

Synthese und Studien photoaktiver Übergangsmetallkomplexe

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
Stefan Koop, M. Sc.
geboren am 16.03.1993 in Haren

Dortmund 2023

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am: 25.10.2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Henke

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Prüfer: Prof. Dr. Sebastian Henke

Vorsitzende/r der Prüfungskommission: Prof. Dr. Daniel Summerer

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 19.01.2024

Für Erwin





„Wenn Eisen in den Flammen erhitzt und geschlagen wird, entsteht ein hervorragendes
Schwert.“

Nichiren Daishonin

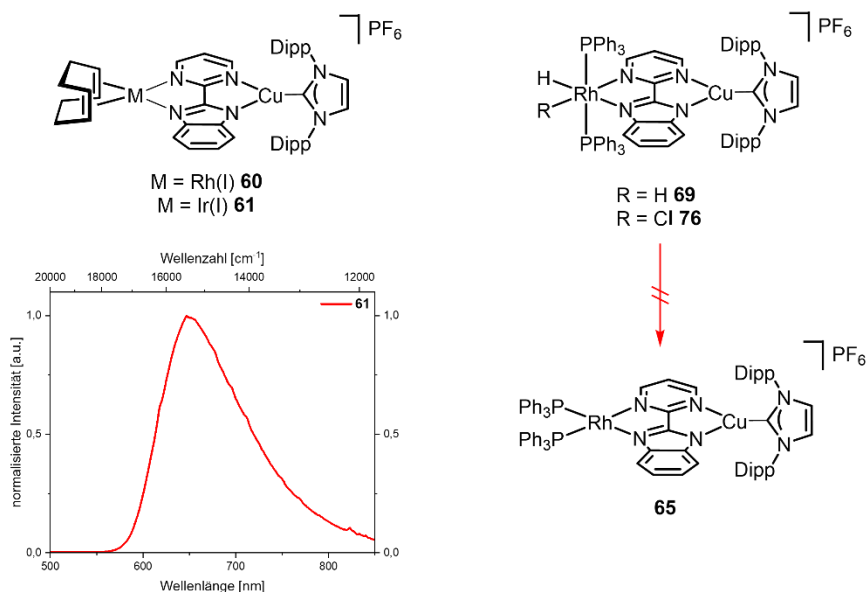


Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahren sind $3d$ -Übergangsmetallkomplexe aufgrund ihrer möglichen Verwendung als Photokatalysatoren oder als emittierende Materialien in elektronischen Geräten zunehmend in den Fokus der Forschung gerückt.^[1]

Im ersten Projekt dieser Promotion wurde die Darstellung neuartiger NHC-Übergangsmetallkomplexe auf Basis von Mangan und Vanadium und ihre Eignung als photoinduzierte, schaltbare Radikalspezies untersucht. Neben der erfolgreichen Synthese von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{IDipp})]$ **36** und $[\text{VCl}_3(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ **44** wurden in Kooperation mit der Gruppe um UDO RADIUS zwei Vanadiumverbindungen elektrochemisch untersucht. Jedoch erwiesen der $[\text{VCl}_3(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ **45** und $[\text{V}(\text{IMes})\text{Cl}_3]$ **46** als nicht redoxstabil, welche die Verwendung als schaltbare Radikalspezies nicht ermöglicht.

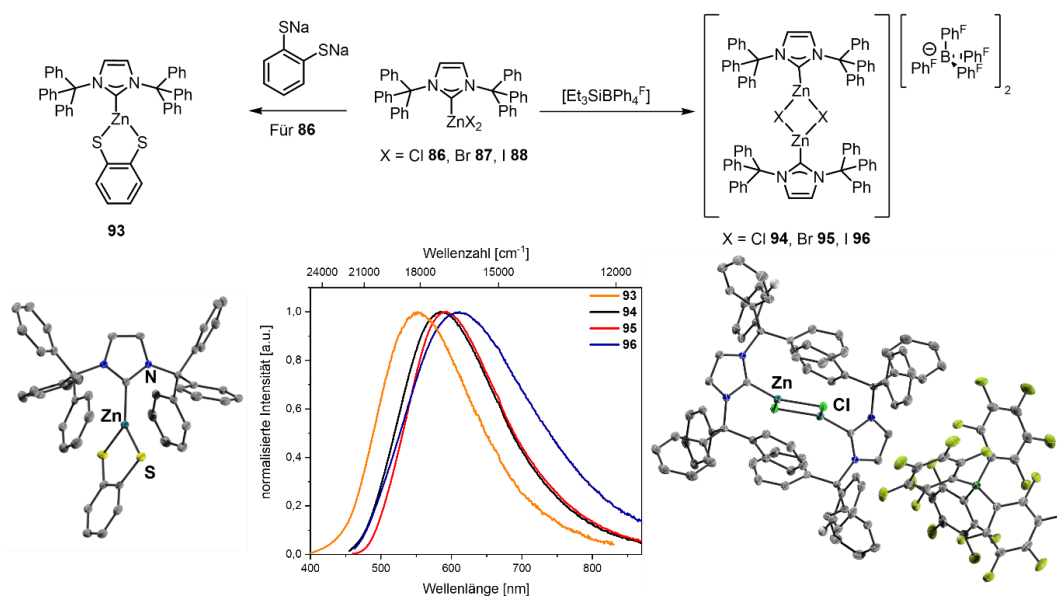
Kupfer(I)-komplexe eignen sich durch ihre d^{10} -Konfiguration als Photosensibilisatoren für Photokatalysatoren, da strahlungslose Aktivierung durch dd^* -Übergänge nicht stattfindet. Bereits AKITA und Mitarbeiter zeigten, dass die bimetallische Photokatalyse durch die Kombination klassischer Katalysatoren mit Photosensibilisatoren Zugang zu neuen Reaktionspfaden eröffnet.^[2,3] Daher wurde in einem weiteren Projekt die Synthese bimetallischer Kupfer-Rhodium/Iridiumkomplexe und ihre Eignung als Katalysatoren für die Hydroaminierung untersucht.



Es wurde vier neue bimetallische Komplexe **60**, **61**, **69** und **76** synthetisiert und untersucht, jedoch scheiterten alle Syntheseveruche zur Darstellung des möglichen Rhodium(I)-katalysatorkomplexes **65**, welche mit einer möglichen Zersetzung des Komplexes einhergeht und die Untersuchung zur Hydroaminierung enorm erschwert. Interessanterweise zeigte

Komplex **61** nach Anregung eine rote Emission, welche in Zukunft weiter untersucht werden soll.

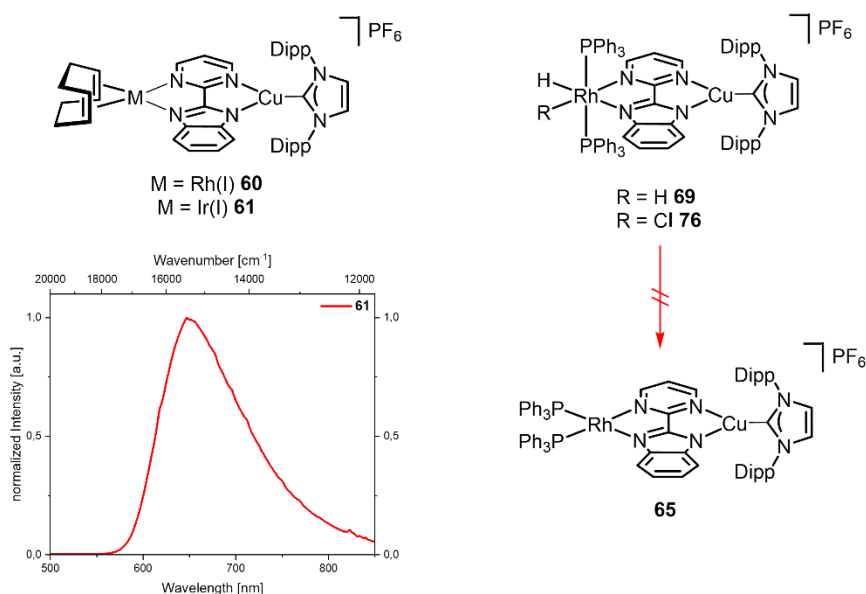
Neben Kupfer besitzt Zink auch eine d^{10} -Konfiguration, welche Zink für photophysikalische Anwendungen interessant macht. Daher wurde sich im letzten Projekt dieser Promotion auf die Synthese und Untersuchung von photolumineszenten Zn(II)-Komplexen in niedrigen Koordinationsmodi konzentriert, welche Carbenliganden als π -Chromophore tragen. Um niedrige Koordinationsmodi zu stabilisieren, wurde das sterisch anspruchsvolle Carben *N,N*-bis(triphenylmethyl)imidazolyliiden (ITr) für die Reaktion mit ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$) verwendet, wobei die trigonal-planaren Komplexe $[ZnX_2(ITr)]$ **86-88** dargestellt wurden.



Leider wurde bei der Bestrahlung mit UV-Licht eine photoinduzierte Zersetzung von **86-88** beobachtet. Nach der Abstraktion der Halogenide wurde eine Dimerisierung beobachtet, welche zu den Komplexen **94-96** führte. Alle drei dimeren Spezies zeigen im Festkörper bei Raumtemperatur Photolumineszenz mit Emissionsmaxima von $\lambda = 590$ nm (**94**), 595 nm (**95**) und 611 nm (**96**) und Quantenausbeuten im Bereich von 2-4% (297K) und 6-19% (77K). Die gemessenen Werte der Lebensdauer liegen im Bereich von μs . Darüber hinaus ergaben die Messungen bei niedrigen Temperaturen keinen Hinweis auf TADF, was das mit den Dimeren verbundene Phänomen der Phosphoreszenz bestätigt. Der Austausch der Chloride durch den Dithiophenolatliganden (bdt) führte zur Darstellung von Komplex **93**, welcher eine langlebige Phosphoreszenz ($\lambda_{max} = 552$ nm) mit einer Lebenszeit τ_{amp} von 9.03 ms bei 297K aufweist. In Kooperation mit CHRISTEL MARIAN und MARKUS PUTSCHER der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf wurden DFT/MRCI-Rechnungen zu Komplex **93** durchgeführt, welche die Emission einem ligandenzentrierten Triplettzustand des bdt-Liganden zuordnen. Diese Ergebnisse liefern eine neue Klasse von seltenen phosphoreszierenden Zn(II)-Komplexen, die für photokatalytische Anwendungen interessant sein könnten.

Abstract

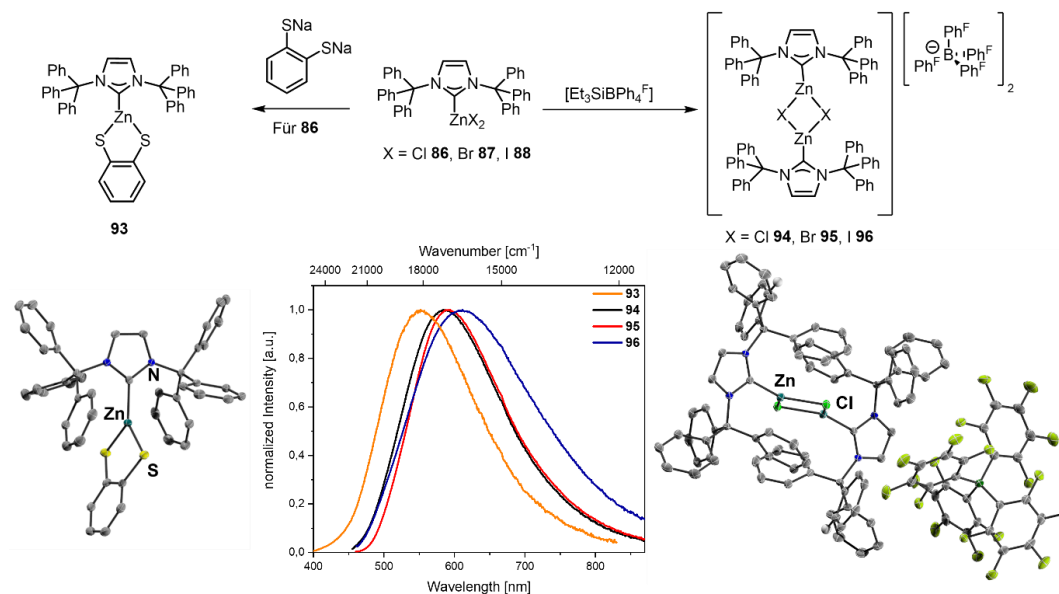
In recent years, 3d transition metal complexes have increasingly become the focus of research due to their potential use as photocatalysts or as emitting materials in electronic devices.^[1] The first project of this PhD investigated the preparation of novel NHC transition metal complexes based on manganese and vanadium and their suitability as photoinduced switchable radical species. In addition to the successful synthesis of $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{IDipp})]$ **36** and $[\text{VCl}_3(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ **44**, two vanadium compounds were electrochemically investigated in cooperation with the group of UDO RADIUS. However, $[\text{V}(\text{CAACMe})\text{Cl}_3]$ **45** and $[\text{V}(\text{IMes})\text{Cl}_3]$ **46** proved to be non-redox stable, which does not allow their use as switchable radical species. Copper(I) complexes are suitable as photosensitizers for photocatalysts due to their d^{10} configuration, since radiationless activation by dd^* transitions does not occur. Already AKITA and co-workers showed that bimetallic photocatalysis opens access to new reaction pathways by combining classical catalysts with photosensitizers.^[2,3] Therefore, in another project the synthesis of bimetallic copper-rhodium/iridium complexes and their suitability as catalysts for hydroamination was investigated.



Four new bimetallic complexes **60**, **61**, **69** and **76** were synthesized and investigated, however, all synthesis attempts to prepare the possible rhodium(I) catalyst complex **65** failed, which is associated with possible decomposition of the complex and greatly complicates the investigation for hydroamination. Interestingly, complex **61** showed red emission after excitation, which will be further investigated in the future.

In addition to copper, zinc also has a d^{10} configuration, which makes zinc interesting for photophysical applications. Therefore, the last project of this PhD focused on the synthesis and investigation of photoluminescent Zn(II) complexes in low coordination modes bearing carbene ligands as π -chromophores. In order to stabilize low coordination modes, the sterically

demanding carbene *N,N'*-bis(triphenylmethyl)imidazolyliene (ITr) was used for the reaction with ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$), where trigonal-planar complexes $[ZnX_2(ITr)]$ **86-88** were presented.



Unfortunately, photoinduced decomposition of **86-88** was observed upon irradiation with UV light. After abstraction of the halides, dimerization was observed leading to complexes **94-96**. All three dimeric species exhibit photoluminescence in the solid state at room temperature with emission maxima of $\lambda = 590$ nm (**94**), 595 nm (**95**) and 611 nm (**96**) and quantum yields in the range of 2-4% (297K) and 6-19% (77K). The measured lifetime values are in the range of μs . Moreover, the measurements at low temperatures gave no evidence of TADF, confirming the phosphorescence phenomenon associated with the dimers. Exchange of the chlorides with the dithiophenolate ligand (bdt) led to the preparation of complex **93**, which exhibits long-lived phosphorescence ($\lambda_{max} = 552$ nm) with a lifetime τ_{amp} of 9.03 ms at 297K. In collaboration with CHRISTEL MARIAN and MARKUS PUTSCHER of Heinrich Heine University in Düsseldorf, Germany, DFT/MRCI calculations were performed on complex **93** that assign the emission to a ligand-centered triplet state of the bdt ligand. These results provide a new class of rare phosphorescent Zn(II) complexes that could be of interest for photocatalytic applications.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von PROF. DR. ANDREAS STEFFEN in der Zeit von Dezember 2018 bis Oktober 2023 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

Zuerst möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben, ohne euch wäre dies nicht möglich gewesen.

Zu Beginn möchte ich PROF. DR. ANDREAS STEFFEN danken. Vielen Dank für die Möglichkeit in deinem Arbeitskreis an vielen spannenden Themen zu forschen, die sehr lehrreiche Zeit und deine Unterstützung während dieser Arbeit.

PROF. DR. SEBASTIAN HENKE möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die vielen aufmunternden Worte während des Schreibprozesses danken.

Vielen Dank an PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN und MARKUS PUTSCHER für die quantenchemischen Berechnungen für den Zinkkomplexes **93**, durch die ein besseres Verständnis der photophysikalischen Prozesse ermöglicht wurde.

Vielen Dank an PROF DR UDO RADIUS und GÜNTHER HORRER für die Synthese und Bereitstellung der Vanadiumkomplexe für elektrochemische Untersuchungen.

Ein großer Dank geht an DR. BENJAMIN HUPP. Vielen Dank Benjamin für die vielen Gespräche, ob fachlicher Natur oder nicht. Für dein immer offenes Ohr bei Problemen. Auch wenn die Welt oftmals unterzugehen schien, wusstest du immer mich zu beruhigen und mir weiterzuhelfen. Vielen Dank dafür.

A big thanks also goes to the current and former members of the Steffen group. I had a great time here.

First of all, I would like to thank LARS JANIAK, HENDRIK BUSEN and JULIA KUHN. Without you I would not be where I am today. Thank you.

Many thanks to DR. ANDRÉ MUTHIG for the numerous scientific discussions, the exciting Yu-Gi-Oh duels, your funny and encouraging manner and for proofreading.

Many thanks also to DR. ONDREJ MRÓZEK. Thank you for the enormous help with scientific problems and your open ear also with non-scientific problems and of course also for the "schnelles Helles".

A big thank you goes to LILITH ÜNAL, ANDREAS PRÜFER, JONATHAN WATTENBERG, DANIEL MAAZ and JULIA KUHN, for proofreading.

I would also like to sincerely thank the rest of the working group - ANAHITA EMMINGHAUS, PAUL RUER, CEDRIC ARNDT, JUSTIN WIELAND, INDRANIL SEN, SABYASACHI MAITY, JANA NOLTE, MOUSREE MITRA, and ALEKSANDAR RADOJCIC - for brightening up everyday lab life and creating a pleasant working atmosphere.

Vielen Dank geht auch meine Auszubildene JACQUELINE GRÜNDEL für die gemeinsame Zeit im Labor und die tatkräftige Unterstützung bei der synthetischen Arbeit.

Besonderer Dank gilt PEGGY SIEG und HELGA SCHULTE, ohne euch würde dieser Arbeitskreis nicht funktionieren.

Weiterhin möchte ich den gemeinsamen Einrichtungen der CCB danken. Vielen Dank an die gesamte NMR-Abteilung für die Messung der NMR-Proben und MARKUS HÜFFNER für die Durchführung der Elementaranalysen.

Auch außerhalb dieses Arbeitskreises möchte ich mich bei vielen Personen bedanken, die mich während dieses Studiums und auch weit darüber hinausbegleitet haben.

Vielen Dank an KATHRIN, KLAUS und EMILY BIALLUCH für die Unterstützung während dieser Promotionsarbeit.

Many thanks to ADITYA TRIPATHI and AGOSTINA PEDREIRA for the encouraging meetings and our hiking trips.

Ein weiterer Dank gilt meiner Clique aus dem Emsland. Ihr wisst immer, mich aus dem Großstadttrubel zu entführen und abzulenken.

Ein großes Dankeschön gilt meinen Freunden LARS JANIAK, MARVIN KLOß, ANDRÉ PLATZEK und JONATHAN WATTENBERG für die witzigen Urlaube, Geburtstage, unsere Friendsdays und eure Freundschaft. Ihr wusstet stets, mich aufzubauen und zu unterstützen. Danke.

Liebe JULIA KUHNT, vielen Dank für deine Unterstützung und dein immer offenes Ohr. Ich weiß gar nicht, wie diese Zeit ohne dich hätte meistern können!

Liebe JACQUELINE GRAW, lieber DANIEL MAAZ, ich danke euch von ganzem Herzen für eure immerwährende Unterstützung nicht nur während dieser Promotionsarbeit.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken, ohne eure liebevolle Unterstützung wäre dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

Vollständige Publikationsliste

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits in Fachjournalen und im Rahmen von Konferenzen veröffentlicht.

Zeitschriftenartikel

A. M. T. Muthig, J. Wieland, S. Koop, C. Lenczyk, F. Kerner, B. Hupp, A. Steffen* Synthesis and Photophysical Studies of Copper(I) CAAC Half-Sandwich Complexes as a Highly Modifiable Class of Emitters *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 17427.

M. T. Muthig, J. Wieland, C. Lenczyk, S. Koop, J. Tessarolo, G. H. Clever, B. Hupp, A. Steffen* Towards Fast Circularly Polarized Luminescence in 2-Coordinate Chiral Mechanochromic Copper(I) Carbene Complexes *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300946.

S. Koop, O. Mrózek, L. Janiak, A. Belyaev, M. Putscher, C. M. Marian*, A. Steffen* Synthesis, Structural Characterization and Phosphorescence Properties of Trigonal Zn(II) Carbene Complexes *Inorg. Chem.* **2023**, in revision

Poster

V and Mn based Metalloradicals - A Proposal, S. Koop, O. Mrózek, A. Steffen*, *WDKL*, Haltern am See, **2019**

Synthesis and Photoluminescence of low coordinated Zn(II)-Carbene Complexes, S. Koop C. M. Marian, A. Steffen*, *Symposium SPP 2102: Light controlled reactivity of metal complexes*, Jena, **2022**.



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Metallorganische Verbindungen mit Radikalcharakter	1
1.2	Allgemein: Photoaktive Übergangsmetallkomplexe.....	5
1.3	Allgemeine Photophysik.....	6
1.3.1	Absorption, Erlaubtheit elektronischer Übergänge und deren Auswahlregeln	8
1.3.2	Interkombination	11
1.3.3	Phosphoreszenz.....	14
1.3.4	Thermische aktivierte verzögerte Fluoreszenz	16
1.4	Photokatalyse	17
1.4.1	Photoredoxkatalyse	19
1.4.2	Energietransferkatalyse	21
1.5	d ¹⁰ -Metallkomplexe als vielversprechende Alternative zu seltenen Übergangsmetallen	28
1.5.1	Kupfer(I)komplexe als mögliche Emittermaterialien und Photokatalysatoren	28
1.5.2	Zink(II)-komplexe als mögliche Emittermaterialien und Photokatalysatoren	31
2.	Zielsetzung dieser Arbeit	37
2.1	Synthese und Studien zu Mangan- und Vanadium-NHC-Komplexen in Hinblick auf die Erzeugung möglicher Metalloradikale	37
2.2	Synthese bimetallischer Übergangsmetallkomplexe in Hinblick auf die photokatalysierte Hydroaminierung	38
2.3	Synthese und photophysikalische Studien zu neuen niedrigkoordinierten lumineszenten Zink(II)-Komplexen	41
3.	Ergebnisse und Diskussion - Metallorganische Radikale.....	43
3.1	Einleitung.....	43
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von NHC-Mangankomplexen.....	44
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von NHC-Vanadiumkomplexen.....	48
3.1.3	Elektrochemische Untersuchungen von [VCl ₃ (CAAC ^{Me})] 45 und [VCl ₃ (IMes)] 46	52
3.2	Zusammenfassung und Ausblick	53

4.	Ergebnisse und Diskussion – Bimetallische Photokatalyse	55
4.1	Einleitung	55
4.2	Synthese und Charakterisierung der bimetallichen Komplexe	59
4.2.1	Synthese der Rhodium-Vorstufen.....	59
4.2.2	Synthese der Iridium-Vorstufen [Ir(COD)Cl] ₂ (8)	61
4.2.3	Synthese der Photosensibilisatoren mit π -Brückenligand.....	62
4.2.4	Synthese der bimetallichen Komplexe 60,61, 69 und 76.....	64
4.2.5	Photophysik der mono- und bimetallichen Systeme.....	87
4.2.6	Emissionsspektren	91
4.2.7	Zusammenfassung und Ausblick.....	94
5.	Ergebnisse und Diskussion – Niedrig koordinierte Zn(II)-Komplexe	96
5.1	Einleitung	96
5.2	Synthese und Charakterisierung	98
5.2.1	Synthese eines sterisch anspruchsvollen Ligandensystems.....	98
5.2.2	Synthese erster trigonaler Zn(II)-Komplexe	99
5.2.3	Austausch der Halogenide	103
5.2.4	Syntheseversuche zur Darstellung [ZnCl(pnz)(ITr)] 89 und [ZnCl(ptz)(ITr)] 90 104	
5.2.5	Syntheseversuche zur Darstellung von [ZnCl(cz)(ITr)] 91 und [ZnCl(cz ^{tbu})(ITr)] 92 107	
5.2.6	Photophysikalische Untersuchungen der trigonalen Zn(II)-Komplexe	117
5.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	128
6.	Experimenteller Teil	130
6.1	NMR-Spektroskopie	130
6.2	Elementaranalyse	130
6.3	Elektrochemische Messungen.....	130
6.4	Massenspektrometrie	130
6.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	130
6.6	Photophysikalische Messungen	131

6.7	Quantenchemische Berechnungen.....	131
6.8	Präparative Synthesen	132
6.8.1	Metallorganische Radikale.....	132
6.8.2	Synthese von Bis(CAAC ^{Me})VCl ₃ 44	135
6.8.3	Bimetallische Photokatalyse	135
6.8.4	Niedrig koordinierte Zn(II)-Komplexe	142
7.	Literaturverzeichnis	152
8.	Anhang.....	160



Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	Äq	Äquivalent/e
CAAC	Cyclisches Aminoalkylcarben	CAArC	cyklisches Aminoarylcarben
Cz	Carbazolat	Cz ^{tbu}	1,9-Di- <i>tert</i> -Butylcarbazolat
Cp	Cyclopentadienyl	Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CT	<i>Charge Transfer</i> , Ladungstransfer	d	Dublett
DCM	Dichlormethan	DET	DEXTER-Energietransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
EQE	Externe Quanteneffizienz	EL	Elektrolumineszenz
<i>et al.</i> (lat.)	<i>et alii</i> , und andere	FCWD	<i>Franck-Condon-weighted density of states</i> , nach Franck-Condon-Faktoren gewichtete Zustandsdichte
HMDS	Hexamethyldisilazid	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , Höchstes besetztes Molekülorbital
IC	<i>Internal Conversion</i> , Innere Umwandlung	IDipp	1,3-Bis(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazol-2-yliden
(R)ISC	<i>(reverse) Intersystem Crossing</i> , (Rück)Interkombination	<i>k</i>	Geschwindigkeitsratenkonstante
LC	Ligandenzentriert	LLCT	Ligand-zu-Ligand Ladungstransfer
LMCT	Ligand-zu-Metall Ladungstransfer	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MALDI-MS	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Massenspektrometrie	MC	<i>metal centered</i> , metallzentriert
Me	Methyl	Mes	Mesityl
MLCT	Metall-zu-Ligand Ladungstransfer	NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben

NMR	Kernspinresonanz	OLED	Organometallische Licht emittierende Diode
PL	Photolumineszenz	pmbim	Pyridinylbenzimidazol
PMMA	Polymethylmethacrylat	Ph	Phenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	ptz	Phenothiazin
pybim	Pyridinbenzimidazol	pzn	Phenoxazin
Rt	Raumtemperatur	s	Singulett
S ₀	Singulett Grundzustand	S _n	n-ter Singulett angeregter Zustand
SET	<i>Single electron transfer</i> , Einelektronentransfer	sept	Septett
SOC	Spin-Bahn-Kopplung	SVC	Spin-Vibronische-Kopplung
T _m	m-ter Triplett angeregter Zustand	TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i> , Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz
TD	<i>time dependent</i> , zeitabhängig	THF	Tetrahydrofuran
TSCT	<i>through space i charge transfer</i> , raumübergreifender intermolekularer Ladungstransfer		

1. Einleitung

Übergangsmetallkomplexe spielen nicht nur in der Synthese oder in der Katalyse eine große Rolle, auch ihr Einsatz als photoaktive Moleküle für katalytische Anwendungen oder ihre Rolle als Emittermaterialien in Displaytechnologien ist Teil aktueller Forschung.^[1,4,5] Oftmals spielen in diesen Prozessen auch Radikalspezies eine gewisse Rolle. Neben ihren Nachteilen besitzen metallorganische Verbindungen mit Radikalcharakter aber auch einzigartige Eigenschaften, welche vorteilhaft sein können.^[6,7] Daher soll zunächst erläutert werden, wie sich solche metallorganischen Verbindungen stabilisieren und darstellen lassen.

1.1 Metallorganische Verbindungen mit Radikalcharakter

Nicht nur in der organischen Chemie sind Radikale aufgrund ihrer Reaktivität von großem Interesse, auch in der Metallorganik lassen sich Verbindungen und Moleküle mit Radikalcharakter herstellen.^[6,7] Anders als bei rein organischen Radikalen kann eine Unterteilung in ligandenzentrierte und metallzentrierte Radikale, den sogenannten Metalloradikalen, erfolgen. Die Zuordnung einer Radikalspezies zu einer der oben genannten Klassen erfolgt meist durch Analyse der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons. Die Ergebnisse werden in einer prozentualen Angabe der beteiligten Molekülorbitale (kurz: MO) dargestellt.^[6] Hierbei werden neben quantenmechanischen Rechnungen auch EPR-Spektroskopie, sowie die Analyse der Spindichtevertellung verwendet. Um welche Art von metallorganischem Radikal es sich handelt, ist zudem stark von empirischen Parametern abhängig. Entscheidende Faktoren bilden dabei das Metall (Oxidationsstufe, Elektronenanzahl), die eingesetzten Liganden (Sterik, Chelatliganden, π -Akzeptorstärke) und Koordinationsgeometrie. Diese Diversität zur Erzeugung verschiedener Radikalspezies bringt eine große Varianz an verschiedenen Reaktivitäten mit sich und ist deshalb aus synthetischer Sicht von großem Interesse. Beispielsweise fördern sterisch anspruchsvolle Liganden eine zunehmende kinetische Stabilisierung der Radikale und begünstigen den metallzentrierten Charakter.^[6,8]

Um das Potential von Metalloradikalen zu verdeutlichen, sei auf die ersten als Metalloradikale identifizierten Verbindungen verwiesen. Dabei handelt es sich um die Rhodium(II)-Porphyrin-Komplexe, welche erstmals vor ca. 40 Jahren von WAYLAND *et al.* dargestellt wurden (Abbildung 1.1).^[9] Zu den vielseitigen Eigenschaften dieser Klasse von Metalloradikalen gehören unter anderem die C-H-Aktivierung von Methan oder Toluol ($E_{C-H} = \emptyset$ 410 kJ/mol), Addition an C=C und C=O-Bindungen und die Spaltung von molekularem Wasserstoff ($E_{H-H} = 436$ kJ/mol).^[9,10] Diese Metalloradikale stehen im Gleichgewicht mit dem Rhodium-Porphyrin-Dimer, die Rh-Rh-Bindung ist mit $E_{Rh-Rh} \sim 105$ kJ/mol aber vergleichbar schwach, da die Sterik am Porphyrinliganden zur Schwächung dieser beiträgt.^[11] Das ungepaarte

Elektron des Radikals ist in einem MO mit hohem d_z^2 -Charakter lokalisiert, da dieses aufgrund der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie und dem damit verbundenen Ligandenfeld energetisch begünstigt ist.

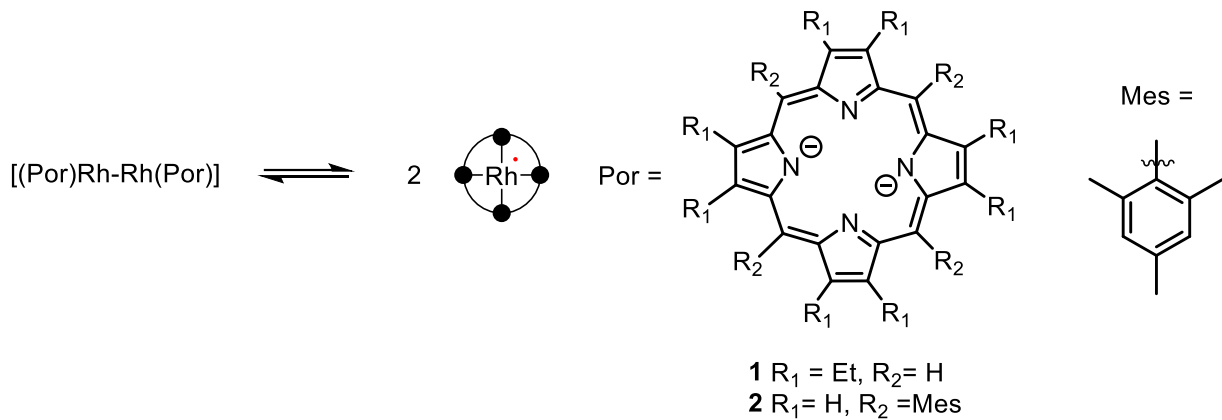


Abbildung 1.1: Vereinfachte Darstellung der Rh(II)porphyrin-Komplexe nach Wayland *et al.*^[9] Die schwarzen Punkte stehen für eine vereinfachte Darstellung des Porphyrinringes.

Das Metalloporphyrin-Strukturmotiv ist weitgehend untersucht und es gibt viele Publikationen auf diesem Feld, unter anderem mit Metallen wie Cobalt oder modifizierten Porphyrin-Derivaten.^[12]

Ein weiteres geeignetes Beispiel, um die vielseitige Reaktivität von metallzentrierten Radikalspezies zu verdeutlichen, ist das von YOO *et al.* dargestellte Nickel(I)-radikal **3** (Abbildung 1.2).^[8,13] Wie auch in dem zuvor gezeigten Beispiel wird das Metallzentrum durch einen sterisch anspruchsvollen Chelatliganden mit P-N-P-Brücke koordiniert. Das ungepaarte Elektron ist in einem MO am Nickelzentrum lokalisiert, welches einen hohen $d_{x^2-y^2}$ -Charakter aufweist. Neben der vollständigen Charakterisierung wurde die Reaktivität dieses Metallradikals weitgehend untersucht (Abbildung 1.2). Der Komplex zeigt keine Reaktivität gegenüber σ -Donoren wie THF oder Aminen, jedoch reagiert er mit π -Akzeptoren wie Pyridin oder Kohlenstoffmonoxid unter Ausbildung des entsprechenden Komplexes.

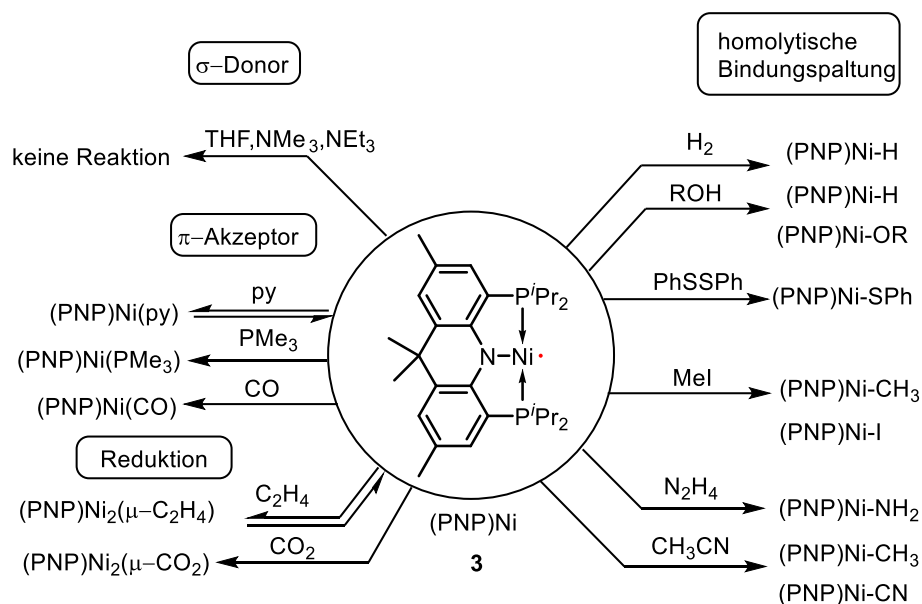


Abbildung 1.2: Reaktivität des Nickel(I)-metalloradikals nach Yoo *et al.*^[8,13] Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [8]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Weiterhin ist das Metalloradikal in der Lage eine Vielzahl von σ -Bindungen homolytisch zu spalten. Dazu zählen unter anderem H-H-, S-S- sowie C-C-Bindungen.^[8,13]

Anders als Metalloradikale sind ligandenzentrierte Radikale oftmals thermodynamisch durch Liganden mit π -Akzeptorfähigkeit stabilisiert, da das Radikal über das π -System des Liganden delokalisiert werden kann. Meistens weisen ligandenzentrierte Radikale eine ähnliche Reaktivität wie ihre organischen Vertreter auf. Um dies an einem Beispiel zu verdeutlichen sei auf das in Abbildung 1.3 dargestellte Rhodium(I)-aminylnradikal **5** verwiesen.^[14] Dieses weist eine klassische Radikalreaktivität gegenüber Radikalabfangreagenzien auf (Wasserstoffabstraktion von Tributylstannan oder Thiophenol) und ist unter inerten Bedingungen über mehrere Tage in gängigen, organischen Lösungsmitteln stabil.^[14]

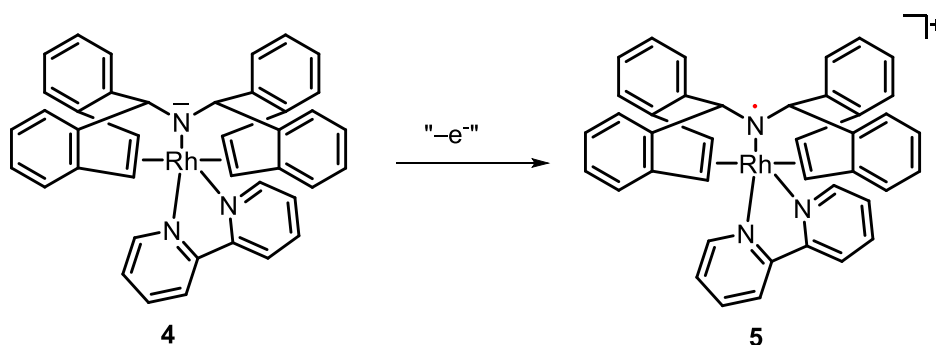


Abbildung 1.3: Vereinfachte Darstellung des Rhodium(I)-aminylnradikals **5** nach BÜTTNER *et al.*^[14]

Quantenmechanische Rechnungen und EPR-Studien belegen eine Delokalisation des Elektrons in einem Molekülorbital zwischen Rhodium und Stickstoff. Jedoch weist das MO

einen hohen p -Charakter auf, was mit einer hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons von 54% am Stickstoff-Atom einhergeht.^[14]

Zwei weitere Beispiele für ligandenzentrierte Radikale sind die von H.W. ROESKY und Mitarbeitern dargestellten homolepetischen Carbenkomplexe (Abbildung 1.4). Bereits an Cu, Ag- und Au-Komplexen konnte gezeigt werden, dass CAAC^{Me}-Liganden (cyclisches Aminoalkylcarben) niederkoordinierte Übergangsmetallkomplexe (KZ=2) stabilisieren können.^[15] Neben ihrer σ -Donorstärke weisen diese Liganden zudem gute π -Akzeptoreigenschaften auf. Bei den von H.W. ROESKY und Mitarbeitern dargestellten Metallkomplexen handelt es sich formal um Mn(0)- bzw. Cu(0)-Komplexe, jedoch ergaben eingehende Analysen beider Komplexe, dass die reale elektronische Struktur eher einem Mn(I)- bzw. einem Cu(I)-Komplex entspricht, in welchen das ungepaarte Elektron jeweils über die π -Orbitale der CAAC^{Me}-Liganden delokalisiert ist (Abbildung 1.4).^[16] Dies wurde unter anderem durch die Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Metallisotopen in EPR-Studien bestätigt.^[16,17]

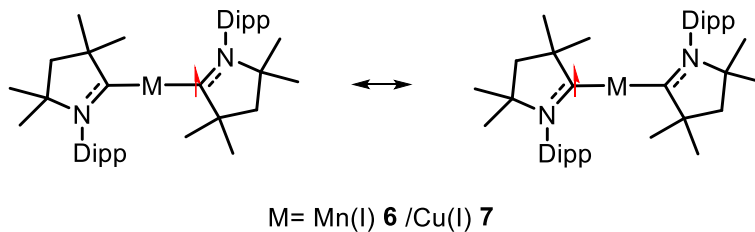


Abbildung 1.4: Von H.W. ROESKY *et al.* dargestellte Metall-Carben-Komplexe. ^[17]

Ein experimenteller Beweis für die Reaktivität der Carbenzentren ist die Spaltung von molekularem Wasserstoff durch den Mn(I)-Carben-Komplex. Entgegen der klassischen Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen erfolgt keine oxidative Addition von molekularem Wasserstoff an das Metallzentrum. Durch den Radikalcharakter der Carbenzentren wird H₂ homolytisch gespalten (Abbildung 1.5). Dabei wird ein zweites Elektron durch einen Einelektronentransfer (*engl.* single electron transfer, SET) vom Metall zum Liganden und einer damit verbundenen Oxidation des Mn(I) zu Mn(II) bereitgestellt.

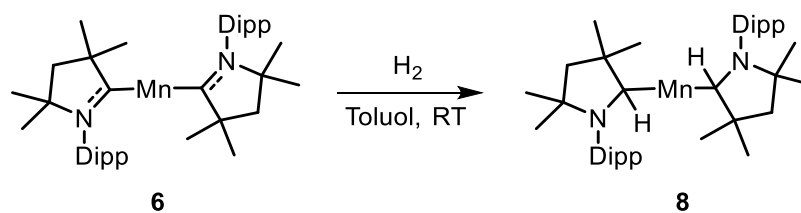


Abbildung 1.5: Spaltung von molekularem Wasserstoff durch [Mn(0)(CAAC^{Me})₂].^[17]

Wie an den zuvor gezeigten Beispielen deutlich wird, lassen sich Radikalspezies auch durch den Einsatz von kostengünstigeren Vertretern der 3d-Metalle erzeugen und nicht nur durch den Einsatz von teuren Übergangsmetallen wie Rhodium. Ein weiterer interessanter Vertreter zur Darstellung von metallorganischen Komplexen mit Radikalcharakter ist, neben dem zuvor vorgestellten Mangan, Vanadium. Diese beiden Metalle weisen, neben ihrem hohen natürlichen Vorkommen in der Erdkruste (V: 0.01%, Mn: 0.1%), die Eigenschaft auf, in vielen verschiedenen Oxidationsstufen (V: II, III, IV, V; Mn: 0, I, II, III, IV, V, VI, VII) vorzuliegen. Dieses stellt einen Vorteil zur Erzeugung von Metalloradikalen dar, da sich die Elektronenzahl dieser Elemente durch Wahl der entsprechenden Substrate variieren lässt.^[18,19] Zudem lässt sich dadurch die Koordinationsgeometrie und auch die entsprechende Ligandenfeldaufspaltung beeinflussen. So begünstigen niedrige Oxidationsstufen *high-spin* Komplexe, da das Ligandenfeld nur gering aufgespalten wird. Umgekehrt sorgen hohe Oxidationsstufen für eine größere Ligandenfeldaufspaltung, was in *low-spin* Komplexen resultieren kann.^[19] Auch die geringeren Metall-Ligand-Wechselwirkungen in 3d-Metallen zu Komplexen höherer Analoga könnten zur Synthese reaktiver metallorganischer Radikalverbindungen von Vorteil sein, da diese erwartungsgemäß reaktive Komplexe bilden.^[18,20]

Neben der chemischen Synthese von Metalloradikalen kann sich eine weitere Möglichkeit zur Darstellung dieser bieten: Die photoinduzierte Erzeugung von Metalloradikalen via eines Ladungstransfers (*engl. charge transfer*, CT). Um genauer zu verstehen, welche photophysikalischen Prozesse hierbei eine Rolle spielen, müssen jedoch zuerst die photophysikalischen Grundprinzipien erklärt werden. Zunächst soll jedoch die Frage, warum angeregte Zustände in Übergangsmetallkomplexen für photophysikalische Anwendungen von enormer Bedeutung sind, geklärt werden.

1.2 Allgemein: Photoaktive Übergangsmetallkomplexe

In den letzten Jahren ist das Interesse an Übergangsmetallkomplexen aufgrund ihrer möglichen Anwendungen als Photokatalysatoren oder als Emittiermaterialien in elektrischen Geräten enorm gestiegen.^[21,22,23,24] Ein Grund hierfür liegt in der besseren Zugänglichkeit quantenchemisch verbotener Triplettzustände aufgrund der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung durch Interkombination (*engl. intersystem crossing* ISC) im Gegensatz zu organischen Molekülen.^[22,25] Grundsätzlich kann ein Molekül im angeregten Zustand im Singulettzustand oder Triplettzustand vorliegen, welche schematisch in Abbildung 1.6 dargestellt sind. In elektronischen Geräten (OLEDs etc.) entstehen aufgrund der elektrochemischen Anregung durch Elektronen-Loch-Rekombination Exzitonen, welche durch einen angeregten Zustand beschrieben werden können. Dadurch ergibt sich eine statistische Verteilung von 25% Singulett- und 75% Triplettzuständen. Da rein organische Moleküle in den meisten Fällen

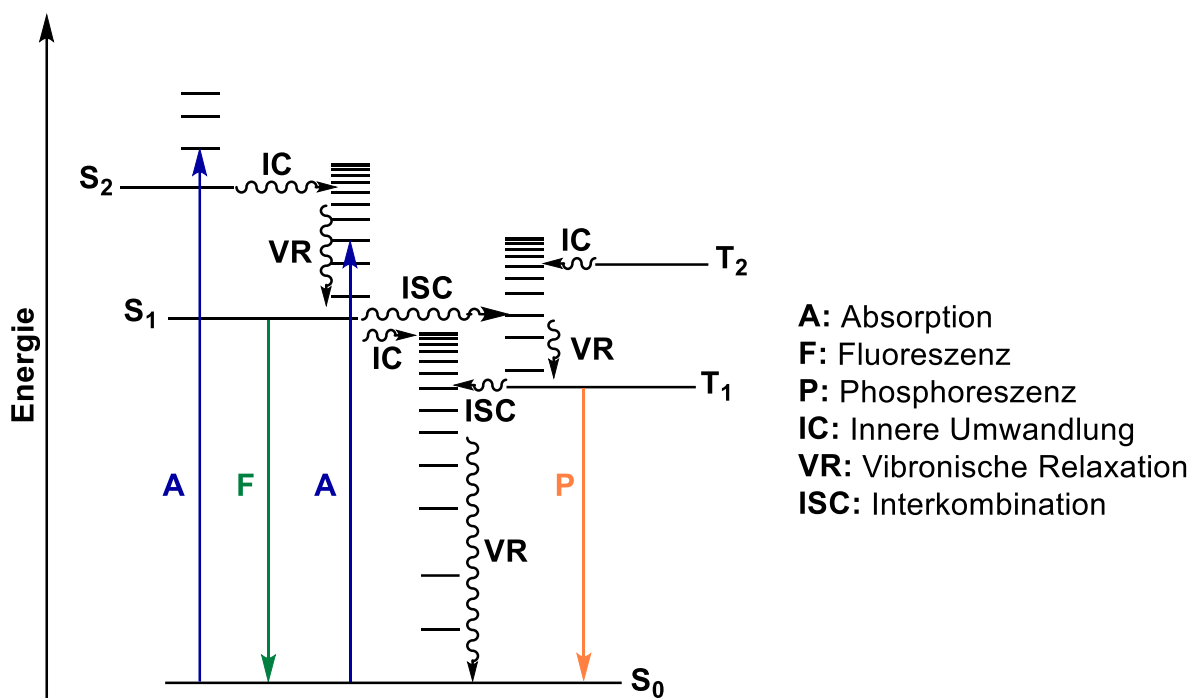


Abbildung 1.7: PERRIN-JABLONSKI-Diagramm. Elektronische Zustände sind als horizontale Linien dargestellt, um die relativen Energien zu verdeutlichen. Vibrationslevel sind als kurze dünne Linien dargestellt, bei welchen der energetisch niedrigste $v = 0$ zuzuordnen ist. Strahlende Übergänge sind durch gerade Pfeile und strahlungslose Übergänge durch gewellte Pfeile. Abbildung wurde in Anlehnung an Referenz [21] erstellt.^[21,31]

Die Anregung eines Moleküls in einen energetisch höheren Zustand S_n ist der schnellste Prozess, welcher im Diagramm dargestellt ist. Dieser befindet sich auf einer Zeitskala von 10^{-15} s. Ausgehend vom angeregtem Zustand S_n gelangt das Molekül via innerer Umwandlung ($10^{-12} - 10^{-6}$ s) und anschließender vibronischer Relaxation ($10^{-14} - 10^{-12}$ s) in den S_1 , welcher der niedrigste angeregte Singulettzustand ist. Der einzig strahlende Desaktivierungsprozess, welcher aus dem S_1 erfolgen kann, ist die Fluoreszenz ($10^{-9} - 10^{-7}$ s). Sollte die Energielücke zwischen S_1 und S_0 groß genug sein, kann Fluoreszenz in Konkurrenz zu den nicht-strahlenden Übergängen treten und das Molekül unter Aussendung eines Photons desaktivieren, da nur die hochenergetischen Schwingungszustände von S_0 mit S_1 wechselwirken können. Entsprechend KASHAS-Regel erfolgt Emission von Molekülen immer aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand entsprechender Multiplizität.^[32] In Konkurrenz zur Fluoreszenz stehen die nicht-strahlenden Übergänge, welche bei niedriger Energielücke zwischen S_1 und S_0 durch innere Umwandlung und anschließender vibronischer Relaxation in den Grundzustand stattfinden können. Neben der inneren Umwandlung kann Interkombination (*engl. intersystem crossing, ISC*) ($10^{-1} - 10^{-7}$ s) stattfinden, entscheidend bei dieser ist jedoch ein Wechsel der Spinmultiplizität in den Triplettzustand T_n , analog zum S_n -Zustand fällt dieser via innerer Umwandlung und anschließender vibronischer Relaxation in den energetisch niedrigsten Triplettzustand T_1 . Aus dem T_1 kann Interkombination in einen

schwingungsangeregten Zustand von S_0 und anschließende strahlungslose Desaktivierung durch vibronische Relaxation erfolgen oder Phosphoreszenz (10^{-6} - 10^{-3} s) stattfinden, welche aufgrund der verbotenen Spinumkehr wesentlich langsamer abläuft, als Fluoreszenz.^[21,26,33] Eine Aussage darüber, wie lange ein Molekül im angeregten Zustand verbleibt kann durch die Lebenszeit τ getroffen werden. Sie ist ein Zusammenspiel aus allen strahlenden Prozessen und allen nichtstrahlenden Prozessen eines Zustandes. Sie kann wie folgt definiert werden.

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (1)$$

Dabei steht k_r für die strahlende Ratenkonstante und k_{nr} für nichtstrahlende Ratenkonstante. Mithilfe der strahlenden und nichtstrahlenden Ratenkonstante kann auch die Photolumineszenzquantenausbeute Φ eines Moleküls definiert werden. Sie ist das Verhältnis der strahlenden Ratenkonstante k_r zu allen anderen Ratenkonstanten (strahlend k_r und strahlungslos k_{nr}), welche in den angeregten Zustand eines Moleküls hineinspielen.

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

Um in einen elektronisch angeregten Zustand zu gelangen, muss ein Photon von einem Molekül absorbiert werden. Welche Voraussetzungen und Regeln für die Absorption eines Photons erfüllt werden müssen, soll im nächsten Kapitel erklärt werden.

1.3.1 Absorption, Erlaubtheit elektronischer Übergänge und deren Auswahlregeln

Die Absorption von Licht beschreibt einen elektronischen Übergang, bei dem ein Photon entsprechender Wellenlänge absorbiert wird. Eine Aussage, wie gut ein Molekül in der Lage ist, Licht bestimmter Wellenlänge zu absorbieren, kann der experimentell bestimmbare Extinktionskoeffizient ε geben. Der Extinktionskoeffizient ε einer Probe kann durch das Verhältnis der Intensität des absorbierten Lichts I zur Ausgangsintensität des Lichts I_0 bestimmt werden. Diese Beziehung kann durch LAMBERT BEER'sche Gesetz beschrieben werden mit dem Extinktionskoeffizient ε , der Konzentration c und der Schichtdicke d .

$$A = \frac{I}{I_0} = \varepsilon c d \quad (3)$$

Je höher ε ist, desto erlaubter ist ein elektronischer Übergang. Somit kann der Extinktionskoeffizient ε eine direkte Aussage über die Erlaubtheit der elektronischen

Übergänge eines Moleküls geben. Der Extinktionskoeffizient ε steht dabei in direkten Zusammenhang mit der Oszillatorstärke f , welche beschreibt wie gut ein Elektron mit der oszillierenden Lichtwelle resoniert. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen zwei Zuständen an und kann immer nur einen Wert zwischen 1 und 0 annehmen. Die Oszillatorstärke f ist in Gleichung (4) definiert. q_e steht für die Ladung eines Elektrons und m_e für die Masse eines Elektrons, bei N_A handelt es sich um die Avogadrokonstante N_A .

$$f_{1,0} = \frac{4m_e\varepsilon_0\ln 10}{N_A q_e^2} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (4)$$

Anhand des Integralterms, welcher den Extinktionskoeffizienten ε einschließt, ergibt sich die Intensität des Übergangs. Da die Absorption von Licht nichts anderem als einem elektronischen Übergang zwischen zwei Zuständen entspricht, ist je nach Stärke des Übergangs das Übergangsdipolmoment μ stark oder weniger stark ausgeprägt. Das heißt im Umkehrschluss, je erlaubter ein Übergang desto größer sein Übergangsdipolmoment μ . Durch Einbringen des Übergangsdipolmoments μ in die Gleichung der Oszillatorstärke ergibt sich der nachfolgende Ausdruck (5), mit $\bar{\nu}_{1\leftarrow 0}$ als mittlere Übergangsfrequenz eines Elektrons für definierte Übergänge und h als PLANCK-Konstante.

$$f_{1,0} = \frac{8\pi^2 m_e \bar{\nu}_{1\leftarrow 0}}{3h q_e^2} |\bar{\mu}_{1\leftarrow 0}|^2 \quad (5)$$

Das Übergangsdipolmoment für einen Übergang zwischen zwei Zuständen ist durch den Überlapp der beiden Schwingungswellenfunktionen des Übergangs gegeben, welcher durch drei zusammenhängende Integralfunktionen in (6) definiert ist. Diese sind auch als die Auswahlregeln für einen elektronischen Übergang bekannt.

$$\bar{\mu}_{1\leftarrow 0} = \langle \psi_1 | \hat{\mu} | \psi_0 \rangle = \int \chi_0 \chi_1 d\tau_N \int S_0 S_1 d\tau_s \int \Phi_0 \hat{\mu} \Phi_1 d\tau_{El} \quad (6)$$

Das Quadrat des ersten Intergrals, auch als FRANCK-CONDON-Integral bekannt, beschreibt die Kopplung der einzelnen Vibrationslevel zwischen den Zuständen, welche die FRANCK-CONDON Faktoren ergeben. Das Spinerhaltungsintegral, welches den zweiten Integralterm darstellt,

steht für die Spinerhaltung des Gesamtsystems. Ändert sich der Spin, ergibt dieses null, so ist auch das Dipolmoment und gleichzeitig die Oszillatorstärke null. Der Übergang ist verboten. Der letzte Integralterm definiert den Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen der entsprechenden Zustände. Nur wenn der vorhandene Orbitalüberlapp groß genug und der Übergang der beiden Zustände symmetrieeerlaubt ist, kann ein Übergang stattfinden und das elektronische Übergangsdipolmoment ist ungleich null.^[34]

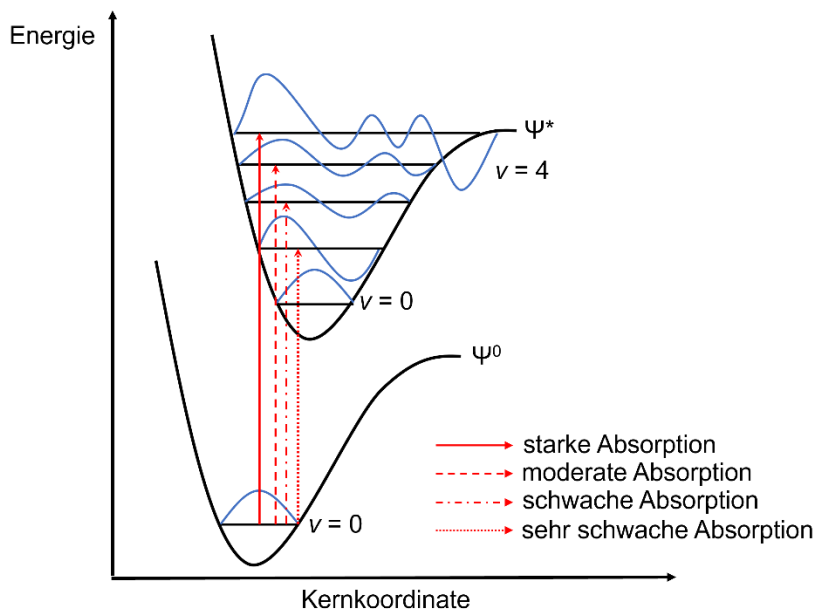


Abbildung 1.8: Darstellung des FRANCK-CONDON-Prinzips des vertikalen Übergangs vom elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustand. Abbildung wurde in Anlehnung an Referenz [26] erstellt.

Die Stärke und Intensität elektronischer Übergänge lassen sich anhand des FRANCK CONDON Prinzips weiter verdeutlichen (Abbildung 1.8). Da sich Elektronen viel schneller bewegen als Kerne, sind nur vertikale Übergänge zwischen den Potentialkurven erlaubt, da sich der Kern-Kern Abstand nicht ändert. Nur bei ausreichend Überlapp der einzelnen Vibrationswellenfunktionen zwischen zwei Zuständen ist ein Übergang möglich. Ein starker Überlapp zeigt sich bei dem Übergang von $v=0$ nach $v=4$, während sich für $v=0$ nach $v=2$ kaum Überlapp ergibt, welches sich in schwacher Absorption äußert. Wenn sich die Potentialkurven annähernd übereinander befinden, wie es bei $\pi\pi^*$ Übergänge von Olefinen oder aromatischen Systemen der Fall sein kann, wird spricht von übereinander gelagerten Zuständen (*engl. nested states*). Wenn die Potentialkurven entlang der Kernkoordinaten Q verschoben sind, wie es im obigen Beispiel der Fall ist, handelt es sich in den meisten Fällen um Ladungstransferprozesse (*engl. Charge Transfer*).^[34]

Neben den erlaubten Übergängen können auch verbotene Prozesse ablaufen. Bei der Interkombination handelt es sich um einen spinverbotenen Prozess, warum diese dennoch stattfinden kann, soll im nächsten Kapitel erläutert werden.

1.3.2 Interkombination

Durch Interkombination können Moleküle unter Spinumkehr (*engl. Spinflip*) in den angeregten Triplettzustand gelangen, was insbesondere für Übergangsmetallkomplexe von großer Bedeutung ist. Jedoch ist Interkombination durch die Spinumkehr entsprechend der Auswahlregeln durch das Spinerhaltungsintegral aufgrund des Multiplizitätwechsels verboten. Eine Möglichkeit in den Triplettzustand zu gelangen, existiert wenn die Spinumkehr mit einem Orbitalwechsel einhergeht, da sich der Gesamtdrehimpuls des Systems aufgrund des Orbitalwechsels nicht ändert. Um zu erklären, warum der Beitrag des Schweratomeffekts von Übergangsmetallen von großer Bedeutung ist, muss zunächst die Geschwindigkeitskonstante für die Interkombination k_{ISC} , welche sich durch FERMIS goldene Regel darstellen lässt, erklärt werden.

$$k_{ISC} = \left(\frac{2\pi}{h}\right) \langle S_m | \hat{H}_{SO} | T_n \rangle^2 FCWD \quad (7)$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist abhängig vom Überlapp der Wellenfunktion der am Übergang beteiligten Zustände, in diesem Fall S_m und T_n , welche durch HAMILTON-Operator für Spin-Bahn-Kopplung \hat{H}_{SO} (*engl. Spin orbit coupling, SOC*) miteinander gekoppelt sind. Der letzte Term der Ratenkonstante steht für die FRANCK-CONDON gewichtete Zustandsdichte (*engl. FRANCK CONDON weighted Density of states*), welche beschreibt wie viele Vibrationsniveaus der Potentialfläche verfügbar sind und mit dem anderen Zustand überlappen. Je größer der Überlapp, desto höher wird die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs. Ein weiterer wichtiger Faktor, welcher die Geschwindigkeitskonstante für Interkombination beeinflusst, ist die Spin-Bahn-Kopplung, welche vor allem bei schweren Atomen ausgeprägter ist.

Es ist die Wechselwirkung von Bahndrehimpuls mit dem Spin des Elektrons, wenn diese Wechselwirkung groß genug ist, kann es zu einem Spinflip kommen, der gleichzeitig mit einem Orbitalwechsel verbunden ist, da der Gesamtdrehimpuls des Systems erhalten bleiben muss. Diese Kopplung des Spins mit dem Bahndrehimpuls führt zu einer Mischung der Wellenfunktionen von Singulett- und Triplettzuständen, welche einen Wechsel der Spinmultiplizität ermöglicht. Wenn der HAMILTON-Operator für die Spin-Bahn-Kopplung genauer betrachtet wird, hängt dieser vor allem von der effektiven Kernladung Z_l^{eff} , dem Radius r , dem Bahndrehimpuls \hat{l} und dem Spinbahnimpuls \hat{s} ab (8).

$$\hat{H}_{SO}^{eff} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \sum_l \sum_i \frac{Z_l^{eff}}{r_{il}^3} \hat{l}_i \hat{s}_i = \sum_i \hat{l}_i \hat{s}_i \zeta_c \quad (8)$$

Somit ist die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung proportional zur Ordnungszahl jedes Atoms. Fasst man nun die Naturkonstanten, den Radius und die effektive Kernladung zusammen, ergibt für jedes Atom eine spezifische SOC-Konstante ζ_c .^[21,35,36] Die SOC-Konstanten für ausgewählte Atome sind in Tabelle 1 dargestellt. Gerade Elemente höherer Perioden wie die 5d Elemente Iridium und Platin zeichnen sich durch hohe SOC-Konstanten aus. Sie werden deshalb nicht ohne Grund oftmals in Emittiermaterialien oder Photokatalysatoren verwendet.^[24,25,37] Neben metallorganischen Verbindungen können auch rein organische Moleküle effiziente Interkombination unterlaufen. Prof EL SAYED stellte bereits für organische Heterocyclen Regeln auf, welche diese Spinumkehr beschreiben. Diese Regeln für einen Multiplizitätswechsel lassen sich auch auf Übergangsmetallkomplexe übertragen.^[38,39] Wie diese Spinumkehr besonderes effizient ablaufen kann, ist anhand des Acetonmoleküls in Abbildung 1.9 dargestellt. Dabei beobachtete er, dass eine Änderung der Spinmultiplizität in einem organischen Molekül mit einem Orbitalwechsel verbunden sein muss, andernfalls ist dieser Übergang gemäß der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses verboten.

Tabelle 1: SOC-Konstanten ausgewählter Atome.^[35]

Atom	ζ_c [cm ⁻¹]
C	30
N	78
Cu	857
Zn	390
Ir	3909
Pt	4481

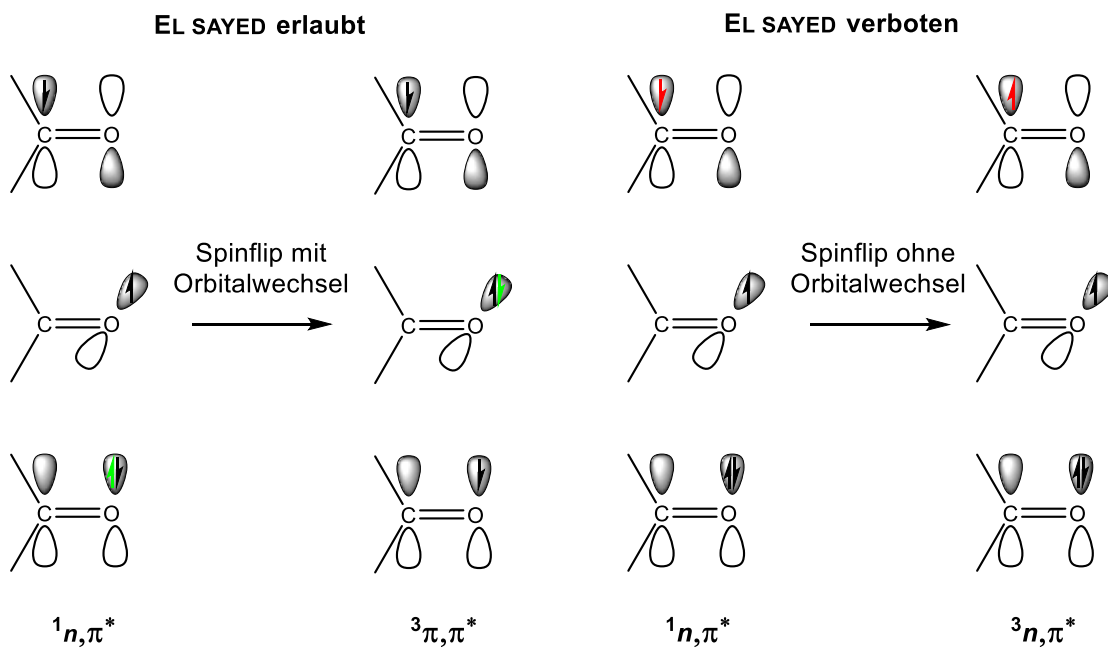


Abbildung 1.9: Die Regel von EL SAYED anhand eines Aceton-Moleküls veranschaulicht.^[38]

Somit ist ein Übergang eines $S_n \ ^1n, \pi^*$ in einen $T_m \ ^3\pi, \pi^*$ aufgrund des entsprechenden Orbitalwechsels erlaubt. Im Gegensatz dazu ist der Übergang $S_n \ ^1n, \pi^*$ in einen $T_m \ ^3n, \pi^*$ nach den Regeln von EL SAYED verboten.

Ein weiterer Effekt, welche eine Möglichkeit zur Änderung der Spinmultiplizität bietet, ist die spinvibronische Kopplung, (*engl. spin vibronic coupling, SVC*) zwischen zwei Zuständen. Da Moleküle keine starren Gebilde darstellen, sondern sich in Bewegung befinden, können Molekülschwingungen zu Geometrieänderungen und somit zu einer Mischung zweier Zustände führen.

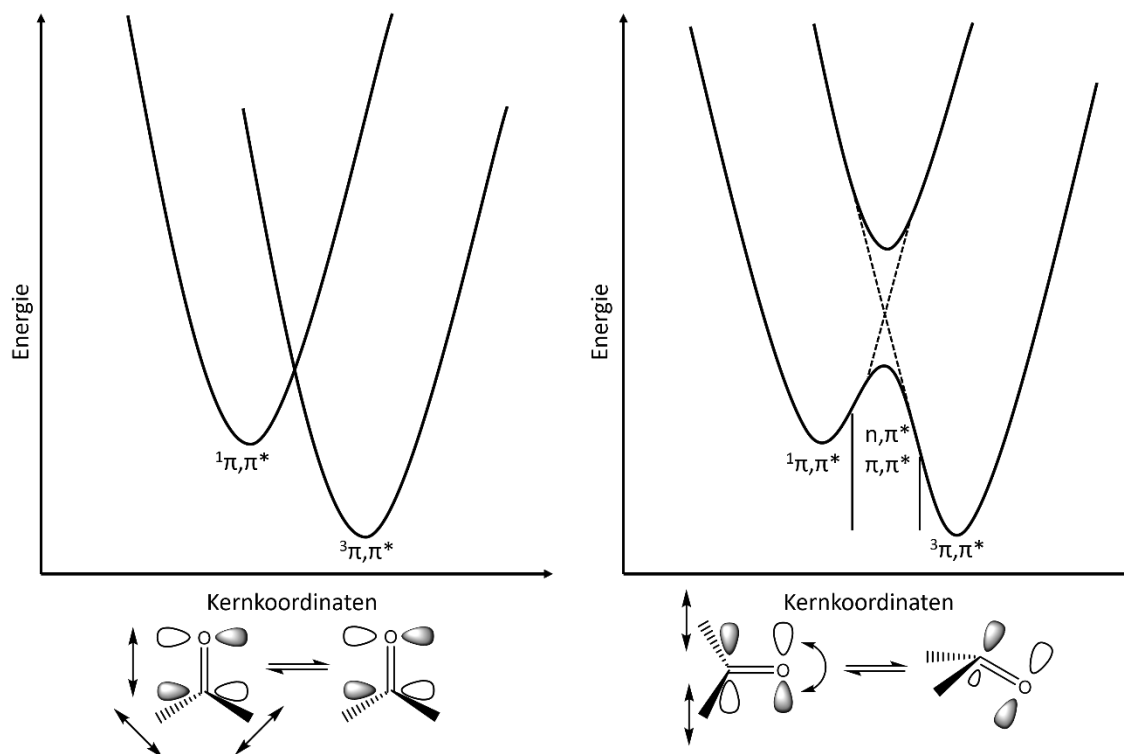


Abbildung 1.10: Spinvibronische Kopplung am Beispiel des Acetonmoleküls mit Zustandsdiagrammen der Streckschwingung(links) und der Biegeschwingung (rechts). Bei der Streckschwingung kommt es zu einer Kreuzung der Potentialkurven. Bei der Biegeschwingung kommt es zu einer vermiedenen Kreuzung der Potentialkurven. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [21]

So kann SVC bei einem Acetonmolekül zu einem Übergang zwischen $S_n \ ^1\pi, \pi$ und einem $T_m \ ^3\pi, \pi$ führen, obwohl dieser nach der Regel von EL SAYED verboten ist. Die Erklärung für diesen Übergang liegt darin, dass es durch die Molekülschwingungen, speziell die Biegeschwingung des Acetons zu Teilhybridisierung des entsprechenden Orbitals kommt, welches dadurch $^1n, \pi^*$ -Charakter beigemischt bekommt. Durch diese Beimischung wird der Übergang zwischen Zuständen nach der Regel von EL SAYED etwas erlaubter und es kann ein Übergang in den Triplettzustand erfolgen.^[40]

Nachdem nun die wichtigsten Mechanismen erklärt wurden, welche für Interkombination wichtig sind, wird im nächsten Kapitel die Emission aus dem Triplettzustand erläutert.

1.3.3 Phosphoreszenz

Ausgehend vom Triplettzustand können nun mehrere Prozesse stattfinden. Neben der Interkombination ist die Phosphoreszenz ein weiterer spinverbotener Prozess, welcher formal nur sehr langsam ($(10^{-6} - 10^{-3} \text{ s})$) abläuft. Um die Phosphoreszenz dennoch „erlaubter“ zu machen, wird Oszillatorstärke benötigt. Aufgrund der zuvor beschriebenen Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu einer Mischung von Singulett- und Triplettzuständen. Je mehr S_1 -Zustand dem Triplettzustand T_1 beigemischt wird, desto erlaubter wird dieser Übergang und desto höher wird auch die strahlende Ratenkonstante für Phosphoreszenz k_p . Die strahlende Ratenkonstante für Phosphoreszenz ist in der nachfolgenden Gleichung (9) definiert.

$$\begin{aligned}
 k_p = & \frac{4e^2}{3c^3h^4} (E(T_1) - E(S_0))^3 \\
 & \times \left| \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\langle S_m | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle}{E(S_m) - E(T_1)} \langle S_0 | \sum_j e\vec{r}_j | S_m \rangle \right. \\
 & \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle S_m | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle}{E(T_n) - E(S_0)} \langle T_n | \sum_j e\vec{r}_j | T_1 \rangle \right|^2
 \end{aligned} \tag{9}$$

Der erste Term der Gleichung bezieht sich, neben den Naturkonstanten, auf die Energiedifferenz zwischen T_1 und S_0 -Zustand. Eine kleine Energiedifferenz zwischen T_1 und S_0 nimmt einen enormen Einfluss auf k_p . Somit nimmt auch die strahlende Ratenkonstante für die Phosphoreszenz bei sinkender Energielücke exponentiell ab. Die erste Summation beschreibt die Beimischung von Singulettcharakter zum Triplettzustand. Durch die Auflockerung der Auswahlregeln durch die Spin-Bahn-Kopplung, ist der Spin nicht mehr klar definiert, welches durch die Kopplung von S_m mit T_1 durch den Hamiltonian für Spin-Bahn-Kopplung \hat{H}_{SO} beschrieben wird. Weiterhin wichtig ist zudem die Energielücke zwischen den koppelnden Zuständen S_m und T_1 , welche für effiziente Kopplung nicht zu groß sein sollte. Um Oszillatorstärke für mehr „Erlaubtheit“ zu erhalten, muss der T_1 -Zustand mit erlaubten S_m -Zuständen koppeln, welches durch den Term $\langle S_0 | \sum_j e\vec{r}_j | S_m \rangle$ beschrieben wird. In der zweiten Summation wird die Beimischung von Triplett-Charakter in den Grundzustand S_0 durch die Spin-Bahn-Kopplung beschrieben, welche eher einen kleinen Beitrag aufgrund der größeren Energielücke zwischen T_n und S_0 zur Ratenkonstante hat. Hierbei zeigt sich warum gerade Schweratome, durch Spin-Bahn-Kopplung, einen erheblichen Einfluss auf die strahlende Ratenkonstante nehmen und zur Erzeugung von Triplettzuständen förderlich sind. Nichtsdestotrotz handelt es sich bei der Phosphoreszenz immer noch um einen spinverbotenen Prozess, welcher sich auf einer Zeitskala von μs -ms abspielt.^[21] Aber gerade

diese Langlebigkeit von Triplettzuständen ist für photokatalytische Anwendungen von enormer Bedeutung, welches in den nachfolgenden Kapiteln erläutert werden soll.

1.3.3.1 Elektronische Übergänge eines oktaedrischen Metallkomplexes

Um weiterhin die Vorteile von Übergangsmetallkomplexen in Bezug auf effiziente Interkombination aufzuzeigen, sollen zunächst die möglichen elektronischen Übergänge, welche zur Verfügung stehen, anhand eines oktaedrischen Übergangsmetallkomplexes verdeutlicht werden (Abbildung 1.11). Es kann ein Metall zu Ligand Ladungstransfer (MLCT *engl. Metal to Ligand Charge Transfer*) stattfinden, bei dem ein Elektron aus einem d -Orbital des Metalls in ein π^* -Orbital des Liganden übergeht. Umgekehrt gibt es den Fall des Ligand zu Metall Ladungstrfers (LMCT *engl. Ligand to Metal Charge Transfer*) bei dem ein elektronischer Übergang aus einem π -Orbital des Liganden in ein d -Orbital des Metalls stattfindet.

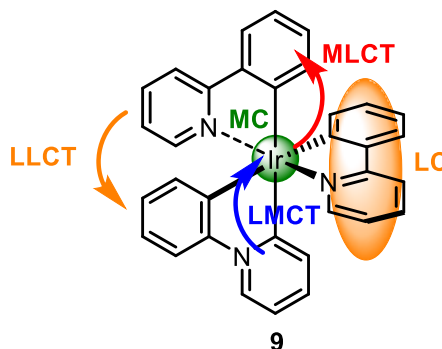


Abbildung 1.11: Mögliche elektronische Übergänge schematisch an einem pseudooktaedrischen $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ -Komplex **9** dargestellt.^[21,41]

Weiterhin kann es auch zu Übergängen zwischen Liganden kommen, den sogenannten Ligand zu Ligand Ladungstransfer (LLCT *engl. Ligand to Ligand Charge Transfer*). Es findet ein Elektronenübergang zwischen dem π -Orbital des einen Liganden und dem π^* des anderen Liganden statt. Neben den Übergängen zwischen Liganden und Metall können auch noch metallzentrierte Übergänge (dd^* -Übergänge) (MC *engl. Metal centered*) und ligandenzentrierte Übergänge ($\pi\pi^*$ -Übergänge) (LC *engl. Ligand centered*) stattfinden.

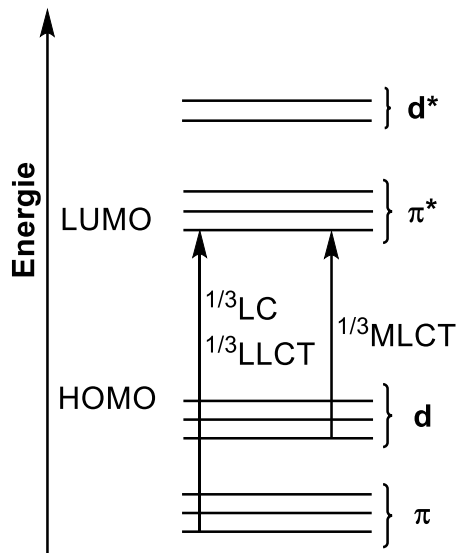


Abbildung 1.12: Darstellung eines MO-Schemas ausgewählter Molekülorbitale eines pseudooktaedrischen ML_6 Metallkomplexes und mögliche Ladungstransfers.^[21,34] Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [21]

Bei Betrachtung des MO-Diagramms eines pseudooktaedrischen Komplexes mit je drei Chelatliganden wie beispielsweise $[Ir(ppy)_3]$ kann die Anzahl der zur Verfügung stehenden Übergänge verdeutlicht werden (Abbildung 1.12). Werden die Grenzorbitale eines einzelnen organischen Liganden betrachtet, so ergeben sich durch elektronische Übergänge vier Zustände: einen $^1\pi\pi^*$ und drei $^3\pi\pi^*$. Der Iridiumkomplex besitzt drei dieser Liganden, so ergeben sich allein für LLCT/LC Übergänge 36 verschiedene energetische Zustände. Unter Einbezug der drei d -Orbitale des Metalls ergeben sich 36 weitere Zustände, welche durch MLCT-Übergänge erreicht werden können. Diese hohe Zustandsdichte ist ein hervorragendes Kriterium für effiziente Interkombination und Phosphoreszenz in vielen Übergangsmetallkomplexen.^[21,25] Neben der Phosphoreszenz als strahlenden Desaktivierungsprozess gibt es noch einen weiteren Emissionsmechanismus in Form der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz, welche im nächsten Kapitel kurz erläutert werden soll.

1.3.4 Thermische aktivierte verzögerte Fluoreszenz

Ein Nachteil phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe in Hinblick auf Emittiermaterialien sind die langlebigen Triplettzustände. Diese führen zu einem „*efficiency roll off*“, da sich die reinen Phosphoreszenzemitter aufgrund ihrer langen Lebenszeit nicht beliebig oft anregen lassen und auch Annullierungsprozesse involvieren.^[42] Ein weiterer strahlender Desaktivierungsprozess, welches dieses Problem umgeht, ist die thermische aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*engl. thermally activated delayed fluorescence, TADF*). Dabei kommt es via Rückinterkombination (rISC, *engl. reverse intersystemcrossing*) aus dem T_1 zurück in den S_1 -Zustand, aus welchem verzögerte Fluoreszenz erfolgt.

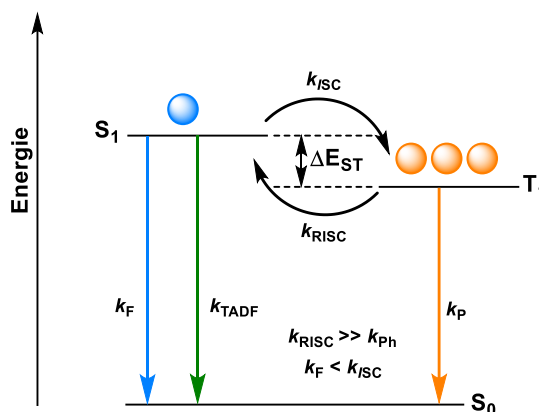


Abbildung 1.13: Schematische Darstellung von TADF anhand eines Ausschnitts aus dem Jablonski-Diagramm. Abbildung wurde in Anlehnung an Referenz [21] erstellt.

Für TADF müssen einige Voraussetzungen erfüllt werden: die Energielücke zwischen T₁ und S₁ muss klein genug sein, damit die Ratenkonstante für die Rückinterkombination k_{RISC} wesentlich höher ist als die strahlende Ratenkonstante für Phosphoreszenz. Weiterhin sollte die Ratenkonstante für die Interkombination etwas schneller sein als die Ratenkonstante für prompte Fluoreszenz oder andere Desaktivierungsprozesse des S₁. Die Wiederbevölkerung des S₁ durch Rückinterkombination ist aufgrund der Boltzmann-Verteilung temperaturabhängig. Aus experimenteller Sicht ist bekannt, dass die Energielücke zwischen S₁ und T₁ für mögliche TADF höchstens 0.2 eV betragen darf.^[21] Eine möglichst kleine Energielücke kann durch die räumliche Trennung der Grenzorbitale HOMO und LUMO erreicht werden, da das Austauschintegral K durch die räumliche Separation abnimmt.^[43] Aus chemischer Sicht kann man dies durch einen Donor-Akzeptor-Komplex realisiert werden, indem gezielt ein Charge-Transfer-Übergang zwischen Donor und Akzeptor angestrebt wird. In der Literatur gibt es sowohl Beispiele für rein organische als auch metallorganische TADF-Emitter, welche diesem Donor-Akzeptor-Strukturmotiv folgen.^[44,45]

Für das Design effizienter Emittermaterialien ist TADF ein vorteilhafter Emissionsmechanismus, jedoch ist die Bevölkung von langlebigen Triplettzuständen aus photokatalytischer Sicht von enormer Wichtigkeit, welche im Kapitel Photokatalyse erläutert wird.

1.4 Photokatalyse

Im Gegensatz zur thermischen Katalyse sind milde Reaktionsbedingungen ein großer Vorteil der Photokatalyse. Auch die Verwendung von Licht als „unbegrenzte Ressource“ zeigt, welchen Wert Photokatalyse für Nachhaltigkeit haben kann.^[5,46]

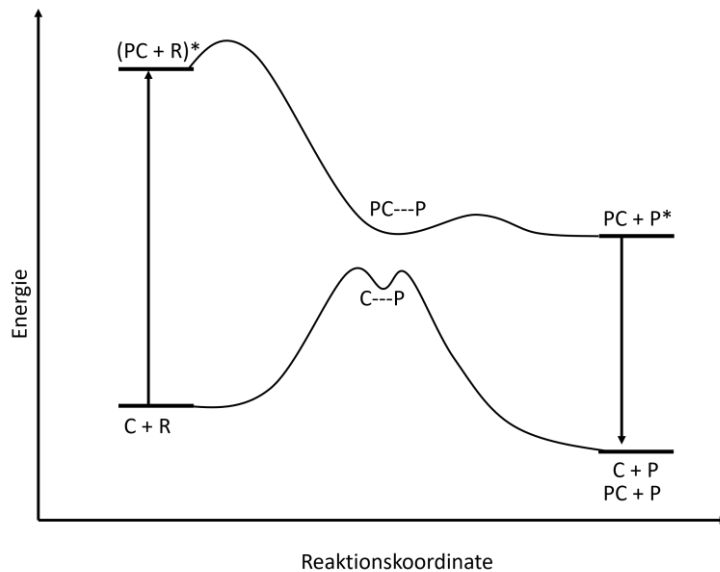


Abbildung 1.14: Vereinfachtes Schema zum Vergleich der Potentialdiagramme einer thermisch katalysierten und einer photokatalysierten Reaktion. R=Reaktand, C: Katalysator, P:Produkt, PC: Photokatalysator. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [47].

Während für „normale“ Katalysen eine Aktivierung durch thermische Energie erfolgt, wird bei der Photokatalyse der Photokatalysator (PC) durch Anregung mit Licht aktiviert. Aufgrund der Anregung hat der PC^* eine viel geringere Aktivierungsbarriere als ein normaler Katalysator zu überwinden und reagiert mit dem Reaktanden zu Produkt P. Unter Aussendung von Licht oder Interkombination und anschließender vibronischer Relaxation kann der PC oder das Produkt P wieder in den Grundzustand gelangen (Abbildung 1.14). Ein Photokatalysator besteht grundsätzlich aus zwei Einheiten, einem Photosensibilisator, welcher die Absorption von Licht ermöglicht und einem katalytisch aktiven Zentrum, in welchem die chemische Transformation stattfindet. Natürlich kann ein Photosensibilisator auch gleichzeitig das katalytische aktive Zentrum sein. Die Photokatalyse kann in zwei große Teilgebiete aufgeteilt werden: die Photoredox- und Energietransferkatalyse. Ein Einblick in diese beiden Teilgebiete in den nächsten Kapiteln soll zeigen, warum Übergangsmetallkomplexe für die Photokatalyse von unverzichtbarem Wert sind.^[48]

1.4.1 Photoredoxkatalyse

Bei der Photoredoxkatalyse handelt es sich um Redoxkatalyse bei welcher sich der Katalysator im angeregten Zustand befindet. Dieser ist ein wesentlich besseres Oxidationsmittel oder Reduktionsmittel als ein Katalysator im Grundzustand (Abbildung 1.15).

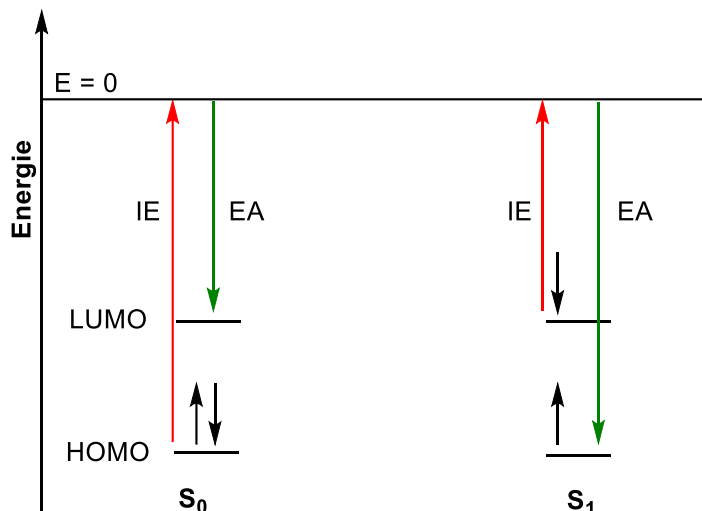


Abbildung 1.15: Energiediagramm zur vereinfachten Darstellung der Redoxpotentiale im Grund- und angeregten Zustand. $E = 0$ ist die Energie eines Elektrons im freien Vakuum, IE: Ionisierungsenergie, EA: Elektronenaffinität. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [36].

Bei Vergleich von Grund- und angeregtem Zustand wird deutlich, dass im angeregten Zustand die Ionisierungsenergie wesentlich geringer ist als im Grundzustand, so tendiert das Molekül dazu im angeregten Zustand leichter oxidiert zu werden. Umgekehrt hat das Molekül aufgrund des Elektronenlochs im ehemaligen HOMO eine wesentlich höhere Elektronenaffinität als im Grundzustand, welches die Reduktion erleichtert.^[36,49] Aufgrund dieses Sachverhalts lassen sich die Oxidations- und Reduktionspotential wie folgt darstellen.

$$E_{Ox}^* = E_{Ox} - E_{0,0} \quad (10)$$

$$E_{Red}^* = E_{Red} + E_{0,0} \quad (11)$$

Bei $E_{0,0}$ handelt es sich um die Energielücke zwischen HOMO und LUMO bzw. erstem angeregtem Zustand und Grundzustand. Jedoch sind Singulett-Zustände meist zu kurzlebig, um einen Eielektronentransfer zu ermöglichen, weshalb meist Übergangsmetallkomplexe als Photoredoxkatalysatoren eingesetzt werden, da sie wie bereits in den zuvor aufgeführten Kapiteln erwähnt, Triplettzustände effizient bevölkern können. Am Beispiel des bekannten Photoredoxkatalysator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ können die Vorteile eines solchen Komplexes verdeutlicht werden. (Abbildung 1.16).

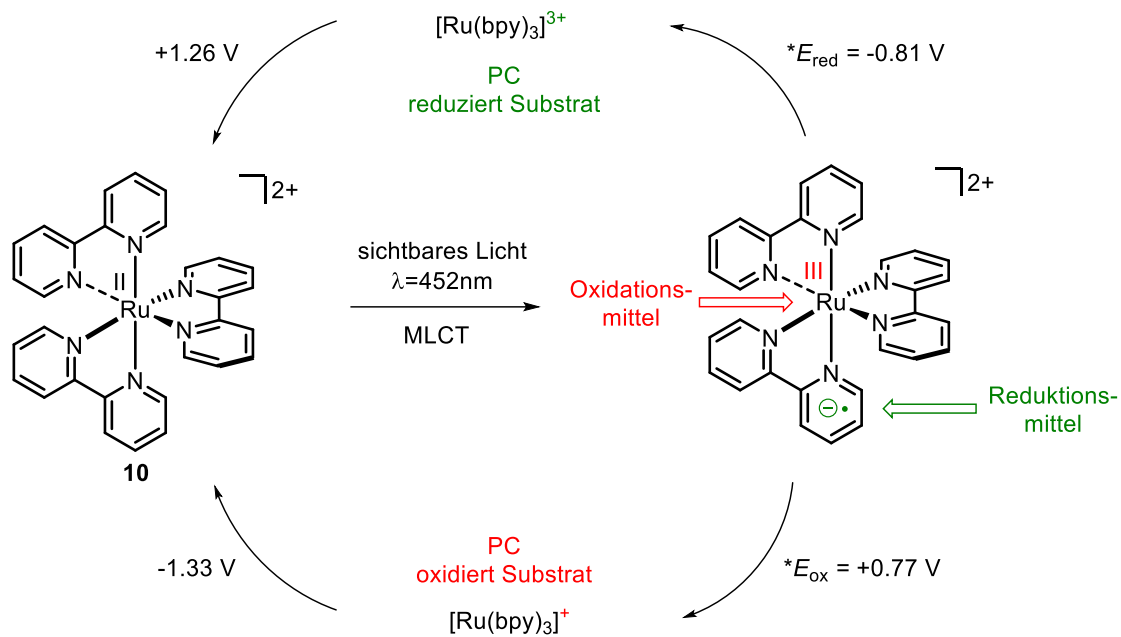


Abbildung 1.16: Schematisch dargestellter Katalysezyklus eines Photoredoxkatalysators am Beispiel von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.^[30,50] Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [50]. Copyright 2012 American Chemical Society.

Nach Anregung und Interkombination von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **10** gelangt das Molekül in den angeregten Triplettzustand. Ausgehend vom ³MLCT-Zustand des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kann nun die eigentliche Photoredoxkatalyse erfolgen. Da dieser Photokatalysator sowohl ein gutes Reduktionsmittel ($*E_{\text{red}} = -0.81 \text{ V}$) als auch ein gutes Oxidationsmittel ($*E_{\text{ox}} = +0.77 \text{ V}$) ist, kann dieser zwei Reaktionspfaden beschreiten, je nach Eigenschaften des Substrats.^[30,50] Ein weiterer großer Vorteil von Übergangsmetallkomplexen ist, dass sich die Oxidations- und Reduktionspotentiale über die Auswahl des Metallzentrums und der umliegenden Liganden beeinflussen lassen. So ist *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ beispielsweise ein leicht schwächeres Oxidationsmittel ($*E_{\text{ox}} = +0.31 \text{ V}$), jedoch ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel ($*E_{\text{red}} = -1.73 \text{ V}$) als $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.^[30,50,51] Insgesamt bringt die Photoredoxkatalyse einige Vorteile mit, neben der einzigartigen Reaktivität von Photokatalysatoren sind die milden Reaktionsbedingungen dieser Katalysmethode und die leichte Modifikation der Katalysatoren starke Argumente für Forschung auf diesem Gebiet.^[28,30,52,53] Leider bringt die Photoredoxkatalyse auch einige Nachteile mit sich. Zum einen sind lange Reaktionszeiten aufgrund des SET zu erwarten und zweitens gibt es Einschränkungen, da sich während der Katalyse Radikalspezies bilden können, welche zu ungewünschten Nebenreaktionen führen können.^[52]

1.4.2 Energietransferkatalyse

Neben der Photoredoxkatalyse kann es auch zu einer Energietransferkatalyse kommen. Anders als bei der Photoredoxkatalyse findet beim Energietransfer kein SET statt, sondern die Energie wird vom Photosensibilisator auf das Substrat oder Metallzentrum übertragen. Der trivialste Mechanismus ist der strahlende Energietransfer. Der angeregte Donor D^* emittiert ein Photon, welches von Akzeptor A absorbiert wird. Akzeptor A wird somit angeregt, während Donor D seine Energie abgibt und in den Grundzustand zurückfällt. (Gleichung 11 & 12)



Der wichtigste Aspekt für diese Art von Energietransfer ist der Überlapp des Emissionsspektrums von Donor D^* mit dem Absorptionsspektrum von Akzeptor A, ist dieser Überlapp nicht gegeben, kann kein Energietransfer stattfinden. Dieser Überlapp kann im spektralen Überlappungsintegral J zusammengefasst werden. I_D steht hierbei für die Intensität des Lichts, welches von Donor D^* emittiert wird und ist abhängig von der Quantenausbeute des Donors ϕ_e^D .

$$J = \int_0^\infty I_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (14)$$

ε_A steht hierbei für den Extinktionskoeffizienten von Akzeptor A. Wenn das spektrale Überlappungsintegral groß genug ist, kann das Energieresonanzprinzip erfüllt werden und es wird von gekoppelten Übergängen zwischen Donor D und Akzeptor A gesprochen (Abbildung 1.17).^[26]

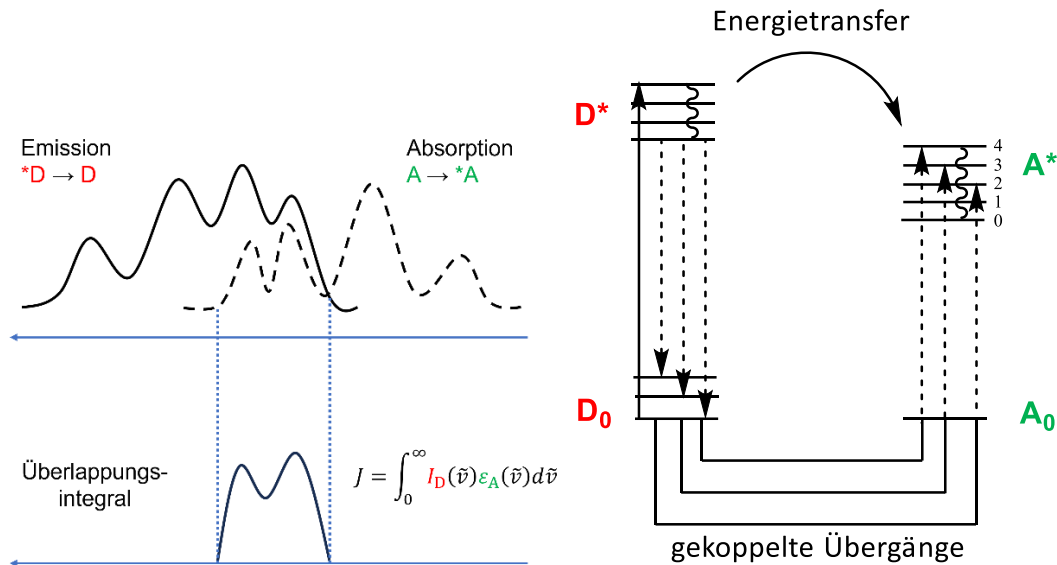


Abbildung 1.17: Schematische Darstellung des spektralen Überlappungsintegrals zwischen Donor und Akzeptor (links). Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz [26]. Koppelnde Übergänge zwischen Donor und Akzeptor (rechts). Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [29] Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry.

Werden all diese Voraussetzungen erfüllt werden, kann ein Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor ablaufen. Die allgemeine Ratenkonstante für Energietransfer kann durch FERMIS goldene Regel wie folgt formuliert werden. (Gleichung 14)

$$k_{ET}(D^* + A \rightarrow D + A^*) = \frac{2\pi}{h} \langle \Psi_i | H_{ET} | \Psi_f \rangle^2 FCWD \quad (15)$$

Dabei stehen Ψ_i & Ψ_f für die Wellenfunktionen des Anfangs- und Ausgangszustands, welche durch den Hamiltonian für den Energietransfer H_{ET} gekoppelt sind. Zuletzt spielt für die FRANCK-CONDON gewichtete Zustandsdichte ($FCWD$) der beiden Übergänge in die Ratenkonstante hinein.^[26] Neben strahlendem Energietransfer gibt es auch zwei Arten des strahlungslosen Energietransfers. Zum einen den FÖRSTER-Resonanz-Energietransfer (kurz: FRET) und den DEXTER-Energietransfer (kurz. DET)

Beim FÖRSTER-Resonanz-Energietransfer handelt es sich um einen reinen Singulett-Singulett-Transfermechanismus, bei dem zwei Dipole miteinander in Resonanz treten und so ihre Energie austauschen (Abbildung 1.19).^[26]

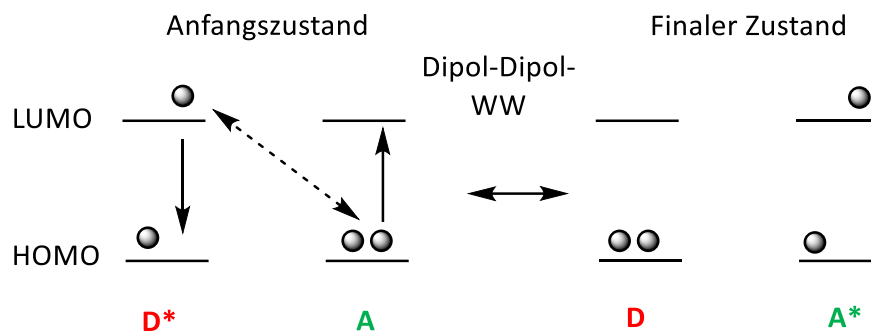


Abbildung 1.18: Vereinfachte Darstellung des FÖRSTER-Resonanz-Energietransfers zwischen Donor D und Akzeptor A. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [29] Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry.

Da es mittels FRET nicht möglich ist Substrate im Triplettzustand zu sensibilisieren wird der FÖRSTER-Resonanz-Energietransfer in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert. Der DEXTER-Energietransfer soll im nächsten Kapitel näher behandelt werden, da dieser auch für Übergangsmetallkomplexe in der Photokatalyse eine entscheidende Rolle spielt.

1.4.2.1 DEXTER-Energietransfer

Um den Energietransfer zwischen angeregten Triplettzuständen, wie beispielsweise zwischen Photokatalysator und Substrat, zu beschreiben wird der DEXTER-Energietransfer (DET) benötigt. Gerade Übergangsmetallkomplexe können durch effizientes ISC in den Triplettzustand gelangen und sind geeignete Kandidaten für Energietransferkatalysen. Beim DEXTER-Energietransfer kommt es zu einem Elektronenaustausch zwischen dem angeregten Zustand des Donors und dem Grundzustand des Akzeptors. Der angeregte Donor überträgt sein Elektron in das LUMO des Akzeptors, während dieser ein Elektron aus seinem HOMO auf den Donor überträgt. (Abbildung 1.19) Dieser Übertrag kann sowohl konzertiert als auch schrittweise erfolgen.^[29]

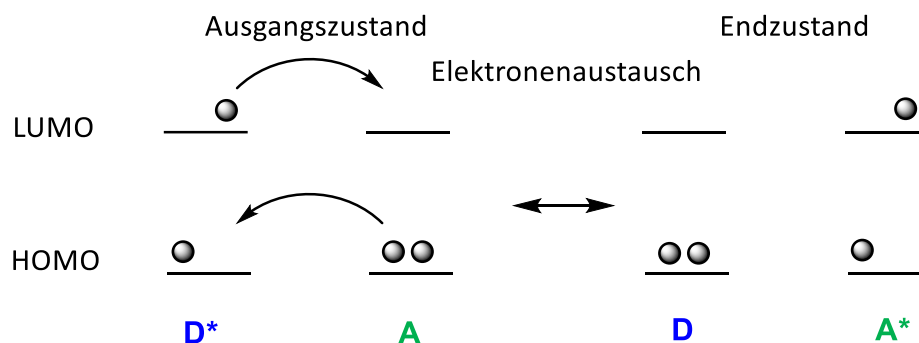


Abbildung 1.19: Vereinfachte Darstellung des Dexter-Energietransfers. Donor ist in blau dargestellt, Akzeptor in grün. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [29]. Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry 2018.

Jedoch müssen für auch für den DEXTER-Energietransfer einige Bedingungen erfüllt werden. Beim DET wird zwingend ein Orbitalüberlapp der beteiligten Moleküle benötigt, da es zu einem

Elektronenübertrag kommt, welches mit einem Überlapp der entsprechenden Wellenfunktionen einhergeht. Die Ratenkonstante für den Energietransfer ergibt sich aus Gleichung 16. K steht hierbei für die spezifische Orbitalinteraktion, welche von System zu System unterschiedlich ist. Auch das spektrale Überlappintegral J zwischen Donor und Akzeptor spielt eine Rolle, da nur durch passende Energieresonanz genügend gekoppelte Übergänge für den Energietransfer vorhanden sind. Kurz gesagt, die Wellenfunktionen von Ausgangszustand und Endzustand müssen miteinander überlappen.

$$k_{\text{ET}}(\text{Dexter}) = KJ e^{\frac{-2R_{\text{DA}}}{L}} \quad (16)$$

Eine weitere wichtige Komponente ist der Abstand R_{DA} zwischen Donor und Akzeptor, welcher sehr klein sein muss, um einen Orbitalüberlapp zwischen Donor und Akzeptor zu ermöglichen. Somit nimmt die Ratenkonstante für den Energietransfer mit steigendem Abstand zwischen Donor und Akzeptor exponentiell ab. DET ist nur bei geringen Abständen von unter 1 nm möglich. Bereits bei Überschreiten des VANDER WAALS-Radius L nimmt die Effizienz drastisch ab.^[26] Da Photokatalyse in den meisten Fällen in Lösung stattfindet und sich für den Energietransfer Photokatalysator und Substrat treffen müssen, spielt in die Ratenkonstante des DET zudem die Ratenkonstante der Diffusionsgeschwindigkeit k_{DIF} für das Aufeinandertreffen von Donor und Akzeptor und $k_{-\text{DIF}}$ für die Trennung von Donor und Akzeptor hinein. So lässt sich die observierte Ratenkonstante $k_{\text{ET}}^{\text{obs}}$ für den Energietransfer wie folgt definieren.

$$k_{\text{ET}}^{\text{obs}} = k_{\text{DIF}} \left[\frac{k_{\text{ET}}}{k_{\text{ET}} + k_{-\text{DIF}}} \right] \quad (17)$$

Dabei kann es zu zwei Szenarien kommen. Falls die Ratenkonstante des Energietransfers k_{ET} um vielfaches größer ist als die Ratenkonstante der Diffusion k_{DIF} , dann ist die observierte Ratenkonstante $k_{\text{ET}}^{\text{obs}}$ ungefähr mit der Ratenkonstante der Diffusion gleichzusetzen ($k_{\text{ET}}^{\text{obs}} \approx k_{\text{DIF}}$), da dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Wenn hingegen der Energietransfer um ein Vielfaches langsamer ist als die Diffusion so ist der Energietransfers der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und somit ist die observierte Ratenkonstante $k_{\text{ET}}^{\text{obs}}$ des Energietransfers proportional zu k_{ET} ($k_{\text{ET}}^{\text{obs}} \propto k_{\text{ET}}$) Ein gängiges Experiment zur Untersuchung von $k_{\text{ET}}^{\text{obs}}$ ist das Aufnehmen eines STERN-VOLLMER-Experiments. Die STERN-VOLLMER-Gleichung gibt die Abhängigkeit der Quantenausbeute eines Luminophors in Anwesenheit eines Quenchers an. Der STERN VOLLMER-Ausdruck ist in Gleichung 18

dargestellt. Die DET-Ratenkonstante ist stark abhängig von der Konzentration des Substrats A und Lebenszeit des angeregten Zustands von Photokatalysator D.

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + k_{\text{ET}}^{\text{obs}} \tau_D [A] \quad (18)$$

Bei $k_{\text{ET}}^{\text{obs}}$ handelt es sich um die observierte Ratenkonstante für den DET, bei τ_D um die Lebenszeit des Photokatalysators. Dabei müssen angeregte Triplett-Zustände Lebenszeiten von >100 ns aufweisen, um einen DEXTER-Energietransfer zu ermöglichen.^[29]

Nichtsdestotrotz gibt es eine große Varianz an Photokatalysatoren, welche sich in ihrer Emissionswellenlänge und damit auch in ihrer Triplettenergie unterscheiden und für verschiedene Substrate geeignet sind.^[29] Aber auch das Finetuning durch Ligandenaustausch eines Photokatalysators ist möglich. Durch den Austausch ganzer Ligandensysteme oder dem Einführen funktioneller Gruppen lässt sich die Energielücke zwischen S_0 und T_1 beeinflussen und die Eigenschaften in Bezug auf die Emissionswellenlänge und die Triplett-Energie anzupassen (Abbildung 1.20).

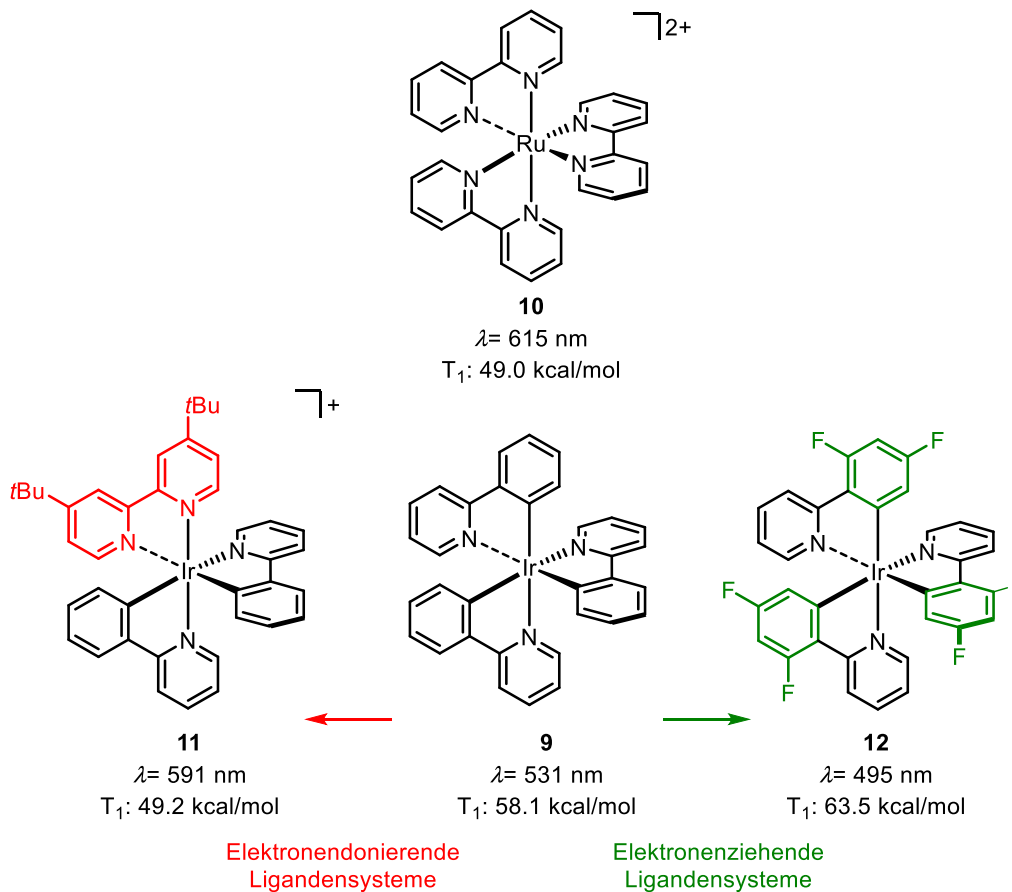
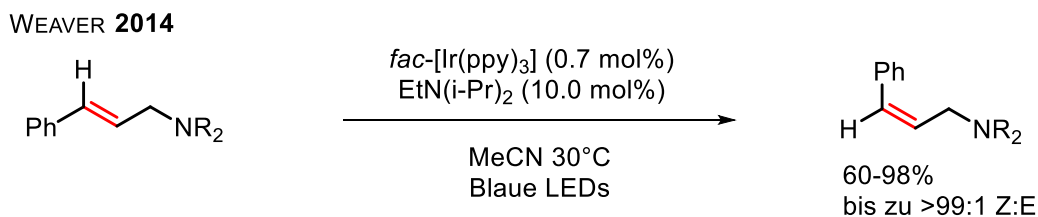


Abbildung 1.20: Emissionswellenlänge und Tripletenergien verschiedener literaturbekannter Photosensibilisatoren.^[29,54,55]

Die Einführung elektronendonierender Ligandensysteme sorgt im oberen Beispiel für eine Rotverschiebung der Emission, da durch die zusätzliche Elektronendichte das HOMO destabilisiert wird und entsprechend die Energielücke zwischen S_1 und T_1 kleiner wird. Umgekehrt können elektronenziehende Ligandensysteme das HOMO stabilisieren, welches zu einer größeren Energielücke zwischen HOMO und LUMO führt, welches in einer hypsochromen Verschiebung resultiert. Ebenso lässt sich auch die energetische Lage des LUMOs beeinflussen. Somit hat die Einführung der oben beschriebenen Liganden genau den gegenteiligen Effekt. Während elektronenziehende Ligandensysteme aufgrund höhere Akzeptorfähigkeit das LUMO energetisch absenken, so destabilisieren elektronendonierende Ligandensysteme das LUMO und es wird energetisch angehoben. Somit kann eine große Varianz durch das Einbringen verschiedener Ligandensysteme bezüglich Energielücke, Tripletenergien und Lebenszeiten erzeugt werden.^[54,55] Aber nicht nur die elektronischen Eigenschaften haben einen Einfluss auf den Photokatalysator, auch die Größe der Liganden spielt eine erhebliche Rolle. Je größer und sterisch anspruchsvoller ein Ligandensystem aufgebaut ist, desto schwieriger gestaltet sich auch der benötigte Orbitalüberlapp für den Energietransfer.^[37]

Eine der bekanntesten Reaktion, welche sich durch den DEXTER-Energietransfer durchführen lässt, ist die *cis-trans*-Isomerisierung von Doppelbindungen, wie der von Stilben, welche schon lange bekannt ist.^[56] Ein beeindruckendes Beispiel wurde von WEAVER im Jahr 2014 dargestellt, bei dem die Energie des Triplettzustands des Übergangsmetalls der Energie des Substrats angepasst wurde.^[57] Dabei setzte er einen *fac*-[Ir(ppy)₃] Komplex ein, um die *cis-trans*-Isomerisierung von Phenylalkenen zu katalysieren. Er erreichte einen Umsatz von bis zu 98% und ein *Z:E*-Verhältnis von bis zu 99:1 (Abbildung 1.21).



STEFFEN 2022

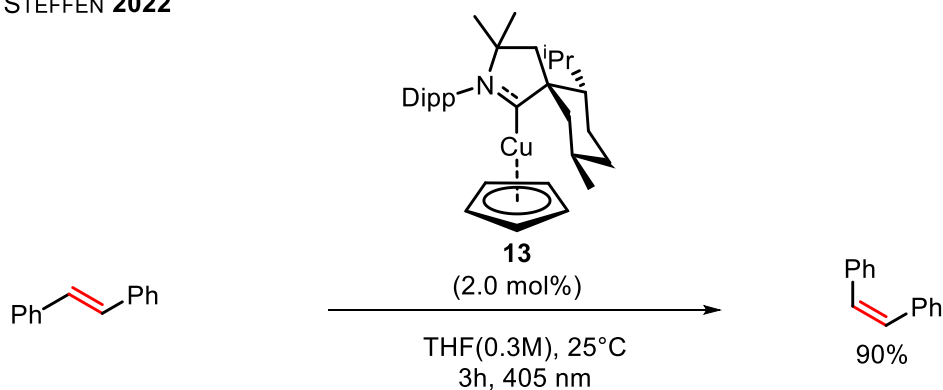


Abbildung 1.21: *E/Z* Isomerisierung von Styrenealkenen oder Stilben mittels Dexter-Energietransfer.^[57,58]

Aber auch im Arbeitskreis STEFFEN konnte durch MUTHIG *et al.* gezeigt werden, dass sich nicht nur mit den klassischen Schwermetallen solche Energietransferkatalysen durchführen lassen, sondern auch unter Einsatz kostengünstiger Alternativen, wie dem NHC-Kupferkomplex **13** (NHC: *N*-Heterocyclisches Carben), die *cis-trans*-Isomerisierung von Stilben durchgeführt werden kann.^[58] Gerade diese neuen Errungenschaften verdeutlichen das Potential von Kupfer(I)-Komplexen zur Anwendung für potenzielle Energietransferkatalysatoren oder generell für photophysikalische Anwendungen.

1.5 d^{10} -Metallkomplexe als vielversprechende Alternative zu seltenen Übergangsmetallen

1.5.1 Kupfer(I)komplexe als mögliche Emittermaterialien und Photokatalysatoren

Für den Einsatz in der Photokatalyse sind eine langlebige Emission im Bereich von 100 ns bis 1 ms erforderlich, sodass vor allem Übergangsmetallkomplexe mit langlebigen Triplettzuständen Anwendung finden. Gerade $4d$ und $5d$ Metalle, wie beispielweise Iridium, Platin, Ruthenium, sind aufgrund ihrer hohen SOC-Konstante prädestinierte Kandidaten und werden neben dem Einsatz als Photokatalysatoren auch als Emittermaterialien verwendet. Jedoch handelt es sich bei diesen um teure und seltene Metalle, weshalb kostengünstigere und umweltfreundlichere Alternativen in Betracht gezogen werden sollten.^[59]

Eine dieser Alternativen bildet Kupfer(I). Gerade in den letzten Jahren sind in der Forschung lumineszente Kupfer(I)-komplexe in den Fokus gerückt, da diese Eigenschaften aufweisen, die für das Design von effizienten Emittlern von Vorteil sind und zur Entwicklung neuer Displaytechnologien beitragen können.^[22,60] Wie am obigen Beispiel gezeigt, können Kupfer(I)-komplexe aber auch Anwendung als Energietransferkatalysatoren oder auch als mögliche Photosensibilisatoren finden (Abbildung 1.21). Kupfer(I)-komplexe besitzen eine d^{10} -Elektronenkonfiguration, welche dd^* -Übergänge unterdrückt. Somit findet keine strahlungslose Desaktivierung durch metallzentrierte Übergänge im angeregten Zustand statt, wie es bei anderen Übergangsmetallen der Fall sein kann.^[61] Obwohl die SOC-Konstante von Cu(I) mit 857 cm^{-1} deutlich geringer ist als die von Iridium (3909 cm^{-1}) oder Platin (4481 cm^{-1}), lassen sich auch langlebige Triplettzustände mit Cu(I) als Metallzentrum realisieren.^[36,58] Neben den ersten lumineszenten Kupfer(I)-verbindungen, welche von McMILLIN und Mitarbeitern dargestellt wurden, gibt es mittlerweile eine Vielzahl an Beispielen für photoaktive Kupfer(I)-verbindungen.^[58,62] In den letzten Jahren sind besonders lineare NHC-Kupferkomplexe in den Fokus gerückt. *N*-Heterocyclische Carbene spielen aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften, welche sich unter anderem in der Variabilität ihrer σ -Donorstärke und π -Akzeptorfähigkeit widerspiegeln, eine bedeutende Rolle, da sie zum einen Übergangsmetallkomplexe stabilisieren können und zweitens die energetische Lage des LUMO durch ihre π -Akzeptorfähigkeit steuern können. Die Entdeckung der NHCs ist auf ARDUENGO *et al.* im Jahr 1991 zurückzuführen und bieten seither eine geeignete Alternative zu Phosphanliganden aufgrund ihrer höheren σ -Donorstärke.^[63–65] Auch in der Katalyse finden Übergangsmetallcarbenkomplexe seit längerem Anwendung.^[66] Neben den klassischen NHC-Liganden gibt es spezielle Arten, wie den CAAC- (Cyclisches Aminoalkylcarben) und den CAAC-Liganden (Cyclisches Aminoarylcarben), welche von BERTRAND und Mitarbeitern dargestellt wurden.^[67] Sie besitzen ähnlich zu den klassischen NHCs eine konstante σ -Donorstärke, jedoch eine unterschiedlich stark ausgeprägte π -Akzeptorfähigkeit.

Quantenmechanische Rechnungen belegen, dass es sich aufgrund der energetischen Lage der LUMOs bei CAAC- bzw. CAArC-Liganden um bessere π -Akzeptoren handelt als gewöhnliche NHC-Liganden. (Abbildung 1.22).^[68]

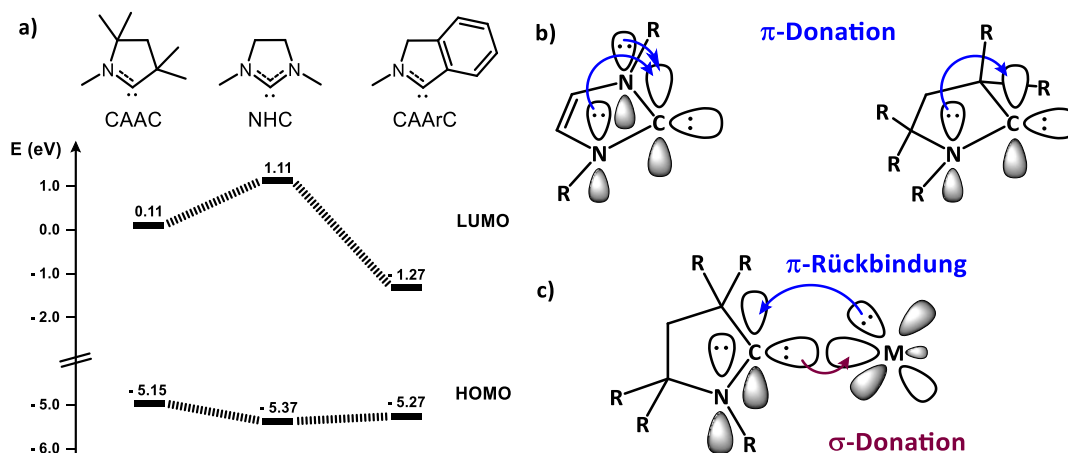


Abbildung 1.22: a) Berechnete HOMO- und LUMO-Energien von CAAC-, NHC- und CAArC-Liganden. Basissatz: B3LYP/TZVP. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [68]. Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. b) Vergleich der Bindungssituation von NHC und CAAC-Liganden; c) Bindungssituation in einem Metallkomplex. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [69] Copyright 2016 American Chemical Society.

Ein Grund hierfür ist die geringere π -Donation ins leere p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms des CAAC-Liganden, da nur ein Stickstoffatom Elektronendichte donieren kann. (Abbildung 1.22, b)). In Abbildung 1.22 c) ist die Bindungssituation eines Metallcarbenkomplexes dargestellt, um die σ -Hinbindung und π -Rückbindung dieser Ligandenklasse schematisch zu verdeutlichen.^[69] Der Einsatz dieser neuartigen Carbene hat die Darstellung lumineszenter Kupfer(I)-Komplexe revolutioniert. Einige ausgewählte Vertreter dieser Klasse sind in Abbildung 1.23 dargestellt. So wurde 2017 von der Arbeitsgruppe STEFFEN der [CuCl(CAAC^{Me})] Komplex **14** dargestellt, welches einer der ersten linearen Kupferkomplexe ist, der im Festkörper blaugrünes Licht via Phosphoreszenz emittiert. Mit einer PL-Quantenausbeute von 0.60 und einer strahlenden Ratenkonstante k_r von $2.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, werden Kupferkomplexe immer konkurrenzfähiger mit Emittoren, welche beispielsweise auf Iridium (vgl. [Ir(ppy)₃]): $k_r = 6.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ in Polymethylmethacrylat (PMMA)) basieren.^[25,70,71] Weitere interessante Vertreter der cyclischen Aminoalkylkupferkomplexe **15** & **16** wurden durch die Arbeitsgruppe um THOMPSON dargestellt. Durch Einführung von Carbazolderivaten, bei welchem es sich um starke σ -Donorsysteme handelt, konnten sowohl die strahlenden Ratenkonstanten als auch die Quantenausbeuten dieser Systeme massiv erhöht werden. Auch in Lösung (MeTHF) weisen die Komplexe moderate strahlende Ratenkonstanten bis zu $k_r = 8.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ auf. Zudem änderte sich auch der Emissionsmechanismus, welcher via TADF stattfindet.^[45] Der Aufbau dieser Komplexe entspricht dem Donor-Akzeptor-Modell und ermöglicht eine räumliche Trennung von HOMO und LUMO, welche für TADF als

Emissionsmechanismus von Vorteil ist, da die Energielücke aufgrund besagter Trennung zwischen dem S_1 und T_1 abnimmt.^[43]

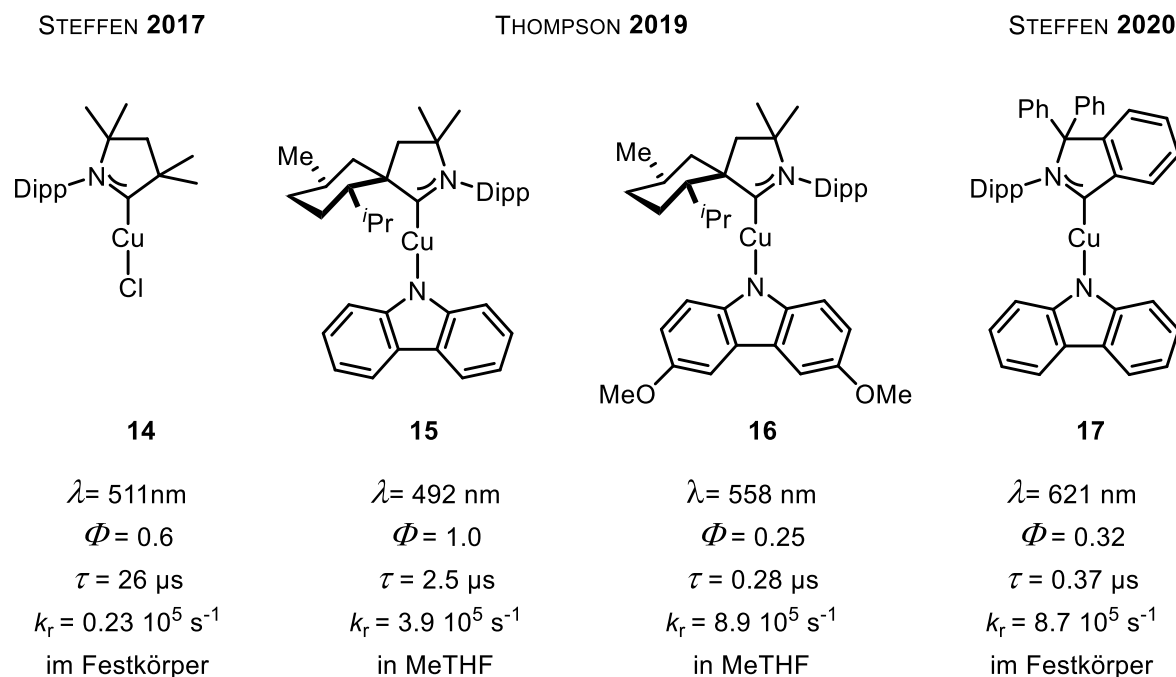


Abbildung 1.23: Beispiele einiger ausgewählter lumineszenter Kupfer(I)-komplexe.^[45,70,72]

Durch die Einführung der CAArC Liganden konnte durch die Arbeitsgruppe STEFFEN gezeigt werden, dass weitere Erhöhung der π -Akzeptorstärke Vorteile mit sich bringt. Der dargestellte [Cu(Cz)(CAArC)] **17** zeigt neben effizienter TADF unter Beteiligung von $^1/3$ LLCT-Zuständen eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge (621 nm). Für einen Rotlichtemitter ist auch die Quantenausbeute mit 0.32 sehr bemerkenswert, da in den meisten Fällen aufgrund der kleineren Energielücke die nichtstrahlende Desaktivierung zunimmt.^[72] Dies sind nur einige Beispiele für Kupfer(I)-verbindungen, welche die Fortschritte als mögliche Emittermaterialien repräsentieren. Gerade das Donor-Akzeptor-Strukturmotiv zeigt enormes Potential für TADF als Emissionsmechanismus, da sich infolgedessen Singulett- und Triplettzustände effizient ineinander überführen lassen.^[43] Auch die Variation der π -Akzeptorstärke, durch den Einsatz verschiedener NHC-Liganden, ist ein einfaches Werkzeug zur Modifikation der Emissionswellenlängen. Gerade die Einstellung der Emissionswellenlänge macht diese Komplexe auch für photokatalytische Anwendungen interessant, da die Energien der angeregten Zustände an mögliche Substrate angepasst werden können. Neben Kupfer(I) besitzt das redoxstabile Zink(II) auch eine d^{10} -Konfiguration, daher sollen im nächsten Kapitel die Vorteile und Herausforderungen von Zink(II)-komplexen für mögliche photophysikalische Anwendungen näher erläutert werden.

1.5.2 Zink(II)-komplexe als mögliche Emittermaterialien und Photokatalysatoren

Bislang sind nur wenige Zn(II)-Komplexe bekannt, welche Phosphoreszenz oder TADF zeigen, da die meisten Zn(II)-Komplexe homoleptisch aufgebaut sind und es sich bei der Emission in den meisten Fällen um Fluoreszenz der Liganden durch ILCT-Übergänge handelt. Ein weiterer Grund dafür liegt unter anderem in Zink selbst. Die hohe Redoxstabilität, die niedrig liegenden MC-Zustände und auch die geringe SOC-Konstante von 390 cm^{-1} sorgen dafür, dass Zink selbst in den meisten Fällen an angeregten Zuständen kaum eine Beteiligung hat und somit als reiner Festigungsanker für Moleküle dient.^[36] Eine Ausnahme bilden die seit den 70ern bekannten Zinkporpyrinhkomplexe.^[73] Aufgrund der oben genannten Gründe muss bei Zinkkomplexen enormer Fokus auf das Design der Ligandensphäre gelegt werden, welche die Einführung langlebiger Triplettzustände für Anwendung als Emittermaterialien oder auch für photokatalytische Anwendungen ermöglichen. Jedoch gibt es trotz dieser Herausforderungen einige interessante Studien zu lumineszenten Zink(II)-verbindungen. In den 80er synthetisierte die Gruppe um CROSBY eine Reihe von lumineszenten, heteroleptischen Zn(II)-diimindithiolatkomplexen **18-20** in welchen das Phenanthrolin als Akzeptorligand und die Thiolate als die Donorliganden fungieren. (Abbildung 1.24).^[74-77] Anfänglich wurde der Emissionsmechanismus als Phosphoreszenz identifiziert, jedoch zeigen neuere Studien, dass TADF als Teilmechanismus der Emission nachgewiesen wurde.^[76]

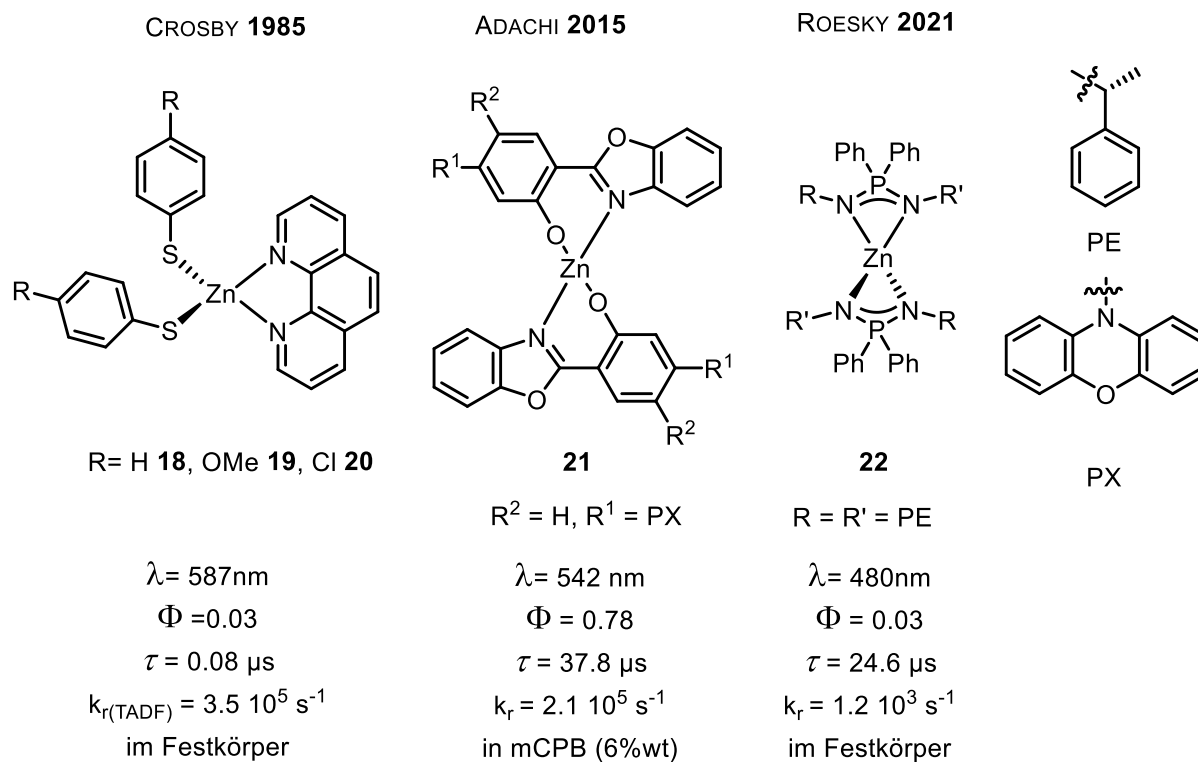


Abbildung 1.24: Beispiele einiger ausgewählter Zink-TADF-Emitter.^[74,75,77-79]

Weitere Fortschritte in der Entwicklung von Emittermaterialien auf Basis von Zink machten ADACHI und Mitarbeiter 2015, indem gezielt ein TADF-Emitter (**21**) auf Basis eines Donor-Akzeptorsystems dargestellt wurde.^[78] So entwickelte die Gruppe einen Emitter in welchem Zink durch Phenylbenzoxazole koordiniert wird, welche im Rückgrat durch Phenoxazin substituiert sind (Abbildung 1.24). Jedoch scheint gerade die Koordination zum Zink diesen TADF-Emitter besonders effizient zu gestalten, da der Ligand ebenfalls TADF als Emissionsmechanismus besitzt. Die Energielücke zwischen dem S_1 und T_1 wurde durch Einbringung des Zn(II) weiter verringert, sodass auch aus der passiven Rolle des Zink ein positiver Effekt gewonnen werden kann. Quantenchemische Rechnungen dieses Komplexes **21** ergaben, dass das HOMO auf dem Phenoxazin lokalisiert ist und das LUMO hauptsächlich auf dem Phenylbenzoxazolsystem. Weitere Analysen der Verbindung ergaben, dass auch die Energielücke zwischen S_1 - und T_1 Zustand, welcher ILCT-Charakter aufweist, gering ist (0.06 eV). Diese konnte durch experimentelle Studien belegt werden. So ergab sich für den Zinkkomplex in 6 wt% mCPB-Film eine Emission bei einer Wellenlänge von 542 nm mit einer PL-Quantenausbeute von 0.78 welche die bisher höchste Quantenausbeute für einen Zink(II)-komplex darstellt. Als hauptsächlichen Emissionsmechanismus für Komplex **21** hat sich TADF mit einer Energielücke von 0.06 eV bestätigt. Auch als Emittermaterial in einer OLED zeigte der von ADACHI dargestellte Zinkkomplex **21** eine hohe externe Quanteneffizienz von 19.6%, welches ein weiteres Argument für Zink als Alternative zu seltenen Erden in Emittermaterialien darstellt. Aber auch ROESKY und Mitarbeiter zeigten erst kürzlich einen neuartigen TADF Emitter **22** auf Basis von Zink(II). Die Gruppe nutze zur Darstellung ihrer Komplexe Iminophosphonamide, welche neben ihrem sterischen Anspruch auch als starke σ -Donoren gelten. Jedoch zeigte dieser nur geringe Quantenausbeuten, da neben der Emission aus dem S_1 viele strahlungslose Desaktivierungsprozesse stattfinden.^[79] Dies verdeutlicht nochmals die Herausforderungen beim Design von Zn(II)-TADF-Emittern. Neben dem möglichen Einsatz als Emittermaterialien können Zinkkomplexe auch für photokatalytische Anwendungen dienen, wie von der Gruppe von WENGER gezeigt wurde.

WENGER 2022

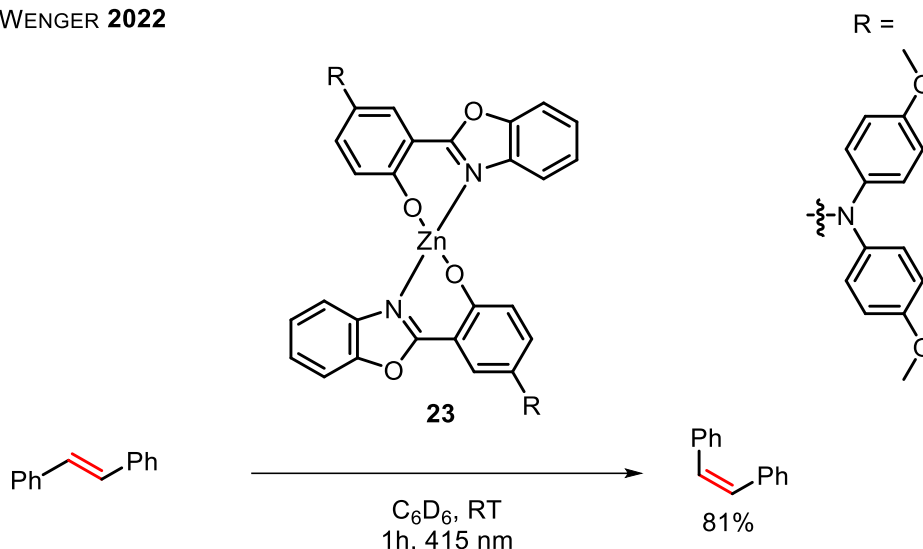


Abbildung 1.25: Von WENGER und Mitarbeitern dargestellter Komplex **23**, welche dunkle Triplettzustände aufweist.^[80]

Durch Modifikation des von ADACHI dargestellten TADF-Emitters **21** zeigte die Gruppe von WENGER, dass durch Änderung der Ligandensphäre effizient Triplettzustände bevölkert werden, welche sich für Dexter Energietransferkatalyse eignen. Die Besonderheit an diesem System ist, dass es sich neben dem emissiven $^1\text{ILCT}$ -Zustand, bei dem bevölkerten $^3\text{ILCT}$ -Zustand um einen nicht emissiven, langlebigen Triplettzustand ($38 \mu\text{s}$) handelt. Neben der gezeigten *cis-trans*-Isomerisierung von *trans*-Stilben und anderen Doppelbindungen kommen für diesen Komplex **23** auch andere Anwendungen, wie Elektronentransferreaktion oder Triplett-Triplett-Annihilierung, in Frage.^[80] Eines der wenigen Beispiele, welche Vorteile von Triplettzuständen in Zink(II)-Komplexen aufzeigen. Auch wenn sie nicht strahlend desaktivieren, eignen sie sich dennoch für photokatalytische Anwendungen. Aber auch die Arbeitsgruppen um STEFFEN & MARIAN zeigten, dass sich durch Einführung der bereits vorgestellten Carbenliganden sehr langlebige Triplettzustände im angeregten Zustand realisieren lassen. Unter Verwendung des CAAC^{Me}-Liganden gelang es STEFFEN und Mitarbeitern die gezeigten Zn(II)-Komplexe **24-28** darzustellen.^[81] (Abbildung 1.26). Photophysikalische Studien dieser Verbindungen lieferten interessante Ergebnisse.

STEFFEN 2022

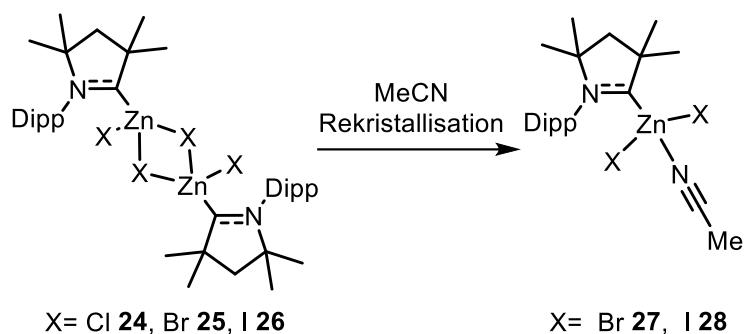


Abbildung 1.26: Darstellung der $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{ZnX}_2$ -Komplexe **24-28**.^[81]

Im kristallinen Festkörper nach Anregung bei einer Wellenlänge von 300 nm zeigten alle drei Verbindungen duale Emission: Eine hochenergetische bei $\lambda_{\text{max}} = 360$ (**24**), 370 (**25**) und 355 (**26**) nm und eine zweite breite niederenergetische Emissionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 451$ (**24**), 515 (**25**) und 570 (**26**) nm. Jedoch wurde nach kurzer Messzeit eine photochemische Transformation dieser Komplexe beobachtet. Dabei wurde eine Abnahme der hochenergetischen Emissionsbande und einer Zunahme der niederenergetischen Emissionsbande beobachtet, welche in mehreren emissiven Spezies resultierte. Quantenchemischen Rechnungen und Tieftemperaturmessungen (77 K) zufolge ist die hochenergetische, langlebige Emission ausgehend von einem Triplettzustand mit $\text{XCT}/\text{LC}_{\text{CAAC}}$ -Charakter. Ein weiteres Indiz hierfür ist die abnehmende Lebenszeit und die bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima, welche mit größeren Halogenanaloga zu beobachten ist. Die niederenergetische Emissionsbande wurde einem ligandenzentrierten Triplettzustand am Dipp $\pi\pi^*$ -Charakter zugeordnet. Die Bevölkung dieses Zustands geht dabei mit der chemischen Transformation und einer Drehung des CAAC^{Me} -Liganden einher. Lebenszeitmessungen ergaben einen multiexponentiellen Zerfall, mit Lebenszeitkomponenten im Mikro- bzw. Millisekundenbereich. Auch die mononuklearen Komplexe **27** und **28** zeigen langlebige Phosphoreszenz. Jedoch gehen noch komplexere chemische Transformationen unter Bestrahlung mit UV-Licht einher, welche Rückschlüsse auf mögliche Abstraktion von Haliden oder Lösungsmittelmolekülen geben.^[81] Gerade diese Beispiele zeigen, dass auch *N*-Heterozyklische Carbene als geeignete Ligandenklasse verwendet werden können, um langlebige Triplettzustände in Zn(II) -Komplexen zu erzeugen. Jedoch zeigen sich beim obigen Beispiel auch Nachteile, wie sich an ihrer photochemischen Stabilität zeigt. Umso interessanter sind die theoretischen Studien von STEFFEN & MARIAN, welche zeigen, dass sich unter Verwendung unterschiedlicher *N*-heterocyclische Carbene und Thiolliganden eine Bandbreite an möglichen Zn(II) -Komplexe **29-32** mit unterschiedlicher Emissionswellenlänge, entsprechend ihrer σ -Donor- und π -Akzeptorstärke, darstellen lässt. Gerade diese Studie

verdeutlicht das Potential von Zink(II) als Emittiermaterial, mit der fast der komplette sichtbare Wellenlängenbereich abgedeckt wird.^[82]

STEFFEN & MARIAN 2022

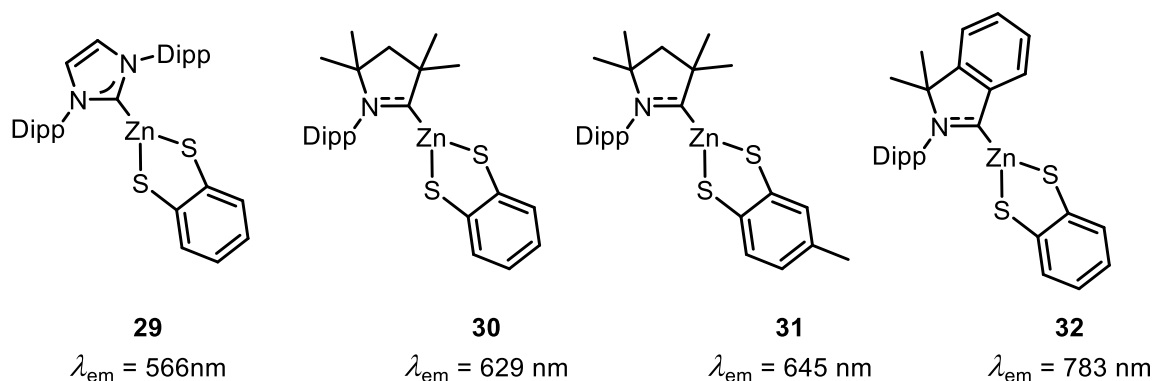


Abbildung 1.27: Berechnete Emissionswellenlängen möglicher Zn(II)-Carbenkomplexe **29-32**.^[82]

Ein weiterer Vorteil der bidentaten Thiolliganden ergibt durch den Schweratomeffekt des Schwefels, welcher in die SOC hineinspielen und für effizientes ISC sorgen kann.^[83] Auch anhand der berechneten Geschwindigkeitskonstanten für Interkombination konnte gezeigt werden, dass es sich beim Emissionsmechanismus mit großer Wahrscheinlichkeit um TADF handelt, welches ein weiteres sinnvolles Kriterium für die Verwendung von Zink(II) als Emittiermaterialien ist.^[82] Ein experimentelles Beispiel für einen TADF-Emitter auf Basis von Carben als π -Chromophor und chelatisierenden Thiolliganden als σ -Donorliganden ist eine kürzlich erschienene Veröffentlichung aus den Arbeitsgruppen um STEFFEN & MARIAN.

STEFFEN & MARIAN 2023

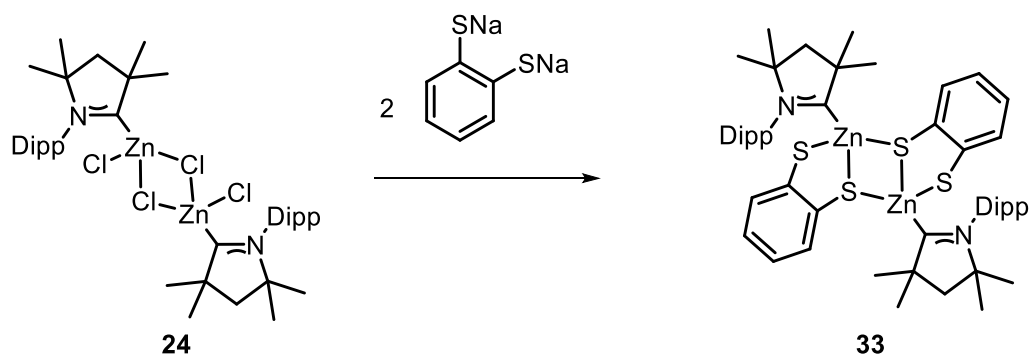


Abbildung 1.28: Synthese des $[(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{Zn}(k\text{S};\mu^2\text{S-Ph}_2)_2\text{Zn}(^{\text{Me}}\text{cAAC})]$ ausgehend vom $[(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{ZnCl}_2]_2$.^[84]

Um die photochemische Stabilität des oben gezeigten $[(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{ZnCl}_2]_2$ **24** zu erhöhen, wurde es mit dem bidentaten 1,2 Dithiolbenzol umgesetzt. Wie auch beim vorherigen Komplex **24** wurde anstatt eines monomeren Arrangements ein dimeres Molekül vorgefunden, welches unter anderem durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte.

Dieser Komplex weist im Gegensatz zu seinem Vorgänger keine Photoinstabilität gegenüber Bestrahlung auf, sondern ist auch luft- und wasserstabil. Komplex **33** emittiert je nach Medium zwischen einer Wellenlänge von 577 - 657 nm. Außerdem weist dieser eine für Zink ungewöhnlich hohe strahlende Ratenkonstante von $k_r = 1.4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ auf. Durch quantenchemische Rechnungen und temperaturabhängige Lebenszeitmessungen konnte eine Energielücke zwischen S_1 und T_1 von 0.08 eV berechnet werden, welche für den effizienten Emissionsmechanismus *via* TADF verantwortlich ist. PL-Quantenausbeuten in verschiedenen Medien wurden von Komplex **33** von bis zu 0.10 bei Raumtemperatur gemessen.^[84] Weiterhin wurde durch transiente Absorptionsspektroskopie ein langlebiger Tripletzustand in Lösung beobachtet, welcher lang genug ist (120 ns in Toluol), um Dexterenergieübertragung durchzuführen. So konnte mit Komplex **7** (2 mol%) in Toluol die Photoisomerisierung von *trans*-Stilben zu *cis*-Stilben durchgeführt werden.

STEFFEN & MARIAN 2023

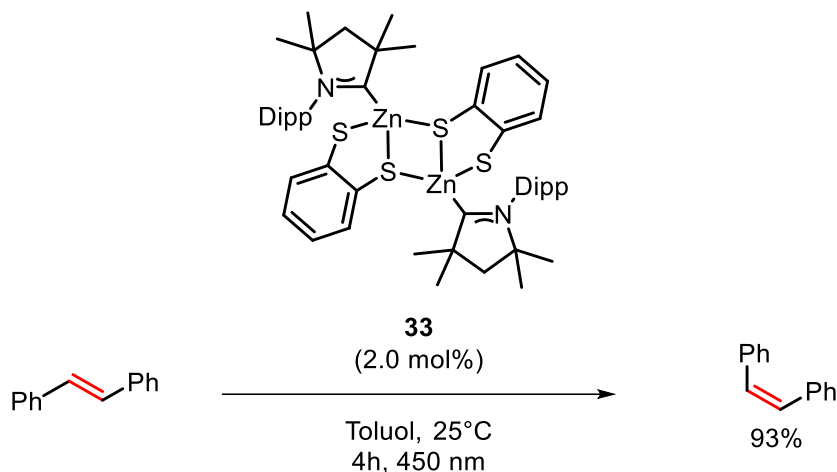


Abbildung 1.29: Photoisomerisierung von Stilben mittels DEXTER-Energieübertragung durch Komplex **33**.^[84]

Dabei gelang es mittels Komplex **7** innerhalb von 4 h Ausbeuten von 93% zu erreichen. Im Vergleich dazu wurde dieser Umsatz mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **10** als Photokatalysator erst nach 8h und einer Konzentration von 5 mol% erzielt.^[84,85] Die gezeigten Ergebnisse zeigen das enorme Potential von Zink(II)-Komplexen als mögliche Emittermaterialien oder für photokatalytische Anwendungen. Auch die Verwendung als Alternative für teure und seltene Übergangsmetalle scheint durch die genannten Beispiele sinnvoll.

2. Zielsetzung dieser Arbeit

Photoaktive Metallkomplexe sind aufgrund ihres großen Anwendungsbereichs zunehmend in den Fokus der Forschung gerückt.^[1,5,21] In dieser Arbeit werden unterschiedliche Thematiken der Synthese und Studien zu neuartigen photoaktiven Metallkomplexen behandelt, deren Zielsetzung im Folgenden vorgestellt wird.

2.1 Synthese und Studien zu Mangan- und Vanadium-NHC-Komplexen in Hinblick auf die Erzeugung möglicher Metalloradikale

Metalloradikale zeichnen sich durch ihre hohe Reaktivität und vielseitigen Eigenschaften aus, welche ein wertvolles, synthetisches Werkzeug darstellen.^[8] Die Reaktivitäten dieser Komplexe gezielt durch elektrochemische und photochemische Anregung steuern zu können, wäre daher von großem Interesse im Hinblick auf photokatalytische und synthetische Anwendungen. Das Ziel dieses Promotionsprojekts ist die Synthese und Erzeugung von schaltbaren Radikalspezies auf Basis von Vanadium und Mangan unter Verwendung von *N*-Heterocyclischen Carbenen. Innerhalb ihrer Verbindungen können die Metalle in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, was in variabler Elektronenzahl und unterschiedlicher Reaktivität resultiert.^[18,19]

Zu Beginn dieses Projektes lag der Fokus auf der Synthese von ligandenzentrierten Radikalen, welche durch photochemische Anregung *via* LMCT (Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer) zur Erzeugung von angeregten Metalloradikalen dienen sollen (Abbildung 2.1).

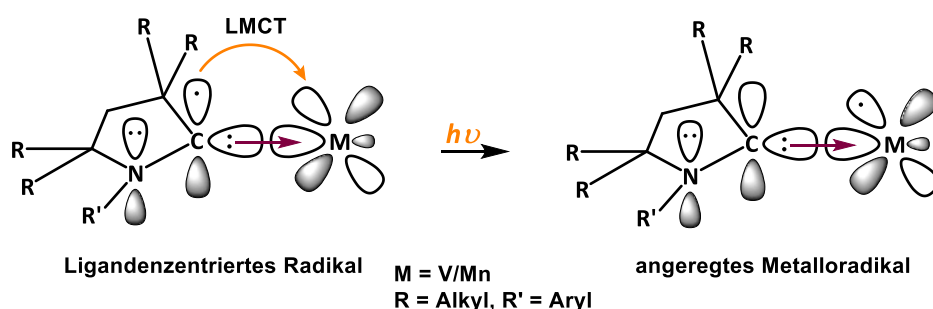


Abbildung 2.1: Photoinduzierte Radikalaktivierung von ligandenzentrierten Radikalen zu Metalloradikalen.

NHC-Liganden zeichnen sich durch ihre variable π -Akzeptorstärke aus, welche zur Darstellung ligandenzentrierter Radikalspezies von Vorteil ist. Zudem sind NHC-Liganden durch ihre σ -Donorstärke in der Lage reaktive Metallzentren zu stabilisieren (Abbildung 2.2).^[16,17,69,86]

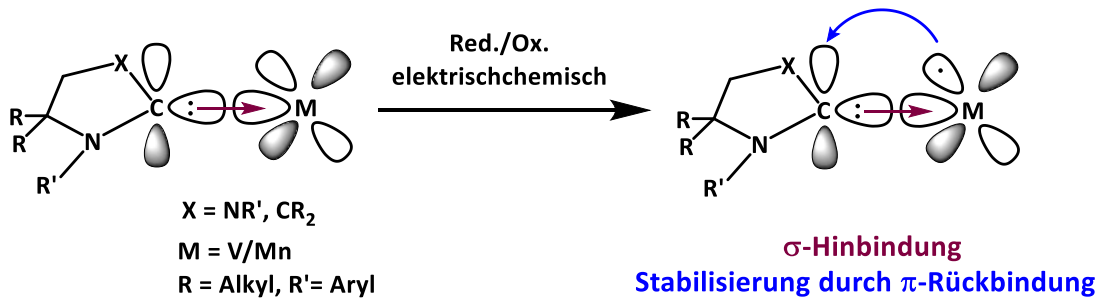


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung zur Stabilisierung möglicher Radikalspezies.

Um die gewünschten Eigenschaften für schaltbare Radikalspezies realisieren zu können, ist ein reversibles Redox-Potential für die entsprechenden Ladungstransferübergänge notwendig. Neben der erfolgreichen Synthese werden die Metallkomplexe zunächst elektrochemisch per Cyclovoltammetrie untersucht.

Durch die Synthese und Untersuchung neuartiger metallorganischer Radikalspezies soll Einblick in die Stabilisierung, das elektrochemische und photochemische Verhalten und der Reaktivität dieser Verbindungen gewonnen werden.

2.2 Synthese bimetallischer Übergangsmetallkomplexe in Hinblick auf die photokatalysierte Hydroaminierung

Die regioselektive Hydroaminierung gilt als eine der großen Herausforderungen der organischen Synthese. In der Hydroaminierung reagieren Alkene/Alkine mit Aminen unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung (Abbildung 2.3).^[87–90]

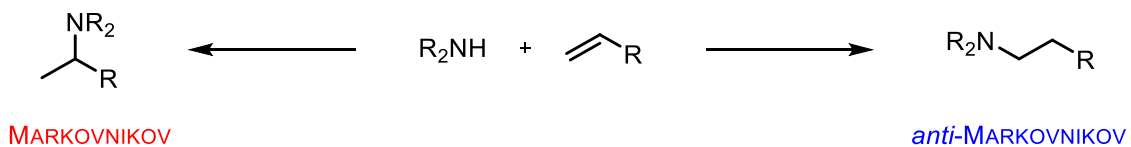


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Hydroaminierung.

Neben Problemen, wie der negativen Entropie oder der elektrostatischen Abstoßung zwischen der elektronenreichen C-C-Doppelbindung und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms, darf die Regioselektivität nicht außer Acht gelassen werden. Das *anti*-MARKOVNIKOV-Produkt wird in der direkten Synthese MARKOVNIKOVs-Regel zufolge nur in geringen Mengen gebildet, ist oftmals aber das synthetisch erwünschte Produkt.^[88–90] In der Industrie wird dieses Problem durch indirekte Syntheserouten unter Einsatz toxischer Chemikalien umgangen, beispielsweise zur Herstellung von 1,6-Adiponitril, welches ein Ausgangsstoff zur Nylonproduktion darstellt.^[91]

In einem weiteren Promotionsprojekt sollen in Anlehnung an vorangegangene Arbeiten neue bimetallische Übergangsmetallkomplexe synthetisiert werden, welche in Bezug auf die

photokatalysierte Hydroaminierung untersucht werden. Es ist das Ziel die Selektivität durch den Einsatz bimetallischer Photokatalysatoren hinsichtlich des *anti*-MARKOVNIKOV zu erhöhen. Die bimetallische Photokatalyse eröffnet die Kombination klassischer metallorganischer Katalyse und der Photokatalyse, welche Zugang zu neuen Reaktivitäten eröffnen kann, wie bereits AKITA an bimetallischen Photokatalysatoren zeigte (Kapitel 4.1).^[2,92] Der Aufbau des bimetallischen Katalysators soll aus den drei folgenden Einheiten erfolgen (Abbildung 2.4):

1. Einem Photosensibilisator (PS), welcher die elektromagnetische Strahlung absorbiert und dabei in den angeregten Triplettzustand überführt wird. Dafür sollen NHC-Cu(I)-Komplexe verwendet werden, dessen Vorteile bereits diskutiert wurden.
2. Eine π -Brückenliganden, welcher die Energie in Form eines Ladungstransfers (*engl. Charge Transfer*) oder Energietransfers auf das reaktive Zentrum überträgt, an welchem die Katalyse stattfindet. Das 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol (Abk.: pmbim) soll als π -Brückenligand eingesetzt werden.
3. Ein katalytisches Zentrum, an dem die eigentliche chemische Reaktion stattfindet. Als mögliche reaktive Zentren sollen Gruppe IX (Rh, Ir) Metalle verwendet werden, welche bereits als Katalysatoren für die Hydroaminierung bekannt sind.^[89,93,94]

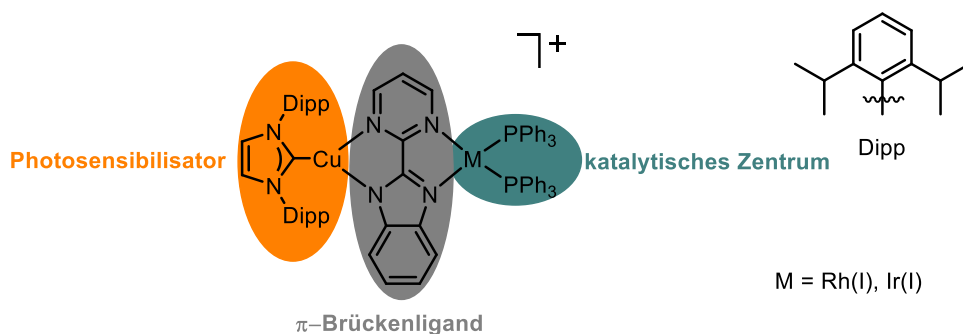


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des angestrebten Photokatalysators.

Nach erfolgreicher Synthese der bimetallischen Komplexe soll speziell die oxidative Addition von Aminen ans Metallzentrum (Rh(I)/Ir(I)) untersucht werden, um so den Zugang zu Metallhydriden zu ermöglichen. Die Verwendung von Metallhydriden bietet den Vorteil, dass die Insertion von Olefinen in die Metall-Hydrid Bindung mit der geringsten sterischen Hinderung geschieht. Die anschließende Ausbildung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung könnte zum *anti*-MARKOVNIKOV Produkt führen. Um dies an einem möglichen Katalysezyklus zu verdeutlichen, ist in Abbildung 2.5 ein hypothetischer Reaktionsmechanismus der geplanten Photokatalyse dargestellt. Ausgehend von **A** soll die oxidative Addition von einem Amin am Metallzentrum durchgeführt werden, welche in dem Metallhydridkomplex **B** resultiert. Im nächsten Schritt wird unter Abspaltung eines Phosphanliganden, ein Olefin zunächst ans Metallzentrum koordinieren (**C**) und anschließend in die Metall-Hydrid-Bindung insertieren, um

zu Komplex **D** zu gelangen. Katalysatorkomplex **D** soll nun *via* einer reduktiven Eliminierung das Hydroaminierungsprodukt freisetzen und zum Startkomplex **A** zurückreagieren.

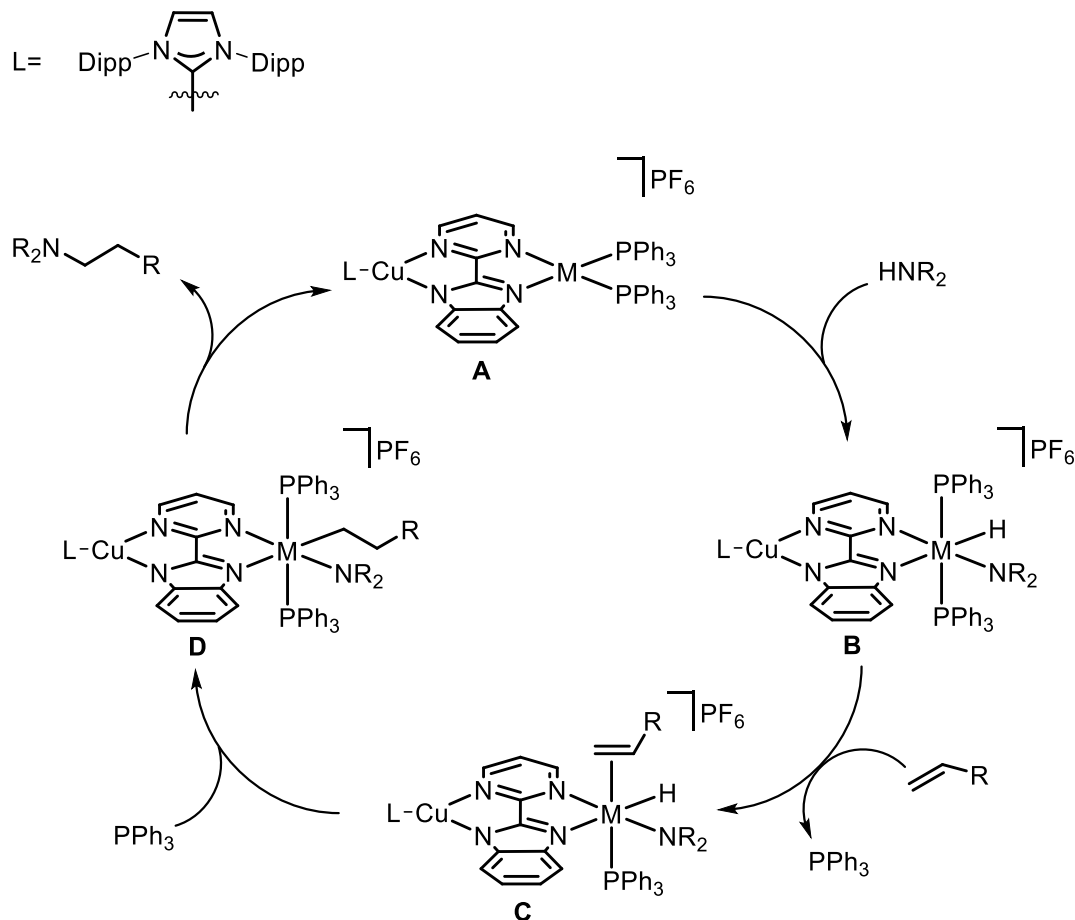


Abbildung 2.5: Möglicher Katalysezyklus der Hydroaminierung *via* oxidativer Addition und anschließender Insertion eines Olefins in die M-H-Bindung.

Um eine genaue Aussage über solche Mechanismen treffen zu können, werden photophysikalische Untersuchungen der einzelnen Katalysatorkomplexe und deren Reaktionsschritte erfolgen. Die Entwicklung neuer bimetallischer Photokatalysatoren soll einen Zugang zu stereoselektiven Hydroaminierung ermöglichen und zugleich das photophysikalische Verständnis dieser Katalysatorklasse erweitern.

2.3 Synthese und photophysikalische Studien zu neuen niedrigkoordinierten lumineszenten Zink(II)-Komplexen

Neben Kupfer(I) ist auch Zink(II) für photophysikalische Anwendungen eine Alternative zu teuren Übergangsmetallen, wie Iridium oder Platin. Auch wenn Zink aufgrund seiner hohen Redoxstabilität, den niedrig liegenden MC-Zuständen und seiner niedrigen SOC-Konstante oftmals keine Beteiligung an photophysikalischen Übergängen hat, verdeutlichen jüngste Studien jedoch das enorme Potential dieses Metalls.^[78,84]

Daher ist das Ziel dieses Promotionsprojekt die Synthese und Untersuchung photophysikalischer Eigenschaften neuartiger, heteroleptischer Zn(II)-Komplexe, welche eine niedrige Koordinationsgeometrie aufweisen. Besonderer Fokus soll in erster Linie auf die Synthese trigonal planarer und nach Möglichkeit auch auf linearer Komplexen gelegt werden. Der Aufbau der niedrigkoordinierten Zn(II)-Komplexe soll, ähnlich wie bei den vorgestellten Kupfer/Zink-TADF-Emittern, nach einem Donor-Akzeptor-System erfolgen (Kapitel 1.5). Wie bereits in erwähnt, haben Donor-Akzeptor-Systeme den Vorteil, LLCT-Übergänge im angeregten Zustand zu fördern. Außerdem kann durch dieses Konzept HOMO und LUMO räumlich voneinander getrennt werden, wodurch die Energielücke zwischen dem S_1 und dem T_1 -Zustand herabgesetzt wird. Durch diese Trennung kann ein Emissionspfad via TADF durch erhöhtes ISC und rISC begünstigt werden.^[43] Um niedrige Koordinationsmodi zu stabilisieren, soll der Einfluss des sterisch anspruchsvollen N,N' -bis(triphenylmethyl)imidazolylden als π -Akzeptor untersucht werden.^[95] Dieses Carben soll in ersten Synthesen mit Zinkhalogeniden (ZnX_2 , $X = Cl, Br, I$) zur Darstellung erster trigonaler Systeme eingesetzt werden.

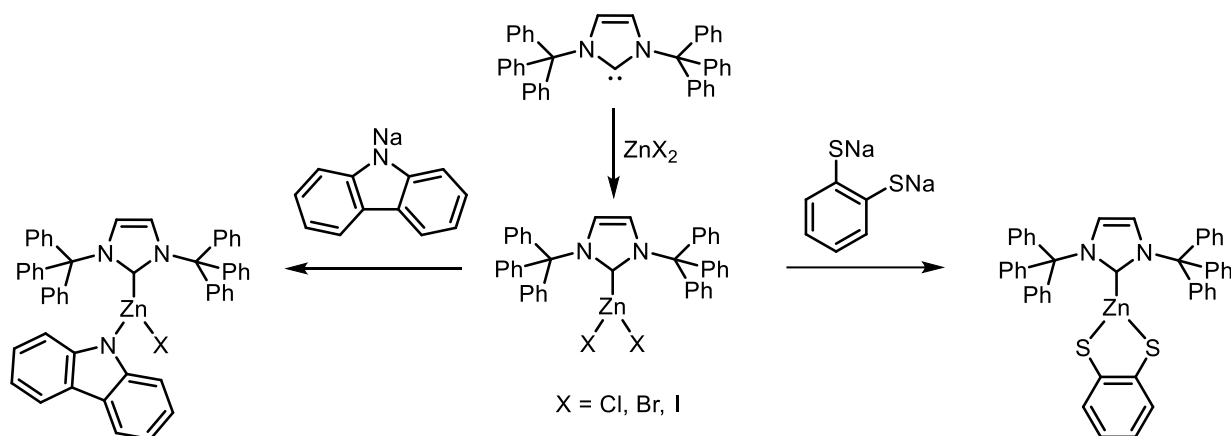


Abbildung 2.6: Mögliche Synthese neuartiger, heteroleptischer, trigonaler Zn(II)-Komplexe.

Nach erfolgreicher Synthese sollen in weiteren Experimenten die Halogenide durch verschiedene mono- oder bidentate σ -Donorsysteme ausgetauscht werden. Neben Carbazol, sollen auch bidentate Dithiophenolatliganden Anwendung finden, welche in Studien von STEFFEN & MARIAN bereits untersucht wurden.^[82] Anschließend sollen diese synthetisierten,

neuartigen Zink(II)-Komplexen und der Einfluss der Ligandensysteme photophysikalisch untersucht werden.

Die Darstellung neuer trigonaler Zn(II)-Komplexe soll Einblick in dessen Photophysik ermöglichen, um Erkenntnisse für die Entwicklung neuer Emittermaterialien oder für photokatalytische Anwendungen zu gewinnen.

3. Ergebnisse und Diskussion - Metallorganische Radikale

3.1 Einleitung

Wie sich an den bereits erwähnten Beispielen gezeigt hat, besitzen Metalloradikale eine einzigartige Reaktivität.^[8,13] Carbenliganden scheinen ein geeignetes Werkzeug zur Darstellung metallorganischer Radikalspezies zu sein. Durch die variablen Eigenschaften (σ -Donorstärke/ π -Akzeptorstärke) ergibt sich ein entscheidender Vorteil, wenn es um die Stabilisierung von reaktiven Übergangsmetallzentren geht, dies konnte von ROESKY und Mitarbeitern an ligandenzentrierten Radikalen von Mangan und Kupfer gezeigt werden.^[16,17] Aber auch die Darstellung von metallzentrierten Radikalen ist durch die Verwendung von Carbenliganden möglich. Im Jahr 2020 wurden von der Gruppe um RADIUS zwei Bis(Carben)Ti(III)-Spezies isoliert, von der bisher nur wenige Carbenkomplexe bekannt sind.^[96]

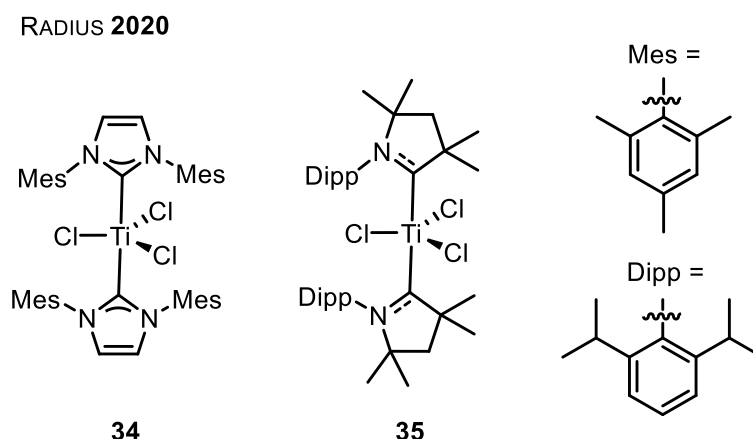


Abbildung 3.1: Ausgewählte NHC-Ti(III)-Komplexe, welche d^1 -Metalloradikale darstellen.^[96]

Quantenmechanische Berechnungen und EPR-Studien zufolge handelt es sich bei diesen Titan(III)-komplexen um d^1 -Metalloradikale. Für den $[\text{TiCl}_3(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ **35** ergaben die Berechnung etwas mehr Delokalisation über die π^* -Orbitale des CAAC^{Me} aufgrund der höheren π -Akzeptorstärke, welches sich auch durch LMCT-Übergänge im UV-Vis-Absorptionsspektrum beobachten lassen. Reaktivitätsstudien zu diesen Metalloradikalen wurde nicht durchgeführt. Nichtsdestotrotz zeigen diese Ergebnisse nochmals die die positiven Eigenschaften der NHC-Liganden, um frühe Übergangsmetalle zu stabilisieren. Weitere geeignete $3d$ -Metalle zur Erzeugung von Metalloradikalen sind Vanadium und Mangan. Ihre Eigenschaft in vielen unterschiedlichen Oxidationsstufen vorzuliegen zu können, bringt eine enorme Varianz bezüglich der Einstellbarkeit der Elektronenzahl und des Ligandenfelds mit sich.^[18,19]

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von NHC-Mangankomplexen

3.1.1.1 Umsetzung von Dimangandecacarbonyl mit freiem IDipp

Erste Syntheseveruche zur Darstellung von Mangan-NHC-Komplexen wurden ausgehend Dimangandecacarbonyl ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) durchgeführt. Basierend auf Arbeiten von ARDUENGO und BERTRAND wurden in folgenden Synthesen das 1,3-Bis(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden (IDipp) und das 1-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden (CAAC^{Me}) verwendet.^[67,97]

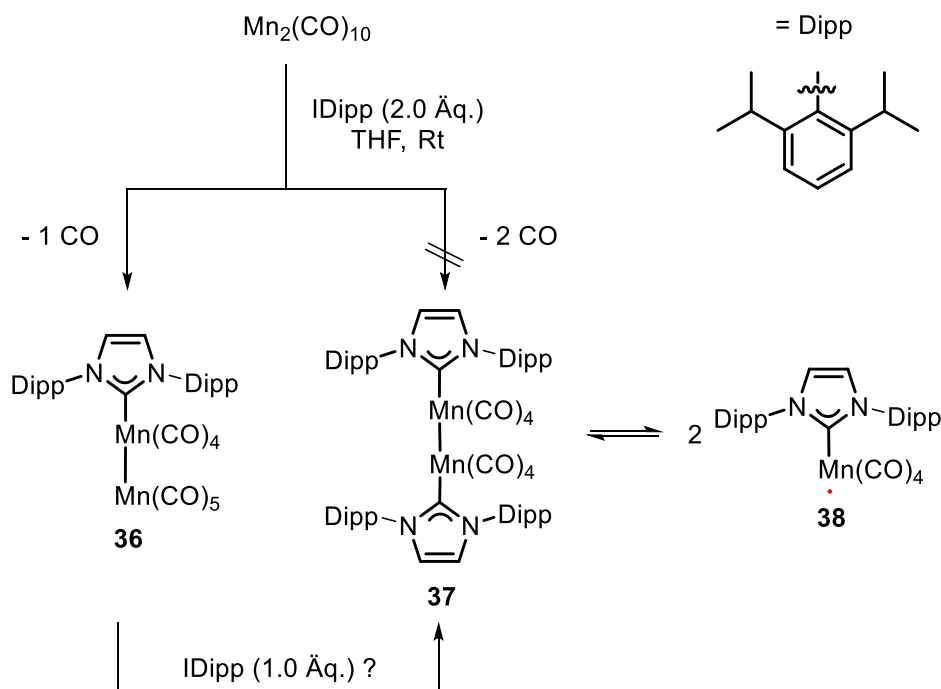


Abbildung 3.2: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Komplex **36**

Zur Darstellung eines Mangancarbonylkomplexes wurden zwei Äquivalente IDipp mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ umgesetzt, um Komplex **37** darzustellen, welcher durch Spaltung der Mangan-Manganbindung zur möglichen Radikalspezies **38** führen könnte (Abbildung 3.2). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches wurde eine neue Spezies detektiert werden, welche auf die Bildung des gewünschten Komplexes hindeuten könnte (Abbildung 3.3). Das Spektrum zeigt im Vergleich zum freien Liganden eine Verschiebung zweier Signale zum höheren Feld. Das Signal der NHC-Backbone-Protonen bei 6.5 ppm und das Signal der C-H Funktion der Isopropylgruppe bei 2.9 ppm sind um 0.2 ppm hochfeldverschoben. Weiterhin ist eine größere Aufspaltung der Methylprotonen bei 1.0 – 1.5 ppm zu festzustellen, welches auf die erfolgreiche Koordination des Mangans zurückzuführen sein könnte. Unklar ist jedoch die Anzahl der koordinierenden IDipp-Liganden, da bei zweifacher axialer Koordination diese chemisch äquivalent sind und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht unterscheidbar sind.

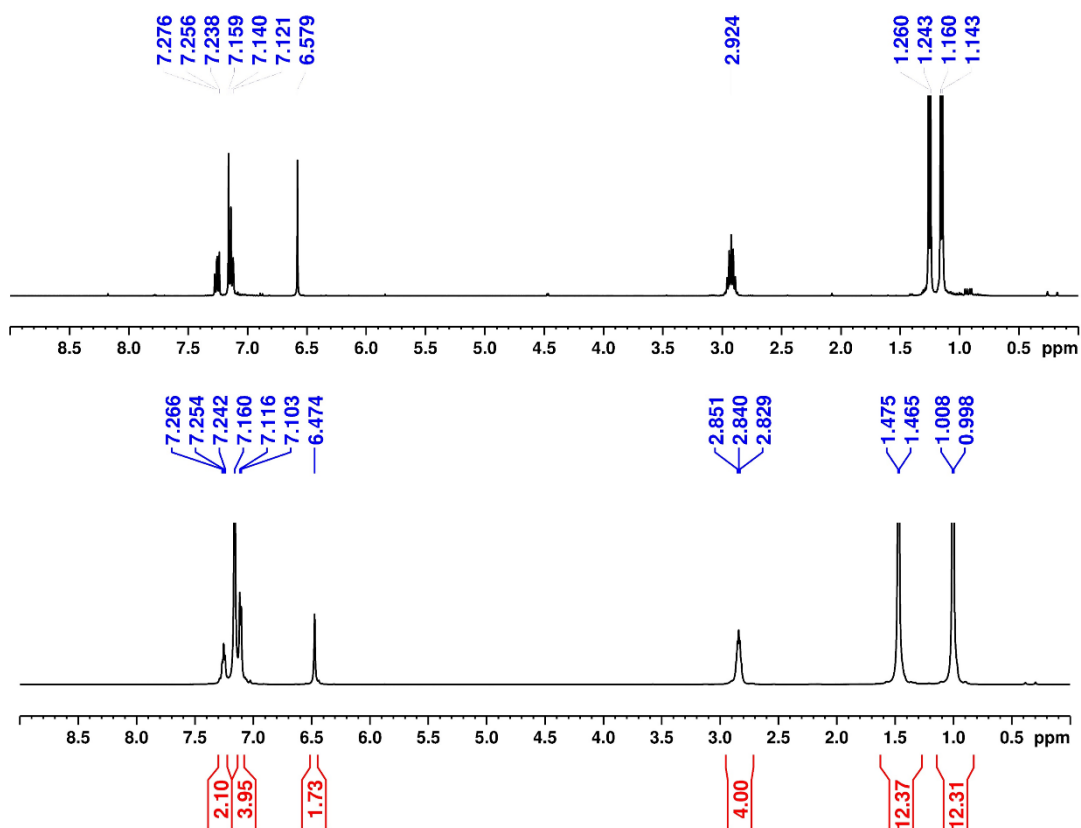


Abbildung 3.3: Vergleich der ^1H -Spektren in C_6D_6 vom freien Liganden (oberes Spektrum) und Komplex **36** (unteres Spektrum).

Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein Kristall isoliert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Komplex **36** kristallisierte in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form roter Prismen und ist nur von einem IDipp-Liganden in axialer Position koordiniert. Zudem ist der isolierte Komplex ein Strukturanalogon des 2017 von FRASER *et al.* dargestelltem IMes-Komplex **39** (Abbildung 3.4).^[98] Bindungslängen stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur (Tabelle 2).

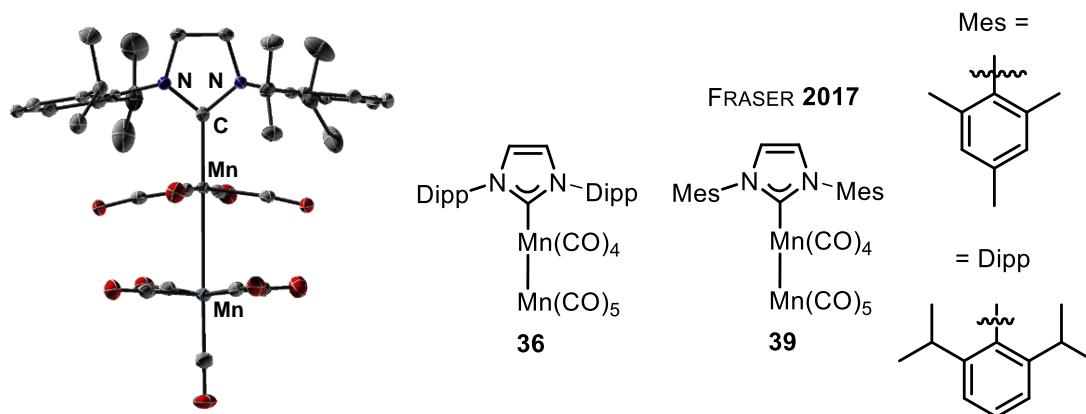


Abbildung 3.4: Molekülstruktur von Komplex **36** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome nicht abgebildet (links). Von FRASER *et al.* dargestelltes IMes-Analogon (rechts).

In Zukunft wäre die Umsetzung mit einem weiterem Äquivalent IDipp von Interesse, um den Bis(NHC)Mangankomplex **38** zu synthetisieren und zu untersuchen.

Tabelle 2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen mit der Literatur.

	IMes-Komplex 39 ^[98]	IDipp-Komplex 36
C1-N1 [Å]	1.372(3)	1.3716(16)
C1-N2 [Å]	1.372(3)	1.3733(19)
Mn1-C1 [Å]	2.0339(19)	2.0313(13)
Mn1-Mn2 [Å]	2.9576(3)	2.9560(13)

3.1.1.2 Umsetzung von Dimangandecacarbonyl mit CAAC^{Me}

Motiviert durch die vorherigen Ergebnisse war die Frage, ob sich die Synthese von NHC-Mangankomplexen auch durch die Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit CAAC^{Me} realisieren lässt. Die Erhöhung der π -Akzeptorstärke durch Einführung des CAAC^{Me}-Liganden könnte zur Stabilisierung möglicher Radikalspezies sinnvoll sein. Durch die Verwendung des CAAC^{Me}-Liganden könnte so die Einführung möglicher LMCT oder MLCT-Zustände gefördert werden, welche für die photochemische Erzeugung von Radikalspezies von Vorteil wären.

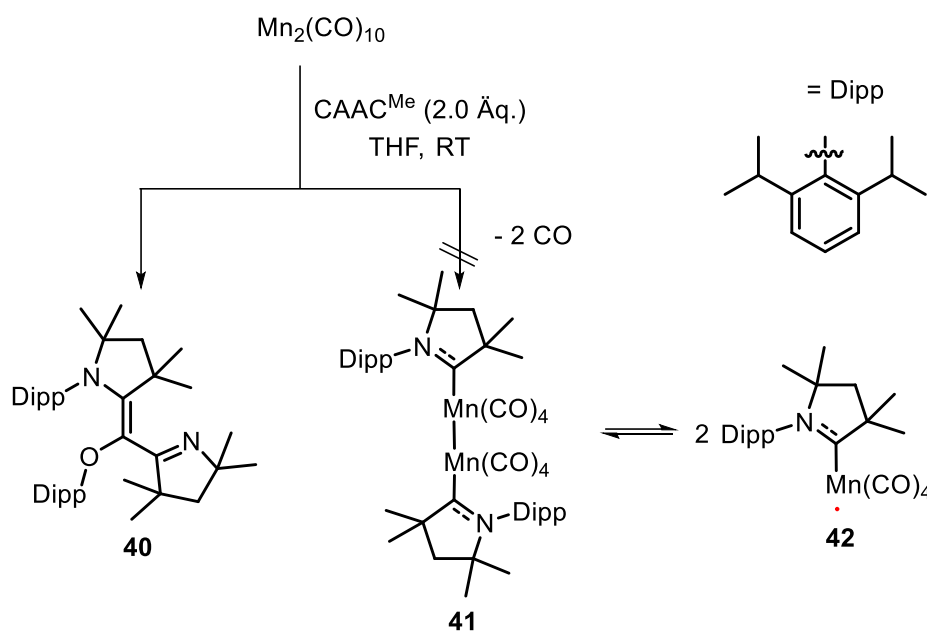


Abbildung 3.5: Versuchte Synthesen von Mangan(CAAC^{Me})-Komplexen.

Die Synthese des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit CAAC^{Me} in THF führte nicht zum gewünschten Produkt **41**. Anstatt dessen wurde die Bildung einer CAAC^{Me}- Carbonylverbindung **40** beobachtet, die durch Reaktion eines dissoziierten CO-Liganden mit zwei Äquivalenten des CAAC^{Me} Liganden entsteht. Diese Beobachtung lässt sich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen und die detektierten Signale stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[99] Da keine anderen Spezies detektiert wurden und CAAC^{Me} bevorzugt mit CO-Liganden reagiert, ist diese Synthese in der Form nicht zur Herstellung von Mangankomplexen nicht geeignet. Vielleicht ließe sich durch Erhöhung der Stöchiometrie des Carbenliganden die Isolierung des Komplexes Mangankomplexes **41** ermöglichen, da so die entstehende CO-Verbindungen besser abgefangen werden können, wie es PAUL *et. al.* bereits mit Nickel- und Rhodiumcarbonylkomplexen zeigte.^[99]

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von NHC-Vanadiumkomplexen

Komplexe **44** und **45** wurden parallel zu dieser Promotionsarbeit von der Gruppe um UDO RADIUS hergestellt und publiziert.^[100] Zudem wurden $[\text{VCl}_3(\text{IMes})]$ **46** und $[\text{VCl}_3(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ **45** in größerem Maßstab von der Gruppe um UDO RADIUS synthetisiert und für elektrochemische Messungen zur Verfügung gestellt.

3.1.2.1 Umsetzung von Vanadium(III)chlorid mit CAAC^{Me}

Die Darstellung von Vanadiumcarbenkomplexen erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[101] Bereits LORBER *et al.* zeigte die Darstellung von NHC-Komplexen ausgehend von Vanadium(III)-chlorid. Erste Syntheseveruche erfolgten daher mit Vanadium(III)-chlorid und dem CAAC^{Me} -Liganden. In ersten Synthesen wurde die Bildung verschiedener NHC-Vanadiumspezies beobachtet.

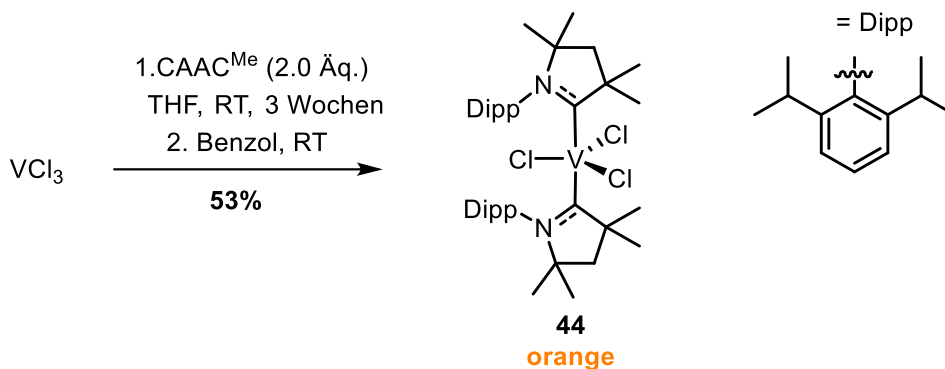


Abbildung 3.6: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Komplex **44**.

Zuerst wurde bei der in Abbildung 3.6 durchgef\u00fchrten Reaktion die Bildung oranger Kristalle beobachtet, bei welchem es sich um das $[\text{VCl}_3(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ **44** handelt. Das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **44** zeigt erwartungsgem\u00e4\u00df stark verbreiterte Signale, welche in einem Bereich von -1 bis 8 ppm detektiert werden. Zwar l\u00e4sst genannte Verbreiterung und ver\u00e4nderte chemische Verschiebung der Signale des CAAC^{Me} -Liganden die Vermutung zu, dass eine Koordination an ein Vanadium-Zentrum erfolgt ist. Eine Analyse dieser Signale aufgrund des paramagnetischen Vanadium(III)zentrums und somit R\u00fcckschl\u00fcsse \u00fcber die genaue Konnektivit\u00e4t ist jedoch nicht m\u00f6glich. F\u00fcr die weiteren Verbindungen wurde daher von der NMR-Spektroskopie als Analytikmethode abgesehen. Durch Einkristallr\u00f6ntgenstrukturanalyse konnte jedoch die erfolgreiche Koordination der Liganden an das Vanadiumzentrum best\u00e4tigt werden. Komplex **44** kristallisierte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von orangebraunen Prismen. Das Vanadium befindet sich in einer trigonalen-bipyramidalen Koordinationsumgebung. In der asymmetrischen Einheit der Molek\u00fclstruktur sind neben einem weiteren Molek\u00fcl von Komplex **44** 1.5 Benzolmolek\u00fclen vorhanden, welche durch die Kristallisationsbedingungen zu erkl\u00e4ren sind.

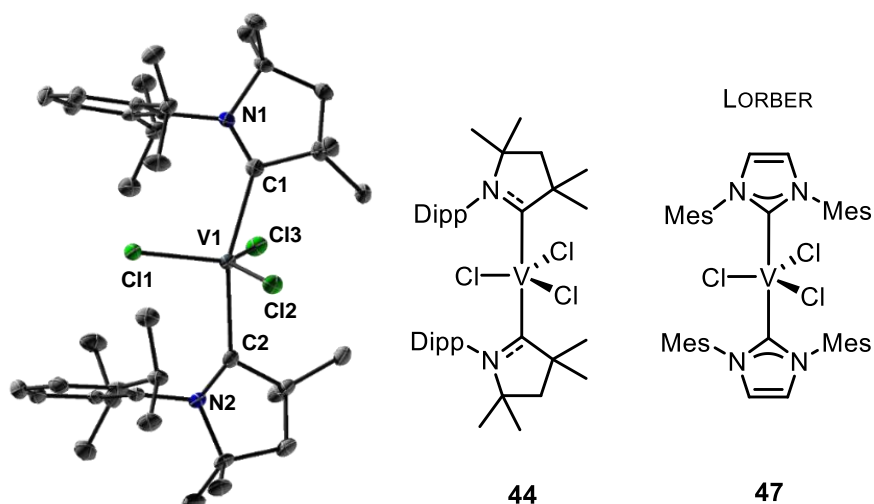


Abbildung 3.7: Molekülstruktur von Komplex **44** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome und Benzolmoleküle nicht abgebildet.

Bei Vergleich dieser Molekülstruktur im Festkörper mit dem von LORBER *et al.* dargestellten $[\text{VCl}_3\text{Bis}(\text{IMes})]$ **47** zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen.^[101] Lediglich der C1-V1-C2 Bindungswinkel ist mit 160.74° etwas kleiner als der des IMes-Analogons mit 164.85° (Tabelle 3), welches durch den weniger sterischen Anspruch des CAAC^{Me} -Liganden erklärt werden kann.

Tabelle 3: Vergleich ausgewählter Bindungslängen von Komplex **44** mit der Literatur.^[101]

	Bis(CAAC^{Me})VCl₃ 44	Bis(IMes)VCl₃ 47^[101]
V1-C1 [Å]	2.272(2)	2.262(3)
V1-C2 [Å]	2.278(2)	2.266(3)
C1-V1-C2 [°]	160.74(8) [°]	164.85(9)

3.1.2.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese von Komplex **44**

In einer weiteren Synthese, welche ursprünglich zur Isolierung von Komplex **44** dienen sollte, um diesen in größerem Maßstab herzustellen und dessen Reaktionszeit zu verkürzen, wurde die Bildung einer weiteren Vanadiumspezies in Form violetter Kristalle beobachtet, bei welchen es sich um die ionische Verbindung **43** handelt (Abbildung 3.8).

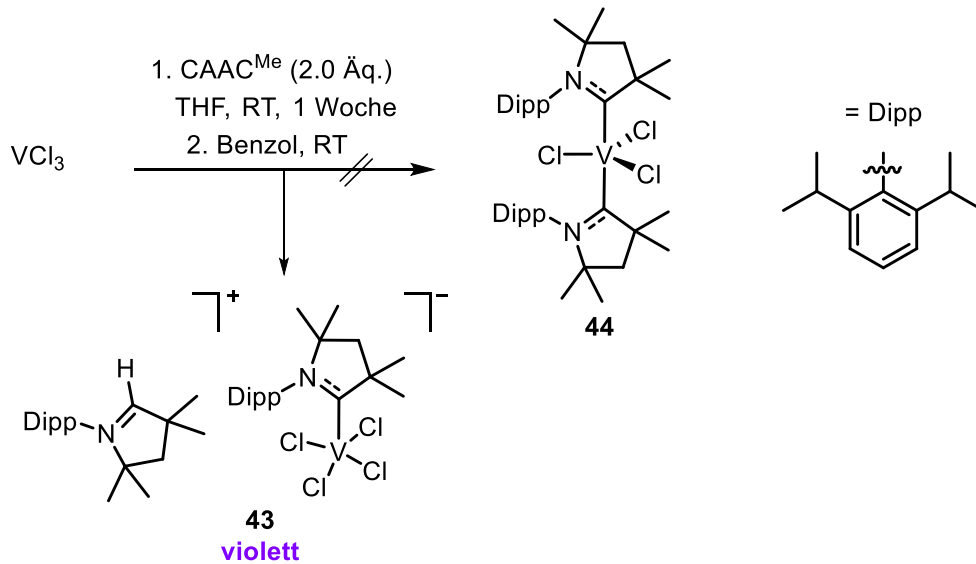


Abbildung 3.8: Reaktionsbedingungen zur versuchten Synthese von Komplex **44**.

Auch hier wurde die Molekülstruktur im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die Verbindung kristallisierte in der Raumgruppe *Pbca* und auch hier befindet sich das Vanadium in einer trigonalen-bipyramidalen Koordinationsumgebung. Die Verbindung setzt sich aus einem protonierten CAAC^{Me}-Liganden und einem formal negativ geladenen (CAAC^{Me})tetrachlorovanadat(III) zusammen.

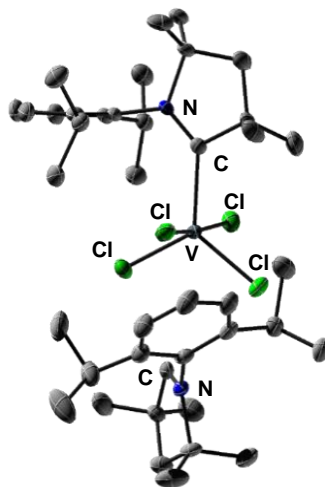


Abbildung 3.9: Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **43**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen: V1–C1: 2.130(18) Å, C1–N1: 1.302(3) Å, C2–N2: 1.276(3) Å.

Ausgewählte Bindungslängen der Molekülstruktur sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei Verbindung **43** um ein unerwünschtes Nebenprodukt handelt, welches durch Kontamination durch Sauerstoff oder Feuchtigkeit entstanden ist. In weiteren Syntheseversuchen konnte Komplex **44** erfolgreich reisoliert werden.

3.1.2.3 Mögliche Darstellung des Mono(CAAC^{Me})Vanadium-Komplexes

Um zu überprüfen, ob sich auch der Monocarbenkomplex isolieren lässt, wurde zunächst das Vanadium(III)chlorid-THF Addukt anstatt des wenig löslichen Vanadium(III)chlorids synthetisiert.^[102] So konnte neben der langsamen Zugabe des CAAC^{Me}-Liganden ein Überschuss an Vanadium(III)chlorid in Lösung garantiert werden.

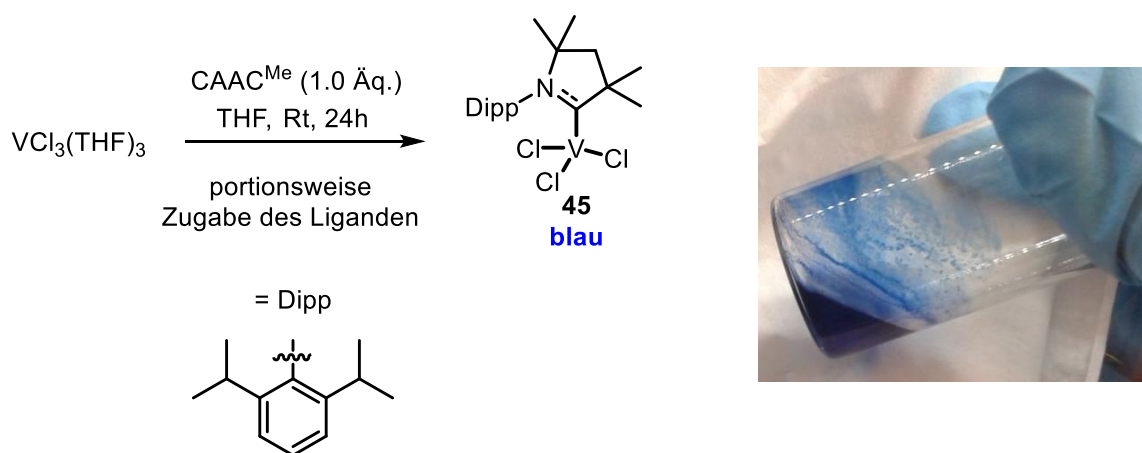


Abbildung 3.10: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Komplex **45** (links) und erhaltener Feststoff in Toluol (rechts).

Nach Aufarbeitung wurden aus einer intensivblauen Lösung Kristalle isoliert und per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Bei diesem Komplex handelt es sich um das $[\text{VCl}_3(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ **45**.

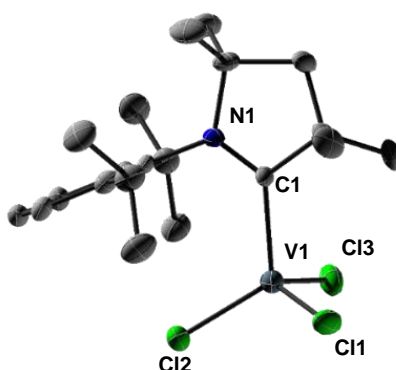


Abbildung 3.11: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **45**.

Anders als bei Komplex **44** und **43** ist das Vanadiumzentrum hier tetraedrisch koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 4 dargestellt. Bei Vergleich der V-C_{Carben}-Bindung

wird deutlich, dass Komplex **45** die kürzeste Bindung besitzt, gefolgt von Komplex **43** und Komplex **44**. Dies ist durch den Einfluss der Ligandensphäre zu erklären. In Komplex **45** wird das Vanadium im Gegensatz zu den anderen nur durch vier Liganden koordiniert. Zudem weist Komplex **44** eine wesentlich längere Carbenbindung als Komplex **43** und **45** auf, da zwei starke σ -Donoren ans Vanadium koordinieren und so die Carben-Vanadiumbindung aufgrund der doppelten σ -Donation etwas geschwächt wird, welche sich auch in etwas längeren Kohlenstoff-Stickstoffbindung im Heterozyklus widerspiegelt.

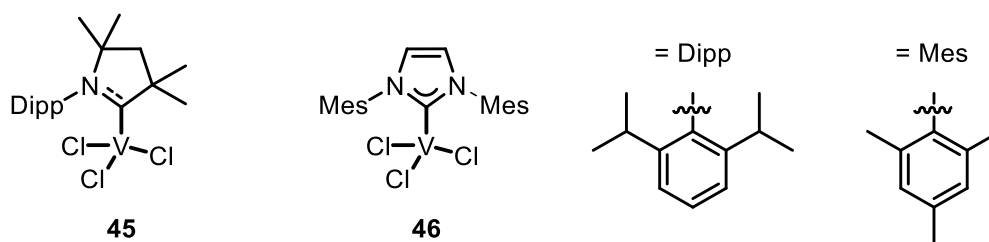
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **2-4** im Vergleich.

	[(CAAC^{Me})VCl₃] 45	Bis(CAAC^{Me})VCl₃ 44	[HCAAC^{Me}]⁺ [(CAAC^{Me})VCl₄]⁻ 43
V1-C1 [Å]	2.118(4)	2.272(2)	2.130(18)
V1-C2 [Å]	-	2.278(2)	-
C1-N1 [Å]	1.306(4) Å	1.316(3)	1.302(3)
C2-N2 [Å]	-	1.318(3)	1.276(3)

Von größerem Interesse für elektrochemische Untersuchungen zur Erzeugung von Radikalspezies sind die Komplexe **44** und **45**. Die Synthese von Komplex **44** und **45** wurde 2022 von HORRER *et al.* in moderaten Ausbeuten optimiert und publiziert.^[100]

3.1.3 Elektrochemische Untersuchungen von [VCl₃(CAAC^{Me})] **45** und [VCl₃(IMes)] **46**

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe um UDO RADIUS wurden [VCl₃(CAAC^{Me})] **45** und [VCl₃(IMes)] **46** elektrochemisch untersucht. Die reinen Verbindungen wurden von der Arbeitsgruppe RADIUS bereitgestellt.

Abbildung 3.12: Ausgewählte Vanadiumkomplexe **45** und **46** zur elektrochemischen Untersuchung per Cyclovoltammetrie.

Die Redox Eigenschaften der Komplexe **45** und **46** wurden mittels Cyclovoltammetrie in 1,2-Difluorbenzol untersucht. Als interne Referenz wurde Ferrocen (Fc⁺/Fc) bei 0.61 V verwendet. Sowohl für Komplex **45** als **46** ergaben sich irreversible Redoxpotentiale (Abbildung 3.13). Leider zeigte sich in beiden Fällen, dass sich für die Verbindungen keine reversible Oxidation oder Reduktion im Cyclovoltogramm beobachten lässt.

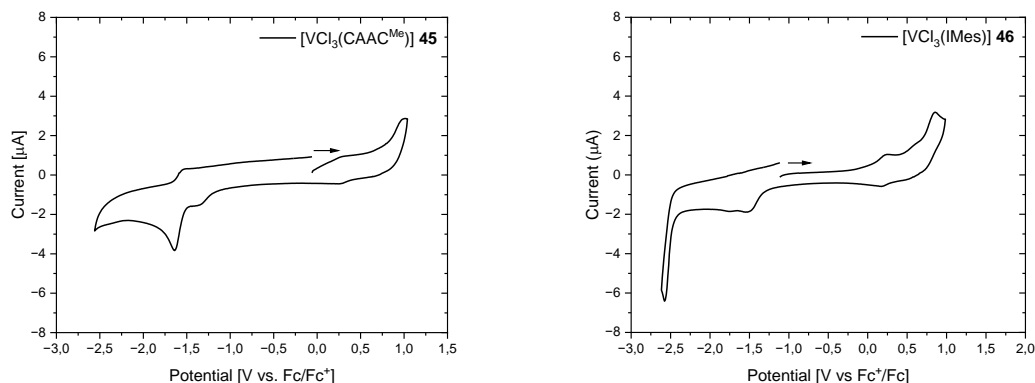


Abbildung 3.13: Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{VCl}_3(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ **45** und $[\text{VCl}_3(\text{IMes})]$ **46** (in 1,2-Difluorbenzol-Lösung, 0.1 M TBAPF, Scanrate 100 mV/s und Fc^+/Fc bei 0.61 V).

Da kein reversibles Redoxpotential für Komplex **45** und **46** beobachtet werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass sich keine schaltbaren Radikalspezies der Komplexe **45** und **46** darstellen lassen.

3.2 Zusammenfassung und Ausblick

Im Falle von Mangan wurde der Mangan(0)komplex **36** komplett charakterisiert. Der Austausch eines weiteren CO-Liganden wäre hinsichtlich der homolytischen Spaltung der Mangan-Manganbindung von Interesse. Das Strukturanalogon des CAAC^{Me} -Liganden ließ sich aufgrund der Insertion von CO nicht darstellen. Eine Erhöhung der Stöchiometrie könnte jedoch Zugang zu gewünschten Spezies eröffnen. Auch die Verwendung anderer Mangansalze als Startmaterialien wäre von Interesse.

Durch die Reaktion von Vanadium mit CAAC^{Me} wurden drei unterschiedliche Molekülstrukturen im Festkörper isoliert. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei Verbindung **43** lediglich um ein Nebenprodukt handelt. Komplex **44** $[\text{VCl}_3\text{Bis}(\text{CAAC}^{\text{Me}})_2]$ wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse und CHN-Analyse charakterisiert. Die Optimierung der Synthesebedingungen und Veröffentlichung erfolgte durch die Gruppe um RADIUS. Auch für diesen Komplex wäre Untersuchung der Redoxpotentiale mittels Cyclovoltammetrie zur Darstellung photoschaltbarer, metallorganischer Radikale von großem Interesse.

4. Ergebnisse und Diskussion – Bimetallische Photokatalyse

4.1 Einleitung

Wie bereits in Kapitel 1.4 erörtert, können monometallische Photo(redox)katalysatoren, wie $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ eine Vielzahl von Reaktionen katalysieren.^[29,103] Jedoch ergeben sich für diese Katalysatorklassen auch einige Nachteile. So beschränkt sich ihr Einsatzgebiet in den meisten Fällen auf Energie- bzw. Ladungstransferreaktionen. Im Falle der Photoredoxkatalyse kann es zudem durch entstehende Radikalspezies zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen. In der Energietransferkatalyse lassen sich durch die Anpassung der Triplettenergien der entsprechenden Katalysatoren eine Vielzahl von Substraten umsetzen. Jedoch geht dies auch immer mit einer chemischen Modifikation (beispielsweise Ligandenaustausch) des Photokatalysators einher, sodass keine Änderung des katalytisch aktiven Zentrums möglich ist, ohne die photophysikalischen Eigenschaften zu beeinflussen. Eine neue Möglichkeit der Photokatalyse zeigte AKITA und Mitarbeiter im Jahr 2005. Seine Gruppe entwickelte ein bimetalliches Katalysatorsystem (Abbildung 4.1).

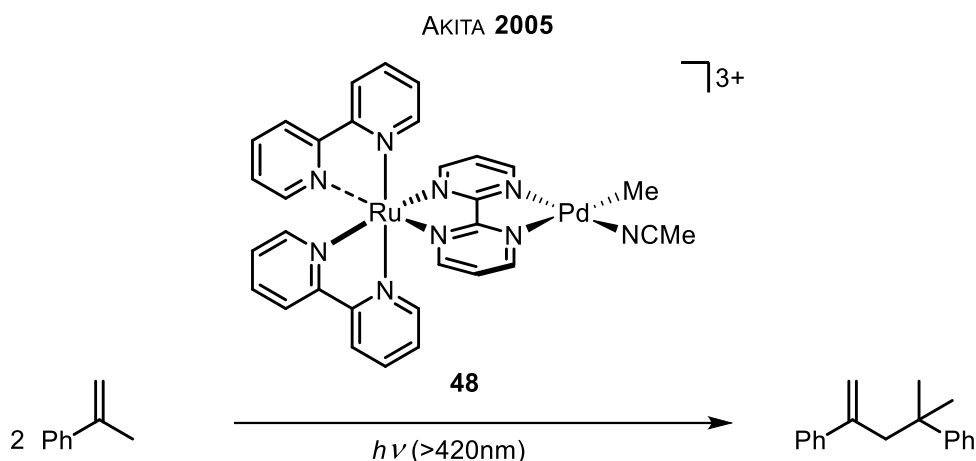


Abbildung 4.1: Von INAGAKI *et al.* photokatalysierte Dimerisierung von α -Methylstyrol.^[2,3,104]

So zeigten INAGAKI *et al.*, dass der dargestellte Ruthenium-Palladium-Komplex **48** bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge > 420 nm die Dimerisierung von α -Methylstyrol katalysiert, welche ohne Licht der entsprechenden Wellenlänge nicht abläuft.^[2] Dieser bimetalliche Photokatalysator kann in drei „Baueinheiten“ unterteilt werden.

1. Den Photosensibilisator (PS), welcher durch Anregung in den angeregten Triplettzustand ($^3\text{MLCT}$) überführt wird. Im Fall von AKITA *et al.* ist die Ruthenium-Einheit der Photosensibilisator.

2. Einen π -Brückenliganden, das 2,2'-Bipyrimidin, welcher die Energie in Form eines Ladungstransfers (engl. *Charge Transfer*) oder Energietransfers auf das reaktive Zentrum überträgt, an welchem die Katalyse stattfindet.
3. Einem katalytischen Zentrum, hier Pd, an dem die eigentliche chemische Reaktion stattfindet.

Auch wenn der Mechanismus noch nicht ganz aufgeklärt ist, gehen erste Interpretationen der Gruppe um AKITA davon aus, dass die Insertion des Methylstyrols durch den MLCT-Übergang auf den Bipyrimidylliganden und den daraus resultierenden Trans-Einfluss auf die Liganden des Palladiums erleichtert wird.^[104] Im Gegensatz zu monometallischen Photokatalysatoren, welche Photosensibilisator und katalytisch aktives Zentrum in einer Einheit vereinen, erlauben bimetallische Systeme die räumliche Trennung dieser. Dadurch wird eine Variation des katalytischen Zentrums ermöglicht, ohne die Eigenschaften des Photosensibilisators zu beeinflussen.

Ein weiteres Beispiel von AKITA und Mitarbeitern ist die erfolgreiche Polymerisation eines Styrol-Derivats mittels eines bimetallichen Cu-Pd-Photokatalysators **49**.^[105] Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel wurde diesmal ein Kupfer(I)-komplex als Photosensibilisator genutzt (Abbildung 4.2). Der Photokatalysator ist dabei aus einem Phenathrolin-Cu(I)-2,2'-Bipyrimidyl-Fragment aufgebaut, welches an ein Palladium(II)-zentrum gebunden ist. Das Kupfer(I)-zentrum ist der Photosensibilisator, das verknüpfende 2,2'Bipyrimidin die π -Brücke, welche die Ladung oder Energie zum reaktiven Zentrum, dem Palladium, überträgt.

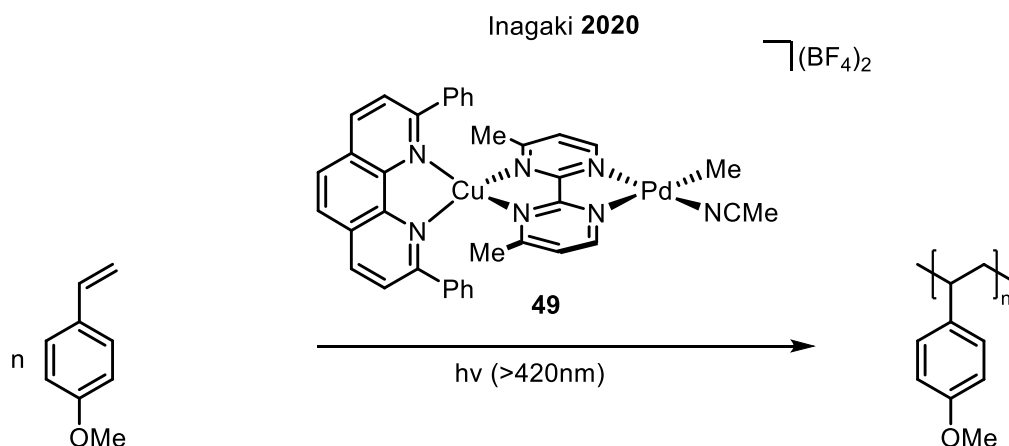


Abbildung 4.2: : Von INAGAKI *et al.* photokatalysierte Polymerisierung von Methoxystyrol.^[2,3,104]

Auch bei diesem Beispiel konnte die Gruppe erfolgreich zeigen, dass sich die Reaktivität des katalytisch aktiven Zentrums gezielt durch die Sensibilisierung des Kupfer-PS steuern lässt.^[105] So lassen sich klassische metallorganische Katalysatoren mit der Photokatalyse kombinieren und könnten so den Zugang zu neuen Reaktivitäten ermöglichen, wie sich anhand der Beispiele von AKITA und Mitarbeitern verdeutlichen lässt.

Auch im Arbeitskreis STEFFEN sind bereits photokatalysierte Reaktionen untersucht worden. So wurde gezeigt, dass die intramolekulare Hydroaminierung des 2-Phenylethylenanillins mittels eines bimetallichen Photokatalysators **50** auf Basis von Kupfer und Iridium möglich ist (Abbildung 4.3).^[106,107]

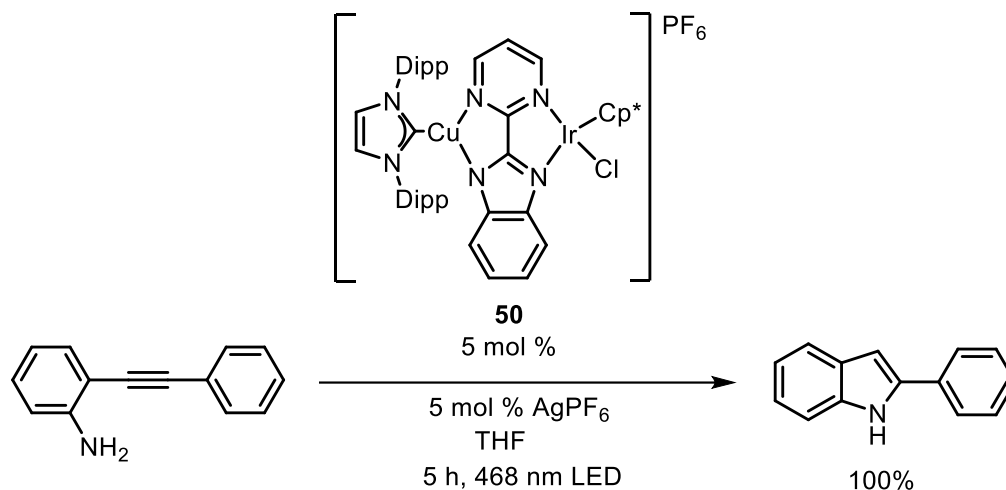


Abbildung 4.3: Intramolekulare Hydroaminierung des Phenylethylenanillins mittels eines bimetallichen Kupfer-Iridiumkomplexes.^[107]

Ähnlich wie bei AKITA und Mitarbeitern ist auch dieser Photokatalysator aus drei typischen Einheiten aufgebaut. Im Falle des Photosensibilisators wird ein NHC-Cu(I)-Fragment verwendet, welches bereits im Arbeitskreis STEFFEN untersucht wurde.^[108] Wie bereits erwähnt in Kapitel 1.5.1, können NHCs in ihrer Donor- und Akzeptorfähigkeit variieren, welches sie zu einem geeigneten Werkzeug zum Feintuning des Photosensibilisators macht. Als π -Brückenligand wird das 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol (Abk.: pmbim) verwendet, um die Energie oder die Ladung vom Photosensibilisator auf das reaktive Zentrum zu übertragen. Dieser Brückenligand wurde im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen gewählt, da er zwei Vorteile in sich vereint. Liganden wie das 2,2'-Bipyridin und andere *N*-Heterocyclen besitzen niedrig liegende π^* -Orbitale, welche vorteilhaft für den Ladungs-/Energietransfer sind.^[109] Jedoch fehlt es an Donorstärke um mögliche Metallzentren ausreichend zu stabilisieren. Um diesen Nachteil auszugleichen, wurde die Benzimidazoleinheit in den Brückenliganden eingebaut, um die Stabilisierung der Metallzentren zu ermöglichen. Als reaktives Zentrum dient das Iridium, welches für die Katalyse von Hydroaminierungen bekannt ist und in Anlehnung an MESSERLE *et al.* gewählt wurde.^[94,110] Jedoch zeigten jüngste Ergebnisse, dass die oben gezeigte Reaktion auch ohne Bestrahlung mit Licht abläuft.^[106]

Nichtsdestotrotz zeigen andere Studien, dass diese Struktur motive interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen.^[111,112] So haben SHI *et al.* einen ähnlichen Komplex synthetisiert, welcher anstelle des $[\text{IrCp}^*\text{Cl}]$ -Fragments ein $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ -Fragment am Brückenliganden bindet. Photosensibilisator und Brückenligand besitzen den gleichen

chemischen Aufbau. Dabei zeigt der Komplex $[(\text{IDipp})\text{Cu}(\text{pmbim})\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$ in Polymerfilmen eine Emission bei einer Wellenlänge von 581 nm mit einer Lebenszeit von 122 ns und einer PLQY von 24%, welches den positiven Einfluss von Iridium in Emittermaterialien zeigt. Jedoch zeigt dieser Komplex als Emittermaterial in OLEDs nur eine EQE von 2.6%.^[111]

Neben den vielen Möglichkeiten, welche diese bimetalischen Komplexe aufzeigen, wird im nächsten Kapitel zunächst die Synthese bimetallicher Komplexe auf Basis von Kupfer und Rhodium/Iridium vorgestellt und deren Eignung als mögliche Photokatalysatoren untersucht.

4.2 Synthese und Charakterisierung der bimetallichen Komplexe

Um die angestrebten bimetallichen Komplexe zu synthetisieren, müssen zunächst die einzelnen Bausteine hergestellt werden. Zur Synthese der Metall-Vorstufen wurde auf die kommerziell erhältlichen Metallsalz-Hydrate, wie $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ & $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zurückgegriffen.

4.2.1 Synthese der Rhodium-Vorstufen

Die erste Rhodium Verbindung, welche erfolgreich synthetisiert wurde, war das Chloro(1,5-Cyclooctadien)rhodium(I)-Dimer **51**, welches in Ausbeuten von bis zu 66% erhalten wurde. Die Synthese wurde nach CRABTREE *et al.* durchgeführt.^[113]

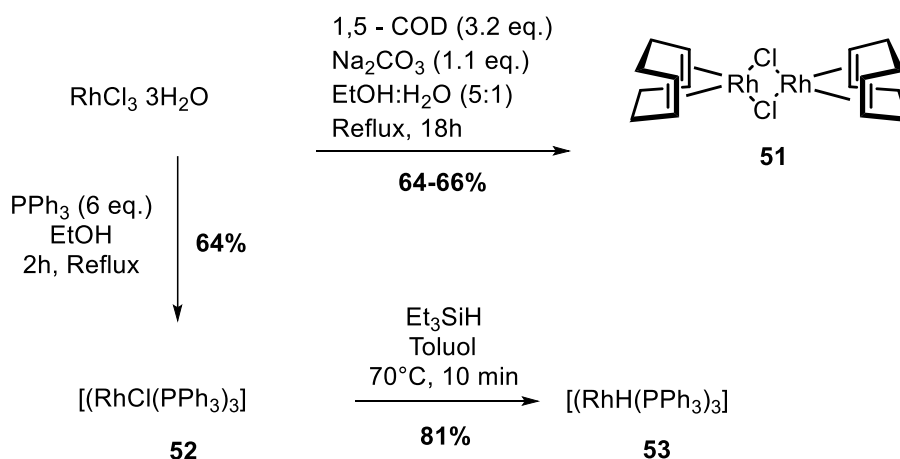


Abbildung 4.4: Syntheseübersicht der Rhodiumvorstufen **51-53**.

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (5:1) vorgelegt und mit Natriumcarbonat und 1,5-Cyclooctadien für 18h zum Reflux erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Dimer mittels ^1H - und ^{13}C -NMR Analytik identifiziert. Eine erfolgreiche Koordination des 1,5-Cyclooctadiens konnte unter anderem durch die Kopplung ($J_{\text{Rh-C}} = 14 \text{ Hz}$) des NMR-aktiven Rhodiumkerns mit den koordinierenden Kohlenstoffatomen im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Neben der Synthese des Rhodium-Cyclooctadien-Dimers wurde zusätzlich das [Chlorido(tris(triphenylphosphin)rhodium(I)) **52** (auch WILKINSON-Katalysator genannt) synthetisiert. Der WILKINSON-Katalysator kann Reaktionen, wie z.B. die Hydroformylierung oder Hydrierung von Alkenen katalysieren.^[114] Auch diese Verbindung wurde nach WILKINSON *et al.* erfolgreich mit Ausbeuten von bis zu 64% synthetisiert.^[115] Zur Synthese wurde $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Triphenylphosphan in Ethanol für 2h zum Reflux erhitzt, aufgearbeitet und NMR-spektroskopisch als die in der Literatur beschriebene Spezies identifiziert.^[115] In einem weiteren Syntheseschritt wurde der WILKINSON-katalysator zum [Hydrido(tris(triphenylphosphan))rhodium(I)] **53** umgesetzt (Abbildung 4.4). ESTERUELAS *et al.* zeigten, dass das Rhodium(I)hydrid durch Umsetzung Triethylsilan sehr einfach darzustellen ist.^[116]

Dazu wurde der WILKINSON-Katalysator **52** in Toluol suspendiert und nach Zugabe der entsprechenden Menge an Triethylsilan für 10 min bei 70°C erhitzt. Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des orangenen Feststoffs mit trockenem Pentan führten zur Isolierung des [Hydrido(tris(triphenylphosphan)rhodium(I))] **53** (Ausbeute 81%). Im Hochfeld des ¹H-NMR-Spektrums lässt sich bei -7.91 ppm das Hydrid-Signal beobachten.

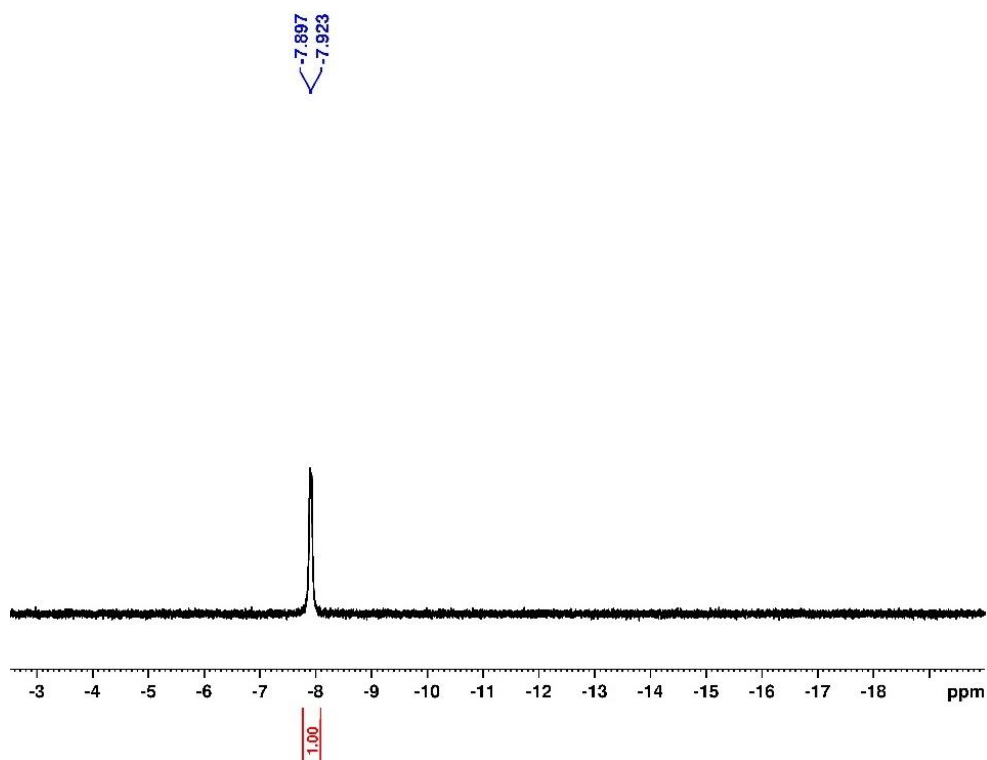


Abbildung 4.5: Hochfeldbereich des ¹H-NMR Spektrum von [Hydrido(tris(triphenylphosphan)rhodium(I))] **53**.

Im weiteren synthetischen Arbeiten sollten diese Rhodiumverbindungen mit den Cu(I)-Photosensibilatoren zu bimetallicen Komplexen umgesetzt werden.

4.2.2 Synthese der Iridium-Vorstufen [Ir(COD)Cl]₂ (**8**)

Neben Rhodium sollte zur Synthese der bimetallichen Komplexen auch Iridium als reaktives Metallzentrum verwendet werden. Analog zum Rhodium wurde auch das Chloro(1,5-Cyclooctadien)iridium(I)-Dimer **54** synthetisiert (Abbildung 4.6).

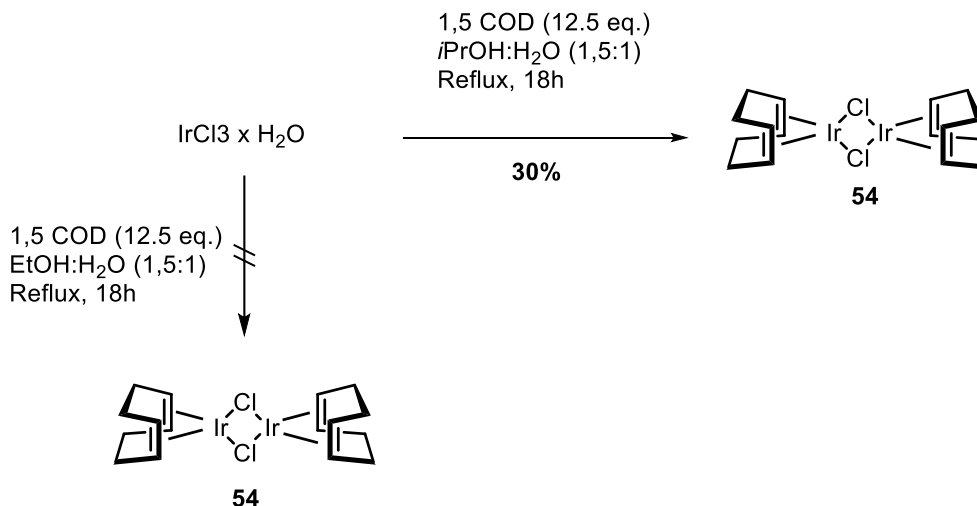


Abbildung 4.6: Syntheschema der Iridium-Vorstufe **54**.

Die Darstellung des Dimers erfolgte nach SENOFF *et al.*^[117]. Jedoch führte die Synthese des Iridium(I)-dimers in einem Ethanol:Wasser (3:2) in mehreren Versuchen zu einem braunen unlöslichen Feststoff, welcher sich auch nach erneutem Kochen oder Zugabe weiterer Edukte nicht zum gewünschten Produkt umsetzen ließ. Erst nach Austausch des Alkohols, in einer weiteren Reaktion, war die Synthese erfolgreich mit Ausbeuten von 30%. Das Iridium(III)chlorid wurde in einem Isopropanol-Wasser Gemisch gelöst und nach Zugabe von 1,5-Cyclooctadien für 18h unter Reflux erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde der Iridium(I)-komplex als neonoranger Feststoff isoliert. Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich die 12 Protonen des COD-Liganden exakt identifizieren (Abbildung 4.7).

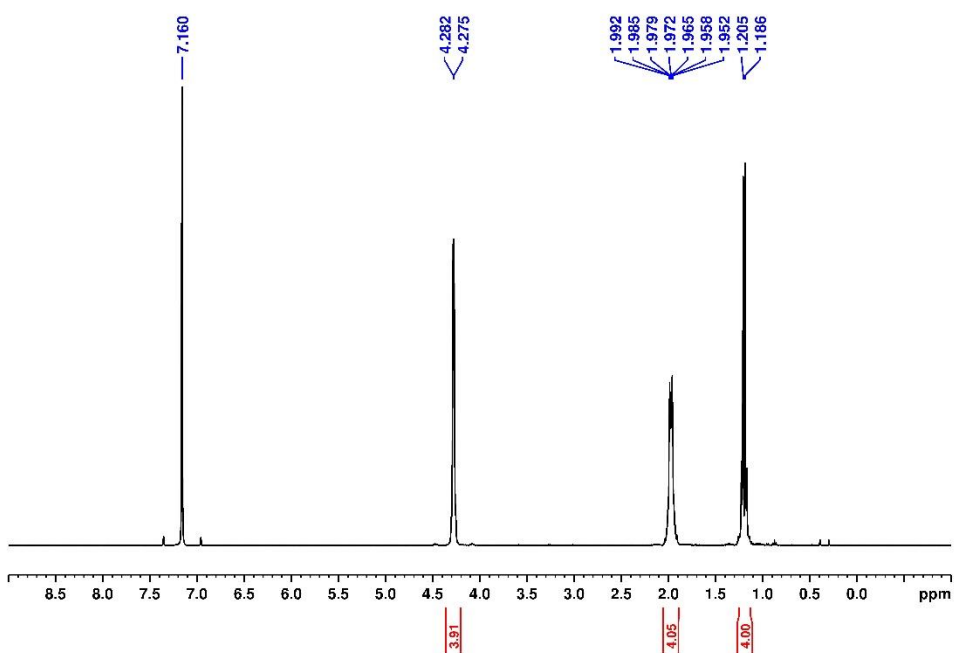


Abbildung 4.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ **54** in C_6D_6 .

4.2.3 Synthese der Photosensibilisatoren mit π -Brückenligand

Die Synthese der Photosensibilisatoren sind im Arbeitskreis STEFFEN bekannt und wurden nach Synthesevorschriften vorheriger Arbeiten synthetisiert.^[118,119] Die Syntheseübersicht der verschiedenen Verbindungen ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

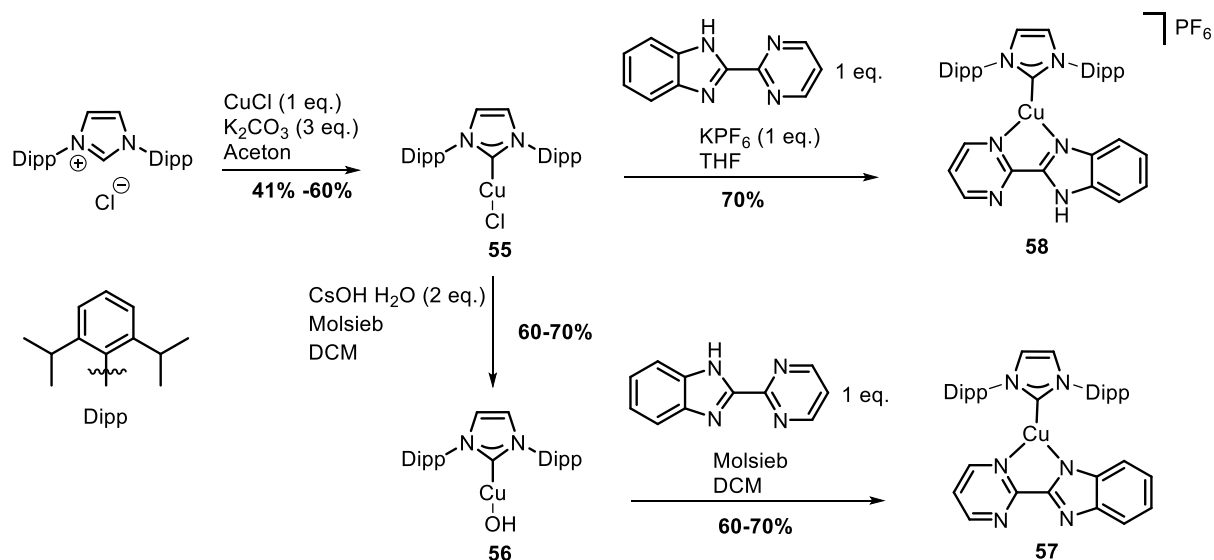


Abbildung 4.8: Syntheseübersicht der bisherigen Photosensibilisatoren.

In der ersten Synthese wurde ausgehend vom Imidazoliumsalz in moderaten Ausbeuten $[\text{CuCl}(\text{IDipp})]$ **55** synthetisiert. Die Darstellung erfolgte nach SANTORO *et al.*^[120] Ausgehend von

Verbindung **55** bieten sich zwei Synthesewege an. Wird [CuCl(IDipp)] **55** direkt mit dem 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol (pmbim) und Kaliumhexafluorophosphat umgesetzt, entsteht der geladene Komplex **58**. Diese Synthese lässt sich in guten Ausbeuten bis zu 70% durchführen. Wird [CuCl(IDipp)] **55** jedoch zuerst mit Cäsiumhydroxid Monohydrat umgesetzt, wird das [CuOH(IDipp)] **56** erhalten, welches in der Lage ist das 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol zu deprotonieren und zum neutralen Photosensibilisator **57** umzusetzen. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und stimmt mit den Ergebnissen aus vorherigen Arbeiten im Arbeitskreis STEFFEN überein.^[118] Jedoch ist diese zweistufige Synthese aufgrund der Handhabung von Molsieb und entsprechender Aufarbeitung synthetisch aufwendig. In einigen weiteren Syntheseversuchen wurde deshalb eine einstufige Synthese erprobt, welche ganz ohne Verwendung von Molsieb zum neutralen PS **57** führt. Dazu wurde [CuCl(IDipp)] **55** in THF vorgelegt und mit Kalium-*tert*-Butanolat versetzt, um *in situ* das [CuOtBu(IDipp)] zu bilden. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min gerührt und anschließend wurde 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol hinzugefügt und die Reaktion wurde für weitere 12h gerührt.

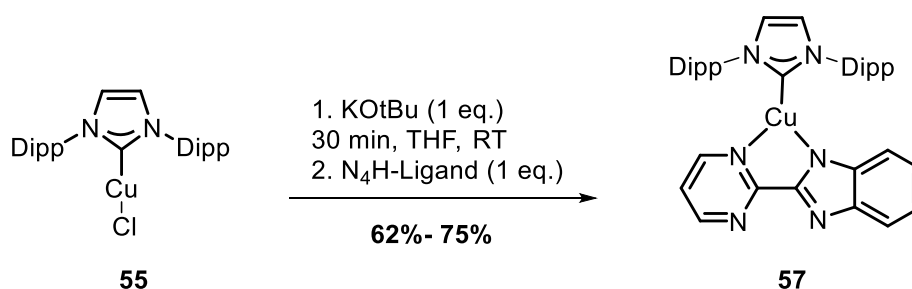


Abbildung 4.9: Alternative einstufige Synthese des neutralen Photosensibilisators **57**.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch inert filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der entstandene Feststoff mit Diethylether gewaschen. Der entstandene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und per NMR-Spektroskopie identifiziert. Die Synthese war mit Ausbeuten bis zu 75% erfolgreich. Dabei scheint diese Syntheseroute ein geeigneter Ersatz für die in Abbildung 4.8 dargestellte zweistufige Syntheseroute zu sein.

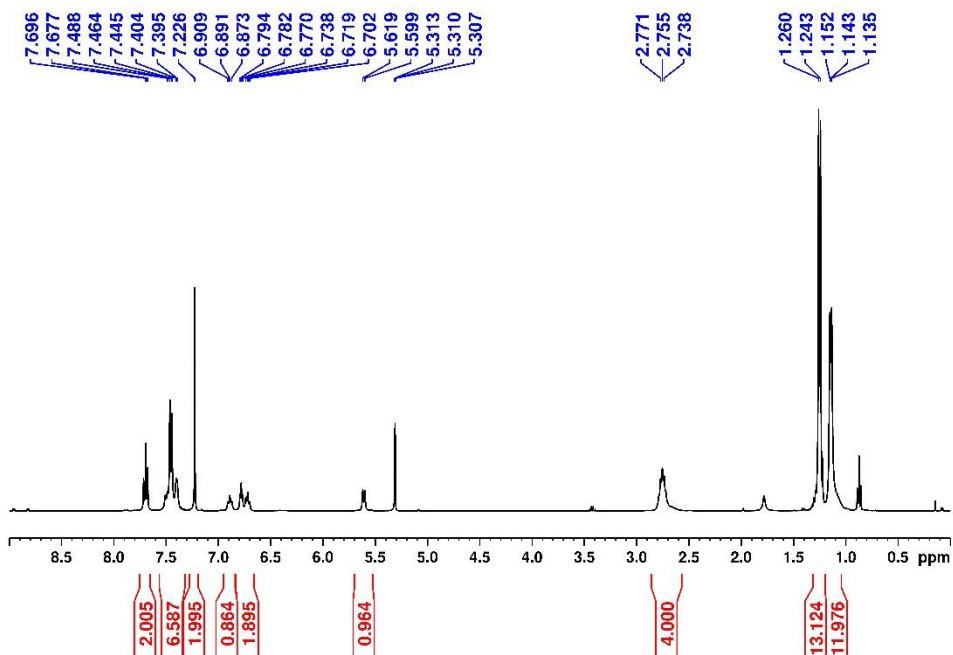


Abbildung 4.10: ^1H -NMR-Spektrum von Photosensibilisator **57** in CD_2Cl_2 .

4.2.4 Synthese der bimetallichen Komplexe **60,61, 69** und **76**

4.2.4.1 Synthese des $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$

In ersten Versuchen einen bimetallichen Komplex zu synthetisieren, wurde das Rhodium-1,5-Cyclooctadien-Dimer **51** und das Iridium-1,5-Cyclooctadiendimer **54** mit dem neutralen Liganden $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pmbim})]$ **57** umgesetzt. EMERSON-KING *et al.* zeigte 2017, dass das Rhodium-Cyclooctadien-Dimer **51** mit 2,2'-Bipyridin reagiert, welcher einen ähnlichen chemischen Aufbau wie der pmbim-Ligand besitzt.^[121]

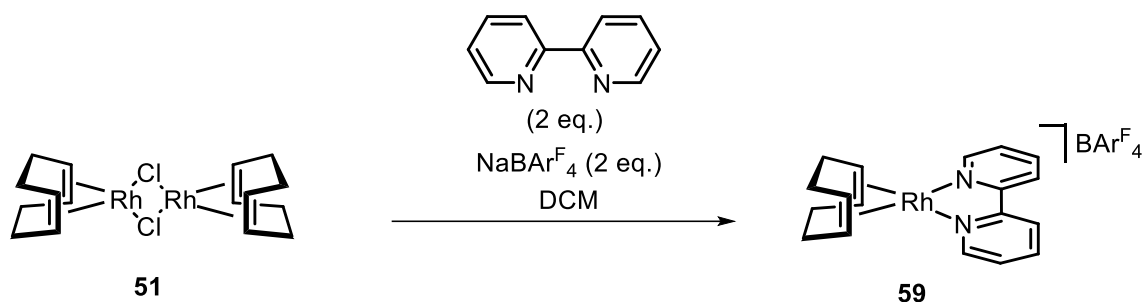


Abbildung 4.11: Synthese von Komplex **59** nach EMERSON-KING *et al.*^[121]

Dabei zeigte er, dass die Umsetzung des Rhodium-Cyclooctadien-Dimers **51** mit 2,2'-Bipyridin zum quadratisch planaren Rhodium(I)-komplex **59** führt. In dieser Annahme wurden ersten Synthesen mit dem $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pmbim})]$ **57** durchgeführt, da der eingesetzte Brückenligand einen ähnlichen chemischen Aufbau besitzt.

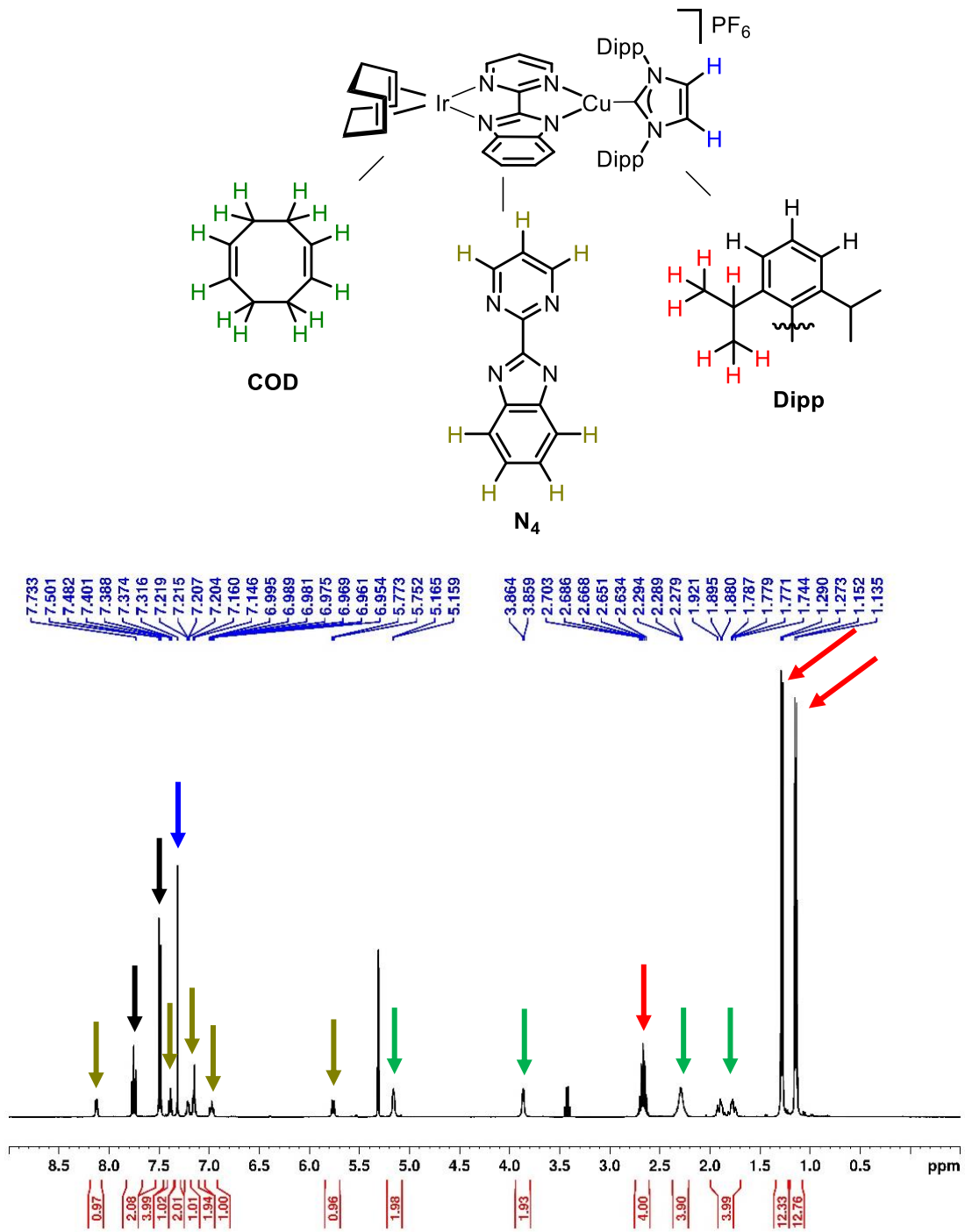


Abbildung 4.13: ¹H-NMR-Spektrum von [Ir(COD)(pmbim)Cu(Dipp)]PF₆ (**61**) in CD₂Cl₂.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung konnten zudem Kristalle beider Komplexe mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse vermessen werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

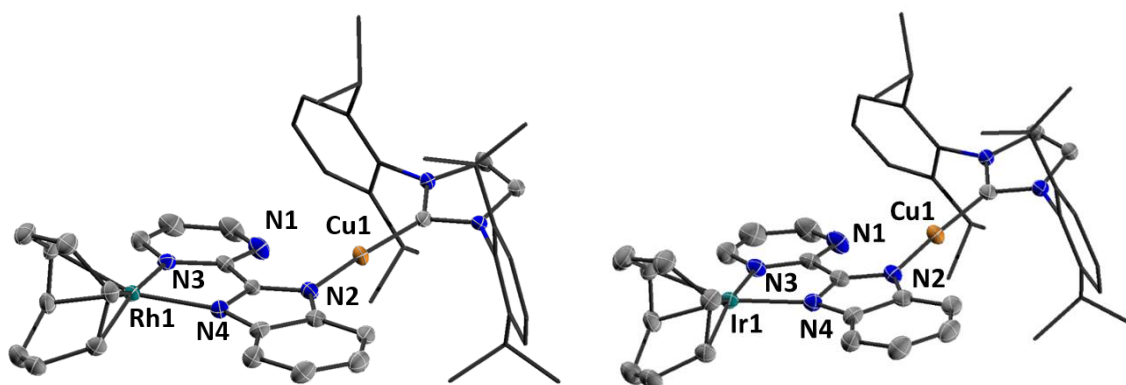


Abbildung 4.14: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **60** & **61**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome und Gegenionen (PF_6) nicht abgebildet.

Beide Komplexe kristallisierten in der Raumgruppe $P2_1/n$ und weisen eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie auf. Beide Metallzentren sind η^4 von den Cyclooctadien Liganden koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 5 in dargestellt. Beim Vergleich der Bindungslängen von Komplex **60** und Komplex **61** zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Jedoch sind die Bindungsabstände des Iridiumkomplexes minimal kürzer ($\sim 0.01 \text{ \AA}$), welches sich durch stärkere Ligandenbindung der Elemente der 5. Periode erklären lässt.

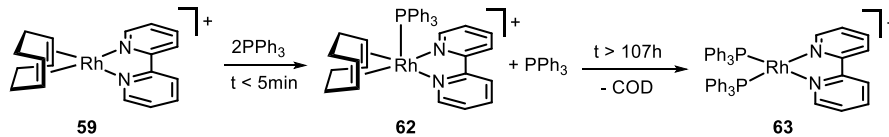
Tabelle 5: Vergleich ausgewählter Bindungslängen von Komplex **60** und Komplex **61**.

Bindungslängen/ \AA	Rh-Cu-Komplex (60)	Ir-Cu-Komplex (61)
M-N3	2.1206(29)	2.1062(33)
M-N4	2.0821(27)	2.0750(29)

4.2.4.2 Austausch des COD-Liganden

Neben photophysikalischen Untersuchungen, welche im Kapitel 4.2.5 näher erläutert werden, wurde im nächsten Schritt versucht den COD-Liganden durch Triphenylphosphan auszutauschen, um einen möglichen Katalysatorkomplex zu erhalten und ungewünschten Nebenreaktion des Olefins mit Hydridspezies aus dem Weg zu gehen. EMERSON-KING zeigten diese Synthese bereits an Komplex **59** (Abbildung 4.15).^[121] Falls der Ligandenaustausch mit Komplex **60** gelingen sollte, sind weitere Testexperimente, wie die oxidative Addition von Aminen^[122] oder Silanen am Rhodium(I)-zentrum, geplant.

EMERSON-KING



Versuchter Ligandenaustausch

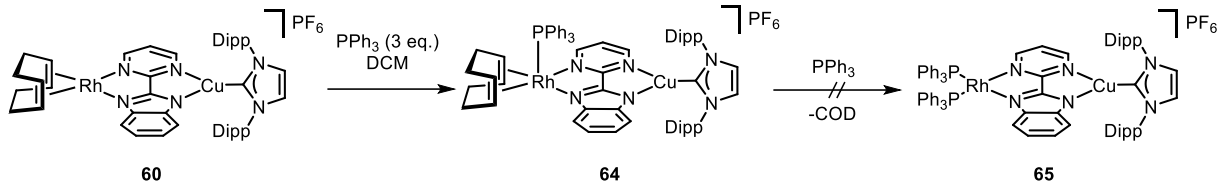


Abbildung 4.15: Von EMERSON-KING gezeigter Ligandenaustausch^[121] und versuchter Ligandenaustausch von Komplex **60**.

Ebenso wie in der Literatur beschrieben, wurde in ersten Testexperimenten der bimetallische Rhodium-Komplex **60** mit Triphenylphosphan in einem NMR-Experiment umgesetzt. Nach 72 h Stunden wurden ein ³¹P{¹H}-Spektrum gemessen (Abbildung 4.16). Neben Spuren von Triphenylphosphanoxid (27.2 ppm), welches durch Verunreinigungen im PPh₃ oder Sauerstoffreste im Lösungsmittel erklärt werden kann und dem Septett des Gegenion PF₆⁻ (144.4 ppm), wird ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0.59 ppm beobachtet, welches auf ein Gleichgewicht zwischen Koordination des Phosphans und des freien PPh₃ deuten könnte. Tieftemperaturmessungen könnten Aufschluss über ein mögliches Gleichgewicht dieser Reaktion geben.

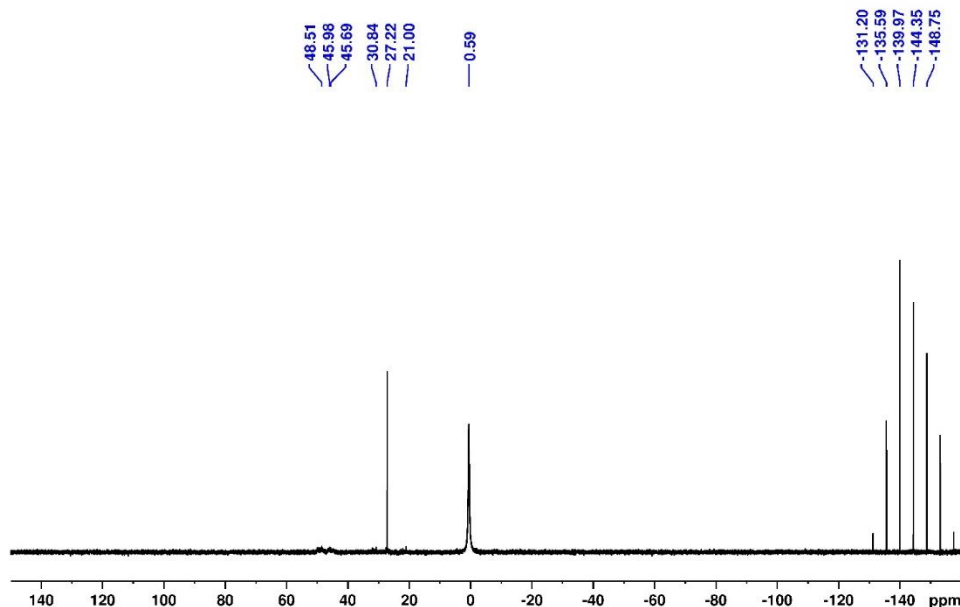


Abbildung 4.16: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Umsetzung von **60** mit Triphenylphosphan nach 72 h in CD₂Cl₂.

Jedoch lassen sich keine Signale einer Phosphor-Rhodium(I)-spezies beobachten, welche bei einer Bildung von Komplex **65** in Form eines Dubletts von Dublett erscheinen müssten.

Während parallel bereits an anderen Möglichkeiten geforscht wurde, um einen Katalysatorkomplex zu synthetisieren, wurde nach verlängerter Reaktionszeit von einigen Wochen ein weiteres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum gemessen, welches in Abbildung 4.17 dargestellt ist. Neben PPh_3O und dem breiten Phosphorsignal, lassen sich nun weitere Signale beobachten. Jedoch ist die Interpretation dieser Signale mit Vorsicht zu betrachten, da das Signal zu Rausch Verhältnis im NMR schlecht ist. Zunächst erscheint ein Signal in Form eines Singulets bei einer chemischen Verschiebung von 21 ppm, welches aber keine Kopplung zu einem Rhodiumatom aufweist und somit eine weitere Phosphorspezies ist, welche bisher nicht identifiziert werden konnte.

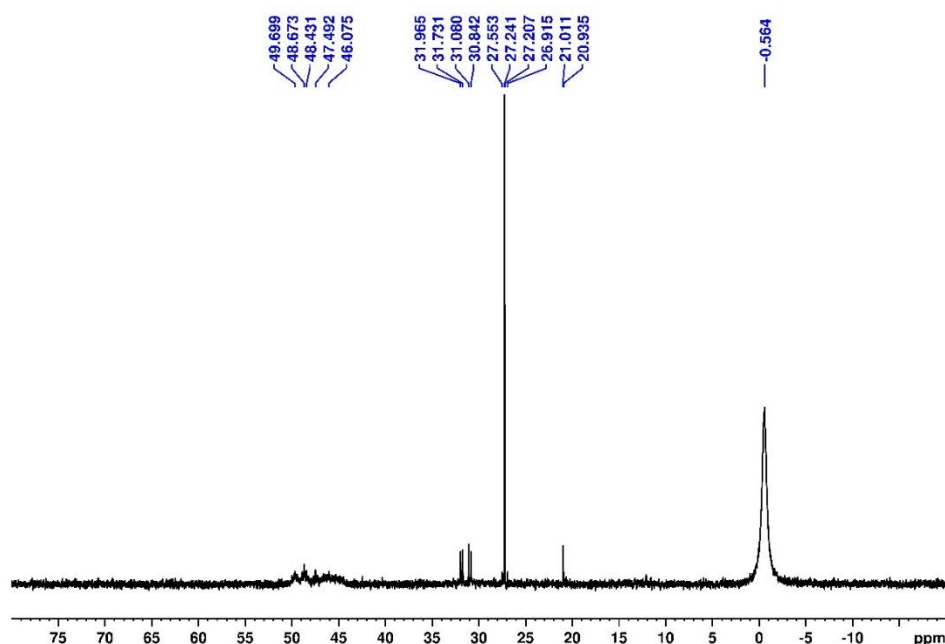


Abbildung 4.17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **60** mit Triphenylphosphan nach vier Wochen in CDCl_2 . Viel interessanter ist jedoch der Signalsatz bei einer chemischen Verschiebung von 32 ppm, welcher in Form eines Dubletts von Dublett mit einer Kopplungskonstante von 144.3 Hz erscheint. Erste Annahmen lassen darauf schließen, dass es sich bei diesem Signal um den gewünschten Rhodium(I)-komplex **65** handeln könnte. Jedoch lassen sich durch einen Vergleich der NMR-Spektren des bereits synthetisierten WILKINSON-Katalysators **52**, welcher unter gleichen Bedingungen vermessen wurde, darauf schließen, dass es sich hierbei auch um Signalsätze des Wilkinson-Katalysators handeln könnte, welche die gleiche chemische Verschiebung sowie die gleiche Kopplungskonstante aufweisen (Abbildung 4.18).

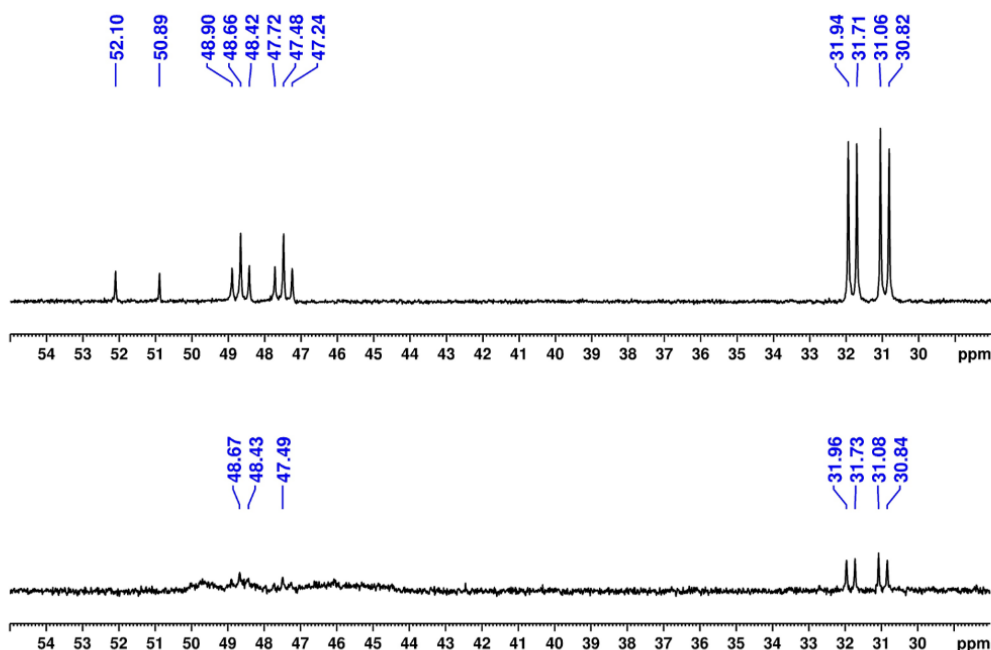


Abbildung 4.18: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren vom WILKINSON-Katalysator **52** (oben) und der Reaktion von Komplex **60** mit PPh_3 (unten) in CDCl_2 .

Diese Beobachtung lässt zwei mögliche Interpretationen offen: Es könnte es sich bei dem Signalsatz um die gewünschte Rhodium-(I)-Spezies handeln, jedoch ist die Ähnlichkeit der Aufspaltung und die chemische Verschiebung dem WILKINSON-Katalysator sehr ähnlich, welches für eine Abspaltung des Rhodiumfragments vom PS sprechen könnte. Aufgrund des Signal zu Rausch Verhältnisses ist eine genauere Aussage hier leider nicht möglich. In Zukunft lassen sich möglicherweise mittels Massenspektrometrie Erkenntnisse über die entstehenden Spezies gewinnen. Leider war es im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von Komplex **60** nicht möglich mittels des Ligandenaustausches die Rhodium(I)-phosphorspezies **65** zu isolieren. Testexperimente für den Iridiumkomplex **61** wurden aufgrund dieser Ergebnisse und der in der Literatur beschriebenen nicht stattfindenden Abspaltung des COD-Liganden nicht durchgeführt.^[121]

4.2.4.3 Synthese des $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ **69**

Da der Zugang zu einem möglichen Katalysatorkomplex über den Austausch des COD-Liganden nicht erfolgreich war, musste ein anderer Syntheseweg in Erwägung gezogen werden. Die Oxidative Addition von NH-Funktionen an Metallzentren ist schon länger bekannt.^[87,123] ARDIZZOIA *et al.* zeigten 2002, dass sich N-Heterozyklen, wie Pyrazol-Derivate an Rhodium(I)-zentren oxidativ addieren lassen.^[122]

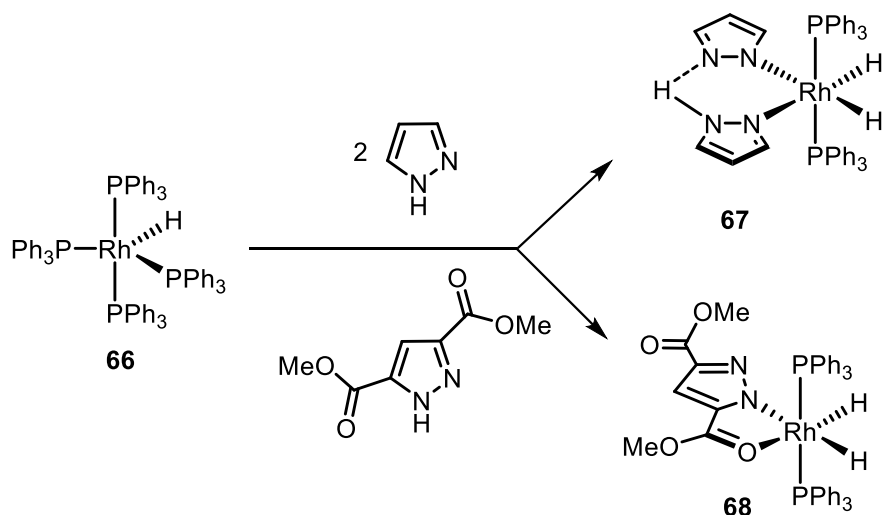


Abbildung 4.19: Oxidative Addition von Pyrazolderivaten am Rh-(I)-Zentrum nach ARDIZZOIA *et al.*^[122]

Dabei setzen sie das [Hydrido(tetrakis(triphenylphosphan)rhodium(I)] **66** mit Pyrazol als auch weiteren Derivaten um, um die Dihydridorhodium(III)-Spezies zu synthetisieren (Abbildung 4.19). Da der Photosensibilisator **57** ein Neutralkomplex ist und keine NH-Funktion besitzt, kam dieser für die oxidative Addition ans Rhodium(I)-zentrum nicht in Frage. Anstelle dessen wurde der ionische Photosensibilisator **58** verwendet. Wie auch in der Literatur beschrieben, war es zunächst das Ziel eine Dihydridospezies zu erzeugen, um einen Vergleich zu ermöglichen, daher wurde in ersten Experimenten der hydrierte WILKINSON-Katalysator **53** zur Synthese verwendet.

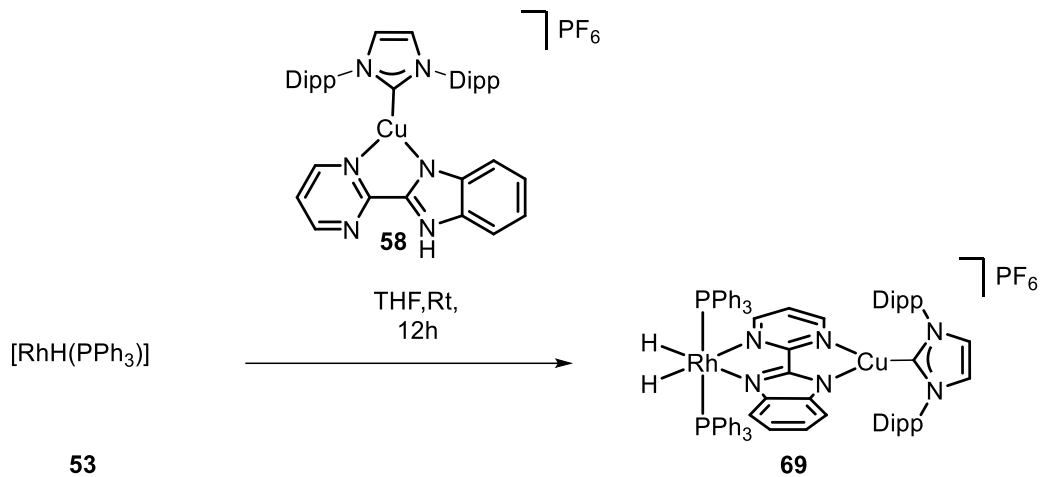


Abbildung 4.20: Reaktionsschema zur Synthese des bimetallichen Komplexes **69**.

Zur Synthese wurden beide Edukte in THF vorgelegt und für 12 h bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen gerührt. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein NMR des Rückstandes vermessen. Durch einen Vergleich der 1H -NMR-Spektren von Rohprodukt und Edukt ließen sich erste Schlüsse auf eine Umsetzung ziehen. Im 1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts lassen sich keine Signale des Hydrids von Edukt **53** beobachten, jedoch finden sich zwei neue Hydrid-Signale bei einer Verschiebung von $\delta = -15.52$ & -15.94 ppm (Abbildung 4.21). Die Hydrid-Signale liegen in guter Übereinstimmung mit der von ARDIZZOIA synthetisierten Pyrazoldihydridorhodium(III)-Verbindung **67**, welches aufgrund der magnetischen Äquivalenz der Hydride jedoch nur ein Signal aufweist. (-15.25 ppm).^[122]

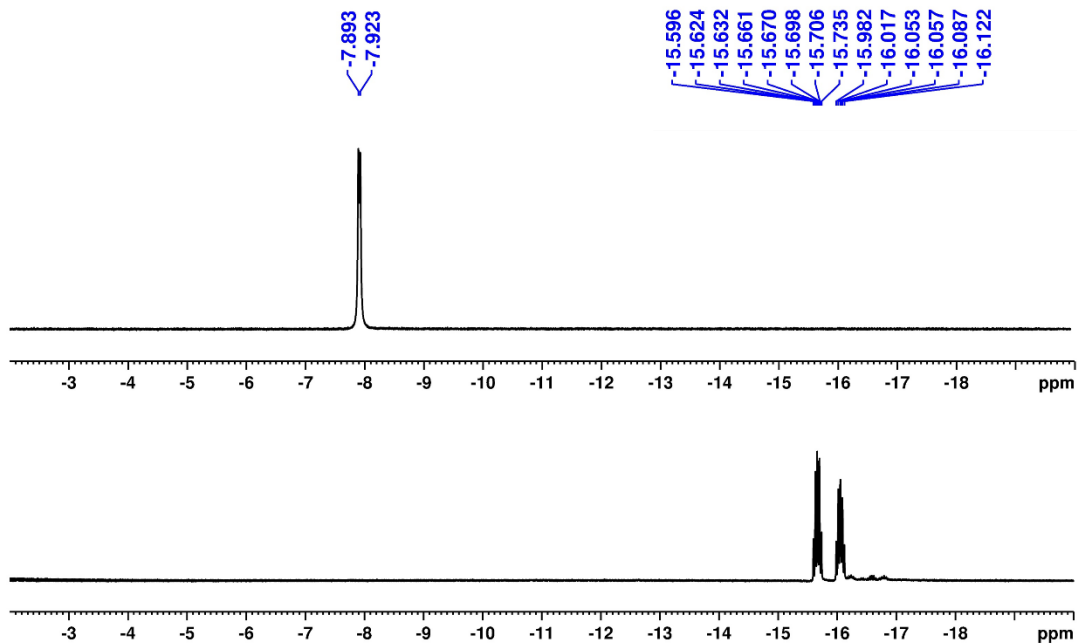


Abbildung 4.21: Vergleich der 1H -NMR-Spektren im Hochfeld von Edukt **53** (oberes Spektrum) und Produkt **69** (unteres Spektrum).

Auch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, neben der Anwesenheit des PF_6 Gegenions und Verunreinigungen durch Triphenylphosphanoxid, ein weiteres Signal in Form eines Dubletts. Auch hier beträgt die Phosphor-Rhodium-Kopplung $J_{\text{P-Rh}} = 115$ Hz, welches auf eine Oxidation des eingesetzten Edukts schließen lässt, da Rhodium(I)-spezies größere Kopplungskonstanten im Bereich von 140-180 Hz aufweisen. Auch hier stimmen die Beobachtungen in guter Übereinstimmung mit dem von ARDIZZOIA *et al.* synthetisierten Pryazolkomplexes **67** (d, $\delta = 47.7$ ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 116.2$ Hz).^[122]

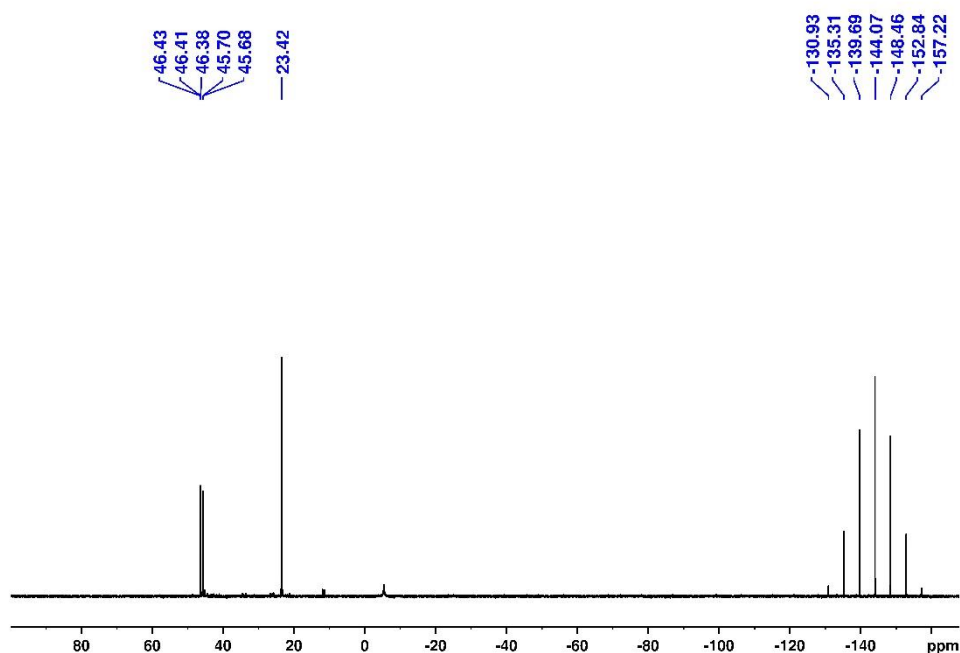


Abbildung 4.22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von der Reaktionslösung von **69**.

Nach weiterer Aufarbeitung wurden Kristalle der Verbindung aus einem Gemisch von THF/ Et_2O isoliert. Durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden die zuvor aufgestellten Thesen bestätigt. Die Aminfunktion des eingesetzten Kupferkomplexes **58** wurde erfolgreich an das Rhodiumzentrum oxidativ addiert.

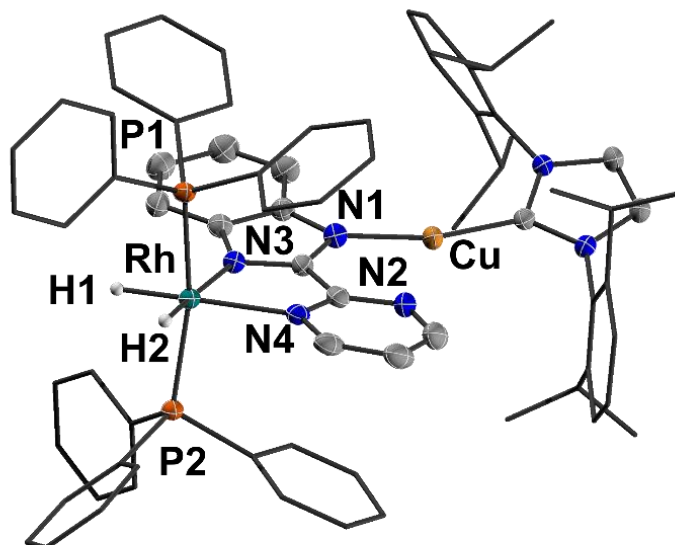


Abbildung 4.23: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **69**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen: Rh-N3: 2.161(3) Å, Rh-N4: 2.178(3) Å, Rh-P1: 2.282(10) Å, Rh-P2: 2.299(10) Å.

Die Molekülstruktur von Komplex **69** ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Das Rhodiumatom ist oktaedrisch verzerrt koordiniert. Die zwei Phosphanliganden stehen in *trans*-Stellung zueinander, während die beiden Hydride erwartungsgemäß in *cis*-Stellung zueinander stehen. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass PETERSEN und Mitarbeiter 1990 einen ähnlichen Komplex **71** synthetisierten, bei welchem $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ als Photosensibilisator und Bipyrimidyl als π -Brückenliganden verwendet wurden. Ein Vergleich der Molekülstrukturen im Festkörper bietet sich leider nicht an, da PETERSEN und Mitarbeiter keine Molekülstruktur im Festkörper gemessen haben.

4.2.4.4 Reduktive Eliminierung von molekularem Wasserstoff

Neben dem bimetallicen Ru-Rh-Komplex **71** synthetisierte die Gruppe um PETERSEN auch den monometallischen Rh-bpy-Komplex **73** sowie den homonuklearen, bimetallicen Rh-bpm-Rh-Komplex **72** (Abbildung 4.24). Zudem verwendeten sie auch weitere verbrückende π -Systeme, auf welche aufgrund der Übersicht und Vergleichbarkeit nicht weiter eingegangen wird. Durch Bestrahlung der Komplexe in Lösung (Aceton) konnten sie zeigen, dass alle dargestellten Rhodium(III)-komplexe molekularen Wasserstoff reaktiv eliminieren. Jedoch stellten sie auch fest, dass sich die entstandenen Spezies durch Behandlung mit Wasserstoff nicht wieder in die Ausgangsverbindungen überführen ließen und postulierten, dass die reductive Eliminierung ein irreversibler Prozess ist.^[124] Auch für Komplex **69** ist die reductive Eliminierung von molekularem Wasserstoff ein notwendiger Schritt, um einen Rhodium(I)-katalysatorkomplex zu erhalten, welcher für die angestrebte Hydroaminierung benötigt wird.

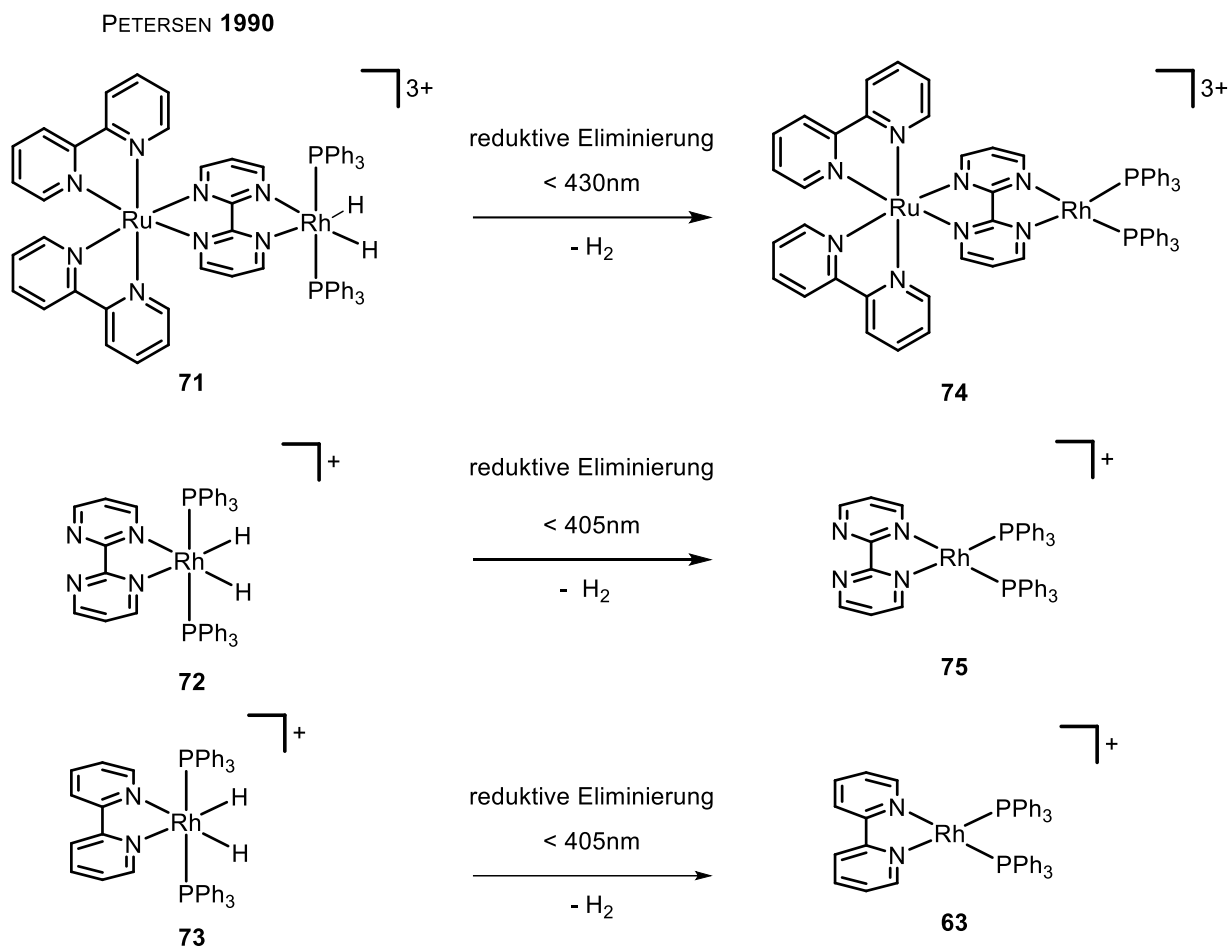


Abbildung 4.24: Reduktive Eliminierung von molekularem Wasserstoff unter Bestrahlung mit den von PETERSEN und Mitarbeitern dargestellten Komplexen **71-73**.^[124]

Sie beobachteten, dass sich die reductive Eliminierung von elementarem Wasserstoff über den gesamten Absorptionsbereich für alle gezeigten Komplexe erfolgt, solange die Anregung in einen der signifikanten Übergänge des Absorptionsspektrums (MLCT-Übergänge) stattfindet. Ausgehend von diesen MLCT-Zuständen, sollen diese Zustände ihrer Interpretation zufolge, in metallzentrierte Zustände (MC) übergehen, was mit der Population der antibindenden Molekülorbitale am Rhodiumzentrum einhergeht und dadurch zum Bindungsbruch und der reduktiven Eliminierung führen. Um auch mit Komplex **69** die reductive Eliminierung von Wasserstoff zu untersuchen, mussten zunächst Absorptionmessungen durchgeführt werden, um signifikante elektronische Übergänge zu identifizieren. Das Absorptionsspektrum von Komplex **69** zeigt zwei überlagernde Charge-Transferbanden. Die Absorptionsbande bei 320 nm kann einem LC-Übergang des Brückenliganden zugeordnet werden, da dieser Übergang bei ähnlicher Wellenlänge beobachtet wird, wie auch bei den monometallischen Komplexen **57** und **58**.^[125]

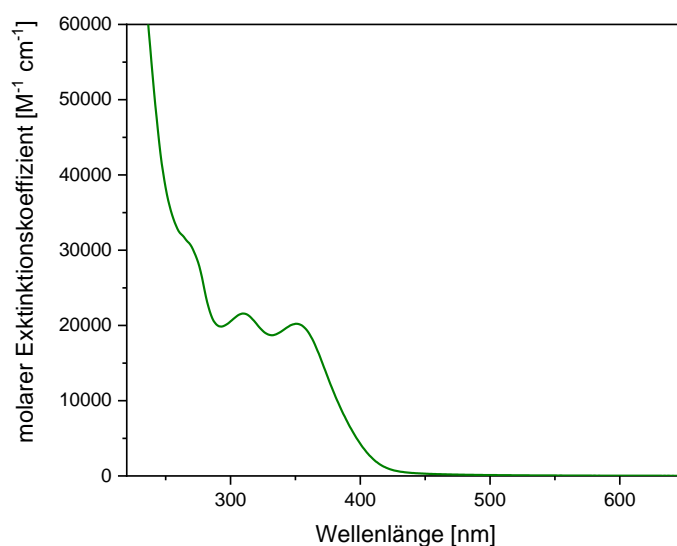


Abbildung 4.25: Molarer Exxtinktionskoeffizient von Komplex **69** in THF.

Eine weitere Charge-Transfer Bande bei einer Wellenlänge von ca. 360 nm könnte einem weiteren LC oder LMCT/MLCT-Übergängen zugeordnet werden, an welchen das Rhodiumzentrum beteiligt ist, da sich dieser Übergang nicht bei den monometallischen Kupferkomplexen beobachten lässt. Genauere Diskussionen folgen im Kapitel 4.2.5. Für die von PETERSEN und Mitarbeitern dargestellten monometallischen Rhodium(III)-komplexe $[(H_2Rh(PPh_3)_2bpm)]^+$ **72** und $[(H_2Rh(PPh_3)_2(bpy))]^+$ **73** werden bei 380 nm bzw. 350 nm Absorptionsbanden beobachtet, welche MLCT-Übergängen zugeordnet werden und mit der beobachteten Absorptionsbande von Komplex **69** in guter Übereinstimmung stehen. Anhand dieser Ergebnisse und den Erkenntnissen aus der Literatur wurde für Testexperimente eine LED mit einer Wellenlänge von 365 nm ausgewählt, um erste Experimente zur reduktiven Eliminierung von elementarem Wasserstoff zu untersuchen.

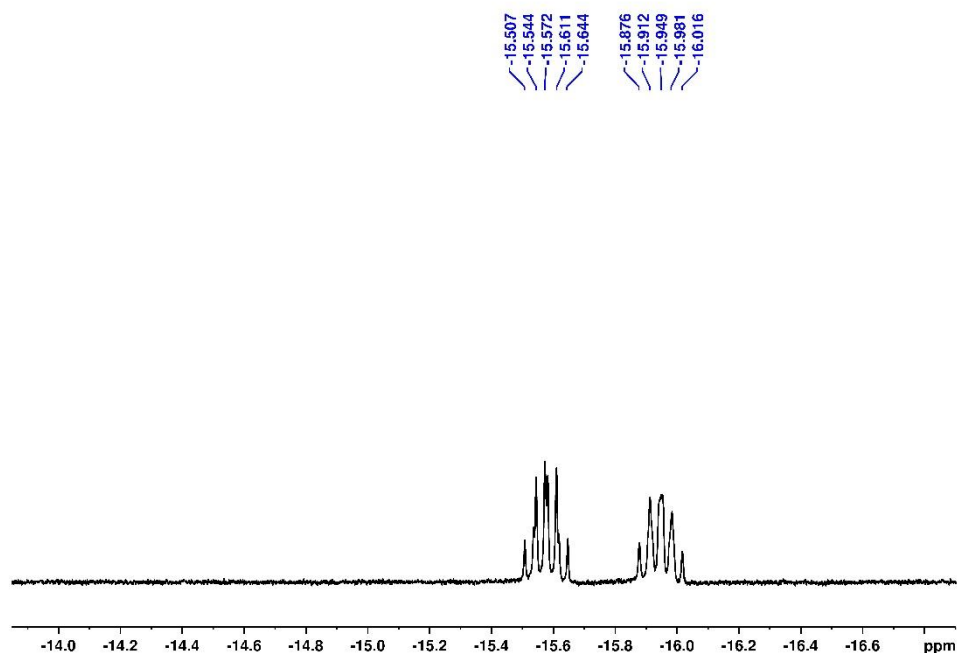


Abbildung 4.26: ^1H -NMR-Spektrum des Hydrid-Bereichs von Komplex **69** nach Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm in THF-d_8 .

Erste Experimente wurden im NMR-Maßstab in THF-d_8 durchgeführt. Zunächst wurde ein NMR vor Bestrahlung gemessen. Anschließend wurde das NMR-Rohr für 8h mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt und wieder vermessen. Nach Bestrahlung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum keinen Unterschied zwischen bestrahltem und nicht bestrahltem Komplex. Beide Hydrid Signale lassen sich weiterhin beobachten (Abbildung 4.26). Ein Signal für molekularen Wasserstoff lässt sich im NMR-Spektrum nicht beobachten ($\delta = 4.55$ ppm in THF-d_8 ^[126]). Auch das ^{31}P -Spektrum zeigt weiterhin das Vorhandensein einer Rhodium(III)-spezies, zudem zeigen sich keine neuen Signalsätze, welche auf eine Rhodium(I)-Spezies deuten könnten.

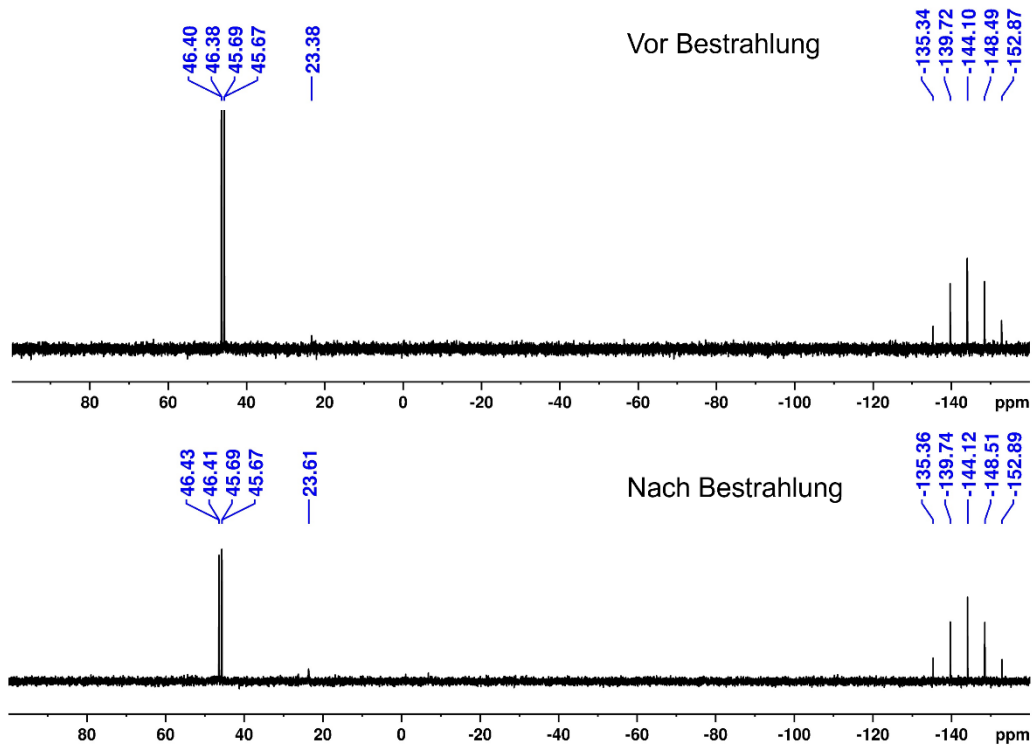


Abbildung 4.27: Vergleich der ^{31}P -Spektren von Komplex **69** vor und nach Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm.

Diese Beobachtung könnte ein Indiz dafür sein, dass die metallzentrierten Zustände (MC) in Komplex **69** nicht bevölkert werden, da sie energetisch zu hoch liegen. Eine Begründung könnte in der Verwendung des pmbim-Liganden liegen. Dieser hat aufgrund der Benzimidazoleinheit eine größere σ -Donorstärke als das 2,2'-Bipyridin. Weiterhin handelt es sich um keinen Neutralliganden wie es beim Bipyridin der Fall ist, was auch einen Einfluss auf die Aufspaltung der metallzentrierten Übergänge des Rhodiums haben kann. Aber auch andere Desaktivierungsprozesse können stattfinden.

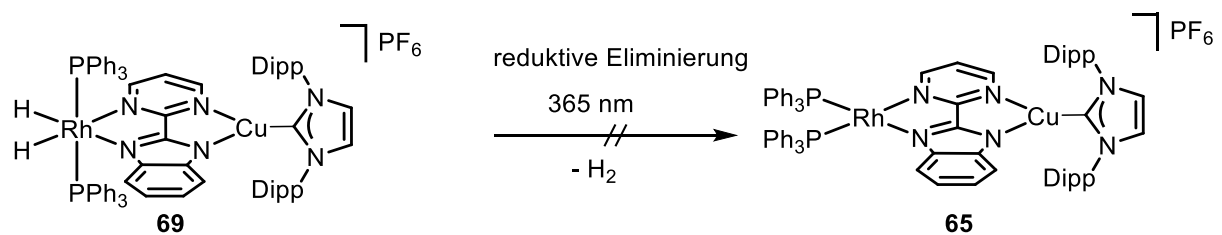


Abbildung 4.28: Versuchte reduktive Eliminierung von molekularem Wasserstoff durch Bestrahlung von Komplex **69**.

Da sich die Reduktive Eliminierung von molekularem Wasserstoff durch Bestrahlung des Komplexes **69** nicht realisieren ließ, mussten andere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden, um eine Rhodium(I)-spezies am Photosensibilisator darzustellen. Daher wurde im nächsten Syntheseversuch die oxidative Addition des WILKINSON-Katalysators untersucht.

4.2.4.5 Oxidative Addition am WILKINSON-Katalysator

Wie auch zuvor in der Synthese von Komplex **69** wurde die oxidative Addition einer NH-Funktion am Rhodiumzentrum auch für den WILKINSON-Katalysator **52** durchgeführt (Abbildung 4.29).

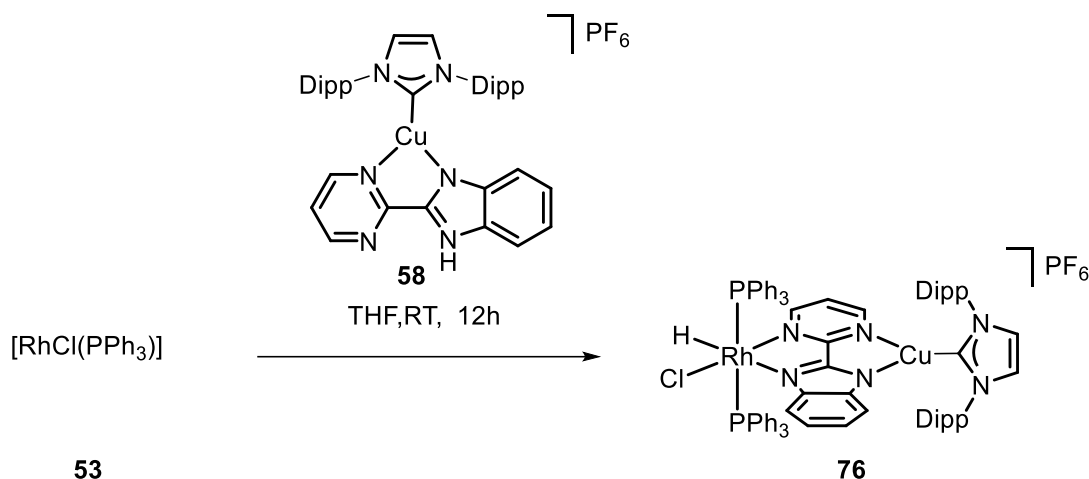


Abbildung 4.29: Reaktionsschema zur Synthese von Komplex 13.

Für die Darstellung von Komplex **76** wurden gleiche Synthesebedingungen wie in der Synthese von Komplex **69** gewählt. Der WILKINSON-Katalysator und Photosensibilisator wurden in THF vorgelegt und für 12h bei RT unter inerten Bedingungen gerührt. Auch hier ließen erste Untersuchungen auf eine Umsetzung schließen. Das Reaktions-NMR-Spektrum zeigte das Vorhandensein einer neuen Hydrid-Spezies bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -13.43$ ppm. Nach weiterer Aufarbeitung wurde die Verbindung per NMR-Spektroskopie charakterisiert. Aufgrund der 73 Protonen des Komplexes **76** lässt sich ein komplexes Spektrum beobachten, jedoch lassen sich alle Signale exakt zuordnen. Das Signal des Hydrids erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -13.43$ ppm in Form eines Dublett von Dubletts aufgrund der Kopplung mit dem Rhodiumkern, als auch mit den chemisch-äquivalenten Phosphanliganden. Die 28 Protonen der Isopropylgruppen lassen sich, wie auch bei Komplex **60**, im alkyischen Bereich des Spektrums beobachten (rot). Die Protonen der Phosphanliganden (blau) lassen sich in Form von drei Multipletts im aromatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.95-7.21$ ppm mit einem Integralverhältnis von 12:6:12 beobachten. Die NHC-Backbone Protonen erscheinen als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.70$ ppm. Die aromatischen Protonen der Diisopropylphenylgruppen (grün) lassen sich aufgrund der Kopplung untereinander als Dublett und als Tripletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.55$ ppm bzw. 7.77 ppm beobachten. Die Signale des Brückenliganden erstrecken sich weniger intensiv über den gesamten aromatischen Bereich, ergeben in ihrer Anzahl exakt sieben, welches dem Brückenliganden entspricht.

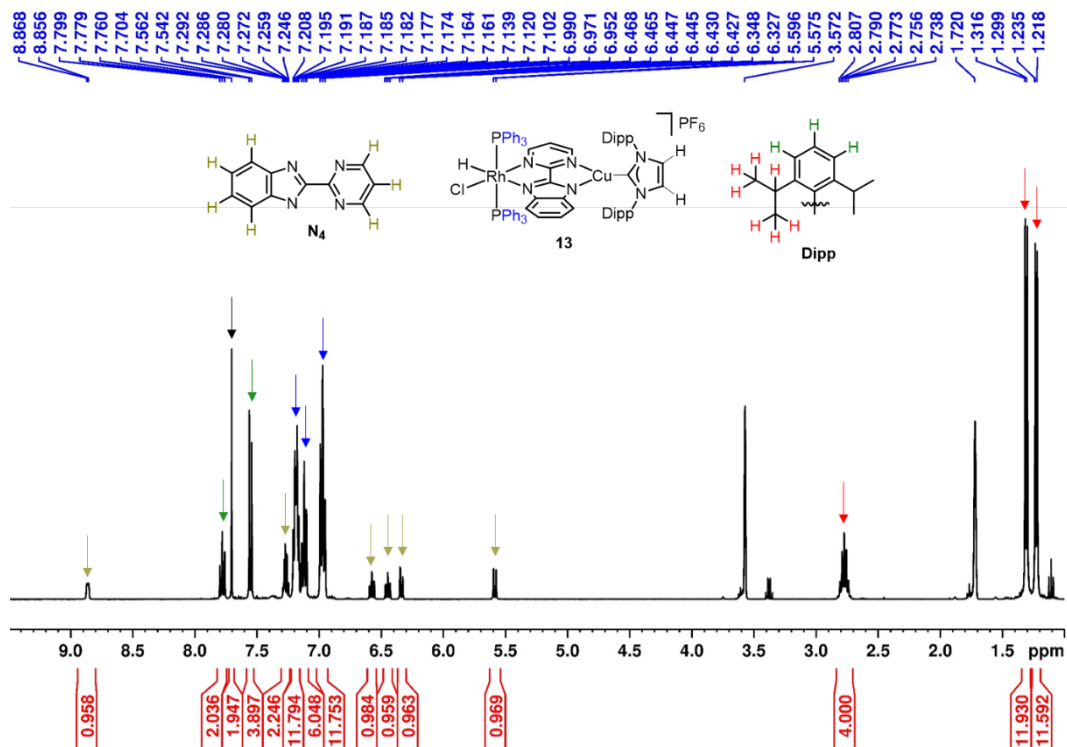


Abbildung 4.30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **76** in THF-d_8 .

Auch das ^{31}P -Spektrum legt die Bildung des Komplexes nahe. So lässt sich neben dem Signal des PF_6 -Gegenions ein weiteres Signal in Form eines Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{P-Rh}} = 100 \text{ Hz}$ bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 29.8 \text{ ppm}$ beobachten, welches dem vorgeschlagenen Strukturmotiv entsprechen würde, da die Kopplung der Phosphoratome mit dem Rhodiumkern diese Aufspaltung ergeben müsste.

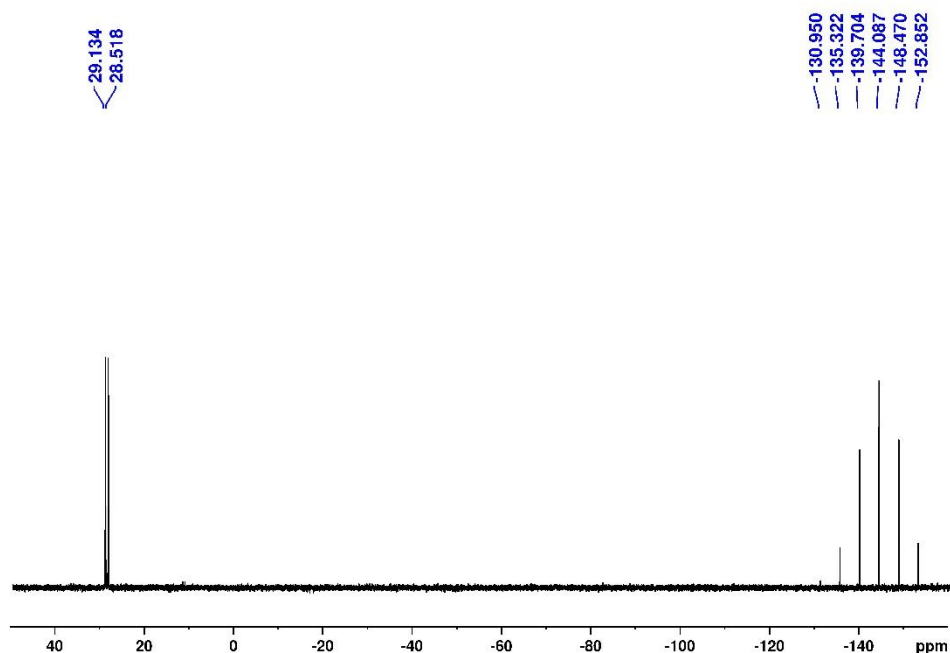


Abbildung 4.31: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von Komplex **76** in THF-d_8 .

Weiterhin wurde neben der NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine Molekülstruktur im Festkörper gemessen. Komplex **76** kristallisierte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von blassgelben Kristallen (Abbildung 4.32). Das Rhodiumatom ist ebenso wie bei Komplex **69** verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Phosphanliganden sind in axialer Position zueinander angeordnet. Der Chlorido- und Hydridoligand sind in *cis*-Stellung zueinander koordiniert.

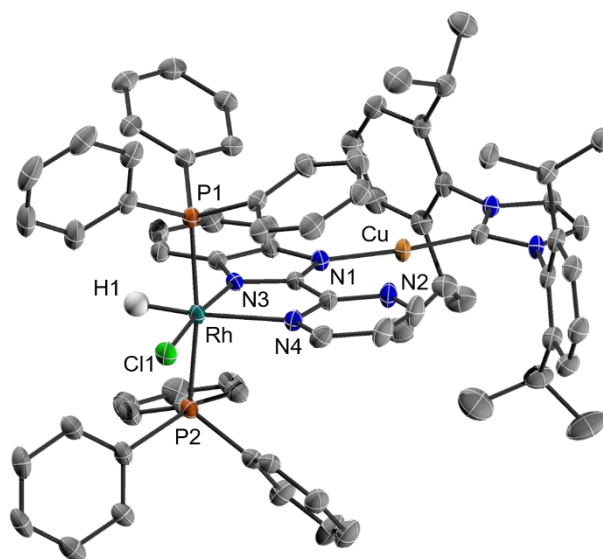


Abbildung 4.32: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **76**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome und das Gegenion (PF_6^-) nicht abgebildet.

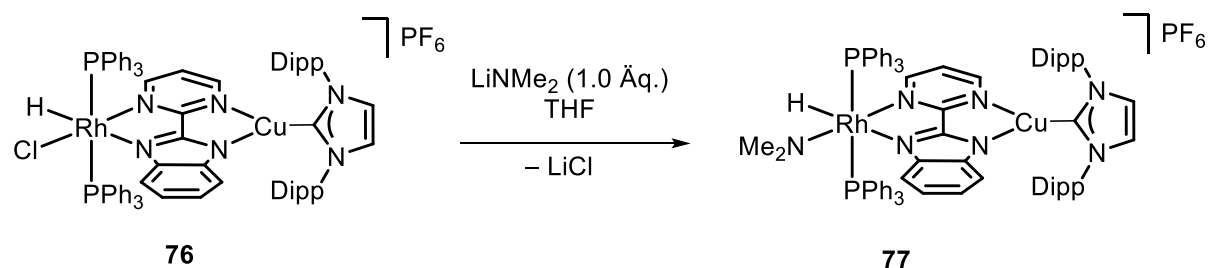
Im Vergleich zu Komplex **69** sind die Bindungslängen der Phosphor-Rhodiumbindungen bis zu 0.17 Å länger, welches sich auch an der etwas kleineren Kopplungskonstante von 100 Hz im ^{31}P -NMR beobachten lässt, wenn man den Vergleich zu Komplex **69** zieht (Tabelle 6). Zudem lässt sich der Trans-Einfluss des Hydridoliganden beobachten, da die Bindungslänge der gegenüberliegenden Rhodium-Stickstoffbindung (Rh-N4) wesentlich länger ist als die der Rhodium-Stickstoffbindung (Rh-N3), welche auf der gegenüberliegenden Seite des schwächeren Transliganden in Form des Chlorids liegt. Die unterschiedliche Bindungssituation der Rhodiumatome zum π -Brückenliganden, lässt sich auch in dessen Verzerrung beobachten. In Komplex **76** beträgt der Winkel zwischen der Ebene des Fünfrings vom Benzimidazol und der Ebene des Pyrimidylrings 3.40°, welcher im Folgenden als Winkel φ (pm-bim) bezeichnet wird. In Komplex **69** beträgt der Winkel φ 8.68°, welches durch die längere Rhodium-Stickstoffbindung (Rh-N3) erklärt werden kann. Diese sorgt für eine Verzerrung des Brückenliganden.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **76** und Komplex **69**.

Bindungslängen/ Å	Rh(III)-Cu-Komplex (76)	Rh(III)-Cu-Komplex (69)
Rh-N3	2.0253(17)	2.161(3)
Rh-N4	2.1919(18)	2.178(3)
Rh-P1	2.3461(7)	2.282(9)
Rh-P2	2.3454(7)	2.178(3)
Rh-Cl1	2.3652(6)	-
φ (pm- bim) [°]	3.40(14)	8.68(12)

4.2.4.6 Synthese einer möglichen Rhodiumamidospezies

Da die reduktive Eliminierung von molekularem Wasserstoff von Komplex **69** nicht erfolgreich war, wurde zunächst die oxidative Addition des WILKINSON-Katalysators durchgeführt, um einen Chloridoliganden einzuführen, welcher im nächsten Schritt durch den Einsatz von Lithiumamiden ausgetauscht werden sollte, um eine Rhodiumamidospezies darzustellen (Abbildung 4.33).

Abbildung 4.33: Möglicher Austausch des Chloridoliganden von Komplex **76** durch Reaktion mit Lithiumamid.

Für erste Testexperimente dieser Reaktion wurde das einfache Lithiumdimethylamid verwendet. Weiterhin wurde die Reaktion im NMR-Maßstab durchgeführt. Dazu wurde der bimetallische Komplex **76** in THF- d_8 gelöst und die entsprechende Menge Lithiumamid hinzugefügt, anschließend wurde die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie untersucht, um eine erste Umsetzung zu verfolgen (Abbildung 4.34 & Abbildung 4.35). Entgegen der Erwartung lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale der Ausgangsverbindung **76** oder Zielverbindung **77** zuordnen (Abbildung 4.34). Bis auf ein Signal, sind die beobachteten Signale breit und überlagern, was auf mehrere Spezies deuten könnte und so eine Zuordnung enorm erschwert. Jedoch kann für besagtes Signal eine mögliche Zuordnung getroffen werden. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.30$ ppm lässt sich ein intensives Signal in Form eines Dubletts beobachten. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es sich bei hierbei um Dimethylamin handeln könnte.^[127] Die Beobachtung dieses Signals ergibt nur dann Sinn, wenn die mögliche entstehende Rhodiumamidospezies *via* einer reduktiven Eliminierung Dimethylamin freisetzt. Zudem könnte auch die Freisetzung dieses Gases als Triebkraft der Reaktion dienen. Aber auch ein Signal welches bei einer chemischen Verschiebung von -13.00 ppm beobachtet wird, spricht für eine neue Hydridspezies, da sich die chemische Verschiebung leicht zu der von Komplex **76** (-13.43 ppm) unterscheidet. Dies könnte auch für eine zeitweise Bildung des Rhodiumamidokomplexes **77** sprechen.

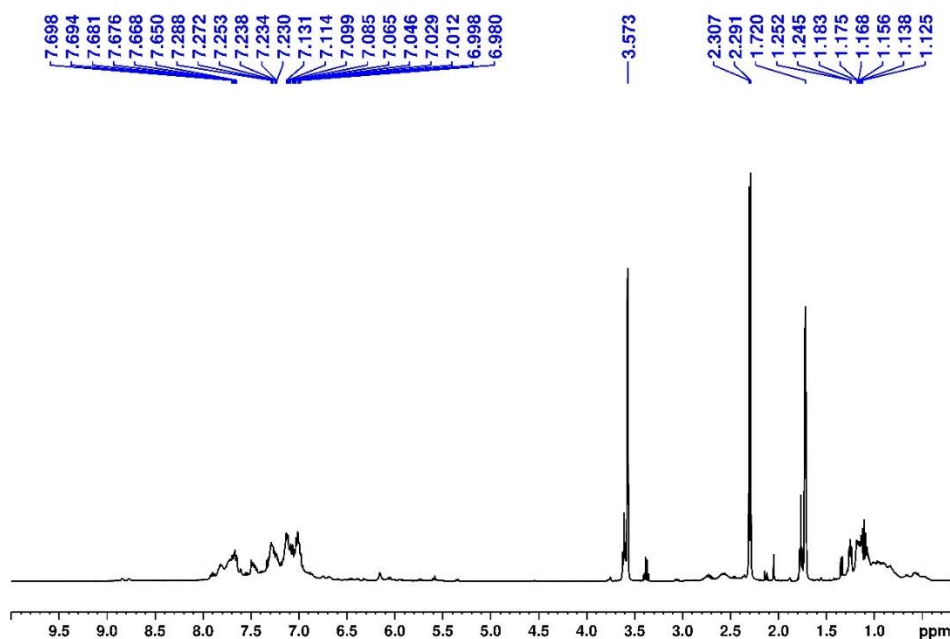


Abbildung 4.34. ^1H -NMR Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von Komplex **76** mit LiNMe_2 in THF- d_8 .

Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum gibt weitere Indizien für die zuvor aufgestellten Vermutungen (Abbildung 4.35). Ebenso wie im ^1H -NMR-Spektrum vermutet, können im ^{31}P -NMR-Spektrum mehrere Spezies beobachtet werden. Für das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 27.7$ ppm kann keine genaue Zuordnung getroffen werden. Wesentlich interessanter sind zwei Dubletts, bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 29.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{Rh-P}} = 101$ Hz, welche auf eine Rhodium(III)-Spezies hindeuten. Im Gegensatz zum Ausgangskomplex **76** ist dieses Dublett leicht tieffeldverschoben und könnte sich um die gewünschte Rhodiumamidospezies **77** handeln. Eine weitere Rhodiumphosphorverbindung lässt sich in einem Dublett bei 46.7 ppm wiederfinden. Die Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{Rh-P}} = 186$ Hz und lässt auf eine Rhodium(I)-Spezies schließen. Ein dritter breiter Signalsatz bei einer chemischen Verschiebung von 49 ppm könnte auf eine weitere Rhodium-(I)-Spezies deuten, jedoch ist auch hier das Signal zu Rausch Verhältnis zu hoch, um eine ausreichende Interpretation zu treffen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mehrere Spezies bei der Reaktion von Komplex **76** mit Lithiumdimethylamid entstehen. Sowohl ^1H - als auch ^{31}P -NMR geben hierfür Rückschlüsse. Möglicherweise reagiert Komplex **76** im ersten Schritt in gewünschter Weise mit dem Lithiumdimethylamid. Jedoch scheint dieser Komplex anschließend das Dimethylamin reaktiv zu eliminieren, wodurch die entstandenen Rh(I)/Rh(III)-Spezies im ^{31}P -NMR-Spektrum erklärt werden können.

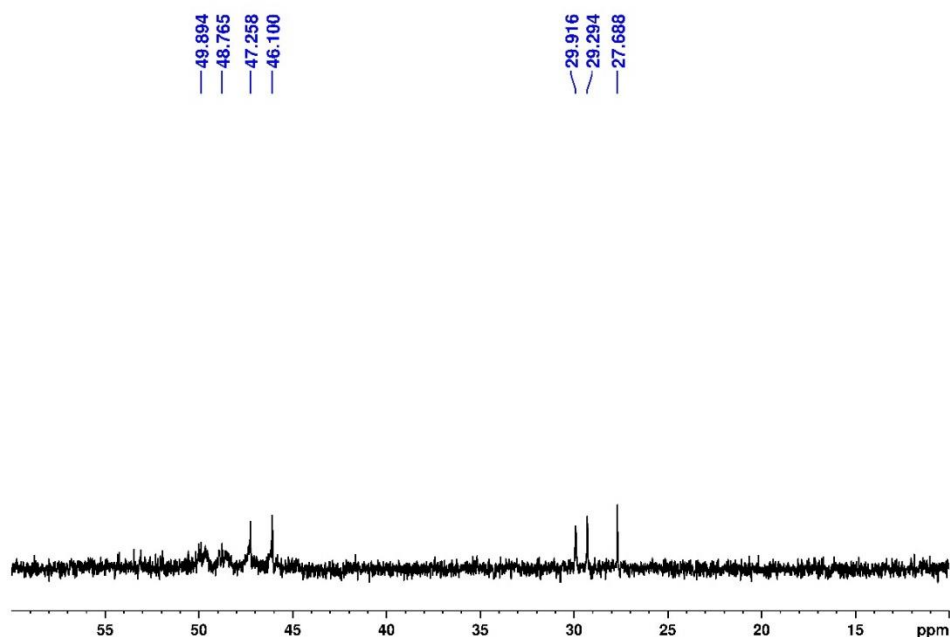


Abbildung 4.35: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Komplex **76** in THF- d_8 .

Daher ergab sich die Fragestellung, ob es möglich ist, eine der entstehenden Rhodium(I)-Spezies zu isolieren, wenn der Rhodium(III)-amidokomplex **77** nicht stabil ist und via reduktiver Eliminierung innerhalb von Stunden Dimethylamin freisetzt. Dazu wurde eine weitere NMR-Messung nach 72h durchgeführt, um zu überprüfen, ob die reduktive Eliminierung des Amins vollständig abgelaufen ist.

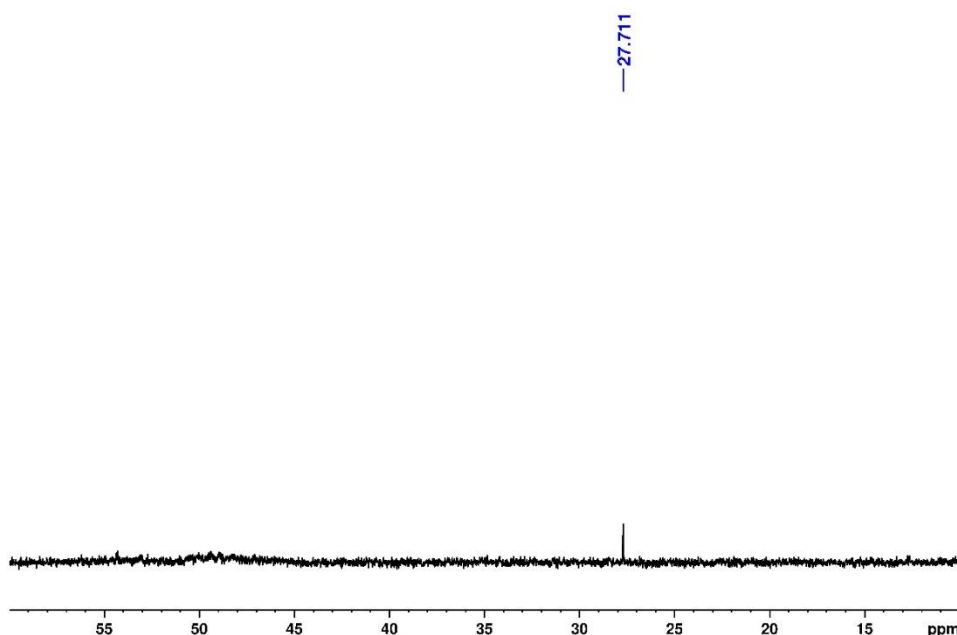


Abbildung 4.36: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Komplex **76** in THF-d_8 nach 72h.

Nach 72h lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum keine Hydridprotonen mehr beobachten, welches für die reduktive Eliminierung spricht. Der Rest des Spektrums zeigt weiterhin breite sich überlagernde Signale. Das Signal für Dimethylamin ist weiterhin präsent. Eine größere Veränderung lässt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachten. Die Signale der Rhodium-Phosphor-spezies sind nicht mehr vorhanden. Diese Beobachtung lässt auf eine mögliche Zersetzung der Rhodium(I)-Spezies schließen, welche zu den bisherigen Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.4.2 passt. Neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde die Massenspektrometrie als Analysemethode herangezogen, um mehr Aufschluss über die entstehenden Spezies zu erhalten. Speziell wurde das MALDI-TOF-Messverfahren verwendet. Neben der Messung von Komplex **76**, welcher bei einem Peak $m/z = 1309.3471$ nachgewiesen werden konnte, wurde für die Reaktion mit Lithiumdimethylamid ein *in situ* Experiment durchgeführt. Der bimetallische Rh-Cu-Komplex **76** und die entsprechende Menge an Lithiumdimethylamid wurden in THF gelöst und anschließend in einem Zeitraum von 2h massenspektrometrisch untersucht.

SK126_DCTB_THF_20um_40attenuator_100-1600 #1-38 RT: 0.01-0.60 AV: 38 NL: 4.23E5
T: FTMS + p NSI Full ms [100.00-1500.00]

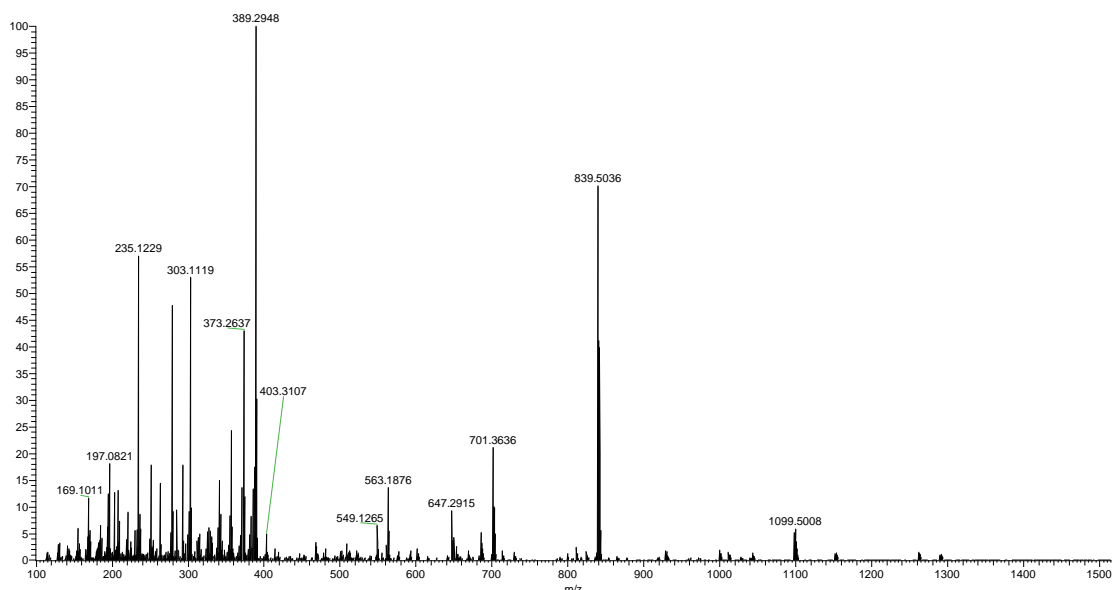


Abbildung 4.37: MALDI-Experiment der Reaktionslösung von Komplex **76** mit Lithiumdimethylamid.

Entgegen den Erwartungen wurde kein bimettallischer Rh-Cu-Komplex beobachtet. Jedoch wurde eine Massepeak bei $m/z = 1099.5008$ beobachtet, welche einem homonuklearen, bimettallischem Kupferkomplex entspricht. Jedoch wird dieser auch bei der Messung des reinen Komplex **76** beobachtet, was dafür spricht, dass dieser im Rahmen der Messmethodik gebildet wird. Nichtsdestotrotz gibt diese Beobachtung weitere Indizien dafür, dass sich die mögliche Katalysatorspezies zersetzt und sich der Komplex **76** nicht mit Lithiumamiden zum gewünschten Komplex **77** umsetzen, beziehungsweise nicht stabil genug ist, um *per* Massenspektrometrie nachgewiesen zu werden. Durch Massenspektrometrie lässt sich somit keine der bimettallische Rh-Cu-Spezies, welche im NMR beobachtet wurden, nachweisen. Auch andere Versuche eine der entstandenen Spezies zu isolieren oder nachzuweisen schlugen fehl.

Zusammenfassend ergibt sich für alle dargestellten bimettallischen Komplexe ein ähnliches Bild. In allen versuchten Synthesen war es nicht möglich eine Rhodium(I)-spezies zu isolieren in welcher zwei PPh_3 als Liganden an das Rhodium(I)zentrum koordinieren. Für diese Beobachtung kann es mehrere Gründe geben.

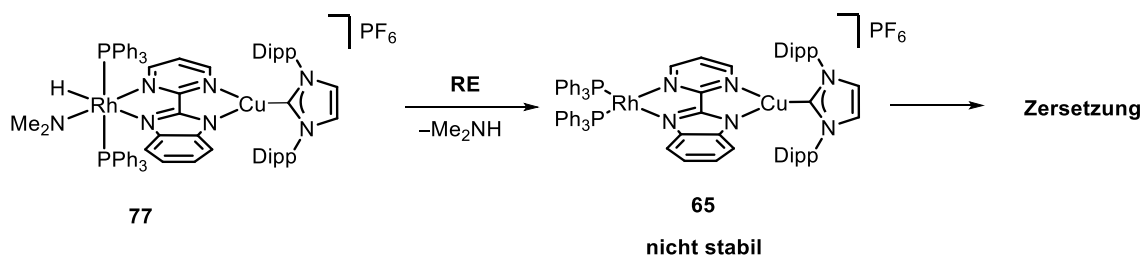


Abbildung 4.38: Postulierter Reaktionsmechanismus zur möglichen Zersetzung des bimettallischen Komplex **65**.

Die einfachste Erklärung könnte im sterischen Anspruch des Systems liegen. Triphenylphosphan könnte in äquatorialer Position in Kombination mit dem asymmetrischen Brückenliganden pmbim nicht stabil genug sein. Schließlich war es EMMERSON-KING möglich eine quadratisch-planare Rhodium(I)-spezies mit zwei Triphenylphosphanen und Bipyridin als π -System zu isolieren.^[121]

4.2.5 Photophysik der mono- und bimetallichen Systeme

Auch wenn die Synthese geeigneter bimetallicher Photokatalysatoren nicht die erwarteten Ergebnisse lieferte, so wurden dennoch die photophysikalischen Eigenschaften der bimetallichen Komplexe **60**, **61**, **69** & **76** untersucht und mit den bereits im Arbeitskreis bekannten mono- und bimetallichen Kupferkomplexen verglichen. Absorption-/Anregungs- und Emissionsspektren von $[(\text{Cu}(\text{pbim})(\text{IDipp}))]$ **57**, $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pbimH})]\text{PF}_6$ **58** und $[\text{Cu}_2(\text{pbim})(\text{IDipp})_2]\text{PF}_6$ **78** wurden von M. Sc. LARS JANIAC und M.Sc. HENDRIK BUSEN gemessen. Vielen Dank an dieser Stelle für das Bereitstellen der Daten, um weitere Diskussion zu ermöglichen.^[106,125]

4.2.5.1 Absorptionsmessungen der mono- und bimetallichen Komplexe

Zuerst wurden die molaren Extinktionskoeffizienten der Komplexe **60** & **61** in Dichlormethan bestimmt und mit den Extinktionskoeffizienten des monometallischen $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pmbimH})]\text{PF}_6$ **58** und des bimetallichen, homonuklearen $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{IDipp})_2]\text{PF}_6$ **78** verglichen (Abbildung 4.39).

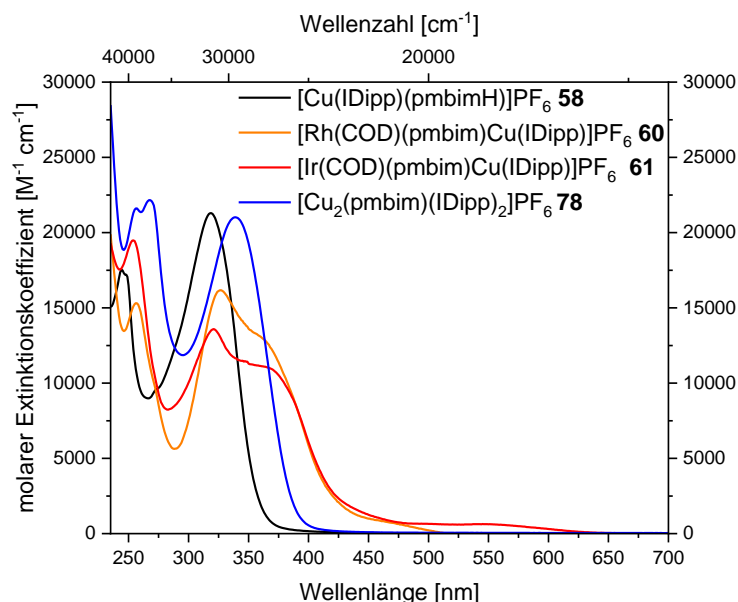


Abbildung 4.39: Molarer Extinktionskoeffizient von $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pmbimH})]\text{PF}_6$ **58**, $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ **60**, $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ **61** und $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{IDipp})_2]\text{PF}_6$ **78** in DCM.

Für alle vier Komplexe lassen sich im hochenergetischen Bereich des Absorptionsspektrums zwischen einer Wellenlänge von 250-280 nm schmale teilweise vibrationsaufgelöste Absorptionsbanden mit Exktinktionskoeffizienten zwischen $15000\text{-}25000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ beobachten, welche ligandenzentrierten Übergängen ($\pi\pi^*$) des Brückenliganden zugeordnet werden können. Weitere ligandenzentrierte Übergänge lassen sich bei einer Wellenlänge von 320 nm ($\epsilon \sim 22000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) für **58** beobachten, welche mit Ergebnissen der Literatur übereinstimmen.^[128]

Auch für den homonuklearen, bimetalischen Kupfer(I)-komplex **78** lässt sich dieser Übergang beobachten, jedoch ist dieser bei einer Wellenlänge von 340 nm ($\epsilon \sim 21000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) bathochrom verschoben im Vergleich zum monometallischen Komplex **58**. Auch die heteronuklearen Rhodium- und Iridiumkomplexe **60** & **61** weisen diese Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 330 nm ($\epsilon \sim 16000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon \sim 13000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) auf. Jedoch zeigt diese Absorptionsbande eine weitere Schulter bei einer Wellenlänge von 365 nm, welche für die reinen Kupferkomplexe nicht zu beobachten ist. Die Extinktionskoeffizienten dieser Absorptionsbanden für Komplexe **60** & **61** liegen bei $\epsilon \sim 13000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon \sim 10000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, welche auf schwach erlaubte $^1\text{MLCT}$ - oder $^1\text{LMCT}$ -Übergänge hinweisen könnten, welche das Rhodium- und Iridiumzentrum am Brückenliganden inkludieren. Ein weiterer Unterschied der heteronuklearen, bimetalischen Komplexen zu den reinen Kupferverbindungen ist eine weitere schwach ausgeprägte Absorptionsbande, welche bei einer Wellenlänge von 425-500 nm für Komplex **60** und 425-650 nm für Komplex **61** zu beobachten ist. Diese Absorptionsbanden können sehr schwach erlaubten $^3\text{MLCT}$ -Zuständen zugeordnet werden. Auch die Extinktionskoeffizienten in Höhe von $\epsilon \sim 1000\text{-}700\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ für **60** und $1100\text{-}600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ sprechen hierfür. Auch der Einfluss von verbotenen metallzentrierten Übergängen ($d\sigma^*$ -Übergänge) ist hier nicht auszuschließen. Leider wurde der monometallische Neutralkomplex $[\text{Cu}(\text{pbim})(\text{IDipp})]$ **57** nicht Dichlormethan vermessen, um einen qualitativen Vergleich zu ermöglichen. Daher bietet sich nur der Vergleich des Absorptionsspektrums in Acetonitril mit dem geladenen Komplex $\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pmbimH})\text{PF}_6$ **58** und dem bimetalischen Kupferkomplex $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{IDipp})_2]\text{PF}_6$ **78** (Abbildung 4.40). Der Neutralkomplex **57** zeigt eine breite Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 330 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \sim 16800\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, welche einem ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden kann. THOMPSON *et al.* synthetisierten 2010 bereits einen ähnlichen Komplex $[\text{Cu}(\text{pybim})(\text{IDipp})]$, welcher bei einer Wellenlänge von 335 nm einen ähnlichen Übergang aufweist wie Komplex **57**.^[128]

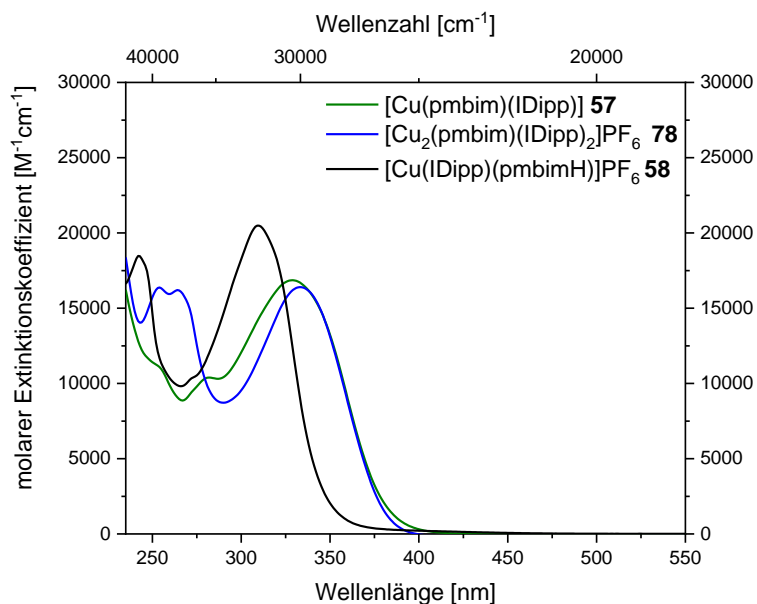


Abbildung 4.40: Molarer Extinktionskoeffizient von [Cu(pmbim)(IDipp)] **57**, [Cu(IDipp)(pmbimH)] **58**, [Cu₂(pmbim)(IDipp)₂]PF₆ **78** in MeCN.

Die intensiven ligandenzentrierten Übergänge, welche bei den geladenen Kupferkomplexen zu beobachten sind, sind bei dem neutralen Komplex **57** weniger stark ausgeprägt. Die Übergänge bei einer Wellenlänge von 250-280 nm besitzen Extinktionskoeffizienten zwischen 10000-12000 M⁻¹ cm⁻¹ und sind damit geringer als die der geladenen Komplexe. Eine Erklärung könnte der Unterschied in der Bindungssituation der Komplexe **57**, **58** und **78** sein. Neben den bisherigen Komplexen wurden auch die Extinktionskoeffizienten der Komplexe **69** und **76** in THF bestimmt (Abbildung 4.41). Im Gegensatz zu den heteronuklearen, bimetalischen Komplexen **60** & **61** liegt das Rhodiumzentrum in der Oxidationsstufe +3 vor.

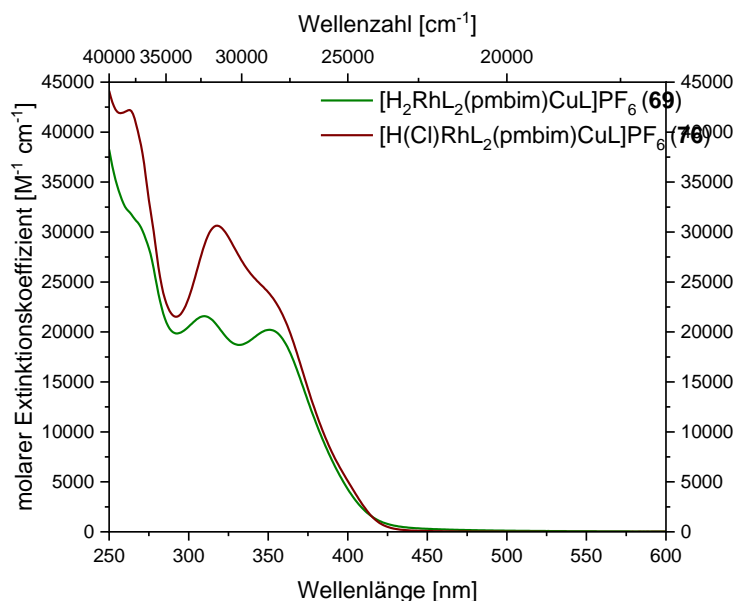


Abbildung 4.41: Molarer Extinktionskoeffizient der Komplexe $[\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ **69** und $[\text{RhH}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ **76**.

Wie auch bei den zuvor gemessenen Spektren zeigen auch die Komplexe **69** und **76** im hochenergetischen Bereich bei einer Wellenlänge von 260 nm Absorptionsbanden, welche vermutlich ligandenzentrierten Übergängen ($\pi\pi^*$) zugeordnet werden können. Auch die $\pi\pi^*$ -Übergänge Phenylringe der Phosphanliganden können für die hohen Extinktionskoeffizienten verantwortlich sein. Wie auch bei den bimetallichen Komplexen **60** und **61** zeigen die Komplexe **69** und **76** zwei aufeinanderfolgende Absorptionsbanden. Erstere kann wie auch schon zuvor einem stark erlaubten ligandenzentrierten Übergang ($\pi\pi^*$) des Brückenliganden zugeordnet werden. Bei Vergleich von Komplex **69** und **76** zeigt sich, dass diese Bande für Komplex **76** leicht bathochrom verschoben ist und auch einen wesentlich höheren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon \sim 30000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) als Komplex **69** ($\epsilon \sim 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) besitzt. Eine Erklärung könnte in der Verzerrung des Brückenliganden liegen, da der φ -Winkel zwischen den Ebenen des Benzimidazols und des Pyrimidyl für Komplex **76** (3.40°) kleiner ist als für Komplex **69** (8.68°). Dadurch könnte der ligandenzentrierte Übergang des Brückenliganden von Komplex **76** aufgrund höherer Symmetrie der beteiligten Orbitale erlaubter sein. Jedoch ist dieser Vergleich kritisch zu sehen, da an sich ein Vergleich von Festkörper und Lösung nicht immer anbietet. Die zweite Absorptionsbande, welche für beide Rhodium(III)-komplexe bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 23000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für **76** und $\epsilon \sim 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für **69**) zu beobachten ist, könnte, wie auch bei den Komplexen **60** und **61**, für einen erlaubten $^1\text{MLCT}$ oder $^1\text{LMCT}$ -Übergang sprechen. Wie bereits erwähnt wurden für die von PETERSEN dargestellten monometallischen Rhodium(III)-komplexe $[(\text{H}_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{bpm})]^+$ **72** und $[(\text{H}_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{bpy}))]^+$ **73** Absorptionsbanden bei Wellenlängen von 380 nm bzw. 350 nm beobachtet, welche MLCT-Übergängen zugeordnet werden und in guter Übereinstimmung mit

der beobachteten Absorptionsbande von Komplex **69** und **76** stehen.^[124] Außerdem lässt sich für Komplex **69** zwischen einer Wellenlänge von 425-550 nm eine schwach ausgeprägte Absorptionsbande mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \sim 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beobachten. Diese Bande könnte aufgrund des niedrigen Extinktionskoeffizienten einen nahezu verbotenenem $^3\text{MLCT}$ -Übergang zugeordnet werden.

4.2.6 Emissionsspektren

Neben Absorptionsmessungen der Komplexe wurde auch die Emission der Komplexe **61** & **69** gemessen und mit denen der Kupferkomplexen verglichen. Komplex **60** und **76** zeigen bei Bestrahlung keine Photolumineszenz.

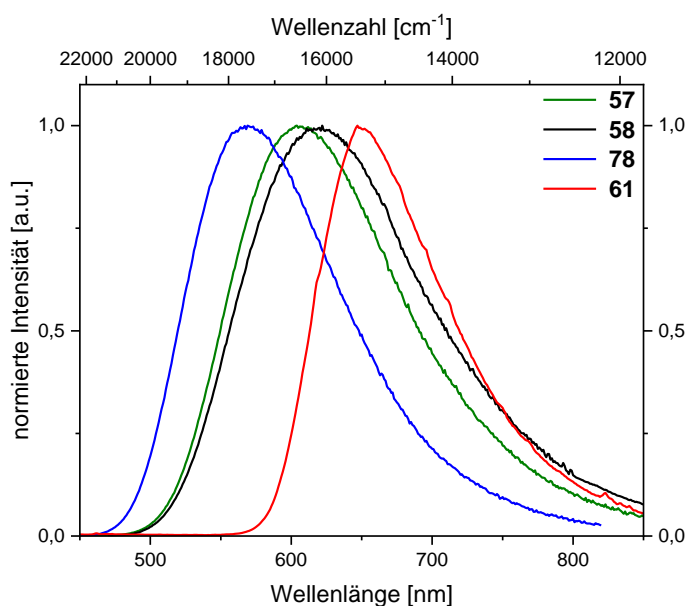


Abbildung 4.42: Emissionsspektren von $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{IDipp})]$ **57**, $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pmbimH})]$ **58**, $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{IDipp})_2]\text{PF}_6$ **78**, $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]$ **61** im Festkörper bei Raumtemperatur.

Der bimetallische Kupferkomplex $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{IDipp})_2]\text{PF}_6$ **78** zeigt eine breite Charge-Transferbande mit einem Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 570 \text{ nm}$. Die Lebenszeit dieser Emissionsbande liegt im Mikrosekundenbereich, welches für einen Emissionmechanismus via Phosphoreszenz sprechen könnte. Zudem handelt es sich um einen biexponentiellen Zerfall. Die PL-Quantenausbeute dieses Komplexes **78** liegt bei 14%. Im Gegensatz dazu zeigt das Emissionsspektrum des neutralen Komplexes $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{IDipp})]$ **57** einen leichten bathochromen Shift und besitzt ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 605 \text{ nm}$ mit einer Lebenszeit von $\tau_{\text{amp}} = 4346.66 \text{ ns}$ (biexponentieller Zerfall) und einer PL-Quantenausbeute von 7%. Ein Vergleich mit dem von THOMSPON synthetisierten $[\text{Cu}(\text{pybim})(\text{IDipp})]$ zeigt, dass dieser nach Anregung eine deutliche höhere Lebenszeit mit $33.1 \mu\text{s}$ aufweist, auch die PL-Quantenausbeute ist mit 58% ($\lambda = 575 \text{ nm}$) deutlich gesteigert. Eine Erklärung könnte in der Verwendung des Pyridinbenzimidazol-

Liganden (pybim) liegen. Die π -Akzeptorstärke dieses Liganden ist im Vergleich zu pmbim-Liganden etwas geringer, weil aufgrund der nur drei Stickstoffatome das LUMO energetisch höher liegt, welches sich in einer größeren Energielücke äußert. Auch nichtstrahlende Desaktivierungswege könnten so gequenchet werden, welches den Unterschied zwischen Komplex **57** und THOMPSONS Verbindung erklärt. Der geladene Komplex [Cu(IDipp)(pmbimH)] **58** zeigt einen weitere bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zu einer Wellenlänge von $\lambda = 625$ nm. Auch eine Abnahme der Lebenszeit ($\tau_{\text{amp}} = 567.74$ ns, triexponentieller Zerfall) kann für den geladenen Komplex beobachtet werden. Zudem beträgt die Quantenausbeute nur 1%. Neben den homonuklearen Kupferkomplexen zeigt der heteronukleare Komplex [(COD)Ir(pbim)Cu(IDipp)]PF₆ **61** ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 650$ nm und ist somit nochmals bathochrom verschoben. Auch die Lebenszeit ist mit $\tau_{\text{amp}} = 52$ ns entsprechend kurz im Vergleich zu den Kupferkomplexen. Es ist kein unbekanntes Phänomen, dass Iridium im Gegensatz zu den Kupfer-Komplexen die Energie des angeregten Zustands absenken kann, dies wurde bereits durch die Gruppe von SHI *et al.* beobachtet.^[112] Die Quantenausbeute konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht bestimmt werden. Generell zeichnet sich ein Trend der Komplexe ab. Je höher die Wellenlänge der Emissionsmaxima, desto niedriger die Lebenszeit, da mit geringerer Energielücke strahlungslose Desaktivierung bevorzugt wird. Somit ist eine Abnahme der Lebenszeit mit zunehmender Wellenlänge zu erwarten. Neben den bereits vermessenen Komplexen wurde auch Komplex **69** untersucht, welcher ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 615$ nm aufweist durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm. Jedoch wurde eine abnehmende Intensität dieser Verbindung während der Messungen beobachtet (Abbildung 4.43).

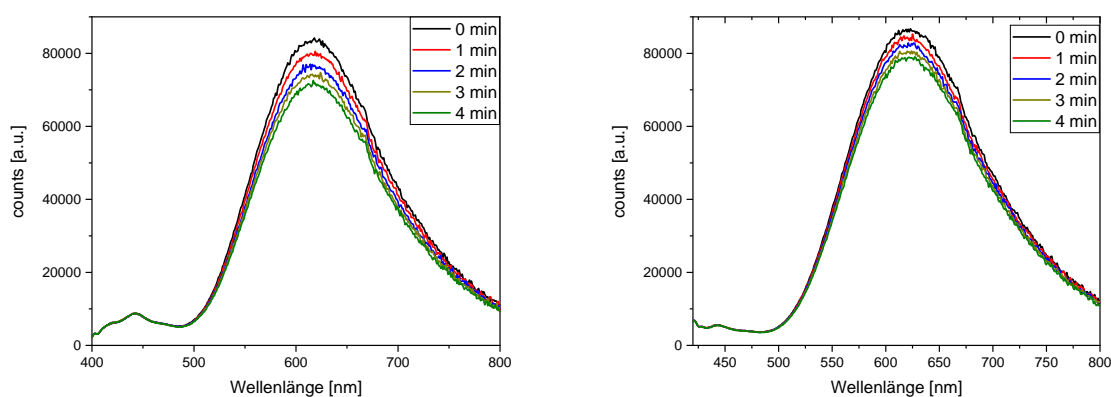


Abbildung 4.43: Photochemische Transformation von Komplex **69** während Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 360 nm (links) und 400 nm (rechts) bei Raumtemperatur im Festkörper.

Infolgedessen wurde durch das Messen multipler Emissionsspektren eine Photoinstabilität des Komplex **69** beobachtet, bei welcher die Charge-Transferbande an Intensität verliert

(Abbildung 4.43). Dieses Phänomen könnte mit Zersetzung oder Instabilität des Komplexes einhergehen. Auch bei Bestrahlung mit weniger energiereicher Strahlung wurde weiterhin eine photochemische Transformation beobachtet. Zwar ist die Abnahme der Intensität bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ deutlich weniger stark ausgeprägt, jedoch weiterhin vorhanden. Welche Prozesse nun bei der photochemischen Reaktion stattfinden kann bisher nur vermutet werden. Wenn man den Interpretationen von PETERSEN folgt, so ergibt sich für Anregung in einen der signifikanten Übergänge auch gleichzeitig eine Eliminierung von elementarem Wasserstoff. Jedoch wurde die Eliminierung der von PETERSEN dargestellten Komplexe in Lösung beobachtet, während Komplex **69** im Festkörper vermessen wurde.^[124] Um Einblicke in die photochemischen Transformationen zu erhalten, sind Untersuchung der Probe nach ausreichender Bestrahlung notwendig,

4.2.7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die vier neuen bimetallicen Kupfer-Rhodium/Iridium **60**, **61-69** und **76** synthetisiert.

Leider ließ sich der Ligandenaustausch des Cyclooctadienliganden durch Triphenylphosphan für Komplex **60** nicht realisieren. Weitere Testexperimente unter Verwendung anderen Phosphanliganden sind in Zukunft geplant. Auch die mögliche Zersetzung des Systems soll weiter untersucht werden. Jedoch ließ sich mit Komplex **61** ein photoaktiver Iridium(I)-komplex synthetisieren, welcher ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 625 nm mit einer kurzen Lebenszeit von 52 ns aufweist. Weitere Messungen, wie die Bestimmung der Quantenausbeute sollen weiteren Einblick in die Photophysik dieses Systems geben. Auch das Einbringen anderer klassischer metallorganischer Systeme wie z.B. das $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)]$ sollen mehr Erkenntnisse über die photophysikalischen Eigenschaften und eventuell auch den Zugang zu einem funktionierenden Katalysatorsystem eröffnen.

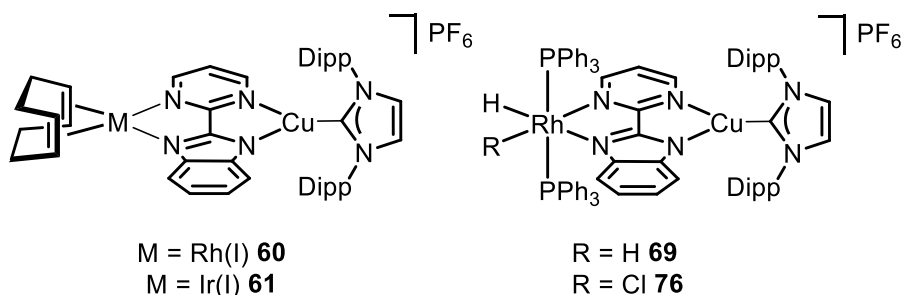


Abbildung 4.44: Dargestellte bimetalliche Komplexe **60,61, 69** und **76**.

Für Komplex **69** ließ sich die reduktive Eliminierung von molekularem Wasserstoff nicht darstellen, auch wenn PETERSEN und Mitarbeiter diese an ähnlichen Komplexen zeigen konnten. Aber auch für Komplex **69** zeigte sich eine gewisse Photoaktivität. Jedoch ging mit der Emission bei einer Wellenlänge von $\lambda = 615 \text{ nm}$ auch eine Photoinstabilität einher, welche auf eine Zersetzung des Komplexes deuten könnte. Neben der oxidativen Addition des Photosensibilisators **58** an dem hydrierten WILKINSON-Katalysator, ließ sich auch die oxidative Addition am WILKINSON-Katalysator selbst durchführen und Komplex **76** darstellen. Die Reaktion von Komplex **76** mit Lithiumdimethylamid führte leider in mehreren Experimenten zu keiner Isolation einer Rhodiumamidospezies, sondern gab Rückschlüsse auf die reduktive Eliminierung des Amins und anschließende Zersetzung des bimetallicen System. In Zukunft sollte die Reaktivität gegenüber anderen Amidien untersucht werden, jedoch könnte sich ein generelles Problem in der Stabilität der Rhodium(III)amidospezies ergeben. Eine Möglichkeit wäre der Einsatz von Iridium anstelle von Rhodium, da dieses eine stärkere Ligandenbindung aufweist.^[20] Ein viel größeres Problem stellt jedoch die Zersetzung des Katalysatorsystems dar. Falls wie angenommen, die Rhodium(I)-spezies mit Triphenylphosphan in dieser Konformation mit dem asymmetrischen pmbim-Liganden nicht stabil ist, muss das

Katalysatorsystem angepasst werden. Eine Möglichkeit ist der Einsatz anderer π -Systeme wie EMMERSON-KING oder PETERSEN bereits zeigten, um die Stabilität der bimetallichen Rhodium(I)-kupferspezies zu erforschen.^[121,124] Auch die Verwendung andere Phosphane mit weniger sterischem Anspruch ist eine mögliche Alternative. So könnte untersucht werden, wie sich der sterische Anspruch auf den asymmetrischen pmbim-Liganden auswirkt und ob sich Rhodium(I)-spezies unter dem Einsatz von beispielsweise Trimethylphosphan als bimetallicher Rh-Cu-Komplex isolieren lässt.

5. Ergebnisse und Diskussion – Niedrig koordinierte Zn(II)-Komplexe

Im Rahmen dieses Promotionsprojekts wurden die Ergebnisse dieses Unterkapitels, zur Veröffentlichung in Zusammenarbeit mit dem ACS-Verlag, bei diesem eingereicht.^[129] Alle quantenchemischen Rechnungen zu Komplex **93** wurden von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN und MARKUS PUTSCHER der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt und interpretiert.

5.1 Einleitung

Niedrig koordinierte Zink(II)-komplexe sind eher ungewöhnlich, da durch die hohe Lewis-Acidität Zink(II)-komplexe dazu tendieren Oligomere zu bilden oder kleine Moleküle wie THF oder Acetonitril zu binden.^[81,130] Dies zeigt sich auch am Beispiel der von STEFFEN und Mitarbeitern dargestellten Zinkkomplexe (Abbildung 5.1). Die Reaktion des *N*-Heterocyclischen-Carbens mit Zinkbromid führt zur dimeren-Spezies **25**, während der Einfluss koordinierender Lösungsmittel die Ausbildung eines tetraedrischen Lösungsmittelkomplexes **27** bevorzugt.^[81]

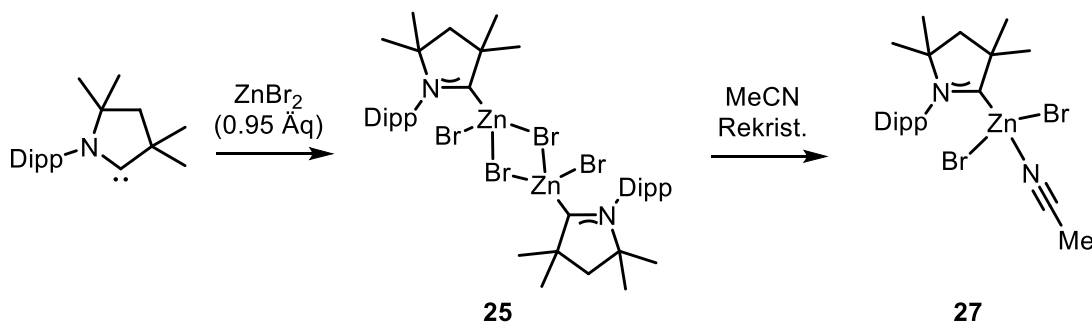


Abbildung 5.1:Reaktivität des CAAC^{Me}-Liganden gegenüber ZnCl₂ und koordinierenden Lösungsmitteln. Abbildung erstellt in Anlehnung an Referenz.^[81]

Um Koordinationsmodi niedriger als vier zu erhalten, muss daher auf starke σ -Donoren und sterisch anspruchsvolle Liganden zurückgegriffen werden. Ein Blick in die Literatur zeigt einige Komplexe, für welche diese Strategie bereits Anwendung gefunden hat.

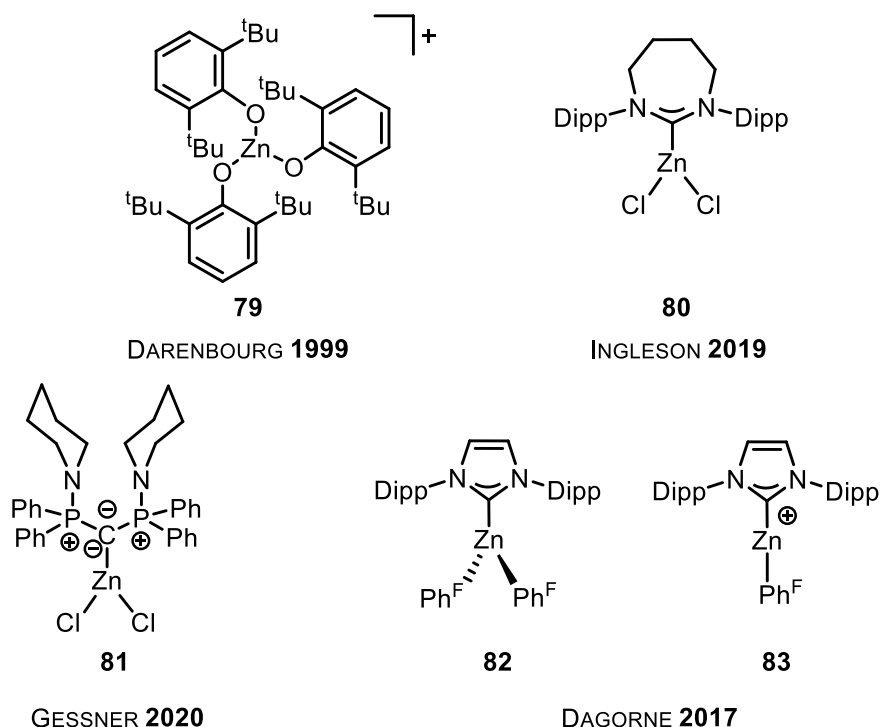


Abbildung 5.2: Ausgewählte trigonal und linear koordinierte Zink(II)-Verbindungen **79-83**.^[131–135] Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [129]. Copyright 2023 American Chemical.

DARENSBOURG & GRUFF *et al.* zeigten bereits 1989, dass sich trigonale Koordinationsmodi von Zink(II) durch sterisch anspruchsvolle Alkoxygruppen oder Thiolate stabilisieren lassen.^[132,136] Aber auch durch starke σ -Donoren lassen sich trigonale Spezies darstellen, welches durch GESSNER und Mitarbeitern am Beispiel des Diaminocarbodiphosphan-Zn(II)-Komplexes **81** verdeutlicht wurde.^[131] Weiterhin zeigten INGLESON und Mitarbeiter, dass sich trigonale Koordination auch durch sterisch anspruchsvolle NHC-Liganden darstellen lässt, aber auch, dass solche niedrigen Koordinationsgeometrien Anwendung in Katalyse finden.^[134] Neben dem trigonalen Komplex **82** ist es der Gruppe um DAGORNE gelungen, einen linearen Zink(II)-Komplex **83** darzustellen, von denen es in der Literatur nur wenige Beispiele gibt. Typische Anwendungsgebiete für diese Komplexe sind LEWIS-säurekatalysierte Hydrosilylierungen oder -borylierungen.^[135] Trigonal planare oder auch niedriger koordinierte Zn(II)-Komplexe sind zwar in der Literatur durchaus bekannt, jedoch sind photophysikalische Studien zu diesen eher selten durchgeführt worden, weshalb sich die Frage stellt, welchen Einfluss eine niedrige Koordinationsgeometrie auf die photophysikalischen Eigenschaften von Zn(II)-Komplexen hat. Weiterhin könnte sich die Verwendung von Carbenliganden im Falle von d^{10} -Komplexen als ein nützliches Werkzeug erweisen, um den Zugang zu angeregten Triplettzuständen zu ermöglichen, da NHCs starke π -Chromophore darstellen können.^[72,81]

5.2 Synthese und Charakterisierung

5.2.1 Synthese eines sterisch anspruchsvollen Ligandensystems

Um ein möglichst sterisch anspruchsvolles Ligandensystem zur Stabilisierung niedrig koordinierter Zn(II)-Spezies herzustellen, wurde das von RIVARD und Mitarbeitern synthetisierte *N,N*-bis(triphenylmethyl)imidazolyliden (ITr) ausgewählt. Zunächst musste die Carbenvorstufe synthetisiert werden. Die Synthese wurde nach der Vorschrift von RIVARD durchgeführt.^[95]

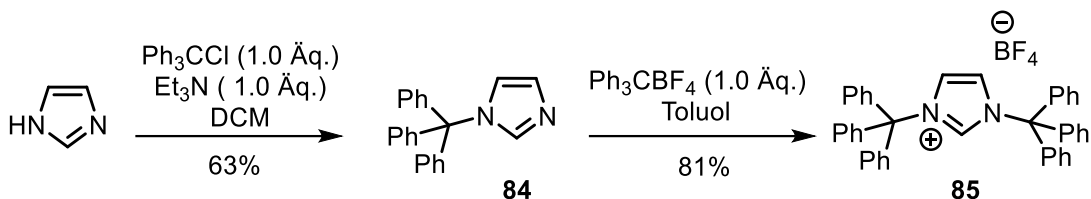


Abbildung 5.3: Synthese von *N,N'*-Bis(triphenylmethyl)imidazoliumtetrafluorborat ausgehend von Imidazol nach RIVARD.^[95]

Im ersten Syntheseschritt wurde Imidazol mit Triphenylmethylchlorid in einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion zum Tritylimidazol **84** umgesetzt. Das Produkt wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert und in einer Ausbeute von 63% erhalten. Im nächsten Syntheseschritt wurde das Tritylimidazol mit dem Triphenylmethyltetrafluorborat in Toluol zum *N,N'*-Bis(triphenylmethyl)imidazoliumtetrafluorborat umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Analytik wurde das Produkt in Form von hellgelben Kristallen erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum des NHC-Vorläufers **85** zeigt drei Signalsätze. Die beiden Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von ca. 7.10 und 7.43 ppm können den 30 Protonen der Phenylgruppen zugeordnet werden. Jedoch überlagern sich die Signale des Multipletts bei 7.10 ppm mit dem Signal der zwei Protonen des NHC-Rückgrats. Bei einer chemischen Verschiebung von 8.04 ppm wird ein Signal beobachtet, welches dem Proton am zukünftigen Carbenkohlenstoffatom zugeordnet wird.

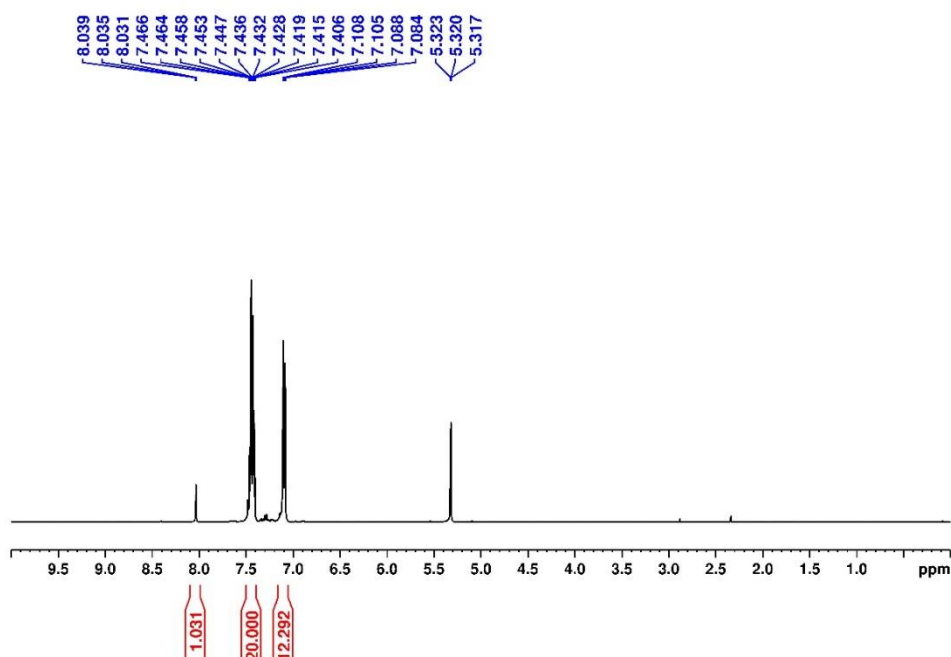


Abbildung 5.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von N,N' -Bis(triphenylmethyl)imidazoliumtetrafluoroborat **85** in Dichlormethan- d_2

5.2.2 Synthese erster trigonaler Zn(II)-Komplexe

Um erste Zn(II)-Carbenkomplexe zu synthetisieren wurde auf herkömmliche Zn(II)-Salze wie ZnCl_2 , ZnBr_2 und ZnI_2 zurückgegriffen. Dabei ist die direkte Reaktion zwischen C-Donoren und ZnX_2 eine mittlerweile gut etablierte Syntheseroute, um Zugang zu deren Addukten zu erhalten.^[81,131] Das im vorherigen Kapitel synthetisierte ITr-HBF_4 **85** wurde in Toluol suspendiert und über einen Zeitraum von 24h mit Natrium(bis(trimethylsilyl)amid umgesetzt und deprotoniert.

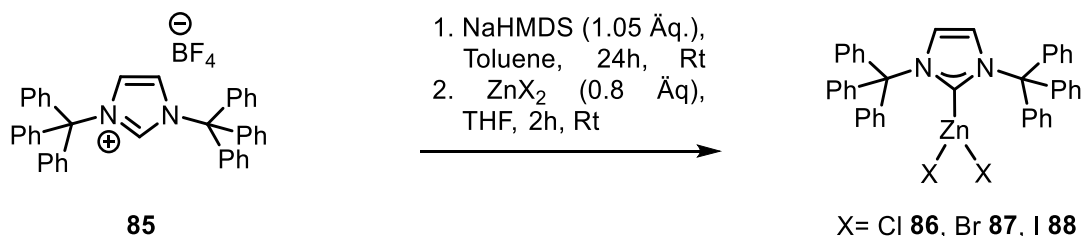


Abbildung 5.5: Synthesebedingungen der mononuklearen Zink-Komplexe **86-88**.

Anschließend wurde die Reaktionslösung filtriert, das Lösungsmittel entfernt, das entstandene freie Carben in THF aufgenommen und zu den entsprechenden Zink(II)-halogeniden hinzugefügt. Nach Aufarbeitung wurden alle drei Komplexe in kristalliner Form in Ausbeuten

von bis zu 58% erhalten. Dabei lieferten NMR-spektroskopische Untersuchungen erste Schlüsse auf eine erfolgreiche Umsetzung. Die ^1H -NMR-Spektren aller drei Komplexe zeigen kein Signal für das Proton, welches zuvor am Carbenkohlenstoff gebunden war (chemische Verschiebung von 7.92 ppm in CDCl_3).^[95] Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **86** ist exemplarisch in Abbildung 5.6 dargestellt.

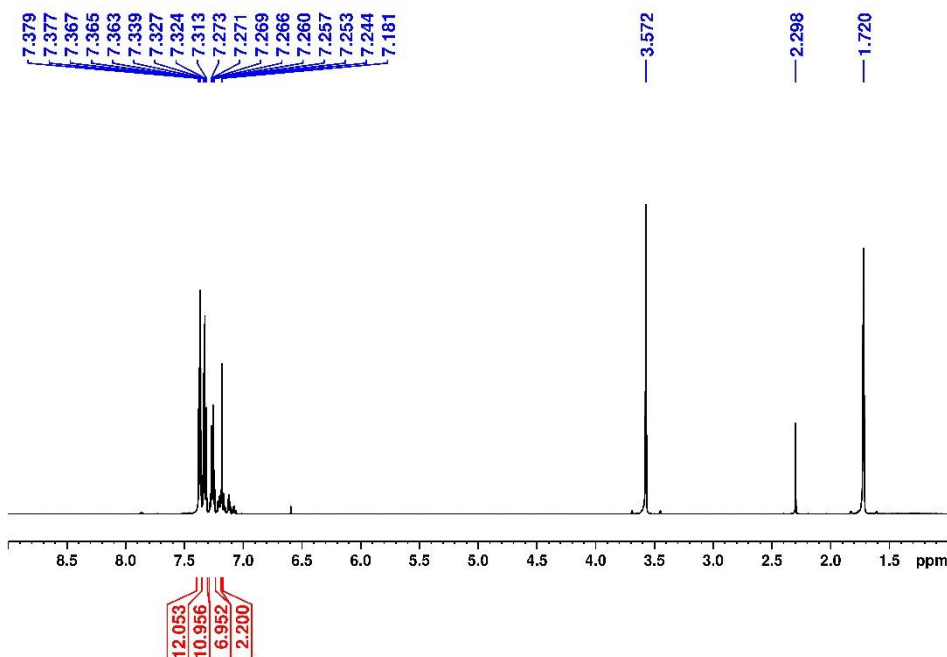


Abbildung 5.6: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **86** in THF-d_8 .

Auch die restlichen Protonen im aromatischen Bereich können dem Komplex zugeordnet werden. Zudem kokristallisiert ein Molekül Toluol, was durch die später durchgeführte Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Ein weiteres wichtiges Indiz ist die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum, welche für alle drei Verbindungen im Bereich einer chemischen Verschiebung von ~ 176 ppm liegt und eine Koordination an das Zink(II)-Zentrum nahelegt, wenn diese mit der ^{13}C -Resonanz des freien Carbens (225.8 ppm in C_6D_6) verglichen wird.^[95]

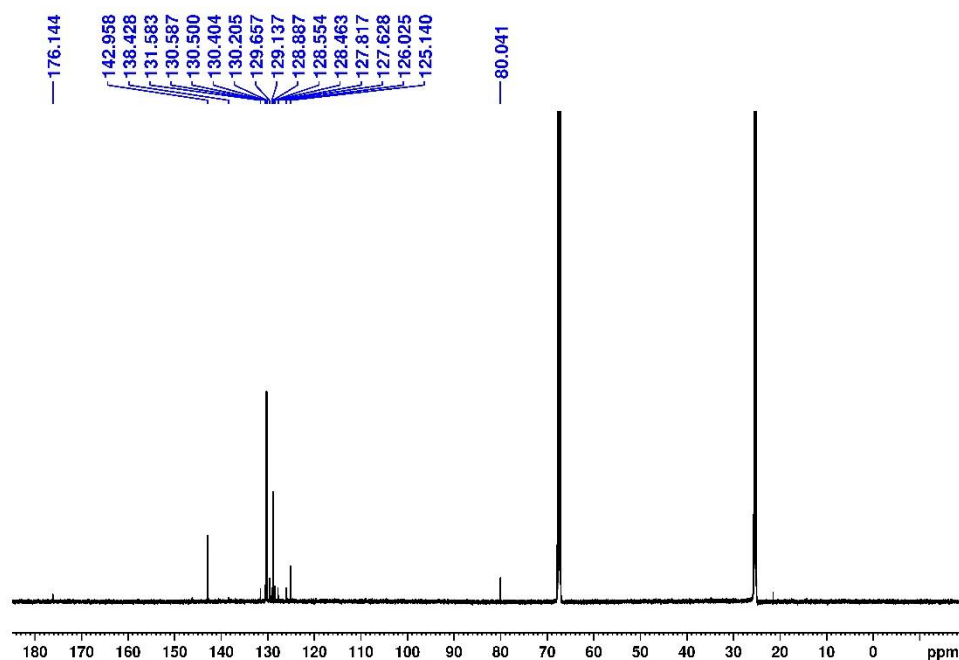


Abbildung 5.7: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **86** in THF-d_8 .

Zudem konnten von allen drei Komplexen *per* Einkristallröntgendiffraktometrie Molekülstrukturen im Festkörper gemessen werden, welche die oben aufgestellten Behauptungen bestätigten. Alle drei Komplexe kristallisierten in der Raumgruppe $P2_1/n$ und sind verzerrt trigonal planar angeordnet. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass diese Geometrie eher ungewöhnlich für weniger sterisch anspruchsvolle Carbenkomplexe ist, wie z.B. $[\text{Zn}(\text{IMes})(\text{Cl})_2(\text{THF})]$ welche eher dazu tendieren durch Lösungsmittelkoordination eine pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie zu erlangen.^[137,138] Ein Vergleich der Bindungslängen der Komplexe zeigt jedoch keine größeren Abweichungen, nicht nur im Vergleich mit den berichteten tetraedrischen Vertretern, sondern auch mit den trigonal planaren Komplexen von ZnCl_2 mit koordiniertem 7-Dipp **80** oder dem Diamino-CDP-Liganden **81**.^[131,137,139] Die Komplexe **86-88** zeigen keine Variation in ihrer Zn–Carben-C-Bindungslänge, da Zn(II) aufgrund seiner d^{10} -Konfiguration keine Elektronendichte via π -Rückbindung akzeptieren kann.

Für stärkere C-Donoren wie das Diamino-CDP wurden jedoch kürzere Bindungslängen im Vergleich zum ITr-Liganden gefunden ((1.994(2) Å für **81** vs. 2.032(13) Å für **86**).^[131] Bei Betrachtung der Halogenid-Zink-Bindung lässt sich beobachten, dass mit größeren Analoga ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) die Bindungslänge zunimmt, welches sich durch geringeren Orbitalüberlapp des jeweiligen Halogenids zum Zink erklären lässt.

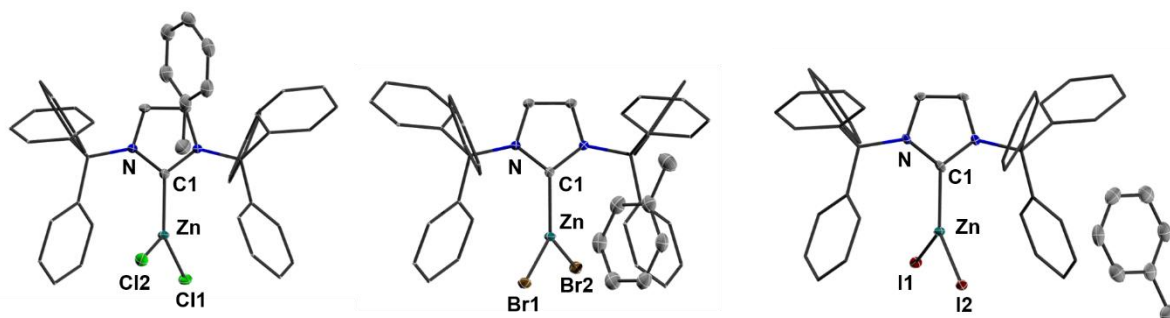


Abbildung 5.8: Molekülstrukturen im Festkörper der Komplexe **86** - **88**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 7 dargestellt. Bei Vergleich der drei Molekülstrukturen im Festkörper zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in den Bindungswinkeln. Jedoch nimmt der Winkel zwischen der Ebene des *N*-Heterozyklus und der X1-Zn-X2-Ebene (Ω -Winkel) mit höheren Halogenanaloga leicht zu (**86**: 69.7°, **87**: 70.3°, **88**: 71.5°). Dieses ist durch die sterische Abstoßung zwischen den Phenylringen des Triphenylmethylfragments und der Halide zu erklären.

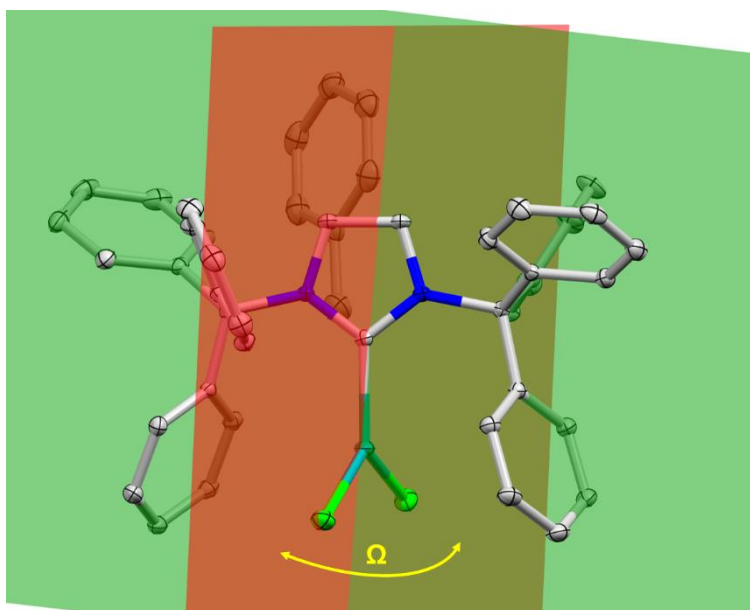


Abbildung 5.9: Darstellung des Omega Winkels anhand Komplex **86**.

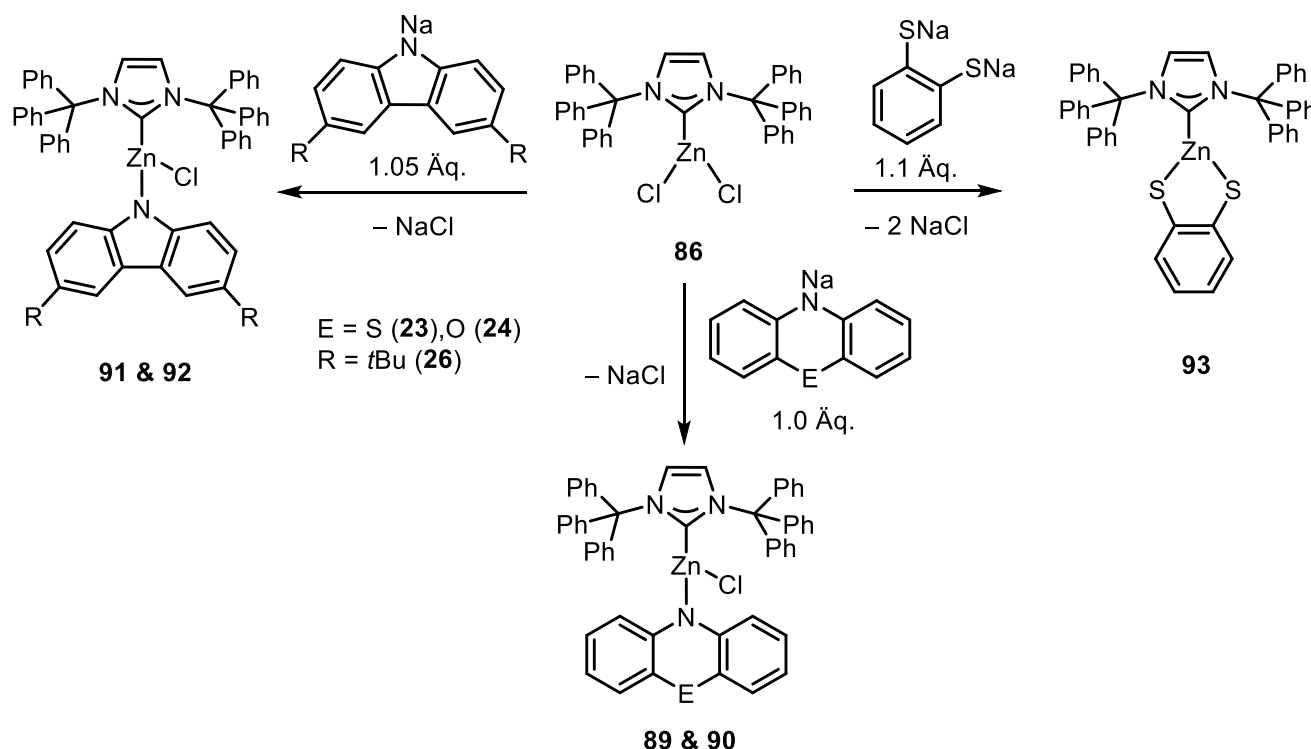
Auch der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen zeigt, dass der Winkel wesentlich größer ist als der anderer trigonal-planarer Zinkverbindungen, wie z.B. $[\text{Zn}(\text{CDP}')(\text{Cl})_2]$ **81** (65.2°)^[131] und $[\text{Zn}(\text{7-Dipp})(\text{Cl})_2]$ **80** (58.7°)^[139], welches den sterischen Anspruchs des ITr-Liganden nochmals verdeutlicht.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **86-88**.

	ITrZnCl₂ (86)	ITrZnBr₂ (87)	ITrZnI₂ (88)
Zn – C1 [Å]	2.0322(13)	2.0323(12)	2.033(5)
Zn – X1 [Å]	2.2022(5)	2.3400(5)	2.5391(7)
Zn – X2 [Å]	2.2170(5)	2.3559(5)	2.5575(7)
X1-Zn-X2 [°]	116.942(15)	116.462(12)	116.62(2)
C1-Zn-X1 [°]	125.72(4)	126.55(4)	126.86(11)
C1-Zn-X2 [°]	117.26(4)	116.93(4)	116.62(2)
Ω [°]	69.38(3)	69.98(4)	71.17(3)

5.2.3 Austausch der Halogenide

Um im Nachfolgenden die Reaktivität dieser niedrig koordinierten Zn(II)-Komplexen **86-88** zu untersuchen, wurden einige Reaktionen durchgeführt (Abbildung 5.10). Dazu wurde eine Reihe an σ -Donorliganden erprobt, um deren Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen.


 Abbildung 5.10: Reaktionsbedingungen zur versuchten Synthese der Komplexe **89-92**.

Einerseits wurde ein bidentater Thiolligand eingesetzt, dessen Vorteile bereits durch die Arbeiten von STEFFEN & MARIAN vorgestellt wurden.^[82] Aber auch Phenoxazin und Phenothiazin wurden zur Darstellung weiterer Zink(II)-komplexe verwendet, welche unter

anderem bei ADACHI und Mitarbeitern Verwendung gefunden haben.^[78] Zuletzt sollten verschiedene Carbazolatsysteme Anwendung finden und deren Einfluss untersucht werden, wie es beispielsweise auch bei den dargestellten Kupfer(I)-komplexen **15** und **16** von THOMPSON und Mitarbeitern durchgeführt wurde (Kapitel 1.5.1).^[45]

5.2.4 Syntheseveruche zur Darstellung [ZnCL(pnz)(ITr)] **89** und [ZnCl(ptz)(ITr)] **90**

Für die ersten Synthesen der Komplexe **89** und **90** wurden kleinere Testexperimente im 30-50 mg Maßstab durchgeführt. Komplex **86** wurde für beide Synthesen in THF vorgelegt und anschließend Natriumphentiazin bzw. Natriumphnoxazin hinzugefügt. Die Reaktionslösungen wurde beide für 24 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die Feststoffe in Toluol aufgenommen. Kristallisation *per* Gasphasendiffusion (Toluol: Pentan, 1:1) führte in beiden Fällen zur Isolierung von grüngelben Kristallen. Aufgrund minderer Qualität der Kristalle von Komplex **89** reicht die gemessene Molekülstruktur nicht für wissenschaftlich geeignete Diskussionen von Bindungslängen und -winkeln aus. Jedoch wurde für Komplex **90** eine Molekülstruktur guter Datenqualität gemessen, welche für wissenschaftliche Diskussionen ausreicht.

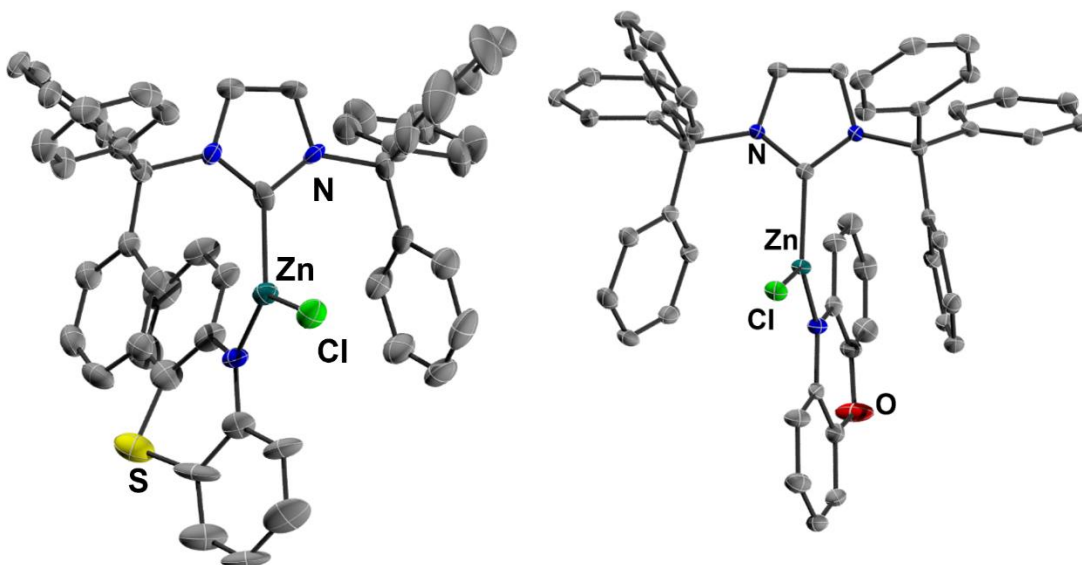


Abbildung 5.11: Molekülstrukturen im Festkörper von Komplex **89** und **90**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet.

Komplex **90** kristallisierte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von grüngelben Kristallen. In der asymmetrischen Einheit cokrystallisieren zwei THF-Moleküle. Die Zn-Carben-C-Bindung ist im Vergleich zu den Komplexen **86-88** geringfügig verlängert (0.01Å), was durch die starken σ -

Donoreigenschaften des Phenoxazin-Liganden erklärt werden kann. Weiterhin ist der C – Zn – Cl [°] mit 108° wesentlich kleiner als bei den zuvor dargestellten Halogenid-Komplexen **86-88**, welches durch den sterisch anspruchsvolleren Phenoxazin-Liganden zu erklären ist. Der Komplex verzerrt sich mehr vom perfekten trigonal-planaren System. Auch der Ω -Winkel ist mit nahezu 90° wesentlich größer als bei den Komplexen **86-88**, welches durch repulsive Wechselwirkungen der Phenylringe der Tritylgruppen mit dem aromatischen System des Liganden zu erklären ist.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **90**.

	[ITrZnCl(pnz)] (90)
Zn – C [Å]	2.047(2)
Zn – Cl [Å]	2.2222(6)
Zn – N [Å]	1.955(2)
C – Zn – N [°]	125.32(8)°
C – Zn – Cl [°]	107.99(6)°
N – Zn – Cl [°]	126.69(15)°
Ω [°]	87.55(6)

Weitere Analytik der Komplexe hat sich jedoch als nicht zielführend herausgestellt. Im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **89** zeigen sich neben den Signalen der Zielverbindungen weitere Signale, welche nicht der Verbindung zuzuordnen sind. Jedoch wurden nur die Einkristalle von Komplex **89** für die NMR-Spektroskopie verwendet. Diese Beobachtung könnte ein Indiz für Instabilität oder Gleichgewichtsverhalten des Komplex **89** in Lösung sein. Auch in weiteren Syntheseversuchen zeigten sich ähnliche Erkenntnisse. Zudem lassen sich breite Signale in den Spektren beobachten, welche für ein Gleichgewichtsverhalten oder Zersetzung sprechen könnte. Um dieses Verhalten aufzuklären, könnten Tieftemperaturmessungen als mögliche Analyseverfahren herangezogen werden.

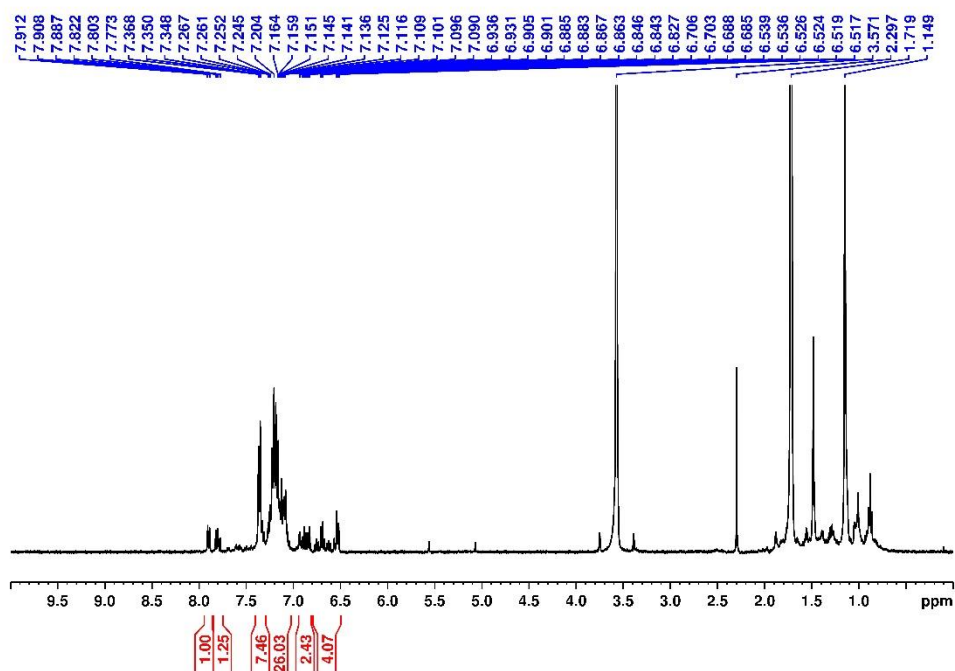


Abbildung 5.12: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **89** in THF-d_8 .

Weitere Hinweise auf ein solches Verhalten lieferten die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Komplex **90**. Im Gegensatz zu Komplex **89** konnte im ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **90** keine Zuordnung der Signale getroffen werden (Abbildung 5.13). Auch hier treten verbreiteter Signale im Spektrum auf, jedoch sind diese ausgeprägter als im NMR-Spektrum von Komplex **89**. Auch hier lassen sich die gleichen Schlüsse ziehen, wie schon bei Komplex **89**. Auch in weiteren Syntheseversuchen gelang es nicht ein analytisch sauberes NMR-Spektrum zu erhalten.

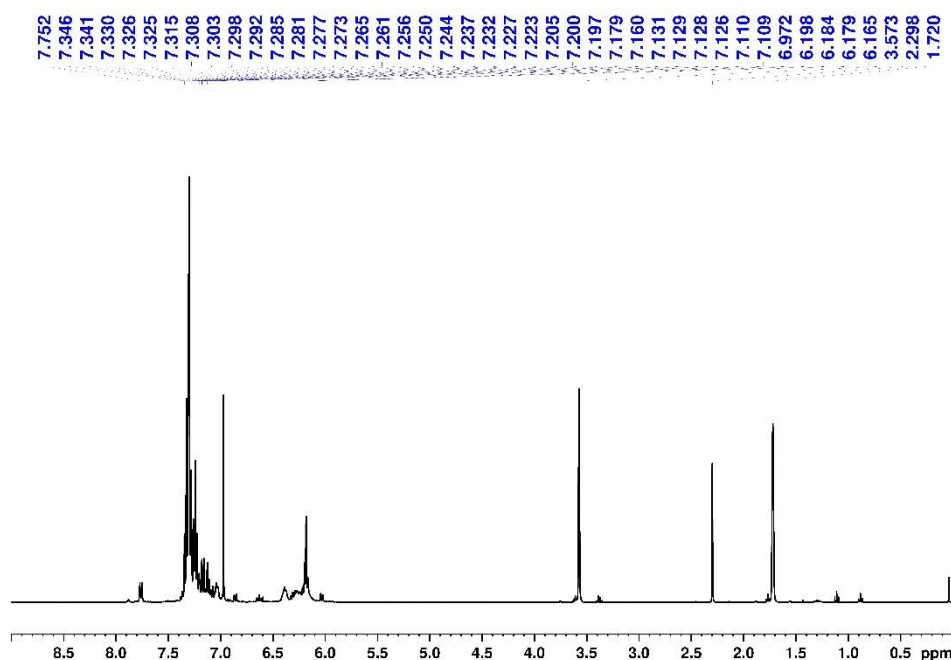


Abbildung 5.13: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **90** in THF-d_8 .

Zudem wurde eine starke Photosensibilität von Komplex **90** in Lösung beobachtet. Bereits nach kurzer Bestrahlung (<5 s) mit UV-Licht wurde der Ausfall eines Feststoffs aus klarer hellgrüner Lösung beobachtet, welches photophysikalische Untersuchungen enorm erschweren würde. Eine genaue Aufklärung dieser Verhaltensweisen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, möglicherweise muss in den Fällen von Komplex **89** & **90** auf andere Analysemethoden zurückgegriffen werden oder eine reine Analytik der Feststoffe erfolgen. Es wurde sich wegen der oben genannten Beobachtungen auf die Synthese stabilerer trigonaler Zn(II)-Komplexen fokussiert.

5.2.5 Syntheseversuche zur Darstellung von $[\text{ZnCl}(\text{cz})(\text{ITr})]$ **91** und $[\text{ZnCl}(\text{cz}^{\text{tBu}})(\text{ITr})]$ **92**

Zur Synthese wurden sowohl das handelsübliche Natriumcarbazolat, als auch das Natrium-1,9-di-*tert*-butylcarbazolat eingesetzt. Ähnlich wie in den vorangegangenen Synthesen wurden beide Liganden mit Komplex **86** in THF gelöst und für 24h unter inerten Bedingungen gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel beider Reaktionslösungen entfernt, die zurückgebliebenen Feststoffe wurden in Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Durch Kristallisation mit äquivalenter Menge Pentan bei -40°C wurde farblose Kristalle erhalten. Beide Komplexe wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **92** ist exemplarisch in Abbildung 5.14 dargestellt. Die *tert*-Butyl-Gruppen des Carbazolatliganden lassen sich im alkyischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums in Form von

zwei Signalen beobachten. Ein Grund dafür könnte die Koordination ans Zn-(II)-Zentrum sein, welches für eine Aufhebung der chemischen Äquivalenz sorgt. Neben den NHC-Rückgratprotonen, welche in Form eines Singulett (6.55 ppm) beobachtet werden, zeigen sich die Phenylprotonen der Tritylgruppen in Form von drei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 6.77- 7.39 ppm. Die restlichen Carbazolat-Protonen äußern sich als weniger intensive Signale in Form von Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 7.57 – 8.55 ppm.

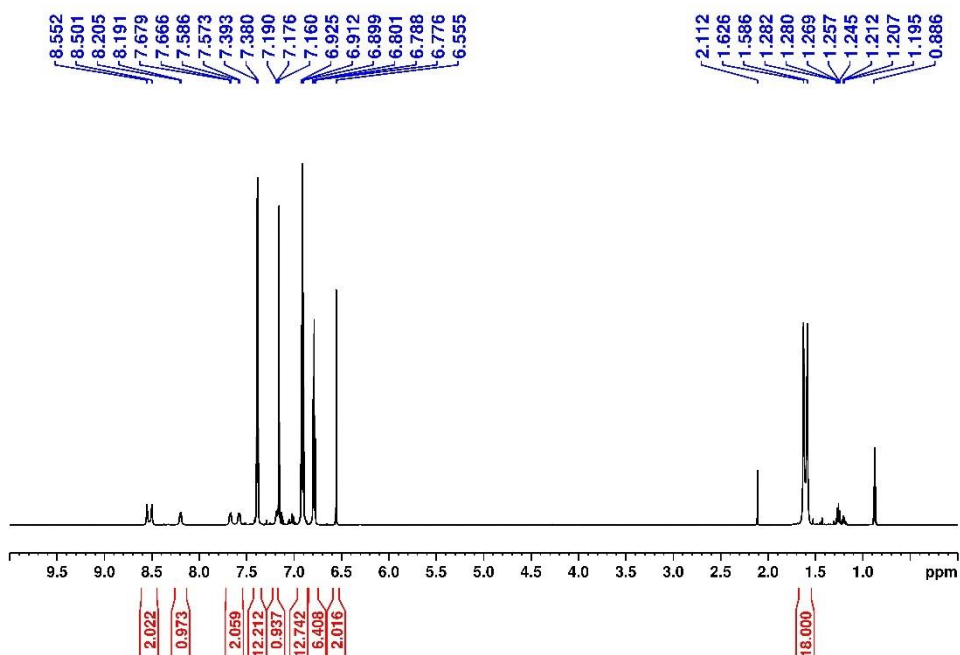


Abbildung 5.14: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **92** in Benzol-d₆.

Sowohl von Komplex **91** als auch **92** konnten Kristalle guter Qualität mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse vermessen werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper von den Komplexen **91** & **92** sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Beide Komplexe kristallisierten im monoklinen Kristallsystem; Komplex **91** in der Raumgruppe $P2_1/n$, Komplex **92** in der Raumgruppe $C2/c$. Zudem kristallisieren je ein Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit des jeweiligen Komplexes. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

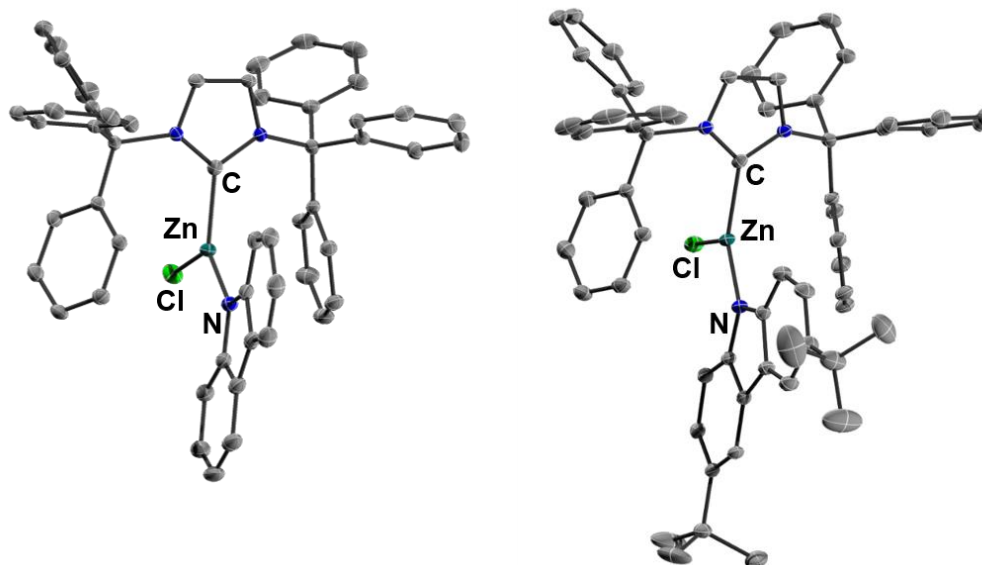


Abbildung 5.15: Molekülstrukturen im Festkörper von Komplex **91** und **92**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet.

Bei Vergleich der hergestellten Verbindungen wird deutlich, dass die Länge der Zn-C_{Carben}-Bindung von Komplex **91** (2.0335(19) Å) ähnlich der Länge der Komplexe **86-88** (ca. 2.033 Å) ist, jedoch ist die Zn-C_{Carben}-Bindung von Komplex **92** mit 0.02 Å deutlich länger. Ein Grund könnten die stärkere σ -Donoreigenschaften des 1,9-Ditertbutylcarbazolatliganden sein, welche die Zn-C_{Carben}-Bindung leicht schwächen könnten. Auch die Halogen-Zink-Bindung von Komplex **92** ist im Vergleich mit Komplex **91** geringfügig länger, welches mit dieser Erklärung einhergeht. Bei Betrachtung der Winkel von Komplex **92** wird der sterische Anspruch des 1,9-Ditertbutylcarbazolatliganden deutlich, da der C – Zn – N [°]-Winkel signifikant mit 130.56° von dem perfekten trigonalen System (120°) abweicht. Komplex **91** weist einen deutlich geringeren Winkel von 122.11° auf, somit lässt sich darauf schließen, dass die *tert*-Butylgruppen einen deutlichen Einfluss auf Bindungen und Geometrie des Systems haben.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **91** und **92**.

	[ITrZnCl(Cz)] 91	[ITrZnCl(Cz^{tbu})] 92
Zn – C [Å]	2.0335(19)	2.0511(19)
Zn – N [Å]	1.9400(16)	1.94(2)
Zn – Cl [Å]	2.1951(6)	2.2129(8)
Cl – Zn – N [°]	121.78(6)	118.43(4)
Cl – Zn – C [°]	116.10(6)	111.01(7)
C – Zn – N [°]	122.11(7)	130.56(7)
Ω [°]	86.25 (6)	87.47(6)

Nichtdestotrotz handelt es sich bei beiden Liganden um sterisch anspruchsvolle Reste, wie sich auch an den Ω -Winkeln verdeutlichen lässt, da diese wie auch schon bei Komplex **90** nahezu 90° sind. In ersten photophysikalischen Untersuchungen von Komplex **92** wurde jedoch eine langlebige blau phosphoreszierende Verunreinigung entdeckt. Um welche Verunreinigungen es sich handelt, konnte nicht mittels NMR-Spektroskopie detektiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich diese zu entfernen. Es wurden von Komplex **91** und **92** keine analytisch reinen Verbindungen erhalten, welche sich für photophysikalische Untersuchungen eignen, jedoch wurden dennoch zwei Molekülstrukturen im Festkörper erhalten. In Zukunft soll die Synthese weiter optimiert werden, um die beiden Komplexe analytisch rein zu erhalten und photophysikalische Untersuchungen durchzuführen.

5.2.5.1 Einführung schwefelhaltiger Liganden als Donorsysteme

In weiteren Überlegungen wurde die Einbringung von Thiolat-Liganden herangezogen, da diese aufgrund des Schweratomeffekts für größeres SOC und somit für angeregte Triplett-Zustände sorgen können.^[82,83] Unter anderem wurden diese bereits im Arbeitskreis STEFFEN erforscht (Abbildung 5.16). Durch den Austausch der Chlorido-Liganden des $[(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{ZnCl}_2]_2$ durch 1,2-Dithiolphenolat konnte $[(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{Zn}(k\text{S};\mu^2\text{S-PhS}_2)_2\text{Zn}(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$ **33** dargestellt werden. Mit dieser Verbindung konnte nicht nur die Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit erhöht werden. Auch die photophysikalischen Eigenschaften dieses gelb bis orangefarbenen TADF-Emitters zeigen, dass Zn(II)-Verbindungen großes Potential für photophysikalische Anwendungen aufweisen.^[84]

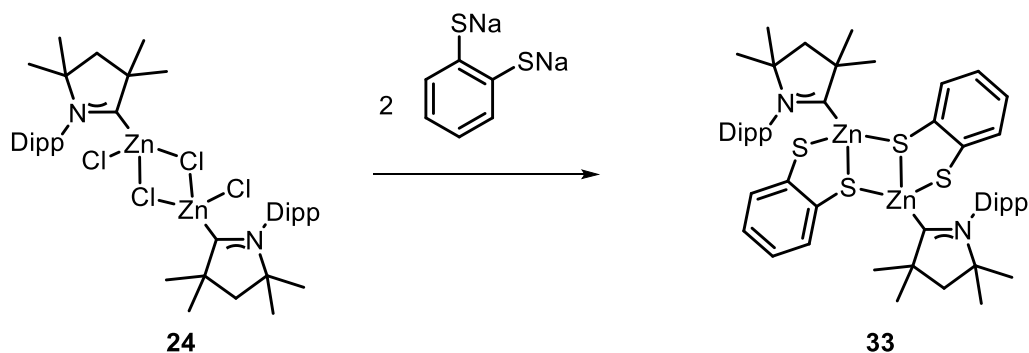


Abbildung 5.16: Synthese des $[(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{Zn}(k\text{S};\mu^2\text{S-PhS}_2)_2\text{Zn}(^{\text{Me}}\text{CAAC})]$ **33** ausgehend von $[(^{\text{Me}}\text{CAAC})\text{ZnCl}_2]_2$ **24**.^[84]

Aufgrund der vorherigen Erkenntnisse der Arbeitsgruppe STEFFEN wurde das Dinatrium-1,2-benzdithiolat (Na_2bdt) als σ -Donorligand verwendet, um dessen Einfluss auf die mögliche trigonale Koordinationsgeometrie zu untersuchen. Zur Synthese wurde Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{ITr})]$ **86** in THF vorgelegt. Anschließend wurde das Dinatriumdithiophenolat hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde über einen Zeitraum von 24h gerührt. Nach Aufarbeitung und anschließender Kristallisation wurde Komplex **93** als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine Molekülstruktur im Festkörper *per* Einkristallröntgenstrukturanalyse gemessen. Die Reaktion zwischen Dinatrium-1,2-benzedithiolat (Na_2bdt) und Komplex **86** (Schema 1) führte zum Austausch der beiden Chloridliganden und ergab den Komplex $[\text{Zn}(\text{bdt})(\text{ITr})]$ **93**. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich neben den 30 Protonen des ITr-Liganden, welche in Form von zwei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von ca. $\delta = 7.30$ ppm und 7.15 ppm erscheinen, zwei weitere Signale höherer Ordnung ($\delta = 6.96$ & 6.45 ppm) beobachten, welche den vier aromatischen Protonen des bdt-Liganden zuzuordnen sind. Zuletzt lassen sich die NHC-Rückgratprotonen in Form eines Singulettts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.22$ ppm beobachten.

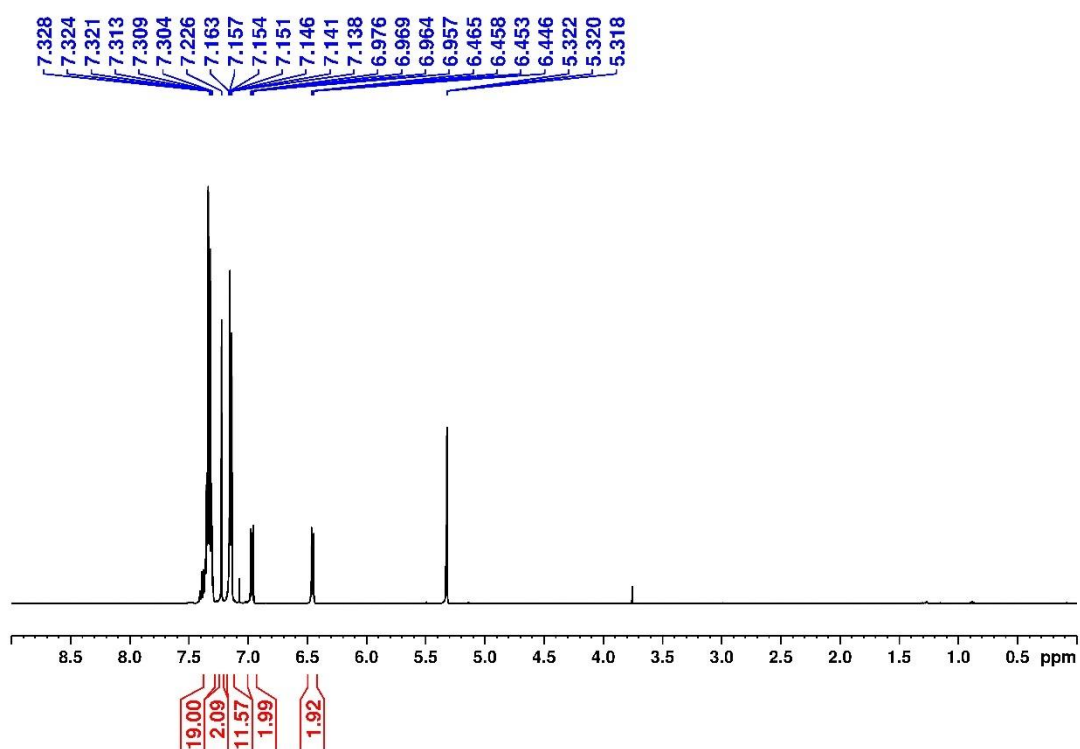


Abbildung 5.17: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **93** in DCM-d_2

Die Koordination des starren und zweizähligen bdt-Liganden führt zu einer stärkeren Verzerrung der Molekülgeometrie als im Fall der relativ flexiblen Koordinationsmodi von **86-92**, wie der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Zn-C}_{\text{gbdt}}$ Winkel von $164,88(2)^\circ$ zeigt. Wobei C_{gbdt} der Mittelpunkt des aromatischen Rings des bdt-Liganden ist. (Tabelle 10). Dieser Koordinationsmodus ist typisch für Thiolat-Liganden, die mit den freien Elektronenpaaren der Schwefelatome zusammenhängt, welche für die Bildung der Donor-Akzeptor-Bindung zugänglich sind.

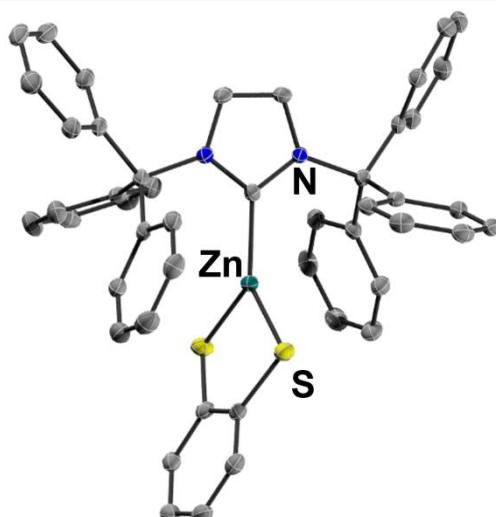


Abbildung 5.18: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **93**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die Verzerrung der Struktur äußert sich auch durch den niedrigen Bisswinkel des bdt-Liganden (S-Zn-S ($98,38(2)^\circ$)), welcher zu hohen Werten für die S-Zn-C_{carben}-Winkel ($\sim 130^\circ$) führt. Im Vergleich zu den monosubstituierten Verbindungen **90-92** (ca. 90°) ist der Ω -Winkel von Komplex **93** mit 72° deutlich kleiner, welches durch die weniger starken repulsiven Wechselwirkungen des bdt-Liganden zu erklären ist.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **93**.

	[Zn(S₂Ph)(ITr)] (93)
Zn – C1 [Å]	1.9778(14)
Zn – S1 [Å]	2.2563(6)
Zn – S2 [Å]	2.3268(7)
S1 – Zn – S2 [°]	98.38(2)
Ω [°]	72.25(15)

Neben der vollständigen Charakterisierung von Komplex **93** wurden photophysikalische Untersuchungen durchgeführt, welche im Kapitel 5.2.6.2 ausführlich diskutiert werden.

5.2.5.2 Mögliche Halogen Abstraktion zur Darstellung linearer Zinkkomplexe

Motiviert durch die möglichen Herausforderungen, welche mit niedrigkoordinierten Zinkspezies einhergehen und um einen Vergleich zu den linearen NHC-Kupfer(I)-komplexen zu erhalten, welche weitestgehend im Arbeitskreis STEFFEN untersucht werden und interessante photophysikalische Eigenschaften besitzen.^[72,140] Sollte versucht werden, ausgehend von den in Kapitel 5.2.2 synthetisierten trigonalen Zink-Komplexen, ebenfalls lineare Zink(II)-komplexe darzustellen. Wie bereits erwähnt, liegt ein Vorteil linearer Donor-Akzeptor Systeme in der räumlichen Trennung von HOMO und LUMO, welche mit einer Absenkung der Energielücke zwischen dem S_1 und dem T_1 einhergeht und effektive TADF begünstigt.^[43] Zur möglichen Abstraktion der Halide und somit zur Darstellung der linearen Zink(II)-komplexe wurde das starke Halophil $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{BPh}_4^{\text{F}}]$ verwendet. Dieses wurde bereits von den Mitarbeitern der Gruppe BERTRAND erfolgreich verwendet, um die Chlorid-Gold-Bindung des $[\text{Au}(\text{AdcAAC})(\text{Cl})]$ zu spalten.^[141]

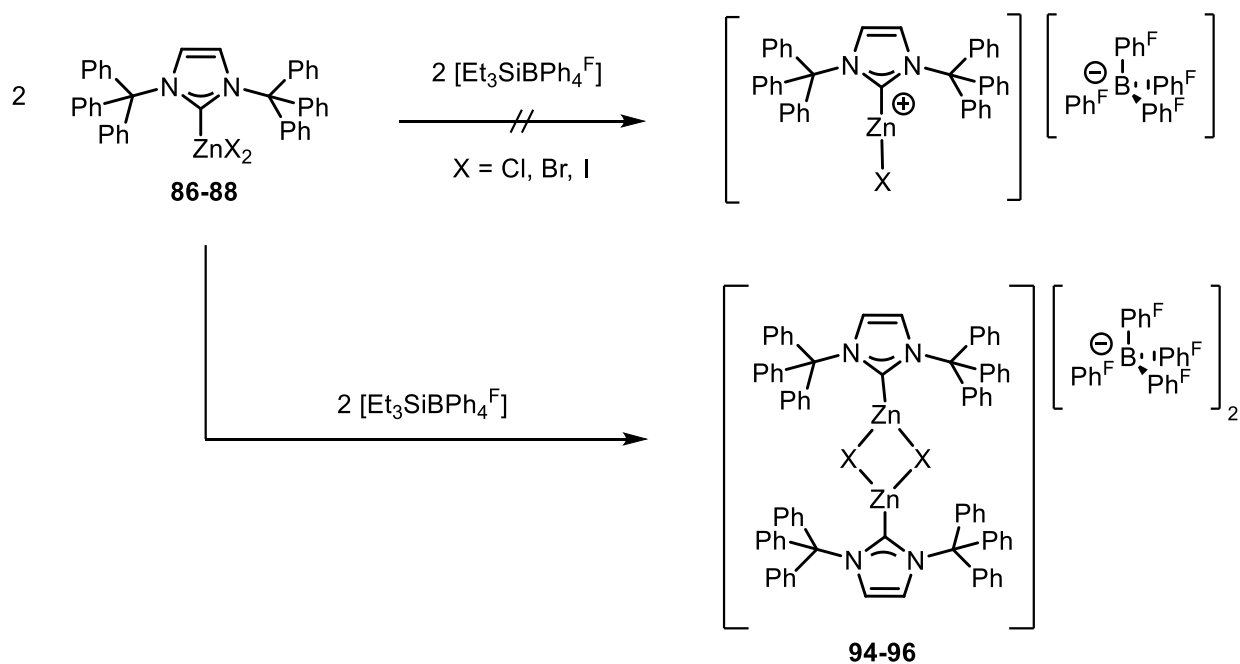


Abbildung 5.19: Schema zur Synthese der zweifach kationischen Dimere **94-96**.

Zur Synthese der kationischen Komplexe wurde das Halophil wurde zunächst *in situ* hergestellt. Dazu wurde Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat in Toluol gelöst und anschließend Triethylsilan im Überschuss hinzugefügt, um das Triethylsilyltetrakis(pentafluorophenyl)borat zu erhalten. Anschließend wurde aus dem Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und der entstandene Feststoff für 10 min getrocknet. Dem weißen Feststoff wurde die entsprechende Menge des jeweiligen Komplexes hinzugefügt und das Gemisch wurde in Toluol suspendiert. Nach 24h starkem Rühren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der entstandene Feststoff getrocknet, mit

Dichlormethan extrahiert und mittels der entsprechenden Menge an Pentan auskristallisiert. Erste Hinweise auf eine erfolgreiche Abspaltung lieferten NMR-spektroskopische Untersuchungen. Die ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **94-96** in THF- d_8 erlauben eine präzise Zuordnung der Protonen. Exemplarisch ist das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **94** in Abbildung 5.20 dargestellt. Die Rückgratprotonen des NHCs lassen sich in Form eines Singulets bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.54$ ppm beobachten. Die Protonen der Phenylringe finden sich in Form von zwei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.45$ ppm und $\delta = 7.26$ ppm wieder.

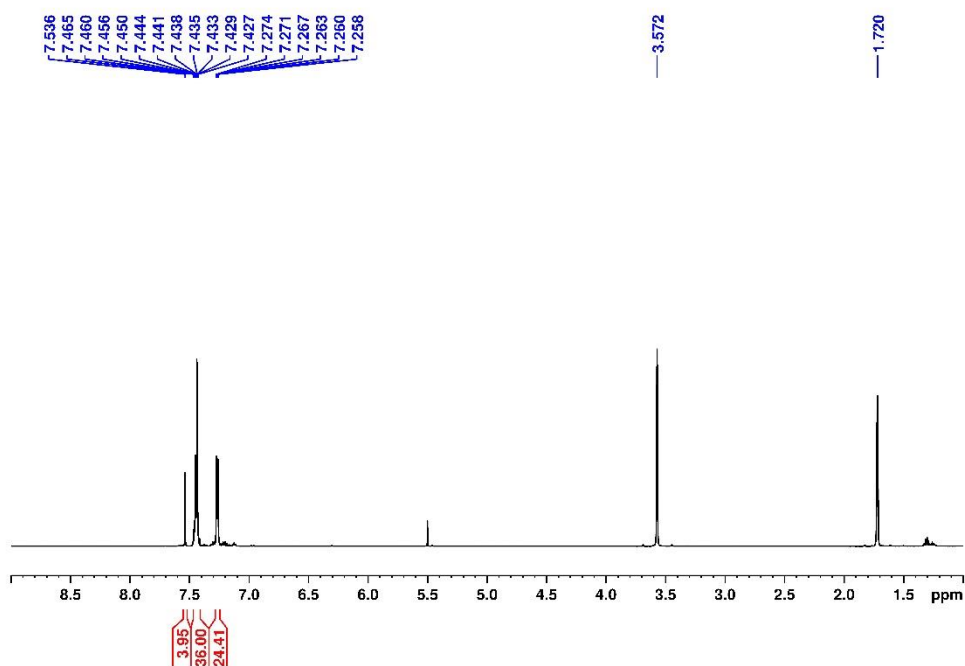


Abbildung 5.20: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **94** in THF- d_8 .

Die ^{15}N -NMR-Signale der Zn(II)-Komplexe (ca. -171 ppm) sind im Gegensatz zu den mononuklearen Zn(II)-Komplexen (ca. -169 ppm) leicht hochfeldverschoben. Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte die erhöhte σ -Donation des NHCs aufgrund des kationischen Charakters des Zn(II)-Atoms sein.^[69] Auch im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 5.21) lassen sich die Signale für das perfluorierte Phenylborat beobachten.

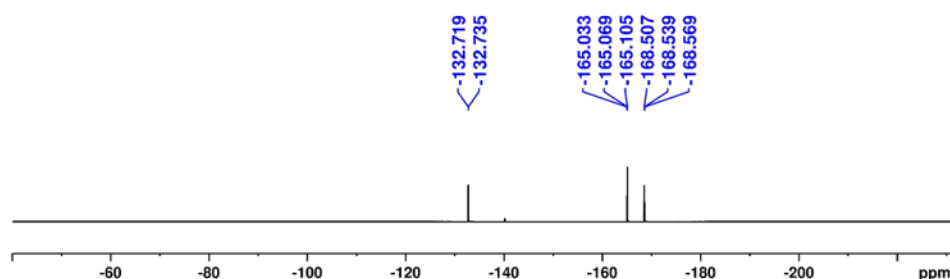


Abbildung 5.21: ^{19}F -NMR-Spektrum von Komplex **94** in THF-d_8 .

Es konnten zudem von allen drei Komplexen *per* Einkristallröntgendiffraktometrie Molekülstrukturen im Festkörper gemessen werden (Abbildung 5.22). Entgegen der Erwartung mononukleare, kationische Zn(II)-Komplex vorzufinden, wurde ein dimeres Arrangement im Festkörper vorgefunden, bei dem die Halogenide als μ -verbrückendes Element dienen, welches ein neues Strukturmotiv für Zn(II)-Verbindungen darstellt. Der dimere Komplexe **94** kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, während das Iodo-Dimer **96** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Weiterhin cokrystallisierte je ein Molekül Dichlormethan neben den Komplexen (**94-96**) in der primitiven Zelle. Leider reicht die Datenqualität des gemessenen Kristalls von Komplex **95** nicht aus, um eine wissenschaftliche Diskussion der Bindungslängen und -winkeln zu ermöglichen, jedoch wurde die Atomkonnektivität im Festkörper bestätigt.

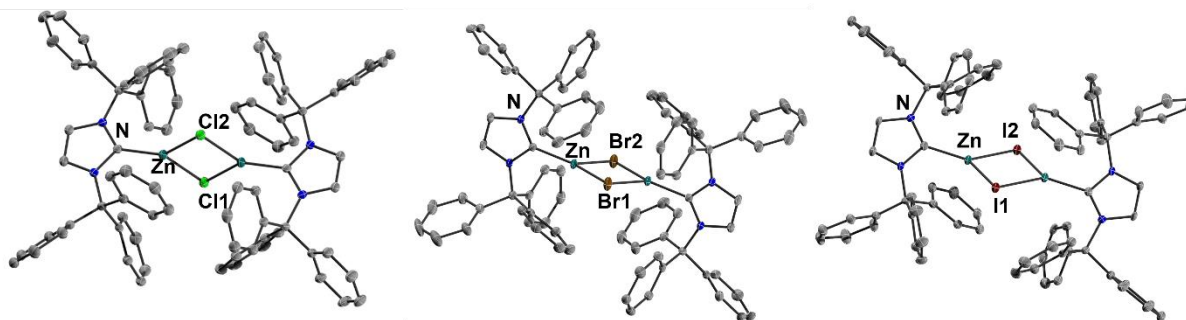


Abbildung 5.22: Molekülstrukturen im Festkörper von Komplexen **94-96**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen (BPh_4^{F}) nicht abgebildet.

Bei Vergleich der Bindungswinkel der Molekülstrukturen im Festkörper zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Komplexen, jedoch lässt sich feststellen, dass die Halogen-Zink Bindung zu größeren Analoga ($\text{Cl}<\text{I}$) an Länge zunimmt, welches wiederum durch die geringere Orbitalüberlappung zu erklären ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 dargestellt. Bei Vergleich der Zn- C_{Carben} -Bindungen wird deutlich,

dass die Bindungen mit ca. 1.97-1.99 Å (**94** und **96**) deutlich kürzer sind als die der zuvor synthetisierten Carbenkomplexe, welches den kationischen Charakter des Zinkatoms und der damit verbundenen stärkeren σ -Donation des NHC widerspiegelt. Aufgrund des ungewöhnlichen μ -verbrückenden Bindungsmodus der Halogenide zum Zinkzentrum unterscheiden sich die Bindungslängen zu den σ -gebundenen Halogeniden. Dabei kommt es zu deutlichen Unterschieden von bis zu 0.1 Å. Auch die Bindungswinkel zwischen X1-Zn-X2 von nahezu 90° verdeutlichen die μ -Donation der freien Elektronenpaare aus den p -Orbitalen der Halide zum Zink.

Tabelle 11: Ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Komplexe **94-96**.

	[ITrZnCl]₂ (94)	[ITrZnI]₂ (96)
Zn – C1 [Å]	1.9778(14)	1.997(4)
Zn – X1 [Å]	2.3268(7)	2.5638(5)
Zn – X2 [Å]	2.2563(6)	2.6664(5)
X1-Zn-X2 [°]	92.13(2)	96.546(17)
C1-Zn-X1 [°]	143.67(6)	140.04(12)
C1-Zn-X2 [°]	122.32(5)	121.43(12)

Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, dass die Ionisierung zu einer Fragmentierung der dimeren Spezies in die monokationischen [Zn(ITr)(X)]⁺-Fragmente (m/z = 651 (**94**), 697 (**95**), 743 (**96**)), als auch zur Fragmentierung des ITr-Liganden selber führt. so wurde das Ph₃C⁺-Fragment bei einem Massepeak von m/z = 243 detektiert. Neben der vollständigen Charakterisierung wurden photophysikalische Untersuchungen der Komplexe **94-96** durchgeführt.

5.2.6 Photophysikalische Untersuchungen der trigonalen Zn(II)-Komplexe

Um weitere Einblicke in die Eigenschaften der zuvor synthetisierten Zn(II)-Komplexe zu erhalten, wurden photophysikalische Untersuchungen der Komplexe **86-88** & **93-96** durchgeführt. Komplexe **89-92** wurden von den photophysikalischen Untersuchungen ausgeschlossen, da sie im Rahmen dieser Arbeit nicht analytisch rein synthetisiert wurden.

5.2.6.1 Photophysikalische Untersuchungen der mononuklearen trigonalen Zn(II)-Komplexe 86-88

Als Feststoff erscheinen die mononuklearen Komplexe **86-88** als hellgelbe, kristalline Feststoffe. In Dichlormethan oder Tetrahydrofuran gelöst erscheinen die drei Komplexe farblos. Diese Beobachtungen lassen sich durch die Absorptionsspektren der drei Verbindungen bestätigen.

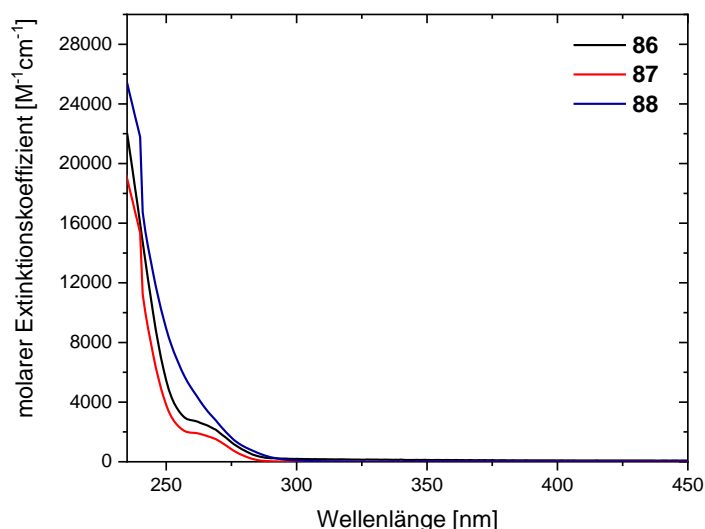


Abbildung 5.23: Molarer Extinktionskoeffizient der Komplexe **86** - **88** in Dichlormethan.

Für die drei mononuklearen Halogenid-Komplexe **86-88** findet keine Absorption von Licht im sichtbaren Bereich statt. Jedoch zeigen alle Komplexe Absorption im hochenergetischen Bereich bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{abs}} = 235\text{-}250$ nm. Die Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich von $2000\text{-}24000$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, welche $\pi\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können, also ligandenzentrierten Übergängen (LC) des ITr-Fragments. Weitere hochenergetische Übergänge lassen sich zwischen $\lambda_{\text{abs}} = 250\text{-}280$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 2800\text{-}4200$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ beobachten und können LC-Übergängen des NHCs zugeordnet werden, welche kleinere Beiträge der Halide besitzen können.

Erste Untersuchungen des Emissionsverhalten zeigen, dass alle drei Komplexe **86-88** zwei Charge-Transferbanden aufweisen, von welchen eine dieser Emissionsbanden eine starke

Photosensibilität aufweist. Das Maximum der photosensitiven Charge-Transferbande liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{em} = 425$ nm für **86**, jedoch ist diese zu Anfang der Bestrahlung nur schwach ausgeprägt und wird intensiver je länger das Molekül bestrahlt wird. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.24 beispielhaft für $[ZnCl_2(ITr)]$ **86** dargestellt. Jedoch zeigen alle drei trigonalen Zinkkomplexe dieses Verhalten.

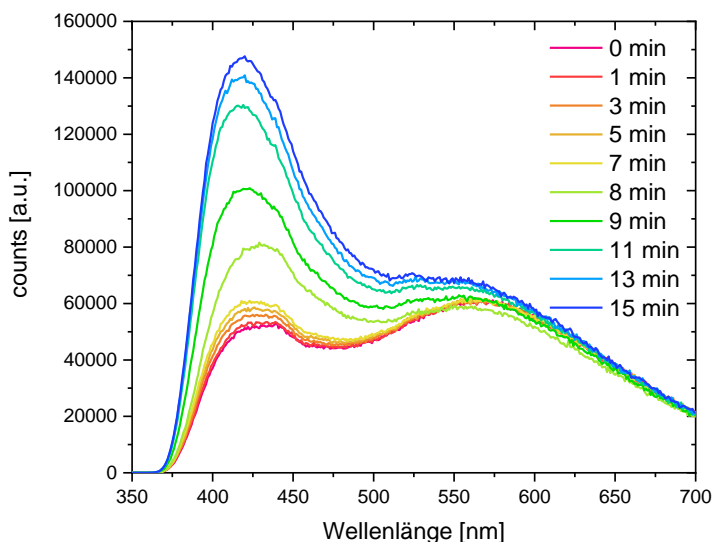


Abbildung 5.24: Multiple Emissionsspektren von **86** im Festkörper bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm.

Diese starke Photosensitivität ist jedoch für diese Art von Komplex nicht unbekannt. Auch bei den bereits in der Arbeitsgruppe STEFFEN synthetisierten $[ZnBr_2(CAAC^{Me})(MeCN)]$ **27** und $[ZnCl_2(CAAC^{Me})_2]$ **24** lässt sich eine Photosensitivität durch eine Zunahme oder Abnahme der Emissionsintensität beobachten.^[81] Diese photochemische Zersetzung wurde mit der Abspaltung eines Halids oder des Lösungsmittelmoleküls beziehungsweise einer asymmetrischen Drehung des NHCs assoziiert.^[81]

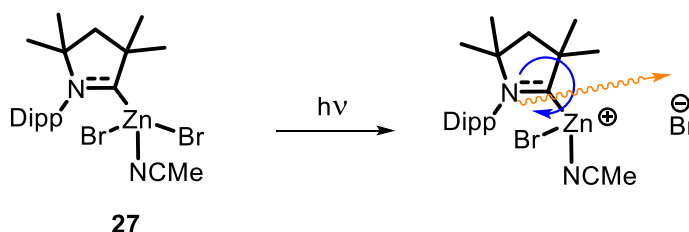


Abbildung 5.25: Mögliche photoinduzierte Zersetzung von $[Zn(CAAC^{Me})Br]_2$ unter Drehung des Liganden und Abspaltung eines Halids.^[81]

Vergleichbare Prozesse könnten auch für die photochemische Transformation der trigonalen Zinkkomplexe **86-88** verantwortlich sein. Neben der photochemischen Transformation weisen die Komplexe **86-88** eine weitere Charge-Transferbande bei einer Wellenlänge von

$\lambda_{em}=580$ nm auf welche weniger Photosensitivität zeigt. Aufgrund der photoinduzierten Zersetzung der Verbindungen **86-88** wurde entschieden, die Verbindungen weiter zu modifizieren, um so Verbindungen zu erhalten, welche sich für photophysikalische und photochemische Anwendungen besser eignen.

5.2.6.2 Photophysik und quantenchemische Berechnungen des [Zn(bdt)ITr] **93**

Im Fall von Komplex **93** zeigt das Absorptionsspektrum im Vergleich zu den mononuklearen Komplexen **86-88** eine zusätzliche Charge-Transferbande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{abs} = 317$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 4700$ M⁻¹cm⁻¹, welche voraussichtlich einem LLCT-Übergang vom bdt-Liganden (π) zum ITr-Liganden (π^*) zugeordnet werden kann, welches auch mit den quantenchemischen Berechnungen dieses Moleküls übereinstimmt.

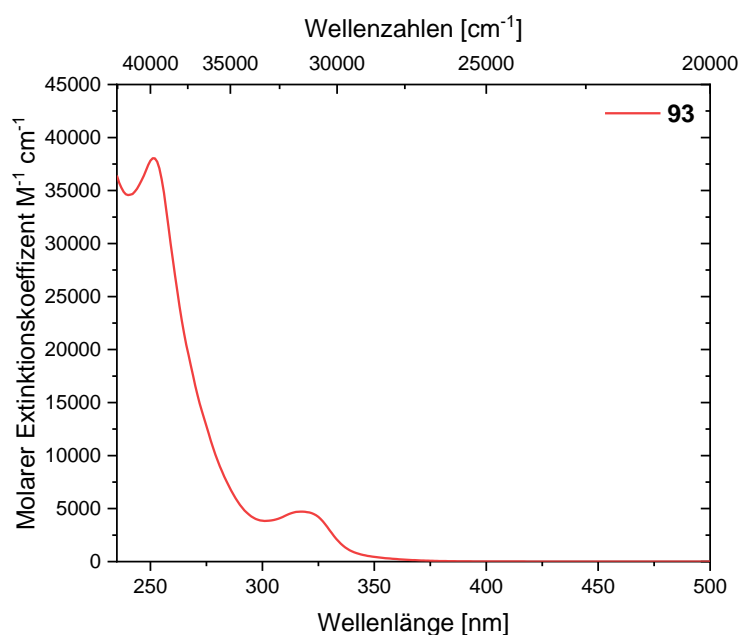


Abbildung 5.26: Molarer Extinktionskoeffizient von Komplex **93** in Dichlormethan.

Ein Vergleich mit dem von MROZEK *et al* dargestellten [(^{Me}CAAC)Zn($kS:\mu^2S$ -PhS₂)₂Zn(^{Me}CAAC)] **33** (Abbildung 5.27) zeigt eine ähnliche niederenergetische Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{abs} = 374$ nm, welchem einem Übergang mit LLCT-Charakter vom bdt-Liganden (π) zum CAAC^{Me}-Liganden (π^*) zugeordnet wird.^[84] Im Gegensatz zu Komplex **93** ist die Absorptionsbande von Komplex **33** bathochrom verschoben, welches durch die deutlich stärkere π -Akzeptorfähigkeit des CAAC^{Me}-Liganden zu erklären ist, da das LUMO energetisch abgesenkt ist.^[84]

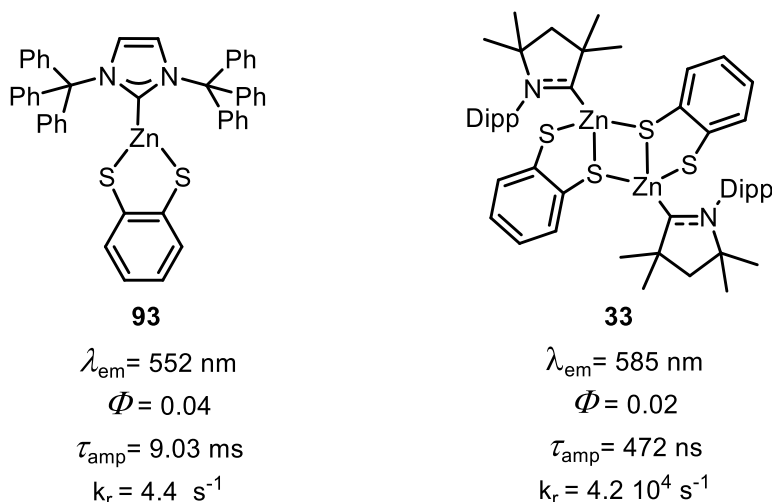


Abbildung 5.27: Grundlegende Photophysikalische Eigenschaften von Komplex **93** und $[(^{Me}cAAC)Zn(kS:\mu^2S-PhS_2)_2Zn(^{Me}cAAC)]$ **33**.^[84]

Auch der Extinktionskoeffizient dieses Übergangs von Komplex **93** ist mit $\epsilon = 4700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ höher als für $[(^{Me}cAAC)Zn(kS:\mu^2S-PhS_2)_2Zn(^{Me}cAAC)]$ ($3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Weiterhin können, wie auch bei den Komplexen **86-88**, die ligandenzentrierten $\pi\pi^*$ -Übergänge mit Extinktionskoeffizienten in Höhe von bis zu $38000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ des ITr-Liganden beobachtet werden. Auch können hier die LC-Übergänge des Benzolrings des bdt-Liganden hineinspielen. Zudem wurden Anregungs- und Emissionsmessungen im Festkörper von Komplex **93** durchgeführt (Abbildung 5.28). Komplex **93** emittiert grünelbes Licht bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge zwischen $\lambda_{ex} = 340 - 480 \text{ nm}$. Die Emission äußert sich in Form einer breiten Charge-Transferbande mit einem Maximum bei $\lambda_{em} = 552 \text{ nm}$.

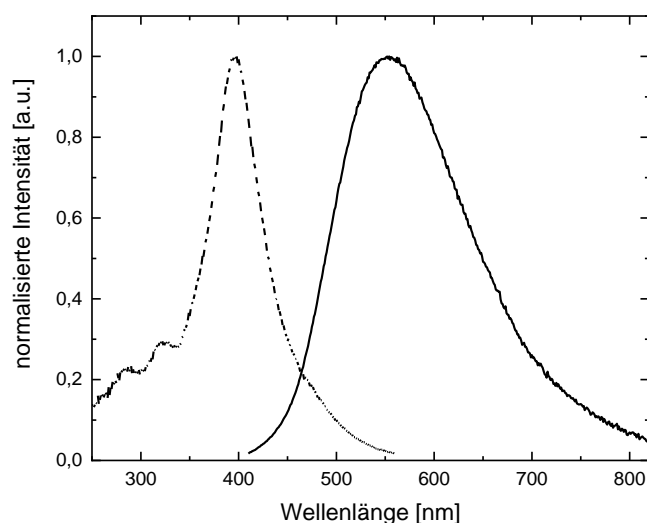


Abbildung 5.28: Anregungs- und Emissionsspektrum von Komplex **93** im Festkörper. Die nicht durchgezogene Linie repräsentiert das Anregungsspektrum und die durchgezogene Linie repräsentiert das Emissionsspektrum. $\langle \tau_{\text{amp}} \rangle = 9.03 \text{ ms}$.

Auch hier erlaubt sich der Vergleich mit $[(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{Zn}(k\text{S}:\mu^2\text{S}-\text{PhS}_2)_2\text{Zn}(\text{CAAC}^{\text{Me}})]$ **33**^[84], welcher im Festkörper ebenfalls Emission bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$ in Form einer Charge-Transferbande aufweist. Lebenszeitmessungen von Komplex **33** bei Raumtemperatur ergaben kurze Lebenszeiten im nanosekundenbereich, welche einem Emissionsmechanismus *via* TADF zugeordnet wurden.^[84] Im Gegensatz dazu ergaben Lebenszeitmessungen bei Raumtemperatur von Komplex **93** einen langlebigen angeregten Zustand mit $\tau_{\text{amp}} = 9.03 \text{ ms}$, welches starke Hinweise auf einen ³LLCT-Charakter des angeregten Zustands gibt. In Kontrast zu dem oben erwähnten Komplex **33** kann hier ein Emissionsmechanismus *via* TADF ausgeschlossen werden, da es sich bei solch langen Lebenszeiten mit großer Wahrscheinlichkeit um einen Emissionsmechanismus *via* Phosphoreszenz handelt. Zudem ergibt sich für Komplex **93** eine geringe strahlende Ratenkonstante von $k_r = 4.4 \text{ s}^{-1}$. Ein Grund für diese Beobachtung könnte wiederum die schwächere π -Akzeptorfähigkeit des NHCs im Vergleich zum CAAC^{Me} -Liganden sein, welches in einer größeren Energielücke zwischen dem S_1 und T_1 Zustand resultiert, sodass effiziente Rückinterkombination (*rISC*) nicht stattfinden kann.^[70]

5.2.6.3 DFT/MRCI-Rechnungen zu Komplex **93**

Quantenchemische Rechnungen zeigen jedoch, dass der LLCT-Zustand vom bdt-Liganden (π) zum ITr-Liganden (π^*_{CN}) des resultierenden $T_{\text{LLCT}(\text{CN})}$ -Zustands nicht der energetisch niedrigste Triplettzustand ist.

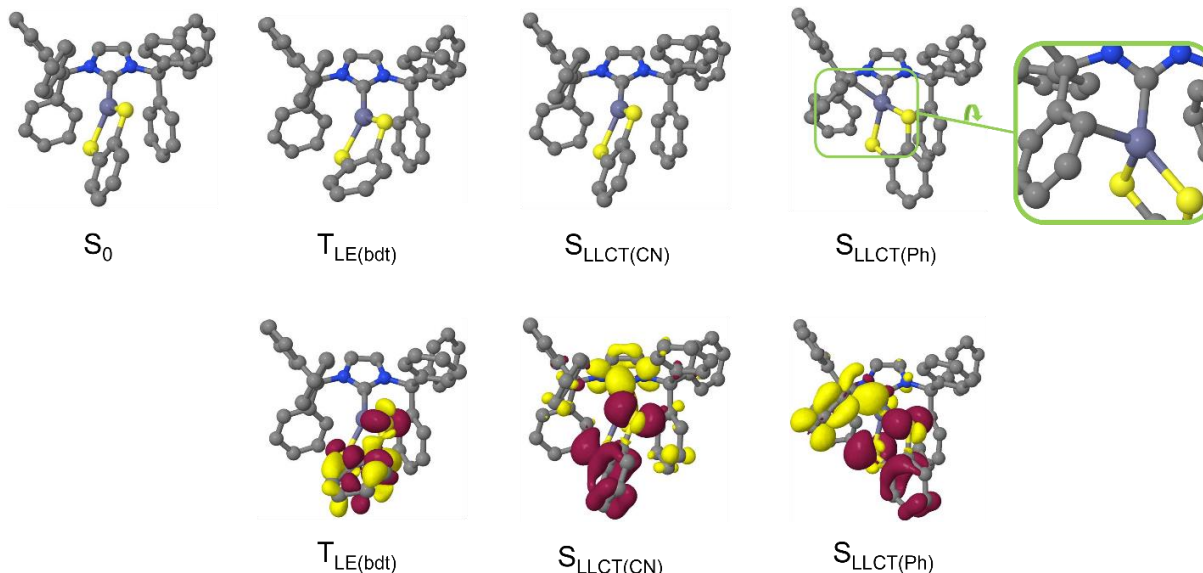


Abbildung 5.29: Geometrieoptimierungen (oben) und Elektronendichtedifferenzen (unten) ausgewählter elektronischer Zustände von **93** bei ihrer jeweiligen Minimalgeometrie in DCM. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Rote Bereiche zeigen einen Verlust an Elektronendichte im Vergleich zum elektronischen Grundzustand an, gelbe Bereiche einen Gewinn. $T_{\text{LLCT}(\text{CN})}$ und $T_{\text{LLCT}(\text{Ph})}$ ähneln sehr ihren Singulett-Gegenstücken und wurden daher nicht gezeigt. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [129]. Copyright 2023 American Chemical Society.

In der FRANCK-CONDON-Region ist eine lokale Triplettanregung am bdt-Liganden nahezu energetisch entartet mit dem Singulettzustand ${}^1\text{LLCT}_{(\text{CN})}$ (330 nm vs 327 nm, Anhang). Adiabatisch bildet der ${}^3\text{LC}$ -Zustand auf dem bdt-Liganden dabei das globale Minimum auf der T_1 -Potentialfläche. Durch die daraus resultierende Geometrieänderung verliert die $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Bindung des Benzolrings ihren Doppelbindungscharakter und verlängert sich auf 150 pm. Um der sterischen Belastung des chelatisierenden bdt-Liganden entgegenzuwirken, gibt dieser daher seine Planarität auf (Abbildung 5.29, siehe: $T_{\text{LE}(\text{bdt})}$). Daher ist die Emission, welche ausgehend aus dem ${}^3\text{LC}$ -Zustand stattfindet, trotz des lokalen Übergangs, breit und strukturlos. Die berechnete strahlende Ratenkonstante der ${}^3\text{LC}(\text{bdt})$ -Emission ist mit $k_r = 43 \text{ s}^{-1}$ ist etwas größer als die gemessene Strahlungsratenkonstante von $k_r = 4.4 \text{ s}^{-1}$. Die nichtstrahlende Desaktivierung des ${}^1\text{LLCT}_{(\text{CN})}$ -Zustands könnte mit der schwächeren π -Akzeptorfähigkeit der *N*-heterocyclischen Carbenen im Vergleich zu CAAC^{Me} -Liganden zusammenhängen, was zu höheren LLCT-Anregungsenergien für **93** führt und den ${}^3\text{LC}(\text{bdt})$ -Zustand zugänglich macht.^[70] Auch wenn es mittlerweile einige Veröffentlichungen gibt, welche angeregte Triplettzustände für Zn(II)-Komplexe involvieren, bleiben diese photophysikalischen Eigenschaften jedoch ungewöhnlich für Zn(II)-Komplexe.^[76,79,80,142]

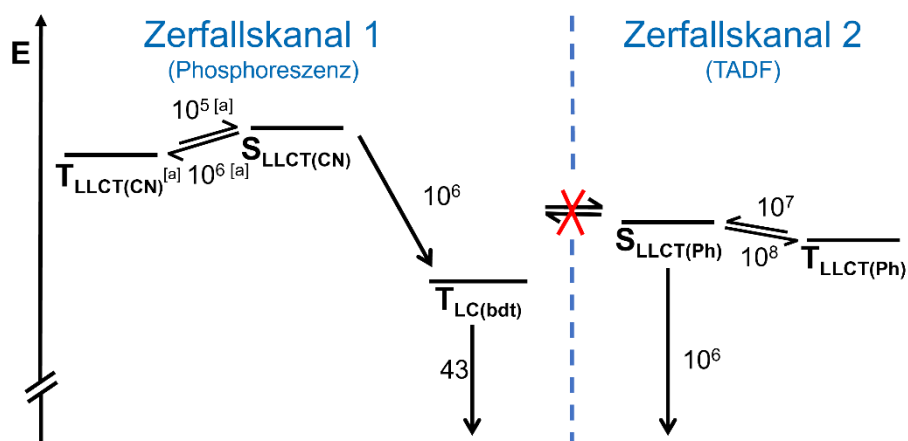


Abbildung 5.30: Vorgeschlagene Zerfallskanäle der $\text{LLCT}_{(\text{CN})}$ -Zustände (links) und $\text{LLCT}_{(\text{Ph})}$ -Zustände von **93** (rechts). Die $\text{LLCT}_{(\text{CN})}$ -Zustände entstehen durch einen bdt-zu-ITr-Ladungstransfer unter Beteiligung des antibindenden π^* -CN-Orbitals des Carbens. Sie sind die niedrigsten angeregten Zustände in der FRANCK-CONDON-Region und lassen sich leicht zum phosphoreszierenden $\text{T}_{\text{LC}(\text{bdt})}$ -Zustand desaktivieren. In den $\text{LLCT}_{(\text{Ph})}$ -Zuständen wird eine kovalente Bindung zwischen einem Phenylkohlenstoffatom und dem Zinkzentrum gebildet. Es wird vorhergesagt, dass diese Zustände via TADF desaktivieren, aber schwer zugänglich sind. Die ISC- und rISC-Ratenkonstanten (s^{-1}) wurden für Raumtemperatur unter Verwendung von DFT/MRCI-Energien und -Wellenfunktionen bei BH-LYP-optimierten Geometrien bestimmt, außer für den $\text{T}_{\text{LLCT}(\text{CN})}$ -Zustand, für den stattdessen eine PBE0-optimierte Geometrie verwendet werden musste. Die für PBE0-optimierte Geometrien ermittelten Ratenkonstanten sind im Schema links mit [a] gekennzeichnet. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [129]. Copyright 2023 American Chemical Society.

Zusätzlich zu den oben erwähnten LLCT -Zuständen bei denen das $\text{ITr}(\pi^*_{\text{CN}})$ -Orbital das akzeptierende Orbital ist, wurde ein weiterer Zerfallskanal gefunden. Dieser Zerfallskanal involviert energetische niedrigere Singulett- und Triplettzustände, die als $\text{LLCT}_{(\text{Ph})}$ -Übergänge bezeichnet werden und von Übergängen vom bdt-Liganden (π) zum ITr-Liganden (π^*_{Ph}) stammen, welcher dem Metallzentrum am nächsten liegt. Diese Zustände liegen energetisch hoch in der FRANCK-CONDON-Region, werden aber durch die Bildung einer kovalenten C-Zn-Bindung im angeregten Zustand, in welcher das Zn(II)-Zentrum tetraedrisch koordiniert ist, stabilisiert (Abbildung 5.29, siehe: Zerfallskanal 2: S_{LLCT}). Adiabatisch bildet der Zustand $^1\text{LLCT}_{(\text{Ph})}$ dabei den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand, welcher jedoch schwer zugänglich ist. Die Berechnungen sagen voraus, dass dieser Zustand eine effiziente orangefarbene Emission via TADF im Mikrosekundenbereich zeigt, vorausgesetzt, dass diese Zustände bevölkert werden können.

5.2.6.4 Photophysikalische Messungen der dimeren Zn(II)-Komplexe

Neben den mononuklearen, trigonalen Zn(II)-Komplexen **86-88** & **93** wurden auch photophysikalische Untersuchungen der dinuklearen, kationischen Zn(II)-Komplexe **94-96** durchgeführt, welche ein völlig neues Strukturmotiv aufweisen. Absorptionsmessungen der drei dinuklearen Komplexe in Dichlormethan zeigen eine hochenergetische Absorption ($\epsilon = 6300\text{-}14000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bei einer Wellenlänge kleiner als 300 nm, welche wie bei den Komplexen **86-88**, den ligandenzentrierten Übergängen ($\pi\pi^*$ -Charakter) des ITr-Liganden zugeordnet werden können (Abbildung 5.31). Unterschiede zu den mononuklearen

Komplexen zeigen sich in der niederenergetischen Region des Absorptionsspektrums. Zwischen einer Wellenlänge von 360-480 nm zeigen sich breite Absorptionsbanden mit Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung von $300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für **94**, $2760 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für **95** und $3460 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für **96**. Anhand der Größe der Extinktionskoeffizienten handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um schwach erlaubte Charge-Transferübergänge.

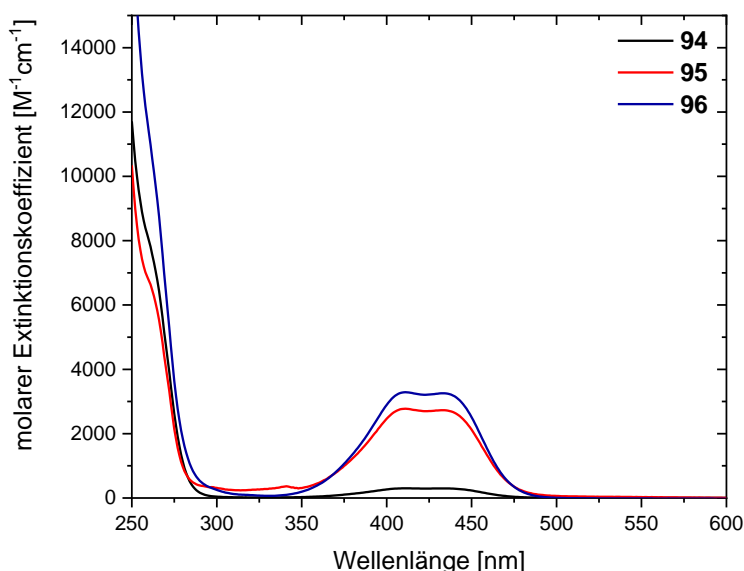


Abbildung 5.31: Molarer Extinktionskoeffizient von den Komplexen **94-96** in Dichlormethan.

Diese Übergänge finden sich in Form von zwei übereinanderliegenden Absorptionsbanden wieder, welche ähnliche Maxima ($\lambda_{\text{abs}} = \sim 410$ und ~ 435 nm) besitzen. Bei diesen Übergängen handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen TSCT (*engl. Through-Space-Charge-Transfer*) von den freien p -Elektronen der Fluoride des Gegenion (BPh_4^-) zum ITr-Fragment (π^*_{Ph}), da diese aus der Literatur für das Triphenylmethylhexafluorophosphat [$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$] bekannt sind und die Absorptionsbanden eine hohe Ähnlichkeit aufweisen.^[143] Jedoch haben auch die μ -verbrückenden Halogenide einen Einfluss auf die Größe des Extinktionskoeffizienten (**94** ($X = \text{Cl}$) < **95** ($X = \text{Br}$) < **96** ($X = \text{I}$)), welches durch die zunehmenden Bindungslängen ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) und der damit einhergehenden Fluxionalität erklärt werden kann. Somit besitzen die größeren Halogenanaloge einen größeren Extinktionskoeffizienten, welcher mit einer besseren Konformationsfindung für den Charge-Transferübergang erklärt werden kann.

Neben den photophysikalischen Messungen in Lösung, wurden Untersuchungen im Festkörper durchgeführt. Anregungs- und Emissionsmessungen der dimeren Komplexe **94-96** zeigen bei Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 400\text{-}450$ nm Emissionsmaxima zwischen $\lambda_{\text{em}} = 584\text{-}610$ nm, welches gelben bis orangen Licht entspricht. Die Emissionsprofile der Komplexe **94-**

96 äußern sich in breiten Charge-Transferbanden. Die Emissionsmaxima der einzelnen Komplexe verschieben sich vom Chlorido- **94** (584 nm) bis zum Iodido-Komplex **96** (611 nm) zu höheren Wellenlängen. Diese bathochrome Verschiebung reflektiert den stärker ausgeprägten Beitrag der einzelnen Halide zum emissiven Zustand, welcher XLCT-Charakter besitzt. Dieser Beitrag ist für schwererer Homologe, wie Iodid größer ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$).

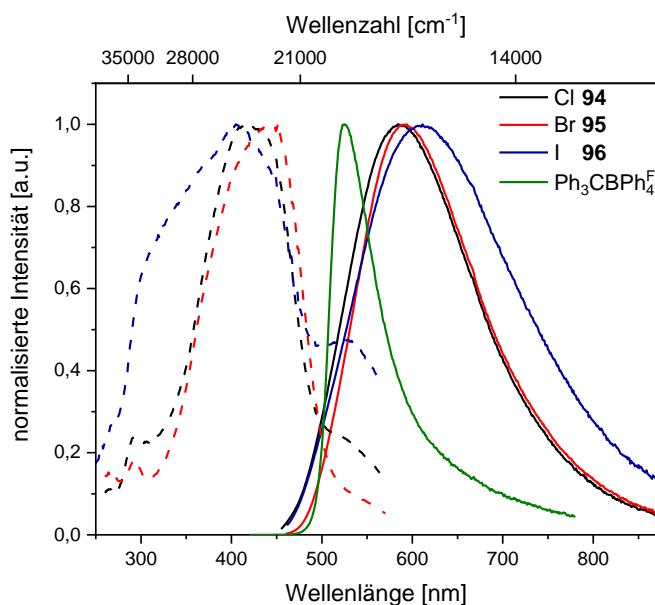


Abbildung 5.32: Anregungs- und Emissionsspektrum der Komplexe **94-96** im Festkörper bei Raumtemperatur Die nicht durchgezogenen Linien repräsentieren die Anregungsspektren und die durchgezogenen Linien repräsentieren die Emissionsspektren (links). Lumineszenz der drei Verbindungen bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe (rechts).

Auch das Emissionsprofil des Triphenylmethyltetrakis(pentafluorophenyl)borats unterscheidet sich von den Emissionsprofilen der Komplexe **94-96**, welches in Form einer schmalen Emissionsbande erscheint und bei einer Wellenlänge von $\lambda_{em} = 525$ nm emittiert, während es bei einer Wellenlänge $\lambda_{ex} = 400$ nm angeregt wird.^[143] Die Emission der Komplexe **94-96** bei Raumtemperatur ist mit langen Lebenszeiten im Bereich von Mikrosekunden verbunden. Der Chloridokomplex **94** bzw. Bromidokomplex **95** weisen die höchste Lebenszeit mit 80 μs bzw. 69 μs auf. Die multiexponentiellen Zerfälle, auf deren Basis diese Lebenszeiten bestimmt wurden, deuten auf mehrere Zustände hin, welche in Emissionsmechanismus hineinspielen und ein komplexes Verhalten der Dimere widerspiegeln.

Auch die geringen Quantenausbeuten von $\Phi = 0.02-0.04$ und die daraus resultierenden strahlenden Ratenkonstanten ($k_r = 286-500 \text{ s}^{-1}$) sind eher gering und weisen zum einen auf Emissionsmechanismen *via* Phosphoreszenz hin und zum anderen, dass ein Großteil der angeregten Moleküle nicht strahlend zerfällt (Tabelle 12). Jedoch besitzt Komplex **96** im Vergleich zu **94** & **95** eine kurze Lebenszeit von 14 μs , welches ein Indiz für TADF sein könnte. Jedoch zeigt auch dieser Komplex einen multiexponentiellen Zerfall und eine geringe Quantenausbeute. Auch die Rotverschiebung des Iodokomplex **96** ist auffällig gegenüber den

anderen Verbindungen. Diese Beobachtung ist durch den größeren XCT-Beitrag des Iods zu erklären, welcher mit einer größeren Singulett-Triplett Beimischung mit einhergeht, da Iodid eine größere SOC-Konstante besitzt als beispielsweise Chlorid oder Bromid.^[144] Um weitere Erkenntnisse über die photophysikalischen Eigenschaften der dinuklearen, kationischen Zinkverbindungen zu erhalten, wurden Tieftemperaturmessungen bei 77K durchgeführt. Die Emissionsprofile der Komplexe **94-96** zeigen signifikante Unterschiede zu den bei 297K gemessenen Spektren (Abbildung 5.33). Für alle drei Komplexe ergibt sich bei 77K eine schmale sehr intensive Emissionsbande bei einer Wellenlänge von $\lambda \sim 562$ nm. Auch hier zeigt der Iodokomplex **96** ein etwas anderes Verhalten in Form einer etwas breiteren Emissionsbande, welche wiederum durch den größeren XCT-Beitrag erklärt werden kann. Weiterhin zeigt sich zu Beginn der Emissionsbande (460 -540 nm) eine weitere Schulter, welche deutlich ausgeprägter ist als bei den Verbindungen **94** & **95**, welches auf einen weiteren Emissionsprozess hindeutet. Auffällig ist auch die Form des Emissionsprofils, welche eine große Ähnlichkeit mit dem Emissionsprofil des Tritylkations bei Raumtemperatur aufweist. Möglicherweise ist hier ein Triplettzustand involviert, welcher am Tritylfragment lokalisiert ist.^[143]

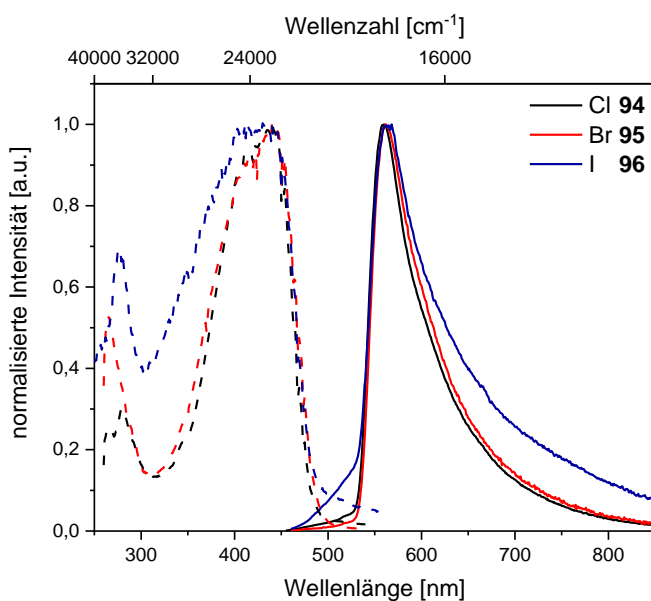


Abbildung 5.33: Anregungs- und Emissionsspektrum der Komplexe **19-21** im Festkörper bei 77K. Die nicht durchgezogenen Linien repräsentieren die Anregungsspektren und die durchgezogenen Linien repräsentieren die Emissionsspektren.

Für alle drei Komplexe nehmen bei 77K die Lebenszeiten um 2-3 Größenordnungen zu. Insbesondere das Chlorodimer **94** zeigt eine besonders lange Lebenszeit von 134 ms, auch die Quantenausbeute steigt auf 19% an. Auch für die Verbindungen **95** und **96** steigen die Quantenausbeuten an, welches durch das Quenchen der nichtstrahlenden Übergänge bei tiefer Temperatur erklärt werden kann, sodass vor allem Emission *via* Phosphoreszenz

beobachtet wird. Die strahlenden Ratenkonstanten für alle drei Dimere nehmen jedoch bei 77K ab, welches ein typisches Verhalten für TADF-Emitter ist. Jedoch zeigt die hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima der Verbindungen **94-96**, dass das typische Konzept des TADF-Mechanismus nicht anwendbar ist. Zudem zeigt ein Vergleich der Raum- und Tieftemperaturmessungen, dass mehrere angeregte Zustände, welche unter anderem durch thermische Energie bevölkert werden, mit unterschiedlichem Charakter in den Emissionsmechanismus der dimeren Verbindungen **94-96** hineinspielen. So ergibt sich für diese neuen lumineszenten Zn(II)-Komplexe eine Dynamik verschiedener angeregten Zuständen, welche in Zukunft weiter aufgeklärt werden sollen. Die Untersuchung der molekularen Eigenschaften durch DFT-Rechnungen könnte Einblick in die Natur der Zustände und der beteiligten Übergänge geben.

Tabelle 12: Experimentell bestimmte amplitudengewichtete Lebenszeiten, Quantenausbeuten und strahlende Ratenkonstanten der Komplexe **94-96** bei 297K und 77K.

$\langle \tau_{\text{amp}} \rangle$ [ms]			
T [K]	Cl (94)	Br (95)	I (96)
297	0.080 ($\Phi = 0.04$) ($k_r = 5.1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$)	0.069 ($\Phi = 0.02$) ($k_r = 2.8 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$)	0.014 ($\Phi < 0.01$) ($k_r = 2.8 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$)
77	135.4 ($\Phi = 0.19$) ($k_r = 0.014 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$)	3.618 ($\Phi = 0.06$) ($k_r = 1.7 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$)	78.85 ($\Phi = 0.02$) ($k_r = 0.03 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$)

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die neuartigen, trigonalen Zn(II)-Komplexe **86-88** und **93-96** erfolgreich synthetisiert, charakterisiert und photophysikalisch untersucht werden.

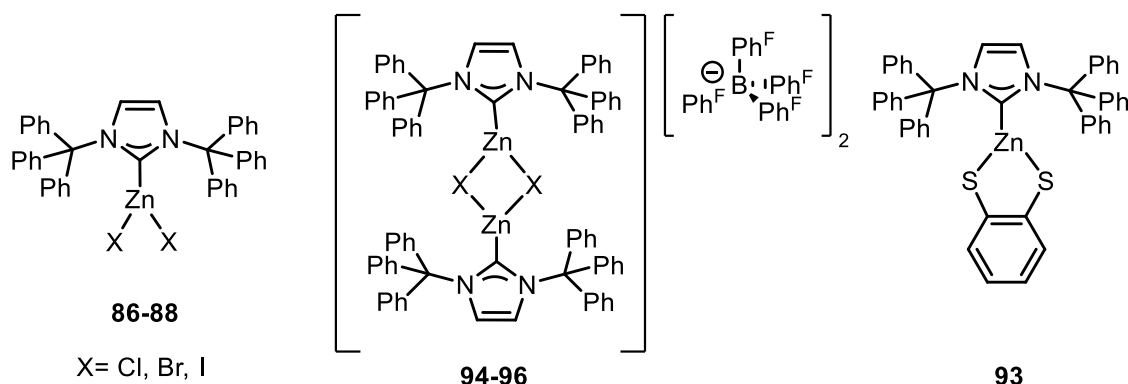


Abbildung 5.34: Erfolgreich synthetisierte Zn(II)-Komplexe im Rahmen dieser Arbeit.

Komplexe **86-88** zeigen die für Zn(II) eher seltene trigonale Koordinationsgeometrie, jedoch zeigen photophysikalische Untersuchungen, dass diese Komplexe eine Photosensibilität aufweisen, welche für ähnliche Zn(II)-Carbenkomplexe bereits bekannt ist.^[81] Deshalb wurden die Komplexe **86-88** als Edukte für weitere chemische Modifikationen genutzt.

Der erfolgreiche Austausch des Chloridoliganden von Komplex **86** durch σ -Donorliganden, wie Phenoxazin oder Carbazolat, gelang teilweise. Von den Komplexen **89-92** wurden Molekülstrukturen im Festkörper gemessen, welches die synthetische Zugänglichkeit aufzeigt. Jedoch müssen in zukünftigen Experimenten die Synthesen weiter optimiert werden, sodass die Komplexe vollständig charakterisiert werden können und für photophysikalische Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Komplex **93** wurde durch Austausch der Halogenide durch den bidentaten Thiolatliganden erfolgreich synthetisiert. Photophysikalische Untersuchungen zeigen eine lange Lebenszeit, welche für angeregte Triplettzustände und einen Emissionsmechanismus *via* Phosphoreszenz spricht. DFT/MRCI-Rechnungen zeigen, dass die Emission ausgehend von einem ligandenzentrierten Triplettzustand, welcher am bdt-Liganden lokalisiert ist, stattfindet und nicht wie angenommen aus einem $^3\text{LLCT}$ vom $\text{bdt}(\pi)$ zum ITr-Liganden(π^*). Tieftemperaturmessungen könnten in Zukunft weitere Einblicke in den Emissionsmechanismus geben. Zudem könnte sich der Einsatz weiterer Thiolatliganden als vielversprechend erweisen.

Die Halidabstraktion der Komplexe **86-88** führte entgegen der Erwartungen nicht zu gewünschten linearen Zn(II)-Verbindungen anstatt dessen bildete sich ein völlig neues Strukturmotiv dimerer Anordnung. Komplexe **94-96** weisen gegenüber den Komplexen **86-88** eine erhöhte Photostabilität auf, zudem zeigen sich durch die langen Lebenszeiten angeregte

Triplettzustände, welche in gelber bis orangefarbener Emission resultieren und einem komplexen Emissionsverhalten folgen. DFT-Rechnungen könnten weiteren Einblick in die beteiligten Übergänge geben.

Insgesamt konnte ein Einblick in die Photophysik trigonaler Zn(II)-Komplexe gewonnen werden, welcher sich in einem komplexen Emissionsverhalten äußert. Auch die Herausforderungen, welche mit dem Design von Triplett emittierenden auf Basis von Zink einhergehen, zeigen sich in Form von geringen PL-Quantenausbeuten und einer hohen strahlungslosen Desaktivierung. Nichtsdestotrotz gelang die Einführung langlebiger Tripletzustände. Ein Ziel für die Zukunft ist es, weiteren Einblick in das Emissionsverhalten niedrig koordinierter Zn(II)-Komplexen zu erhalten und den Einsatz weiterer geeigneter Liganden zu erproben und möglicherweise einen Emissionsmechanismus *via* TADF zu ermöglichen.

6. Experimenteller Teil

6.1 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Messungen wurden von der Arbeitsgruppe von PROF. DR. HILLER auf den folgenden Geräten durchgeführt:

Bruker AV 400 Avance III HD NanoBay (400.25 MHz (^1H), 100.64 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$))

Agilent Technologies DD2 (499.87 MHz (^1H))

Bruker AV 500 Avance III HD (500.08 MHz (^1H), 125.745 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$))

Bruker AV 600 Avance III HD (600.29 MHz (^1H), 150.943 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 564.78 MHz (^{19}F), 242.99 MHz ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$))

Bruker Avance NEO 600 (^1H , 600 MHz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 151 MHz; ^{15}N , 61 MHz; ^{19}F , 565 MHz; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 243 MHz)

Bruker AV 700 Avance III HD (700.07 MHz (^1H), 176.04 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$))

6.2 Elementaranalyse

Die CHN-Analysen wurden mit einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

6.3 Elektrochemische Messungen

Elektrochemische Messungen wurden mit einem 1010 Interface Potentiostaten/Galvonastaten/ZRA der Firma *Gamry Instruments* durchgeführt.

6.4 Massenspektrometrie

MALDI-MS: (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation) Messungen wurden mit einem *Q Exactive Massenspektrometer* im positiven Modus von *Thermo Scientific* durchgeführt. Verwendet wurde eine 20 mg/mL Stammlösung einer DCTB-Matrix (trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) von *Sigma-Aldrich* in THF. Von dieser wurden 45 μL mit 5 μL einer 1 mg/mL Analytenlösung vermischt. Von dieser wurden 1 μL Einheiten auf einem Probenhalter platziert, getrocknet und unter Schutzgas gehandhabt.

DIP-MS (Direct Insertion Probe) Messungen wurden mit einem *ISP Massenspektrometer* und einem *Direct Probe Controller DPC* der Firma *Thermo Scientific* durchgeführt. Verwendet wurde ein Temperaturprogramm: Start bei 70 °C für 35 s, Gradient von 80 °C/min bis 320 °C für 180 s.

6.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem *Bruker D8 Venture Diffraktometer* mit *CMOS Photon 100-Flächendetektor* und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm, Mikrofokusquelle *Incoatec GmbH*) bei Stickstoffkühlung (open-flow N_2 Cryoflex von Bruker) bei 100 K durchgeführt. Die Daten

wurden mit der *Bruker Apex3 Softwaresuite* reduziert und die Molekülstrukturen im Festkörper mittels intrinsischer Phasenmethoden (SHELXT^[145]), gelöst, mit dem SHELXL-Software-Paket^[146] verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Diamond 4-* und *POV-Ray-Software* erstellt.

6.6 Photophysikalische Messungen

UV-Vis Absorptionsspektren wurden mithilfe eines *Agilent Cary 5000*-Spektrophotometers (Serie *UV-Vis-NIR Spectrophotometer*) *PerkinElmer* aufgenommen. Es wurden Standardküvetten aus Quarzglas mit einer Pfadlänge von 1 cm und mit Schraubdeckelverschluss verwendet. Emissions- und Anregungsspektren wurden mithilfe eines *FLS1000*-Photolumineszenzspektrometers der Firma *Edinburgh Instruments* aufgenommen, das mit Doppelmonochromatoren für den Emissions- und Anregungsstrahlengang, einer 450 W Xenonlampe, und Photomultiplier (*PMT-980*) als Detektor ausgestattet ist. Die Emission wurde in einem 90°-Winkel zur Anregungsstrahlung aufgezeichnet. Die Messungen der Lumineszenzlebenszeiten wurden entweder durch eine *μF2-60 W-Xenon-Microsekunden-Blitzlampe* und einem Multikanal-Skaliermodul (*Multi channel scaling, MCS*), einer variabel gepulsten LED (VPLED) und MCS oder einer gepulsten Laserdiode (ELED) mit einer Pulsbreite von 200 ps und einem TCSPC-Modul (*Time-correlated single photon counting*) aufgenommen. Für die *instrument response function* (IRF) wurde Bariumsulfat als Referenz verwendet. Für die Bestimmung der Quantenausbeuten bei Raumtemperatur wurde eine Ulbricht-Kugel (*Integrationssphere*) und für Tieftemperaturmessungen eine *Cryosphere* für das *FLS1000*-Photolumineszenzspektrometer verwendet.

6.7 Quantenchemische Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden von PROF. DR. CHRISTEL M. MARIAN und MARKUS PUTSCHER der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Berechnungen folgen einem ähnlichen Berechnungsprotokoll wie frühere theoretische Studien über andere Zn(Carben)(bdt)-Komplexe.^[82] Das Programmpaket *Gaussian 16*^[147] wurde für die Durchführung aller Geometrieoptimierungen und Schwingungsfrequenzanalysen verwendet. Der def-SV(P)-Basissatz wurde für die Atome der ersten und zweiten Reihe verwendet.^[148] Zur besseren Darstellung der Thiolatladungen wurde der Schwefel-Basissatz durch eine diffuse s-, p- und d-Funktion ergänzt.^[149] Für Zn wurde ein relativistisches, effektives Kernpotential und der zugehörige kontrahierte 6s5p3d-Basissatz gewählt.^[150] Um die elektrostatischen Wechselwirkungen der Lösungsmittel zu berücksichtigen, wurde das PCM-Modell verwendet.^[151] Die Gleichgewichtsgeometrien des elektronischen Grundzustands wurden mit

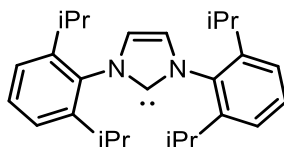
Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach Kohn-Sham mit dem BH-LYP-Funktional^[152] und Grimme D3 Dispersionskorrekturen bestimmt.^[153] Für die Geometrien der angeregten Singulettzustände wurden zeitabhängige Dichtefunktionalrechnungen (TDDFT) durchgeführt, während für die Geometrien der angeregten Triplettzustände die Tamm-Dancoff-Näherung verwendet wurde. In einem Fall musste in diesem Schritt das PBE0-Funktional^[154] verwendet werden, da bei Verwendung des BH-LYP-Funktionals kein Minimum gefunden werden konnte. Anregungsenergien und elektrische Übergangsdipolmomente wurden mit der DFT/MRCI-Methode unter Verwendung des R2018-Hamiltonians (kurzer Parametersatz, Energiewahlschwelle $E_{\text{sel}}=0,8 E_{\text{h}}$, 21 Singulett- und 20 Triplett-Wurzeln) berechnet.^[155] Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente und gemischte Wellenfunktionen, die zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten von Spin-verbotenen Übergängen erforderlich sind, wurden mit SPOCK berechnet.^[156] Die Ratenkonstanten für ISC- und RISC wurden mit dem Programm VIBES in der Franck-Condon-Näherung (FC) ermittelt.^[157] Die Integration der Autokorrelationsfunktion wurde über ein Intervall von 3000 fs bei 65536 Gitterpunkten mit einer Gaussianfunktion mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} gedämpft.

6.8 Präparative Synthesen

Alle Synthesen wurden mit kommerziell erhältlichen Chemikalien und in Standardglasgeräten durchgeführt. Luft- und wasserempfindliche Synthesen wurden unter Schlenktechnik unter Schutzgasatmosphäre mit Stickstoff oder Argon durchgeführt.

6.8.1 Metallorganische Radikale

6.8.1.1 1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IDipp) A

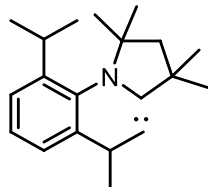


Zur Synthese von 1,3-Bis(2,6-Diisopropyl)phenylimidazol-2-yliden wurde Kalium-*tert*-butanolat (316.80 mg, 2.82 mmol, 1.2 Äq.) innerhalb der Glovebox abgewogen und in einen 100 mL Schlenkkolben überführt. 1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (1.0 g, 2.35 mmol, 1 Äq.) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch in 40 mL THF gelöst. Die Reaktion wurde für 23h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der zurückgebliebene gelbliche Feststoff in 20 mL Toluol gelöst. Das Gemisch wurde auf ca. 60°C erhitzt und inert filtriert. Erneutes Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* ergab einen gräulichen Feststoff, welcher mit Pentan gewaschen und anschließend im Vollvakuum weiter getrocknet wurde. Verbindung **A** wurde als grauer Feststoff (716 mg, 1.84 mmol, 78%) erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ (ppm): 7.25 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.79 \text{ Hz}$, 2H), 7.13

(d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.50$ Hz, 3H), 6.58 (s, 1H), 2.92 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.99$ Hz, 4H), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.06$ Hz, 12H), 1.15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.06$ Hz, 12H).

6.8.1.2 1-(2,6Di-*iso*-propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden (CAAC^{Me}) B

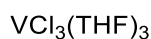


KHMDS (2.67 g, 13.39 mmol, 1.0 Äq.) wurde innerhalb der Glovebox abgewogen und in einem 250 mL Schlenkkolben überführt. Anschließend wurden 90 mL trockenes Toluol und [HCAAC^{Me}][BF₄] (5.00 g, 13.39 mmol, 1.0 Äq) wurde unter Argon-Gegenstrom hinzugefügt und die Reaktion für 15h gerührt. Unter verminderten Druck wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der erhaltene Feststoff bei 60° C und 0,013 mbar für 4h sublimiert.

CAAC^{Me} (B) wurde als weißer, leicht gelber Feststoff (1,05 g, 3.68 mmol, 28%) isoliert.

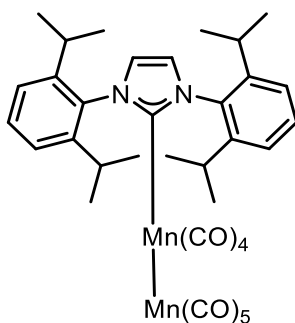
¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25°C): δ (ppm): 7.25-7.14 (m, 3H), 3.15 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.80$ Hz, 2H), 1.54 (s, 2H) 1,45 (s, 6H), 1.24 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 12H), 1.08 (s, 6H).

6.8.1.3 Synthese von Vanadiumtrichlorid 3THF ^[102] C



Vanadiumchlorid (2.5 g, 15.89 mmol, 1 Äq.) wurde innerhalb der Glovebox abgewogen und in einem 100 mL Schlenkkolben überführt. Dem Feststoff wurde 50 mL trockenes THF hinzugefügt und für 22h zum Reflux (85° C) erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf -85° C runtergekühlt und inert filtriert. Der rote, kristalline Feststoff wurde mit 20 mL trockenem Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt C wurde als roter kristalliner Feststoff (4.30 g, 11.60 mmol, 73%) isoliert.

IR als Nujol-Verreibung: 1010 cm⁻¹ (s, CH-Valenzschwingung), 850 cm⁻¹ (br, CH-Valenzschwingung)

6.8.1.4 Synthese von Dimangan(1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)-nonacarbonyl 36**36**

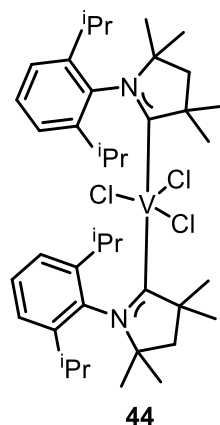
1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (50mg, 0,128 mmol, 2.0 Äq.) und Dimangandecacarbonyl (25.09 mg, 0,064 mmol, 1.0 Äq.) innerhalb der Glovebox eingewogen und in 2 mL THF gelöst. Die gelbe Lösung färbte sich innerhalb von 5 min tieforange. Die Reaktionslösung wurde für 49h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können durch Kristallisation aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden (15.9 mg, 0.025 mmol, 39%).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25°C): δ (ppm): 7.25 (t, ³J_{H-H} = 7.80 Hz, 2H), 7.10 (d, ³J_{H-H} = 7.80 Hz, 4H), 6.48 (s, 2H), 2.84 (sept, ³J_{H-H} = 6.90 Hz, 4H), 1.47 (d, ³J_{H-H} = 6.80 Hz, 12H) 1,45 (s, 6H), 1.00 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H).

¹³C{¹H}-NMR (150.94 MHz, C₆D₆, 25°C): 146.25 (s), 137.00 (s), 130.95 (s), 125.75 (s), 124.53 (s), 28.56 (s), 25.56 (s), 22.53 (s)

CHN-Analyse: Berechnet: C: 57.53, H: 4.96, N: 3.73. Gemessen: C: 57.7, H: 4.9, N: 4.0.

6.8.2 Synthese von Bis(CAAC^{Me})VCl₃ **44**



CAAC^{Me} (**A**) (100 mg, 0,350 mmol, 4.0 Äq.) und Vanadium(III)chlorid (13.77 mg, 0,088 mmol, 1 Äq.) wurden innerhalb der Glovebox abgewogen und in 3 mL trockenem THF suspendiert und für drei Wochen bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dem Feststoff wurde 0.6 mL trockenes Benzol hinzugefügt. Die Suspension wurde über Celite filtriert und mit 4 mL trockenem Pentan nachgespült. Die klare tiebraune Lösung wurde zur Kristallisation in den Gefrierschrank (-40° C) gestellt. Nach einer Woche wurde das Produkt in Form von orange-braunen Kristallen erhalten.

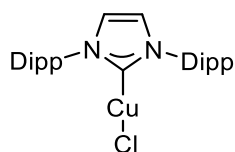
¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25°C): paramagnetisch, nicht auswertbar.

Massenspektrometrie: DIP-MS: Spezies nicht detektiert.

CHN-Analyse: Berechnet: C: 67.31, H: 8.54, N: 3.65. Gemessen: C: 67.3, H: 8.7, N: 3.8.

6.8.3 Bimetallische Photokatalyse

6.8.3.1 Synthese von 1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidenkupfer(I)chlorid [(IDipp)CuCl] **55**

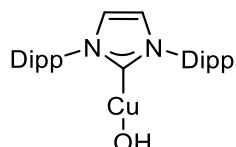


Zur Synthese von [(IDipp)CuCl] (**55**) wurden in einem Schlenkkolben CuCl (1.47 g, 14.82 mmol, 1 eq.), IDipp · HCl (6.3 g, 14.82 mmol, 1 eq.) und Kaliumcarbonat (6.15 g, 44.46 mmol, 3 eq.) abgewogen. Das Reaktionsgemisch wurde in 70 mL Aceton suspendiert und für 16h zum Reflux erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch inert über Celite filtriert und der Rückstand mit 15 mL Dichlormethan gewaschen. Die filtrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck auf ein Drittel eingeeengt. Unter Zugabe von 50 mL Pentan wurde ein weißer Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit 3x 20 mL Pentan

gewaschen. Das Produkt **55** wurde als weißer, kristalliner Feststoff isoliert (3.02g, 6.19 mmol, 42%).

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₃Cl, 25°C): δ (ppm): 7.48 (t, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H), 7.29 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 4H), 7.13 (s, 2H), 2.56 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 4H), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 12H), 1.25 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 12H).

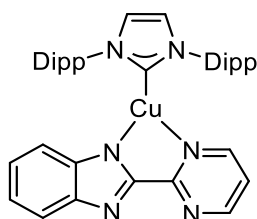
6.8.3.2 Synthese von [CuOH(IDipp)] **56**



Zur Synthese von [(IDipp)CuOH] (**56**) wurden innerhalb der Glovebox [(IDipp)CuCl] (**6**) (500 mg, 1.03 mmol, 1 eq.) und Cäsiumhydroxid Monohydrat (344.40 mg, 2.05 mmol, 2 eq.) abgewogen. Dem Gemisch wurden 10-20 Kügelchen Molsieb 4Å hinzugefügt. Anschließend wurde das Gemisch in 10 mL THF suspendiert und für 72 h bei RT gerührt. Danach wurde das Gemisch über Celite filtriert und die klare Lösung wurde auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und 10 ml Pentan hinzugefügt- Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Pentan gewaschen und getrocknet. (300 mg, mmol, 639.45 µmol, 63%)

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25°C): δ (ppm): 7.21 (t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H), 7.06 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 6.27 (s, 2H), 2.59 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 4H), 1.37 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H), 1.07 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H), -0.74 ppm (s, OH).

6.8.3.3 Synthese von [Cu(pmbim)(IDipp)] **57**

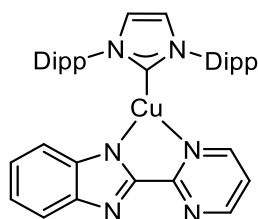


Zur Synthese des Komplex **57** wurde [(IDipp)CuOH] (**7**) (250 mg, 532.88 µmol, 1 eq.), 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol (104.56 mg, 532.88 µmol, 1 eq.) und 10-20 Kügelchen Molsieb 4A in 10 mL THF suspendiert und für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene Feststoff wurde mit je 3 x 5 mL Pentan und 3 x 5 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten (286 mg, 441,80 µmol, 83%)

¹H-NMR (400.25 MHz, THF-d₈, 25°C): δ (ppm): 7.70 (t, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.49 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 4H), 7.35 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 3H) 6.76-6.69 (m, 2H), 6.59 (t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H),

5.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 1H), 2.82 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 4H), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H), 1.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H).

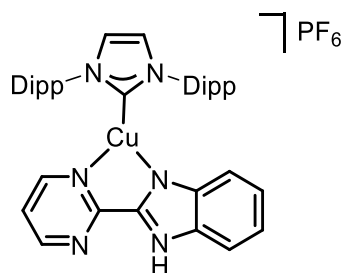
6.8.3.4 Alternative Synthese von [(IDipp)Cu(pmbim)] **57**



Zur Synthese von Verbindung **57** wurden [(IDipp)CuCl] **55** (100 mg, 205.09 μmol , 1 eq.) und Kalium-*tert*-Butanolat (23.01 mg, 205.09 μmol , 1 eq.) innerhalb der Glovebox abgewogen und in 10 mL THF gelöst. Das Gemisch wurde für 30 min bei RT gerührt und anschließend wurde der 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol (40.24 mg, 205.90 μmol , 1 eq.) hinzugefügt und das Gemisch wurde für weitere 12 h bei RT gerührt. Danach wurde das Gemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde mit 3x 5 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff isoliert (83 mg, 128 μmol , 62%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 7.70 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H), 7.50-7.39 (m, 7H), 7.22 (s, 2H), 6.89 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H), 6.78 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 1H), 6.71 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H), 5.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H), 2.75 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 4H), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H), 1.14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H).

6.8.3.5 Synthese von [(IDipp)Cu(pmbimH)][PF₆] **58**



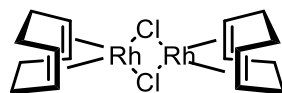
Zur Synthese von Komplex **58** wurden [CuCl(IDipp)] (500 mg 1.025 mmol, 1eq.), 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol (201 mg, 1.025 mmol, 1 eq.) und KPF_6 (189 mg, 1.025 mmol, 1 eq.) in 20 mL Dichlormethan gelöst und für 24h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert. Die klare gelbe Lösung wurde mit Pentan überschichtet und zur Kristallisation ruhen gelassen. Das Produkt wurde in Form von gelben Kristallen isoliert (419 mg, 528.10 μmol , 51%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 10.94 (s(br), NH) 7.77 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H), 7.66 (s(br), 2H), 7.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 4H), 7.37 (s(br), 1H), 7.32 (s, 2H), 7.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$

Hz, 1H), 7.13 (s(br), 1H), 5.72 (s(br), 1H), 2.70 (sept, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, 4H), 1.28 (d, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 12H), 1.12 (d, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 12H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): -144.35 (sept, $J_{P-F} = 700$ Hz).

6.8.3.7 Synthese von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ **51**

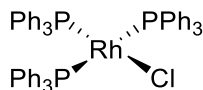


Zur Synthese von Komplex **51** wurden Rhodium(III)chlorid Trihydrat (1 g, 3.80 mmol, 1 eq.), 1,5-Cyclooctadien (1.49 mL, 12.11 mmol, 3.2 eq.) und Natriumcarbonat (442.79 mg, 4.18 mmol, 1.1 eq.) in 10 mL Ethanol:Wasser-Gemisch (5:1) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde in Summe für 18h zum Reflux erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 3 x 50 mL Pentan und mit 4 x 60 mL Wasser:Methanol-Gemisch (5:1) gewaschen. Anschließend wurde der olivgrüne Feststoff im Vakuum getrocknet (612 mg, 1.24 mmol, 65%).

^1H -NMR (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 4.24 (s, 4H), 2.51-2.49 (m, 4H), 1.78 (dd, $^3J_{H-H} = 7.1$ Hz, $^3J_{H-H} = 8.4$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): 78.60 (d, $J_{C-Rh} = 14.0$ Hz), 30.87 (s).

6.8.3.8 Synthese von Wilkinson Katalysators $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ **52**

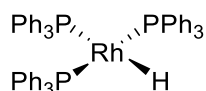


Zur Synthese von Komplex **52** wurden Rhodium(III)chlorid Trihydrat (250 mg, 949.49 μmol , 1 eq.) in 9 mL Ethanol gelöst. Triphenylphosphan (1.49 g, 5.7 mmol, 6 eq.) wurden in 45 mL Ethanol gelöst und zur Rhodiumchlorid-Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2h zum Reflux erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde heiß filtriert und mit 3 x 50 mL Diethylether gewaschen. Anschließend wurde der tiefrote Feststoff im Vakuum getrocknet (598 mg, 646.33 μmol , 68%)

^1H -NMR (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 7.48-7.42 (m, 18H) 7.21-7.19 (m, 6H), 7.09-7.05 (m, 14H) 6.95-6.89 (m, 7H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 48.06 (dt, $J_{P-P} = 40$ Hz, $J_{P-Rh} = 191$ Hz), 31.38 (dd, $J_{P-P} = 37$ Hz, $J_{P-Rh} = 144$ Hz).

6.8.3.9 Synthese von Hydrido(tris(triphenylphosphan)rhodium(I) [RhH(PPh₃)₃] **53**

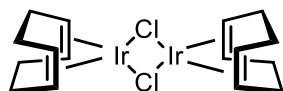


Zur Synthese von Komplex **53** wurde der Wilkinson Katalysator **52** (350 mg, 378 μmol , 1 eq.) in 15 mL Toluol suspendiert. Anschließend wurde dem Gemisch Triethylsilan (157 μL , 983 μmol , 2.6 eq.) hinzugefügt. Das Gemisch wurde für 10 min bei 70°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der gelborange Feststoff mit 3 x 10 mL Pentan gewaschen. Das Produkt wurde als gelboranger Feststoff isoliert (279 mg, 313.21 μmol , 83%, leichte Verunreinigungen Triphenylphosphanoxid).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25°C): δ (ppm): 7.81-7.61 (m, 15H), 7.31-6.60 (m, 30H), -7-91 (d(br), $J_{\text{H-Rh}}$ = 11.3 Hz, 1H).

³¹P{¹H}-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ (ppm): 57.27 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 191 Hz), 41.42 (br).

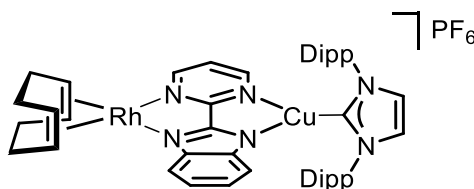
6.8.3.10 Synthese von [Ir(COD)Cl] **54**



Zur Synthese von Verbindung **54** wurden Iridiumchlorid Trihydrat (250 mg, 709 μmol , 1 eq) und 1,5-Cyclooctadien (1.2 ml, 9.77 mmol, 12.5 eq.) in 11.8 mL Isopropanol und 7 mL Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4h zum Reflux erhitzt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Der tieforange Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (50 mg, 74.43 μmol , 21%)

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ (ppm): 4.28 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 2.81 Hz, 4H), 1.97 (m, 4H), 1.20 (m, 4H).

6.8.3.11 Synthese von [Rh(COD)(pmbim)Cu(IDipp)]PF₆ **60**



Zur Synthese des bimetallichen Komplex **60** wurden [Rh(COD)Cl]₂ **51** (40 mg, 81.12 μmol , 1 eq.), (Cu(pmbim)(IDipp)) **57** (105.03 mg, 162.25 μmol , 2 eq.) und KPF₆ (29.86 mg, 162.25 μmol , 2 eq.) in 16 mL Dichlormethan gelöst und für 11,5h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Gemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. (Rohprodukt: 92 mg, kleinere Verunreinigungen, 56%). Ein Teil des gelben Feststoffs

wurde zur Umkristallisation in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet. Das reine Produkt wurde in Form von orangen Kristallen isoliert. (37 mg, 36.51 μmol , 23%)

$^1\text{H-NMR}$ (600.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 7.85 (s(br), 1H), 7.74 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H), 7.48 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 4H), 7.29-7.24 (m, 3H) 7.03-6.93 (m, 4H), 5.72 (s(br), 1H), 5.29 (s(br), 2H), 4.13 (s(br), 1H) 2.67 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 4H), 2.48 (m(br), 4H), 2.04 (m(br), 4H), 1.27 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H), 1.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H).

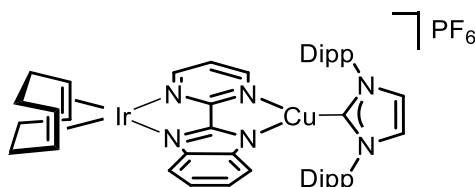
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.94 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 180.1 (s), 158.7 (s), 155.1 (s), 147.0 (s), 143.1 (s), 142.7 (s), 135.6 (s), 130.8 (s), 124.6 (s), 124.1 (s), 123.9 (s), 123.8 (s), 123.4 (s), 118.3 (s) 115.6 (s), 82.01 (s), 31.2 (s), 30.2 (s), 28.9 (s), 24.2 (s), 23.2 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (564.83 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -73.33 (d, $J_{\text{F-P}} = 716$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (243.00 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -144.48 (sept, $J_{\text{P-F}} = 711$ Hz).

CHN-Analyse: Berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{55}\text{CuF}_6\text{RhN}_6\text{P}$: C: 55.06, H: 5.53, N: 8.38. Gemessen: C: 54.9, H: 5.6, N: 8.2.

6.8.3.12 Synthese von $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ **61**



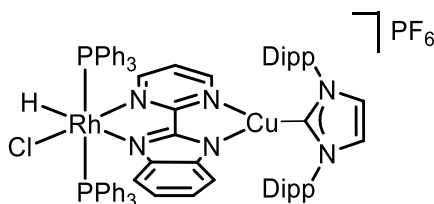
Zur Synthese des bimetallichen Komplex **61** wurden $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ **54** (75 mg, 81.12 μmol , 1 eq.), $[(\text{IDipp})\text{Cu}(\text{pmbim})]$ **57** (105.03 mg, 162.25 μmol , 2 eq.) und KPF_6 (29.86 mg, 162.25 μmol , 2 eq.) in 16 mL Dichlormethan gelöst und für 11,5h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Gemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der rote Feststoff wurde in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Das Produkt wurde in Form von tiefroten Kristallen erhalten (95 mg, 87.09 μmol , 39%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 8.13 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 1H), 7.75 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H), 7.49 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H), 7.38 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz, 1H), 7.31 (s, 2H) 7.21-7.20 (m, 1H), 7.15-7.14 (m, 2H), 6.99-6.96 (m, 1H) 5.76 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, 1H), 5.16 (m, 2H), 2H), 3.86 (m, 2H) 2.67 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 4H), 2.29-2.27 (m, 4H), 1.92-1.74 (m, 4H), 1.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H), 1.14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.94 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 179.7 (s), 161.24 (s), 159.8 (s), 159.6 (s), 155.1 (s), 146.7 (s), 143.6 (s), 142.5 (s), 135.3(s), 130.8 (s), 125.3 (s), 124.7 (s), 124.2 (s), 123.9 (s), 122.2 (s), 118.5 (s), 115.7 (s), 68.2 (s), 66.0 (s) 32.4 (s), 30.6 (s), 28.9 (s), 24.9 (s), 23.3 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.61 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -73.33 (d, $J_{\text{F-P}} = 709$ Hz).

6.8.3.14 Synthese von $\text{RhCl(H)(PPh}_3)_2(\text{pmbim})\text{Cu(IDipp)]PF}_6$ **76**



Zur Synthese von Verbindung **76** wurde $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ **52** (68.69 mg, 74.3 μmol , 1 eq.) und $[(\text{IDipp})\text{Cu}(\text{pmbimH})][\text{PF}_6]$ **58** (59.00 mg, 74.3 μmol , 1 eq.) in 10 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 18h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff mit 3 x 5 mL Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde in 5 mL THF aufgenommen und mit 5 mL Diethylether überschichtet. Das Produkt wurde in Form von gelben Kristallen erhalten (91 mg, 62.53 μmol , 84%) Verunreinigungen durch geringe Mengen Ph_3PO). Durch erneute Kristallisation wurden 11 mg der Verbindung als Einkristalle isoliert und für photophysikalische Messungen verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, THF-d_8 , 25°C): δ (ppm): 8.86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.0$ Hz, 1H), 7.78 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 4H), 7.29-7.25 (m, 2H), 7.21-7.16 (m, 12H), 7.12 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 6H), 6.97 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 12H), 6.60-6.55 (m, 1H), 6.47-6.43 (m, 1H), 6.34 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 1H), 5.58 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 1H), 2.77 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 4H), 1.30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H), 1.22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H), -13.44 (dd, $^3J_{\text{H-Rh}} = 23.1$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 11.6$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.94 MHz, THF-d_8 , 25°C): δ (ppm): 180.6 (s), 159.4 (s), 159.0 (s), 158.1 (s), 154.0 (s), 147.1 (s), 143.8 (s), 142.0 (s), 136.5 (s), 134.4 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 6$ Hz); 131.8 (s), 131.3 (s), 131.1 (s), 131.0 (s), 130.9 (s), 128.6 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 5$ Hz) 125.6 (s), 125.5 (s), 123.5 (s), 123.2 (s), 122.3 (s), 118.4 (s), 117.0 (s), 29.8 (s), 26.4 (s), 25.8 (s), 23.6 (s).

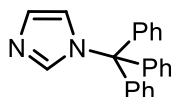
$^{19}\text{F-NMR}$ (564.83 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -74.03 (d, $J_{\text{F-P}} = 711$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (243 MHz, THF-d_8 , 25°C): δ (ppm): 28.82 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 100$ Hz), -144.10 (sept, $J_{\text{P-F}} = 706$ Hz).

MALDI-HRMS m/z : 1309.3 $[\text{M}-\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{ClCuP}_2\text{Rh}]^+$.

6.8.4 Niedrig koordinierte Zn(II)-Komplexe

6.8.4.1 Synthese von Tritylimidazol **84**

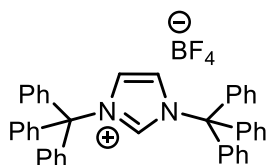


Zur Synthese von Verbindung **84** wurde Tritylchlorid (5.58 g, 20.0 mmol, 1.0 eq) in 100 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde dem Reaktionsgemisch eine Lösung aus Imidazol (1.36 g, 20.00 mmol, 1.0 eq) und Triethylamin (2.8 mL, 20.0 mmol, 1.0 eq.) in 50 mL Dichlormethan über einen Zeitraum von 1.5h zugetropft. Das

Reaktionsgemisch wurde für 24h bei RT gerührt und anschließend mit 20 mL Ammoniumchloridlösung (10 wt%) und 20 mL vollentsalztem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation des weißgelben Feststoffs erfolgte aus Dichlormethan:Hexan (1:1). Das Produkt wurde in Form von weißen Kristallen erhalten (3.938 g, 12.69 mmol, 63%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 7.54 (s(br), 1H), 7.34-7.33 (m, 9H), 7.14-7.12 (m, 7H), 6.85 (s(br), 1H).

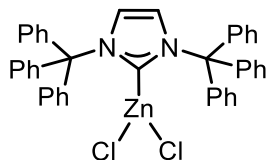
6.8.4.2 Synthese von [ITr·HBF₄] **85**



Zur Synthese von Verbindung **85** wurde Tritylimidazol (273 mg, 0.9 mmol, 1.0 eq.) und Trityltetrafluoroborat (291.24 mg, 0.9 mmol, 1.0 eq.) wurden in 20 mL Toluol suspendiert und für 24h stark gerührt. Das Lösungsmittel wurde ab dekantiert und der zurückgebliebene Feststoff getrocknet und in 20 mL trockenem Dichlormethan aufgenommen und zur Kristallisation mit äquivalenter Menge Cyclohexan überschichtet. (455 mg, 0.71 mmol 81% Ausbeute)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ [ppm] = 8.03 (t, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H), 7.46-7.40 (m, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 2H), 7.40-7.38 (m, 20H), 7.11-7.08 (m, 12H).

6.8.4.3 Synthese von [ZnCl₂(ITr)] **86**



Zur Synthese von Verbindung **86** wurde ITr·HBF₄ (300 mg, 468.36 μmol, 1.0 eq.) und Natriumbis(trimethylsilyl)amid (90.18 mg, 491.78 μmol, 1.05 eq.) in 30 mL trockenem Toluol suspendiert. Die Suspension wurde für 24h im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde das Gemisch inert filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in 5 mL THF aufgenommen und zu ZnCl₂ (51.06 mg, 374.69 μmol, 0.8 eq.) hinzugefügt. Die orangene Lösung wurde für 2h gerührt und mit 5 mL Toluol überschichtet. Nach 48h wurde die Lösung abgenommen und die entstandenen

Kristalle wurden mit 2x 5 mL Toluol und 5 mL Cyclohexan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde in Form weißgelben Kristalle erhalten (135 mg, 196.24 μ mol, 42%).

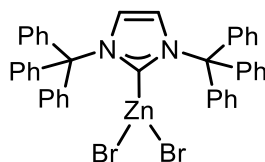
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 7.38-7.31 (m, 23H, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.27-7.24 (m, 7H, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.18 (s, 2H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 176.1 (s), 143.0 (s), 138.4 (s, *toluene*) 131.6 (s), 130.6 (s), 130.5 (s), 130.4 (s), 130.2 (s), 129.7 (s, *toluene*) 129.1 (s, *toluene*), 128.9 (s), 128.6 (s), 128.4 (s), 127.8 (s), 127.6 (s), 126.0 (s, *toluene*), 125.1 (s), 80.0 (s), 21.5 (s, *toluene*).

$^{15}\text{N-NMR}$ (60 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 210.5.

CHN-Analyse: Berechnet $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{ZnCl}_2$: C, 73.80; H, 5.16; N, 3.59. Gemessen: C, 72.9; H, 5.2; N, 3.9.

6.8.4.4 Synthese von $[\text{ZnBr}_2(\text{ITr})]$ **87**



Zur Synthese von Komplex **87** wurde $\text{ITr}\cdot\text{HBF}_4$ (510 mg, 796.21 μ mol, 1.00 eq.) und Natriumbis(trimethylsilyl)amid (153.31 mg, 836.02 μ mol, 1.05 eq.) in 30 mL trockenem Toluol suspendiert. Die Suspension wurde für 24h im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde das Gemisch inert filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in 5 mL THF aufgenommen und zu ZnBr_2 (143.44 mg, 636.97 μ mol, 0.8 eq.) hinzugefügt. Die orangene Lösung wurde für 2h gerührt und mit 5 mL Toluol überschichtet. Nach 48h wurde die Lösung abgenommen und die entstandenen Kristalle wurden mit 2x 5 mL Toluol und 5 mL Cyclohexan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde in Form weißgelben Kristalle erhalten (359 mg, 461.80 μ mol, 58%).

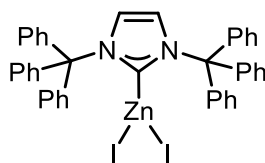
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 7.37-7.32 (m, 23H, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.28-7.25 (m, 7H, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.17 (s, 2H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 175.4 (s), 142.9 (s), 130.5 (s), 130.4 (s), 129.6 (s), 129.0 (s), 128.9 (s), 126.0 (s), 125.3 (s), 80.2 (s).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 209.9.

CHN-Analyse: Berechnet $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{ZnBr}_2$: C:66.26, H:4.63, N:3.22. Gemessen: C:66.6, H:4.8, N:3.5.

6.8.4.5 Synthese von [ZnI₂(ITr)] **88**



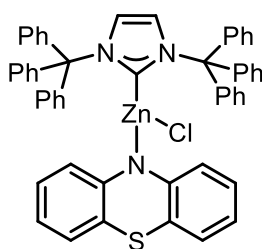
Zur Synthese von Verbindung **88** wurde ITr·HBF₄ (500 mg, 780.60 μmol, 1.0 eq.) und Natriumbis(trimethylsilyl)amid (150.30 mg, 819.60 μmol, 1.05 eq.) in 50 mL trockenem Toluol suspendiert. Die Suspension wurde für 24h im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde das Gemisch inert filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in 5 mL THF aufgenommen und zu ZnI₂ (199.35 mg, 624.50 μmol, 0.8 eq.) hinzugefügt. Die orangene Lösung wurde für 2h gerührt und mit 5 mL Toluol überschichtet. Nach 48h wurde die Lösung abgenommen und die entstandenen Kristalle wurden mit 2x 5 mL Toluol und 5 mL Cyclohexan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde in Form weißgelben Kristalle erhalten (166.10 mg, 190.47 μmol, 24%).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = 7.36-7.35 (m, 24H, C(C₆H₅)₃), 7.31-7.26 (m, 6H, C(C₆H₅)₃), 7.15 (s, 2H, CH).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = 173.9 (s), 142.9 (s), 130.8 (s), 130.6 (s), 125.5 (s), 80.6 (s).

CHN-Analyse: Berechnet: C₄₈H₄₀N₂ZnI₂ (C₇H₈): C:59.80, H:4.18, N:2.91. Gemessen: C:59.6, H:4.2, N:3.0.

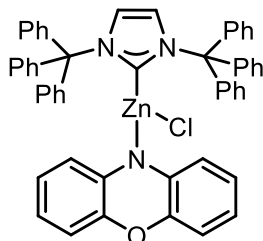
6.8.4.6 Synthese von [ZnCl(ITr)(ptz)] **89**



Zur Synthese von Verbindung **89** wurde Komplex **86** (30 mg, 43.54 μmol, 1.0 Äq.) und Natriumphenothiazin (13.09 mg, 43.54 μmol, 1.0 Äq.) in 5 mL THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 24h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff in Toluol aufgenommen. Kristallisation des Produkts gelang durch Gasphasendiffusion mittels Toluol Pentan in Form von grüngelben Kristallen (5 mg, 5.6 μmol, 14 %, (verunreinigt)).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = 7.91-7.88 (m, 1H), 7.82-7.77 (m, 1H), 7.37-7.35 (m, 7H), 7.26-7.10 (m, 26H), 6.94-6.82 (m, 2H), 6.77-6.52 (m; 4H).

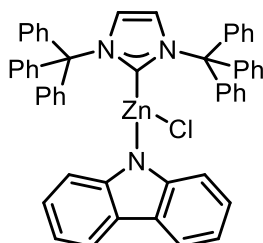
6.8.4.7 Synthese von [ZnCl(ITr)(pnz)] **90**



Zur Synthese von Verbindung **90** wurde Komplex **86** (10 mg, 14.51 μmol, 1.0 eq.) und Natriumphnoxazin (2.98 mg, 14.51 μmol, 1.0 eq.) in 0.6 mL THF gelöst. Kristallisation des Produkts gelang durch Gasphasendiffusion mittels Tetrahydrofuran:Pentan (1:1) in Form von grüngelben Kristallen (11 mg, 13 μmol, 18 %, (verunreinigt)).

Im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **90** konnte keine Zuordnung der Signale erfolgen, da mehrere Signale von nicht identifizierten Spezies beobachtet wurden, was auf eine Instabilität hindeuten könnte, die eine Charakterisierung von **90** in Lösung nicht ermöglichen.

6.8.4.8 Synthese von [ZnCl(cz^{tBu})(ITr)] **91**



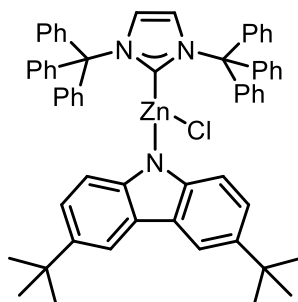
Zur Synthese von Komplex **91** wurde [ZnCl₂(ITr)] **86** (100 mg, 136.97 μmol, 1.00 eq.) und 1,9 Natriumcarbazolat (27.93 mg, 147.93 μmol, 1.08 eq.) in 10 mL THF vorgelegt und für 24h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in 4 mL Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Die Lösung wurde mit äquimolarer Menge Pentan überschichtet und zur Kristallisation auf -40°C gekühlt. Das Produkt wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten (30 mg, 36 μmol, 56%(verunreinigt)).

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = 7.91-7.86 (m, 2H), 7.60-7.59 (m, 1H), 7.33-7.32 (m, 11H), 7.26-7.23 (m, 2H), 7.19 (s, 2H), 7.13-7.02 (m; 19H), 6.89-6.85 (m; 2H).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = 176.4 (s), 142.3 (s), 130.7 (s), 129.8 (s), 129.6 (s), 129.1 (s), 128.9 (s), 126.9 (s), 126.0 (s), 80.7 (s).

^{15}N NMR (50 MHz, THF-d8): δ [ppm] = -170.5.

6.8.4.9 Synthese von $[\text{ZnCl}(\text{cz}^{\text{tBu}})(\text{ITr})]$ **92**



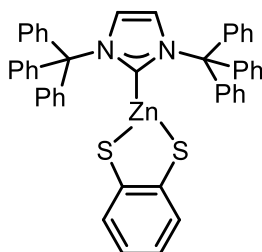
Zur Synthese von Komplex **92** wurde $[\text{ZnCl}_2(\text{ITr})]$ **86** (85 mg, 116.43 μmol , 1.00 eq.) und 1,9 Natrium(1,9-di-*tert*-butyl)carbazolat (40.3 mg, 122.25 μmol , 1.05 eq.) in 8 mL THF vorgelegt und für 24h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in 4 mL Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Die Lösung wurde mit äquimolarer Menge Pentan überschichtet und zur Kristallisation auf -40°C gekühlt. Das Produkt wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten (56.3 mg, 57.51 μmol , 49% (verunreinigt)).

^1H -NMR (600 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ [ppm] = 8.53 (d, , $^2J_{\text{H-H}} = 31.7$ Hz, 2H), 8.20 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz 1H), 7.63 (dd, , $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 56.3$ Hz, 2H), 7.39-7.38 (m, 12H), 7.18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, 1H) 6.92-6.90 (m, 12H), 7.02-6.99 (m; 5H), 6.80-6.78 (m; 6H), 6.56 (s, 1H), 1.60 (d; , $^3J_{\text{H-H}} = 24.2$ Hz, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ [ppm] = 177.2 (s), 141.5 (s), 130.1 (s), 129.4 (s), 128.8 (s), 128.3 (s), 125.4 (s), 122.8 (s), 120.7 (s), 116.5 (s), 116.0 (s), 115.1 (s), 112.7 (s), 80.4 (s), 34.8(s), 32.7 (d, $J_{\text{C-C}} = 8.4$ Hz).

^{15}N -NMR (60 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -171.46.

6.8.4.10 Synthese von $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{Ph})\text{ITr}]$ **93**



Zur Synthese von Verbindung **93** wurde Komplex **86** (60 mg, 88 μmol , 1.0 Äq.) in 6 mL THF gelöst. 1,2-Dinatriumdithiophenolat (18 mg, 96 μmol , 1.1 Äq.) wurde dem Reaktionsgemisch hinzugefügt und die entstandene Suspension wurde für 24h gerührt. Das Lösungsmittel wurde

unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in 4 ml Dichlormethan aufgenommen und mit *n*-Pentan überschichtet. Das Produkt wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten (21 mg, 29 μ mol, 32%).

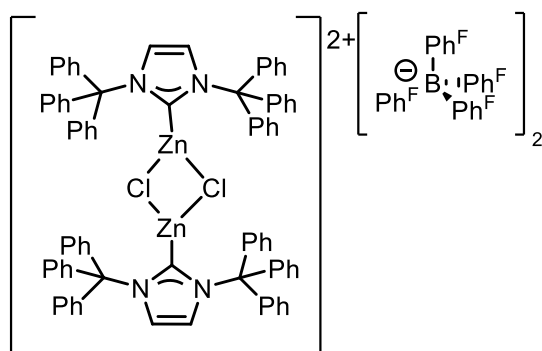
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$, 25°C): δ [ppm] = 7.37-7.30 (m, 19H), 7.23 (s, 2H), 7.16-7.14 (m, 11H), 6.98-6.96 (m, 2H), 6.46-6.45 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$, 25°C): δ [ppm] = 180.2 (s), 144.8 (s), 141.1 (s), 130.8 (s), 130.0 (s), 129.8 (s), 129.4 (d, $J_{\text{C-F}} = 9.5$ Hz), 129.2 (s), 128.8 (s), 122.0 (s), 120.8 (s), 79.2 (s).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$): δ [ppm] = -169.1.

CHN-Analyse: Berechnet: $\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{ZnS}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.12}$: C, 73.56; H, 4.80; N, 3.62. Gemessen: C, 73.45; H, 4.75; N, 3.7. Selbst nach längerer Trocknung im Hochvakuum ergab die Elementaranalyse und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, dass in der Probe noch DCM (~12 %) vorhanden war. Daher wurden für die photophysikalischen Messungen lösungsmittelfreie Einkristalle aus dem THF/*n*-Pentan-Gemisch hergestellt.

6.8.4.11 Synthese von $[(\text{Zn}(\mu\text{-Cl})(\text{ITr}))_2][\text{BPh}_4]_2$ **94**



Zur Synthese von Verbindung **94** wurde $\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$ (107.21 mg, 116.11 μ mol, 1.00 eq.) wurde in 5 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde ein Überschuss Triethylsilan (0.2 mL) hinzugefügt, bis zur Entfärbung der tiefroten Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dem weißen Feststoff wurde die entsprechende Menge von Komplex **86** (80.00 mg, 116.11 μ mol, 1.0 eq.) hinzugefügt. Anschließend wurde das Gemisch in 10 mL Toluol suspendiert und für 24h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff mit 3x 5 mL Pentan gewaschen. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (6 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Die Reaktionslösung wurde zur Kristallisation vorsichtig mit Pentan (6 mL) überschichtet. Das Produkt wurde in Form von weißgelben Kristallen erhalten (45 mg, 16.89 μ mol, 29%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 7.54 (s, 4H), 7.47-7.42 (m, 36H), 7.27-7.26 (m, 24H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 168.1 (s), 150.0 (s, BArF), 148.4 (s), 137.9 (s, BArf), 136.3 (s), 130.8 (s), 130.5 (d, $J_{\text{C-F}} = 9.5$ Hz), 130.3 (s), 130.2 (s), 129.0 (s), 128.1 (s), 126.6 (s, BArf), 80.4 (s)

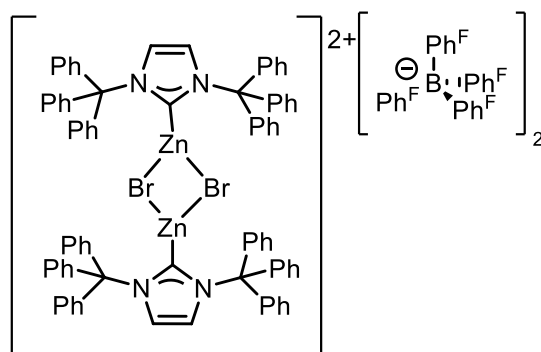
$^{15}\text{N-NMR}$ (60 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = -167.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (60 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = -132.73 (d, $J_{\text{F-C}} = 9.5$ Hz), -165.10 (t, $J_{\text{F-F}} = 20$ Hz), -168.56 (t, $J_{\text{F-F}} = 20$ Hz).

CHN-Analyse: Berechnet $\text{C}_{130}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Zn}_2\text{Br}_2\text{B}_2\text{F}_{40}$ (CH_2Cl_2): C, 57.50; H, 2.54; N, 2.02. Gemessen: C, 57.3; H, 2.9; N, 2.1.

MALDI-HRMS m/z: 651.1 $[\text{M}-\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{ClZn}]^+$, 243.1 $[\text{M}-\text{C}_{63}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}]^+$.

6.8.4.12 Synthese von $[(\text{Zn}(\mu\text{-Br})(\text{ITr}))_2][\text{BPh}^{\text{F}}_4]_2$ **95**



Zur Synthese von Verbindung **95** wurde $\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$ (124.67 mg, 135.16 μmol , 1.00 eq.) wurde in 6 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde ein Überschuss Triethylsilan (0.2 mL) hinzugefügt, bis zur Entfärbung der tiefroten Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dem weißen Feststoff wurde die entsprechende Menge von Komplex **87** (112.00 mg, 128.73 μmol , 1.05 eq.) hinzugefügt. Anschließend wurde das Gemisch in 10 mL Toluol suspendiert und für 24h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff mit 3x 5 mL Pentan gewaschen. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (6 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Die Reaktionslösung wurde zur Kristallisation vorsichtig mit Pentan (6 mL) überschichtet. Das Produkt wurde in Form von weißgelben Kristallen erhalten (50 mg, 16.89 μmol , 14 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 7.50 (s; 4H), 7.47-7.40 (m, 36H), 7.27-7.25 (m, 24H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ [ppm] = 179.4 (s), 141.9 (s), 130.6 (d, $J_{\text{F-C}} = 6$ Hz), 130.2 (s), 126.6 (s), 80.4 (s).

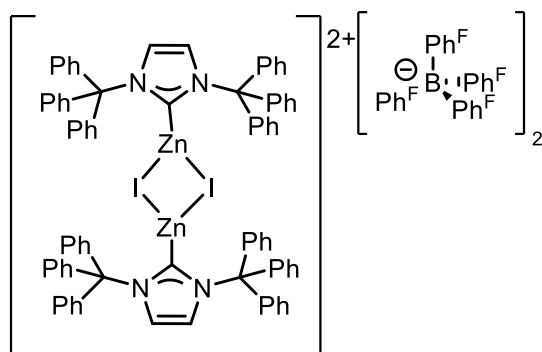
¹⁵N-NMR (50 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = -167.9..

¹⁹F-NMR (470 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = -132.72 (d, *J*_{F-C} = 10 Hz), -165.10 (t, *J*_{F-F} = 23 Hz), -168.56 (t, *J*_{F-F} = 20 Hz)

CHN-Analyse: Berechnet C₁₃₀H₆₄N₄Zn₂Br₂B₂F₄₀ (C₅H₁₂): C:57.37, H:2.71, N:1.98. Gemessen: C:57.1, H:2.9, N:1.9.

MALDI-HRMS m/z: 697.1 [M-C₄₁H₃₂N₂BrZn]⁺, 243.1 [M-C₆₃H₅₁N₄Br₂Zn]⁺.

6.8.4.13 Synthese von [(Zn(μ-I)(ITr))₂][BPh^F₄]₂ **96**



Zur Synthese von Verbindung **25** wurde Ph₃C-B(Ar^F)₄ (53.00 mg, 57.46 μmol, 1.00 eq.) wurde in 6 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde ein Überschuss Triethylsilan (0.2 mL) hinzugefügt, bis zur Entfärbung der tiefroten Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dem weißen Feststoff wurde die entsprechende Menge von Komplex **88** (50.00 mg, 57.46 μmol, 1.00 eq.) hinzugefügt. Anschließend wurde das Gemisch in 10 mL Toluol suspendiert und für 24h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff mit 3x 5 mL Pentan gewaschen. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (3 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Die Reaktionslösung wurde zur Kristallisation vorsichtig mit Pentan (3 mL) überschichtet. Das Produkt wurde in Form von gelben Kristallen erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = 7.48 (s, 4H), 7.47-7.43 (m, 36H), 7.28-7.26 (m, 24H).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = 168.7 (s), 150.0 (s), 148.4 (s), 142.0 (s), 137.9 (s), 136.3 (s), 130.4 (d, *J*_{F-C} = 7 Hz), 129.0 (s), 128.1 (s), 126.9 (s), 80.7 (s).

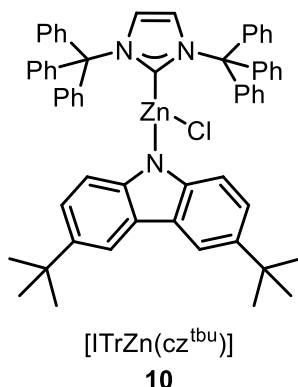
¹⁵N-NMR (60 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = -167.4.

¹⁹F-NMR (60 MHz, THF-d₈, 25°C): δ [ppm] = -132.73 (d, *J*_{F-C} = 10 Hz), -165.07 (t, *J*_{F-F} = 20 Hz), -168.54 (t, *J*_{F-F} = 20 Hz).

CHN-Analyse: Berechnet C₁₃₀H₆₄N₄Zn₂I₂B₂F₄₀ (CH₂Cl₂): C, 53.95; H, 2.38; N, 1.89. Gemessen: C, 54.1; H, 2.6; N, 1.9.

MALDI-HRMS m/z: 743.1 $[M-C_{41}H_{32}N_2IZn]^+$, 243.1 $[M-C_{63}H_{51}N_4I_2Zn]^+$.

6.8.4.14 Synthese von $[ZnCl(cz^{tBu})(ITr)]$ (**92**)



Zur Synthese von Komplex **92** wurde $[ZnCl_2(ITr)]$ **86** (85 mg, 116.43 μ mol, 1.00 eq.) und 1,9-Natrium(1,9-di-*tert*-butyl)carbazolat (40.3 mg, 122.25 μ mol, 1.05 eq.) in 8 mL THF vorgelegt und für 24h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in 4 mL Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Die Lösung wurde mit äquimolarer Menge Pentan überschichtet und zur Kristallisation auf -40°C gekühlt. Das Produkt wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten (56.3 mg, 57.51 μ mol, 49% (verunreinigt)).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ [ppm] = 8.53 (d, , $^2J_{\text{H-H}} = 31.7$ Hz, 2H), 8.20 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1H), 7.63 (dd, , $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 56.3$ Hz, 2H), 7.39-7.38 (m, 12H), 7.18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, 1H) 6.92-6.90 (m, 12H), 7.02-6.99 (m; 5H), 6.80-6.78 (m; 6H), 6.56 (s, 1H), 1.60 (d; , $^3J_{\text{H-H}} = 24.2$ Hz, 18H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ [ppm] = 177.2 (s), 141.5 (s), 130.1 (s), 129.4 (s), 128.8 (s), 128.3 (s), 125.4 (s), 122.8 (s), 120.7 (s), 116.5 (s), 116.0 (s), 115.1 (s), 112.7 (s), 80.4 (s), 34.8(s), 32.7 (d, $J_{\text{C-C}} = 8.4$ Hz).

$^{15}\text{N-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -171.46.

7. Literaturverzeichnis

- [1] B. Dietzek-Ivansic, S. Tschierlei, M. Schulz, M. Karnahl, N. Sinha, L. Thomisch, O. S. Wenger, K. Heinze, *Nachrichten aus der Chemie* **2023**, 71, 56.
- [2] A. Inagaki, S. Edure, S. Yatsuda, M. Akita, *Chem. Commun.* **2005**, 5468.
- [3] A. Inagaki, M. Akita, *Coordin. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1220.
- [4] C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 49.
- [5] N. Hoffmann, *ChemSusChem* **2012**, 5, 352.
- [6] B. de Bruin, D. G. H. Hetterscheid, A. J. J. Koekkoek, H. Grützmacher in *Progress in Inorganic Chemistry Ser* (Ed.: K. D. Karlin), Wiley-Interscience, s.l., **2007**, pp. 247–354.
- [7] J. I. van der Vlugt, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2651.
- [8] C. Yoo, Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9502.
- [9] B. B. Wayland, K. J. Del Rossi, *J. Organom. Chem.* **1984**, 276, C27-C30.
- [10] a) B. de Bruin, D. G. H. Hetterscheid, *Eur. J. Inorg. Chem* **2007**, 211; b) A. E. Sherry, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1259; c) B. B. Wayland, S. Ba, A. E. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5305; d) B. B. Wayland, *Polyhedron* **1988**, 9, 1545; e) A. E. Sherry, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5010.
- [11] B. B. Wayland, V. L. Coffin, M. D. Farnos, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2745.
- [12] a) S. J. Thompson, M. R. Brennan, S. Y. Lee, G. Dong, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 929; b) C. T. To, K. S. Chan, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 1702; c) Y. Cao, J. L. Petersen, A. M. Stolzenberg, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5173; d) N. D. Paul, S. Mandal, M. Otte, X. Cui, X. P. Zhang, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1090; e) B. B. Wayland, B. A. Woods, V. L. Coffin, *Organometallics* **1986**, 5, 1059.
- [13] C. Yoo, Y. Lee, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 9630.
- [14] T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, 307, 235.
- [15] a) P. Jerabek, H. W. Roesky, G. Bertrand, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17123; b) J. Chai, H. Zhu, Y. Peng, H. W. Roesky, S. Singh, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 2673.
- [16] 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 et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6235.
- [17] P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Hermann, G. Frenking, S. Demeshko, F. Meyer, A. C. Stückl, J. H. Christian, N. S. Dalal et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11817.
- [18] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.

- [19] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [20] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, Boston, **2014**.
- [21] A. Steffen, B. Hupp, *Design of Efficient Emissive Materials in Comprehensive Coordination Chemistry III* (Eds.: E. Constable, G. Parkin, L. Que Jr), Elsevier, San Diego, **2021**, pp. 466–502.
- [22] Hartmut Yersin, *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*, Springer, Heidelberg, Berlin, **2004**.
- [23] a) O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522; b) J.-H. Shon, D. Kim, M. D. Rathnayake, S. Sittel, J. Weaver, T. S. Teets, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4069; c) L. Traub, O. Reiser in *Chemical Photocatalysis* (Ed.: B. König), de Gruyter, **2020**, pp. 193–222.
- [24] V. Sicilia, S. Fuertes, A. J. Chueca, L. Arnal, A. Martín, M. Perálvarez, C. Botta, U. Giovanella, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4509.
- [25] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622.
- [26] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, California, **2010**.
- [27] C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2039.
- [28] B. M. Hockin, C. Li, N. Robertson, E. Zysman-Colman, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 889.
- [29] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190.
- [30] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [31] M. Klessinger, J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*, VCH, New York, Weinheim, **1995**.
- [32] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [33] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics. Concepts, Research, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [34] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and photophysics. Concepts, research, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [35] P. W. Atkins, R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2011**.
- [36] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [37] A. Singh, C. J. Fennell, J. D. Weaver, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6796.
- [38] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.
- [39] E. Yu-Tzu Li, T.-Y. Jiang, Y. Chi, P.-T. Chou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26184.

- [40] a) D. H. A. ter Steege, A. C. Wirtz, W. J. Buma, *J. Phys. Chem.* **2002**, *116*, 547; b) T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975.
- [41] P. C. Ford, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2964.
- [42] C. Murawski, K. Leo, M. C. Gather, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6801.
- [43] H. Yersin, R. Czerwieniec, M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3508.
- [44] a) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234; b) A. M. T. Muthig, O. Mrózek, T. Ferschke, M. Rödel, B. Ewald, J. Kuhnt, C. Lenczyk, J. Pflaum, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4438; c) S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadle, D. Sylvinson M R, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576; d) R. Tang, S. Xu, T.-L. Lam, G. Cheng, L. Du, Q. Wan, J. Yang, F.-F. Hung, K.-H. Low, D. L. Phillips et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203982; e) R. Tang, S. Xu, T.-L. Lam, G. Cheng, L. Du, Q. Wan, J. Yang, F.-F. Hung, K.-H. Low, D. L. Phillips et al., *Angew. Chem.* **2022**, *134*; f) T. Li, J. Schaab, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4674.
- [45] 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.
- [46] a) H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1220; b) H. D. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1193.
- [47] H. Kisch, *Semiconductor photocatalysis. Principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2015**.
- [48] J. Twilton, C. Le, P. Zhang, M. H. Shaw, R. W. Evans, D. W. C. MacMillan, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*.
- [49] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- [50] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617.
- [51] T. M. Monos, C. R. J. Stephenson in *Iridium(III) in optoelectronic and photonic applications* (Ed.: E. Zysman-Colman), Wiley, Hoboken, NJ, **2017**, pp. 541–581.
- [52] N. E. S. Tay, D. Lehnerr, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 2487.
- [53] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803.
- [54] S. Ladouceur, D. Fortin, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11514.
- [55] G. J. Barbante, E. H. Doeven, E. Kerr, T. U. Connell, P. S. Donnelly, J. M. White, T. Lópes, S. Laird, D. J. D. Wilson, P. J. Barnard et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3322.
- [56] G. S. Hammond, J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4983.
- [57] K. Singh, S. J. Staig, J. D. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5275.
- [58] A. M. T. Muthig, J. Wieland, S. Koop, C. Lenczyk, F. Kerner, B. Hupp, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17427.

- [59] a) D. Volz, M. Wallesch, C. Fléchon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1988; b) L. P. Ravaro, K. P. Zanoni, A. S. de Camargo, *Energy Reports* **2020**, *6*, 37.
- [60] P.-T. Chou, Y. Chi, M.-W. Chung, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653.
- [61] a) P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591; b) C. Sousa, M. Alías, A. Domingo, C. de Graaf, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1152.
- [62] a) M. T. Buckner, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 759; b) D. R. McMillin, K. M. McNett, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1201; c) D. G. Cuttall, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6; d) S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3709; e) 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; f) A. M. T. Muthig, M. Krumrein, J. Wieland, M. Gernert, F. Kerner, J. Pflaum, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 14833; g) J. Nitsch, F. Lacemon, A. Lorbach, A. Eichhorn, F. Cisnetti, A. Steffen, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2932; h) A. M. T. Muthig, J. Wieland, C. Lenczyk, S. Koop, J. Tessarolo, G. Clever, B. Hupp, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300946.
- [63] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [64] D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657.
- [65] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.
- [66] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- [67] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705.
- [68] B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14915.
- [69] K. C. Mondal, S. Roy, B. Maity, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 163.
- [70] M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2206.
- [71] T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290.
- [72] 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.
- [73] I. Y. Chan, W. G. van Dorp, T. J. Schaafsma, J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* **1971**, *22*, 753.
- [74] K. A. Truesdell, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1787.
- [75] R. G. Highland, G. A. Crosby, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *5*, 454.
- [76] N. Lüdtkke, J. Kuhnt, T. Heil, A. Steffen, C. M. Marian, *ChemPhotoChem* **2022**, e202200142.
- [77] R. G. Highland, J. G. Brummer, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1986**, 1593.

- [78] Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3181.
- [79] B. Goswami, T. J. Feuerstein, R. Yadav, S. Lebedkin, P. J. Boden, S. T. Steiger, G. Niedner-Schatteburg, M. Gerhards, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 15109.
- [80] J. A. Kübler, B. Pfund, O. S. Wenger, *JACS Au* **2022**, 2, 2367.
- [81] O. Mrózek, M. Gernert, A. Belyaev, M. Mitra, L. Janiak, C. M. Marian, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202201114.
- [82] N. Lüdtke, A. Steffen, C. M. Marian, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 20896.
- [83] H. Liu, Y. Gao, J. Cao, T. Li, Y. Wen, Y. Ge, L. Zhang, G. Pan, T. Zhou, B. Yang, *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 1853.
- [84] O. Mrózek, M. Mitra, B. Hupp, A. Belyaev, N. Lüdtke, D. Wagner, C. Wang, O. Wenger, C. M. Marian, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203980.
- [85] M. M. Flores-Leonar, C. R. Azpilcueta, C. Amador-Bedolla, S. S. Rozenel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2021**, 414, 113224.
- [86] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 256.
- [87] Thomas E. Müller, Matthias Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 975.
- [88] J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 4972.
- [89] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3368.
- [90] K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 367.
- [91] a) P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous catalysis. Understanding the art*, Kluwer Acad. Publ, Dordrecht, **2004**; b) L. Bini, C. Müller, D. Vogt, *ChemCatChem* **2010**, 2, 590.
- [92] A. Inagaki, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1220.
- [93] a) L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 2596; b) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1306.
- [94] S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, P. Turner, *Organometallics* **2004**, 23, 1714.
- [95] M. M. D. Roy, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11249.
- [96] G. Horrer, M. J. Krahuß, K. Lubitz, I. Krummenacher, H. Braunschweig, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 281.
- [97] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523.
- [98] R. Fraser, C. G. van Sittert, P. H. van Rooyen, M. Landman, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 835, 60.
- [99] U. S. D. Paul, C. Sieck, M. Haehnel, K. Hammond, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 11005.

- [100] G. Horrer, I. Krummenacher, S. Mann, H. Braunschweig, U. Radius, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 11054.
- [101] C. Lorber, L. Vendier, *Dalton Trans.* **2009**, 6972.
- [102] L. E. Manzer, J. Deaton, P. Sharp, R.R. Schrock, Ed: J. P. Fackler, *Inorg. Synth.* **1982**, Vol. 21, 138.
- [103] a) O. Gutierrez, J. C. Tellis, D. N. Primer, G. A. Molander, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4896; b) F. Teplý in *Chemical Photocatalysis* (Ed.: B. König), de Gruyter, **2020**, pp. 163–192.
- [104] H. Nitadori, T. Takahashi, A. Inagaki, M. Akita, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 51.
- [105] T. Fujiwara, K. Nomura, A. Inagaki, *Organometallics* **2020**, 39, 2464.
- [106] Hendrik Busen, *Promotionsarbeit unpublished*.
- [107] T. Steffenhagen, M. Stanoppi, M. Weber, *preliminary experiments*.
- [108] B. Hupp, C. Schiller, C. Lenczyk, M. Stanoppi, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8996.
- [109] D. E. Herbert, *Can. J. Chem.* **2023**, 101, 892.
- [110] a) S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, S. L. Rumble, *Organometallics* **2007**, 26, 4335; b) D. F. Kennedy, A. Nova, A. C. Willis, O. Eisenstein, B. A. Messerle, *Dalton Trans.* **2009**, 10296; c) K. Gray, M. J. Page, J. Wagler, B. A. Messerle, *Organometallics* **2012**, 31, 6270.
- [111] C. Shi, M. Huang, Q. Li, G. Xie, C. Yang, A. Yuan, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 17299.
- [112] C. Shi, Q. Li, L. Zou, Z. Lv, A. Yuan, Q. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 1131.
- [113] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1979**, Volume 19, 218.
- [114] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711.
- [115] J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1990**, Volume 28, 77.
- [116] M. A. Esteruelas, J. Herrero, M. Oliván, *Organometallics* **2004**, 23, 3891.
- [117] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, Volume 15, 18.
- [118] A. Muthig, *Bachelorarbeit*, **2015**.
- [119] H. Busen, *Masterarbeit*, **2020**.
- [120] O. Santoro, A. Collado, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Chem. Comm.* **2013**, 49, 10483.
- [121] J. Emerson-King, R. C. Knighton, M. R. Gyton, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 11645.
- [122] G. A. Ardizzoia, S. Brenna, G. LaMonica, A. Maspero, N. Masciocchi, M. Moret, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 610.
- [123] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 971.
- [124] D. Brent MacQueen, John D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2313.

- [125] Lars Janiak, *Promotionsarbeit unpublished*.
- [126] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [127] I. Alkorta, J. Elguero, *Magnetic resonance in chemistry : MRC* **2004**, *42*, 955.
- [128] V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6696.
- [129] S. Koop, O. Mrózek, L. Janiak, A. Belyaev, M. Putscher, C. M. Marian, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2023**, in revision.
- [130] a) N. M. Rajendran, N. Gautam, P. Sarkar, J. Ahmed, A. Das, S. Das, S. K. Pati, S. K. Mandal, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5282; b) C. Fliedel, S. Mameri, S. Dagorne, T. Avilés, *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 504.
- [131] A. Kroll, H. Steinert, L. T. Scharf, T. Scherpf, B. Mallick, V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8051.
- [132] D. J. Darensbourg, S. A. Niezgoda, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1356.
- [133] S. Dagorne, *Synthesis* **2018**, *50*, 3662.
- [134] R. J. Procter, M. Uzelac, J. Cid, P. J. Rushworth, M. J. Ingleson, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5760.
- [135] D. Specklin, F. Hild, C. Fliedel, C. Gourlaouen, L. F. Veiros, S. Dagorne, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15908.
- [136] E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8762.
- [137] D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2123.
- [138] L. E. Lemmerz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Z. anorg. allg. Chem.* **2016**, *642*, 1269.
- [139] R. J. Procter, M. Uzelac, J. Cid, P. J. Rushworth, M. J. Ingleson, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5760.
- [140] T. Hölzel, A. Belyaev, M. Terzi, L. Stenzel, M. Gernert, C. M. Marian, A. Steffen, C. Ganter, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 18529.
- [141] a) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430; b) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917; c) V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadiou, G. Bertrand, *PNAS* **2007**, *104*, 13569.
- [142] a) V. Ferraro, F. Baggio, J. Castro, M. Bortoluzzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200119, e202200119; b) I. B. Lozada, J. D. Braun, J. A. G. Williams, D. E. Herbert, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17568; c) Ke Zhang, Xianwen Meng, and Lei He, *Inorg. Chem.* **2023**, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03804>.
- [143] T. Nishiuchi, H. Sotome, R. Fukuuchi, K. Kamada, H. Miyasaka, T. Kubo, *Aggregate* **2021**, *2*, e126.
- [144] S. P. McGlynn, R. Sunseri, N. Christodouleas, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1818.

- [145] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3.
- [146] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3.
- [147] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, Nakatsuji H. et al, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [148] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [149] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.
- [150] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227.
- [151] a) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032; b) B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506.
- [152] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [153] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [154] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865; b) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [155] a) S. Grimme, M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5645; b) C. M. Marian, A. Heil, M. Kleinschmidt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2019**, *9*, e1394; c) A. Heil, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 164106.
- [156] a) M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 71; b) M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124101.
- [157] a) M. Etinski, J. Tatchen, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 154105; b) M. Etinski, J. Tatchen, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4740.

8. Anhang

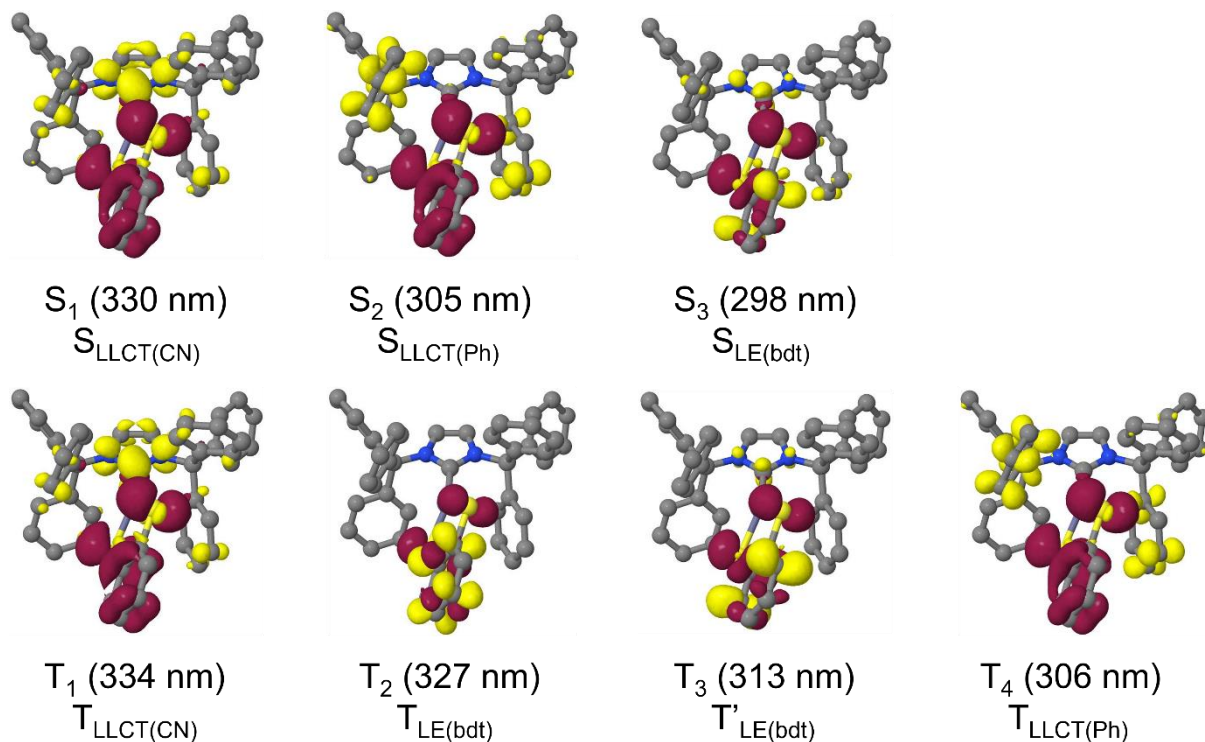


Abbildung 8.1: Differenzdichten der tiefliegenden Singulett- und Triplettzustände von **93** in der S_0 -Geometrie in Dichlormethan (Isofläche= ± 0.001). Rote Flächen zeigen einen Verlust an Elektronendichte im Vergleich zum elektronischen Grundzustand an, gelbe Flächen einen Gewinn. Die Wellenlängen der Übergänge wurden auf dem DFT/MRCI-Theorieniveau berechnet. Mit Erlaubnis verwendet aus Referenz [129]. Copyright 2023 American Chemical.

Der restliche Anhang befindet sich auf dem elektronischen, beigefügten Speichermedium

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Koop, Stefan

Name, Vorname
(Surname, first name)

166795

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:

(Title of the thesis)

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)