	4.158876	3.366611
C	-1.244364	3.243926	-0.387615	H	-0.374093	4.031897	1.926046
C	0.350667	5.136414	-0.571116	H	-1.487029	2.167203	3.174769
C	4.285218	3.547413	0.765302	H	2.726257	2.419433	3.632977
C	-3.313285	2.882714	0.732965	H	-3.040172	5.480907	2.316958
C	-2.013788	3.374978	0.770822	H	3.715855	4.769194	3.956525
C	3.554924	3.701853	2.089338	H	-1.503307	5.913395	3.069612
C	3.306768	2.327365	2.711642	H	-2.856179	3.240434	3.50743
C	4.308902	4.607055	3.054008	H	-1.261966	3.635324	4.135748
C	-1.462905	4.013897	2.024911	N	2.196256	3.981626	-0.432184
C	-1.954742	5.453484	2.187707	H	0.07383	3.79564	-0.402323
C	-1.788205	3.21113	3.277871	Cu	1.526069	1.237625	-0.202059
H	3.45649	4.079347	-4.997254	Cl	2.091367	-0.77055	-0.188317
H	5.036578	3.627393	-4.373382	H	-2.041939	1.015009	-3.902045
H	-0.319934	0.972777	-4.255191	H	4.283317	5.130132	-3.833164
H	4.07052	1.388595	-3.656916	H	6.046565	2.848034	-2.60889
H	2.467878	1.840331	-4.2471	H	-0.918542	0.271304	-2.750548
H	-0.333289	3.482156	-4.588302	H	-2.02166	3.675545	-4.096674
H				H	2.686828	1.305184	-2.570942

Table S12. Cartesian coordinates of the optimized triplet state T_1 of 11.

C	4.049859	3.755856	-4.276552	H	-2.142005	3.61503	-4.085088
C	4.064188	1.711441	-2.83861	H	3.803793	1.266494	-1.876986
C	-1.258167	1.033861	-3.316057	H	2.561084	3.233285	-2.836136
C	3.653789	3.186322	-2.919351	H	-0.825438	4.486745	-3.288198
C	-1.115205	3.528278	-3.720357	H	0.051489	2.373362	-2.366047
C	5.664406	4.156524	-1.640779	H	-3.571656	1.652015	-2.123959
C	-0.989663	2.399147	-2.699445	H	7.35882	3.666584	-0.462933
C	4.201083	3.986395	-1.766325	H	-4.920082	2.057092	-0.203416
C	6.277576	3.638273	-0.553365	H	2.199225	6.290485	-0.844213
C	-3.144758	2.208398	-1.387732	H	-0.560137	6.008639	-0.812268
C	-1.83754	2.669685	-1.477987	H	6.021025	2.702042	3.187463
C	3.479243	3.859206	-0.479526	H	3.322753	0.935734	1.639343
C	5.513723	3.138667	0.537364	H	4.638276	1.482119	2.691163
C	1.116343	3.23964	-0.372233	H	-3.950613	3.211429	1.734787
C	-3.904064	2.431314	-0.252424	H	2.316253	3.232234	1.761292
C	1.572174	5.427166	-0.706759	H	3.574236	5.126019	2.684159
C	-1.337831	3.386035	-0.385552	H	-1.695217	6.295314	1.261771
C	0.229796	5.288543	-0.692691	H	4.890271	4.051284	3.181782
C	4.088507	3.356139	0.618154	H	-3.360935	4.255193	1.851262
C	-3.360202	3.089504	0.835121	H	-1.434494	2.437944	3.201289
C	-2.059519	3.579649	0.795199	H	2.980519	1.471115	3.285737
C	3.386484	3.096951	1.927999	H	-2.976753	5.756633	2.35284
C	3.598678	1.662938	2.405719	H	3.298078	3.89552	3.928384
C	3.815534	4.104934	2.988854	H	-1.389281	6.177222	2.996393
C	-1.443825	4.254153	2.002264	H	-2.773828	3.536764	3.586223
C	-1.903245	5.704939	2.155891	H	-1.147898	3.82777	3.953295
C	-1.718057	3.481854	-3.290861	N	2.039566	4.169331	-0.492518
H	3.542159	3.20216	-5.069289	N	-0.028461	3.950273	-0.479295
H	5.12482	3.65042	-4.44586	Cu	1.411943	1.406649	-0.296729
H	-0.539752	0.848618	-4.117076	Cl	1.944869	-0.614344	-0.347564
H	5.140259	1.602824	-2.998071	H	3.780894	4.810324	-4.371995
H	3.548494	1.138559	-3.612329	H	6.22852	4.64685	-2.425535
H	-0.465547	3.334289	-4.577915	H	-1.14042	0.241354	-2.574911
H	-2.25679	0.95801	-3.752983				

Table S13. Cartesian coordinates of the optimized singlet state S_0 of 12.

C	-2.52103	1.915086	-3.40099	C	0.646742	-3.044744	0.079596	H	0.164162	1.246834	2.889416	H	5.739318	-1.101844	2.546713
C	-2.07702	4.323012	-2.834039	C	3.358088	-1.248729	-1.406497	H	-1.29921	4.796594	2.907867	H	3.852225	1.63279	0.887378
C	-1.717192	2.867096	-2.53359	C	1.933997	-3.013977	-0.332766	H	0.431588	4.933423	3.230029	H	5.593985	1.473766	0.618253
C	-2.959389	1.986011	-0.498109	C	0.061453	-3.843413	0.502376	H	-0.907975	2.30477	3.624109	H	4.935729	1.22204	2.230835
C	-1.845874	2.607634	-1.051853	C	3.539124	-1.499057	-2.77132	N	0.825631	2.571226	3.853203	C	-1.099552	-1.337769	0.670152
C	-1.300881	2.753961	-1.24225	C	4.255578	-0.502544	-0.640163	N	2.305546	6.633799	-1.502334	H	-1.236082	-0.283739	0.438045
C	-3.07094	1.822817	0.873955	C	2.695182	-3.774802	-0.342936	N	0.290568	3.580029	-0.805957	H	-1.819517	-1.925175	0.100451
C	1.941757	4.895493	-1.433814	C	2.504419	-2.242647	-3.585281	Cu	1.223818	0.927857	-0.745259	H	-1.265337	-1.500735	1.735308
C	-0.848507	3.037318	-0.169304	C	4.678373	-0.973817	-3.369934	C	1.143958	-0.905855	-0.282419	C	3.647414	3.250627	-1.887101
C	0.72807	4.892337	-0.838865	C	5.375523	0.00793	-1.291831	N	0.249388	-1.72043	0.305426	H	4.359272	3.526536	-1.108559
C	-2.073758	2.271594	1.720979	C	4.049782	-0.229711	0.831909	N	2.233704	-1.680144	-0.472242	H	3.682109	2.173966	-2.038916
C	-0.932359	2.888472	1.216021	C	1.524935	-1.253277	-4.21596	H	3.918572	3.752333	-2.815417				
C	0.153272	3.408519	2.1263	C	3.116588	-3.150668	-4.641049								
C	-0.203537	4.813871	2.616959	H	1.93204	-2.880228	-2.905896								
C	0.449252	2.487536	3.299362	C	5.584168	-0.223482	-2.638118								
H	-2.280822	2.066524	-4.451786	H	4.862823	-1.155598	-4.421238								
H	-1.88822	4.557174	-3.884282	H	6.098546	0.586974	-0.729634								
H	-3.59729	2.064527	-3.286615	C	5.234999	-0.7103	1.661622								
H	-2.289049	0.872786	-3.168439	C	3.781992	1.250948	1.08134								
H	-3.132085	4.509702	-2.617216	H	3.167526	-0.793512	1.160509								
H	-1.489989	5.015586	-2.231183	H	0.754197	-1.793837	-4.779865								
H	-0.666031	2.722432	-2.79957	H	2.049047	-0.585756	-4.904551								
H	-3.748336	1.625071	-1.145457	H	1.032423	-0.639734	-3.457266								
H	-3.94778	1.338299	1.287794	H	2.333181	-3.734817	-5.128526								
H	2.587202	5.711856	-1.710223	H	3.62426	-2.580424	-5.42178								
H	0.107319	5.702284	-0.499369	H	3.836272	-3.842801	-4.199745								
H	-2.181184	2.133525	2.789721	H	6.46418	-0.180112	-3.125112								
H	-0.442274	5.485842	-1.791283	H	5.453852	-1.764353	1.479887								
H	1.069129	3.483229	1.534556	H	6.136911	-0.198533	1.433973								
H	0.698856	1.479848	2.958604	H	5.022524	-0.58218	2.725016								
H	-1.075419	4.78352	3.275111	H	2.890609	1.58483	0.545475								
H	0.627014	5.244005	3.179592	H	4.62522	1.862492	0.749593								
H	-0.397539	2.419978	3.985264	H	3.6274	1.44155	2.145965								
H	1.294097	2.874154	3.872533	C	-1.236804	-1.411498	0.154635								
N	2.272911	3.580142	-1.689526	H	-1.37201	0.360749	-0.093796								
N	0.35442	3.573747	-0.734013	H	-1.925031	-2.012001	-0.441092								
Cu	1.121209	0.87683	-1.088419	H	-1.452698	-1.563253	1.2125								
C	1.054092	-0.970259	-0.67557	C	3.521848	3.15231	-2.262796								
N	0.129822	-1.787934	-0.139175	H	4.351883	3.373304	-1.591261								
N	2.159583	-1.737449	-0.791582	H	3.483177	2.078311	-2.433654								
				H	3.678495	3.666909	-3.210801								

Table S14. Cartesian coordinates of the optimized triplet state T₁ of 12.

C	-2.211689	1.840004	-3.726926	C	0.771234	-2.982791	0.482711
C	-2.111418	4.288699	-3.163701	C	3.34287	-1.192051	-1.236337
C	-1.615073	2.888358	-2.800908	C	2.030747	-2.957434	-0.009926
C	-3.034557	1.998492	-0.900661	C	0.208672	-3.780339	0.937394
C	-1.870285	2.618989	-1.338116	C	3.181275	-1.182534	-2.628239
C	-1.349406	2.786085	-1.078354	C	4.434556	-0.652505	-0.599895
C	-3.267008	1.80385	0.449639	H	2.782727	-3.724502	-0.075822
C	1.852625	4.933092	-1.497515	C	2.093733	-1.898203	-3.35491
C	-0.950148	3.016942	-0.362847	C	4.192966	-0.405375	-3.426056
C	0.573824	4.899321	-1.060645	C	5.565618	-0.189117	-1.476774
C	-2.331778	2.200116	1.390986	C	4.55306	-0.426445	0.869753
C	-1.139528	2.806497	1.005608	C	1.140946	-0.915164	-0.039205
C	-0.092601	3.219894	2.016104	C	2.677326	-2.895769	-4.357602
C	-0.306016	4.663799	2.472001	H	1.507521	-2.470498	-2.630219
C	-0.0057	2.278069	3.209848	C	5.357218	0.004275	-2.837658
H	-1.86295	2.012586	-4.746981	H	3.992276	-0.20682	-4.470247
H	-1.866971	4.526083	-4.201651	H	6.535595	-0.015887	-1.031918
H	-3.30337	1.880394	-3.746093	C	5.699955	-1.244915	1.464831
H	-1.910833	0.831454	-3.43396	C	4.74266	1.064345	-1.167349
H	-3.195042	4.353654	-3.036391	H	3.624442	-0.754579	-1.344692
H	-1.680269	5.052948	-2.531469	H	0.344467	-1.455779	-4.555219
H	-0.532526	2.866088	-2.954673	H	1.659715	-0.303472	-4.780762
H	-3.765102	1.66118	-1.624798	H	0.686275	-0.243885	-3.306197
H	-4.183734	1.324879	0.773559	H	1.874577	-3.42375	-4.87756
H	2.46787	5.760517	-1.807269	H	3.289942	-2.397319	-5.111803
H	-0.14408	5.687262	-0.917016	H	3.303738	-3.631984	-3.849949
H	-2.528247	2.018966	2.440176	H	6.133044	0.468327	-3.374527
H	-0.20145	5.366584	1.644127	H	6.571971	-2.310032	1.262483
H	0.875902	3.176393	1.51071	H	6.665385	-0.937409	1.057412

Additional OLED measurements.

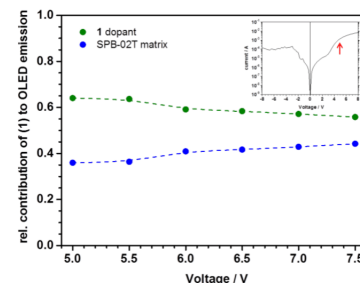
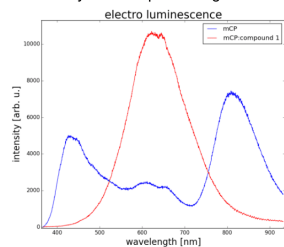


Figure S26. Relative intensity contributions of guest compound **1** and SPB-02T host to the overall OLED emission. The inset shows a representative I-V-characteristic, indicating the onset of ambipolar transport and electroluminescence (red arrow), and the upper voltage boundary constituted by the operational stability.

Additional OLEDs were prepared in an architecture comprising mCP as host material blended by 20 wt.% compound **1** (ITO/PEDOT:PSS/mCP:compound-1/Bphen/Ca/Al). Compared to SPB-02T, mCP exhibits a larger band-gap of about 3.5eV, as can be seen by its blue-shifted emission spectrum below (blue curve). Note that the peak at 810nm refers the second-order diffraction of the primary 425nm emission not filtered by our optical setup. Due to the larger mCP band-gap and the better spectral overlap between donor and acceptor we expect a more efficient transfer of energy (via FRET) and charge carriers from the host to the guest and thus, an enhanced relative emission of compound **1** with respect to the SPB-02T matrix. Indeed, we found an almost complete quenching of the mCP matrix and only emission by the compound **1** guests as shown in the figure below (red-curve).



Nevertheless, the energy levels of the wide band-gap mCP host pose some challenges on contact optimization and thus, on efficient charge carrier injection. Therefore, our mCP:compound **1** OLEDs still suffer from high onset voltages and inhomogeneous light emission which, up to now, prevent a reliable estimation of the EQE. Further device optimization and screening of different contact metals will help solve these technical problems, but go beyond the scope of this paper.

Literature:

[1] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.

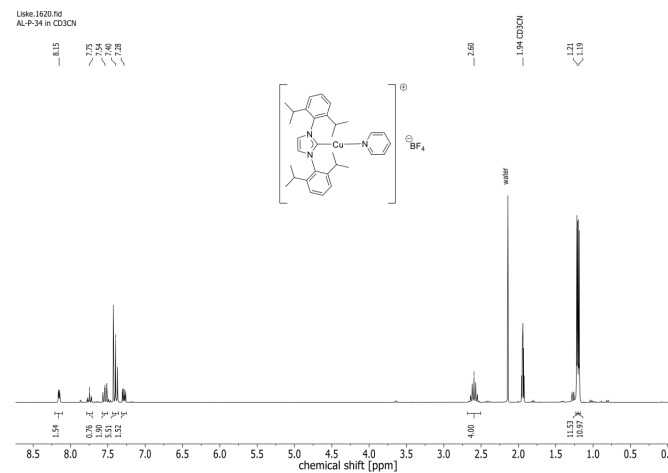
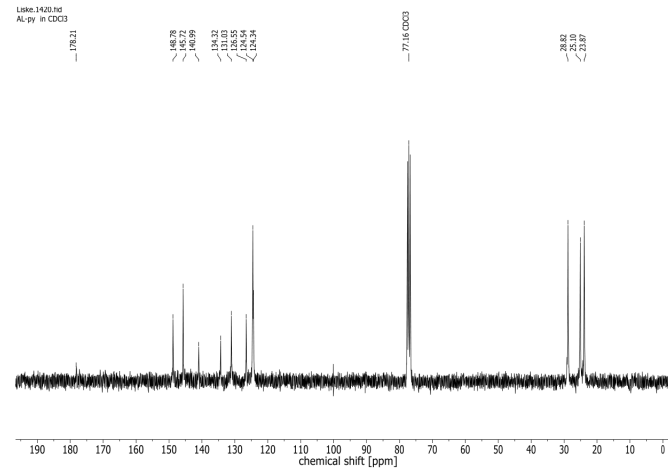
Supporting Information for

Cu-F Interactions between cationic linear NHC-Cu^I-Pyridine Complexes and their Counterions greatly enhance blue Luminescence Efficiency

Annika Liske,^a Lars Wallbaum,^a Torsten Hölzel,^a Jelena Föller,^b Markus Gernert,^c Benjamin Hupp,^c Christian Ganter,^{a*} Christel M. Marian^{b*} and Andreas Steffen^{c*}^aInstitut für Anorganische Chemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany.^bInstitut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany.^cFakultät für Chemie und Chemische Biologie, Technische Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6, 44227 Dortmund, Germany.

Contents

NMR spectra of 2a-c and 3a-c	S2
Single-crystal X-ray diffraction experiments	S9
PXRD measurements	S11
Theoretical studies	S12
Photophysical measurements	S20

Figure S1. ¹H NMR spectrum of **2a** in CD₃CN.Figure S2. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **2a** in CDCl₃.

S1

S2

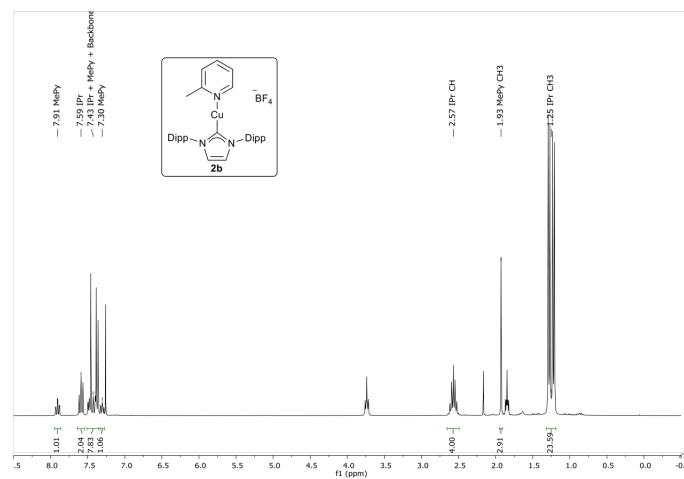


Figure S3. ^1H NMR spectrum of **2b** in CDCl_3 .

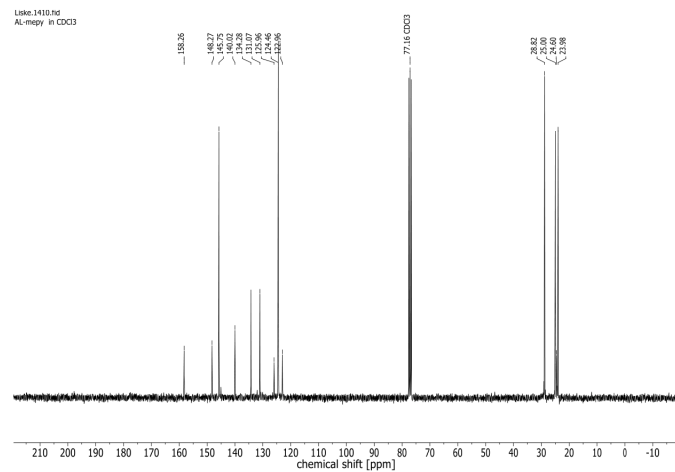


Figure S4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **2b** in CDCl_3 .

S3

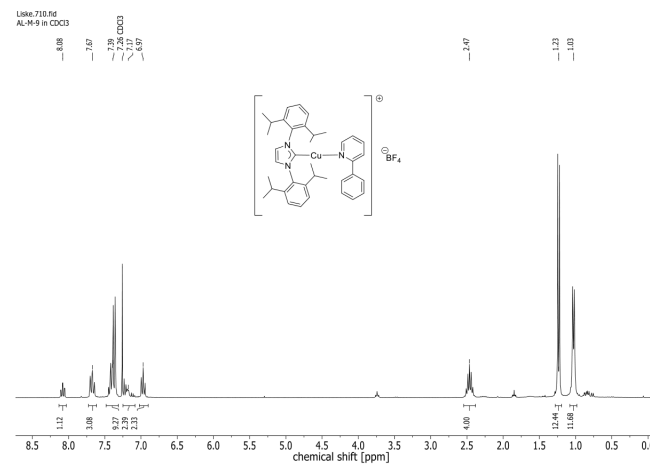


Figure S5. ^1H NMR spectrum of **2c** in CDCl_3 .

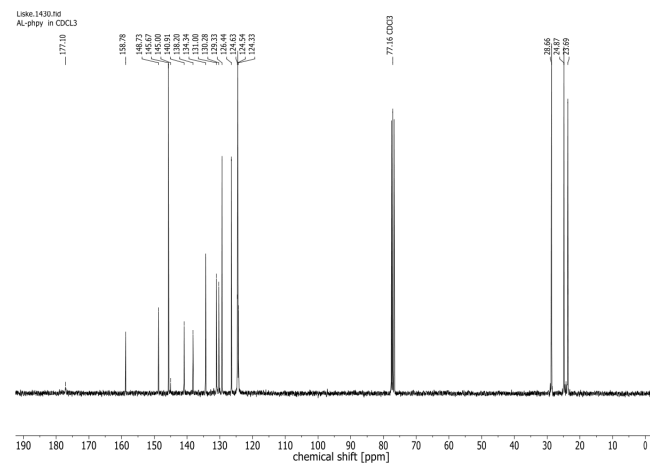
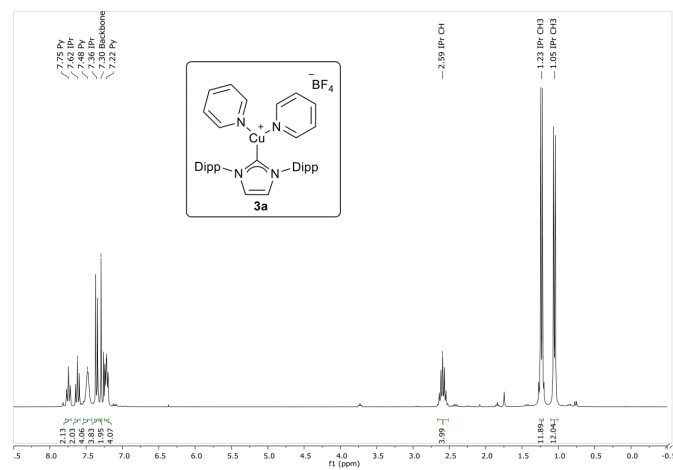
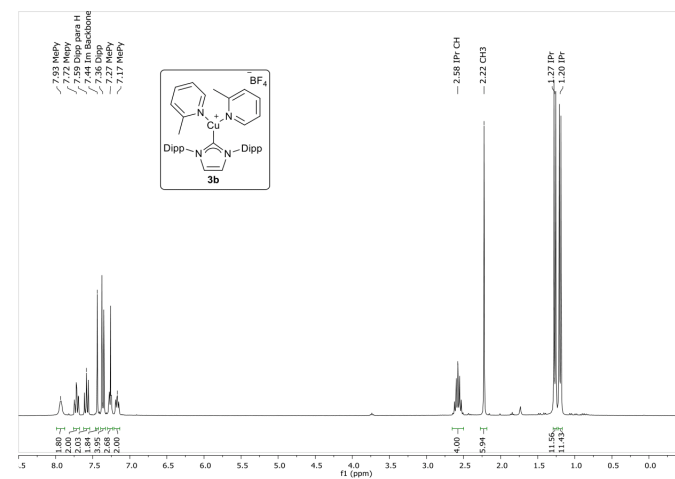
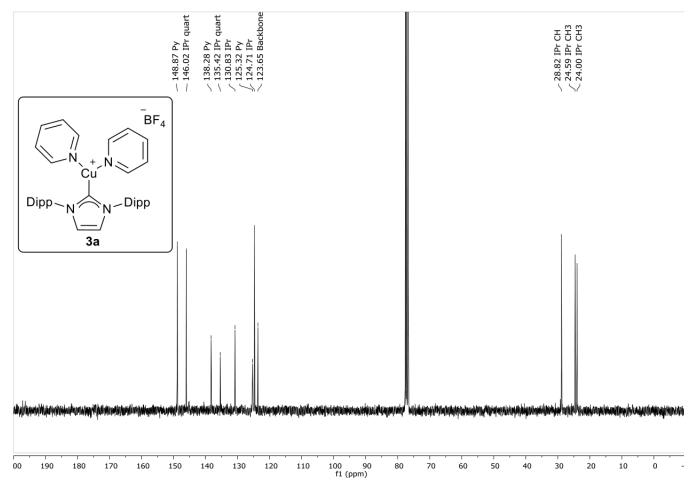
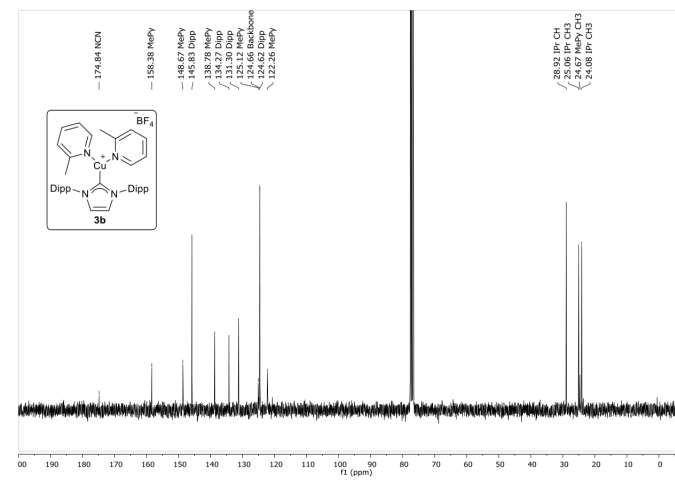


Figure S6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **2c** in CDCl_3 .

S4

Figure S7. ¹H NMR spectrum of **3a** in CDCl₃.Figure S9. ¹H NMR spectrum of **3b** in CDCl₃.Figure S8. ¹³C {¹H} NMR spectrum of **3a** in CDCl₃.

S5

Figure S10. ¹³C {¹H} NMR spectrum of **3b** in CDCl₃.

S6

Table S1: Crystal data and structure refinement of linear 2a-c.

	2a	2b	2c
CCDC No.	1510690	1510689	1510688
Molecular formula	C ₃₂ H ₄₁ BCuF ₄ N ₃	C ₃₃ H ₄₃ BCuF ₄ N ₃ · CHCl ₃	C ₃₈ H ₄₅ BCuF ₄ N ₃
Molecular weight [g/mol]	618.03	751.41	694.12
Crystal shape, colour	plate, colorless	block, colorless	plate, colorless
Size [mm]	0.1x0.1x0.05	0.1x0.05x0.085	0.1x0.1x0.05
Temperature [K]	140	140	140
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Lattice parameter	a = 10.4552(2) Å b = 18.7614(11) Å c = 17.2005(10) Å β = 105.068(3) °	a = 16.4946(9) Å b = 13.7154(7) Å c = 17.0871(9) Å β = 105.135(2) °	a = 14.7045(14) Å b = 12.1695(10) Å c = 20.0683(18) Å β = 96.271(4) °
Cell Volume [Å ³]	3257.9(3)	3731.5(3)	3569.7(6)
Z	4	4	4
Calculated density [g/ml]	1.260	1.338	1.292
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.718	0.847	0.663
F (000)	1296	1560	1456
Range Θ [°]	1.637 – 28.090	1.279 – 27.497	1.393 – 26.726
Array bounds	-13 ≤ h ≤ 13 -24 ≤ k ≤ 24 -22 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ h ≤ 21 -17 ≤ k ≤ 17 -22 ≤ l ≤ 22	-18 ≤ h ≤ 18 -15 ≤ k ≤ 15 -25 ≤ l ≤ 25
Measured reflections	56789	69282	65504
Independent reflections	7924	8573	7582
Observed reflections (I > 2σ(I))	5975	7034	5742
Final R-value (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0441 wR ₂ = 0.1055	R ₁ = 0.0389 wR ₂ = 0.0897	R ₁ = 0.0364 wR ₂ = 0.0849
R-value (whole data) ^[a]	R ₁ = 0.0660 wR ₂ = 0.1162	R ₁ = 0.0516 wR ₂ = 0.0945	R ₁ = 0.0571 wR ₂ = 0.0946
Completeness	99.9 %	100 %	100 %
Indep. refl./constr./parameter	7924/0/382	8573/0/424	7582/0/432
Goodness-of-fit-on F ^{2(b)}	1.018	1.013	1.027

S9

Table S2: Crystal data and structure refinement of trigonal 3a-c.

	3c	3b	3a
CCDC No.	1876844	1876845	1876846
Molecular formula	C ₄₉ H ₅₄ BCuF ₄ N ₄	C ₃₉ H ₅₀ BCuF ₄ N ₄	C ₃₇ H ₄₆ BCuF ₄ N ₄
Molecular weight [g/mol]	849.31	725.18	697.14
Crystal shape, colour	block, colourless	hexagon, colourless	block, colorless
Size [mm]	0.8x0.6x0.5	0.6x0.5x0.3	0.1x0.05x0.02
Temperature [K]	140	140	140
Crystal system	monoclinic	hexagonal	monoclinic
Space group	<i>P2₁/c</i>	<i>P6₅</i>	<i>P2₁/c</i>
Lattice parameter	a = 12.308(3) Å b = 11.984(3) Å c = 29.968(6) Å β = 97.055(9) °	a = 12.0413(15) Å c = 45.146(6) Å	a = 15.9414(11) Å b = 12.2083(8) Å c = 19.1503(13) Å β = 103.885(3) °
Cell Volume [Å ³]	4386.9(16)	5668.8(16)	3618.1(4)
Z	4	6	4
Calculated density [g/ml]	1.286	1.275	1.280
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.553	0.630	0.655
F (000)	1784	2292	1464
Range Θ [°]	2.381 – 33.556	2.376 – 27.451	1.996 – 26.518
Array bounds	-17 ≤ h ≤ 17 -16 ≤ k ≤ 15 -42 ≤ l ≤ 40	-15 ≤ h ≤ 15 -13 ≤ k ≤ 15 -58 ≤ l ≤ 58	-19 ≤ h ≤ 19 -15 ≤ k ≤ 15 -24 ≤ l ≤ 23
Measured reflections	90860	92611	52297
Independent reflections	12797	8767	7493
Observed reflections (I > 2σ(I))	11545	8267	6142
Final R-value (I > 2σ(I)) ^[a]	R ₁ = 0.0432 wR ₂ = 0.1163	R ₁ = 0.0258 wR ₂ = 0.0614	R ₁ = 0.0545 wR ₂ = 0.1563
R-value (whole data) ^[a]	R ₁ = 0.0479 wR ₂ = 0.1200	R ₁ = 0.0285 wR ₂ = 0.0623	R ₁ = 0.0668 wR ₂ = 0.1651
Completeness	99.9 %	99.9 %	99.7 %
Indep. refl./constr./parameter	12797/0/560	8767/1/452	7493/6/459
Goodness-of-fit-on F ^{2(b)}	1.052	1.031	1.073



S10

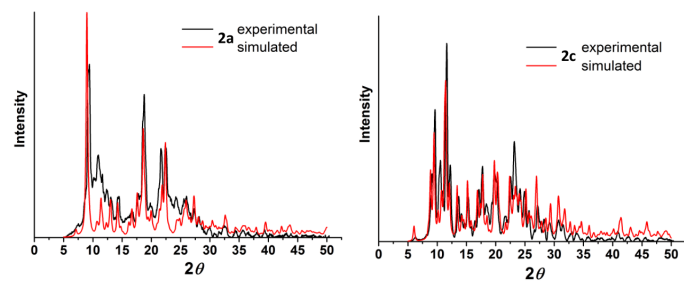


Figure S14. Experimental PXRD data (black) and pattern simulated from single crystal X-ray diffraction data (red) of **2a** (left) and **2c** (right).

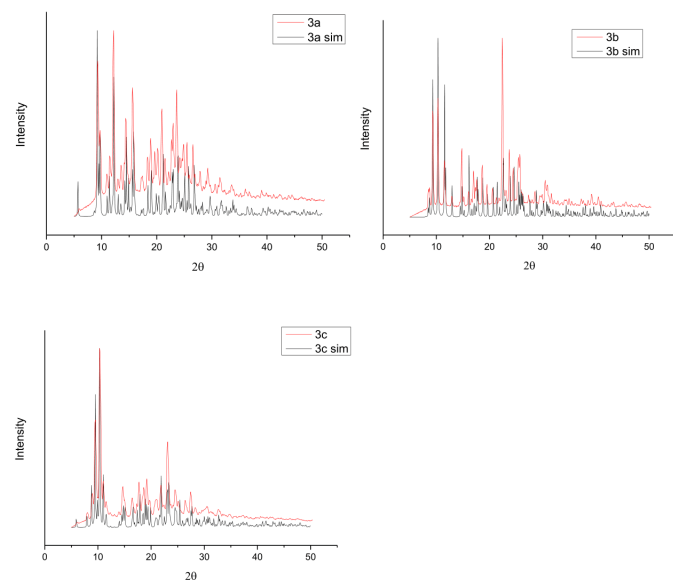


Figure S15. Experimental PXRD data (red) and pattern simulated from single crystal X-ray diffraction data of **3a** (top left), **3b** (top right) and **3c** (bottom left).

S11

Computational Results

Table S3. Comparison of the absorption wavelength λ and the oscillator strength $f(L)$ for the states at the S_0 minima with a coplanar arrangement of the ligands and the corresponding states at the S_0 geometry with an interligand dihedral angle of 70° .

	at coplanar S_0			at 70° S_0		
	states	λ [nm]	$f(L)$	states	λ [nm]	$f(L)$
Phpy	S_1	325	0.028	S_1	320	0.019
	S_2	292	0.166	S_2	293	0.129
	S_3	284	0.010	S_4	280	0.095
	S_4	276	0.169	S_7	260	0.012
	S_8	260	0.069	S_8	257	0.038
	S_{12}/S_{13}	242/239	0.019/0.151	S_{11}/S_{13}	248/239	0.242/0.202
Mepy	S_1	311	0.022	S_1	299	0.026
	S_2	276	0.246	S_6	259	0.149
	S_5/S_6	269/261	0.070/0.006	S_4/S_5	271/265	0.008/0.087
	S_7/S_8	251/249	0.010/0.014	S_8	245	0.129
Py	S_1	303	0.017	S_1	298	0.017
	S_4	268	0.284	S_6/S_9	253/241	0.169/0.051
	S_5	258	0.036	S_5	258	0.065
	S_7/S_8	249/249	0.011/0.004	S_8/S_{12}	246/232	0.004/0.050
	S_{10}/S_{12}	236/229	0.000/0.000	S_{11}/S_{15}	236/225	0.067/0.057

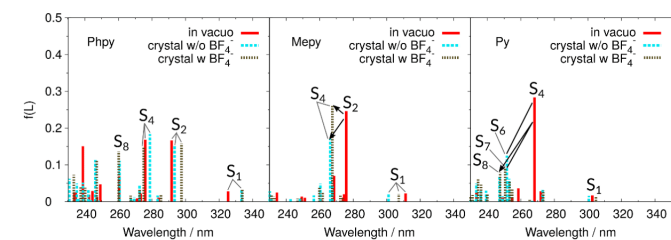


Figure S16. Calculated absorption spectra for the optimized S_0 geometry in vacuo (red) and the unoptimized crystal structure without (cyan) and with point charges (BF_4^- , brown).

S12

Table S4. Vertical transition energies [nm] of the lowest singlet and the triplet states below the S_1 at the S_0 geometry in vacuo and in CH_2Cl_2 and of the corresponding states for the unoptimized crystal structure without and with point charges (BF_4^-).

Phpy	S_1	$T_{\text{LC+d,Phpy}}$	$T_{\text{LC,DIPP}}$	$T_{\text{LC,DIPP}}$	T_{MLCT}
<i>in vacuo</i>	325	365	336	334	333
CH_2Cl_2	321	358	334	329	330
crystal	333	370	329	324	336
BF_4^-	333	382	329	325	339
Mepy	S_1	$T_{\text{LC,DIPP}}$	$T_{\text{LC,DIPP}}$	T_{MLCT}	$T_{\text{LC/MLCT}}$
<i>in vacuo</i>	311	339	339	329	313
CH_2Cl_2	301	334	332	323	315
crystal	301	333	328	318	310
BF_4^-	307	338	334	323	310
Py	S_1	$T_{\text{LC,DIPP}}$	$T_{\text{LC,DIPP}}$	T_{MLCT}	$T_{\text{MLCT/MLC}}$
<i>in vacuo</i>	303	332	332	316	305
CH_2Cl_2	294	332	332	312	303
crystal	301	332	331	309	294
BF_4^-	305	333	333	312	295

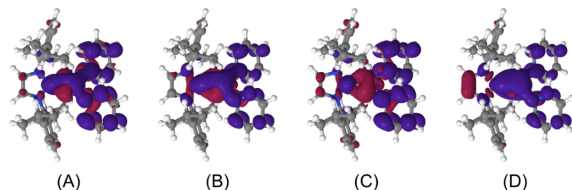


Figure S17. Difference densities (isovalue = |0.001|) of the S_1 (A), and the bright S_3 , S_4 and S_{12} (B-D) transitions of compound **3a**. A loss of electron density with respect to the electronic ground state is indicated in red, a gain in blue.

Table S5. Cartesian coordinates (in Å), stability characterization and absolute DFT/MRCI energies (in Hartree) for the S_0 geometries of **2a-c** with an interligand dihedral of 70° .

2a	S_0	i20.3	2b	S_0	i6.1 / i1.2	2c	S_0	Min.			
	-1603.409112			-1642.667286				-1834.151386			
C	4.40068	-1.20670	0.25501	C	-4.46584	0.95037	0.81812	Cu	-0.71792	-0.45760	-0.33717
C	5.05652	0.00004	0.03222	C	-5.08580	-0.21237	0.37164	C	1.28090	-0.82547	-3.93380
C	4.40066	1.20669	0.25537	C	-4.38324	-1.41256	0.33750	C	-1.09740	-0.70349	-3.46717
C	3.07567	1.23705	0.70227	C	-3.04639	-1.47924	0.74268	C	-0.15309	0.51067	-5.34358
C	2.43731	0.00030	0.90948	C	-2.44416	-0.28424	1.17770	C	1.11494	0.02057	-5.03015
C	3.07572	-1.23646	0.70183	C	-3.13092	0.94282	1.23520	C	0.18370	-1.18311	-3.15287

S13

N	1.07230	-0.00019	1.35787	N	-1.07092	-0.32218	1.59820	H	-0.28769	1.18090	-6.19733
C	0.00000	0.00000	0.53155	C	-0.01185	-0.12419	0.77716	H	1.97646	0.29684	-5.64487
N	-1.07230	0.00019	1.35787	N	1.07223	-0.24438	1.58123	H	2.27020	-1.22404	-3.69277
C	-0.68022	0.00005	2.67944	C	0.69938	-0.50644	2.88212	N	-2.18861	-1.19130	-1.34190
C	0.68022	-0.00005	2.67944	C	-0.65957	-0.55671	2.89280	C	-4.53558	-1.99190	-2.60168
C	-2.43731	-0.00030	0.90948	C	2.43130	-0.12771	1.13050	C	-3.23458	-1.65015	-0.63188
C	-3.07567	-1.23705	0.70227	C	2.99872	1.15566	1.02638	C	-2.27508	-1.14238	-2.69003
C	-4.40066	-1.20669	0.25537	C	4.31983	1.23747	0.57366	C	-3.45217	-1.53401	-3.34046
C	-5.05652	-0.00004	0.03222	C	5.04232	0.09256	0.25465	C	-4.42360	-2.06120	-1.21401
C	-4.40068	1.20670	0.25501	C	4.45880	-1.16406	0.38471	H	-3.10822	-1.67601	0.45433
C	-3.07572	1.23646	0.70183	C	3.13918	-1.30612	0.82525	H	-5.24140	-2.42433	-0.58762
C	-2.37892	-2.56602	0.93458	C	2.23903	2.42000	1.38682	H	-5.45445	-2.30671	-3.10496
C	-3.11150	-3.41878	1.97371	C	2.94469	3.20888	2.49305	C	0.51437	0.29237	0.87937
C	-2.37900	2.56558	0.93466	C	2.53583	-2.68968	0.99735	N	0.69602	1.60755	1.15453
C	-2.18865	3.32724	-0.37983	C	2.66106	-3.54457	-0.26554	C	1.62383	1.78348	2.15884
C	2.37900	-2.56558	0.93466	C	-2.48053	2.22403	1.72779	H	1.90033	2.77015	2.52345
C	2.18865	-3.32724	-0.37983	C	-2.39545	3.27025	0.61340	C	2.03900	0.54193	2.52418
C	2.37892	2.56602	0.93458	C	-2.30812	-2.80612	0.71249	H	2.75300	0.21628	3.27717
C	3.11150	3.41878	1.97371	C	-2.94556	-3.82187	1.66514	N	1.35067	-0.35220	1.73135
C	-3.11140	3.41904	1.97337	C	3.14953	-3.40267	2.20733	C	-0.01248	2.68586	0.52105
C	2.18782	3.32643	-0.38052	C	-2.20952	-3.36144	-0.71066	C	-1.35838	4.78724	-0.66692
C	3.11140	-3.41904	1.97337	C	-3.19570	2.78145	2.96190	C	0.60090	3.35468	-0.55474
C	-2.18782	-3.32643	-0.38052	C	1.99112	3.28980	0.15151	C	-1.27372	3.05030	1.02941
H	-1.39934	-0.00002	3.49561	H	1.42921	-0.63162	3.67878	C	-1.93501	4.11249	0.40411
H	1.39934	0.00002	3.49561	H	-1.36631	-0.73532	3.70005	C	-0.10303	4.41395	-1.13621
H	-4.93204	2.14699	0.08060	H	5.04504	-2.05512	0.14215	H	-2.91722	4.42564	0.76994
H	-4.93181	-2.14686	0.08039	H	4.79623	2.21738	0.47669	H	0.34210	4.96155	-1.97150
H	-6.09393	-0.00006	-0.31450	H	6.07631	0.17950	-0.09176	H	-1.89013	5.61981	-1.13674
H	4.93181	2.14686	0.08039	H	-4.88754	-2.32013	-0.00749	C	1.46817	-1.78011	1.84650
H	4.93204	-2.14699	0.08060	H	-5.03433	1.88438	0.84806	C	1.71486	-4.51987	2.11065
H	6.09393	0.00006	-0.31450	H	-6.13181	-0.18425	0.05284	C	0.63097	-2.44626	2.76124
H	-1.37313	2.35671	1.33687	H	1.45756	-2.56761	1.19809	C	2.43729	-2.44581	1.07091
H	1.37328	2.35648	1.33711	H	-1.27734	-2.63076	1.06440	C	2.53746	-3.83207	1.22333
H	1.37313	-2.35671	1.33687	H	-1.44628	1.98734	2.02973	C	0.77522	-3.83329	2.87172
H	-1.37328	-2.35648	1.33711	H	1.25208	2.12278	1.77959	H	3.27769	-4.38711	0.64155
H	1.62743	4.26248	-0.20939	H	-1.62186	-4.29605	-0.72087	H	0.14516	-4.38685	3.57368
H	1.62732	2.71913	-1.11405	H	-1.71878	-2.63866	-1.38698	H	1.81347	-5.60439	2.21479
H	3.15687	3.59588	-0.83642	H	-3.20529	-3.59008	-1.12927	C	1.98708	2.99164	-1.05698
H	3.23353	2.87746	2.92766	H	-2.98824	-3.43562	2.69801	H	2.27557	2.03361	-0.59195
H	2.54631	4.34493	2.17726	H	-2.36313	-4.75959	1.67503	C	2.01878	2.78230	-2.57164
H	4.11618	3.71437	1.62465	H	-3.97621	-4.07356	1.35945	H	1.81092	3.71746	-3.12044
H	-3.23330	2.87748	2.92705	H	3.02226	-2.81667	3.13395	H	1.28092	2.02741	-2.89166
H	-4.11629	3.71432	1.62465	H	4.23200	-3.56858	2.06541	H	3.01918	2.43687	-2.88604
H	-2.54615	4.34513	2.17737	H	2.67477	-4.38789	2.35940	C	3.01422	4.04262	-0.62157
H	-1.62649	2.71944	-1.11196	H	2.21146	-3.04216	-1.13926	H	2.78571	5.02891	-1.06307
H	-1.62702	4.26270	-0.20987	H	2.14477	-4.51022	-0.12529	H	4.02811	3.75352	-0.94953
H	-3.15786	3.59626	-0.83596	H	3.71395	-3.76961	-0.50892	H	3.03369	4.16624	0.47492
H	-1.62732	-2.71913	-1.11405	H	1.44534	2.72700	-0.62770	C	-1.90910	2.36201	2.22503
H	-3.15687	-3.59588	-0.83642	H	2.93851	3.64385	-0.29205	H	-1.23725	1.54836	2.54643

S14

H	-1.62743	-4.26248	-0.20939	H	1.39255	4.17916	0.41708	C	-3.25096	1.72147	1.86296
H	-4.11618	-3.71437	1.62465	H	3.93017	3.58193	2.16427	H	-3.99855	2.47826	1.56784
H	-3.23353	-2.87746	2.92766	H	3.10353	2.58910	3.39204	H	-3.66143	1.17040	2.72768
H	-2.54631	-4.34493	2.17726	H	2.33991	4.08499	2.78565	H	-3.13988	1.01406	1.02197
H	3.23330	-2.87748	2.92705	H	-3.23456	2.03786	3.77640	C	-2.05022	3.32453	3.40818
H	4.11629	-3.71432	1.62465	H	-4.23356	3.07877	2.73117	H	-2.73249	4.15956	3.17116
H	2.54615	-4.34513	2.17737	H	-2.67035	3.67528	3.34094	H	-1.07671	3.75902	3.69371
H	3.15786	-3.59626	-0.83596	H	-3.39758	3.57647	0.26518	H	-2.46018	2.79850	4.28819
H	1.62649	-2.71944	-1.11196	H	-1.84084	2.87640	-0.25738	C	3.38466	-1.69978	0.14755
H	1.62702	-4.26270	-0.20987	H	-1.87462	4.17594	0.97081	H	2.92879	-0.72095	-0.08186
Cu	0.00000	0.00000	-1.34872	Cu	-0.03732	0.26504	-1.06613	C	3.60940	-2.41908	-1.18311
N	0.00000	0.00000	-3.25911	N	-0.07591	0.74436	-2.92227	H	4.18342	-1.77330	-1.87013
C	0.00000	0.00000	-6.04316	C	-0.15201	1.57123	-5.57200	H	2.65476	-2.68209	-1.67800
C	-0.39497	1.08630	-3.94533	C	-0.50190	1.97731	-3.24814	H	4.18951	-3.34982	-1.05893
C	0.39497	-1.08630	-3.94533	C	0.32717	-0.10048	-3.89677	C	4.72268	-1.43523	0.84889
C	0.40984	-1.12698	-5.33349	C	0.29281	0.29699	-5.23474	H	5.40046	-0.86365	0.19065
C	-0.40984	1.12698	-5.33349	C	-0.55762	2.43374	-4.55645	H	5.22331	-2.38432	1.11020
H	-0.71084	1.95077	-3.35449	H	-0.81374	2.61959	-2.41912	H	4.59231	-0.85973	1.78118
H	0.71084	-1.95077	-3.35449	C	0.81489	-1.45455	-3.48912	C	-0.36716	-1.71422	3.64140
H	0.74028	-2.03412	-5.84507	H	0.62085	-0.40187	-6.00772	H	-0.40083	-0.66119	3.31550
H	-0.74028	2.03412	-5.84507	H	-0.91325	3.44475	-4.76749	C	0.08737	-1.72438	5.10469
H	0.00000	0.00000	-7.13704	H	-0.18041	1.88795	-6.61874	H	1.09057	-1.27900	5.21974
				H	1.08229	-2.06361	-4.36596	H	0.13132	-2.75301	5.50392
				H	0.04147	-1.99589	-2.91603	H	-0.61474	-1.14925	5.73354
				H	1.70881	-1.36722	-2.84589	C	-1.78405	-2.27269	3.49950
								H	-2.11499	-2.26050	2.44615
								H	-2.49543	-1.66988	4.09077
								H	-1.85595	-3.31331	3.86037
								H	-3.49308	-1.50457	-4.43133
								H	0.31422	-1.88524	-2.32186
								C	-1.25334	0.14678	-4.57160
								H	-2.24298	0.54234	-4.81898

Table S6. Cartesian coordinates (in Å), stability characterization and absolute DFT/MRCI energies (in Hartree) for the S_0 , S_1 and T_1 (T_{MLCT}) geometries of **3a**.

3a	S_0	Min.	3a	S_1	Min.	3a	T_1	Min.			
-1851.36975			-1851.23513			-1851.24174					
C	4.27970	0.24894	0.75831	C	4.30002	0.37944	0.72398	C	4.27290	0.21479	0.64825
C	4.32426	1.37375	1.57780	C	4.29286	1.44561	1.61830	C	4.30711	1.37424	1.41711
C	3.19387	1.76925	2.28661	C	3.14580	1.74834	2.34399	C	3.17475	1.79655	2.10561
C	1.99359	1.05632	2.18981	C	1.97642	0.99562	2.19490	C	1.97932	1.07324	2.04536
C	1.97814	-0.07520	1.35236	C	2.01687	-0.07609	1.28176	C	1.97651	-0.09155	1.25377
C	3.10974	-0.50884	0.63495	C	3.16355	-0.41233	0.53520	C	3.10670	-0.55028	0.54905
N	0.76575	-0.83296	1.25008	N	0.83285	-0.88112	1.12840	N	0.76435	-0.86414	1.17239
C	-0.15830	-0.68789	0.26231	C	-0.12224	-0.65909	0.19795	C	-0.19106	-0.66985	0.23631
N	-1.12709	-1.58263	0.59618	N	-1.07002	-1.59154	0.43823	N	-1.13520	-1.59828	0.50422
C	-0.81726	-2.26341	1.75696	C	-0.71341	-2.38553	1.50861	C	-0.77943	-2.35826	1.59929

S15

C	0.38623	-1.79072	2.16975	C	0.49391	-1.93686	1.94375	C	0.42694	-1.89366	2.02109
C	-2.32136	-1.81351	-0.16154	C	-2.31908	-1.72512	-0.25965	C	-2.35610	-1.78136	-0.22885
C	-2.34778	-2.89491	-1.06216	C	-2.44743	-2.74994	-1.21647	C	-2.41611	-2.82000	-1.17806
C	-3.53111	-3.10763	-1.77819	C	-3.68283	-2.86915	-1.86184	C	-3.61696	-2.97457	-1.87874
C	-4.63435	-2.27725	-1.60707	C	-4.73348	-2.00389	-1.57109	C	-4.69833	-2.12847	-1.64936
C	-4.57995	-1.21649	-0.70684	C	-4.57624	-1.00472	-0.61504	C	-4.60930	-1.11698	-0.69741
C	-3.42714	-0.96634	0.04584	C	-3.36928	-0.84870	0.07650	C	-3.44047	-0.92748	0.04925
C	-1.15947	-3.81782	-1.26760	C	-1.32432	-3.72319	-1.53220	C	-1.25621	-3.76765	-1.43328
C	-1.48218	-5.24723	-0.82174	C	-1.63140	-5.11017	-0.95592	C	-1.56776	-5.16493	-0.88537
C	-3.39050	0.19057	1.02867	C	-3.23948	0.22944	1.13905	C	-3.38641	0.15437	1.11413
C	-3.28661	1.52826	0.29034	C	-3.24990	1.63019	0.51900	C	-3.45043	1.55447	0.49799
C	3.08345	-1.73717	-0.25797	C	3.20994	-1.60857	-0.39900	C	3.10505	-1.83420	-0.26353
C	3.07572	-1.33589	-1.73593	C	3.78859	-1.25651	-1.77124	C	3.47580	-1.58458	-1.72746
C	0.77663	1.50713	2.97879	C	0.74449	1.33698	3.01517	C	0.77055	1.53128	2.84253
C	1.02092	1.39709	4.48676	C	0.98552	1.06512	4.50382	C	1.00247	1.32077	4.34290
C	-4.57909	0.17562	1.99184	C	-4.31627	0.09400	2.21930	C	-4.48088	-0.03927	2.16781
C	0.33666	2.91959	2.58469	C	0.27953	2.77683	2.77929	C	0.38843	2.98115	2.53329
C	4.22621	-2.70669	0.05174	C	3.98282	-2.76562	0.24474	C	4.02105	-2.88651	0.37004
C	-0.65903	-3.78204	-2.71419	C	-1.02545	-3.80810	-3.03079	C	-0.86623	-3.83084	-2.91209
H	-1.47693	-3.01797	2.17955	H	-1.35389	-3.18839	1.86627	H	-1.41677	-3.15391	1.97837
H	1.00293	-2.04522	3.02885	H	1.13383	-2.26549	2.75961	H	1.06990	-2.19946	2.84344
H	-5.45847	-0.57853	-0.57518	H	-5.41622	-0.34263	-0.38671	H	-5.47363	-0.47159	-0.51667
H	-3.59114	-3.94289	-2.48252	H	-3.82811	-3.65832	-2.60502	H	-3.70967	-3.77498	-2.61862
H	-5.55128	-2.46416	-2.17406	H	-5.69193	-2.11772	-2.08624	H	-5.62766	-2.26763	-2.20965
H	3.24567	2.65026	2.93311	H	3.15848	2.59023	3.04183	H	3.22074	2.70875	2.70619
H	5.17859	-0.05509	0.21441	H	5.21282	0.15477	0.16602	H	5.17542	-0.10684	0.12068
H	5.25431	1.94236	1.67208	H	5.19537	2.04905	1.75090	H	5.23096	1.95615	1.48224
H	-2.47717	0.08402	1.63732	H	-2.26538	0.09904	1.63983	H	-2.41857	0.07077	1.63650
H	-0.05704	0.82982	2.73033	H	-0.07628	0.67350	2.69226	H	-0.08733	0.89921	2.55375
H	2.13995	-2.27384	-0.06200	H	2.17448	-1.95595	-0.56009	H	2.08110	-2.24534	-0.25406
H	-0.33447	-3.45340	-0.63305	H	-0.40745	-3.35477	-1.04146	H	-0.37786	-3.38562	-0.88576
H	-0.57634	3.20370	3.13714	H	-0.65839	2.96801	3.32946	H	-0.54115	3.24908	3.06549
H	0.11714	2.98263	1.50500	H	0.10157	2.98335	1.70938	H	0.22972	3.13844	1.45254
H	1.11144	3.67039	2.82032	H	1.02365	3.50958	3.13619	H	1.16814	3.68874	2.86411
H	1.30350	0.37079	4.77851	H	1.28138	0.01723	4.68506	H	1.23281	0.26703	4.57807
H	0.10915	1.67103	5.04589	H	0.06941	1.26692	5.08556	H	0.10438	1.61039	4.91599
H	1.82989	2.07244	4.81674	H	1.78530	1.71180	4.90548	H	1.84449	1.93564	4.70658
H	-4.65671	-0.78803	2.52369	H	-4.30968	-0.91118	2.67416	H	-4.43078	-1.04256	2.62415
H	-5.53651	0.35193	1.47152	H	-5.32789	0.27559	1.81689	H	-5.49008	0.08556	1.73840
H	-4.46610	0.97293	2.74688	H	-4.14485	0.83287	3.02102	H	-4.37033	0.70759	2.97293
H	-2.38618	1.55268	-0.35170	H	-2.43735	1.76328	-0.22017	H	-2.62558	1.72549	-0.21779
H	-3.21445	2.36519	1.00732	H	-3.11488	2.40072	1.29744	H	-3.37146	2.32731	1.28197
H	-4.17045	1.70441	-0.34869	H	-4.20525	1.83767	0.00542	H	-4.40072	1.71842	-0.03986
H	-0.38597	-2.75648	-3.01712	H	-0.79443	-2.81695	-3.45695	H	-0.62171	-2.83141	-3.31121
H	-1.42210	-4.15494	-3.42012	H	-1.87327	-4.23238	-3.59611	H	-1.67361	-4.25690	-3.53288
H	0.23416	-4.42152	-2.82529	H	-0.15647	-4.46558	-3.20604	H	0.01981	-4.47584	-3.04253
H	-2.8642	-5.69160	-1.43447	H	-2.53382	-5.54365	-1.42160	H	-2.43088	-5.61507	-1.40655
H	-1.80913	-5.27926	0.23200	H	-1.80563	-5.07362	0.13321	H	-1.80733	-5.13830	0.19163
H	-0.59213	-5.89236	-0.92208	H	-0.79148	-5.80145	-1.14295	H	-0.70330	-5.83673	-1.02555

S16

H	4.23547	-2.99327	1.11717	H	3.53988	-3.06463	1.21043	H	3.73386	-3.09740	1.41466
H	5.21267	-2.27431	-0.18988	H	5.03368	-2.48365	0.43273	H	5.07363	-2.55359	0.37456
H	4.11737	-3.62699	-0.54784	H	3.98329	-3.64859	-0.41804	H	3.97174	-3.83328	-0.19557
H	3.99186	-0.78058	-2.00637	H	4.86142	-1.00515	-1.71415	H	4.50727	-1.20518	-1.82977
H	2.20366	-0.69475	-1.96366	H	3.27067	-0.39105	-2.22102	H	2.80008	-0.84608	-2.19455
H	3.01881	-2.22958	-2.38201	H	3.69269	-2.11572	-2.45740	H	3.40944	-2.52176	-2.30667
Cu	-0.10736	0.49176	-1.24048	Cu	0.03261	0.83967	-1.04101	Cu	-0.02945	0.85721	-0.99170
N	0.63534	2.40634	-1.47197	N	0.55986	2.53856	-1.68866	N	0.44580	2.61787	-1.36684
C	1.60204	5.00679	-1.76400	C	1.19393	5.27104	-2.21148	C	1.27338	5.26304	-2.05040
C	-0.12417	3.36647	-2.01756	C	-0.11735	3.27946	-2.64988	C	-0.45907	3.57688	-1.84205
C	1.87323	2.72761	-1.07081	C	1.56466	3.20922	-0.99405	C	1.79696	2.99563	-1.36101
C	2.39728	4.01021	-1.20332	C	1.88426	4.52040	-1.23018	C	2.20891	4.26360	-1.66144
C	0.31222	4.67715	-2.17694	C	0.17310	4.58899	-2.92063	C	-0.08577	4.85389	-2.15243
H	-1.12633	3.06788	-2.34263	H	-0.91039	2.76249	-3.19421	H	-1.50035	3.25521	-1.93024
H	2.46604	1.92564	-0.61970	H	2.12124	2.62501	-0.25579	H	2.51286	2.22628	-1.05534
H	3.41524	4.21654	-0.86352	H	2.69726	4.96919	-0.65218	H	3.27688	4.49286	-1.60376
H	-0.35157	5.42258	-2.62215	H	-0.40328	5.09966	-3.69737	H	-0.85396	5.55549	-2.49013
H	1.98081	6.02690	-1.87788	H	1.43728	6.31380	-2.41530	H	1.58737	6.27668	-2.29953
H	0.36212	0.65303	-6.34328	H	0.70704	-0.39121	-5.86484	H	0.87464	0.39687	-5.91274
C	-0.34490	0.42073	-5.54283	C	-0.07608	-0.28437	-5.11065	C	0.09485	0.24576	-5.16276
C	-2.01678	-0.13531	-3.45572	C	-1.94953	0.02195	-3.13884	C	-1.78082	-0.07880	-3.19685
C	0.04061	0.56144	-4.21423	C	0.26722	0.01893	-3.79870	C	0.37775	0.47167	-3.82181
C	-1.64013	-0.01284	-5.82043	C	-1.42449	-0.42490	-5.43386	C	-1.19328	-0.15041	-5.51872
C	-2.49180	-0.29250	-4.75447	C	-2.37731	-0.26743	-4.43107	C	-2.14832	-0.30956	-4.51861
N	-0.77351	0.28634	-3.18580	N	-0.65482	0.16103	-2.83910	N	-0.54175	0.29787	-2.86206
H	1.04564	0.91286	-3.95839	H	1.30964	0.17437	-3.50767	H	1.36357	0.82152	-3.50449
H	-1.97974	-0.13109	-6.85375	H	-1.72899	-0.65006	-6.46027	H	-1.45093	-0.32484	-6.56761
H	-3.51650	-0.63557	-4.91769	H	-3.44588	-0.36427	-4.63584	H	-3.17334	-0.60976	-4.74776
H	-2.65499	-0.36224	-2.59599	H	-2.66763	0.14882	-2.32350	H	-2.50202	-0.19961	-2.38369

C	1.21181	-0.41890	-0.89097	C	1.23584	-0.59455	-0.96111	C	1.23413	-0.43582	-0.97143
C	2.37025	-0.69601	-0.17582	C	2.39695	-0.86233	-0.24836	C	2.40491	-0.70132	-0.27196
C	2.33158	-0.78665	1.21090	C	2.38832	-0.83623	1.14208	C	2.39540	-0.75514	1.11755
C	1.13779	-0.60310	1.91313	C	1.22012	-0.55134	1.85240	C	1.21856	-0.54394	1.84024
C	-1.26177	0.06452	-1.04968	C	-1.20784	0.01406	-1.11641	C	-1.24196	0.05068	-1.09419
C	-1.67853	-1.15861	-1.87286	C	-1.67793	-1.21819	-1.89538	C	-1.71489	-1.22324	-1.80301
C	1.12629	-0.70450	3.42734	C	1.21958	-0.59608	3.37016	C	1.22894	-0.64514	3.35504
C	2.08407	0.30580	4.06421	C	2.39329	0.16704	3.98631	C	2.29962	0.24602	3.98922
Cu	-0.84801	2.66819	2.63770	Cu	-0.88375	2.83074	2.77948	Cu	-0.87456	2.80239	2.78876
N	-0.59948	4.36886	3.61711	N	-0.73091	4.52736	3.65876	N	-0.60152	4.37780	3.81033
C	-1.63816	4.89792	4.28227	C	-1.82288	5.00618	4.36958	C	-1.69447	5.13795	4.20578
C	-1.56527	6.12242	4.93610	C	-1.76995	6.13502	5.14643	C	-1.58257	6.21323	5.04740
C	-0.36407	6.82908	4.90352	C	-0.57342	6.88188	5.25383	C	-0.31605	6.62178	5.53262
C	0.71277	6.27889	4.21516	C	0.53304	6.40548	4.49689	C	0.80775	5.89928	5.04645
C	0.55593	5.04920	3.58202	C	0.43225	5.27111	3.73751	C	0.64647	4.83195	4.20629
C	-4.61955	2.43931	1.31772	C	-4.60250	2.47641	1.26767	C	-4.66661	2.30913	1.18947
C	-3.97218	3.69205	0.71968	C	-4.06710	3.78124	0.66873	C	-4.21959	3.58315	0.46553
C	-2.82781	0.71789	5.80077	C	-2.72035	0.81565	5.74985	C	-2.70181	0.99900	5.75467
C	-3.58236	-0.06065	6.88010	C	-3.48107	-0.12557	6.68781	C	-3.48604	0.03693	6.65273
C	-6.03910	2.23074	0.78362	C	-6.00858	2.15801	0.75046	C	-6.06851	1.87646	0.74847
C	-1.65671	1.50940	6.39120	C	-1.69261	1.65808	6.51270	C	-1.74401	1.87338	6.56971
C	1.42235	-2.13246	3.89447	C	1.17805	-2.04706	3.86316	C	1.37941	-2.10355	3.80045
C	-1.10667	1.30578	-1.93114	C	-1.00544	1.21744	-2.04158	C	-1.08982	1.20821	-2.08377
H	-0.27141	7.79717	5.40557	H	-0.51001	7.78512	5.86186	H	-0.20390	7.48116	6.19494
H	-2.05005	-2.15131	1.53424	H	-1.94567	-2.06313	1.47776	H	-1.95206	-2.09113	1.51590
H	-4.23150	-1.05791	2.90434	H	-4.14556	-0.98855	2.84719	H	-4.14954	-1.00231	2.87549
H	1.26045	-0.32809	-1.97959	H	1.26157	-0.60033	-2.05442	H	1.25955	-0.38353	-2.06316
H	3.25348	-0.99447	1.76231	H	3.31215	-1.04316	1.68865	H	3.32572	-0.96160	1.65398
H	3.31835	-0.82922	-0.70514	H	3.32548	-1.08435	-0.78235	H	3.34026	-0.86022	-0.81639
H	-6.01774	4.07978	2.98048	H	-6.05353	4.05443	2.94567	H	-6.08357	4.01530	2.76440
H	-4.55035	2.61146	6.74231	H	-4.50832	2.63987	6.69474	H	-4.44006	2.92436	6.57921
H	-5.99270	4.15886	5.45493	H	-6.02610	4.11647	5.41746	H	-5.98992	4.28994	5.22097
H	-2.07902	0.27679	-0.34035	H	-2.01442	0.28592	-0.41460	H	-2.03111	0.34463	-0.38146
H	-4.01811	1.57636	0.98761	H	-3.94011	1.66444	0.92329	H	-3.97129	1.50701	0.89003
H	-2.39846	-0.02190	5.10522	H	-2.16085	0.18282	5.04087	H	-2.08537	0.38220	5.07909
H	0.11142	-0.44921	3.77372	H	0.29793	-0.10401	3.72417	H	0.25235	-0.29144	3.72671
H	-3.99737	3.64492	-0.38315	H	-4.09835	3.73384	-0.43373	H	-4.27835	3.43756	-0.62742
H	-2.91386	3.78414	1.01908	H	-3.01963	3.97187	0.95928	H	-3.17668	3.84835	0.70732
H	-4.50540	4.60846	1.03086	H	-4.67103	4.64884	0.98741	H	-4.86342	4.44242	0.72371
H	-6.50358	1.32369	1.20834	H	-6.39144	1.21214	1.17155	H	-6.38529	0.94660	1.25252
H	-6.01811	2.12190	-0.31496	H	-5.99641	2.06300	-0.34938	H	-6.08706	1.69856	-0.34100
H	-6.69681	3.08713	1.01601	H	-6.72839	2.95592	1.00479	H	-6.82225	2.65239	0.97084
H	-1.83769	-2.04715	-1.23599	H	-1.86976	-2.07795	-1.22894	H	-1.87991	-2.05437	-1.09476
H	-0.90568	-1.41799	-2.61818	H	-0.92212	-1.53497	-2.63564	H	-0.96956	-1.56265	-2.54421
H	-2.61731	-0.95720	-2.41996	H	-2.61056	-0.99724	-2.44470	H	-2.66261	-1.03941	-2.34027
H	-0.81436	2.18213	-1.33269	H	-0.68702	2.10350	-1.47135	H	-0.73262	2.11726	-1.57735
H	-2.06011	1.52229	-2.44657	H	-1.94826	1.45196	-2.56792	H	-2.06157	1.42109	-2.56431
H	-0.33502	1.15872	-2.70709	H	-0.23791	1.01340	-2.80832	H	-0.37173	0.96468	-2.88638
H	1.89433	1.32078	3.67861	H	2.43782	1.19896	3.60280	H	2.21104	1.28608	3.63558

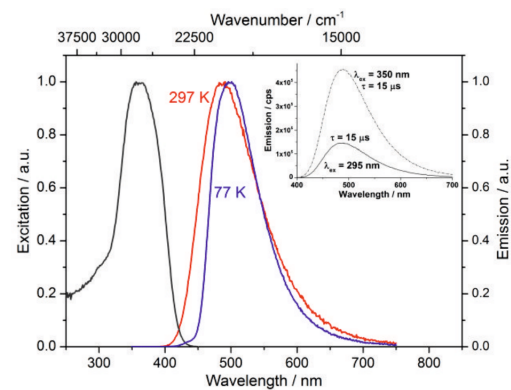
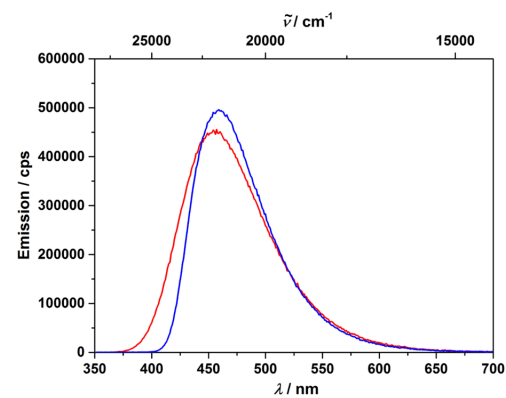
Table S7. Cartesian coordinates (in Å), stability characterization and absolute DFT/MRCI energies (in Hartree) for the S_0 , S_1 and T_1 (T_{MLCT}) geometries of **2a** with BF_4^- attached.

2a	S_0	Min.	2a	S_1	Min.	2a	T_1	Min.			
	-2027.581120			-2027.454221			-2027.457241				
C	-3.74051	1.62931	4.99906	C	-3.66568	1.69379	4.94875	C	-3.64021	1.83285	4.89973
C	-3.77262	1.60679	3.59203	C	-3.71422	1.67097	3.54189	C	-3.72053	1.69448	3.50126
C	-4.58827	2.46978	2.83572	C	-4.56188	2.50390	2.78575	C	-4.58708	2.46260	2.69879
C	-5.37781	3.38842	3.53651	C	-5.38725	3.38312	3.49463	C	-5.39971	3.39528	3.35128
C	-5.36387	3.43530	4.92722	C	-5.37274	3.41932	4.88509	C	-5.34874	3.55040	4.73271
C	-4.55446	2.56278	5.64952	C	-4.52021	2.58652	5.60270	C	-4.47758	2.78062	5.49608
N	-2.93262	0.67682	2.90154	N	-2.86201	0.75001	2.84288	N	-2.86716	0.73773	2.85222
C	-1.69150	0.98852	2.43652	C	-1.62996	1.05936	2.37901	C	-1.63583	1.03995	2.38592
N	-1.26870	-0.16050	1.84802	N	-1.18356	-0.07089	1.79185	N	-1.19041	-0.09356	1.80673
C	-2.21590	-1.15971	1.94886	C	-2.12548	-1.07462	1.89343	C	-2.13044	-1.09765	1.92000
C	-3.27506	-0.63000	2.61339	C	-3.19166	-0.55606	2.55561	C	-3.19608	-0.57170	2.57971
C	-0.01767	-0.32737	1.16177	C	0.06369	-0.28293	1.09992	C	0.05397	-0.27358	1.10215
C	-0.00961	-0.22730	-0.24097	C	0.04003	-0.29147	-0.30515	C	0.02800	-0.21376	-0.30254

S17

S18

H	3.13783	0.05690	3.84460	H	3.35916	-0.32334	3.77261	H	3.31749	-0.10709	3.74765
H	1.96536	0.30892	5.16284	H	2.28438	0.20564	5.08447	H	2.20146	0.23678	5.08909
H	2.43395	-2.45293	3.58765	H	2.08003	-2.59793	3.54140	H	2.34444	-2.52274	3.46422
H	0.70087	-2.85412	3.47246	H	0.29872	-2.58697	3.46947	H	0.57702	-2.73984	3.38709
H	1.36951	-2.19983	4.99631	H	1.13548	-2.08344	4.96658	H	1.34402	-2.18012	4.90200
H	-4.42086	-0.63696	6.45203	H	-4.19953	-0.75556	6.13494	H	-4.14455	-0.62463	6.06300
H	-3.99455	0.60649	7.65767	H	-4.04481	0.43431	7.45463	H	-4.11893	0.58670	7.37187
H	-2.90270	-0.77031	7.38384	H	-2.77687	-0.79269	7.21530	H	-2.79418	-0.59836	7.23346
H	-2.00892	2.27086	7.11044	H	-2.17565	2.29060	7.27758	H	-2.28285	2.47453	7.32240
H	-1.09013	2.02419	5.9542	H	-1.13226	2.33252	5.84148	H	-1.18372	2.57459	5.92700
H	-0.96352	0.83501	6.92528	H	-0.96771	1.00315	7.02747	H	-1.01826	1.23976	7.10929
H	1.36672	4.59395	3.01024	H	1.27059	4.91641	3.13809	H	1.50191	4.29427	3.79351
H	-2.56259	4.31177	4.28978	H	-2.75599	4.44410	4.27308	H	-2.66913	4.82942	3.81508
H	-2.44307	6.51001	5.45937	H	-2.67840	6.45000	5.66980	H	-2.49108	6.75908	5.32055
H	1.67365	6.79522	4.15030	H	1.48579	6.94275	4.49899	H	1.82458	6.19788	5.31825
F	1.65722	4.71584	0.70647	F	-0.37846	3.46614	0.56461	F	-0.65518	3.54422	0.77164
B	1.06416	3.47581	0.59934	B	1.01055	3.25450	0.77380	B	0.79618	3.44493	0.73455
F	1.48258	2.77083	-0.49809	F	1.51579	2.35465	-0.11261	F	1.17899	2.73403	-0.36268
F	1.33369	2.73304	1.80081	F	1.70271	4.41929	0.83829	F	1.35858	4.67004	0.84216
F	-0.36019	3.62705	0.57402	F	1.02177	2.62564	2.13298	F	1.06816	2.66468	1.94194

Figure S18. Emission and excitation spectra at 297 K and 77 K of **2a**.Figure S19. Absolute emission intensity of **2b** in the solid state at 297 K (red) and at 77 K (blue) excited at 310 nm.

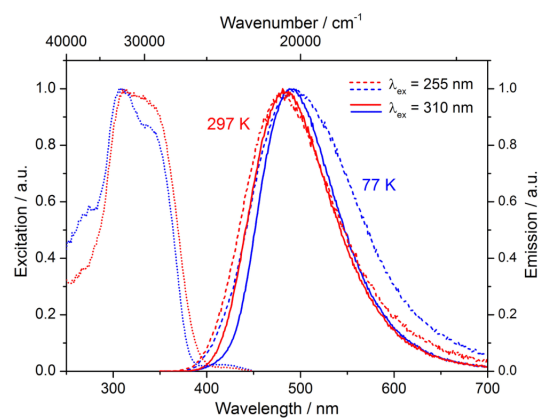


Figure S20. Emission and excitation spectra at 297 K and 77 K of **2c**.

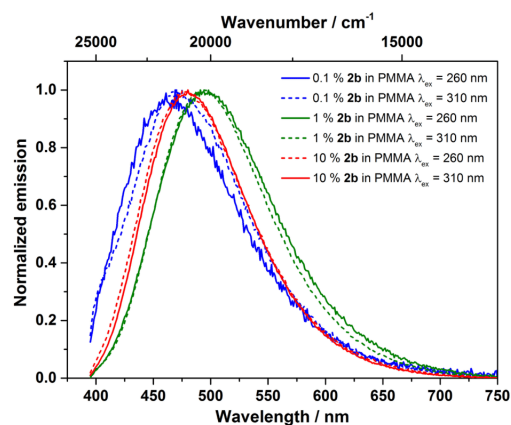


Figure S21. Emission spectra of various concentrations of **2b** in PMMA films excited at 310 and 260 nm recorded at 297 K.

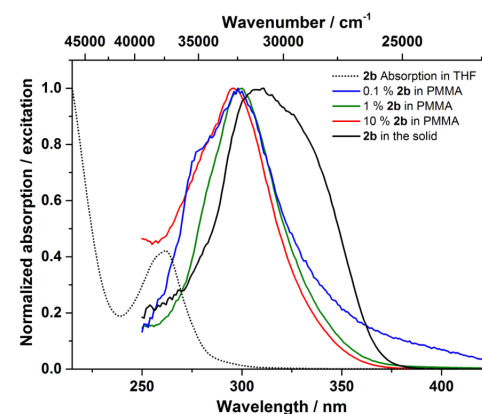


Figure S22. Absorption (dotted black) in THF solution and excitation spectra of various concentrations of **2b** in PMMA films and in the solid state (solid black) recorded at 297 K.

Table S8. Lifetime data of **2b** in dilute PMMA films at 297 K.

		0.1 % PMMA	1 % PMMA	10 % PMMA
Exc. 260	τ_1 [μ s]	1.7 (52)	7.1 (64)	11.8 (45)
	τ_2 [μ s]	13.0 (40)	24.3 (36)	27.6 (55)
	τ_3 [μ s]	33.2 (8)		
Exc. 310	τ_1 [μ s]	0.5 (86)	12.5 (40)	20.6 (48)
	τ_2 [μ s]	10.3 (7)	26.0 (60)	30.0 (52)
	τ_3 [μ s]	26.7 (7)		

Table S9. Temperature dependent lifetime data of **2b** in PMMA films (1%).

		77K	135K	200K	295K
Ex260	τ_1 [μ s]	26.6 (90.2)	26.0 (90.9)	25.3 (91.7)	7.1 (64)
	τ_2 [μ s]	63.5 (9.6)	66.1 (9.0)	63.0 (8.2)	24.3 (36)
	τ_3 [μ s]	1121 (0.2)	1018 (0.1)	649.8 (0.1)	-
Em555	τ_1 [μ s]	28.7 (70.1)	27.5 (85) / 34 (81.8)		
	τ_2 [μ s]	85.3 (29.0)	94.5 (15) / 103 (16.5)		
	τ_3 [μ s]	1207 (0.9)	- / 1098 (1.7)		
Ex310	τ_1 [μ s]	33.7 (97)	32.4 (97)	30.8 (97)	12.5 (40)
	τ_2 [μ s]	72.7 (3)	65.9 (3)	59.5 (3)	26.0 (60)

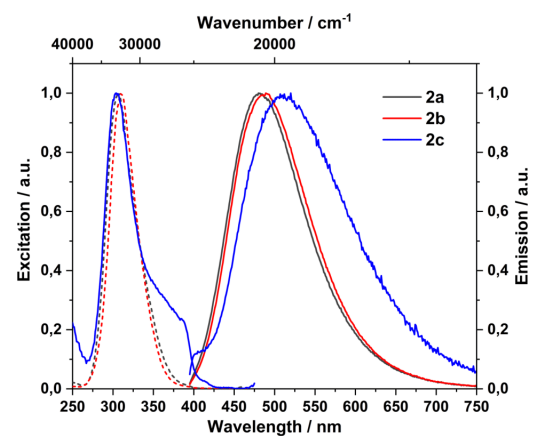


Figure S23. Absorption (dotted black) in THF solution and excitation spectra of various concentrations of **2b** in PMMA films and in the solid state (solid black) recorded at 297 K.

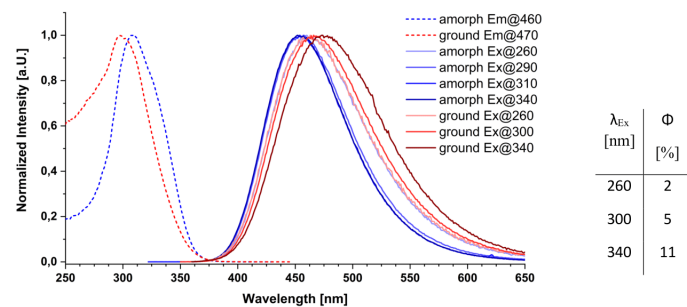


Figure S24. Excitation (dashed) and emission (solid) spectra of the emissive powder sample (amorph, blue) and ground single crystals (ground, red) of **2b**, and excitation wavelength dependent emission quantum yields of the ground single crystals of **2b** at 297 K.



Figure S25. Left: brightly luminescent polymorph of **2b** irradiated with 365 nm *before* solid state MAS NMR experiment. Middle: the same sample of **2b** irradiated with 365 nm *after* solid state MAS NMR experiment. Right: the same sample of **2b** irradiated with 254 nm *after* solid state MAS NMR experiment. The NMR measurement conditions apparently lead to a phase transition.

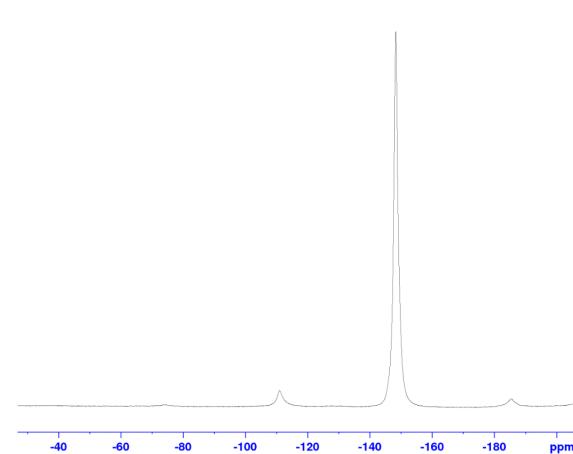


Figure S26. ^{19}F MAS solid-state NMR of **2b** measured with 8 scans at 376.49 MHz with a MAS spinning speed of 14 kHz. Spinning side bands (SSB) are found at -110.9 and -185.4 ppm.

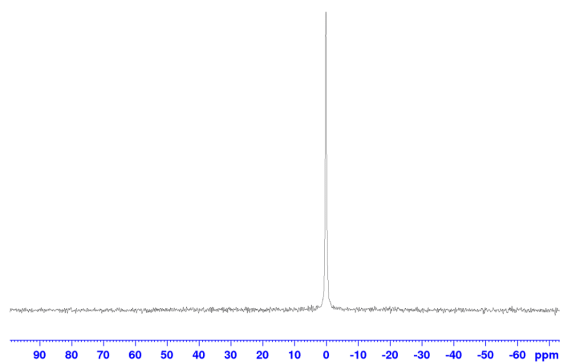


Figure S27. ^1H MAS solid-state rotor-synchronized Hahn-echo NMR of **2b** measured with 16 scans at 128.38 MHz with a MAS spinning speed of 14.8 kHz.

Supporting information

Cyclic (amino)(aryl)carbenes (CAArCs) enter the field of chromophore ligands - Expanded π system leads to unusually deep red emitting Cu^I compounds

Markus Gernert[†], Lukas Balles-Wolf[‡], Florian Kerner[‡], Ulrich Müller[§], Alexander Schmiedel^{||}, Marco Holzapfel^{||}, Christel M. Marian[¶], Jens Pflaum[¶], Christoph Lambert^{||}, Andreas Steffen^{*†}

[†]Faculty of Chemistry and Chemical Biology, TU Dortmund University, Otto-Hahn Straße 6, 44227 Dortmund, Germany

[‡]Institute of Inorganic Chemistry, University of Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

[§]Experimental Physics VI, University of Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

^{||}Institute of Organic Chemistry, University of Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

[¶]Institute of Theoretical and Computational Chemistry, Heinrich Heine University Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany

Contents

Experimental section	2
Synthesis and characterization.....	6
NMR spectra.....	8
Crystallographic Details	15
Cyclic Voltammograms	16
Photophysical measurements	17
Theoretical studies	21
References.....	25

Experimental section

General considerations

All reactions were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques using dried and degassed solvents. The organic solvents for synthetic reactions and for photophysical measurements were of HPLC grade, and were further treated to remove traces of water using an Innovative Technology Inc. Pure-Solv solvent purification system and deoxygenated by purging with argon. The (¹⁰⁰CAArC)OTf salt was prepared as described in the literature.¹ All other starting materials were purchased from commercial sources and were used without further purification. ¹H and ¹³C(¹H) NMR spectra were measured either on a Bruker Avance 500 (¹H, 500 MHz; ¹³C 125 MHz) or on a Bruker Avance 600 (¹H, 600 MHz; ¹³C 151 MHz) NMR spectrometer. Chemical shifts are reported in parts per million (ppm, δ scale) relative to the residual solvent signal.² Elemental analyses were performed on an Elementar vario MICRO cube elemental analyzer.

Cyclic Voltammetry Measurements

Cyclic voltammetry experiments were performed using a Gamry Instruments Reference 600 potentiostat. A standard three-electrode cell configuration was employed using a platinum disk working electrode, a platinum wire counter electrode, and a silver wire, separated by a Vycor tip, serving as the reference electrode. Formal redox potentials are referenced to the ferrocenium/ferrocene ([Cp₂Fe]^{+/0}) redox couple by using decamethylferrocene as an internal standard. Tetra-*n*-Butylammonium hexafluorophosphate ([*n*-Bu₄N][PF₆]) was employed as the supporting electrolyte. Compensation for resistive losses (iR drop) was employed for all measurements.

Photophysical measurements

All measurements were performed under argon and rigorous exclusion of moisture and air. For solid state measurements, single-crystalline bulk material has been used. UV-visible absorption spectra were obtained on an Agilent 1100 Series Diode Array spectrophotometer using standard 1 cm path length quartz cells. Excitation and emission spectra were recorded on an Edinburgh Instrument FLSP920 spectrometer, equipped with a 450 W Xenon arc lamp, double monochromators for the excitation and emission pathways, and a red-sensitive photomultiplier (PMT-R928) as detector. The excitation and emission spectra were corrected using the standard corrections supplied by the manufacturer for the spectral power of the excitation source and the sensitivity of the detector. The quantum yields were measured by use of an integrating sphere with an Edinburgh Instrument FLSP920 spectrometer. The luminescence lifetimes were measured either using a μ F900 pulsed 60 W Xenon microsecond flashlamp, with a repetition rate of 100 Hz, and a multichannel scaling (MCS) module or via time-correlated single photon counting (TCSPC) using pulsed ps laser diodes (5 mW). The emission was collected at right angles to the excitation source with the emission wavelength selected using a double grating monochromator and detected either by a R928-P PMT or a N₂-cooled near-IR PMT. Low temperature measurements were performed in an Oxford Optistat cryostat.

Femtosecond transient absorption spectroscopy

All experiments were performed in quartz cuvettes from Spectrocell (Oreland, PA) with an optical path length of 2 mm. Compound **2** was dissolved in freshly distilled THF, filtered and degassed for at least 15 min before each measurement. The stability of the samples was verified by recording the steady-state absorption spectra before and after the time-resolved measurements.

The transient absorption setup is based on a fs-laser "Solstice" from Newport-Spectra-Physics with a fundamental of 12500 cm⁻¹. The output was split into two parts. One part was used to seed an optical parametric amplifier (Newport-Spectra-Physics, TOPAS) to generate the pump pulse with a pump energy of 100–250 nJ at the wavenumber of excitation and a pulse length shorter than 150 fs. The second part was used to generate the horizontally polarized probe beam by focusing onto a moving CaF₂-plate to produce a white light continuum between 11800 cm⁻¹ and 29400 cm⁻¹. The measurements were carried out under magic angle conditions and the pump and probe beam met under an angle of 6°. The temporal delay of the probe pulse relative to the pump pulse was varied over a maximum range of 8 ns using a motorized, computer-controlled linear stage. After passing the sample, the probe pulses were detected by a CMOS with 4 nm resolution in a range of 12500 – 25000 cm⁻¹. The instrument response function (IRF) was ca. 100 fs and was determined by fitting the coherent artefact. Part of the probe light pulse was used to correct for intensity fluctuations of the white light continuum. A mechanical chopper, working at 500 Hz, blocked every second pulse, in order to measure *I* and *I*₀.

For more details see Auerhammer *et al.*,³

The time resolved spectra were analyzed by global fitting using GLOTARAN (v. 1.2) software⁴⁻⁶. For this purpose, a sequential model was applied to model the Gaussian type IRF, the coherent artefact at time zero, and to yield the evolution associated difference spectra (EADS) with the minimum number of exponential functions producing a satisfying fit. The white light dispersion (chirp) was corrected by fitting a third order polynomial to the cross phase modulation signal of the pure solvent under otherwise identical experimental conditions.

Broadband Fluorescence Upconversion

We used a commercial broadband fluorescence upconversion (FLUPS) set-up⁷ from LIOPTEC which can simultaneously measure fluorescence between 11800 – 25300 cm⁻¹. The laser source was the same as for the fs-TA-measurements. To produce the gate pulse, we used a two-stage optical parametric amplifier (OPA) which was set to 7840 cm⁻¹. The gate pulse was guided onto a BBO type II crystal. The pump pulse was generated in a NOPA and had a wavenumber of 20900 cm⁻¹ and a pulse energy of 650 nJ and was guided over a delay line with a maximum delay of 1.5 ns. The sample was dissolved in freshly distilled THF and was placed in a fused silica cuvette with an optical path length of 1 mm. The emitted fluorescence was also focused onto the BBO crystal where it temporally and spatially overlaps with a gate pulse. The upconverted signal was detected with a CCD-camera (Andor iDus DV420A-BU). The recorded fluorescence spectra were corrected for group velocity dispersion and photometric accuracy using a set of reference dyes with known spectral distribution. The IRF of the setup for this measurement was 260 fs.

A detailed description can be found in Ref. [8].

Single-molecule correlation experiments.

For the single-molecule experiments **2** was mixed with polymethylmethacrylat at a weight ratio of 10¹⁰:1, dissolved in dichloromethane (1mg/ml) and subsequently spincoated (2000rpm for 30s) onto a cleaned glass substrate. The sample was prepared in nitrogen atmosphere and encapsulated for further experiments at ambient conditions. It was mounted in a confocal microscopy setup and illuminated by a 532nm cw-laser at 195µW. Single molecule photoluminescence was collected by a high numerical aperture immersion oil objective (NA=1.49) and detected by two avalanche photo diodes in a Hanbury Brown-Twiss configuration. The g²-function of the detected photons was determined by a hardware correlation card (Becker & Hickl GmbH, DPC-230).

S3

Temperature dependent fluorescence lifetime measurements.

For temperature dependent fluorescence lifetime measurements, **2** was dropcasted onto a glass substrate and cooled to 5K in a contact cryostat that can be moved laterally by a piezo stage to measure photoluminescence intensity maps. An avalanche photo diode recorded the time-dependent fluorescence at different temperatures while the material was periodically excited by a 520nm pulsed laser. Additionally, the fluorescence spectrum under continuous illumination was recorded for every temperature step by a spectrometer-CCD camera combination (Acton SP2500i, camera: pixis 100 BR eXceleon).

General Computational Details

Calculations for free carbenes and complexes **1** and **3-6** were performed with the ORCA 4.1.0 program suite with tight SCF convergence criteria.⁹ Geometry optimizations (gas-phase) were carried out with the PBE0¹⁰⁻¹⁶ functional as implemented in ORCA, and a frequency analysis ensuring that the optimized structures correspond to global energy. The def2-TZVP^{17,18} basis set was used for all atoms together with the auxiliary basis set def2-TZVP/J for the free carbenes, and with the auxiliary basis set SARC/J¹⁹⁻²³ instead in case of the metal complexes, in order to accelerate the computations within the framework of RI approximation. Relativistic effects of the copper(I) complexes were accounted for by employing the ZORA²¹ method, and van der Waals interactions have been considered by an empirical dispersion correction (Grimme-D3BJ).^{24,25} TD-DFT calculations for the first 20 singlet and triplet excited states of **1** and **3-6** were performed with the same functional, but the def2-SVP^{17,18} basis set, using a conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for THF. Adiabatic electron affinities of the free carbenes were obtained by calculating the Δ SCF energy between the geometry optimized neutral and anionic species. Representations of electronic transition differences at isovalues of 0.005 and molecular orbital plots at isovalues of 0.05 were produced with *orca_plot* as provided by ORCA 4.1.0 and with Avogadro²⁶.

Extended Computational Methods and Technical Details for **2**

The extended computational protocol for the [Cu(Cbz)(CAArc)] complex (**2**) closely resembles the one followed in Ref. [27]. The Turbomole program package was used for all geometry optimizations.²⁸ The equilibrium geometry of the electronic ground state was determined using Kohn-Sham density functional theory (DFT)²⁹ employing the PBE0 functional.^{10,13} Solvent effects were included via the conductor-like screening model (COSMO)^{30,31} using a relative permittivity of 7.58 corresponding to THF. For the singlet excited-state geometries linear response time dependent DFT (TDDFT)³² calculations were performed while triplet geometries were optimized in Tamm-Dancoff approximation (TDA).³³ The solvent environment was not relaxed in the excited-state calculations, i.e., calculated emission wave lengths may be compared best to experimental results in the solid state. All nonmetal atoms were represented by the def-SV(P) basis set from the Turbomole basis set library¹⁷, whereas for the Cu ion a relativistic effective core potential (ECP)³⁴ and the associated cc-pVDZ-PP³⁵ basis set were employed. Spin-orbit free electronic excitation energies and oscillator strengths were calculated with the parallelized version of the DFT/MRCI^{36,37} program employing the redesigned Hamiltonian³⁸ in conjunction with the tight configuration selection threshold of 0.8 Eh. DFT/MRCI is a semi empirical multireference configuration interaction method based on Kohn-Sham orbital and energies of a closed-shell BH-LYP^{39,40} anchor configuration representing the electronic ground state. All orbitals with energies of less than -3.0 Eh and more than +2.0 Eh were frozen. 20 singlet and 20 triplet roots were calculated in the DFT/MRCI step. Electronic spin-orbit coupling matrix elements (SOCMEs) and phosphorescence lifetimes were obtained with the SPOCK program.⁴¹⁻⁴³ Herein, a spin-orbit ECP was

S4

used for Cu^{3d} while for all other centers an atomic mean-field integral (AMFI) approximation^{44,45} of the Breit-Pauli Hamiltonian was employed. Intersystem crossing rates were computed in Condon approximation. The Franck-Condon weighted density of states needed — in addition to the SOCMEs — for computing the ISC rate constants were calculated via a Fourier transformation ansatz employing the VIBES program.^{46,47} The time correlation function was damped with a Gaussian function of 10 cm⁻¹ width at half maximum before numerical integration in a time interval of 3 ps on a grid of 2¹⁶ points.

Synthesis and characterization

[CuBr^{(99)CAArC}] (1): In a Schlenk flask, (99)CAArCH)OTf (1.22 g, 2.10 mmol, 1.05 eq.), CuBr·SMe₂ (411 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq.), and NaHMDS (410 mg, 2.24 mmol, 1.12 eq.) were cooled to -78 °C and 20 mL precooled THF were added. The green colored solution was slowly heated to RT overnight and turned orange. The volatiles were removed in vacuo and the residue washed with hexane (3 x 10 mL). The residue was then extracted with 10 mL CH₂Cl₂ and filtered through activated aluminum oxide. The volatiles were removed in vacuo and the residue dissolved in 7 mL THF. Layering of this solution with 15 mL hexane yields a microcrystalline, orange solid, which was isolated and dried in vacuo. Yield: 590 mg (1.03 mmol, 51 %).

Larger single crystals for X-Ray spectroscopy and photoluminescence measurements were obtained by slowly diffusion of pentane into a saturated THF solution of **1**.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.48 - 8.45 (m, 1 H), 7.69 - 7.66 (m, 2 H), 7.42 - 7.37 (m, 1 H), 7.33 - 7.28 (m, 2 H), 7.24 - 7.18 (m, 4 H), 7.14 - 7.09 (m, 3 H), 6.96 - 6.92 (m, 4 H), 2.31 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, CH_{IPr}), 1.13 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, CH₃), 0.15 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 232.3 (s, C_{carbonyl}), 151.7 (s), 146.9 (s), 143.1 (s), 137.9 (s), 134.4 (s), 134.2 (s), 132.2 (s), 130.7 (s), 130.5 (s), 129.7 (s), 129.4 (s), 128.6 (s), 125.8 (s), 125.0 (s), 95.5 (s, NCPheC), 30.2 (s, CH_{IPr}), 27.1 (s, CH₃), 21.5 (s, CH₃).

[Cu(Cbz)^{(99)CAArC}] (2): In a Schlenk flask, **1** (100 mg, 174 μmol, 1.0 eq.), Hcbz (28 mg, 174 μmol, 1.0 eq.), and KHMDS (35 mg, 174 μmol, 1.0 eq.) were dissolved in 8 mL THF and stirred overnight at RT. The reaction mixture was filtered through celite and the volatiles were removed in vacuo. The residue was redissolved in 6 mL THF and layering of this solution with 15 mL hexane yields microcrystalline, orange solid, which was isolated and dried in vacuo. Yield: 74 mg (112 μmol, 64 %).

¹H-NMR spectroscopy reveals 8 mol% THF and hexane left in the powder. Larger single crystals for X-Ray spectroscopy and photoluminescence measurements were obtained by slowly diffusion of pentane into a saturated THF solution of **2**.

¹H NMR (500 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 8.77 - 8.76 (m, 1 H), 7.83 - 7.80 (m, 3 H), 7.78 - 7.75 (m, 1 H), 7.62 - 7.59 (m, 1 H), 7.34 - 7.23 (m, 9 H), 7.11 - 7.10 (m, 4 H), 6.99 - 6.96 (m, 2 H), 6.83 - 6.81 (m, 2 H), 6.80 - 6.77 (m, 2 H), 2.52 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH_{IPr}), 1.09 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, CH₃), 0.21 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 234.1 (s, C_{carbonyl}), 152.2 (s), 150.9 (s), 147.9 (s), 144.0 (s), 139.3 (s), 135.3 (s), 134.7 (s), 132.1 (s), 131.2 (s), 130.8 (s), 130.2 (s), 129.7 (s), 129.0 (s), 126.5 (s), 125.8 (s), 125.4 (s), 123.5 (s), 119.4 (s), 115.7 (s), 115.1 (s), 95.7 (s, NCPheC), 30.8 (s, CH_{IPr}), 26.7 (s, CH₃), 21.9 (s, CH₃). CHNS analysis calcd for C₄₄H₃₉CuN₂·(0.1 eq THF and 0.1 eq hexane) (solvent residue visible in ¹H NMR spectrum): C 80.05, H 6.15, N 4.15; found: C 79.94, H 6.20, N 4.10.

[Cu(acac)^{(99)CAArC}] (3): In a Schlenk flask, **1** (100 mg, 174 μmol, 1.0 eq.), and K(acac) (24 mg, 174 μmol, 1.0 eq.) were dissolved in 8 mL THF and stirred overnight at RT. All volatiles were removed in vacuo and the residue was suspended in 10 mL hexane. The suspension was filtered through celite. Slowly evaporation of the solvent yields **3** as a crystalline, orange-red solid. Yield: 73 mg (123 μmol, 71 %).

¹H NMR (500 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 8.50 - 8.49 (m, 1 H), 7.59 - 7.54 (m, 2 H), 7.27 - 7.22 (m, 3 H), 7.20 - 7.17 (m, 4 H), 7.04 - 7.02 (m, 3 H), 6.98 - 6.96 (m, 4 H), 5.11 (s, 1 H, CH(COMe)₂), 2.51 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH_{IPr}), 1.70 (s, 6 H, COCH₃), 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂), 0.11 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 230.3 (s, C_{carbonyl}), 188.8 (s, COCH₃), 151.2 (s), 147.7 (s), 145.9 (s), 139.5 (s), 136.3 (s), 132.7 (s), 131.7 (s), 131.2 (s), 129.6 (s), 129.3 (s), 129.0 (s), 128.6 (s), 126.0 (s), 124.8 (s), 98.8 (s, CH(COMe)₂), 95.7 (s, NCPheC), 30.5 (s, CH_{IPr}), 27.8 (s, COCH₃), 26.4 (s,

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 22.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). CHNS analysis calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{CuNO}_2$: C 75.04, H 6.47, N 2.37; found: C 75.08, H 6.60, N 2.28.

[Cu(Ph₂acac)^{(P)pp}CAArC] (4): In a Schlenk flask, **1** (100 mg, 174 μmol , 1.0 eq.), and K(Ph₂acac) (46 mg, 174 μmol , 1.0 eq.) were dissolved in 8 mL THF and stirred overnight at RT. All volatiles were removed in vacuo and the residue was suspended in 10 mL hexane. The suspension was filtered through celite. Slowly evaporation of the solvent yields **4** as a crystalline, red solid. Yield: 86 mg (120 μmol , 69 %).

¹H NMR (500 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 8.61 - 8.59 (m, 1 H), 7.91 - 7.89 (m, 4 H), 7.62 - 7.57 (m, 2 H), 7.34 - 7.21 (m, 13 H), 7.10- 7.07 (m, 2 H), 7.05- 7.03 (m, 5 H), 6.66 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{COPh})_2$), 2.62 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH_{IPr}), 1.25 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.17 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 230.7 (s, *C*_{carbonyl}), 183.9 (s, *COPh*), 151.3 (s), 147.7 (s), 146.0 (s), 142.6 (s), 139.5 (s), 136.3 (s), 132.9 (s), 131.9 (s), 131.3 (s), 130.3 (s), 129.8 (s), 129.5 (s), 129.0 (s), 128.6 (s), 128.3 (s), 127.7 (s), 126.0 (s), 124.9 (s), 94.3 (s, *NCPH*₂*C*), 92.7 (s, $\text{CH}(\text{COPh})_2$), 30.6 (s, CH_{IPr}), 26.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). CHNS analysis calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{CuNO}_2$ (0.14 eq hexane) (solvent residue visible in ¹H NMR spectrum): C 78.88, H 6.08, N 1.92; found: C 78.35, H 5.95, N 1.89.

[Cu(Cp)^{(P)pp}CAArC] (5): In a Schlenk flask, **1** (100 mg, 174 μmol , 1.0 eq.), and NaCp (15 mg, 174 μmol , 1.0 eq.) were dissolved in 8 mL THF and stirred overnight at RT. All volatiles were removed in vacuo and the residue was suspended in 10 mL Et₂O. The suspension was filtered through celite and all volatiles were again removed in vacuo. The residue then was dissolved in 6 mL THF. Slowly evaporation of the solvent yields **5** as a crystalline, orange solid. Yield: 51 mg (91 μmol , 52 %).

¹H NMR (500 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 8.30 - 8.27 (m, 1 H), 7.55 - 7.51 (m, 2 H), 7.32 - 7.29 (m, 1 H), 7.24 - 7.20 (m, 2 H), 7.17- 7.14 (m, 4 H), 7.04- 7.03 (m, 2 H), 6.99- 6.96 (m, 1 H), 6.88- 6.86 (m, 4 H), 5.62 (s, 5 H, CH_{Cp}), 2.25 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH_{IPr}), 1.16 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.07 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 243.0 (s, *C*_{carbonyl}), 150.2 (s), 147.5 (s), 145.3 (s), 140.0 (s), 136.3 (s), 133.1 (s), 132.0 (s), 131.1 (s), 129.7 (s), 129.2 (s), 129.0 (s), 128.6 (s), 125.7 (s), 124.9 (s), 96.0 (s, CH_{Cp}), 94.7 (s, *NCPH*₂*C*), 30.4 (s, CH_{IPr}), 26.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). CHNS analysis calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{CuN}$: C 79.61, H 6.50, N 2.51; found: C 79.43, H 6.43, N 2.40.

[Cu(Cp*)^{(P)pp}CAArC] (6): In a Schlenk flask, **1** (60 mg, 105 μmol , 1.0 eq.), and NaCp* (17 mg, 105 μmol , 1.0 eq.) were dissolved in 5 mL THF and stirred overnight at RT. All volatiles were removed in vacuo and the residue was suspended in 3 mL Et₂O. The suspension was filtered through celite and all volatiles were again removed in vacuo. The solid residue was washed with 2 mL cooled pentane. The residue then was dissolved in 3 mL THF. Slowly evaporation of the solvent yields **6** as a crystalline, black solid. Yield: 52 mg (83 μmol , 79 %).

¹H NMR (500 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 8.02 - 8.00 (m, 1 H), 7.56 - 7.49 (m, 2 H), 7.28 - 7.24 (m, 1 H), 7.23 - 7.19 (m, 2 H), 7.17- 7.14 (m, 4 H), 7.03- 7.01 (m, 2 H), 6.97- 6.95 (m, 1 H), 6.90- 6.88 (m, 4 H), 2.25 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, CH_{IPr}), 1.92 (s, 15 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{Cp}}$), 1.15 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.12 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, D₈-THF): δ [ppm] = 242.4 (s, *C*_{carbonyl}), 149.7 (s), 147.6 (s), 146.1 (s), 141.0 (s), 137.0 (s), 132.3 (s), 131.4 (s), 130.9 (s), 129.4 (s), 129.1 (s), 128.9 (s), 128.5 (s), 125.9 (s), 124.7 (s), 102.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{Cp}}$), 94.1 (s, *NCPH*₂*C*), 30.4 (s, CH_{IPr}), 25.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 11.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{Cp}}$). CHNS analysis calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{CuN}$: C 79.61, H 6.50, N 2.51; found: C 79.41, H 6.78, N 2.40.

NMR spectra

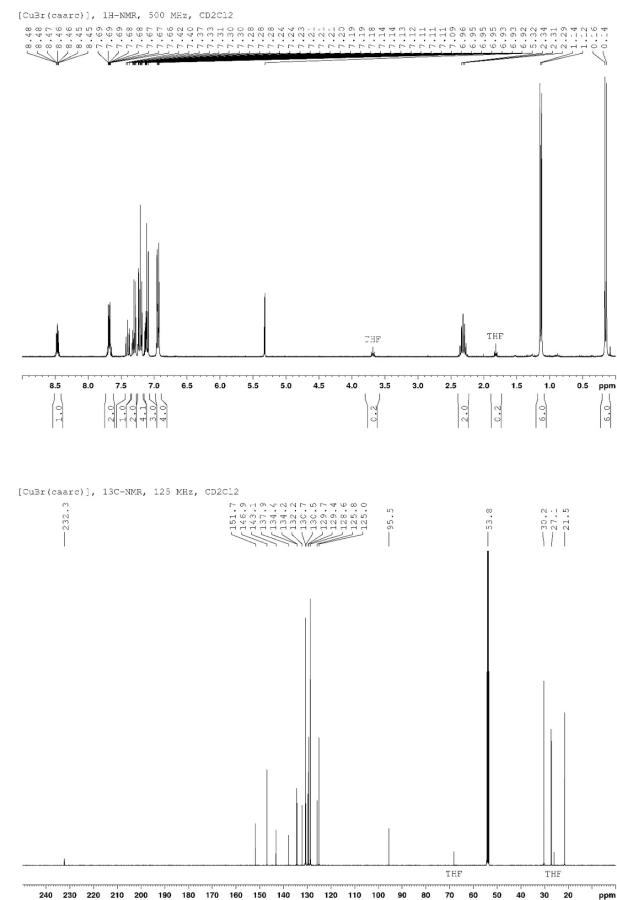
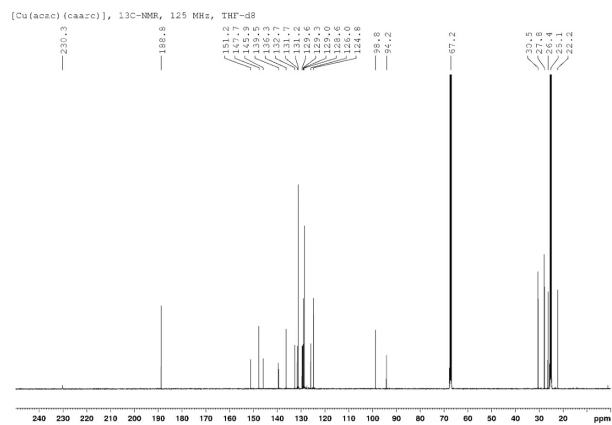
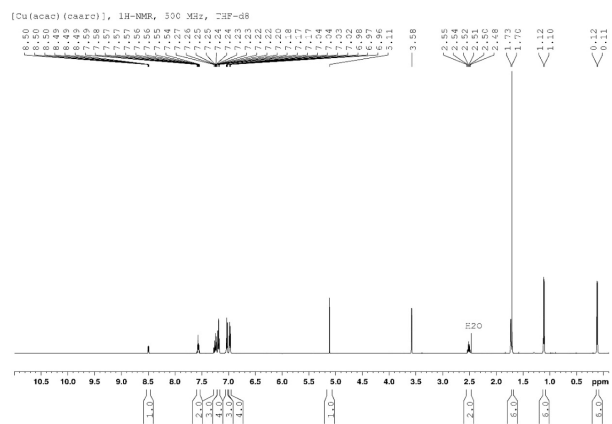
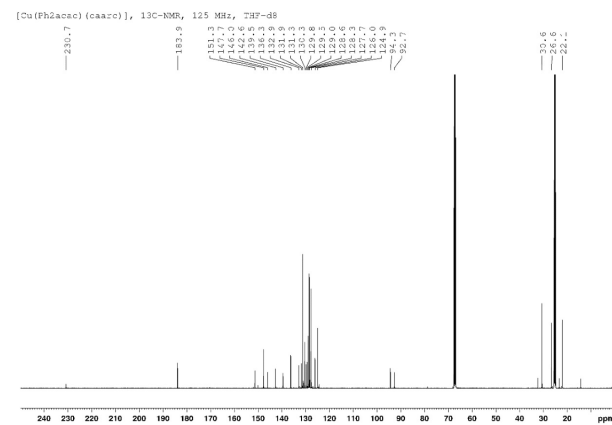
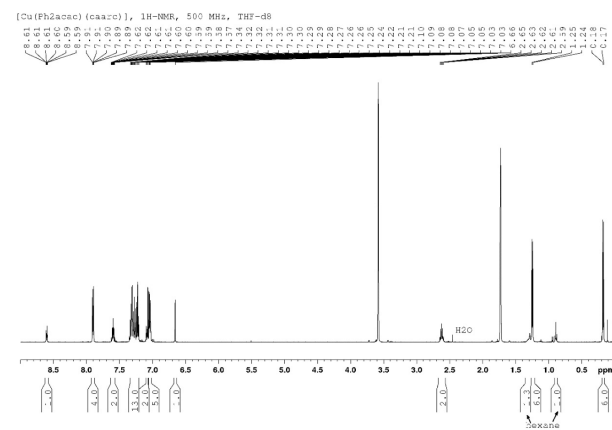


Figure S1. ¹H- and ¹³C{¹H} NMR spectra of [CuBr(CAArC)] (**1**) in CD₂Cl₂.

Figure S4. ¹H- and ¹³C{¹H} NMR spectra of [Cu(acac)(CAArC)] (**3**) in D₂-THF.Figure S5. ¹H- and ¹³C{¹H} NMR spectra of [Cu(Ph₂acac)(CAArC)] (**4**) in D₂-THF.

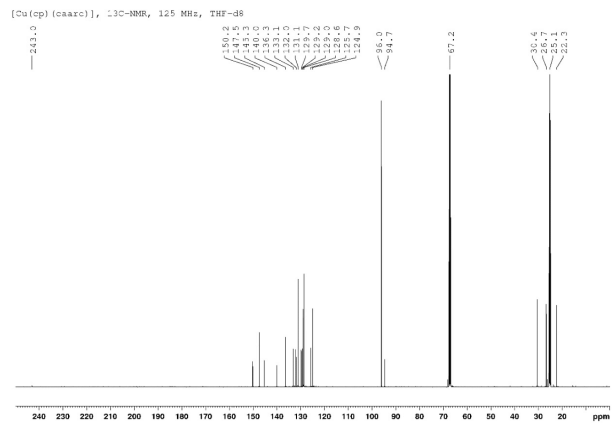
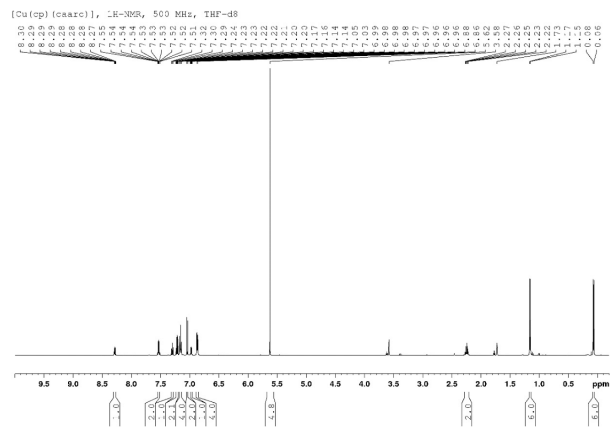


Figure S6. ¹H- and ¹³C{¹H} NMR spectra of [Cu(Cp)(CAArC)] (5) in D₈-THF.

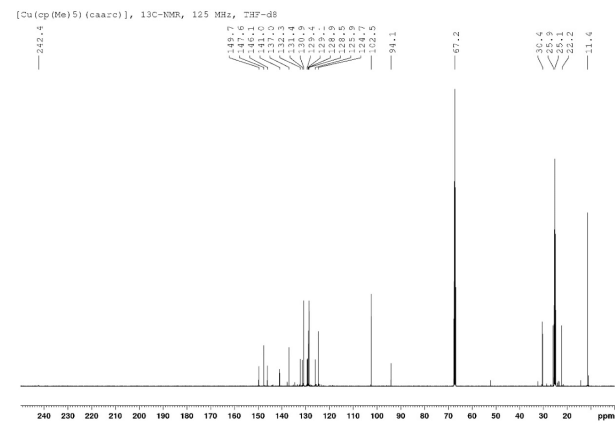
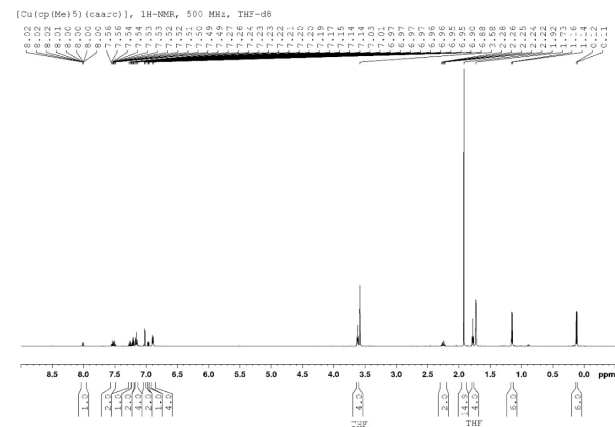


Figure S7. ¹H- and ¹³C{¹H} NMR spectra of [Cu(Cp*)(CAArC)] (6) in D₈-THF.

Crystallographic Details

The crystal data of **[CuBr(CAArC)]**, **[Cu(Ph₂acac)(CAArC)]**, **[Cu(Cp)(CAArC)]** and **[Cu(Cp*)(CAArC)]** were collected on a BRUKER X8-APEX II diffractometer with a CCD area detector and graphite monochromated MoK α radiation. The crystal data of **[Cu(Cbz)(CAArC)]** and **[Cu(acac)(CAArC)]** were collected on a BRUKER X8-APEX II diffractometer with a CCD area detector and multi-layer mirror monochromated MoK α radiation. The structure was solved using intrinsic phasing method⁴⁸ refined with the SHELXL program⁴⁹ and expanded using Fourier techniques. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were included in structure factors calculations. All hydrogen atoms were assigned to idealised geometric positions.

Crystal data for **[CuBr(CAArC)]**: C₂₂H₃₁BrCuN, *M_r* = 573.03, brown block, 0.25×0.18×0.138 mm³, Triclinic space group *P* $\bar{1}$, *a* = 10.565(7) Å, *b* = 10.704(6) Å, *c* = 12.752(7) Å, α = 92.177(10)°, β = 95.452(10)°, γ = 116.018(18)°, *V* = 1285.0(14) Å³, *Z* = 2, ρ_{calcd} = 1.481 g·cm⁻³, μ = 2.426 mm⁻¹, *F*(000) = 588, *T* = 100(2) K, *R_i* = 0.0611, *wR*² = 0.1017, 5056 independent reflections [2 θ ≤52.044°] and 320 parameters.

Crystal data for **[Cu(Ph₂acac)(CAArC)]**: C₁₇H₁₂CuNO₂, *M_r* = 716.35, red plate, 0.294×0.292×0.15 mm³, Triclinic space group *P* $\bar{1}$, *a* = 9.793(5) Å, *b* = 10.8202(16) Å, *c* = 18.064(3) Å, α = 97.741(11)°, β = 97.949(7)°, γ = 105.42(3)°, *V* = 1797.7(11) Å³, *Z* = 2, ρ_{calcd} = 1.323 g·cm⁻³, μ = 0.649 mm⁻¹, *F*(000) = 752, *T* = 100(2) K, *R_i* = 0.0456, *wR*² = 0.0839, 10514 independent reflections [2 θ ≤60.066°] and 464 parameters.

Crystal data for **[Cu(Cp)(CAArC)]**: C₂₇H₃₀CuN, *M_r* = 558.21, red block, 0.559×0.372×0.358 mm³, Orthorhombic space group *Pbca*, *a* = 14.765(5) Å, *b* = 16.931(3) Å, *c* = 22.655(3) Å, *V* = 5664(2) Å³, *Z* = 8, ρ_{calcd} = 1.309 g·cm⁻³, μ = 0.798 mm⁻¹, *F*(000) = 2352, *T* = 100(2) K, *R_i* = 0.0399, *wR*² = 0.0859, 10317 independent reflections [2 θ ≤65.154°] and 356 parameters

Crystal data for **[Cu(Cp*)(CAArC)]**: C₄₂H₄₆CuN, *M_r* = 628.34, purple block, 0.423×0.267×0.22 mm³, Triclinic space group *P* $\bar{1}$, *a* = 11.549(2) Å, *b* = 14.169(7) Å, *c* = 21.429(4) Å, α = 73.816(10)°, β = 89.477(15)°, γ = 88.83(3)°, *V* = 3367.1(19) Å³, *Z* = 4, ρ_{calcd} = 1.239 g·cm⁻³, μ = 0.678 mm⁻¹, *F*(000) = 1336, *T* = 100(2) K, *R_i* = 0.0644, *wR*² = 0.1185, 16037 independent reflections [2 θ ≤55.754°] and 812 parameters. The structure was refined using TWIN keyword (matrix: twin 1 0 0 0 -1 0 0 -1) and 812 parameters. The BASF parameter was refined to 5.5 %.

Crystal data for **[Cu(acac)(CAArC)]**: C₄₁H₄₆CuNO₃, *M_r* = 664.33, orange block, 0.407×0.30×0.197 mm³, Orthorhombic space group *Pna2₁*, *a* = 23.615(11) Å, *b* = 10.033(3) Å, *c* = 14.816(3) Å, *V* = 3511(2) Å³, *Z* = 4, ρ_{calcd} = 1.257 g·cm⁻³, μ = 0.661 mm⁻¹, *F*(000) = 1408, *T* = 100(2) K, *R_i* = 0.0455, *wR*² = 0.0880, 11704 independent reflections [2 θ ≤63.012°] and 422 parameters. The structure was refined using TWIN keyword (matrix: TWIN -1 0 0 0 -1 0 0 0 -1). The BASF parameter was refined to 0.01537%.

Crystal data for **[Cu(Cbz)(CAArC)]**: C₂₄H₂₀CuN₂, *M_r* = 659.31, orange block, 0.389×0.212×0.19 mm³, Monoclinic space group *P2₁/n*, *a* = 14.836(5) Å, *b* = 12.399(5) Å, *c* = 18.325(8) Å, β = 98.24(2)°, *V* = 3336(2) Å³, *Z* = 4, ρ_{calcd} = 1.313 g·cm⁻³, μ = 0.689 mm⁻¹, *F*(000) = 1384, *T* = 100(2) K, *R_i* = 0.0554, *wR*² = 0.1131, 9765 independent reflections [2 θ ≤60.068°] and 428 parameters

Crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center as supplementary publication no. CCDC-1962757 (**[CuBr]^(DPP)CAArC**)), CCDC-1962758 (**[Cu(Cbz)]^(DPP)CAArC**)), CCDC-1962760 (**[Cu(acac)]^(DPP)CAArC**)), CCDC-1962759 (**[Cu(Ph₂acac)]^(DPP)CAArC**)), CCDC-1962762 (**[Cu(Cp)]^(DPP)CAArC**)), CCDC-1962761 (**[Cu(Cp*)]^(DPP)CAArC**)) and. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Cyclic Voltammograms

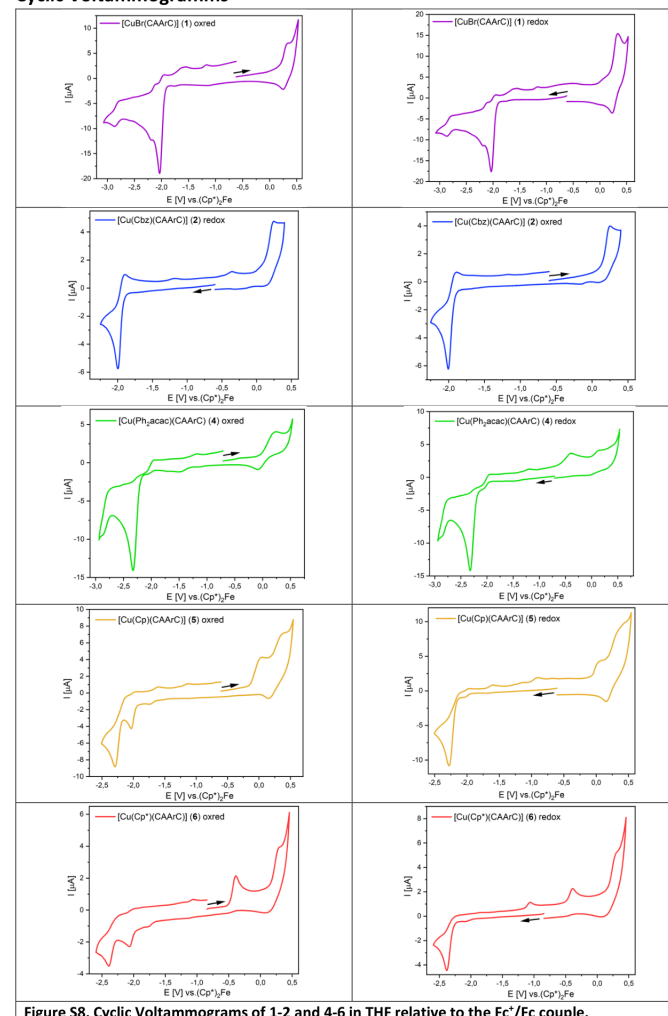


Figure S8. Cyclic Voltammograms of 1-2 and 4-6 in THF relative to the Fc⁺/Fc couple.

Photophysical measurements

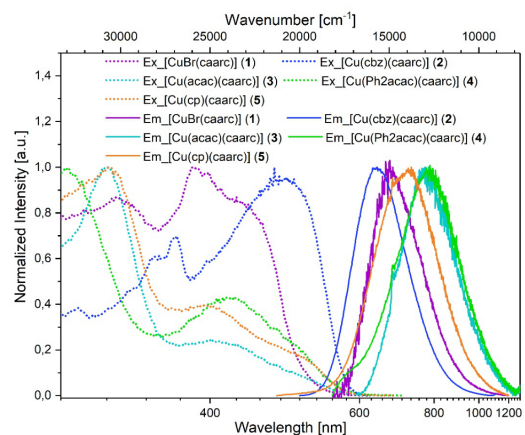


Figure S9. Excitation (dotted line) and emission spectra of 1-5 in PMMA film (10 weight %) at RT.

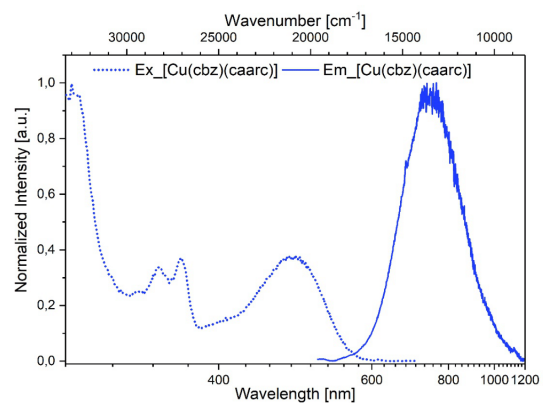


Figure S10. Excitation (dotted line) and emission spectra of 2 in THF solution at RT.

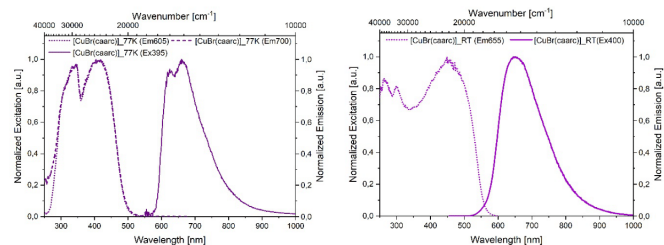


Figure S11. Excitation (dotted/dashed line) and emission spectra (solid line) of 1 in the solid state at 77K (left) and RT (right).

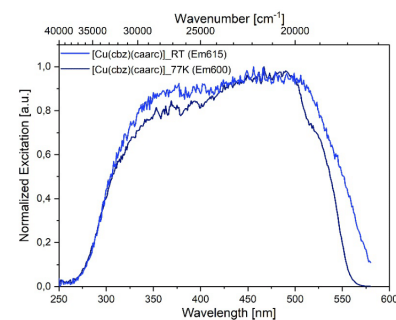


Figure S12. Excitation spectra of 2 in the solid state at 77K and RT.

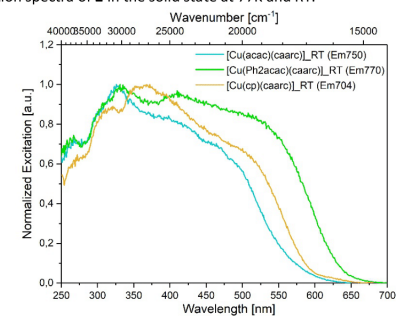


Figure S13. Excitation spectra of 3-5 in the solid state at RT.

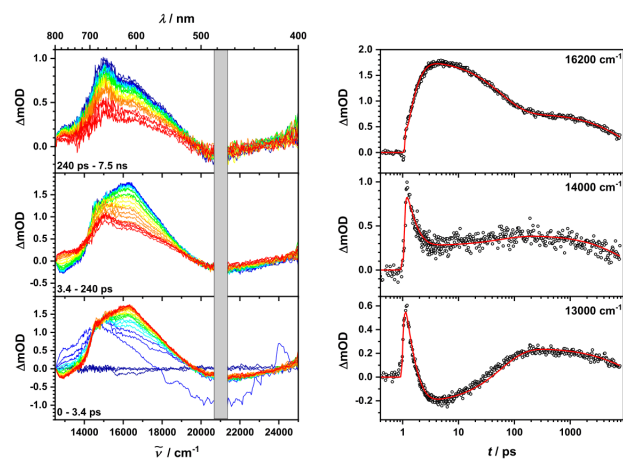


Figure S14. Left: Chirp corrected transient absorption spectra of **2** in THF solution at r.t. after excitation at 21100 cm^{-1} . Spectra are depicted in blue to green at early, and in yellow to red at later times. The grey shaded area is strongly disturbed by scattered pump light. Right: Transient decay profiles (circles) at selected wavenumbers and global fit (red solid line).

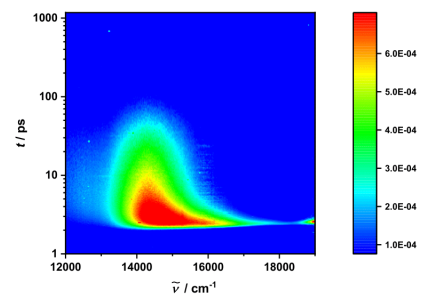


Figure S15. Map of broadband fluorescence upconversion measurement of compound **2** in THF, excitation at 20900 cm^{-1} . The signal at ca. 19000 cm^{-1} is caused by Raman scattering.

S19

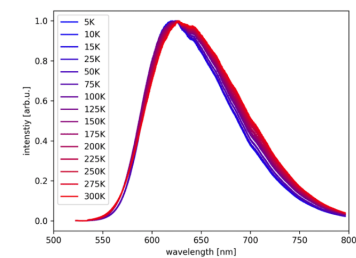


Figure S16. Temperature-dependent luminescence spectra of **2** ($\lambda_{\text{ex}} = 485\text{ nm}$) in the solid state.

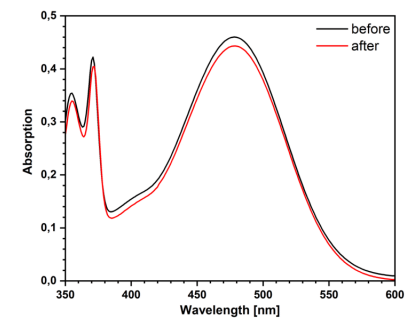


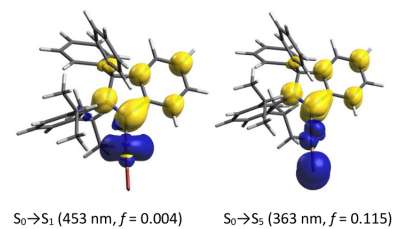
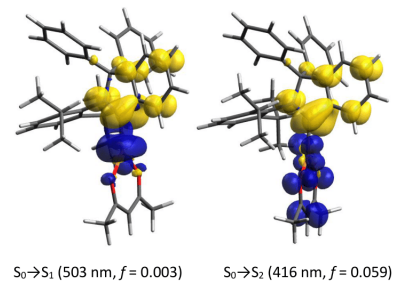
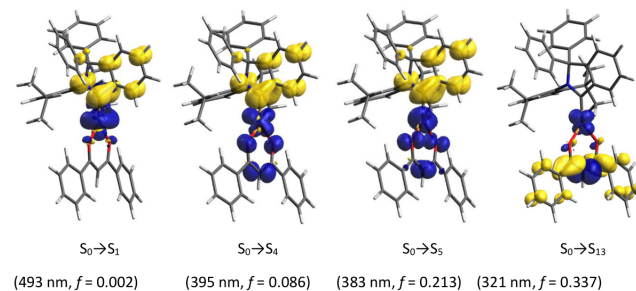
Figure S17. Absorption spectra of $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{CAArC})]$ (**2**) before (black) and after (red) the FLUPS measurement.

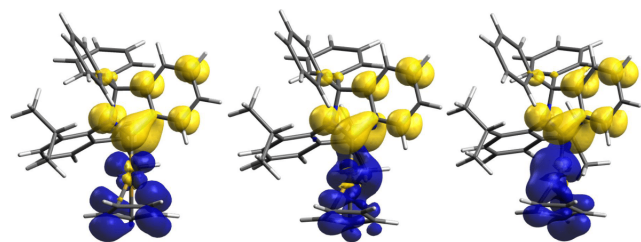
S20

Theoretical studies

Table S1. Selected calculated frontier orbitals of M^e NHC, Dipp NHC, Dipp CAAC, Dipp MAC, Dipp DAC, and Dipp CAArC.

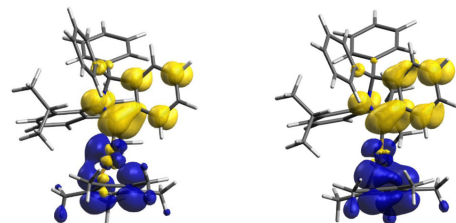
	HOMO	LUMO	LUMO+X
			LUMO+5
			LUMO+2
			LUMO+1
			LUMO+1
			LUMO+1

**Figure S18.** Electron density differences of selected transitions of $[CuBr(^{Dipp}CAArC)]$ (1) (gold: gain of electron density; blue: loss of electron density).**Figure S19.** Electron density differences of selected transitions of $[Cu(acac)(^{Dipp}CAArC)]$ (3) (gold: gain of electron density; blue: loss of electron density).**Figure S20.** Electron density differences of selected transitions of $[Cu(Ph_2acac)(^{Dipp}CAArC)]$ (4) (gold: gain of electron density; blue: loss of electron density).



$S_0 \rightarrow S_1$ (599 nm, $f = 0.000$) $S_0 \rightarrow S_2$ (447 nm, $f = 0.088$) $S_0 \rightarrow S_3$ (442 nm, $f = 0.141$)

Figure S21. Electron density differences of selected transitions of $[\text{Cu}(\text{Cp})(^{\text{Dip}}\text{CAArC})]$ (**5**) (gold: gain of electron density; blue: loss of electron density).



$S_0 \rightarrow S_1$ (755 nm, $f = 0.001$) $S_0 \rightarrow S_2$ (559 nm, $f = 0.241$)

Figure S22. Electron density differences of selected transitions of $[\text{Cu}(\text{Cp}^*)(^{\text{Dip}}\text{CAArC})]$ (**6**) (gold: gain of electron density; blue: loss of electron density).

Table S2. Moduli of spin-orbit coupling matrix elements [cm^{-1}] between low-lying electronically excited states of complex **2** in frozen THF solution.

SOCME	component	S_0 geometry	T_1 geometry	S_1 geometry	T_2 geometry
$ \langle T_1 \hat{H}_{SO} S_1 \rangle $	x	3.15	17.57	3.29	7.85
	y	1.15	1.10	0.66	2.29
	z	0.48	6.79	8.34	0.38
$ \langle T_2 \hat{H}_{SO} S_1 \rangle $	x	138.05	117.05	49.75	124.54
	y	7.70	9.70	3.00	19.29
	z	22.37	44.41	136.08	52.35
$ \langle T_1 \hat{H}_{SO} S_2 \rangle $	x	177.14	154.31	56.83	159.53
	y	9.80	12.33	2.36	25.45
	z	22.85	44.72	150.88	52.07

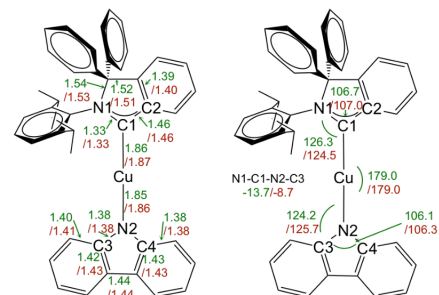


Figure S23. Geometrical parameter comparison (left: bond lengths; right: bond angles) of the molecular structure of **2** obtained by single crystal X-ray diffraction (red) with those of the structure calculated by DFT (green).

References

- (1) Rao, B.; Tang, H.; Zeng, X.; Liu, L.; Melaimi, M.; Bertrand, G. Cyclic (Amino)(aryl)carbenes (CAArCs) as Strong σ -Donating and π -Accepting Ligands for Transition Metals. *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 15128–15132. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14915–14919.
- (2) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- (3) Auerhammer, N.; Schulz, A.; Schmiedel, A.; Holzapfel, M.; Hoche, J.; Röhr, M. I. S.; Mitric, R.; Lambert, C. Dynamic exciton localisation in a pyrene–BODIPY–pyrene dye conjugate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9013–9025.
- (4) van Stokkum, I. H.M.; Larsen, D. S.; van Grondelle, R. Erratum to “Global and target analysis of time-resolved spectra”. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2004**, *1658*, 262.
- (5) Snellenburg, J. J.; Laptinok, S. P.; Seger, R.; Mullen, K. M.; van Stokkum, I. H. M. Glotaran : A Java -Based Graphical User Interface for the R Package TAMP. *J. Stat. Soft.* **2012**, *49*.
- (6) van Stokkum, I. H.M.; Larsen, D. S.; van Grondelle, R. Global and target analysis of time-resolved spectra. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2004**, *1657*, 82–104.
- (7) Gerecke, M.; Bierhance, G.; Gutmann, M.; Ernsting, N. P.; Rosspeintner, A. Femtosecond broadband fluorescence upconversion spectroscopy: Spectral coverage versus efficiency. *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87*, 53115.
- (8) Hattori, Y.; Michail, E.; Schmiedel, A.; Moos, M.; Holzapfel, M.; Krummenacher, I.; Braunschweig, H.; Müller, U.; Pflaum, J.; Lambert, C. Luminescent Mono-, Di-, and Triradicals: Bridging Polychlorinated Triarylmethyl Radicals by Triarylamines and Triarylboranes. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15463–15471.
- (9) Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- (10) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (11) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. ERRATA - Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (12) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1996**, *105*, 9982–9985.
- (13) Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (14) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036.
- (15) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- (16) Perdew, J. P.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Meta-generalized gradient approximation: explanation of a realistic nonempirical density functional. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6898–6911.
- (17) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- (18) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (19) Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- (20) Pantazis, D. A.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Lanthanides. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2229–2238.
- (21) Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.
- (22) Pantazis, D. A.; Neese, F. All-electron scalar relativistic basis sets for the 6p elements. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1292.
- (23) Pantazis, D. A.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Actinides. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 677–684.
- (24) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (25) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- (26) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 17.
- (27) Föllner, J.; Kleinschmidt, M.; Marian, C. M. Phosphorescence or Thermally Activated Delayed Fluorescence? Intersystem Crossing and Radiative Rate Constants of a Three-Coordinate Copper(I) Complex Determined by Quantum-Chemical Methods. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7508–7516.
- (28) TURBOMOLE V7.0, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007; TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- (29) Arnim, M. von; Ahlrichs, R. Performance of parallel TURBOMOLE for density functional calculations. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- (30) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- (31) Schäfer, A.; Klamt, A.; Sattel, D.; Lohrenz, J. C. W.; Eckert, F. COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193.
- (32) Furche, F.; Ahlrichs, R. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433–7447.
- (33) Hirata, S.; Head-Gordon, M. Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291–299.

- (34) Figgen, D.; Rauhut, G.; Dolg, M.; Stoll, H. Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac–Hartree–Fock data. *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227–244.
- (35) Peterson, K. A.; Puzzarini, C. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283–296.
- (36) Grimme, S.; Waletzke, M. A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5645–5655.
- (37) Kleinschmidt, M.; Marian, C. M.; Waletzke, M.; Grimme, S. Parallel multireference configuration interaction calculations on mini-beta-carotenes and beta-carotene. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 44708.
- (38) Lyskov, I.; Kleinschmidt, M.; Marian, C. M. Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 34104.
- (39) Lee; Yang; Parr. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- (40) Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- (41) Kleinschmidt, M.; Tatchen, J.; Marian, C. M. Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: method, test calculations, and application to thiophene. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 824–833.
- (42) Kleinschmidt, M.; Marian, C. M. Efficient generation of matrix elements for one-electron spin-orbit operators. *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 71–79.
- (43) Kleinschmidt, M.; Tatchen, J.; Marian, C. M. SPOCK.CI: a multireference spin-orbit configuration interaction method for large molecules. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124101.
- (44) Heß, B. A.; Marian, C. M.; Wahlgren, U.; Groten, O. A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365–371.
- (45) Schimmelpfennig, B. *Atomic Mean-Field Integral (AMFI) Program*, Stockholm's University 1996.
- (46) Etinski, M.; Tatchen, J.; Marian, C. M. Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 154105.
- (47) Etinski, M.; Tatchen, J.; Marian, C. M. Thermal and solvent effects on the triplet formation in cinnoline. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4740–4751.
- (48) Sheldrick, G. M. SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- (49) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die mich bei der Anfertigung meiner Dissertation unterstützt haben. Ohne eure Hilfe wäre diese Promotionsarbeit nicht möglich gewesen!

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Steffen für die enorme Unterstützung bei der Umsetzung der gesamten Arbeit. Bereits als sehr junger Promotionsstudent wurde mir großes Vertrauen entgegengebracht und mir viel Freiraum für eigene Forschung gewährt, was ich rückblickend als äußerst wertvoll hinsichtlich meiner eigenen Entwicklung als Forscher ansehe. Lieber Andreas, außerdem möchte ich dir für deinen unermüdlichen Arbeitseinsatz danken, mich mit zahllosen wissenschaftlichen Diskussionen und wertvollen Verbesserungsvorschlägen von Präsentationen, Postern und sonstigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen bedingungslos unterstützt zu haben.

Weiterhin gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgesellschaft für die Finanzierung meiner Promotionsarbeit mittels des Graduiertenkollegs 2112 sowie dem Sprecher des GRK 2112, Prof. Dr. Ingo Fischer, welcher mit unermüdlichen Einsatz stets an der positiven Entwicklung der Studenten im GRK 2112 arbeitete. Äußerst positiv habe ich dabei seine interessierte Art wahrgenommen, wodurch studentische Wünsche gehört und nach Möglichkeit umgesetzt wurden. Ebenso dankbar bin ich der Sekretärin des GRK 2112, Ursula Rüppel, sowie den studentischen Sprechern des GRK 2112, Dr. Eileen Welz, Dr. Hans-Christian Schmitt und Dr. Michael Auth, für die außerordentlich angenehme Zusammenarbeit.

Auch bei meinen Doktorandenkollegen des Arbeitskreises Steffen möchte ich mich für die immer gute, produktive und angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Auch wenn die Experimente mal nicht so liefen wie erhofft, bin ich wegen euch immer gerne zur Universität gekommen. Liebe/r Benni, Andre, Thomas, Marvin, Stefan, Julia, Lars und Hendrik, danke für die gemeinsam verbrachte Zeit!

Zudem möchte ich mich bei meinen Bachelorstudenten sowie Praktikanten für ihre praktischen Beiträge zu dieser Arbeit bedanken. Liebe/r Alessandra, Lukas, Lea, Luisa, Christina, Tim, Maik, Christian, Paul und Justin, vielen Dank für eure großartige Unterstützung!

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Todd Marder für die außerordentlich freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis sowie die erlaubte Nutzung der Infrastruktur des AK Marders bedanken. Darüber hinaus möchte ich mich auch bei den restlichen Marders' bedanken, insbesondere bei Dr. Florian Kerner, Dr. Martin Eck, Matthias Feger und Dr. Stefanie Griesbeck.

Weiterhin möchte ich mich explizit bei meinen ausländischen Arbeitskollegen, welche zum einen aktiv eine Verbesserung meiner Englischkenntnisse ermöglichten und zum anderen mir viele verschiedene Kulturen näherbrachten, was ich als unschätzbar wertvolle Erfahrung empfinde. Dear Lujia, Hashem, Goutam, Andrei, Mariia und Ondřej, thank you very much! I really enjoyed the time together. Special thanks also go to you for your homemade food.

Ferner möchte ich mich bei meinen zahlreichen Kooperationspartnern bedanken, welche zum einen die wissenschaftliche Qualität meiner Forschung erhöhten und zum anderen mir Einblicke in spannende Forschungsthematiken außerhalb meiner eigenen Arbeit ermöglichten. Namentlich zu nennen sind hierbei die Professoren Dr. Jens Pflaum, Dr. Christoph Lambert, Dr. Tobias Brixner, Dr. Christian Ganter, Dr. Christel M. Marian, Dr. Ulrich Siemeling und Dr. Igor Koshevoy sowie deren Doktoranden und wissenschaftliche Mitarbeiter.

Auch den Service-Abteilungen (NMR-Spektroskopie, CHN-Analyse, Massenspektrometrie, Röntgenstrukturanalyse, Technische Werkstatt, Glasbläserei) der Julius-Maximilians-Universität

Anhang

Würzburg und der Technischen Universität Dortmund gebührt mein außerordentlicher Dank für die Durchführung verschiedener Messungen und das Anfertigen von speziellen Glasgeräten. Ebenso hilfreich für mich war die stets positive Zusammenarbeit mit den Sekretariaten der Arbeitskreise Steffen, Marder und Braunschweig sowie dem Institutssekretariat des Anorganischen Instituts der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, wofür ich mich herzlich bedanke.

Zu tiefstem Dank verpflichtet bin meinen Kommilitonen Dr. Florian Kerner, Dr. Andreas Hock sowie Michael Dömling, die mich von Beginn meines Studiums an begleiteten und sich in allen Situationen immer als zuverlässige Freunde und Helfer herausstellten. Ohne euch hätte ich mein Studium nicht so erfolgreich wie geschehen absolvieren können. Lieber Florian, Michael und Andreas, vielen Dank für eure Hilfe in allen Lebenslagen, sei es als Unterstützer im Lernprozess, Umzugshelfer oder Heimwerkerkollegen. Ihr seid wahre Freunde, welche man sich besser nicht wünschen kann! Unsere gemeinschaftlichen abendlichen Aktivitäten während des Studiums werde ich zutiefst vermissen!

Darüber hinaus möchte ich noch Dr. Benjamin Hupp explizit erwähnen, welchen ich als wichtigsten Arbeitskollegen während meiner Promotion wahrgenommen habe. Lieber Benni, vielen Dank dir dafür, dass du mir immer mit Rat und Tat zur Seite standest sowie für deine Freundschaft und unermüdliche Diskussionsbereitschaft. Du hast Recht, wir waren nicht immer einer Meinung. Dennoch habe ich deine Meinung immer äußerst geschätzt, hat sie mir doch immer alternative Sichtweisen aufgezeigt, die mir zunächst verborgen blieben. Auch für die außeruniversitären Hilfstätigkeiten deinerseits, sei es als Umzugshelfer bei meinen zahlreichen Umzügen oder aber fürs Näherbringen eines gewissen freizeithlichen Zeitvertreibs, möchte ich mich vielmals bei dir bedanken. Du bist für mich zu einem Freund geworden, den ich keinesfalls missen möchte!

Der Dank an die wichtigste Person kommt zuletzt, auch wenn ich nicht in Worte verfassen kann, was diese Person alles für mich getan hat. Liebe Corinna, der größte Dank gebührt dir. Vielen, vielen Dank für alles, was du für mich getan hast. Ohne deine unendliche Unterstützung, Geduld, Rücksichtnahme und Opferbereitschaft wäre diese Arbeit nie zustande gekommen. Es ist schier unglaublich, wie du unsere Alltagsprobleme immer wieder aufs Neue weglächelst und meine zahllosen Überstunden und Wochenendarbeiten klaglos ertragen hast, auch wenn dadurch das Familienleben mal wieder zurückstecken musste. Der notwendige Studienortswechsel innerhalb meiner Promotionszeit verursachte für uns als Familie einen riesengroßen Berg an organisatorischer Arbeit und ich bin wirklich froh darüber, dass du einen Großteil davon für mich übernommen hast. Dafür gebührt dir tausend Dank. Liebe Corinna, du warst und bist der größtmögliche Rückhalt in meinem Leben. Dafür möchte ich dir von Herzen danken. Du bist ein unbeschreiblich toller Mensch und ich bin unfassbar glücklich, mein Leben mit dir verbringen zu dürfen. Vielen Dank für alles!

Vollständige Publikationsliste

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

- 2016** „Near Infrared Luminescence and Inner Filter Effects of Lanthanide Coordination Polymers with 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene“
N. Dannenbauer, P. R. Matthes, T. P. Scheller, J. Nitsch, S. H. Zotnick, M. S. Gernert, A. Steffen, C. Lambert, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7396.
- 2017** „Cyclische Alkyl(Amino)Carbene als π -Chromophor für Phosphoreszierende Cu(I)-Komplexe“
M. Gernert, Vortrag *Koordinationschemie-Treffen 2017*, Potsdam.
„A Cyclic Alkyl(Amino)Carbene as Two-Atom- π -Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear Cu(I) Complexes“
M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 2206.
- 2019** „Cu-F Interactions between cationic linear NHC-Cu(I)-Pyridine Complexes and their Counterions greatly enhance blue Luminescence Efficiency“
A. Liske, L. Wallbaum, T. Hölzel, J. Föllner, M. Gernert, B. Hupp, C. Ganter, C. M. Marian, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5433.
- 2020** „Cyclic (amino)(aryl)carbenes (CAArCs) enter the field of chromophor ligands – Expanded π system leads to unusually deep red emitting Cu^I compounds“
M. Gernert, L. Balles-Wolf, F. Kerner, U. Müller, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. M. Marian, J. Pflaum, C. Lambert, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8897.