

**Synthese, Charakterisierung und photophysikalische Untersuchungen von Kupfer(I)-
Emittern im Zusammenhang mit Exzitonenkopplung und die Synthese heteronuklea-
rer Systeme auf Basis von Kupfer(I)- und Gruppe(IV)-Metallen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

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

vorgelegt von

Lars Immanuel Janiak

Geb. am 24.02.1993 in Düsseldorf

Dortmund 2023

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 03.11.2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Kolloquiums:

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

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Hansmann

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 04.03.2024

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2019 bis Oktober 2023 an der Fakultät für Chemie und chemische Biologie der Technischen Universität Dortmund unter Anleitung von Prof. Dr. Andreas Steffen durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

Das Design molekularer Emitter auf Basis von häufig vorkommenden Metallen, wie z.B. Kupfer(I), ist eine Herausforderung der gegenwärtigen Forschung und wird in dieser Arbeit thematisiert. Lumineszente Materialien in z.B. OLEDs enthalten häufig teure Edelmetalle mit örtlich begrenztem Vorkommen, wodurch aktuell eine geopolitische Abhängigkeit entsteht und in Zukunft der Bedarf für die Massenprodukte nicht abgedeckt werden kann. Ein weiteres Problem von OLEDs ist die Stabilität und Lichtsättigung, die aufgrund niedriger strahlender Ratenkonstanten die Lebenszeit des Bauteils begrenzen. Organometallkomplexe bieten den Vorteil einer hohen Spin-Bahn-Kopplung (SOC), wodurch Singulett- mit Triplettzuständen koppeln und eine effiziente Phosphoreszenz erreichen. Nachteilig ist jedoch, dass Phosphoreszenz sich durch verhältnismäßig lange Lebenszeiten auszeichnet. Diese Problematik kann mit dem alternativen und vielversprechenden Emissionsmechanismus der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) umgangen werden, der Zugang zu deutlich kürzeren Lebenszeiten und hohen strahlenden Ratenkonstanten k_r ermöglicht. Einen weiteren Lösungsansatz bietet die Verwendung des physikalischen Phänomens der intramolekularen Exzitonenkopplung, welches in dieser Arbeit anhand ausgewählter Kupfer(I)-Komplexe untersucht wurde. So wurde der Einfluss eines weiteren Metallzentrums in Organometallverbindungen analysiert, um das Übergangsdipolmoment μ zu erhöhen, das ein direktes Maß für die Erlaubtheit eines Übergangs darstellt. Hierzu wurden Pyrimidin- und Benzimidazol-basierte Brückenliganden verwendet, die durch zwei bidentate Koordinationsstellen eine hohe räumliche Nähe beider Metallzentren ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem mit S-BINAP, POP und Xantphos der Einfluss verschiedener bidentater Phosphanliganden, aber auch des *N*-heterocyclischen 2,4-Di-isopropylphenyl-substituierten ARDUENGO-Carbens, auf die photophysikalischen Eigenschaften im Festkörper untersucht. Insbesondere bei bpm-basierten Kupfer(I)-Komplexen wurden kürzere Lebenszeiten mit gleichbleibend niedrigen Quantenausbeuten detektiert, während für die strahlende Ratenkonstante k_r bei pmbim- und bzim-basierten Systemen keine Zunahme zu beobachten war. Des Weiteren wurden einige phosphoreszierende Blaulichtemitter auf bzim-Basis mit Quantenausbeuten von bis zu $\Phi = 0.61$ charakterisiert. Zudem wurden bpm-basierte bimetallische Komplexe mit ungewöhnlichen reversiblen Reduktionspotentialen isoliert, welche sich als potenzielle Ein-Elektronen-Transferreagenzien ausweisen. Zusätzlich wurden photokatalytische Umwandlungen mittels DEXTER-Energietransfer von bzim-basierten Kupfer(I)-Komplexen erfolgreich durchgeführt.

Eine weitere Herausforderung stellt die Bildung des anti-MARKOVNIKOV-Produkts in der Hydroaminierung da. Aufgrund verschiedener thermodynamischer und kinetischer Barrieren ist das anti-MARKOVNIKOV-Produkt in der Hydroaminierung auf direktem Weg schlecht zugänglich. Gruppe(IV)-Metalle sind in der Lage diese Reaktion zu katalysieren. Aufgrund ihrer geringen Toleranz gegenüber funktionaler Gruppen und geringer Ausbeuten des anti-MARKOVNIKOV-Produkts jedoch limitiert. Im zweiten Teil der Arbeit wurden daher heteronukleare Systeme auf Basis von Kupfer(I)- und Gruppe(IV)-Metallen untersucht, welche in Zukunft als bimetallische Photokatalysatoren für die Hydroaminierung eingesetzt werden sollen. Priorität lag hierbei auf der Synthese und Isolation von derartigen Metallkomplexen. Während sich Gruppe(IV)-Amidokomplexe nicht für die Umsetzung mit Kupfer(I)-Komplexen eigneten, konnte durch den Wechsel auf Gruppe(IV)-Halogenidkomplexe eine erste heteronukleare Spezies auf Basis von Cu(I) und Zr(IV) nachgewiesen werden. Zudem konnten weitere neuartige Gruppe(IV)-pmbim-Verbindungen und ein trimetallischer Komplex auf Basis von einem Ti(IV)-Atom und zwei Cu(I)-Atomen isoliert werden. Letzterer zeichnet sich durch eine intensive Absorption über das gesamte sichtbare Spektrum aus.

Abstract

The design of molecular emitters based on abundant metals, such as copper(I), is a challenge of current research and is thematized in this work. Luminescent materials in e.g., OLEDs often contain expensive precious metals with local limited occurrence, which currently creates a geopolitical dependency and in the future the demand for mass products cannot be met. Another issue with OLEDs is stability and light saturation, which limit device lifetime due to low radiative rate constants. Organometallic complexes offer the advantage of high spin-orbit coupling (SOC), allowing singlet states to couple with triplet states and achieve efficient phosphorescence. However, a disadvantage is that phosphorescence is characterized by relatively long lifetimes. This problem can be circumvented with the alternative and promising emission mechanism of thermally activated delayed fluorescence (TADF), which provides access to significantly shorter lifetimes and high radiative rate constants k_r . Another approach to solve this problem is the use of the physical phenomenon of intramolecular exciton coupling, which was investigated in this work using well-chosen copper(I)-complexes. Thus, the influence of another metal center in organometallic compounds was analyzed to increase the transition dipole moment μ , which is a direct indication of the allowance of a transition. For this purpose, pyrimidine- and benzimidazole-based bridging ligands were used, which allow a high spatial proximity of both metal centers due to two bidentate coordination sites. In this work, S-BINAP, POP and Xantphos were used to investigate the influence of various bidentate phosphane ligands, but also of the *N*-heterocyclic 2,4-di-isopropylphenyl-substituted ARDUENGO-carbene, on the photophysical properties in solid state. Shorter lifetimes with consistently low quantum yields were detected for bpm-based copper(I)-complexes, while no increase was observed for the radiative rate constant k_r in pmbim- and bzim-based systems. Furthermore, several bzim-based phosphorescent blue light emitters have been characterized with quantum yields up to $\Phi = 0.61$. Moreover, bpm-based bimetallic complexes with unusual reversible reduction potentials were isolated, which are shown to be potential one-electron transfer reagents. In addition, photocatalytic transformations via DEXTER-energy transfer of bzim-based copper(I)-complexes were successfully achieved.

Another challenge is the formation of the anti-MARKOVNIKOV product in hydroamination reactions. Due to various thermodynamic and kinetic barriers, the anti-MARKOVNIKOV product is difficult to access directly in the hydroamination process. Group(IV)-metals are able to catalyze this reaction. However, due to their low tolerance to functional groups and low yields of anti-MARKOVNIKOV product, they are limited. Therefore, in the second part of the work heteronuclear systems based on copper(I)- and group(IV)-metals were investigated, which are to be used in the future as bimetallic photocatalysts for hydroamination. Priority was given to the synthesis and isolation of such metal complexes. While group(IV)-amido complexes were not suitable for reaction with copper(I)-complexes, a first heteronuclear species based on Cu(I) and Zr(IV) could be demonstrated by switching to group(IV)-halide complexes. In addition, further novel group(IV)-pmbim compounds and a trimetallic complex based on one Ti(IV)-atom and two Cu(I)-atoms could be isolated. The last mentioned is characterized by an intense absorption over the entire visible spectrum.

Vollständige Publikationsliste

Im Rahmen dieser Promotion wurden Auszüge dieser Arbeit, aber auch Inhalte anderer bearbeiteter Projekte, in Fachjournalen, Vorträgen und Postern auf Tagungen veröffentlicht oder sind geplant. Im Folgenden findet sich eine vollständige Liste:

Publikationen:

“Synthesis, Structural Characterization and Phosphorescence Properties of Trigonal Zn(II) Carbene Complexes”

S. Koop, O. Mrózek, L. Janiak, A. Belyaev, M. Putscher, C. M. Marian, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2023**, *submitted*.

10.26434/chemrxiv-2023-2vk8w

„Ultra-Long Lived Luminescent Triplet Excited States in Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Complexes of Zn(II) Halides“

O. Mrózek, M. Gernert, A. Belyaev, M. Mitra, L. Janiak, C. M. Marian, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202201114.

<https://doi.org/10.1002/chem.202201114>

Vorträge:

„Symmetrical Copper(I)-based Compounds with Signs of Exciton Coupling“

L. Janiak, O. Mrózek, S. Koop, J. Wieland, A. Steffen, 16. Tag der Chemie, Dortmund **2023**.

Poster:

„Symmetrical Copper(I)-based Compounds with Signs of Exciton Coupling“

L. Janiak, A. Steffen, 11th Young Chemists Symposium Ruhr, Dortmund **2023**.

„Symmetrical Copper(I)-based Compounds with Signs of Exciton Coupling“

L. Janiak, A. Steffen, Evonik meets TU Dortmund, Dortmund **2022**.

„Symmetrical Copper(I)-based Compounds with Signs of Exciton Coupling“

L. Janiak, A. Steffen, 17. Koordinationschemie-Treffen, Jena **2022**.

„Copper(I)-based Bimetallic Photocatalysts for Hydroamination Reactions”

L. Janiak, H. Busen, C. Lenczyk, A. Steffen, 13. Tag der Chemie, Dortmund **2020**.

„Copper(I)-based Bimetallic Photocatalysts for Hydroamination Reactions”

L. Janiak, H. Busen, C. Lenczyk, A. Steffen, Doktorandenseminar vom Westdeutschen Katalyselehrverband (WDKL), Haltern am See **2019**.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	DOS	<i>density of states</i> , Zustandsdichte
AC	<i>avoided crossing</i> , vermiedene Kreuzung	DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
Äq.	Äquivalent/e	dtb	di- <i>tert</i> -Butyl
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	E	Energie
BL	Brückenligand	ϵ	Extinktionskoeffizient
bpm	2,2'-Bipyrimidin	E_a	Aktivierungsenergie
bpy	2,2'-Bipyridin	EnT	Energietransfer
bpz	Bipyrazin	EQE	Externe Quanteneffizienz
bzimb	1,4-bis(1H-Benzimidazol-2-yl)benzol	Et	Ethyl
bzim(H₂)	Bisbenzimidazol	<i>et al.</i>	(lat.) <i>et alii</i> , und andere
<i>i</i>Bu	<i>iso</i> -Butyl	F	Fluoreszenz
<i>t</i>Bu	<i>tert</i> -Butyl	<i>f</i>	Oszillatorstärke
c	Konzentration	FCWD	<i>Franck-Condon-weighted density of states</i> , nach Franck-Condon-Faktoren gewichtete Zustandsdichte
CAAC	zyklisches Alkylaminocarben	FRET	FÖRSTER-Energietransfer
CAArC	zyklisches Aminoarylcarben	GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
CI	<i>conical intersection</i> , konische Durchschneidung	<i>n</i>-Hex	<i>n</i> -Hexyl
Cp	Cyclopentadienyl	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
CT	<i>Charge Transfer</i> , Ladungstransfer	HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i> , hochaufgelöste MS
CV	Cyclovoltammetrie	IC	<i>Internal Conversion</i> , Interne Konversion
d	Dublett	IDipp	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazol-2-yliden
D	Donor	ILCT	Interligand Ladungstransfer
DAC	Diamidoaminocarben	(R)ISC	<i>(reverse) Intersystem Crossing</i> , (Rück-)Interkombination
DCM	Dichlormethan	K	Katalysator
DET	Dexter-Energietransfer	<i>k_{nr}</i>	nicht strahlende Ratenkonstante
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>k_r</i>	strahlende Ratenkonstante
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl	KZ	Katalysezentrum
dmp	2,9-Dimethylphenanthrolin	LC	ligandenzentriert

LEC	<i>light emitting electrochemical cell</i> , lichtemittierende elektrochemische Zelle	sept	Septett
LLCT	Ligand-zu-Ligand Ladungstransfer	SET	<i>single electron transfer</i> , Ein-Elektronen-Transfer
LMCT	Ligand-zu-Metall Ladungstransfer	SOC	<i>Spin-orbit coupling</i> , Spin-Bahn-Kopplung
LRMS	<i>low resolution mass spectrometry</i> , niedrigaufgelöste MS	SVC	Spin-Vibronische-Kopplung
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital	TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i> , Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization</i>	TD	time dependent, zeitabhängig
MC	<i>metal centered</i> , metallzentriert	THF	Tetrahydrofuran
Me	Methyl	TOF/MS	<i>time off flight</i> /Massenspektrometrie
MLCT	Metall-zu-Ligand Ladungstransfer	UV	Ultraviolett
MS	Massenspektrometrie	ÜM	Übergangsmetall
n.d.	nicht detektiert	Vis	Visible light, sichtbares Licht
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben	VR	Vibrationsrelaxation
NIR	Nah-Infrarot	Xantphos	(9,9-Dimethyl-9H-xanthen-4,5-diyl)bis(diphenylphosphan)
NMR	Kernspinresonanz		
μ	Übergangsdipolmoment		
OLED	Organometallische Licht emittierende Diode		
P	Phosphoreszenz/Produkt		
Ph	Phenyl		
phen	1,10-Phenanthrolin		
PK	Photokatalysator		
pmbim(H)	2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol		
PMMA	Polymethylmethacrylat		
POP	DPEphos, [Oxydi(2,1-phenylen)]bis(diphenylphosphan)		
PS	Photosensibilisator		
pybim	2-(2'-Pyridyl)benzimidazol		
pybt	2-(2'-Pyridin)benzthiazol		
iPr	iso-Propyl		
R	Reaktant		
RT	Raumtemperatur		
s	Singulett		
S₀	Singulett Grundzustand		

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Die Grundlagen der Photophysik	1
1.1.1.	Photokatalyse	12
1.1.1.1.	Bimetallische Photokatalyse.....	19
1.1.2.	Exzitonenkopplung	21
1.1.3.	Kupfer(I) als vielversprechendes Emittermaterial.....	24
1.2.	Zielsetzung	35
2.	Ergebnisse und Diskussion	37
2.1.	Exzitonenkopplung an Kupfer(I)-Verbindungen	37
2.1.1.	Exzitonengekoppelte Kupfer(I)-Emitter für den Einsatz in OLEDs	37
2.1.2.	Synthese und Charakterisierung.....	40
2.1.2.1.	Bpm-basierende Kupfer(I)-Komplexe	43
2.1.2.2.	Pmbim-basierende Kupfer(I)-Komplexe	46
2.1.2.3.	Bzim-basierende Kupfer(I)-Komplexe	50
2.1.3.	Photophysikalische Eigenschaften	52
2.1.3.1.	Bpm-basierende Kupfer(I)-Komplexe	52
2.1.3.2.	Pmbim-basierende Kupfer(I)-Komplexe mit chelatisierenden Phosphanen.....	56
2.1.3.3.	Pmbim-basierende Kupfer(I)-Komplexe mit dem Liganden IDipp	64
2.1.3.4.	Bzim-basierende Kupfer(I)-Komplexe mit dem chelatisierenden Phosphan Xantphos.....	67
2.1.4.	Weitere bzim-basierte Cu(I)-Emitter.....	71
2.1.4.1.	Photophysikalische Eigenschaften	75
2.1.5.	Photokatalytische Vorexperimente für Ein-Elektronen-Transfer- und Energietransferreaktionen	81
2.1.5.1.	Bpm-basierte Cu(I)-Komplexe als mögliche Ein-Elektronen-Transferreagenzien.....	81
2.1.5.2.	Energietransferreaktionen an bzim-basierten Cu(I)-Komplexen.....	82

2.1.6.	Zusammenfassung	85
2.2.	Synthese bimetallischer Systeme auf Basis von Kupfer(I)- und Gruppe(IV)-Metallen.....	86
2.2.1.	Hydroaminierung von ungesättigten Olefinen	86
2.2.2.	Bimetallische Photokatalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen	89
2.2.3.	Synthese und Charakterisierung.....	91
2.2.4.	Koordination von Gruppe(IV)-Amidokomplexen an [Cu(pmbimH)(POP)]PF ₆ und pmbim	93
2.2.5.	Koordination von Gruppe(IV)-Amidokomplexen an [Cu(bzimH ₂)(POP)]PF ₆ und bzim	109
2.2.6.	Koordination von Gruppe(IV)-Amidokomplexen an Ru(II)-Komplexe.....	112
2.2.7.	Koordination von Gruppe(IV)-Halogenidkomplexen an bpm und pmbim.....	115
2.2.8.	Koordination von Gruppe(IV)-Halogenidkomplexen an Cu(pmbim)(IDipp)	118
2.2.9.	Zusammenfassung	125
3.	Experimenteller Teil	126
3.1.	NMR-Spektroskopie.....	126
3.2.	Elementaranalyse	126
3.3.	Massenspektrometrie	126
3.4.	Einkristallröntgenstrukturanalyse	127
3.5.	Cyclovoltammetrie	127
3.6.	Photophysikalische Messungen.....	128
3.7.	Präparative Analysen.....	128
4.	Literaturverzeichnis.....	173
5.	Anhang	180
6.	Danksagung.....	191
7.	Eidesstattliche Versicherung	193

1. Einleitung

Lumineszente Materialien sind heutzutage allgegenwärtig und für moderne Anwendungen im Haushalt oder Alltag von großem Interesse. Zu nennen wären hier organische lichtemittierende Dioden (OLEDs), die als Leuchtmittel alltäglich sind und den aktuellen Standard darstellen.^[1,2] In der Medizin spielen Fluoreszenzmarkierungen eine große Rolle, wodurch Biomoleküle sichtbar gemacht werden können, um deren Verbleib oder Transport in Zellen zu untersuchen und zu verstehen.^[3] Nahinfrarot-Emitter (NIR-Emitter) stellen sich hierbei als besonders nützlich für Bildgebung in biologischen Geweben heraus.^[4] Lumineszente Materialien sind im Rahmen der Photokatalyse ein wichtiger Baustein der zukunftsorientierten grünen Chemie für ressourcen- und energieschonende Prozesse.^[5,6]

Insbesondere bei der Erzeugung von energieärmerem roten oder NIR-Licht stößt die Wissenschaft an ihre Grenzen, da im Vergleich zu höher energetischen Emittlern die strahlende Ratenkonstante k_r kleiner wird, während die Ratenkonstante für strahlungslose Desaktivierungsprozesse k_{nr} steigt. Hierdurch sinkt die Effizienz der Systeme. Ein weiteres Problem von OLEDs ist die Stabilität und Lichtsättigung, die durch zu lange Lebenszeiten des Emitters das Bauteil in seiner Lebenszeit begrenzen. Zuletzt ist die Abhängigkeit der Emittermaterialien auf Basis von seltenen Erden oder teuren Edelmetallen zu nennen. Insbesondere im Hinblick auf geopolitische Faktoren wird nach kostengünstigeren Alternativen geforscht.

Um Alternativen aufzeigen zu können, ist jedoch ein grundlegendes Verständnis der Photophysik nötig. Die wichtigsten photophysikalischen Grundlagen werden im Folgenden erklärt, wobei auch auf den aktuellen Stand der Technik eingegangen wird. Anschließend wird eine mögliche Theorie vorgestellt, die Stabilität von OLEDs zu optimieren und zeitgleich auf teure Edelmetalle zu verzichten.

1.1. Die Grundlagen der Photophysik

Sowohl die Eigenfarbe eines Stoffes als auch die Farbe des emittierten Lichtes eines Luminophors werden durch photophysikalische Prozesse hervorgerufen und lassen sich vereinfacht mithilfe des PERRIN-JABLONSKI-Diagramms (siehe Abbildung 1) erklären. Entscheidend für einen Emitter sind strahlende Prozesse, bei denen entweder ein Photon beim Übergang von $S_1 \rightarrow S_0$ durch Fluoreszenz oder beim Übergang von $T_1 \rightarrow S_0$ durch Phosphoreszenz emittiert wird. Doch um erst einmal in diese Zustände zu gelangen, aus denen prinzipiell die Möglichkeit der Emission eines Photons, aber auch ein Energie- oder Elektronentransfer möglich sind, sind zunächst weitere photophysikalische Prozesse notwendig, die im Folgenden genauer erläutert werden.^[7]

Energetisch höher liegende Zustände S_n und T_n werden nach Absorption eines Photons passender Energie populiert. Dies geschieht mit einer Geschwindigkeit von etwa 10^{-15} s (fs). Abhängig von der Energie des Photons können zusätzlich Molekülschwingungen als Subzustände des angeregten Zustands erreicht werden. Die Spinauswahlregel besagt, dass Elektronen fast ausschließlich aus dem Grundzustand S_0 durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Singulettzustände S_n angehoben werden. Nach der Absorption erfolgt die Schwingungsrelaxation (VR) innerhalb eines Singulettzustands S_n in einem Zeitintervall von 10^{-14} - 10^{-12} s (fs-ps). Die interne Konversion (IC) beschreibt den isoenergetischen Übergang in einen niedrigeren Singulettzustand S_{n-1} mit einer

1. Einleitung

Geschwindigkeit von 10^{-12} - 10^{-6} s (ps- μ s). Diese Übergänge wiederholen sich, bis der niedrigste angeregte Zustand S_1 erreicht ist. Aus diesem kann durch Emission eines Photons wieder der Grundzustand S_0 erreicht werden. Dieser Übergang wird als Fluoreszenz bezeichnet und erfolgt innerhalb von 10^{-9} - 10^{-7} s (ns). Nach KASHA's Regel erfolgt die Emission aus dem niedrigsten angeregten Schwingungszustand S_1 mit dem niedrigstem vibronischen Level v_0 in den Grundzustand S_0 .^[8] Es gibt allerdings auch einige Ausnahmen, die „anti-KASHA“-Verhalten zeigen. Bei Azulen ist beispielsweise die Energielücke $\Delta E(S_2-S_1)$ sehr groß, wodurch die Ratenkonstante der Fluoreszenz $k_{S_2 \rightarrow S_0}$ in direkter Konkurrenz zur Ratenkonstante der internen Konversion k_{IC} steht.^[9] Ausgehend von einem S_n -Zustand kann *Intersystem Crossing* (ISC) ($S \rightarrow T$) mit 10^{-12} - 10^{-6} s (ps- μ s) als langsamster Desaktivierungsprozess erfolgen, wobei sich die Spinmultiplizität in einen isoenergetischen Schwingungszustand verändert. Erfolgt die Aussendung eines Photons aus dem T_1 -Zustand, wobei das Molekül den Grundzustand S_0 erreicht, wird von Phosphoreszenz gesprochen. Dies geschieht mit einer Geschwindigkeit von 10^{-6} - 10^{-3} s (μ s-ms) und stellt den langsamsten emittierenden Prozesse dar. Insbesondere die Übergänge Phosphoreszenz und Intersystem Crossing lassen sich sehr häufig bei Übergangsmetallkomplexen beobachten. Alle möglichen photophysikalischen Prozesse und deren theoretischen Hintergründe werden nun detailliert erklärt.^[7,10]

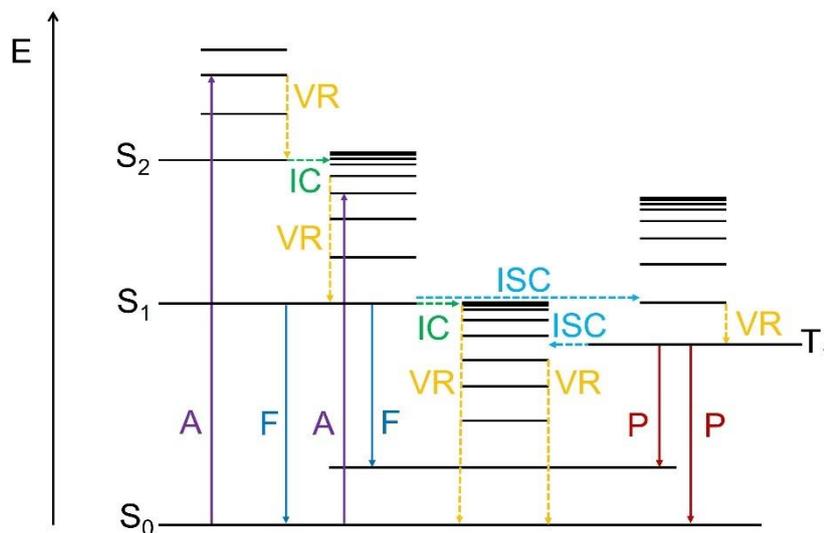


Abbildung 1: PERRIN-JABLONSKI-Diagramm zur Darstellung aller möglichen photophysikalischen Prozesse. Diese beinhalten Absorption (A), vibronische Relaxation (VR), Interkombination (IC), Fluoreszenz (F), *Intersystem Crossing* (ISC) und Phosphoreszenz (P) aus Singulettzuständen (S_n) und Triplettzuständen (T_m). E gibt die Energie an.^[7]

Absorption

Absorption beschreibt die Population eines höher liegenden Zustands S_n und T_n durch ein Photon. Absorbiert ein Stoff im sichtbaren Bereich (ca. 400 – 780 nm), erscheint dieser für den Betrachter in der Komplementärfarbe des absorbierten Lichts wie aus Abbildung 2 ersichtlich wird.

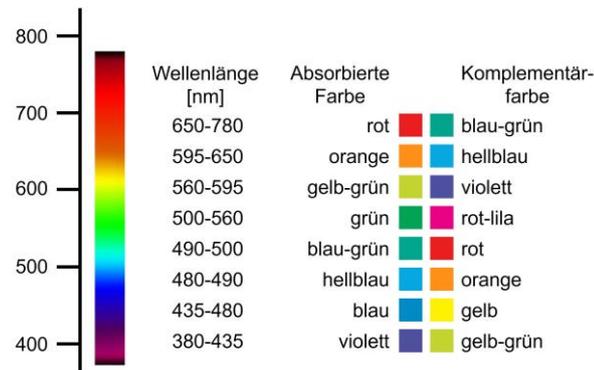


Abbildung 2: Die Spektralbereiche des sichtbaren Lichts und deren Farbentstehung.

Diese Absorption ist messbar und kann in Lösung mithilfe des LAMBERT-BEERSCHES-Gesetz bestimmt werden, welches sich wie folgt zusammensetzt:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 1})$$

In dieser Gleichung sind Transmission (T), Intensität des einfallenden Lichts (I), Intensität des transmittierenden Lichts (I_0), Absorbanz (A), Stoffmengenkonzentration (c), Extinktionskoeffizient (ε) und Schichtdicke (d) enthalten. Die Absorbanz verhält sich hierbei additiv. Der experimentell bestimmbare Extinktionskoeffizient ε steht im direkten Zusammenhang mit der Oszillatorstärke f , die sich auch als Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen zwei Zuständen beschreiben lässt. Die Oszillatorstärke kann nur einen Wert zwischen 1 und 0 annehmen und wird wie folgt definiert:^[11]

$$f_{1,0} = \frac{8\pi^2 m_e \varepsilon_0}{3h q_e^2} \cdot \bar{v}_{max} \cdot \mu_{1 \leftarrow 0}^2 = \frac{4m_e \varepsilon_0 \ln 10}{N_A q_e^2} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (\text{Gl. 2})$$

m_e gibt hierbei die Elektronenmasse, ε_0 die Feldstärke, N_A die Avogadrokonstante, q_e die Elementarladung, \bar{v}_{max} die mittlere Übertragungsfrequenz eines Elektrons, μ das Dipolmoment und $\varepsilon(\nu) d\nu$ die Übergangsintensität an. Die Gleichung verdeutlicht den mathematischen Zusammenhang von Oszillatorstärke f und Übergangsdipolmoment μ .

$$f_{1,0} \propto \mu_{1 \leftarrow 0}^2 \propto \langle \chi_1 | \chi_0 \rangle^2 \quad (\text{Gl. 3})$$

Das Übergangsdipolmoment setzt sich wiederum aus drei Faktoren zusammen: Die nukleare Wellenfunktion, bestehend aus den FRANCK-CONDON Faktoren, dem elektronischen Spin, sowie dem elektronischen Übergangsdipolmoment mit Orbitalsymmetrie und -überlapp.

$$\mu_{1 \leftarrow 0} = \langle \Psi_1 | \hat{\mu} | \Psi_2 \rangle = \int \chi_o \chi_1 d\tau_N \cdot \int S_o S_1 d\tau_S \cdot \int \phi_o \hat{\mu} \phi_1 d\tau_{El} \quad (\text{Gl. 4})$$

Für alle drei Teilgleichungen und damit für die Erlaubtheit der Übergänge gilt folgendes:

$$\int \chi_o \chi_1 d\tau_N \neq 0 \quad (\text{Gl. 5})$$

$$\int S_o S_1 d\tau_S \neq 0 \quad (\text{Gl. 6})$$

$$\int \phi_o \hat{\mu} \phi_1 d\tau_{El} \neq 0 \quad (\text{Gl. 7})$$

Die FRANCK-CONDON Faktoren lassen sich mittels dem FRANCK-CONDON Prinzip erklären. Generell besitzen Nukleonen eine größere Masse als Elektronen. Der Ort und Impuls der Kerne nach dem Übergang bleiben auf Grund der Größe, anders als bei Elektronen,

1. Einleitung

unverändert (BORN-OPPENHEIMER-Näherung). Hierdurch werden nur vertikale Übergänge, also solche möglich, bei denen sich die Molekülgeometrie nicht ändert. Diese sind umso wahrscheinlicher, je größer der Überlapp der Wellenfunktion vom Grund- und angeregten Zustand, den FRANCK-CONDON-Faktoren, ist. Beispielhaft ist dies in Abbildung 3 dargestellt.

Der elektronische Spin würde bei einem Spinwechsel 0 betragen und ist somit nicht möglich. Nach der Auswahlregel zur Spinerhaltung trägt ein Photon keinen magnetischen Impuls. Das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung kann die relative Ausrichtung des Spins eines Elektrons nicht verändern. Wie eine Aufweichung dieser Regel trotzdem möglich ist, wird zu einem späteren Zeitpunkt erläutert.

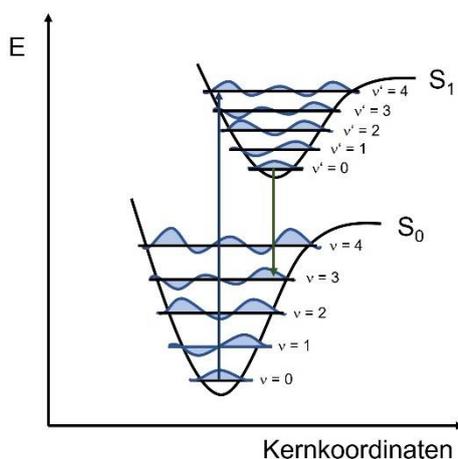


Abbildung 3: Schematische Darstellung von harmonischen Oszillatoren und möglichen Übergängen. Je größer der Orbitalüberlapp ist, desto größer werden die FRANCK-CONDON-Faktoren.^[11]

Orbitalsymmetrie und -überlapp spielen beim elektronischen Übergangsdipolmoment eine entscheidende Rolle. So ist ein Übergang symmetriee erlaubt, sofern sich nach der LAPORTE- Regel die Parität des Systems ändert. Übergänge von geraden (g) Orbitalen hin zu ungeraden (u) Orbitalen sind somit LAPORTE-erlaubt. Zudem muss sich das Dipolmoment des Systems verändern. Der Übergang zwischen den beteiligten Orbitalen kann mit dem Übergangsdipolmoment μ beschrieben werden.

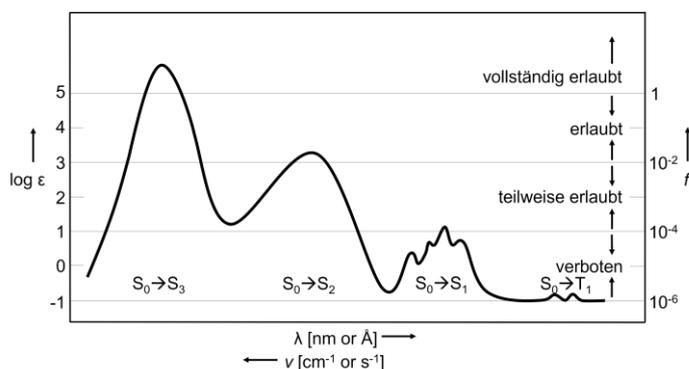


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Absorptionsspektrums. Je nach Intensität des logarithmisch aufgetragenen Extinktionskoeffizienten ϵ und der Oszillatorstärke f ergeben sich unterschiedliche Erlaubtheiten des Übergangs.^[10]

Anhand des gesamten Integralterms (Gl. 4) ergibt sich nun die Intensität des Übergangs, wodurch sich die Bandenformen des Absorptionsspektrums durch die

Übergangswahrscheinlichkeit bestimmen lassen. Beispielhaft ist ein Absorptionsspektrum mit Banden verschiedener erlaubter Übergänge in Abbildung 4 zu sehen.

Charge-Transfer(CT)-Moleküle besitzen große Ladungsseparationen von Grund- und angeregten Zuständen, aus der eine intensive Farbe resultiert, wodurch sie sich gut als Farbstoffe eignen. Übergangsmetallkomplexe bieten eine Vielzahl elektronischer Übergänge und absorbieren häufig im sichtbaren Bereich, wobei dd^* -Übergänge (Ligandenfeld-Übergänge) und CT-Übergänge verantwortlich für die Farbigkeit sind.^[12] Nach den vorherigen beschriebenen Regeln und Gesetzen wären dd^* -Übergänge bei oktaedrischen Übergängen nicht zulässig, lassen sich aber dennoch beobachten. Hier spielt der JAHN-TELLER-Effekt eine entscheidende Rolle. Bei diesem entstehen innerhalb der Metallkomplexe asymmetrische Schwingungen in Form von vibronischen Kopplungen, welche Übergänge mit niedrigen Extinktionskoeffizienten erlauben.^[13]

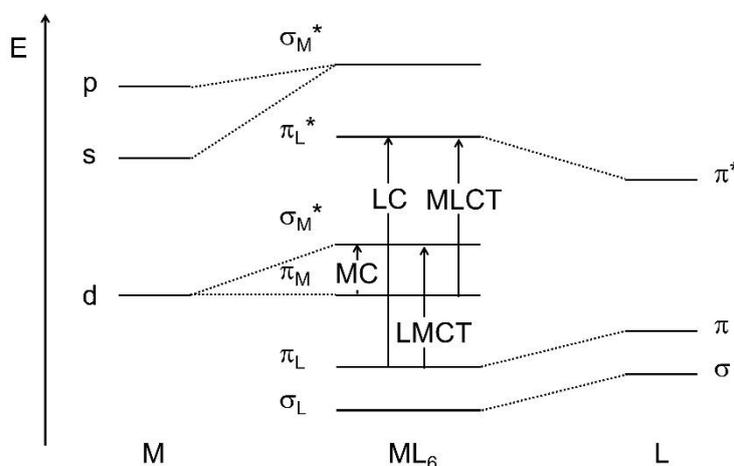


Abbildung 5: Übersicht metallzentrierter- (MC), ligandenzentrierter- (LC), Ligand-zu-Metall- (LM) und Metall-zu-Ligand- (ML) *Charge-Transfer* (CT)-Übergänge.^[14]

Bei LMCT-Übergängen handelt es sich um Übergänge, bei denen formell eine metallzentrierte Reduktion und eine ligandenbasierte Oxidation stattfinden. Eine metallzentrierte Oxidation und eine ligandenbasierte Reduktion erfolgt bei MLCT-Übergängen. Bei LC- bzw. MC-Übergängen erfolgen Übergänge nur am Liganden oder Metallzentrum. LC-Übergänge können zwischen Intraligand (IL), bei dem der Übergang innerhalb eines Liganden erfolgt, und Ligand-zu-Ligand-Transfer (LLCT), wo Oxidation und Reduktion auf zwei unterschiedlichen Liganden stattfinden, unterschieden werden. Insbesondere MLCT, LMCT und LLCT weisen aufgrund großer Übergangsdipolmomente μ hohe Extinktionskoeffizienten $\epsilon > 1000$, auf.

Intersystem Crossing und Phosphoreszenz

Ausgehend von einem S_n -Zustand kann Intersystem Crossing (ISC) ($S \rightarrow T$) erfolgen, wobei ein Spinwechsel in einen isoenergetischen Schwingungszustand stattfindet. Anschließend kann durch die Emission eines Photons aus dem niedrigsten angeregten Triplett-Zustand T_1 Phosphoreszenz in den Grundzustand S_0 erfolgen. Diese Übergänge lassen sich sehr häufig bei Übergangsmetallkomplexen beobachten, obwohl sie nach den Spinauswahlregeln eigentlich verboten sind. Im Folgenden wird erläutert, warum diese Prozesse trotzdem beobachtet werden können.

1. Einleitung

In einer OLED werden durch das Anbringen einer elektrischen Spannung Elektronen und Löcher generiert, welche bei einer Rekombination Exzitonen bilden. Das Besetzen der angeregten Zustände folgt einer statistischen Verteilung, wodurch 25% der angeregten Exzitonen in Form von S_n -Zuständen und 75% in T_n -Zuständen vorliegen. In organischen Verbindungen sind die Übergänge von Singulett zu Triplett häufig ineffizient, wodurch lediglich Fluoreszenz zu beobachten ist und die Energie, die zu Erzeugung der 75% T_n -Zustände benötigt wird, als Wärme verloren geht. Unter diesen Voraussetzungen können Übergangsmetallkomplexe zu effizienten Emittlern werden. Eine schematische Darstellung von Singulett- und Triplett-Zuständen ist in Abbildung 6 zu finden.^[11]

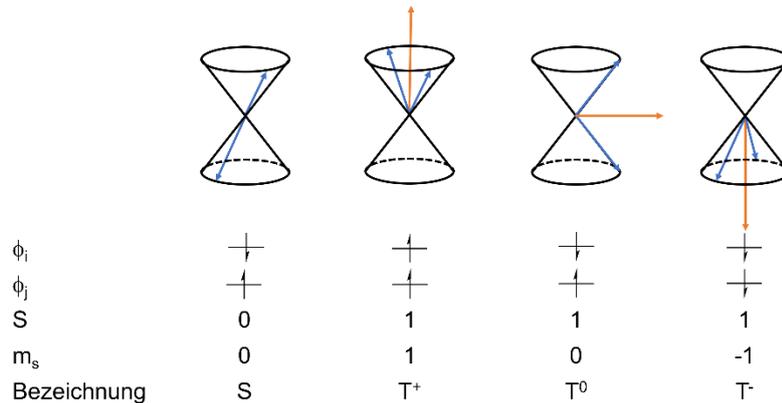


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Singulett- und Triplett-Zuständen mit zugehöriger Spinquantenzahl S und magnetischer Quantenzahl m_s . Blaue Pfeile stellen die Spinvektoren dar, gelbe Pfeile den Gesamtspinvektor durch die Addition beider Anteile.^[11]

Der maßgebliche Unterschied zwischen Singulett- und Triplett-Emittern ist folglich, dass innerhalb des Systems unterschiedliche Prozesse ablaufen, bei denen die Änderung des Spins nötig ist. Da alle bereits genannten strahlenden und strahlungslosen Übergänge in Konkurrenz zueinanderstehen, müssen für das Design eines leistungsstarken Emitters verschiedene physikalische Phänomene berücksichtigt werden. So leistet die Spin-Bahn-Kopplung (SOC) einen wichtigen Beitrag zu ISC und Phosphoreszenz, da diese eine Mischung bzw. Störung der S_n - und T_n -Zustände miteinander ermöglicht. Wird die SCHRÖDINGER-Gleichung durch die Störungstheorie nullter Ordnung betrachtet, sind Übergänge von Singulett zu Triplett streng spinverboten, werden jedoch in höherer Ordnung in Form von Spin-Bahn-Kopplungstermen berücksichtigt.^[15] Spin-Bahn-Kopplung beschreibt die Wechselwirkung von Spin und Drehimpuls eines Elektrons, welche nun nicht mehr separat, sondern als Komponenten des Gesamtdrehimpuls angesehen werden. Unter Berücksichtigung des Impulserhaltungssatzes ist eine Änderung des Spins also möglich, sofern sich auch der Bahndrehimpuls ändert. Das magnetische Moment des Spins wechselwirkt mit dem Orbital und ermöglicht folglich eine Aufweichung des Spinverbots, wodurch ISC beschleunigt werden kann.^[14,16]

Der Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung \hat{H}_{SO}^{eff} ist definiert als:

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

Z_l^{eff} beschreibt die effektive Kernladung, \hat{l}_i den Bahndrehimpuls, \hat{s}_i den Spin-Drehimpuls und ξ die SOC-Konstante eines Atoms. Die Elektronenmasse m_e , die Lichtgeschwindigkeit c , sowie Kernladung und Atomradius r lassen sich zur SOC-Konstante ξ

zusammenfassen. Da eine Abhängigkeit von dem Verhältnis $\frac{Z_L^{eff}}{r_{ü}^3}$ gilt und mit steigender Ordnungszahl steigt, wird die Geschwindigkeit von ISC bei der Anwesenheit von schweren Atomen mit 10^{-6} - 10^{-11} s (vgl. ohne 10^{-7} - 10^1 s) begünstigt. Aus diesem Grund werden bei organischen Verbindungen auf Stickstoff- und Kohlenstoffbasis nur eine schwache Spin-Bahn-Kopplung und damit niedrige ISC-Raten beobachtet. Da bei schweren Kernen SOC eine bedeutende Rolle spielt, wird diese Beobachtung auch umgangssprachlich als „Schweratomeffekt“ bezeichnet. Trotz eines fehlenden Schweratoms wird bei organischen Molekülen, wie z.B. Aceton, ISC beobachtet. Dieser Vorgang wurde erstmals von EL-SAYED in stickstoffhaltigen Heterozyklen beschrieben.^[17] Die Regel von EL-SAYED besagt, dass die ISC-Rate zwischen den Systemen relativ groß sei, sobald der strahlungslose Übergang einen Wechsel des Orbital-Typs beinhaltet.^[18] Diese Beobachtung wird im Folgenden anhand der elektronischen Übergänge zwischen den niederenergetischen Zuständen von Aceton verdeutlicht (siehe Abbildung 7). So ist ausgehend vom S_1 -Zustand mit $^1n\pi^*$ -Charakter der Übergang zum T_1 mit $^3n\pi^*$ nicht möglich, da kein Orbitalwechsel stattfindet. Der Übergang zum T_2 mit $^3\pi\pi^*$ ist allerdings erlaubt, da eine Änderung in Spin- und Bahndrehimpuls zu beobachten ist. Da die Regel nach EL-SAYED durch SOC unterstützt wird, wird abermals deutlich, warum Übergangsmetallverbindungen im Vergleich zu rein organischen Molekülen deutlich höhere Ratenkonstanten für ISC aufweisen.

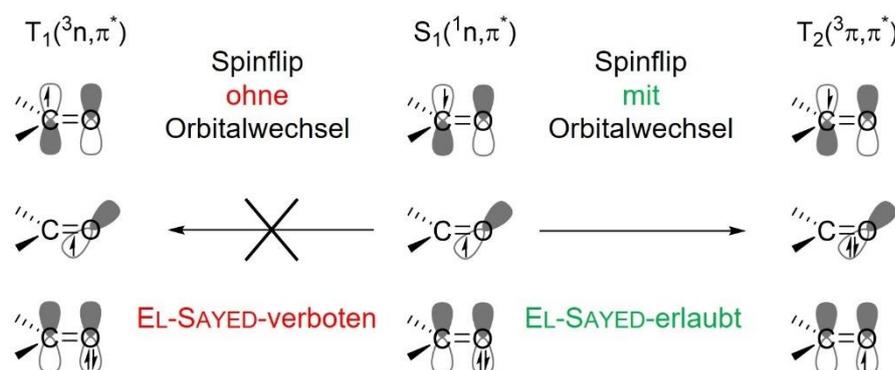


Abbildung 7: Verbotene (links) und erlaubte (rechts) Übergänge nach EL-SAYED zwischen den an S_1 - und T_1 - bzw. T_2 -Zuständen beteiligten Orbitalen.

Jedoch stößt auch die Regel von EL-SAYED an seine Grenzen, da auch in Benzol die Besetzung von Triplett-Zuständen möglich ist, obwohl der niedrigste angeregte Zustand lediglich π -Charakter besitzt. Dies ist bedingt dadurch, dass die Regel von EL-SAYED nur Übergänge im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung berücksichtigt, d.h. dass die Kernbewegungen vernachlässigt werden. Genau diese bezieht ALBRECHT durch das Einführen der spinvibronischen Kopplungen mit ein.^[19,20] Durch vibronische Schwingungen wird der Wechsel des Orbitals ermöglicht, wodurch das „absolute Verbot“ aufgehoben wird. Anhand des folgenden Beispiels Aceton soll gezeigt werden, wie ein EL-SAYED-verbotener Übergang zwischen dem S_1 -Zustand mit $^1\pi\pi^*$ -Charakter und dem T_1 -Zustand mit $^3\pi\pi^*$ -Charakter ermöglicht werden kann (siehe Abbildung 8).^[21] Durch Biegeschwingung wird der genannte energetische Übergang ermöglicht, da dadurch das π -Orbital am Kohlenstoff der π -Bindung sp^n -Hybridcharakter erhält. Generell sind spinvibronische Kopplungen auch bei reinen Kohlenstoffverbindungen, z.B. Benzol oder Naphthalin zu beobachten.^[22] Den größten Effekt erfährt das System jedoch durch die Verschiebung von Atomen

1. Einleitung

mit hoher n - und π -Elektronendichte, beispielsweise nicht planarer Vibrationen rehybridisierter p -Orbitale am Sauerstoff.^[20,23]

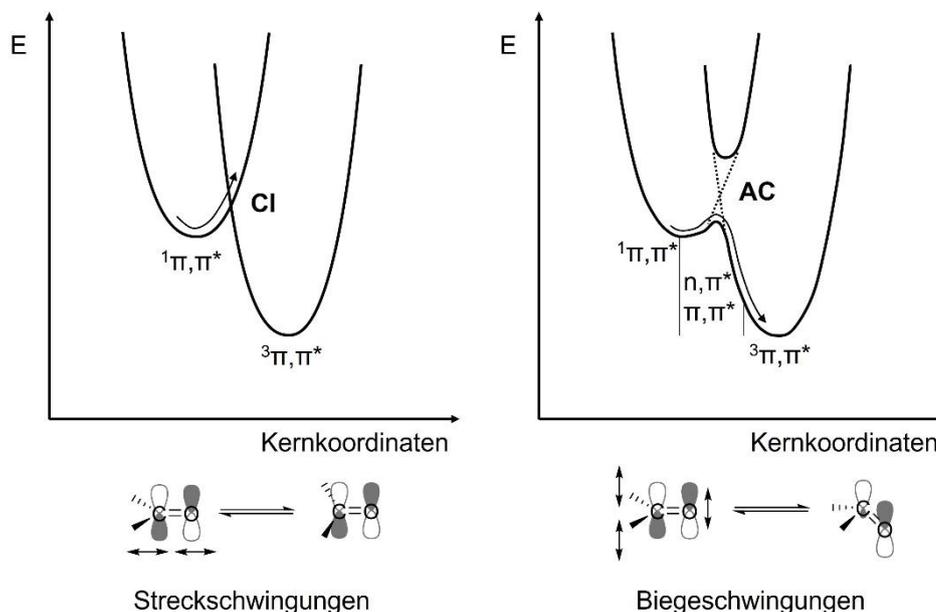


Abbildung 8: Darstellung der Auswirkung verschiedener Molekülschwingungen auf ISC zwischen elektronischen Zuständen am Beispiel von Aceton. Bei Streckschwingungen tritt eine konische Durchschneidung (engl. conical intersection, CI) auf, während sich bei Biegeschwingungen eine vermiedene Kreuzung (engl. avoided crossing, AC) ausbildet.^[11,15]

Ein weiterer Aspekt, der für ISC, aber auch andere strahlungslose Übergänge wie IC entscheidend ist, ist die Größe der Zustandsdichte, die für solche Übergänge zur Verfügung steht. Durch FERMI's goldene Regel, welche die Übergangsraten im Rahmen der Störungstheorie berücksichtigt, kann dieser Zusammenhang verdeutlicht werden. Sie setzt sich wie folgt zusammen:^[11]

$$rate(sec^{-1}) = k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho \cdot \langle \Psi_1^0 | H_{SO} | \Psi_2^0 \rangle^2 \quad (Gl. 9)$$

Hierbei beschreibt k die Übergangrate zwischen Ausgangszustand i und Endzustand f (i für initial, f für final), \hbar das reduzierte PLANCKSche Wirkungsquantum, Ψ die Wellenfunktion des jeweiligen Zustands und ρ die Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS) des Endzustands bei Höhe des Ausgangszustands. Somit lassen sich mit dem Hamilton-Operator H_{SO} , welcher auch SOC berücksichtigt, die Beschaffenheit der beteiligten Orbitale in den Zuständen Ψ_i und Ψ_f , sowie die nach den FRACK-CONDON-Faktoren gewichtete Zustandsdichte in Zusammenhang setzen. Durch das Einbeziehen der FRANCK-CONDON-Faktoren kann die Zustandsdichte der Übergänge durch die FRANCK-CONDON *weighted density* (deutsch FRANCK-CONDON-gewichtete Dichte, FCWD) ersetzt werden, welche sich wie folgt zusammensetzt:

$$FCWD = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} \exp \left[\frac{(\Delta E + \lambda_R)^2}{4\lambda_R k_B T} \right] \quad (Gl. 10)$$

λ_R beschreibt die Reorganisationsenergie, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur. Aus der FCWD lässt sich das Energielückengesetz ableiten, welches besagt, dass die Zustandsdichte mit größerem ΔE steigt, wohingegen das Überlappintegral mit größerem ΔE sinkt. Obwohl die DOS des Endzustands mit wachsender Energielücke

steigt, nimmt der Überlapp der FC-Faktoren mit höheren schwingungsangeregten Niveaus des Endzustands zum angeregten Zustand ab und die Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs sinkt. Schematisch dargestellt ist die Zustandsdichte DOS in Abbildung 9. Nach SIEBRAND's Regel steigt die nicht strahlende Ratenkonstante k_{nr} exponentiell bei der Reduzierung von $\Delta E(S_0 - S_1)$, also IC, an.^[24] Da alle strahlenden und nicht strahlenden Übergänge in Konkurrenz zueinander stehen, erscheint der Einsatz von Organometallemittlern als sinnvoll, da die Effizienz von ISC neben des „Schweratomeffekts“ auch allein durch die höhere Anzahl von Orbitalen gesteigert werden kann. Letzteres führt zu mehr Zuständen, wodurch eine höhere Zahl an Übergängen, im Vergleich zu rein organischen Molekülen ermöglicht wird.^[11]

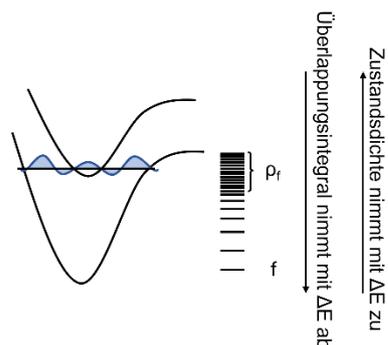


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Zustandsdichte (DOS).

Der Bezug zu den FCWDs gilt jedoch nur für geschachtelte Potentiale (engl. *nested states*), also im Grenzfall schwacher Kopplungen. Im Falle starker Kopplungen, wie bei angeregten Emittermolekülen, die eine große strukturelle Verzerrung erfahren, gilt dies nicht. Hierbei kann es sich um Verbindungen mit großen Übergangsdipolmomenten μ handeln, z.B. bedingt durch *Charge-Transfer*-Übergänge. Durch eine Verschiebung der Potentialkurve des angeregten Zustands entlang der Kernachse ist ein Durchkreuzen der energetischen Zustände möglich. Dies führt zu hohen Ratenkonstanten nicht strahlender Übergänge unabhängig von der Energiedifferenz (siehe Abbildung 10).

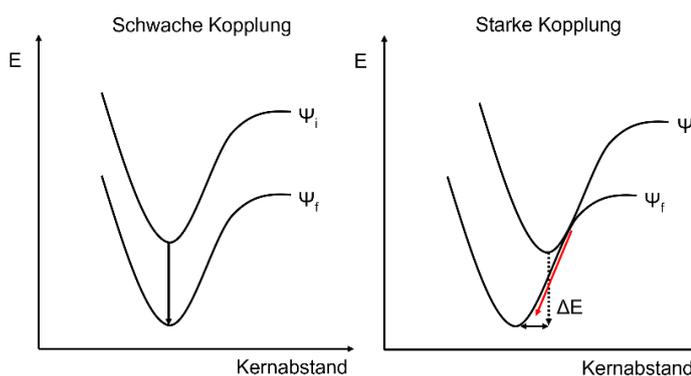


Abbildung 10: Vereinfachte Darstellung von schwacher und starker Kopplung. Hierbei werden die Potentiale des Ausgangszustands Ψ_i und Endzustands Ψ_f entlang der Verbindungsachse verschoben. Bei einer starken Kopplung kann eine Kreuzung der Potentialkurven auftreten, wodurch ein strahlungsloser Übergang (roter Pfeil) erfolgen kann. Schwach gekoppelte Systeme folgen dem Energielückengesetz.^[25]

Da schwach gekoppelte Zustände dem Energielückengesetz folgen und nicht strahlende Übergänge bei ausreichender Energielücke unterdrückt werden, sind darauf beruhende

1. Einleitung

Systeme eher für Emittermaterialien von Interesse. Stark gekoppelte Zustände besitzen hingegen einen dissoziativen Charakter, wodurch derartige Kopplungen eher in photochemischen Prozessen wie Umlagerungen zu finden sind.^[25] Es muss jedoch erwähnt werden, dass es sich hierbei lediglich um ein zweidimensionales Schaubild handelt, bei dem mögliche Kopplungen mit anderen Zuständen nicht berücksichtigt werden. In der Realität handelt es sich um mehrdimensionale Potentialhyperflächen, wodurch das gesamte System deutlich komplexer wird und daher im Einzelfall genauere Untersuchungen notwendig werden.

Die für Organometallemitter gewünschte effiziente Phosphoreszenz setzt eine hohe Population von Triplettzuständen voraus. Strahlungslose Übergänge sollen bestenfalls verhindert werden, um eine hohe strahlende Ratenkonstante k_r zu erhalten. Als experimentelle Kerngröße gilt für die Lebenszeit τ folgende Gleichung, wobei die strahlungslosen Prozesse IC und ISC zur nicht strahlenden Ratenkonstante k_{nr} beitragen:^[11]

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Gl. 11})$$

Für die Quantenausbeute ϕ , eine weitere experimentell bestimmbare Kerngröße, gilt:

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Gl. 12})$$

Für effiziente Emitter ist eine hohe strahlende Ratenkonstante k_r von großer Bedeutung, da die Quantenausbeute ϕ vom Verhältnis der Ratenkonstanten k_r und k_{nr} abhängt. Obwohl die oben genannten Prozesse zu einer signifikanten Population des Triplettzustandes führen können, ist Phosphoreszenz bei organischen Molekülen oft ineffektiv. Diese Beobachtung kann mit der folgenden Gleichung erklärt werden, die die strahlende Ratenkonstante k_p des Übergangs $T_1 \rightarrow S_0$ beschreibt:^[7]

$$k_p(i) = \frac{4e^2}{3c^2\hbar^4} (\Delta E(T_1 - S_0))^3 \cdot \left| \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle}{\Delta E(S_n - T_1)} \langle S_0 | \sum_n \vec{M} | S_n \rangle + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_m \rangle}{\Delta E(T_m - S_0)} \langle T_m | \sum_m \vec{M} | T_1 \rangle \right|^2 \quad (\text{Gl. 13})$$

Generell kann die Gleichung in drei Terme unterteilt werden, die die Energielücke zwischen dem T_1 - und S_0 -Zustand beschreiben: die Singulett-Einmischung zum T_1 (1), sowie die Triplett-Einmischung zum S_0 (2). Für den ersten Teil gilt das Energielückengesetz, sprich ein großes ΔE führt zu hohen strahlenden Ratenkonstanten k_r , während kleine Energiedifferenzen zu hohen strahlungslosen Ratenkonstanten k_{nr} führen. Für den zweiten und dritten Teil werden hohe Parameter erreicht, wenn die SOC maximiert wird, S_n -Zustände mit T_1 koppeln oder der T_1 -Zustand stark zu anderen S_n -Zuständen beimischt, die eine hohe Oszillatorstärke für den $S_n \rightarrow S_0$ bzw. $T_m \rightarrow T_1$ -Übergang aufweisen. Durch das Beimischen werden die „reinen“ Multiplizitäten der S_0 - und T_1 -Zustände aufgehoben und folglich ist das Ausnutzen großer Übergangsdipolmomente \vec{M} auswahlerechter Übergänge zwischen angeregten Zuständen $S_n \rightarrow S_0$ bzw. $T_m \rightarrow T_1$ -Zuständen möglich. Somit ist k_p stark von SOC abhängig und sorgt daher bei organischen Molekülen ohne „Schweratomeffekt“ für eine geringe Phosphoreszenz. Eine weitere Möglichkeit zur Vergrößerung des Übergangsdipolmoments zur Steigerung der Emittiereffizienz stellt die Exzitonenkopplung dar, welche zu einem späteren Zeitpunkt erklärt wird.

Der erwähnte „Schweratomeffekt“ beruht auf der Verfügbarkeit von d -Orbitalen gegenüber rein organischen Emittern. Auf diese Weise sind allein bei der Betrachtung der 5d-Orbitale und Grenzorbitale der Liganden eines oktaedrischen Ir^{III} -Komplexes 18 S_n - und 54 T_m -Zustände möglich. Da diese energetisch nah beieinander liegen, kann eine hohe Zustandsdichte generiert werden, die effizienteres ISC ermöglicht.^[26] Dies wird in Gleichung 13 an den Termen 2 und 3 ersichtlich. Jedoch können auch nicht strahlende dd^* -Übergänge in Konkurrenz zu strahlenden Übergängen stehen. Gängige Chromophore in OLEDs beinhalten Iridium(III)- und Platin(II)-Verbindungen. Iridium weist in diesen Verbindungen eine d^6 -Elektronenkonfiguration mit (pseudo-)oktaedrischer Geometrie auf, wohingegen Platin eine d^8 -Elektronenkonfiguration mit quadratisch-planarer Geometrie besitzt. Bei der Betrachtung der Zustandsdichten müssen daher neben den gefüllten d -Orbitalen auch die nicht gefüllten d^* -Orbitale berücksichtigt werden, welche dann metallzentrierte dd^* -Übergänge ermöglichen und somit in Konkurrenz zu strahlenden MLCT-Übergängen stehen. Die Problematik von dd^* -Übergängen tritt häufig bei Blaulichtemittern auf, während das Energielückengesetz bei Rotlichtemittern Anwendung findet.^[27]

Bis jetzt wurde noch nicht berücksichtigt, dass ISC, welches in Konkurrenz zu den genannten elektronischen Übergängen steht, auch rückwärts erfolgen kann. RISC (engl. *reverse Intersystem Crossing*) kann Zeiten von 10^{-9} - 10^1 s (ns-s) erreichen. Erfolgt nach der Repopulierung des S_1 -Zustands die Emission eines Photons, wird von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF, engl. *thermally activated delayed fluorescence*) gesprochen, einem Mechanismus, der in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen hat.^[28]

Der S_1 -Zustand liegt energetisch über dem T_1 -Zustand, wodurch eine Repopulation nur möglich wird, wenn durch thermische Aktivierung ein signifikanter Teil schwingungsangeregter Zustände von T_1 bevölkert werden und die Energielücke zwischen T_1 und S_1 klein ist. Dies liegt darin begründet, dass die Population der Schwingungsniveaus einer BOLTZMANN-Verteilung folgt. Empirisch wurde eine Energielücke von $\Delta E < 1600 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Eine schematische Darstellung nach dem PERRIN-JABLONSKI-Diagramm von TADF ist in Abbildung 11 zu sehen.^[29]

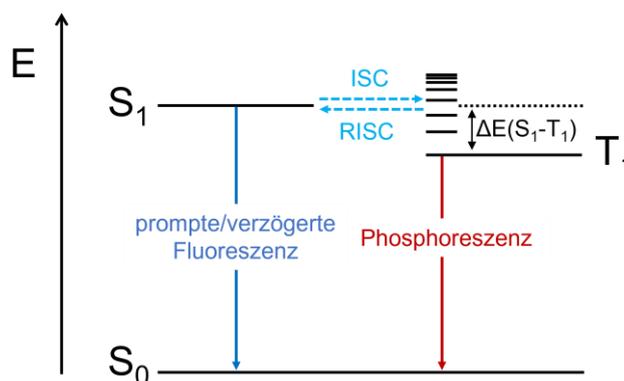


Abbildung 11: Ausschnitt aus dem PERRIN-JABLONSKI-Diagramm zur Veranschaulichung von TADF-Prozessen. Durch Rückkombination (RISC) $T_1 \rightarrow S_1$ kommt es anstatt zur Phosphoreszenz zu verzögerter Fluoreszenz.^[30]

1. Einleitung

Die strahlende Ratenkonstante für TADF k_{TADF} ergibt sich wie folgt, wodurch die Relevanz einer kleinen Energielücke verdeutlicht wird:

$$k_{TADF} = \frac{1}{\tau_r} = \frac{\left[3k_r(T_1) + k_r(S_1) \cdot e^{\left(-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)} \right]}{\left[3 + e^{\left(-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)} \right]} \quad (\text{Gl. 14})$$

Analog zu Phosphoreszenzemittern folgt, dass Emitter im energiearmen Bereich nur dann hohe strahlende Ratenkonstanten aufweisen, wenn das Übergangsdipolmoment $\mu_{S_1 \rightarrow S_0}$ des Übergangs groß und die Energielücke $\Delta E(S_1 \rightarrow T_1)$ klein ist.^[19] Dies kann beispielsweise bei einer großen räumlichen Trennung von Donor- und Akzeptororbitalen, aber auch bei großen Torsionswinkeln von Ligandenebenen bzw. Grenzorbitalen erreicht werden. Diese darf jedoch nicht zu groß sein, da eine zu große räumliche Trennung zu einer Verringerung des Überlapps und der Oszillatorstärke führt und die strahlende Ratenkonstante für die Fluoreszenz k_F sinkt. Es wurde bereits von Übergangsmetallbasierten TADF-Emittern berichtet, die strahlende Ratenkonstanten von $k_{TADF} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ aufweisen, während rein organische TADF-Emitter strahlende Ratenkonstanten bis zu $k_{TADF} < 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ erreichen.^[31] Gewöhnliche TADF-Lebenszeiten liegen im Bereich von 1 - 11 μs , wohingegen die Fluoreszenzlebensdauer mit 10 - 500 ns deutlich kürzer und die Phosphoreszenzlebensdauer mit 50 - 100 μs länger ist.^[7]

1.1.1. Photokatalyse

Ausgehend von einem angeregten Zustand sind also, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, eine Vielzahl strahlender und strahlungsloser Übergänge möglich. Nicht berücksichtigt wurden bis jetzt Übergänge zu anderen Molekülen, wie z.B. einem Substrat. Im Folgenden wird darauf eingegangen, wie Transferreaktionen funktionieren und wie diese im Rahmen der Photokatalyse verwendet werden können.

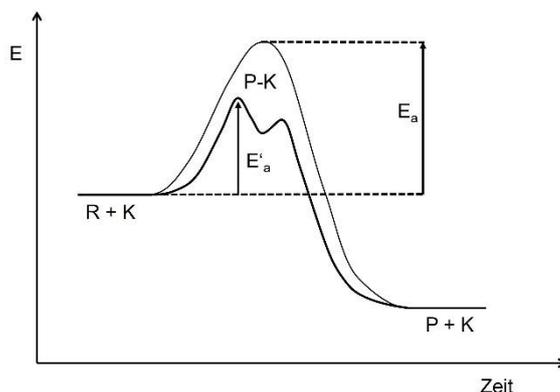


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer thermisch katalysierten Reaktion (dicke Linie) und einer nicht katalysierten Reaktion (dünne Linie). Ausgehend vom Reaktanten R und dem Katalysator K wird über einen R-K-Übergangszustand die Aktivierungsenergiebarriere E'_a herabgesetzt und das Produkt P erhalten. Der Katalysator K geht hierbei unverändert aus der Reaktion hervor.^[32]

Prinzipiell gibt es verschiedene Möglichkeiten chemische Reaktionen zu beeinflussen, beispielsweise durch einen Katalysator, welcher von OSTWALD definiert wurde: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen

Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.^[33] Bei der Katalyse wird durch einen Katalysator somit nur die Reaktionskinetik, nicht aber die thermodynamische Lage der Reaktanten R und Produkten P verändert^[32,34] Die Senkung der Aktivierungsenergie E_a durch einen Katalysator K kann beispielsweise durch die Einführung eines alternativen Reaktionspfads oder durch die Verteilung der Reaktion auf mehrere Teilschritte erfolgen (siehe Abbildung 12). Dies erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei bei Gleichgewichtsreaktionen Hin- und Rückreaktion auf gleiche Weise verändert werden. Die Einstellung eines Gleichgewichtes erfolgt hierbei jedoch schneller. Entscheidend für einen Katalysator ist außerdem, dass dieser nach der Reaktion unverändert vorliegt und nicht verbraucht wird. Bei der Katalyse, egal ob homogen oder heterogen, von Übergangsmetallkomplexen erfolgt die Koordination der Reaktionspartner an das Metallzentrum und bringt diese damit in räumliche Nähe zueinander. Durch das Knüpfen einer Metall-Substratbindung kann die Reaktion gefördert werden, indem das Substrat aktiviert wird, ein nukleophiler Angriff auf das Substrat erleichtert wird oder sofern der Katalysator chiral ist, auf das Substrat eine asymmetrische Induktion ausüben und damit enantioselektive Synthesen ermöglichen.^[35,36]

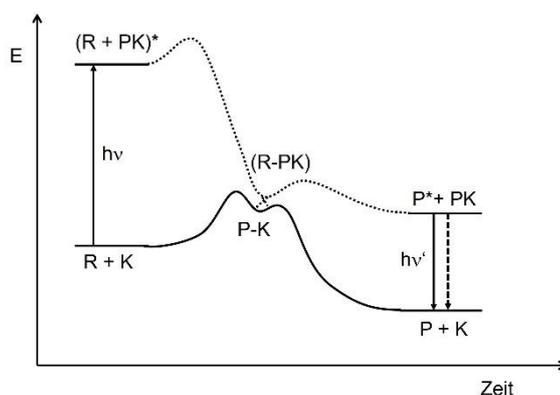


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer thermisch katalysierten Reaktion (dicke Line) und einer photochemischen Reaktion (gestrichelte Line). Durch die Absorption eines Photons wird der Photokatalysator (PK) in einen energetisch höheren Zustand überführt. Dieser überträgt die Energie an den Reaktanten (R). Überschüssige Energie kann vom angeregten Zustand des Produkts (P^*) strahlungslos oder strahlend abgegeben werden. Der Photokatalysator (PK) geht hierbei unverändert aus der Reaktion hervor.^[32]

Zur thermischen Katalyse kann alternativ eine Reaktion durch Licht katalytisch beeinflusst werden. Bei der Photokatalyse ist es vorteilhaft, dass Licht unbegrenzt verfügbar und damit eine günstige Ressource, auch im Hinblick auf grüne Chemie, ist.^[37] Photoangeregte Metallkatalyse ist besonders vielversprechend, da diese einen alternativen Reaktionspfad im Vergleich zur thermischen Katalyse eröffnet (siehe Abbildung 13). Problematisch ist jedoch die Vorhersage der Reaktivität der angeregten Moleküle, wodurch die Entwicklung dieser Systeme behindert wird. Dies hat zur Folge, dass in der Literatur überwiegend Systeme bekannt sind, bei denen durch Licht eine Ligandendissoziation erfolgt, welche die katalytisch aktive Spezies erzeugt. Reaktionen, bei denen die Aktivierung eines Katalysators lichtinduziert ist und ohne intermolekularen Elektronentransfer erfolgt, sind kaum bekannt. In der jüngsten Literatur hat sich der Unterschied von photokatalytischen Reaktionen in katalytische Photoreaktionen (via Photokatalysator) und photosensibilisierte Katalyse (via Photosensibilisator) etabliert.^[32] Letztere lassen sich hierbei nochmals in photoinduzierte und photoassistierte katalytische Reaktion unterteilen. Bei einem Photokatalysator (PK) erfolgt Absorption und chemische Transformation in einer Einheit, während diese bei einem Photosensibilisator (PS) oder auch Lichtsammler (engl. *light harvester*)

1. Einleitung

genannt, räumlich getrennt ist. Durch Lichtabsorption kann die gewonnene Energie vom Photosensibilisator auch auf einen Metallkatalysator oder direkt auf ein Substrat übertragen werden. Im letzten Fall erfolgt die Umsetzung zum Produkt durch das im angeregten Zustand befindliche Substrat ohne weitere Wechselwirkung mit einem Katalysator.^[36,38]

Prinzipiell können bei einer photokatalytischen Reaktion verschiedene Prozesse ablaufen. Zum einen kann ein Energietransfer (EnT) oder ein Ein-Elektronen-Transfer (engl. *single electron transfer*, SET) stattfinden, die im Folgenden näher erläutert werden (siehe Abbildung 14). Bei Letzterem ist eine Rückoxidation und -reduktion durch einen nicht angeregten Reaktionspartner oder Zugabe einer anderen Reaktionskomponente möglich. Der Energietransfer ist ein photophysikalischer Prozess von einem angeregten Donor D^* zu einem Akzeptormolekül A, welcher thermodynamisch nur möglich ist, wenn die Energie D^* gleich oder höher als die des Akzeptors A^* ist. Da das Donormolekül keine chemische Veränderung erfährt, wird es als Photosensibilisator bezeichnet.^[11]

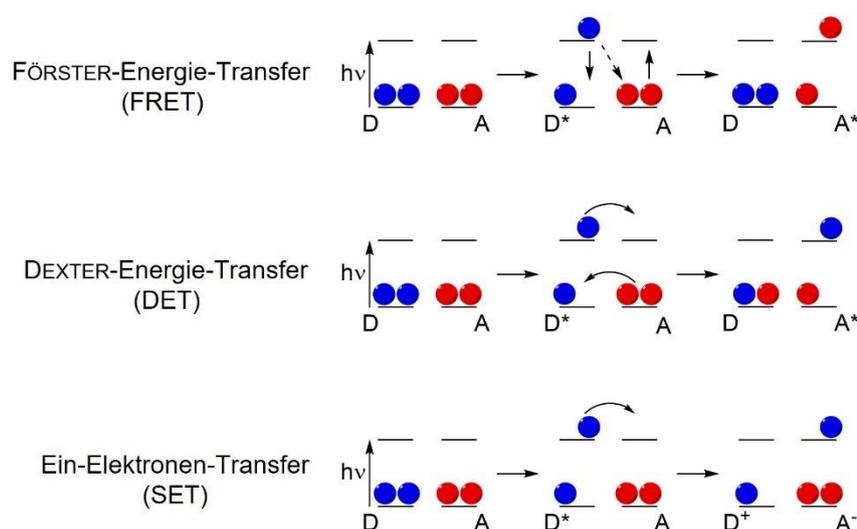


Abbildung 14: Graphische Darstellung relevanter Energie- und Ladungstransfer-Mechanismen.

Generell gibt es vier mögliche Energietransfermöglichkeiten:

1. Der strahlende Energietransfer (Triviale Energietransfer): Beim strahlenden Energietransfer emittiert D^* ein Photon, welches direkt vom Akzeptor A aufgenommen wird. Als Voraussetzung für diesen Übergang muss das Absorptionsspektrum von A mit dem Emissionsspektrum von D überlappen, wobei der Abstand egal ist. Als Beispiel kann die Absorption von Sonnenlicht durch Chlorophyll bei der Photosynthese genannt werden.

2. Der FÖRSTER-Energietransfer (FRET): Dieser Energietransfer wird üblich auch als COULOMB-, Dipol-Dipol- oder Resonanzmechanismus bezeichnet. Hierbei handelt es sich um einen strahlungslosen Prozess, wobei die Lebenszeit von D^* , im Gegensatz zum trivialen Energietransfer, von der Konzentration des Akzeptors abhängt. Die Lebenszeit von D^* nimmt mit steigender Konzentration ab. Beim FRET induziert das Dipolmoment von D^* ein Dipol in A, wodurch eine COULOMB-Wechselwirkung erzeugt wird. Ist ein spektraler Überlapp, also ein Überlapp der Wellenfunktionen von Ψ_A^* und Ψ_B gegeben, erfolgt ein Energietransfer. Hierbei ist die FRET-Rate proportional zum Integral des spektralen Überlapps, aber umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Donor-Akzeptor-Abstands. Hierbei handelt es sich um einen reinen Singulett-Singulett-Transfer.

$$k_{FRET} = k_{r,D} \frac{R_0^6}{r^6} = \frac{R_0^6}{\tau_D \cdot r^6} \quad (\text{Gl. 15})$$

k_{FRET} gibt die Transferrate, $k_{r,D}$ die Strahlungsemissionsrate des Donors, τ_D die Fluoreszenzlebensdauer, r den Abstand von Donor und Akzeptor und R_0 den Förster-Radius, also den Abstand zwischen beiden Zentren, wo die Effizienz des Energieübertrags via FRET 50% beträgt, an. Üblicherweise erfolgt FRET bei Abständen von 100 Å bis 5 Å.

3. DEXTER-Energie-Transfer oder Elektronenaustausch: Für den DEXTER-Energie-Transfer wird ein ausreichender Überlapp der Orbitale von D und A benötigt. Typische Abstände sind unter oder gleich 10 Å. Hierbei handelt es sich um einen synchronen Doppelaustausch von Elektronen, wobei der Gesamtspin des Donor-Akzeptor-Paars erhalten bleibt. Hierbei sind sowohl Triplett-Triplett-Übertragung aber auch Singulett-Singulett-Übertragungen möglich, wobei Letztere eher selten sind.

$$k_{DexterET} \propto J \cdot e^{-\frac{2r}{L}} \quad (\text{Gl. 16})$$

Hierbei gibt $k_{DexterET}$ die Transferrate, r den Abstand Donor und Akzeptor, J das Integral aus den sich überlappenden Spektren von Donor und Akzeptor und L die Eindringtiefe an. Die Transferrate verringert sich exponentiell mit zunehmendem Abstand von Donor und Akzeptor.

4. Energie-Hopping oder Energie-Migration: Hierbei erfolgt die Energieübertragung im kristallinen Festkörper über Exzitonen. Ein Exziton ist ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar und wird später genauer beschrieben. Unterschieden wird zwischen FRENKEL-Exzitonen, wo die Bindungsenergie groß oder WANNIER-Exzitonen, wo die Bindungsenergie klein ist. Dieser Prozess spielt in der Katalyse keine Rolle.^[32,39,40]

Neben Energietransferreaktionen besteht auch die Möglichkeit eines Elektronentransfers auf ein Substrat. Im Falle eines Elektronentransfers wird der Sensibilisator oxidiert oder reduziert, wodurch weitere Zusätze bei der Reaktion nötig werden, um eine Rückbildung von diesem zu ermöglichen. Besitzt das angeregte Molekül RH^* ein negatives Reduktionspotential als das Substrat, gibt es ein Elektron an den Akzeptor ab. Ist es positiver, nimmt es als Donor ein Elektron auf. Die Redoxpotentiale lassen sich wie folgt abschätzen:

$${}^*E_{red}^0 = E_{red}^0 - E_{0-0'} \quad (\text{Gl. 17})$$

$${}^*E_{ox}^0 = E_{ox}^0 - E_{0-0'} \quad (\text{Gl. 18})$$

$E_{0-0'}$ beschreibt die Energie des Übergangs zwischen den niedrigsten Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands (S_0) und des niedrigsten angeregten Zustands (S_1). Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass der angeregte Zustand sowohl ein besseres Oxidationsmittel als auch Reduktionsmittel als der Grundzustand ist. Aufgrund der geringen durchschnittlichen Lebenszeit von angeregten Singulett-Zuständen, findet SET zu meist von Molekülen in einem Triplett-Zustand statt, welcher beispielsweise leicht durch effektives ISC durch Übergangsmetalle erzeugt werden kann.^[11,32]

Der Prozess der Photosensibilisierung erfolgt im angeregten Zustand und kann üblicherweise durch Energietransfer stattfinden. Selten kann ein Protonentransfer erfolgen, der in diesem Rahmen nicht näher beschrieben wird. Üblicherweise absorbiert der Photosensibilisator (PS) Licht mit einer höheren Wellenlänge als das Substrat A. Um eine Absorption des Substrats zu verhindern, müssen sich die Absorptionsspektren deutlich unterscheiden. Eine schnelle Umsetzung zu Produkt B findet bei einem effizienten Triplett-

1. Einleitung

Energietransfer statt, wenn effizientes ISC vorhanden und die Energie des angeregten Sensibilisators gleich oder höher als die des Substrats bzw. Akzeptors ist. Der Einsatz eines Photosensibilisators wird nötig, da wie bereits erwähnt, das Populieren des Triplett-Zustands durch ISC meist ineffizient ist. Zusammengefasst erfolgt der Reaktionsmechanismus nach folgendem Schema, wobei zunächst der PS durch Licht in einen angeregten Zustand überführt wird. Anschließend wird Energie im Rahmen eines Triplett-Triplett-Transfers auf den Akzeptor A übertragen, wobei der Sensibilisator wieder zurück in den Grundzustand überführt wird. Letztlich reagiert der angeregte Akzeptor zu Produkt B.



Die energetischen Anforderungen für einen DEXTER-Energietransfer sind in Abbildung 15 dargestellt. Günstige Bedingungen liegen somit vor, wenn der Sensibilisator eine kleine und der Akzeptor eine große Singulett-Triplett-Aufspaltung aufweisen. Da es sich bei den Substraten meist um rein organische Moleküle handelt, besitzen diese intrinsisch große Energielücken.^[32]

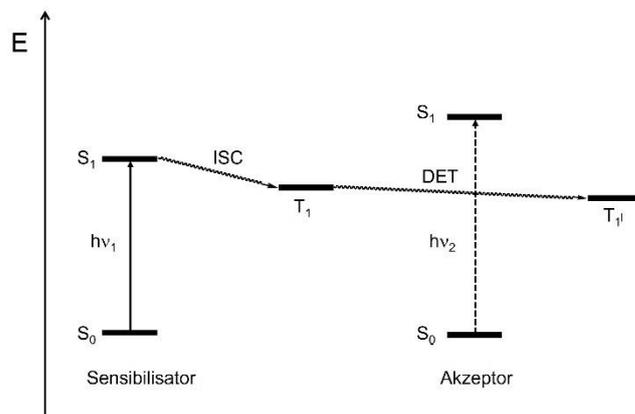
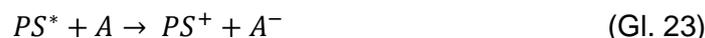


Abbildung 15: Elektronisches Zustandsdiagramm für die Sensibilisierung eines DEXTER-Energietransfers.^[32]

Erfolgt die Sensibilisierung über einen reduktiven Energietransfer, wird für den Photosensibilisator PS im angeregten Zustand ein Reduktionspotential benötigt, welches negativer oder mindestens gleich des Akzeptorpotentials ist (siehe Abbildung 16). Für oxidative Sensibilisierung ist folglich ein positives Potential erforderlich. Im Folgenden wird der Mechanismus eines reduktiven Ein-Elektronen-Transfers beschrieben. Zunächst wird PS durch Lichtabsorption in einen angeregten Zustand überführt. Durch einen Elektronenübertrag auf Akzeptor A wird A reduziert und PS oxidiert. Für die Rückgewinnung von PS wird ein Donor (D) hinzugegeben, der PS reduziert und sich dabei selbst oxidiert, wie folgt dargestellt.^[32]



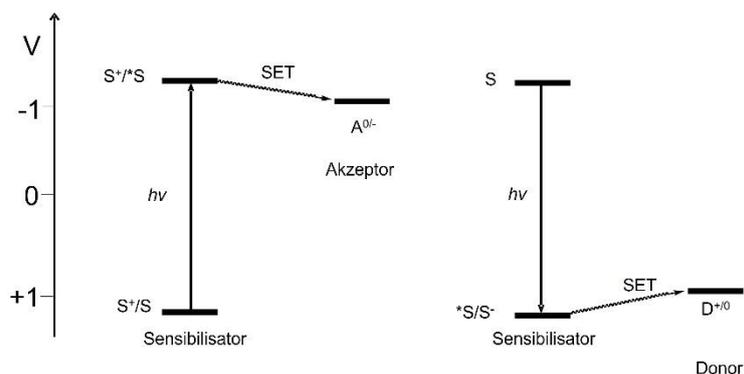


Abbildung 16: Darstellung der elektrochemischen Potentiale für die reduktive (links) und oxidative (rechts) Elektronentransfer-Sensibilisierung.^[32]

Neben organischen Molekülen mit konjugiertem π -System können auch Metallübergangskomplexe als Photosensibilisator eingesetzt werden, welche ein großes Spektrum an Triplettenergien abdecken. Einige Beispiele sind in Abbildung 17 zu finden.^[5,41]

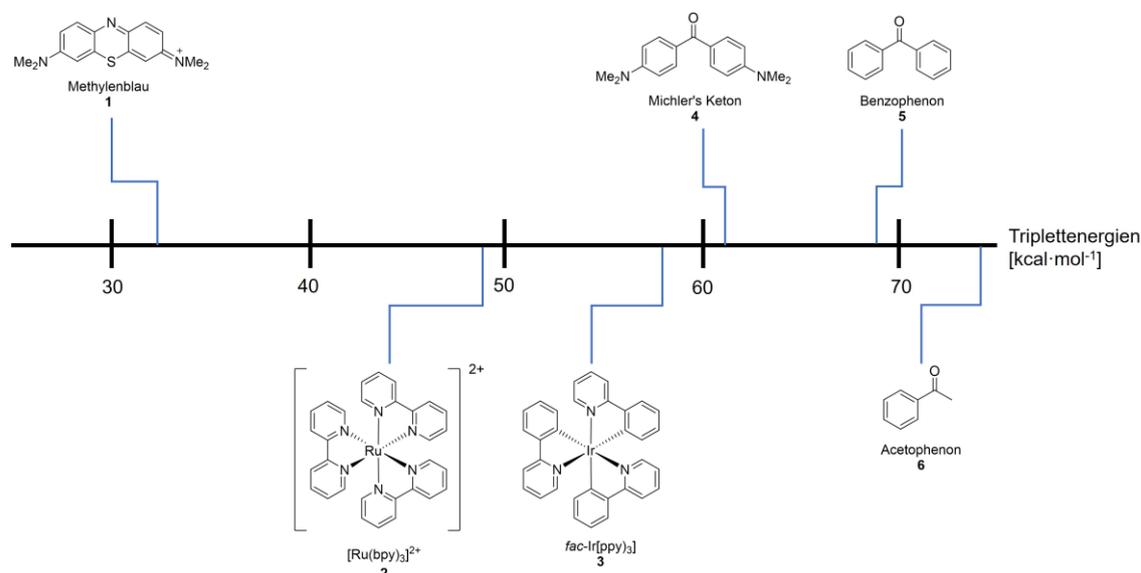


Abbildung 17: Übersicht einiger in der Literatur bekannten Photosensibilisatoren, sortiert nach Triplettenergien. Graphik erstellt in Anlehnung an STRIETH-KALTHOFF *et al.*^[5]

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**2**) gilt als einer der am besten erforschten Photosensibilisatoren in der Literatur.^[38,42,43] Aufgrund seiner chemischen und photophysikalischen Eigenschaften wurde der kationische Übergangsmetallkomplex als Photokatalysator intensiv untersucht und zeigt eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (450 nm in Ethanol, $\epsilon \approx 18.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).^[14] Nach einem MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) unterläuft dieser Photokatalysator aufgrund von SOC schnelles ISC mit hoher Quantenausbeute, wodurch mit hoher Effizienz langlebige ($\tau = 1100 \text{ ns}$) in Acetonitril angeregte Zustände gebildet werden.^[44] Das Reduktionspotential der Halbreaktion $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit $E_{1/2}^{M+/M^*} = -0.81 \text{ V}$ ist deutlich niedriger als das des Grundzustandes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit $E_{1/2}^{M+/M} = 1.29 \text{ V}$ und zeigt, dass das angeregte Elektron im System zu einer deutlich höheren Elektronendonorfähigkeit führt. Zur gleichen Zeit zeigt das Reduktionspotential des angeregten Zustands mit $E_{1/2}^{M^*/M^-} = 0.77 \text{ V}$, dass es sich um ein stärkeres Oxidationsmittel handelt als im Grundzustand ($E_{1/2}^{M^*/M} = -1.33 \text{ V}$).^[32,45,46]

1. Einleitung

Mit der Zeit konnten viele auf $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ basierte Systeme etabliert werden, die kommerziell zu erwerben sind. Durch Modifikationen an den Liganden lassen sich die photophysikalischen Parameter verändern, wodurch ein breites Anwendungsspektrum ermöglicht wird. Eine Übersicht ist in der folgenden Abbildung 18 dargestellt. Wichtige photophysikalische Kenndaten sind in der Tabelle 1 zu finden.

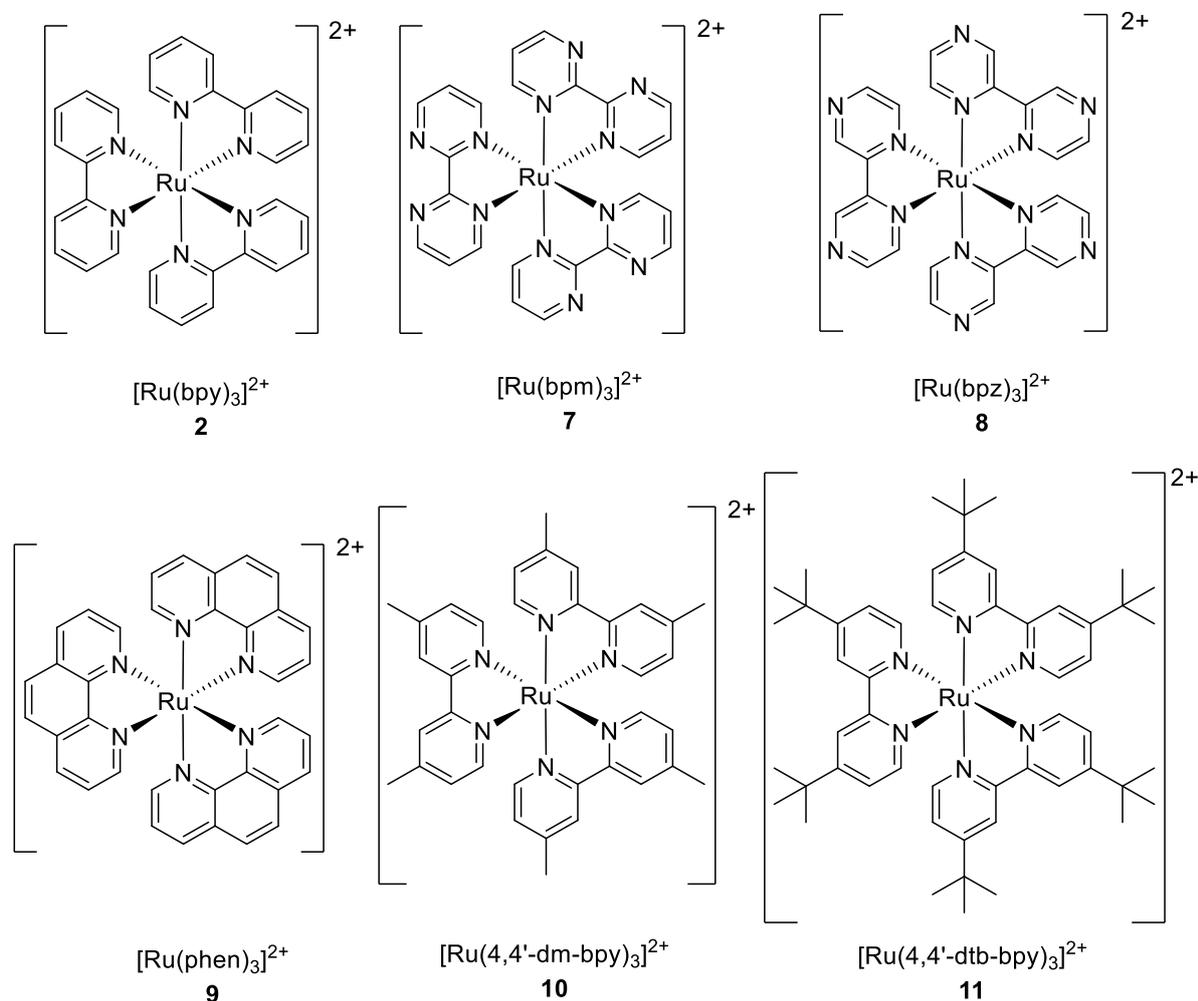


Abbildung 18: Übersicht einiger kommerziell erwerblichen Photokatalysatoren auf Basis von Ruthenium(II).^[43,47]

Tabelle 1: Übersicht photophysikalischer Daten von kommerziell erwerblichen Photokatalysatoren auf Basis von Ruthenium(II) in Acetonitril. *aufgenommen in DCM, ** in wässriger Lösung ^[43,47]

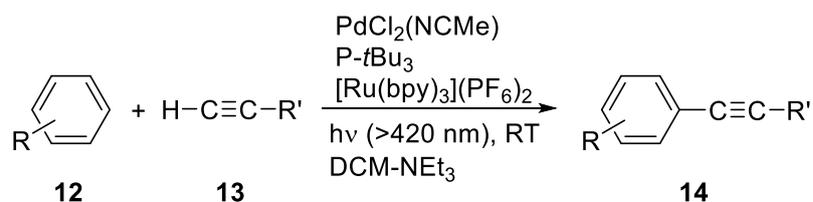
Komplex	$E_{1/2}$ (M ⁺ /M [*])	$E_{1/2}$ (M [*] /M ⁻)	$E_{1/2}$ (M ⁺ /M)	$E_{1/2}$ (M/M ⁻)	$\lambda_{max,ex}$ [nm]	$\lambda_{max,em}$ [nm]	τ [ns]	Ref.
2	-0.81	+0.77	+1.29	-1.33	452	615	1100	[45,46]
7	-0.21	+0.99	+1.69	-0.91	443*	591	131*	[48]
8	-0.26	+1.45	+1.86	-0.80	443	591	740	[49]
9	-0.87	+0.82	+1.26	-1.36	422	610	500**	[45,50]
10	n/a	+0.22	+1.14	-1.43	457	632	875	[51]
11	n/a	n/a	n/a	n/a	459	614	990	[52]

Monometallische Komplexe sind als Photosensibilisator oder Photokatalysatoren auf Reaktionen beschränkt, die auf einem Ladungs- oder Elektronentransfer basieren.

Außerdem führen Modifikationen der Liganden sowohl zu Veränderungen der katalytischen als auch zu photophysikalischen Eigenschaften. Da keine der Eigenschaften konstant gehalten werden kann, gestaltet sich die Optimierung des Katalysators als schwierig.^[44] Soll ein Photokatalysator organometallisch katalysieren, müssen unweigerlich Liganden dissoziieren oder assoziieren, die die Geometrie verändern. Alle diese Faktoren führen zu einem veränderten Ligandenfeld, welches in der Photophysik von immenser Bedeutung ist und das perfekte „Tuning“ weiter einschränkt.

1.1.1.1. Bimetallische Photokatalyse

Die zuvor beschriebenen Probleme von monometallischen Metallkomplexen lassen sich durch Trennung von Photosensibilisator (PS) und Katalysezentrum (KZ) beheben, wodurch eine größtenteils unabhängige Modifikation von katalytischem und photokatalytischem Zentrum ermöglicht wird. Bei bimetalischen Photokatalysatoren wird zwischen inter- und intramolekularen Systemen unterschieden. Ein intramolekulares System besitzt Photosensibilisator und das katalytische Zentrum in einem Molekül, welche über einen Brückenliganden miteinander verbunden sind, wohingegen intermolekulare Systeme aus zwei Molekülen mit PS und RC bestehen.^[44]



R	R'	Bestrahlungszeit (h)	Ausbeute %	Ausbeute % im Dunkeln
4-COCH ₃	Ph	2	99	30
4-COCH ₃	SiMe ₃	6	99	36
4-COCH ₃	<i>n</i> -Hex	14	85	Spuren
4-CN	Ph	1	99	21
H	Ph	5	95	14
H	Ph	5	97	34
4-OMe	Ph	6	95	18
4-Me	Ph	10	99	34
2,6-Me ₂	Ph	18	80	33

Schema 1: Photosensibilisierte SONOGASHIRA-Kopplung nach OSAWA *et al.* Die Ausbeute wurde mittels GC bestimmt.^[53]

Da die Herstellung von intermolekularen bimetalischen Photokatalysatoren durch Kombinieren beider Komponenten sehr einfach ist, konnten bereits eine Vielzahl dieser Katalysatoren mit verschiedensten Anwendungen generiert werden.^[54] Beispielsweise konnte OSAWA *et al.* die Photoaktivierung der Platin-katalysierten SONOGASHIRA-Kopplung durchführen, indem ein [Ru(bpy)₃]²⁺ als Energietransferreagenz verwendet wurde (siehe Schema 1). Durch die Verwendung eines Photosensibilisators konnte die Ausbeute bei verschiedenen gekoppelten Arylbromiden und Acetylenen um mindestens das dreifache im Vergleich zur unbestrahlten Probe gesteigert werden. Die reaktionsbestimmenden Schritte der herkömmlichen SONOGASHIRA-Kopplung sind erstens die Bildung der Pd(0)-

1. Einleitung

Spezies des Palladiumdiacetylids und zweitens die oxidative Addition des Arylhalogenids an die Pd(0)-Spezies. Durch die Verwendung eines Photosensibilisators konnte die Reaktion dahingehend beeinflusst werden, dass sich der Pd(II)-Vorläufer ohne Bildung des Palladiumdiacetylids bilden kann und die oxidative Oxidation durch einen Energietransfer gefördert wird.^[53]

Intramolekulare Photokatalysatoren sind aufgrund ihrer komplexeren Synthese schwieriger zugänglich, jedoch bieten sie einen großen Vorteil: Die (Fein-)Einstellung der physikalischen und photochemischen Eigenschaften sowie Reaktivität des Katalysators durch Variation der Liganden am Photosensibilisator, Katalysezentrum oder Veränderung der Substituenten am Brückenliganden wird vereinfacht. In den letzten Jahren wurden einige dieser Systeme vorgestellt.^[44,55,56] Die intramolekulare bimetallische Photokatalyse kann über zwei verschiedene Pfade erfolgen (siehe Abbildung 19): entweder über einen Elektronentransfer oder einen Energietransfer. Zunächst erfolgt in beiden Fällen die Anregung des PS durch Bestrahlung. Prinzipiell kann sich hierbei der Triplett- oder Singulettzustand ausbilden. Davon ausgehend kann ein Energietransfer erfolgen, indem der PS deaktiviert wird und die dabei freiwerdende Energie das katalytische Zentrum (KZ) aktiviert. Beim Elektronentransfer folgt auf die Anregung ein ISC um einen Triplett-Zustand am PS zu bilden. Vom Triplett-Zustand ausgehend findet ein SET auf das katalytische Zentrum statt, um dieses zu aktivieren. Damit ein Energie- oder Ladungstransfer vom Photosensibilisator zum katalytischen Zentrum ermöglicht wird, sind energetisch niedriger liegende Orbitale des KZ nötig. Um einen kaskadenähnlichen Verlauf hin zu diesem zu gewährleisten, ist auch die Betrachtung der Grenzorbitale des Brückenliganden (BL) notwendig.

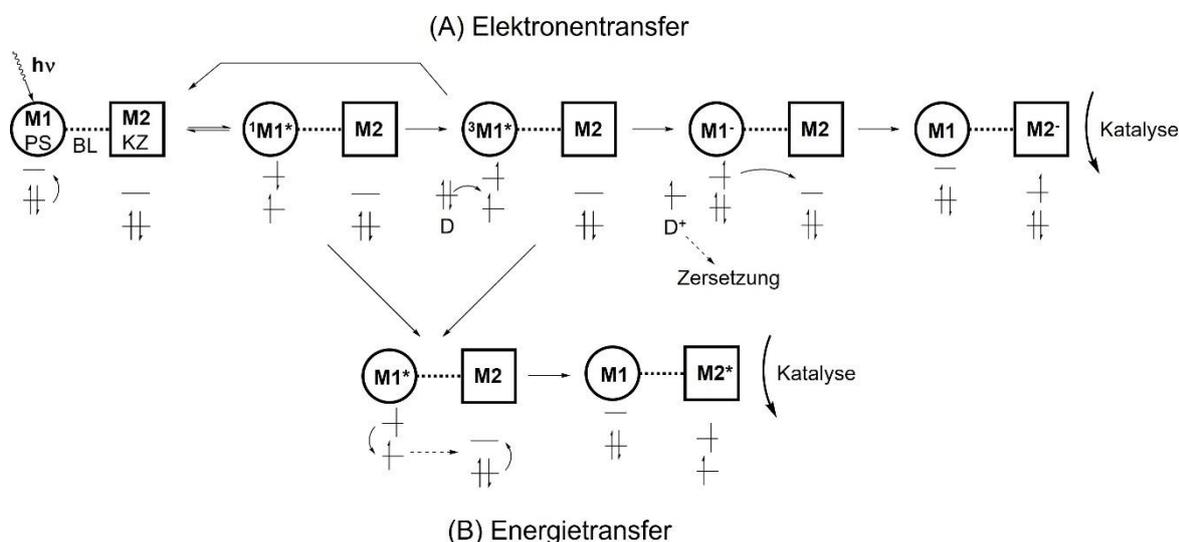
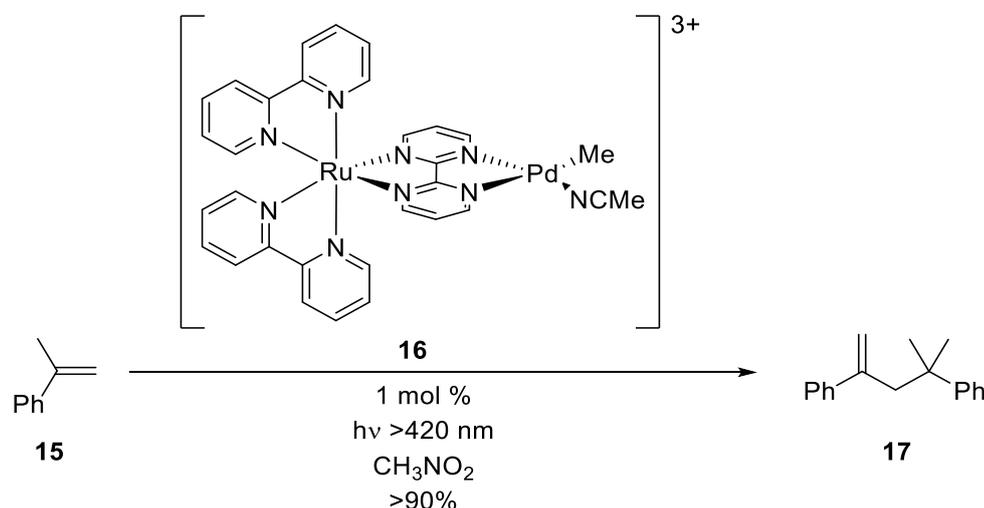


Abbildung 19: Grafische Darstellung möglicher Katalysepfade von intramolekularen bimetallischen Photokatalysatoren über einen Ein-Elektronen-Transfer (SET) oder Energietransfer (EnT). Der bimetallische Photokatalysator setzt sich hierbei aus Photosensibilisator (PS), Brückenligand (BL) und Katalysezentrum (KZ) zusammen. Für SET wird eine Donorreakanz D benötigt, die sich hierbei zersetzt.^[44]

Ein derartiges System wurde von INAGAKI *et al.* vorgestellt und setzt sich aus einem auf Ruthenium-basierten Photosensibilisator, 2,2'-Bipyrimidin als Brückenligand und einem auf Palladium-basierten katalytischen Zentrum zusammen. Dieser bimetallische Komplex **16** ist in der Lage α -Methylstyrol zu dimerisieren. Dabei ist der Komplex an $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**2**) angelehnt und erreicht bei Bestrahlung mit einer Xenon-Lampe ($\lambda > 420$ nm) eine

Umsetzung von >90%, wohingegen bei Lichtausschluss oder Verwendung der monometallischen Spezies kein Umsatz zu beobachten war.^[57]

Berechnungen zufolge erfolgt ein Energietransfer der Ru-Einheit auf die Pd-Einheit, welcher zu einer geometrischen bzw. strukturellen Veränderung führt. Dies wiederum aktiviert den Katalysator für die Dimerisierung.^[58]



Schema 2: Reaktionsschema der photokatalytischen Dimerisierung von *p*-Methoxystyrol mittels eines Ru-Pd-Komplexes nach INAGAKI *et al.*^[57]

1.1.2. Exzitonenkopplung

Bei bimetallic Photokatalysatoren spielt die Ladungsseparation von Grundzustand und angeregtem Zustand eine wichtige Rolle. Wie bereits beschrieben, kann ein Molekül durch die Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge, die der Energielücke zwischen diesen Zuständen entspricht, von seinem elektronischen Grundzustand in einen angeregten elektronischen Zustand übergehen. Das klassische Bild dieses elektronischen Übergangs beinhaltet die oszillierende Verschiebung eines Elektrons. Durch diese Verschiebung von Elektronendichte entsteht ein momentaner Dipol, der als Übergangsdipolmoment μ bezeichnet und durch einen Vektor beschrieben wird, dessen Orientierung der Richtung der Elektronenverschiebung entspricht. Dessen Größe ist proportional zur Intensität des Übergangs.

Generell sind zwei Modelle zu einem Exziton etabliert und können vereinfacht als ein Energietransfer zwischen gleichen Molekülen angesehen werden. Es handelt sich somit um ein Elektronen-Loch-Paar, welches über Aggregate verteilt ist. Unterschieden wird zwischen WANNIER-MOTT-Exzitonen, welche für große Elektronen-Loch-Paar Abstände gelten und delokalisiert sind und FRENKEL-Exzitonen.^[39,40] Letztere sind an einem Gitterplatz im Kristall lokalisiert und die Energie ist im Wesentlichen als Überlapp der Ladungswolken, welche durch die Wellenfunktionen von Elektron und Loch beschrieben werden, bekannt. Im Festkörper und Kristall liegen FRENKEL-Exzitonen vor, da die Dielektrizitätskonstante relativ klein und COULOMB-Wechselwirkungen zwischen Elektron und Loch stark sind. Auch die Exzitonenkopplung in einem einzigen Molekül, wie z.B. in Fullerenen ist bekannt.^[59]

1. Einleitung

Befinden sich mehrere Chromophore in unmittelbarer räumlicher Nähe, ist die elektronische Anregung nicht mehr auf ein Chromophor beschränkt, sondern verteilt sich auf die gesamte Chromophoranordnung. KASHA führte den Begriff „molekulares Exziton“ ein, welches elektronische Zustände beschreibt, bei denen es sich um die gemeinsame Anregung einer Gruppe von Molekülen handelt und nicht um die örtlich begrenzte Anregung einzelner Spezies der Gruppe.^[60] Die ursprünglich angeregten Zustände der Zustände sind miteinander gekoppelt, sodass sich exzitonische Zustände bilden. Ein Elektronenaustausch zwischen den Chromophoren untereinander findet nicht statt, sondern es erfolgt lediglich eine Teilung der Anregung untereinander.

Im einfachsten Fall der Exzitonenkopplung interagiert ein Paar entarteter Chromophore zu zwei nicht mehr entarteten angeregten Zuständen. Diese exzitonischen Zustände lassen sich durch die Linearkombination der einzelnen Zustände beider Chromophore zusammenfassen. Dies wird auch als DAVYDOV-Splitting bezeichnet.^[61] So wird ein energetisch höherer und ein energetisch niedriger Zustand im Vergleich zum Zustand des einzelnen Moleküls erzeugt. Die Nettolänge der summierten Vektoren sind dabei proportional zum Übergangsdipolmoment μ der einzelnen exzitonischen Zustände.

Als einfaches Beispiel wird die parallel oder kollineare Anordnung angenommen (siehe Abbildung 20). Aufgrund der Phasenkorrelationen der einzelnen Übergangsdipolmomente ergeben sich Zustände, welche „in phase“ und damit erlaubter werden oder „out of phase“, die verbotener werden.^[62]

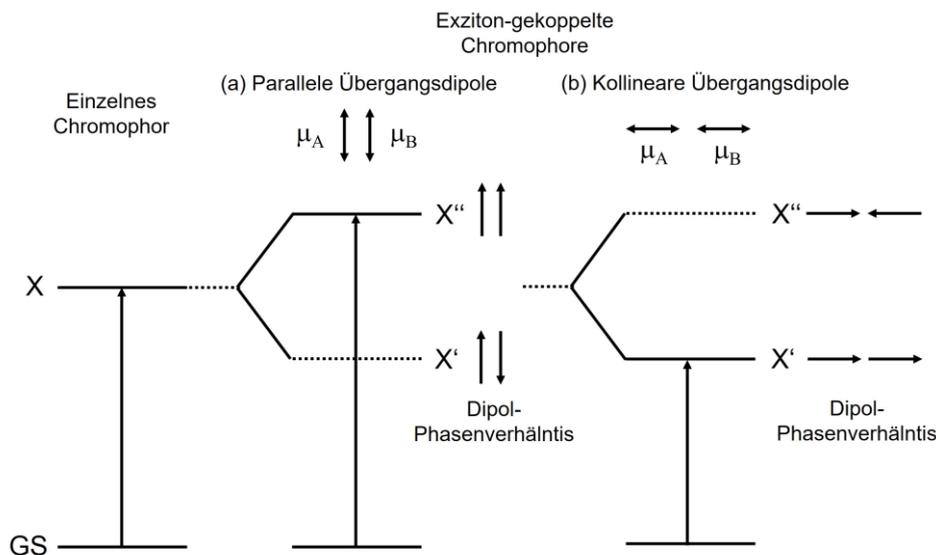


Abbildung 20: Darstellung exzitonengekoppelter Chromophore nach DAVYDOV. Gestrichelte Linien sind verbotene Übergänge, da hier das Dipolmoment gleich Null ist. Durchgezogene Linien sind erlaubte Übergänge.^[61,63]

Für die parallele Anordnung hat der X' -Zustand ein Nettoübergangsdipolmoment von Null, wodurch dieser Übergang verboten ist. Der X'' -Zustand besitzt ein Dipol mit einer Länge, die doppelt so groß ist wie die der einzelnen Chromophore. Hieraus resultiert als Nettoeffekt auf das Absorptionsspektrum eine Blauverschiebung gegenüber dem einzelnen Chromophors. Für die kollineare Anordnung ergeben sich ebenfalls zwei nicht entartete Zustände. Zeigen beide Übergangsdipolmomente in die gleiche Richtung ist der Betrag der Vektoren ungleich null und die Anregung des Exzitonenzustands mit niedriger Energie (X')

ist möglich. Hier wird durch Exzitonenkopplung eine Rotverschiebung der Absorptionsbande gegenüber dem einzelnen Chromophors erzeugt.

In vielen Fällen, wie z.B. bei Übergangsmetallkomplexen, sind die Übergangsdipolmomente der wechselwirkenden Chromophore nicht perfekt parallel oder kollinear angeordnet. Anhand eines Beispiels mit zwei elektronischen Anregungen wird dies näher erläutert. Die Energielevel lassen sich am einfachsten durch die Eigenwerte des 2x2 Hamilton-Operator beschreiben, da es sich nun um ein Dimer handelt:

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & J \\ J & H_2 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 26})$$

H_1 und H_2 geben hierbei die Energien nullter Ordnung der angeregten Zustände des ungekoppelten Systems an, wobei die angeregten Zustände miteinander koppeln. J gibt die Kopplungsstärke an und wird durch das elektrische Feld des ersten Dipolmoments entlang der z-Achse bestimmt. Dieses ist bei $z = 0$ zentriert und interagiert mit dem zweiten Dipol im Abstand r (siehe Abbildung 21).

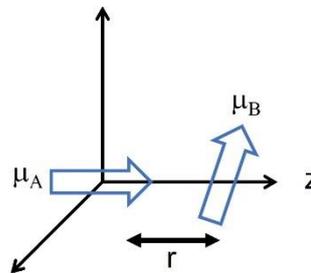


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Orientierung von Übergangsdipolmomenten μ zweier exzitonengekoppelter Chromophore im Abstand r entlang der z-Achse.^[63]

Die atomare Wellenfunktion ergibt sich wie folgt:

$$\Psi_e = c_A \phi_A^* \phi_D + c_D \phi_A \phi_D^* \quad (\text{Gl. 27})$$

c gibt hierbei einen Verteilungskoeffizienten der exzitonen Zustände mit den möglichen angeregten Zuständen von Akzeptor A oder Donor D an. Die Energie dieses exzitonen Zustands kann wie folgt beschrieben werden:

$$E_e = E_D^* + E_D + E_{vdW} \pm \iint \phi_A^* \phi_D \hat{V}_{AD} \phi_A \phi_D^* d\tau_A d\tau_D \quad (\text{Gl. 28})$$

Wie sich zeigt, hängt diese von der Energie des angeregten Zustands E_D^* und dessen Grundzustand E_D sowie der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung E_{vdW} ab. Der letzte Teilterm wird als Exzitonenkopplung J bezeichnet und kann mit KASHA's Exzitonentheorie genauer beschrieben werden.

Hierbei ergibt sich für J :

$$J = -\mu_A \cdot E_D \quad (\text{Gl. 29})$$

J setzt sich aus dem Dipolmoment vom Akzeptor μ_A und dem elektrischen Feld von E_D zusammen. Letzteres kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$E_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \vec{\mu}_D \cdot \vec{r} \quad (\text{Gl. 30})$$

Durch die Hinzunahme der Orientierung der beiden Übergangsdipolmomente (siehe Abbildung 22) kann J annähernd wie folgt beschrieben werden:

1. Einleitung

$$J \approx \frac{\bar{\mu}_A \bar{\mu}_D}{r^3} - 3 \frac{(\bar{\mu}_A \cdot \vec{r})(\bar{\mu}_D \cdot \vec{r})}{r^5} = \frac{1}{hc4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|\bar{\mu}_A||\bar{\mu}_D|}{r^3} (\cos \theta_{AD} - 3 \cos \theta_A \cos \theta_D) \quad (\text{Gl. 31})$$

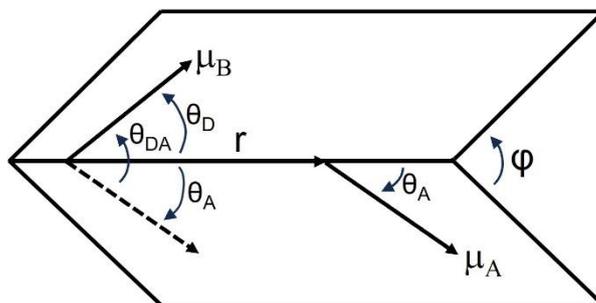
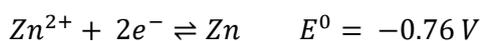
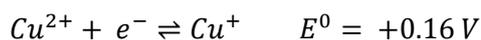


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Orientierung von Übergangsdipolmomenten μ zweier exzitonengekoppelter Chromophore im Abstand r entlang der z-Achse unter Berücksichtigung des Winkels φ .

Aus diesen Gleichungen wird ersichtlich, dass die Exzitonenkopplung stark von der Ausrichtung der Dipolmomente abhängt. Es ist daher essenziell, die Orientierung der Dipolmomente präzise zu bestimmen, welche beispielsweise mit theoretischen Methoden (computerunterstützter Chemie) möglich ist. Am stärksten ist die Exzitonenkopplung, wenn die elektronischen Übergänge entartet, also wenn die Chromophore identisch sind. Die Kopplung ist proportional zum Quadrat der Stärke des Übergangsdipolmoments μ . Je größer das Dipolmoment, desto größer sind die Wechselwirkungen der Dipole untereinander, weshalb eine Kopplung nur selten bei schwachen elektronischen Übergängen, wie z.B. bei dd^* -Übergängen, beobachtet werden. Für eine starke Kopplung müssen Chromophore räumlich nah beieinander liegen, da für die Energielücke zwischen exzitonischen Zuständen $E_e \propto \frac{1}{r^3}$ gilt. Dies ist beispielsweise bei Metallkoordinationsverbindungen der Fall.^[60,64]

1.1.3. Kupfer(I) als vielversprechendes Emittermaterial

Kupfer(I)-Komplexe gelten von allen 3d-Elementen als am interessantesten für Lumineszenz-Anwendungen. Zudem kommt Kupfer mit einem Anteil von 0.005% in der Erdkruste relativ häufig vor. Es kommt gediegen vor und kann anders als seltene Erden weltweit abgebaut werden.^[12,65] Im Vergleich zu anderen gängigen Schwermetallen (wie Pd, Rh, Ru, Pt, Ir, Os, Au) ist Kupfer deutlich günstiger. Zudem kann Cu^{I} im Vergleich zu Zinkverbindungen leicht oxidiert oder reduziert werden. Ein niedriges Oxidationspotential von $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ führt zu niedrig angeregten Zuständen mit MLCT-Charakter und effektiver Metallorbitalbeteiligung^[66]



Dies führt zu einer effizienten SOC mit vergleichsweise niedrigen SOC-Konstanten $\xi(\text{Cu}) = 857 \text{ cm}^{-1}$ (zum Vergleich zu den höheren Analoga $\xi(\text{Ag}) = 1779 \text{ cm}^{-1}$ und $\xi(\text{Au}) = 5104 \text{ cm}^{-1}$). Durch die SOC wird eine schnelle Population des T_1 -Zustandes und Depopulation mittels Phosphoreszenz oder RISC mit einhergehender Population des S_1 -Zustandes ermöglicht. Darüber hinaus besitzt Kupfer(I) eine d^{10} -Konfiguration, wodurch

keine dd^* -Übergänge, welche strahlungslos erfolgen, möglich sind. Die strahlungslose Desaktivierung durch JAHN-TELLER-Verzerrung im angeregten Zustand ist möglich. Dies lässt sich durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Liganden vermeiden, da eine Umstrukturierung der Liganden am Kupferzentrum des angeregten Zustands unterdrückt werden kann.^[67] Üblicherweise sind Signale der *Charge-Transfer*-Übergänge von Kupfer(I)-Komplexen schwach und kurzlebig.^[68–70] Ein kleiner Grenzorbitalüberlapp führt zu kleinen Energielücken $\Delta E(S_1-T_1)$, wodurch TADF bei Kupfer(I)-Komplexen begünstigt wird. Der niedrigster CT-*state* eines d^{10} -Systems beinhaltet die Anregung des Metallliganden σ^* -Orbitals.^[68] Des Weiteren bietet Kupfer(I) aufgrund der d^{10} -Konfiguration den Vorteil einer flexiblen Geometrie (linear, trigonal planar, tetraedrisch). Diese werden im Folgenden vorgestellt und im Anschluss auf deren Eignung als Photosensibilisator oder für Exzitonenkopplung diskutiert.

Tetraedrische Kupferkomplexe

Erste Studien über Kupfer(I)-Verbindungen mit Lumineszenz wurden Ende der 1970iger Jahre veröffentlicht. Dabei handelte sich um tetraedrische Komplexe, die durch Diimine (dmp = 2,9-Dimethylphenanthrolin) chelatisiert wurden. Diese Verbindung zeigt bei Raumtemperatur eine schwache rote Emission ($\lambda_{max} = 710 \text{ nm}$) mit $\Phi < 0.01$. Für die Bestimmung der Lebenszeit τ war die Intensität zu gering.^[71,72] Spätere Experimente an $\text{Cu}(\text{phen})_2^+$ zeigten, dass der pseudo-tetraedrische angeregte Zustand nach Photooxidation des Metallzentrums stark reorganisiert vorlag und sich damit einer für Cu^{II} -bevorzugten quadratisch planaren Geometrie annähert. Eine Exciplexbildung durch Lösungsmittelkoordination kann zu strahlungslosen Quenchprozessen führen, woraus eine ineffiziente Emission folgt. Dabei gilt, je stärker die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Emittier ist, desto höher ist die nicht-strahlende Konstante k_{nr} .^[73]

Heteroleptische Komplexe mit Stickstoff- und phosphor-basierten Liganden folgten. Diese Änderung verbesserte die Quantenausbeuten bei 300 K auf über $\Phi = 0.75$ bei einem $\lambda_{max} = 515 \text{ nm}$, wobei eine verhältnismäßig lange Lebenszeit $\tau = 30 \mu\text{s}$ detektiert wurde.^[71] Durch Veränderung der Substituenten am dmp konnten erstmals effiziente Cu(I)-Komplexe auf dmp-Basis für lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) beschrieben werden. Diese zeichneten sich durch vergleichbare Quantenausbeuten Φ und Emissionsmaxima λ_{max} und kürzere Lebenszeiten τ von bis zu $0.3 \mu\text{s}$ in DCM aus.^[74] Später wurden erste lumineszente Verbindungen mit chelatisierenden Phosphanen publiziert.^[75]

Durch den Einbau von bis-Pyrazolboraten als Akzeptor konnten für verschiedene Verbindungen im Festkörper mit Emission im blauen bis grünen Bereich $\lambda_{max} = 436 - 464 \text{ nm}$ und Quantenausbeuten $\Phi = 0.90$, bei relativ kurzen Lebenszeiten τ von wenigen μs erreicht werden.^[76] Leicht veränderte Strukturen konnten wenig später erfolgreich in OLEDs mit einem EQE-Maximum von bis zu 17.7% eingebaut werden.^[77]

Durch den Austausch der Bis-(pyrazol-1-yl)-boratliganden gegen Diphenylphosphino-benzthiolat konnten Verbindungen erhalten werden, die eine sehr kleine berechnete Energielücke $\Delta E(S_1-T_1) = 309 \text{ cm}^{-1}$ besitzen, wodurch effizienter TADF mit sehr kurzen Lebenszeiten von $\tau_1 = 0.33 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 1.73 \mu\text{s}$ im Festkörper bei Raumtemperatur erreicht wurde.^[78]

1. Einleitung

Die Variation von sterischen und elektronischen Effekten an den Liganden kann sich vorteilhaft auf die photophysikalischen Eigenschaften auswirken. Auf diese Weise konnte mit einem 4,5,6-Me₃bpy-Liganden eine Quantenausbeute $\phi = 0.59$ im Festkörper erzielt werden, wohingegen andere bpy-basierte Cu(I)-Komplexe hier geringere Werte aufwiesen (0.01- 0.43). Bei der Verwendung eines 6-6'-Me₂bpy-Liganden konnten in DCM Quantenausbeuten von bis zu 14% mit einem Emissionsmaximum $\lambda_{max} = 564$ nm und 645 nm erreicht werden. Andere bpy-basierte Cu(I)-Komplexe zeigen zum Vergleich in DCM nur Quantenausbeuten $\phi = <0.01 - 0.10$.^[79,80]

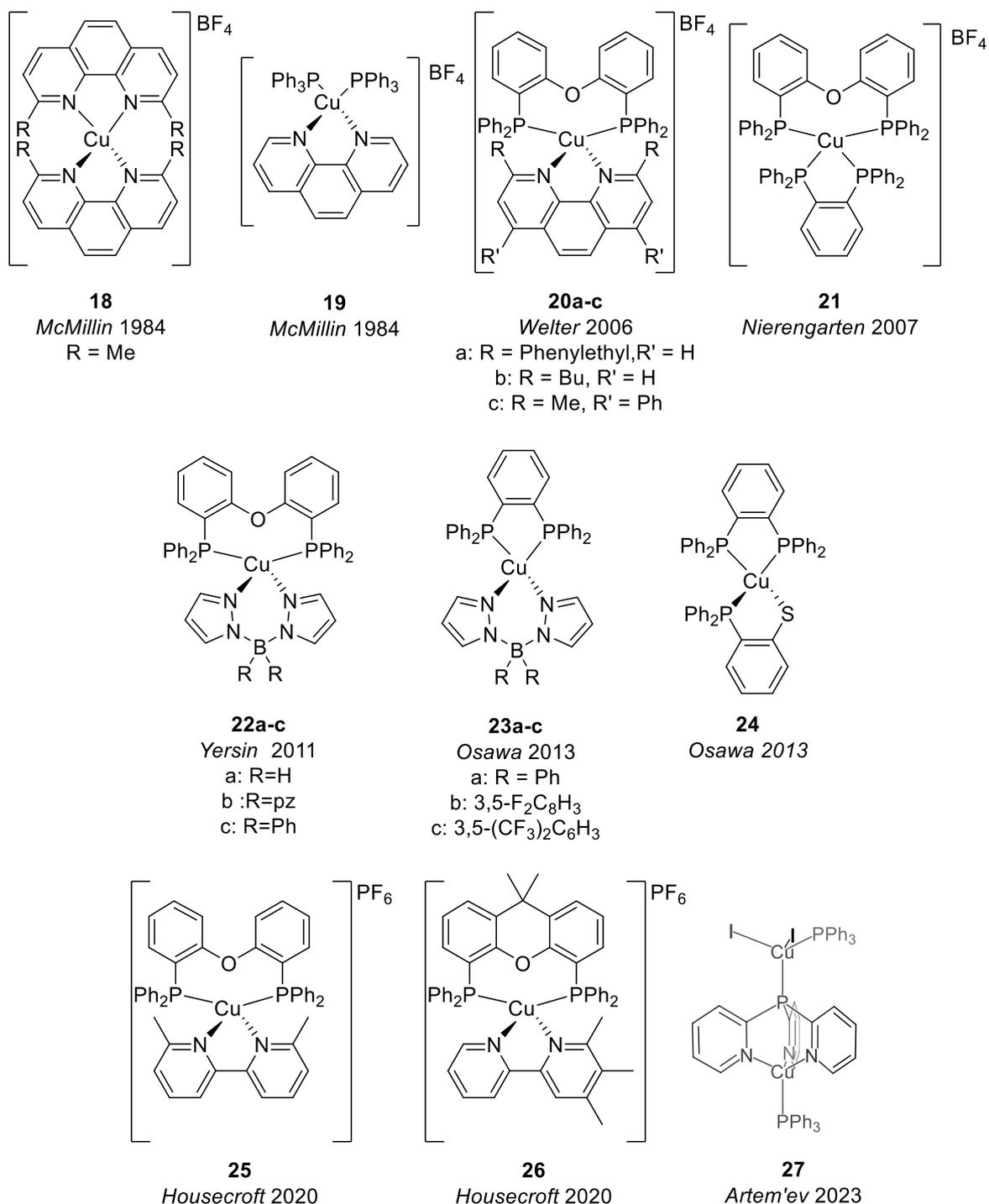


Abbildung 23: Strukturen ausgewählter monometallischer tetraedrischer Kupfer(I)-Komplexe.^[71,74–79,81]

Tabelle 2: Photophysikalische Daten ausgewählter monometallischer tetraedrischer Kupfer(I)-Komplexe.

Verbindung	T [K]	Medium [Gew-%]	λ_{max} [nm]	τ [μ s]	Φ	k_r [$10^5 \cdot s^{-1}$]	kn_r [$10^5 \cdot s^{-1}$]	Ref.
18	4.2	Festkörper	680	3	-	-	-	[71]
18	300	Festkörper	650	-	0.01	-	-	[71]
19	4.2	Festkörper	535	250	-	-	-	[71]
19	300	Festkörper	515	30	0.75	0.25	0.083	[71]
20a	298	DCM	544	0.3	0.7	23	10	[74]
20a	298	Festkörper	526	2.5 (5), 12 (95)	-	-	-	[74]
20b	298	DCM	544	0.3	0.6	20	13	[74]
20b	298	Festkörper	554	1.7(20), 11(80)	-	-	-	[74]
20c	298	DCM	558	0.4	0.7	18	7.5	[74]
20c	298	Festkörper	564	0.5(45), 2.0(55)	-	-	-	[74]
21	298	DCM	494	2.4	0.02	0.083	4.1	[75]
22a	298	Festkörper	436	20	0.45	0.23	0.28	[76]
22a	298	PMMA	462	22	0.35	0.16	0.30	[76]
22a	298	DCM	535	1.3	0.09	0.69	7.0	[76]
22b	298	Festkörper	447	22	0.90	0.41	0.045	[76]
22b	298	PMMA	457	24	0.30	0.13	0.29	[76]
22b	298	DCM	500	0.5	0.02	0.40	20	[76]
22c	298	Festkörper	464	13	0.90	0.69	0.077	[76]
22c	298	PMMA	466	23	0.41	0.18	0.26	[76]
22c	298	DCM	498	1.8	0.08	0.44	5.1	[76]
23a	293	mCP	545	3.8	0.50	1.3	1.3	[77]
23b	293	mCP	534	3.6	0.63	1.8	1.0	[77]
23c	293	mCP	523	8.2	0.68	0.83	0.39	[77]
24	293	Festkörper	521	1.3, 0.3	0.52	-	-	[78]
24	77	Festkörper	534	847	0.73	0.0086	0.0032	[78]
25	293	DCM	564, 645	4.0	0.14	0.35	2.2	[79]
25	293	Festkörper	535	11	0.43	0.41	0.54	[79]
26	293	DCM	582, 627	1.6	0.03	0.19	6.1	[79]
26	293	Festkörper	529	9.8	0.59	0.60	0.42	[79]
27	298	MeCN	508	2.7	0.99	3.7	0.037	[81]
27	77	MeCN	523	19	-	-	-	[81]

Durch Kupfer(I)-Hybridemitter, welche zugleich $[Cu_xI_y]^{z-}$ -Anionen und Cu^+ -Kationen enthalten, die räumlich voneinander getrennt sind, konnte TADF im cyan-grünen Bereich mit Quantenausbeuten Φ von annähernd 1 bei Lebenszeiten von wenigen μ s erreicht werden. Die berechnete Energielücke liegt bei $\Delta E(S_1-T_1) = 698 \text{ cm}^{-1}$, wodurch effizienter TADF ermöglicht wird.^[81]

Eine Übersicht der vorgestellten Kupfer(I)-Verbindungen ist in Abbildung 23 mit photophysikalischen Daten in Tabelle 2 dargestellt. Für den Einsatz als intermolekularer Photosensibilisator sind hohe strahlenden Ratenkonstanten in Lösung vorteilhaft, aber nicht zwingend notwendig, sofern die Lebenszeiten im Bereich oder länger als die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion liegen. Als Photosensibilisator in einem bimetalischen

1. Einleitung

Photokatalysator oder für intramolekulare Exzitonenkopplung sind die meisten hier vorgestellten Systeme jedoch eher ungeeignet, da weitere Koordinationsstellen nicht vorliegen, die mit einem enormen synthetischen Aufwand verbunden wären.

Lineare und trigonale Kupferkomplexe

Eine weitere Möglichkeit neben der tetraedrischen Geometrie an Kupfer ist die Trigonale. Hierfür ist allerdings ein bidentater Ligand nötig. Beispielweise kann durch die Wahl eines Biphosphins die JAHN-TELLER-Verzerrung von der Y- zur T-förmigen Geometrie im angeregten Triplett-Zustand verhindert werden, wodurch eine höhere Strahlungseffizienz erzeugt wird.^[82]

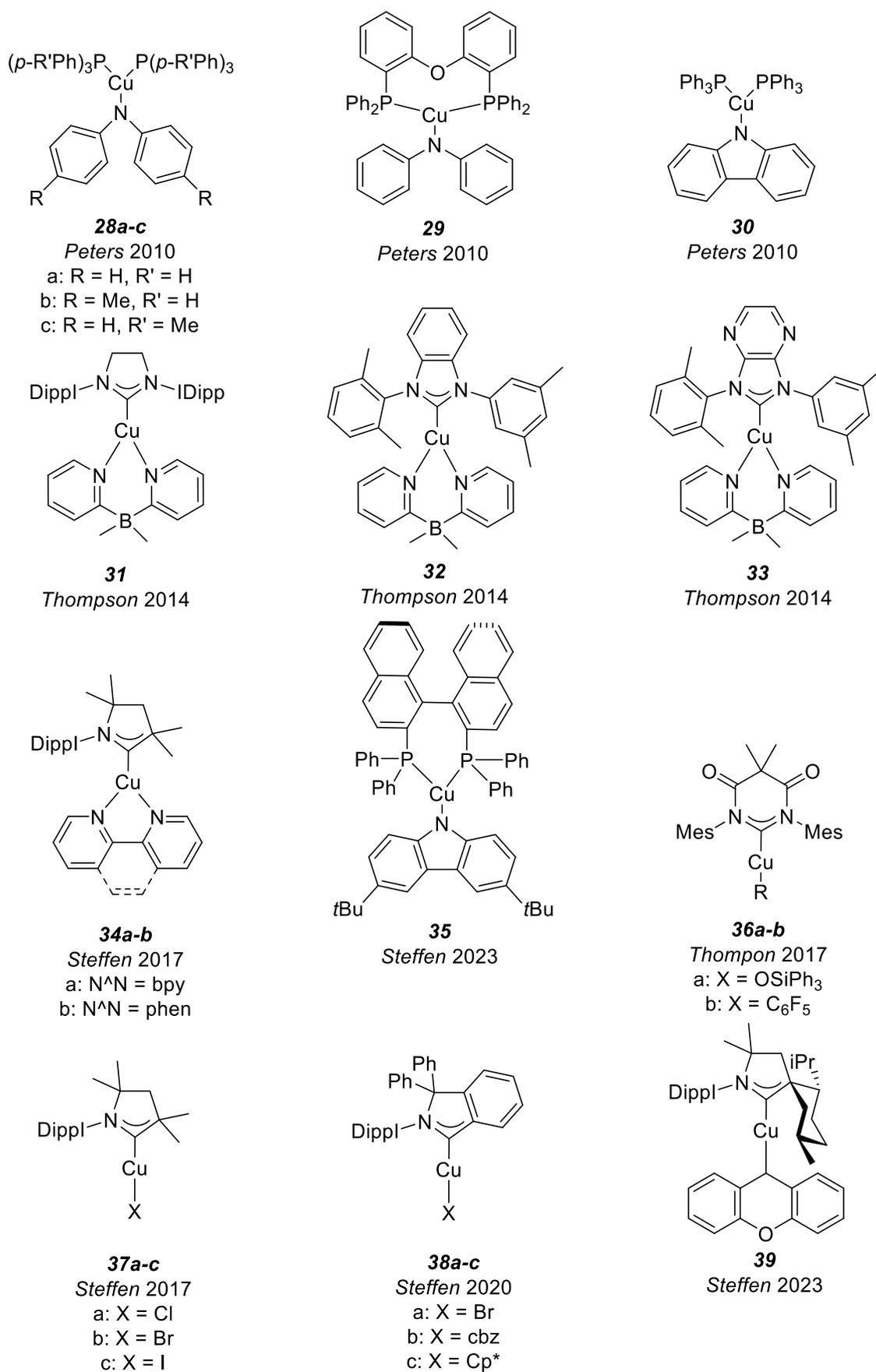
Im Jahr 2010 konnten LOTITO *et al.* trigonale Kupfer(I)-Arylamidophosphin-Komplexe vorstellen, die sich aus leicht verfügbaren Vorstufen synthetisieren lassen. In Toluol konnten der Emissionsbereich von blau bis gelb ($\lambda_{max} = 461 - 563 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur abgedeckt werden. Quantenausbeuten erreichten moderate Ausbeuten zwischen 0.11 und 0.24.^[83]

KRYLOVA *et al.* stellten 2014 trigonale Cu(I)-Verbindungen vor, die durch ein Di-(2-pyridyl)-dimethylborat als starker anionischer Donorligand (M+L)LCT-Übergänge auf den Carbenliganden erzwangen.^[84] Durch Variation des Donors ließ sich das Farbspektrum von blau bis rot abdecken. Diese reinen Triplett-Emitter weisen hohe Quantenausbeuten und für Phosphoreszenz verhältnismäßig hohe strahlende Ratenkonstanten auf.

Im Jahr 2017 veröffentlichten GERNERT *et al.* trigonale Komplexe mit cyclischen Alkylaminocarbenen (CAAC) als Donorliganden.^[85] Als stärkere σ -Donoren im Vergleich zu klassischen Carbenen, ist diese Ligandenklasse in der Lage, die besetzten Orbitale mit Kupfer-*d*-Charakter zu destabilisieren, was zu einer bathochromen Verschiebung der Emission führt. Die Effizienz der Emitter ist mit $\Phi < 0.01$ allerdings niedrig. Die ebenfalls vorgestellten linearen CAAC-Halogenid-Komplexe emittieren im grünen Bereich mit guten Quantenausbeuten. Durch TD-DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die besseren π -Akzeptoreigenschaften zu einer stärkeren Beteiligung des Kupferatoms am LUMO führt. Folglich erhöht sich die SOC und der T_1 -Zustand wird stärker populiert. Das System emittiert durch Phosphoreszenz.

Erst im Jahr 2023 stellten MUTHIG *et al.* trigonale Cu(I)-Emitter vor, die auf einen Carbazol-Donor und einen (*R*- oder *S*-)BINAP-Akzeptor beruhen. Diese TADF-Emitter sind in der Lage aufgrund des Einbaus von enantiomerenreinem BINAP circular polarisiertes Licht im gelben bis orangenen Farbspektrum zu emittieren. Zudem sind diese Verbindungen mechanochrom mit hohen Quantenausbeuten.^[86] Es konnte zudem gezeigt werden, dass diese Verbindung die Umwandlung von *trans*- zu *cis*-Stilben via Energietransfer (photo-)katalysiert.^[87]

Auch die lineare Koordination an Kupfer ist möglich. Hierbei bleibt die Geometrie im Festkörper am Kupferzentrum im angeregten Zustand unverändert, wofür allerdings sterisch anspruchsvolle Liganden nötig werden, wie zum Beispiel 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-5,5-dimethyl-4,6-diketopyrimidinyl-2-yliden-basierte Liganden (DACs). In Lösung können allerdings Strukturrelaxationen auftreten, die wiederum strahlungslose Desaktivierungsprozesse fördern.^[88]

Abbildung 24: Strukturen ausgewählter monometallischer trigonaler oder linearer Kupfer(I)-Komplexe.^[83-86,88-90]

1. Einleitung

Tabelle 3: Photophysikalische Daten ausgewählter monometallischer trigonaler oder linearer Kupfer(I)-Komplexe.^[83–86,88–90]

Verbindung	T [K]	Medium [Gew-%]	λ_{max} [nm]	τ [μ s]	ϕ	k_r [$10^5 \cdot s^{-1}$]	kn_r [$10^5 \cdot s^{-1}$]	Ref.
28a	298	Toluol	521	3.2	0.23	0.72	2.4	[83]
28b	298	Toluol	546	3.1	0.22	0.71	2.5	[83]
28c	298	Toluol	509	2.5	0.13	0.52	3.5	[83]
29	298	Toluol	563	1.7	0.18	1.1	4.8	[83]
30	298	Toluol	461	11	0.24	0.20	0.64	[83]
31	293	Festkörper	476	11	0.80	0.72	0.18	[84]
32	293	Festkörper	570	15	0.70	0.47	0.20	[84]
33	293	Festkörper	638	7.5	0.16	0.21	1.1	[84]
34a	298	Festkörper	670	-	-	-	-	[85]
34a	77	Festkörper	682, 835	0.9	-	-	-	[85]
34b	298	Festkörper	672	0.1, 1.1	<0.01	-	-	[85]
34b	77	Festkörper	688	86	-	-	-	[85]
35	295	Festkörper	549	19(74), 67(26)	0.25	0.082	0.25	[86]
35	295	Verrieben	606	1.4(94), 6.6(6)	0.53	3.1	2.7	[86]
35	295	THF	614	0.73	0.17	2.3	11	[86]
36a	298	Festkörper	534	16	0.62	0.39	0.24	[88]
36a	298	DCM	636	1.2	0.03	0.25	8.1	[88]
36b	298	Festkörper	534	12	0.18	0.15	0.68	[88]
36b	298	DCM	606	0.37	<0.01	-	-	[88]
37a	298	Festkörper	511	26	0.60	0.23	0.15	[85]
37a	77	Festkörper	526	41	-	-	-	[85]
37b	298	Festkörper	512	19	0.48	0.25	0.27	[85]
37b	77	Festkörper	531	43	-	-	-	[85]
37c	298	Festkörper	512	7.5	0.33	0.44	0.89	[85]
37c	77	Festkörper	546	25	-	-	-	[85]
38a	293	Festkörper	651	9.5	0.07	0.074	0.98	[89]
38a	77	Festkörper	662	20	-	-	-	[89]
38b	293	Festkörper	621	0.038(16), 0.43(84)	0.32	8.7	19	[89]
38b	77	Festkörper	603	230	-	-	-	[89]
38c	293	Festkörper	-	-	-	-	-	[89]
39	298	Festkörper	553	0.26(12), 1.0(88)	0.72	7.9	3.1	[90]
39	298	Verrieben	635	0.09(46), 0.25(54)	0.12	6.8	50	[90]

Später konnten GERNERT *et al.* weitere lineare Cu(I)-Komplexe zeigen, die durch das vergrößerte π -System der cyclische (Amino)(aryl)Carbene (CAArCs) zu vergleichsweise niederenergetischen Absorptionsbanden mit hohen Extinktionskoeffizienten führen und daher im roten bis NIR-Bereich effizient emittieren.^[89] Für **38b** konnte TADF nachgewiesen werden und die strahlende Ratenkonstante k_r liegt in einem Bereich, der sogar Werte für Ir^{III}- oder Pt^{II}-Verbindungen übertrifft. **38c** zeigt keine Emission, allerdings weist dieser eine Absorption über das gesamte sichtbare Lichtspektrum auf.

Erneut im Jahr 2023 stellten MUTHIG *et al.* lineare CAAC-basierte Cu(I)-Systeme vor, die ebenfalls Mechanochromie aufweisen und mit einem bemerkenswerten Symmetriefaktor für chirale Emission im orange-roten Bereich in PMMA auffallen, wobei TADF involviert ist. Verantwortlich hierfür ist entweder eine eingeschränkte Rotation des Liganden oder eine „Knick“-Verzerrung des Phenoxazins.^[90]

Die vorgestellten trigonalen und linearen Kupfer(I)-Komplexe sind in Abbildung 24 und deren photophysikalischen Daten in Tabelle 3 zusammengefasst. Es konnte gezeigt werden, dass Verbindung **35** als Energietransferreagenz verwendet werden kann. Die Nutzung als Photosensibilisator in einem bimetalischen Photokatalysator oder für die intramolekulare Exzitonkopplung ist jedoch für die meisten Systeme eher nicht möglich, da keine weiteren Koordinationsstellen vorliegen. Ein Einbau wäre, sofern möglich, mit enormen synthetischen Aufwand verbunden.

Ähnliche Kupferkomplexe in dieser Arbeit

Trotz interessanter photophysikalischer Eigenschaften sind lineare Systeme im Rahmen dieser Arbeit ungeeignet, da sich für die Untersuchung von Exzitonkopplung oder als Photosensibilisator in bimetalischen Photokatalysatoren der Einbau eines weiteren Metallzentrums als schwierig erweist. Im Folgenden werden Cu(I)-Verbindungen gezeigt, die strukturell besser geeignet sind.

Alle gezeigten Kupferkomplexe (siehe Abbildung 25 und Tabelle 4) weisen einen MLCT (Cu \rightarrow NN-Ligand) oder LLCT (NHC/PP-Ligand \rightarrow NN-Ligand) auf. Vorteilhaft für diese Systeme ist, im Gegensatz zu den zuvor gezeigten linearen Systemen, dass nur durch geringfügige Modifikationen der Brückenligand für eine weitere Koordinationsstelle für ein zweites Metallzentrum eingebaut werden kann. So lässt sich beispielsweise die Pyridin-Einheit gegen ein Pyrimidin ersetzen, wodurch eine zusätzliche bidentate Koordination möglich wäre, oder diese bereits wie bei ZHANG *et al.* eine besitzen.^[91] Im Vergleich zu anderen zuvor genannten Systemen, sind Phosphanliganden sowie die Vorstufen der anderen Liganden jedoch leichter zugänglich und käuflich erwerblich. Wie aus den folgenden Daten von ähnlichen Verbindungen ersichtlich wird, emittieren diese Metallkomplexe fast über das gesamte sichtbare Lichtspektrum. Sie besitzen Lebenszeiten im Nano- bis Mikrosekundenbereich, die Quantenausbeuten sind jedoch überwiegend niedrig. Hierdurch ergeben sich überwiegend niedrige strahlende Ratenkonstanten k_r , wobei die nicht strahlenden Ratenkonstanten k_{nr} verhältnismäßig hoch sind. Dennoch sind in der Literatur einige Systeme beschrieben, die sich für bimetalische Photokatalyse oder für intramolekulare Exzitonkopplung eignen, wie im Folgenden gezeigt wird.

1. Einleitung

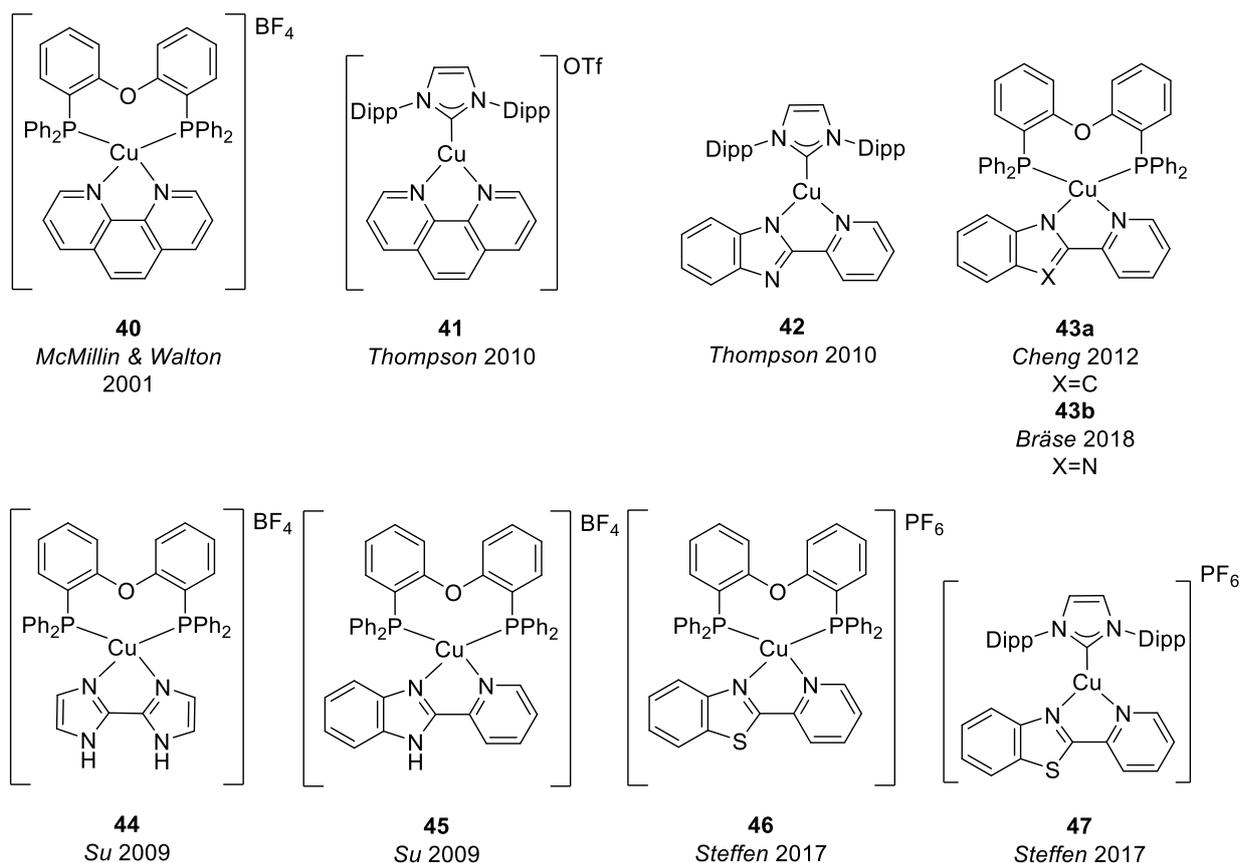
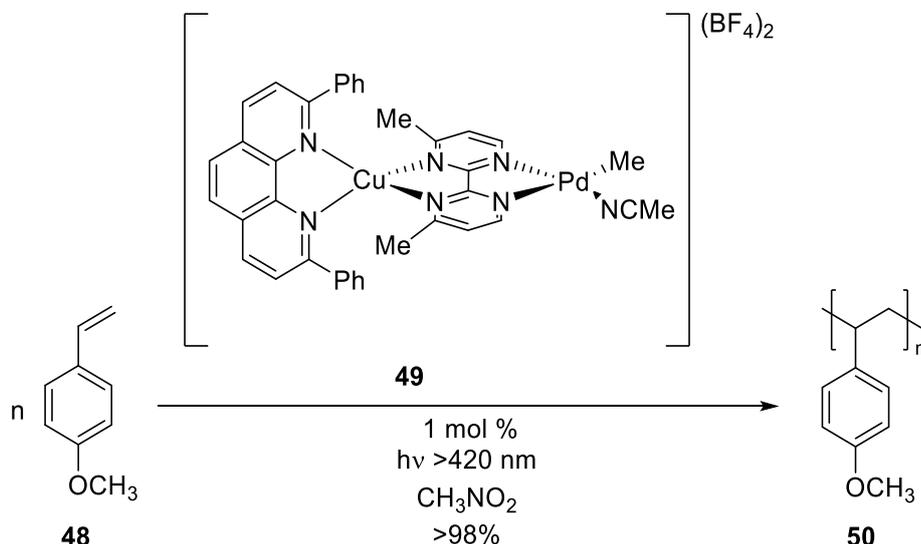


Abbildung 25: Strukturen ausgewählter monometallischer trigonaler und tetraedrischer Kupfer(I)-Komplexe, die denen in dieser Arbeit sehr ähneln.^[91–96]

Tabelle 4: Photophysikalische Daten ausgewählter monometallischer trigonaler und tetraedrischer Kupfer(I)-Komplexe, die denen in dieser Arbeit sehr ähneln.

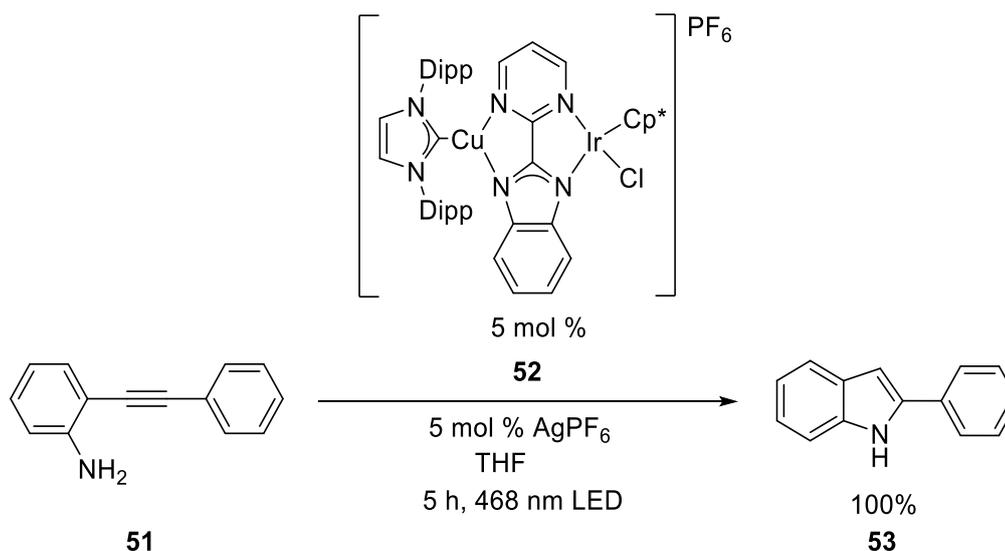
Ver- bindung	Medium [Gew-%]	λ_{max} [nm]	τ [μ s]	ϕ	k_r [$10^4 \cdot s^{-1}$]	kn_r [$10^5 \cdot s^{-1}$]	Ref.
40	DCM	700	0.19	<0.01	-	-	[96]
41	DCM	650	0.08	<0.01	-	-	[92]
41	PMMA (2)	-	0.23(11), 1.1(89)	0.01	1.0	9.9	[92]
42	Kristall	-	1.2	0.03	2.5	8.1	[92]
42	DCM	615	0.27	<0.01	-	-	[92]
42	PMMA (2)	550	24.7	0.35	1.4	0.26	[92]
42	Kristall	575	33.1	0.58	1.8	0.12	[92]
43a	PMMA (10)	566	1.2	0.05	4.2	7.9	[93]
43b	Festkörper	551	18.4	0.10	0.54	0.49	[95]
44	PMMA (20)	470	2.1	0.08	3.8	4.4	[91]
45	PMMA (20)	560	2.6	0.09	3.5	3.5	[91]
46	Festkörper	622	0.3(21), 1.5(38), 3.6(41)	0.06	2.8	4.5	[94]
47	Festkörper	683	0.2(37), 0.6(63)	0.02	4.4	22	[94]

Eine Modifikation des Brückenliganden führten FUJIWARA *et al.* durch. Durch die Wahl von 2,2'-Bipyrimidin (bpm) bietet der Brückenligand zwei bidentate Koordiationsstellen, an welche Kupfer(I) als Photosensibilisator und Platin(II) als katalytisches Zentrum koordiniert werden konnten (siehe Schema 3). Diese Verbindung stellt den ersten auf Cu(I)-basierten intramolekularen Photokatalysator dar und kann bei einer Bestrahlung von >420 nm eine Polymerisation von Styrol mit einem Umsatz von $>98\%$ erzielen.^[97]



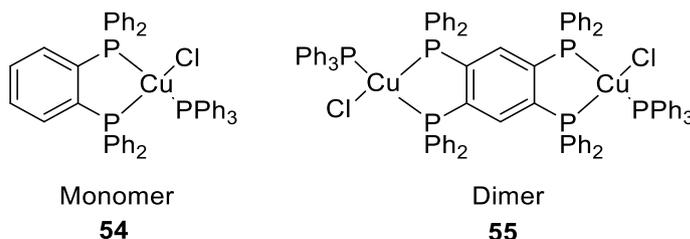
Schema 3: Reaktionsschema der photokatalytischen Polymerization von *p*-Methoxystyrol mittels eines Cu-Pd-Komplexes nach FUJIWARA *et al.*^[97]

Einen ähnlichen Aufbau eines intramolekularen Photokatalysators verwendet die Arbeitsgruppe STEFFEN. Als Photosensibilisator wird eine Cu(I)-Spezies mit einem IDipp-Liganden verwendet und das katalytische Zentrum bildet dabei ein Ir(III)-Komplex (siehe Schema 4). Als Brückenligand dient hierbei 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol (pmbim), welches ebenfalls zwei bidentate Koordinationsstellen aufweist und beide Metallzentren miteinander verbindet. Es konnte bereits gezeigt werden, dass dieses System in der Lage ist, die intramolekulare Hydroaminierung eines 2-Phenylethynyl-phenylamins zu katalysieren.^[98]



Schema 4: Intramolekulare Hydroaminierung mittels eines bimetallichen intramolekularen Cu-Ir-Photokatalysators.^[98]

1. Einleitung



	54	55
λ_{max} (300 K)	548 nm	577 nm
Φ (300 K)	58%	80%
τ (TADF, 300 K)	6 μ s	1.2 μ s
k_r (TADF, 300 K)	$9.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$67 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
k_{nr} (TADF, 300 K)	$7.0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$17 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$\Delta E(S_1-T_1)$	490 cm^{-1}	390 cm^{-1}
$k_r(S_1-T_1)$	$1.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$11.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
$f_{cat}(S_1-S_2)$	0.0127	0.0499
$\tau(T_1, 15 \text{ K})$	2.45 ms	2.3 ms

Schema 5: Photophysikalische Eigenschaften von Monomer **54** und Dimer **55** nach SCHINABECK *et al.*^[99]

Eine alternative Modifikation der Liganden für die Untersuchung von Exzitonenkopplung wurde von SCHINABECK *et al.* durchgeführt. Hierbei wird 1,2-bis(diphenylphosphino)benzol (dppb) als Brückenligand, welcher als Akzeptor dient, und Diphenylphosphan als Donor verwendet (siehe Schema 5). Auf diese Weise konnten kurzlebige symmetrische TADF-Emitter auf Basis von zwei Kupfer(I)-zentren entwickelt werden, die im Vergleich zum monometallischen Komplex höhere Quantenausbeuten und kürzere Lebenszeiten generieren, welche sich in einer fast siebenfach höheren strahlenden Ratenkonstante k_r widerspiegeln. Da es sich um ein symmetrisches Molekül handelt, wurde das Dipolmoment μ vom Dimer im Vergleich zum Monomer verdoppelt, was sich in einer Vergrößerung der Oszillatorstärke zeigt. Obwohl die Dipolmomente beim Dimer zueinander zeigen, kann durch das erhaltene Inversionszentrum eine Addition und damit Vergrößerung beider Dipole erreicht werden, da hieraus ein Vorzeichenwechsel folgt. Nebenbei wurde zudem die Energielücke zwischen S_1 und T_1 verringert, was förderlich für TADF ist. Somit scheint dieses Konzept vielversprechend für neuartige Emitter in OLEDs zu sein, da aktuelle Probleme und Schwierigkeiten auf diese Weise gelöst werden.^[99]

1.2. Zielsetzung

Die Entwicklung von Designkriterien für die zuverlässige Synthese effizienter Emittermaterialien auf Basis häufig vorkommender Metalle ist eine Herausforderung der aktuellen Forschung. Diese Arbeit leistet einen Beitrag mit Blick auf Kupfer(I)-Emitter, wobei der Einfluss des physikalischen Phänomens intramolekularer Exzitonenkopplung zur Optimierung der photophysikalischen Eigenschaften untersucht wurde. SCHINABECK *et al.* beobachteten diese an strukturell ähnlichen, auf Kupfer(I)-basierenden Organometallkomplexen, welche daher als Vergleich dienen.^[99] Darüber hinaus wurde ein neuer Ansatz für die atomökonomische Hydroaminierung untersucht, eine der Top 10 Herausforderungen des Forschungsfelds Katalyse.^[100] Hierzu wurden bimetallische Photokatalysatoren auf Basis von Kupfer(I)- und Gruppe(IV)-Metallen (Titan, Zirkonium) synthetisiert, die anhand der Vorkenntnisse vergleichbarer Systeme von INAGAKI *et al.*^[57], FUJIWARA *et al.*^[97] und BUSEN^[98] auf Basis anderer Metalle, welche bereits photokatalytische Aktivitäten bei Polymerisationen oder der intramolekularen Hydroaminierung zeigen, entwickelt wurden.

Für beide Projekte liegt das entscheidende Augenmerk auf dem Brückenliganden, welcher zwei bidentate Koordinationsstellen aufweisen muss, damit die Koordination zweier Metallzentren gelingen kann. Die Auswahl der Systeme erfolgte aus Studien bekannten Systemen, die sich einfach auf zwei bidentate Koordinationsstellen erweiterbaren lassen.^[91–93,101] Um eine gute Übersicht über diese Forschungsgebiete zu erhalten, wurde der Aufbau durch verschiedene Pyrimidin- und Benzimidazol-basierte Systeme variiert und dessen Einfluss im Hinblick auf photophysikalische Eigenschaften oder Stabilisierung näher untersucht.

Zunächst werden die exzitonengekoppelten Systeme betrachtet. Um ein tiefgreifenderes Verständnis zu erlangen, werden neben dem Einfluss des Brückenliganden auch die Eigenschaften des Donorliganden am Kupferzentrum mit verschiedenen bidentaten Phosphanliganden (*S*-BINAP, POP und Xantphos) sowie mit dem *N*-heterocyclischen 2,4-Diisopropylphenyl-substituierten ARDUENGO-Carben (IDipp) hinsichtlich Bisswinkel, Donorstärke sowie Koordinationszahl untersucht. Für den Nachweis von Exzitonenkopplung werden mono- und bimetallische Kupfer(I)-Systeme synthetisiert und umfangreiche photophysikalische Studien im Festkörper durchgeführt. Sofern möglich werden sowohl monometallische ionische als auch neutrale Metallkomplexe synthetisiert. Ob Exzitonenkopplung vorliegt, wird anschließend mithilfe des Vergleichs der Extinktionskoeffizienten ϵ und der strahlenden Ratenkonstanten k_r von mono- und bimetalischen Kupfer(I)-Komplexen validiert.

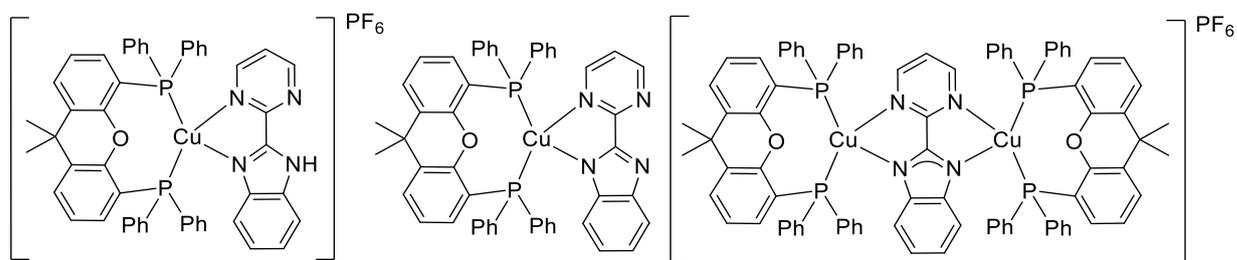


Abbildung 26: Ausgewählte Kupfer(I)-basierte Metallkomplexe, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und photophysikalisch untersucht werden.

1. Einleitung

Im zweiten Projektzweig wird versucht, an die zuvor charakterisierten monometallischen Kupfer(I)-Komplexe sowie an freien Brückenliganden, ein Gruppe(IV)-Metall (M = Ti, Zr) zu koordinieren. Hierbei werden primär Gruppe(IV)-Amide verwendet, damit die erhaltenen Metallkomplexe in der photokatalytischen Hydroaminierung eingesetzt werden können. Hierfür sind zwei Aminoliganden am Gruppe(IV)-Metall essentiell, um durch α -Eliminierung die katalytisch aktive Imido-Spezies zu bilden.^[102,103] Aber auch Gruppe(IV)-Halogenide (X = Cl, Br, I) werden getestet, um bimetallische, heteronukleare Metallkomplexe auf Basis von Cu(I)- und Gruppe(IV) zu erhalten.

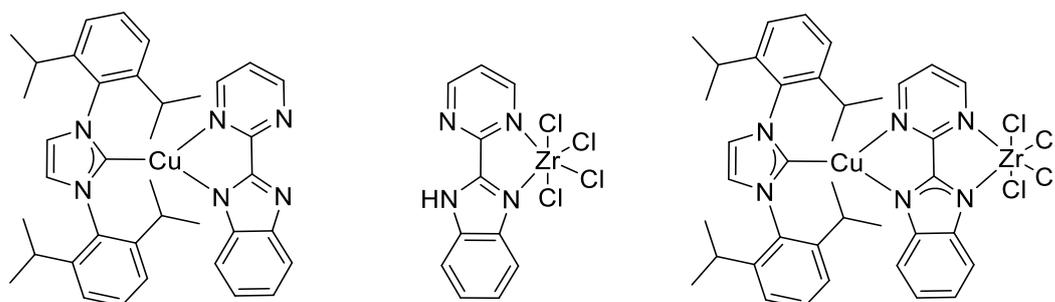


Abbildung 27: Ausgewählte Kupfer(I)- und Zirkonium(IV)-basierte Metallkomplexe, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit generierten Ergebnisse beschrieben und mit der Literatur verglichen. Durch die Experimente konnten neue Kenntnisse über Emitter und bimetallische Metallkomplexe als mögliche Photokatalysatoren gewonnen werden.

2.1. Exzitonenkopplung an Kupfer(I)-Verbindungen

In dieser Arbeit wurde an Kupfer(I)-basierten Systemen geforscht. Im Fokus stand der Einfluss des physikalischen Phänomens der intramolekularen Exzitonenkopplung auf die photophysikalischen Eigenschaften.

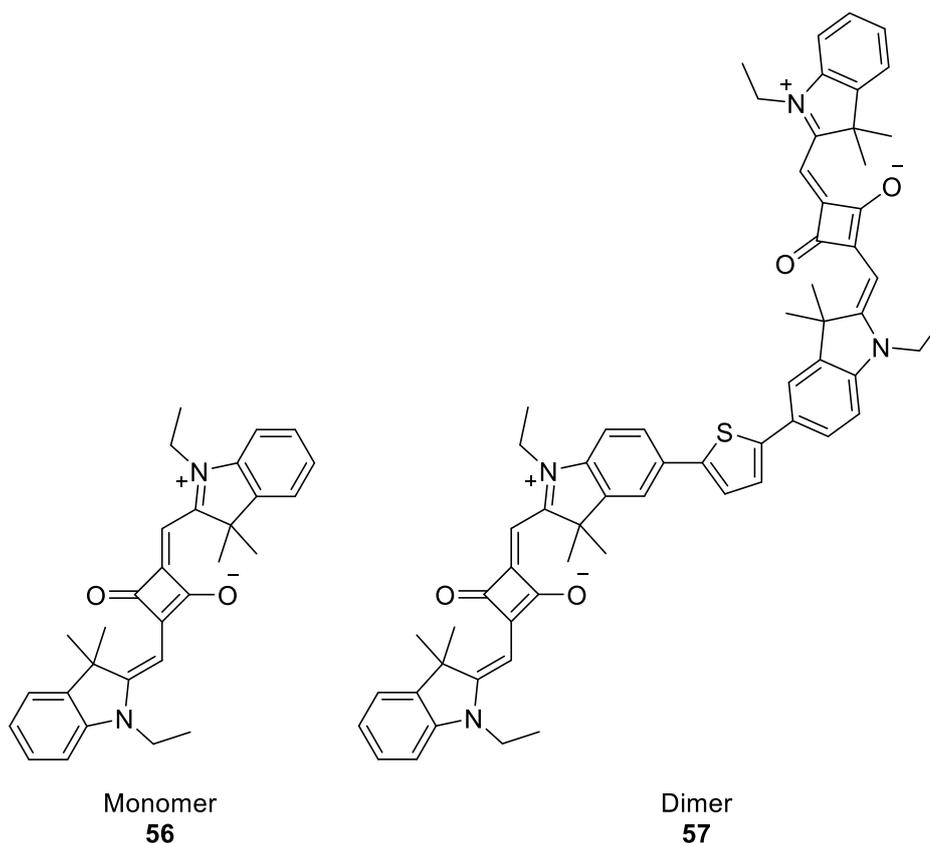
2.1.1. Exzitonengekoppelte Kupfer(I)-Emitter für den Einsatz in OLEDs

Seit der Einführung von organischen Leuchtdioden (OLEDs) durch KODAK im Jahre 1987 ist diese Technologie aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken.^[104] Besonders in der Display- und Beleuchtungsindustrie werden OLEDs wegen ihrer vielversprechenden Eigenschaften, wie z.B. Prozessierbarkeit und Flexibilität geschätzt.^[2] Als gängige Emittermaterialien werden überwiegend Iridiumverbindungen eingesetzt, die jedoch nur begrenzt natürlich vorkommen. Des Weiteren sind diese Verbindungen aus Displays aktuell nicht wirtschaftlich zu recyceln.^[105] So zeigen OLEDs häufig Probleme mit Stabilitäts- und *Roll-off*-Effekten auf, welche im Einklang mit langen TADF-Abklingzeiten stehen.^[99] Durch das Nutzen des Phänomens der Exzitonenkopplung sollen die photophysikalischen Eigenschaften für eine derartige Nutzung optimiert werden. Diese beinhalten u. A. eine Verkürzung der Lebenszeiten τ und Erhöhung der Quantenausbeute ϕ , wodurch die strahlende Ratenkonstante k_r maximiert wird. Als Emitter dienen Organometallverbindungen auf Basis von Kupfer(I), um seltene Erden und teure Edelmetalle durch dieses ausgiebig vorkommende 3d-Metall zu ersetzen.

Die Grundlagen der Exzitonenkopplung wurde bereits ausführlich unter Abschnitt 1.1.2 beschrieben. Hierbei kann zwischen intermolekularer^[39,60,61,63,64,106] und intramolekularer^[107,108] Exzitonenkopplung unterschieden werden.

SCHERER *et al.* stellten 2002 ein Indol-basiertes System mit einem Thienyl-Linker vor, bei dem der Extinktionskoeffizient ϵ durch das Anbringen einer zweiten Einheit gesteigert werden konnte (siehe Schema 6). Da die Oszillatorstärke f im direkten Zusammenhang zum Extinktionskoeffizienten steht (siehe Gleichung 2), wurde diese ebenfalls optimiert. Ebenso ist, wie für exzitonengekoppelte Systeme typisch, ein bathochromer Shift von Monomer **56** zum Dimer **57** zu beobachten. Lebenszeiten wurden nicht aufgenommen, wodurch sich keine strahlenden Ratenkonstanten k_r vergleichen lassen.^[107]

2. Ergebnisse und Diskussion



	56	57
λ_{abs} [nm]	635	681
ϵ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	295000	481000
λ_{max} [nm]	645	701
Φ	0.44	0.42
f_{cal}	1.18	2.71

Schema 6: Photophysikalische Eigenschaften von Monomer **56** und Dimer **57** nach SCHERER *et al.*^[107]

Ebenso gelang SCHINABECK *et al.* durch intramolekulare Exzitonenkopplung an einem Organometallkomplex basierend auf Kupfer(I) und einem 1,2-bis(diphenylphosphino)benzol (dppb) als Brückenliganden sowie einem Diphenylphosphan als Donor die Verbesserung der photophysikalischen Eigenschaften, welche bereits unter 1.1.3 genauer beschrieben wurden. Werden der mono- **54** und bimetallischer Kupfer(I)-Komplex **55** miteinander verglichen, werden eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums, eine verkürzte Lebenszeit um ungefähr den Faktor vier sowie eine deutlich gesteigerte Quantenausbeute und eine um das Siebenfache erhöhte strahlende Ratenkonstante festgestellt. Ebenso verringert sich der Abstand der Energielücke zwischen S₁ und T₁, wodurch TADF gefördert wird.^[99]

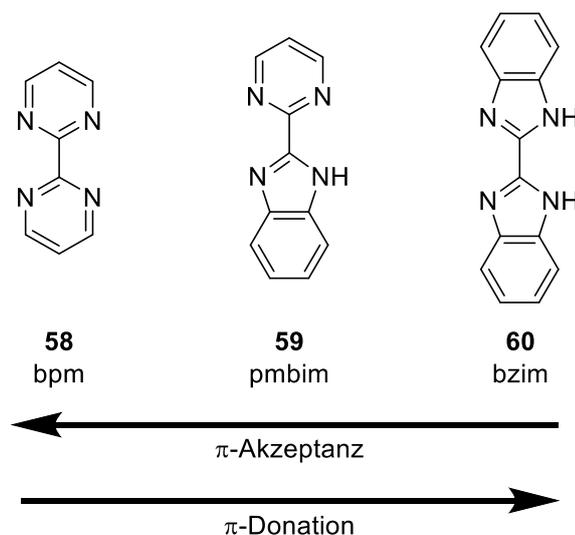
Somit scheint dieses Konzept vielversprechend für neuartige Emittier in OLEDs zu sein, da aktuelle Probleme und Schwierigkeiten auf diese Weise gelöst werden. Um verschiedene mono- und bimetallische Cu(I)-Systeme zu generieren, wurden die Synthesebedingungen für die verschiedenen Brückenliganden angepasst. Als Donoren dienen bidentate, chelatisierende Phosphane (S-BINAP, POP, Xantphos) oder das *N*-heterocyclische Carben IDipp, wobei die photophysikalischen Eigenschaften genauer betrachtet werden sollen. All diese Liganden sind bereits umfassend untersucht und in der Literatur

beschrieben.^[109] Durch die Auswahl verschiedener Phosphane soll der Einfluss der Donorstärke und des Bisswinkels genauer untersucht werden (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Übersicht der verwendeten Phosphane und deren Bisswinkel.^[110]

Phosphan	Bisswinkel [°]
S-BINAP	93
POP	104
Xantphos	108

Als Akzeptoren wurden die Brückenliganden 2,2'-Bipyrimidin (bpm) (**58**), 2-(2-Pyrimidinyl)benzimidazol (pmbim) (**59**) und Bisbenzimidazol (bzim) (**60**) verwendet. Bpm basiert auf Pyrimidin, welches lediglich niedrig liegende π/π^* -Orbitale besitzt und damit eine gute π -Akzeptorstärke aufweist, welche vorteilhaft zur Ausbildung von MLCT-Übergängen sind. Nachteilig ist allerdings, dass diese Ligandenklasse keine stabilisierende Wirkung in Form von π -Donorstärke auf das Metallzentrum ausübt. Im Gegensatz dazu besitzt bzim durch die Benzimidazol-Einheit gute π -Donoreigenschaften, welche das Metallzentrum stabilisieren können. Allerdings sind hier die Orbitale energetisch angehoben, wodurch MLCT-Übergänge erschwert werden. Da pmbim sowohl eine Pyrimidin-, als auch eine Benzimidazol-Einheit besitzt, werden in diesem Molekül alle Eigenschaften miteinander vereint. Eine Übersicht der verwendeten Brückenliganden ist in Schema 7 zu sehen.^[111]



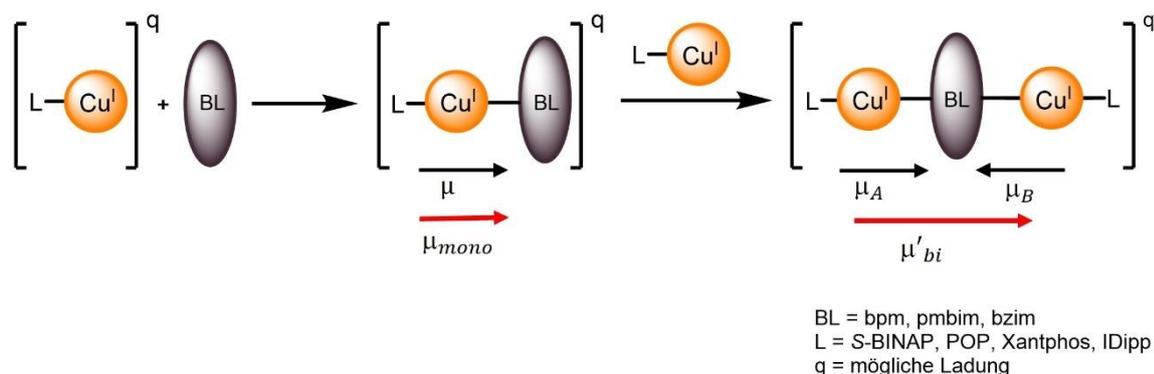
Schema 7: Übersicht der Brückenliganden 2,2'-Bipyrimidin (bpm) (**58**), 2-(2-Pyrimidinyl)benzimidazol (pmbim) (**59**), Bisbenzimidazol (bzim) (**60**) und deren Fähigkeiten der π -Akzeptanz für die Förderung von effektiven MLCT-Übergängen und der π -Donation zur Stabilisierung des Metallzentrums.

Als mögliches Gegenanion wurde das relativ inerte und schwach koordinierende Hexafluorphosphat verwendet, wobei es sich um ein gebräuchliches und häufig verwendetes Anion handelt.^[70,94,111,112]

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1.2. Synthese und Charakterisierung

Im Folgenden werden mono- und bimetallische homonukleare Kupfer(I)-Komplexe nach Schema 8 synthetisiert, um durch deren Aufbau das Übergangsdipolmoment μ zu verdoppeln.

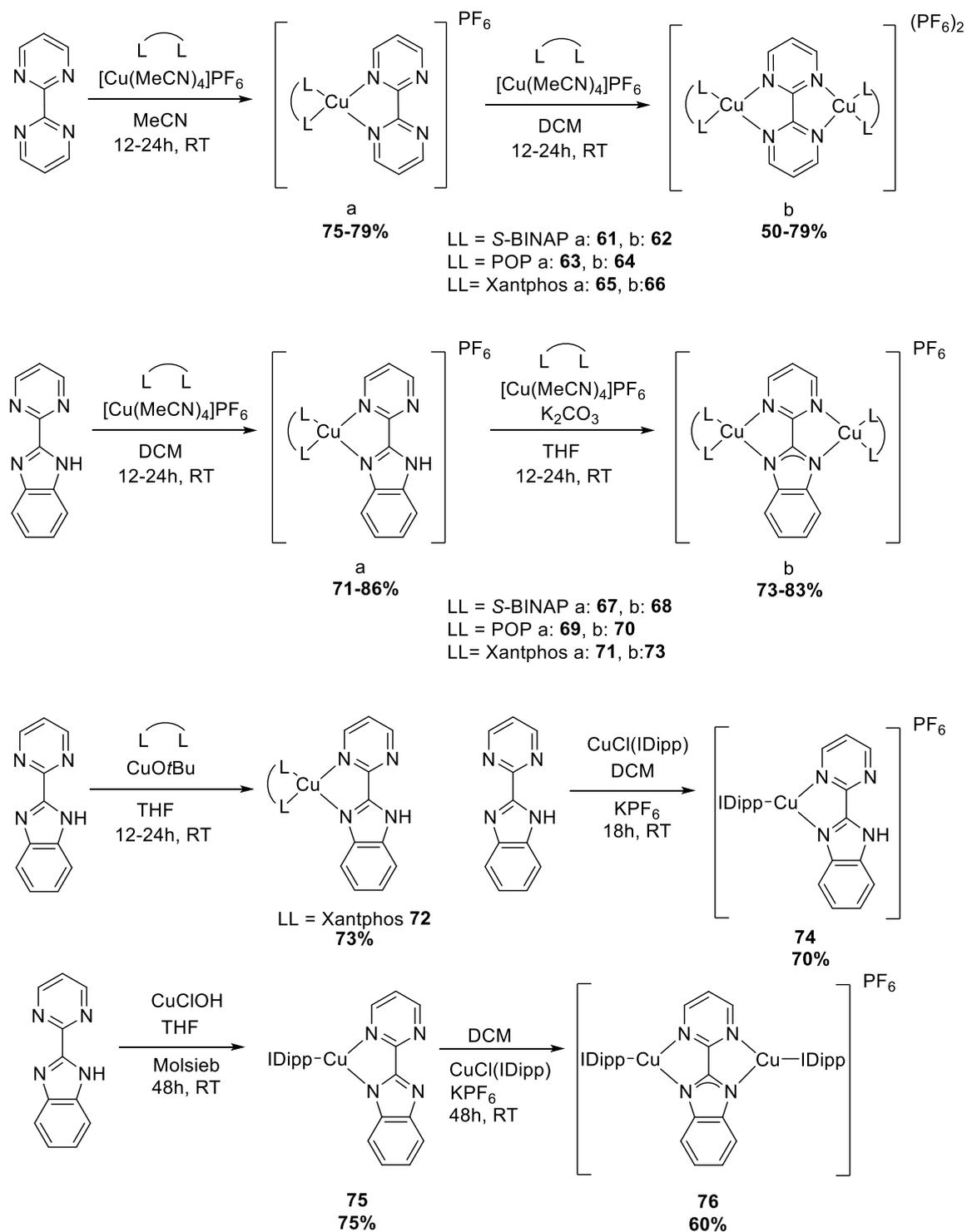


Schema 8: Schematische Darstellung zur Synthese mono- und bimetallischer homonukleare Kupfer(I)-Komplexe für die Vergrößerung des Übergangsdipolmoment μ . Aufgrund der C_i -Punktgruppe kommt es im bimetallichen Fall zu einem Vorzeichenwechsel.

Für die Synthese von 2,2'-Bipyrimidin (bpm)-basierten Verbindungen wurden Brückenliganden, Phosphan (S-BINAP, POP, Xantphos) und $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ zur Reaktion gebracht (**61-66**). Dabei diente für die monometallischen Systeme MeCN und bei bimetallichen Cu(I)-Verbindungen DCM als Lösungsmittel. Die Bildung trigonaler Cu(I)-Systeme durch die Verwendung von $\text{CuCl}(\text{IDipp})$ und Zugabe von KPF_6 oder $\text{Ag}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ konnte nicht beobachtet werden.

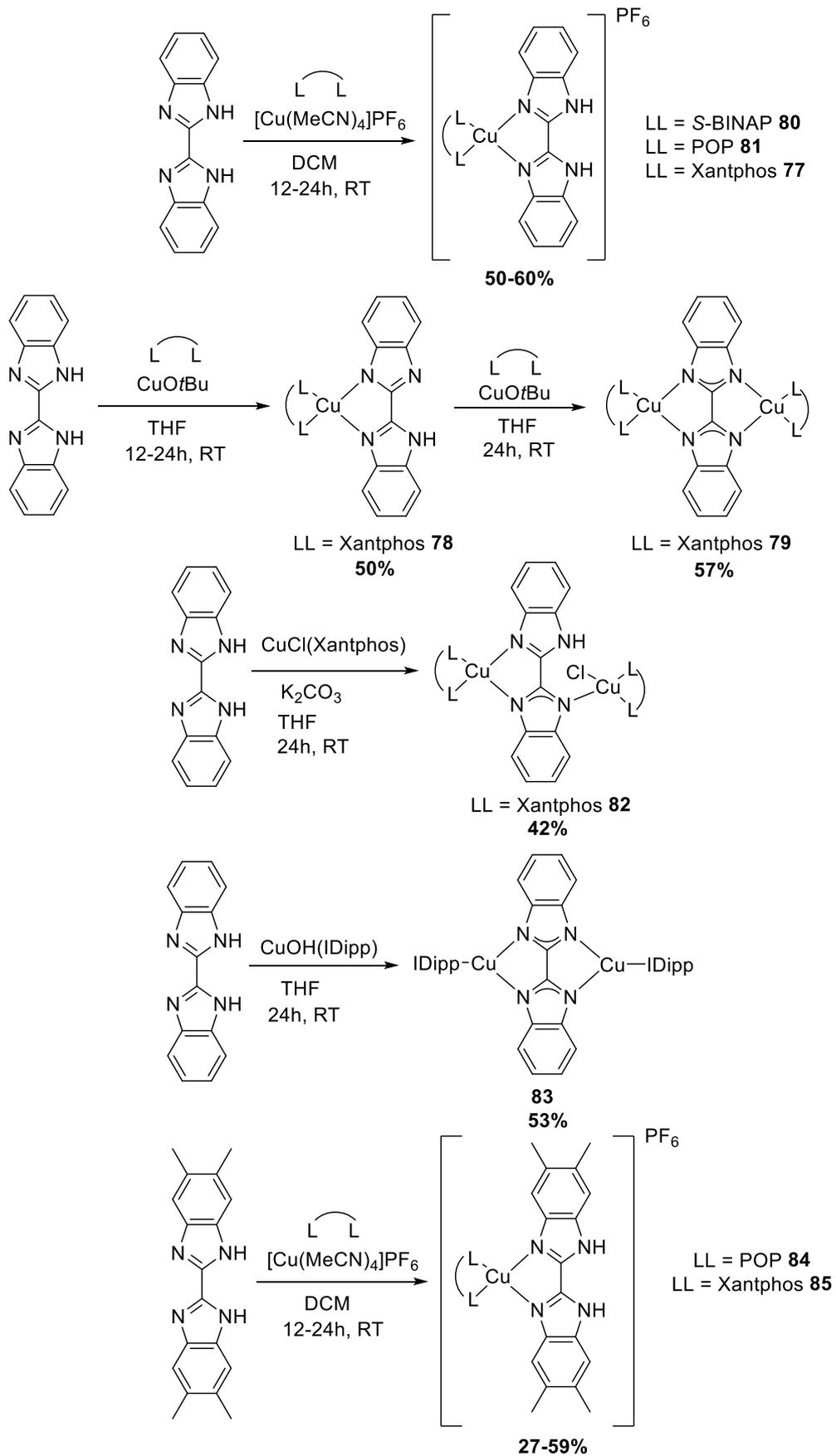
Monometallische ionische Cu(I)-Verbindungen mit dem Brückenliganden 2-(2-Pyrimidinyl)benzimidazol (pmbim) und Bisbenzimidazol (bzim) konnten durch die Umsetzung des jeweiligen Brückenliganden mit dem jeweiligen Phosphan (S-BINAP, POP und Xantphos) und $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ oder $\text{CuCl}(\text{IDipp})$ mit KPF_6 in DCM erhalten werden (**67, 69, 71, 74, 77, 80, 81**). Bei Letzterem konnte durch den Wechsel von THF auf DCM das Produkt sauber isoliert werden.^[101] Xantphos-basierte monometallische Neutralkomplexe konnten durch die Verwendung von Kupfer-*tert*-butanolat und pmbim oder bzim in THF erhalten werden (**72, 78**). Wurden bei Verwendung von bzim die Äquivalenten von Kupfer-*tert*-butanolat und Xantphos erhöht, konnte **79** isoliert werden. Die Bildung monometallischer Neutralkomplexe mit POP oder S-BINAP konnten beobachtet, die Komplexe jedoch nicht isoliert werden. Durch die Verwendung von $\text{CuOH}(\text{IDipp})$ in THF gelang die Synthese des neutralen pmbim-Komplexes **75**. Die Isolierung von $\text{Cu}(\text{bzim})(\text{IDipp})$ gelang aufgrund zu geringer Selektivität nicht. Ebenso war eine Trennung der verschiedenen Spezies nicht möglich.^[101] Bimetallische tetraedrische Cu(I)-Verbindungen auf Basis von pmbim wurden durch die Reaktion der monometallischen Spezies (**67, 69, 71**) mit Phosphan (S-BINAP, POP, Xantphos), $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ und K_2CO_3 in THF erhalten (**68, 70, 73**). Der IDipp-basierte bzim-Komplex wurde durch die Reaktion der monometallischen Spezies mit $\text{CuOH}(\text{IDipp})$ in THF synthetisiert (**83**). Bimetallische bzim-Komplexe wurden durch die Umsetzung von $\text{CuOH}(\text{IDipp})$ mit bzim oder durch Kupfer-*tert*-butanolat mit Xantphos und bzim in THF erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit der bimetallichen bzim-basierten POP-Spezies konnte diese nicht isoliert werden. Ein bimetallicher bzim-Metallkomplex mit nur einer negativen Ladung konnte durch die Umsetzung von bzim, K_2CO_3 und $\text{CuCl}(\text{Xantphos})$ erhalten werden (**82**). Eine Gesamtübersicht ist in Schema 9 und 10

dargestellt. Durch die Umsetzung von Me₄bzim mit Cu(MeCN)₄PF₆ und POP (**84**) und Xantphos (**85**) konnten weitere Kupfer(I)-Komplexe synthetisiert werden.



Schema 9: Darstellung der Syntheserouten zum Erhalt mono- und bimetallischer Cu(I)-Komplexe auf Basis von bpm und pbim.

2. Ergebnisse und Diskussion



Schema 10: Darstellung der Syntheserouten zum Erhalt mono- und bimetallicher Cu(I)-Komplexe auf Basis von bzim.

Die Charakterisierung aller genannter Verbindungen erfolgte über mehrkernige NMR-Spektroskopie (sofern möglich ^1H , ^{13}C , ^{19}F und ^{31}P), Elementaranalyse, hochauflösende Massenspektrometrie (MALDI-HRMS oder TOF-HRMS) und Röntgenstrukturanalysen, wobei nicht für alle Verbindungen geeignete Kristallisationsbedingungen gefunden wurden. Sofern von Metallkomplexen Kristallstrukturen vorliegen, werden diese miteinander verglichen und validiert.

Phosphanhaltige Kupfer(I)-Komplexe können durch die signifikante Verschiebung des Phosphan-Signals im ^{31}P -NMR charakterisiert werden. Durch die Koordination an das Kupferzentrum wird das beobachtete Signal verbreitert. Dies beruht auf der Tatsache, dass Kupfer einen Quadrupolkern besitzt und daher zu kürzeren Relaxationszeiten führt, die sich in einer Verbreiterung des Signals zeigen.^[113] Sofern nicht anders deklariert, erfolgte die Analyse in CD_2Cl_2 . Für die trigonalen Komplexe mit IDipp-Substituenten wurde die Charakterisierung im ^1H -NMR, sofern nicht anders angegeben, in CD_2Cl_2 durchgeführt. Hierbei werden zwei Singulets im aromatischen Bereich, ein Septett und zwei Dubletts, da die Methylgruppen der *t*Pr-Einheiten im aliphatischen Bereich nicht chemisch äquivalent sind, beobachtet.

Im nächsten Schritt wird untersucht, ob in den synthetisierten Organometallemittlern Exzitonenkopplung vorliegt. Um eventuell veränderte photophysikalische Eigenschaften der bimetallichen Metallkomplexe durch andere Effekte auszuschließen, werden Abstände und Winkel innerhalb des Moleküls von mono- und bimetallicher Spezies miteinander verglichen. Hierzu werden die Cu-N- und Cu-P-Abstände sowie die Winkel von P-Cu-P und N-Cu-N miteinander verglichen.

2.1.2.1. Bpm-basierende Kupfer(I)-Komplexe

Im Folgenden werden die mono- und bimetallichen Organometallverbindungen basierend auf bpm mit den Phosphanen S-BINAP $[\text{Cu}(\text{S-BINAP})(\text{bpm})]\text{PF}_6$ (**61**) und $[\text{Cu}_2(\text{S-BINAP})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ (**62**), POP $[\text{Cu}(\text{bpm})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**63**) und $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{POP})_2](\text{PF}_6)_2$ (**64**) sowie Xantphos $[\text{Cu}(\text{bpm})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ (**65**) und $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{Xantphos})_2](\text{PF}_6)_2$ (**66**) beschrieben. Die Analyse der dargestellten Molekülstrukturen (siehe Abbildung 28 und Tabelle 6) zeigt, dass die Kupfer-Stickstoffbindungen mit 2.054(4) - 2.1927(20) Å und die Kupfer-Phosphanabstände mit 2.2142(8) - 2.2951(7) Å im Bereich bekannter und vergleichbarer Kupferverbindungen liegen.^[76,79,95,114] Die Winkel von P1-Cu1-P2 liegen bei 101.034(21) - 117.70(3)° und die von N1-Cu1-N2 bei 77.66(7)-80.285(3)° im Bereich von bereits bekannten Kupfer(I)-Verbindungen, wobei die Wahl von Phosphanen mit großem Bisswinkel wie POP und Xantphos zu deutlich größeren P1-Cu1-P2-Winkeln führt als bei S-BINAP.^[74,79] Auffällig ist jedoch, dass der P1-Cu1-P2-Winkel bei **63** mit 117.14(3)° deutlich größer ist als der bei von ROBERTSON *et al.* vorgestellte Organometallkomplex $[\text{Cu}(\text{bpm})(\text{POP})]\text{BF}_4$ mit 111.77(2)°. Hier erfolgte allerdings die Kristallisation aus DCM/Diethylether, wohingegen in dieser Arbeit eine Kristallstruktur von **63** in DCM/*n*-Pentan erhalten wurde. Bei Letzterem führt dies zum Einbau eines DCM-Moleküls pro Einheit in den Kristall. Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe (monoclin) $P2_1/c$.^[114]

Werden die monometallischen bpm-basierenden Kupfer(I)-Komplexe mit den Bimetallichen verglichen, ist kein klarer Trend von kleinen zu großen Bisswinkeln zu beobachten. Während bei S-BINAP und Xantphos der P1-Cu1-P2-Winkel leicht zunimmt, nimmt dieser bei Verwendung des POP-Liganden ab. Der N1-Cu1-N2-Winkel vergrößert sich bei S-

2. Ergebnisse und Diskussion

BINAP und POP, wohingegen bei Xantphos eine Stauchung um $\sim 2.5^\circ$ zu detektieren ist. Selbiges ist bei den Cu-N- und Cu-P-Abständen zu beobachten. So gleichen sich die Kupfer-Phosphoranabstände bei S-BINAP und POP an, wohingegen die Kupfer-Stickstoffabstände weiterhin eine vergleichbare Differenz von $\sim 0.04 \text{ \AA}$ (S-BINAP) und $\sim 0.00 \text{ \AA}$ (POP) aufweisen. Bei Xantphos gleichen sich lediglich die Cu-P-Abstände an, wobei sich die Differenz der Cu-N-Distanzen von $\sim 0.05 \text{ \AA}$ beim monometallischen System auf $\sim 0.12 \text{ \AA}$ vergrößert.

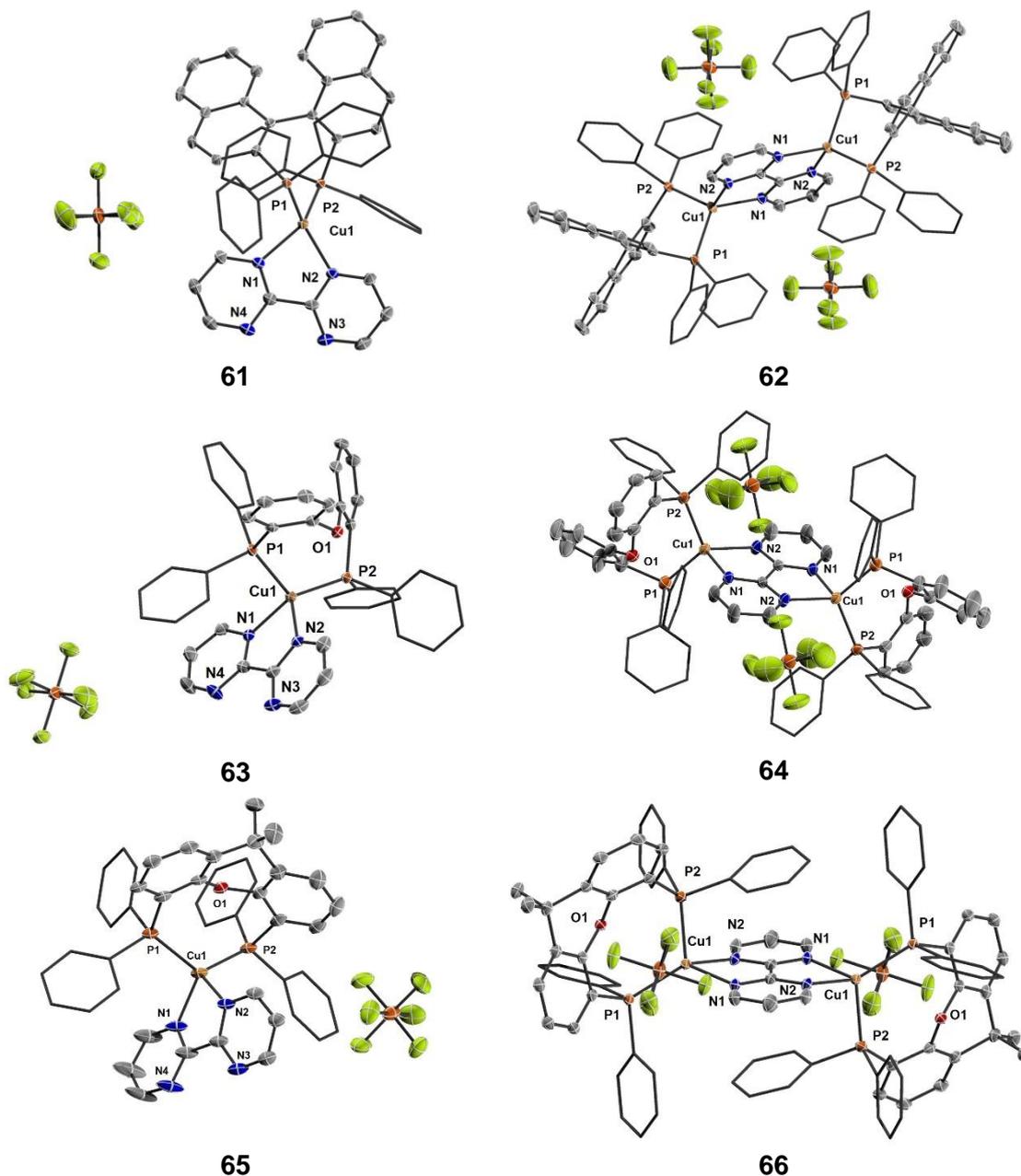


Abbildung 28: Molekülstrukturen der Metallkomplexe **61-66** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] um das Cu(I)-Zentrum der Metallkomplexe **61-66**. Aufgrund der Symmetrie der bimetalischen Systeme sind die beiden Cu(I)-Zentren identisch.

	61	62	63	64	65	66
Cu1-N1	2.0950(15)	2.0710(1)	2.061(2)	2.087(6)	2.054(4)	2.0783(17)
Cu1-N2	2.0560(17)	2.1031(1)	2.069(2)	2.087(5)	2.100(4)	2.1927(20)
Cu1-P1	2.2453(7)	2.2662(1)	2.2735(9)	2.233(2)	2.2551(12)	2.2480(8)
Cu1-P2	2.2685(6)	2.2680(1)	2.2142(8)	2.2378(18)	2.2317(13)	2.2941(7)
P1-Cu1 -P2	101.034(21)	102.377(3)	117.14(3)	114.28(7)	117.30(5)	117.70(3)
N1-Cu1 -N2	79.891(67)	80.285(3)	79.82(10)	79.9(2)	80.22(15)	77.66(7)

Zusammengefasst zeigt sich, dass sich Bindungsabstände und -winkel, wie zu erwarten, verändern. Die maximale Veränderung beim Cu-N-Abstand kann bis zu 0.1 Å und beim Cu-P-Abstand bis zu 0.07 Å betragen. Sowohl der P1-Cu1-P2-, als auch der N1-Cu1-N2-Winkel kann bis zu $\sim 3^\circ$ variieren. Diese Unterschiede lassen sich durch den Wechsel der Raumgruppen bei den Xantphos-Komplexen erklären. Bei S-BINAP und POP kristallisieren mono- und bimetalische Komplexe in der gleichen Raumgruppe $P\bar{1}$, wodurch die Unterschiede von Abständen und Winkeln deutlich geringer ausfallen. Inwieweit sich die teilweise doch stärkeren Veränderungen der Parameter auf das Phänomen der Exzitonenkopplung auswirken, wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert.

Tabelle 7: Übersicht der Signale der koordinierenden Phosphane in bpm-basierenden Cu(I)-Metallkomplexen **61-66** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 in ppm.

	S-BINAP		POP		Xantphos	
Verbindung	61	62	63	64	65	66
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	2.27	2.51	-10.45	-10.34	-11.77	-12.48

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektrometrische Untersuchungen der bpm-basierten Kupfer(I)-Metallkomplexe zeigen Verschiebungen im Bereich von bereits in der Literatur beschriebenen Kupfer(I)-Komplexen (siehe Tabelle 7).^[115,116] Unter Verwendung von S-BINAP können die stärksten Verschiebungen ins Tieffeld mit $\delta = 2.27$ ppm für **61** und mit 2.51 ppm für **62** detektiert werden. Dies hängt mit der hohen konjugierten π -Elektronendichte der Naphthyle zusammen, wodurch BINAP ein guter Akzeptor mit niedrigliegenden LUMO-Orbitalen wird. Je stärker ein Akzeptor ist, desto mehr ins Tieffeld verschoben sind die NMR-Signale. Die stärkste Hochfeldverschiebung im ppm-Bereich zeigt **66** mit $\delta = -12.48$ ppm. Beim monometallischen Analogon **65** fällt die Verschiebung mit $\delta = -11.77$ ppm etwas geringer aus. Koordiniertes POP weist in **63** eine Verschiebung von $\delta = -10.45$ ppm auf, wohingegen für die bimetalische Spezies **64** eine leichte Verschiebung ins Tieffeld von $\delta = -10.34$ ppm beobachtet werden kann. Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit von POP und Xantphos könnten vergleichbare Verschiebungen des ^{31}P -Signals erwartet werden. POP und Xantphos besitzen im Vergleich zu BINAP ein kleineres konjugiertes π -System und sind durch die Ethergruppe mit +M-Effekt bessere Donoren, was sich durch hochfeldverschobene NMR-Signale zeigt. Generell wird für S-BINAP und POP eine leichte Verschiebung ins Tieffeld von mono- zu bimetallicher Spezies beobachtet. Ein

2. Ergebnisse und Diskussion

Zusammenhang zur Veränderung des P1-Cu-P2-Winkels oder Kupfer-Phosphanabständen im Festkörper kann jedoch nicht gefunden werden.

2.1.2.2. Pmbim-basierende Kupfer(I)-Komplexe

Im Folgenden werden die mono- und bimetalischen Organometallverbindungen basierend auf pmbim mit den Phosphanen S-BINAP [Cu(S-BINAP)(pmbimH)]PF₆ (**67**) und [Cu₂(S-BINAP)₂(pmbim)]PF₆ (**68**), mit POP [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (**69**) und [Cu₂(pmbim)(POP)₂]PF₆ (**70**) sowie Xantphos [Cu(pmbimH)(Xantphos)]PF₆ (**71**), Cu(pmbim)(Xantphos) (**72**) und [Cu₂(pmbim)(Xantphos)₂]PF₆ (**73**) beschrieben (siehe Abbildung 29 und Tabelle 8). Eine genauere Betrachtung der dargestellten Molekülstrukturen zeigt, dass sich die Kupfer-Stickstoffbindungen mit 2.0010(27) - 2.2763(16) Å und die Kupfer-Phosphanabstände mit 2.2316(7) - 2.2659(15) Å im Bereich bekannter und vergleichbarer Kupferverbindungen befinden.^[91,93,94] Ein genereller Trend zu Veränderungen der Cu-N- und Cu-P-Abstände lässt sich nicht beobachten. Werden allerdings die Winkel von P1-Cu1-P2 mit denen der bpm-Komplexe verglichen, fallen diese mit 100.37(4) - 114.99(4)° etwas kleiner aus. Die N1-Cu1-N2-Winkel sind im Vergleich zu den bpm-basierten Metallkomplexen mit 80.313(24)-81.81(9)° etwas größer. Dies könnte mit der Einführung einer Benzimidazol-Einheit zusammenhängen, wodurch der generelle N1-N2-Abstand im Brückenliganden etwas zunimmt, aber auch der sterische Anspruch des Brückenliganden insgesamt erhöht wird. Eine Vergrößerung des N1-Cu1-N2-Winkels führt zeitgleich zu einer Stauchung des P1-Cu1-P2-Winkels. Generell liegen die Bindungswinkel im Bereich von bereits bekannten Verbindungen.^[91,93,94]

Da nicht von allen Metallkomplexen dieser Verbindungsklasse Kristallstrukturen vorliegen, können nicht alle Trends diskutiert werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wären Röntgenstrukturanalysedaten der bimetalischen S-BINAP-Spezies und der monometalischen, neutralen Xantphos-Spezies hilfreich. Geeignete Kristallisationsbedingungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Bei den bimetalischen POP- (**70**) und Xantphos-Komplexen (**73a/b**) fällt bei den Cu-N-Abständen eine Annäherung des Kupfer-Kerns an ein Stickstoffatom auf, wohingegen die Bindung zum anderen Stickstoffatom vergrößert wird. Gleichzeitig vergrößert sich die Kupfer-Stickstoffbindung zum anderen Kupferzentrum auf der gegenüberliegenden Seite, wohingegen die Kupfer-Stickstoffbindungen am anderen Kupferzentrum verkürzt wird. Somit scheinen sich die Kupfer-Stickstoffbindungen durch die gegenüberliegenden Kupferzentren zu destabilisieren, da sich die kurzen Kupfer-Stickstoffbindungen einmal auf der Benzimidazol-Einheit und auf der Pyrimidin-Einheit befinden. Die einfache negative Ladung auf der Benzimidazol-Einheit wird also zunehmend auf ein Kupferzentrum und nicht auf beide gleichermaßen verteilt. Im ³¹P{¹H}-NMR tritt diese Beobachtung nicht auf, da nur ein breites Singulett-Signal zu beobachten ist. Hierbei handelt es sich allerdings um eine Lösung, wodurch die Anzahl der Freiheitsgrade der Moleküle erhöht wird und mehr Schwingungen als im Festkörper ermöglicht werden. Die Bindungslängen von Kupfer und Phosphan bleiben sowohl beim POP-basierten als auch beim Xantphos(trans)-basierten System zwischen Mono- (**69**, **71**) und bimetalischen Spezies (**70**, **73b**) nahezu unverändert. Auf Basis von Xantphos konnten zwei unterschiedliche Kristallstrukturen in *cis*- (**73a**) und *trans*-Konfiguration (**73b**) erhalten werden. Während sich bei *cis* und *trans* keine signifikanten Trends der Bindungsabstände zwischen Cu-N und Cu-P feststellen

lassen, unterscheiden sich die Kupfer-Phosphanwinkel mit $121.30(3)/119.15(3)^\circ$ (**73a**) und $114.09(5)/113.97(5)^\circ$ (**73b**) stark. Die Unterschiede in den Kupfer-Stickstoffwinkeln sind mit $81.81(9)/81.82(9)^\circ$ (**73a**) und $80.54(17)/81.51(17)^\circ$ (**73b**) deutlich geringer. Bei der Kristallstruktur mit POP-Liganden konnte lediglich die *trans*-Struktur **70** isoliert werden.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] um das Cu(I)-Zentrum der Metallkomplexe **67**, **69-71** und **73a/b**. Aufgrund des unsymmetrischen Brückenliganden sind bei den bimetalischen Systemen die beiden Cu(I)-Zentren nicht identisch.

	67	69	70	71	73a	73b
Cu1-N1	2.077(4)	2.0670(7)	2.0010(27)	2.073(3)	2.055(2)	2.245(5)
Cu1-N2	2.123(4)	2.1266(7)	2.2763(16)	2.089(3)	2.155(2)	2.011(4)
Cu2-N3	-	-	2.1510(27)	-	2.136(2)	2.108(5)
Cu2-N4	-	-	2.0258(17)	-	2.060(2)	2.063(5)
Cu1-P1	2.2428(12)	2.2765(7)	2.2412(0)	2.2540(12)	2.2526(8)	2.2659(15)
Cu1-P2	2.2715(11)	2.2409(10)	2.2614(0)	2.2424(11)	2.2335(7)	2.2446(15)
Cu2-P3	-	-	2.2573(0)	-	2.2316(7)	2.2369(14)
Cu2-P4	-	-	2.2241(0)	-	2.2559(8)	2.2575(14)
P1- Cu1-P2	100.37(4)	113.004(18)	112.146(1)	114.99(4)	121.30(3)	114.09(5)
P3- Cu2-P4	-	-	113.199(1)	-	119.15(3)	113.97 (5)
N1- Cu1-N2	81.59(15)	80.313(24)	80.372(75)	80.37(11)	81.81(9)	80.54(17)
N3- Cu2-N4	-	-	81.681(84)	-	81.82(9)	81.51(17)

Zusammengefasst sind auch bei der pmbim-Verbindungsklasse zum Teil größere Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln zu beobachten. Während der Cu-P-Abstand maximal um ~ 0.03 Å abweicht, ist die Veränderung des Cu-N-Abstands mit ~ 0.16 Å deutlich größer. P-Cu-P-Winkel zeigen mit zu $\sim 1^\circ$ (bei **73b** sogar $\sim 7^\circ$) nur geringfügige Abweichungen von mono- und bimetallicher Spezies. Die N-Cu-N-Winkel können um bis zu $\sim 1.5^\circ$ abweichen. Da alle gezeigten Strukturen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren, lassen sich die Unterschiede hierdurch nicht erklären. Inwieweit sich die teilweise doch stärkeren Veränderungen der Parameter auf das Phänomen der Exzitonenkopplung auswirken, wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

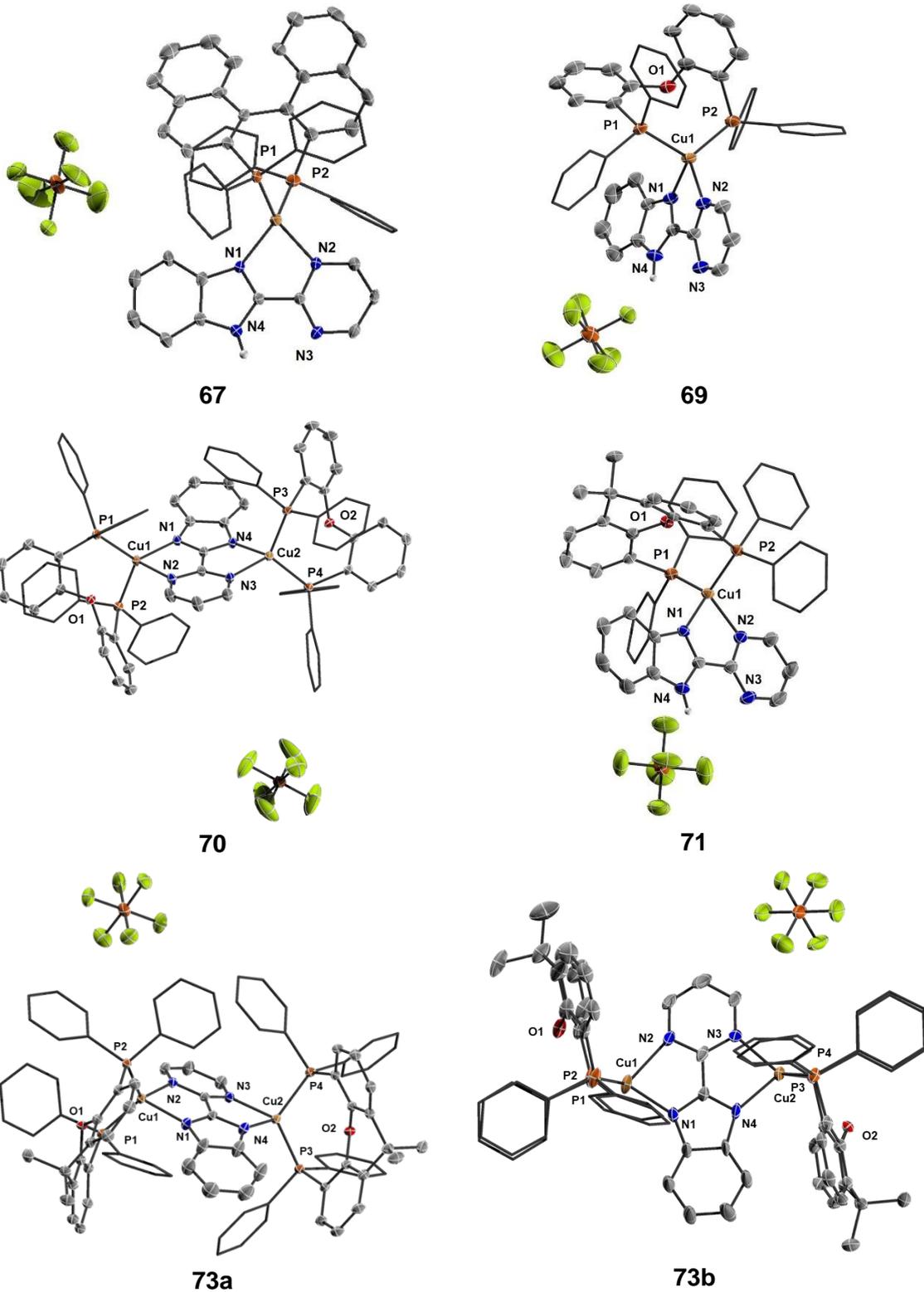


Abbildung 29: Molekülstrukturen der Metallkomplexe **67**, **69-71** und **73a/b** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 9: Übersicht der Signale der koordinierenden Phosphane in pmbim-basierenden Cu(I)-Metallkomplexen **67-73** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 in ppm. Der Neutralkomplex **72** wurde in d_8 -THF gemessen (-13.95 ppm) und kann daher nicht mit den anderen Verbindungen verglichen werden.

Verbindung	S-BINAP		POP		Xantphos	
	67	68	69	70	71	73
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	1.96, 1.25	0.74, 0.03	-11.85	-13.76	-12.62	-13.94

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektrometrische Untersuchungen der pmbim-basierten Kupfer(I)-Metallkomplexe zeigen vergleichbare, wie die zuvor beschriebenen bpm-basierenden Kupfer(I)-Komplexe von bereits in der Literatur erwähnten Verbindungen (siehe Tabelle 9).^[115,116] Im Vergleich zu bpm sind die Signale aller pmbim-basierenden Komplexe leicht hochfeldverschoben. Für Metallkomplexe mit S-BINAP (**67**, **68**) wird durch pmbim als unsymmetrischer Ligand die chemische Äquivalenz aufgehoben, wodurch zwei Phosphan-Signale auftreten. Diese Beobachtung tritt bei den POP- und Xantphos-basierten Systemen nicht auf und deutet auf eine höhere Flexibilität von POP (**69**, **70**) und Xantphos (**71**, **73**) hin, wodurch Koaleszenz zu beobachten ist. Dies bestätigt auch die Isolierung zweier Isomere der bimetallischen Spezies mit Xantphos im Kristall (**73a/b**). Generell scheint durch die Einführung eines zweiten Metallzentrums den Phosphanen weniger Elektronendichte entzogen zu werden, was durch die leichte Verschiebung der Phosphansignale ins Hochfeld um bis zu $\delta = 1.89$ ppm bei **70** im Vergleich zu den monometallischen Analoga verdeutlicht wird. Ein Zusammenhang zur Veränderung des P1-Cu-P2-Winkels oder der Kupfer-Phosphanabständen im Festkörper kann jedoch nicht gefunden werden.

Tabelle 10: Darstellung ausgewählter Bindungsabstände und -winkel von **74-76**. Für die bimetallische pmbim-Spezies wurden DFT-Rechnungen aus der Literatur zur Hilfe genommen.^[117]

	74	75	76 ^[117]
Cu1-N1	1.944(3)	1.9294(15)	1.997/1.997
Cu1-N2	2.305(3)	2.3686(17)	-/-
Cu1-C1	1.883(3)	1.8887(0)	2.067/2.067
N1-Cu1-N2	78.48(11)	76.82(6)	-
N-Cu1-C	-	-	156.86/154.84

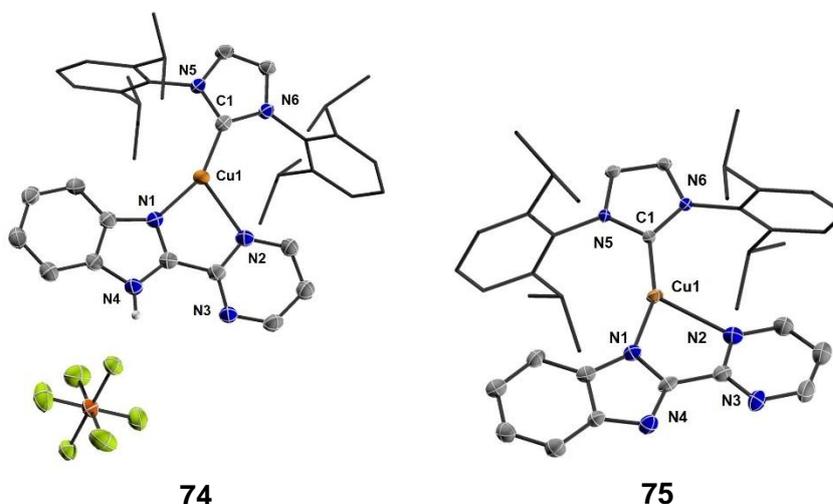


Abbildung 30: Molekülstrukturen **74** und **75** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

2. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die mono- und bimetalischen Organometallverbindungen basierend auf pmbim mit NHC IDipp [Cu(IDipp)(pmbimH)]PF₆ (**74**), Cu(pmbim)(IDipp) (**75**) und [Cu₂(pmbim)(IDipp)₂]PF₆ (**76**) beschrieben (siehe Abbildung 30 und Tabelle 10). Hierbei konnten lediglich Kristallstrukturen der monometallischen Spezies in neutraler (**74**) oder ionischer Form (**75**) erhalten werden. Von der literaturbekannten bimetalischen Spezies (**76**) ist noch keine Kristallstruktur bekannt. Als Vergleich können jedoch TD-DFT-Rechnungen herangezogen werden.^[117] Die Cu1-C1-Abstände sind mit 1.883(3) Å bzw. 1.8887(0) Å typisch für die monometallischen Cu(I)-NHC-Komplexe, aber auch mit 2.067 Å für die bimetalische Spezies.^[118] So liegen die Kupfer-Stickstoff-basierte Bindungswinkel und Abstände von **74** und **75** im Bereich literaturbekannter Verbindungen.^[92,94] Eine genaue Betrachtung von **74** und **75** zeigt keine signifikanten Unterschiede. So sind die Cu1-N1-Abstände mit 1.944(3) Å bzw. 1.9294(15) Å etwas kürzer als die Cu1-N2-Abstände mit 2.305(3) Å bzw. 2.3686(17) Å, was auf die stärkere Koordination an die Benzimidazol-Einheit hindeutet. Ob diese nur geladen oder ungeladen ist, scheint keinen Einfluss zu haben. Diese Eigenschaft ist bei **76** stärker ausgeprägt, was dadurch deutlich wird, dass beide Kupfer(I)-Zentren eher linear an die Benzimidazol-Einheit koordiniert sind. Der Abstand von Cu nach N1 vergrößert sich hierdurch nur minimal zu 1.997 Å. Lediglich der N1-Cu1-N2-Winkel fällt mit 76.82° im Vergleich zur ionischen Spezies mit 78.48(11)° etwas kleiner aus, was auf die unterschiedlichen Raumgruppen mit *P2₁/n* (monoklin) und *C2/c* (monoklin) sowie einem DCM-Molekül in der Kristallstruktur von **74** zurückzuführen ist.

Tabelle 11: Übersicht der ¹³C-Carbenkohlenstoffsignale der pmbim-basierten Cu(I)-Metallkomplexe **74-76** mit dem koordinierenden Liganden IDipp in d₈-THF (**74**) und CD₂Cl₂ (**75**, **76**) in ppm.

Verbindung	74	75	76
¹³ C{ ¹ H} [ppm]	184.5	181.2	181.8

Die dargestellten ¹³C-NMR-Resonanzen weisen für ihre Verbindungsklasse typische Verschiebungen auf (siehe Tabelle 11).^[92] Aufgrund der Wahl verschiedener Lösungsmittel kann kein genauer Vergleich gezogen werden. Somit sind die Daten auch für eine Diskussion über eine mögliche π-Rückbindung von Cu→IDipp ungeeignet.

2.1.2.3. Bzim-basierende Kupfer(I)-Komplexe

Im Folgenden werden die mono- und bimetalischen Organometallverbindungen basierend auf bzim mit dem Phosphan Xantphos [Cu(bzimH₂)(Xantphos)]PF₆ (**77**), Cu(bzimH)(Xantphos) (**78**) und Cu₂(bzim)(Xantphos)₂ (**79**) beschrieben. Von beiden monometallischen Komplexen konnten keine publikationsfähigen Kristallstrukturen erhalten werden. Ein strukturell ähnlicher Metallkomplex zu **77** mit dem Gegenion BF₄⁻ ist allerdings literaturbekannt und dient als Vergleich (siehe Abbildung 31 und Tabelle 12).^[119]

Ein Vergleich der dargestellten bimetalischen Molekülstruktur von **79** mit der ähnlichen Verbindung aus der Literatur zeigt, dass sich diese mit Kupfer-Stickstoffbindungen mit 2.0704(45) - 2.1543(43) Å und Kupfer-Phosphanabständen mit 2.2300(15) - 2.2403(14) Å im vergleichbaren Bereich befinden.^[119,120] Werden Cu-N-Abstände von **77** mit **79** miteinander verglichen, fällt eine leichte Annäherung bei **79** zu einem Stickstoffatom auf, wohingegen der Abstand zum anderen leicht abnimmt. Die Veränderungen betragen in etwa 0.02 - 0.03 Å und fallen damit eher gering aus. Die bei **77** eher ungleichen Kupfer-

Phosphan-Abstände, nähern sich bei **79** an und auch die Bindungslänge wird um etwa 0.01 - 0.02 Å reduziert. Der P1-Cu1-P2-Bindungswinkel nimmt von **77** mit 115.39(5)° zu **79** mit 112.91(5)° stark ab, wohingegen der N1-Cu1-N2-Bindungswinkel mit 80.11(17)° zu 83.89(16)° stark zunimmt.

Für die neutrale monometallische Spezies (**78**) konnte aufgrund der hohen Lösungsmitteldichte im Kristall (2x *n*-Pentan, 2x DCM) keine publikationsfähige Kristallstruktur erhalten werden, allerdings konnte die Konnektivität bestätigt werden.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] um das Cu(I)-Zentrum der Komplexe **77** und **79**. Aufgrund der Symmetrie der bimetallichen Systeme sind die beiden Cu(I)-Zentren identisch. Für **77** wurden Kristallstrukturen des ähnlichen [Cu(bzimH₂)(Xantphos)]BF₄ aus der Literatur zur Hilfe genommen.^[119]

	77 ^[119]	79
Cu1-N1	2.090(4)	2.0704(45)
Cu1-N2	2.120(4)	2.1543(43)
Cu1-P1	2.2445(13)	2.2300(15)
Cu1-P2	2.2637(14)	2.2403(14)
P1-Cu1-P2	115.39(5)	112.91(5)
N1-Cu1-N2	80.11(17)	83.89 (16)

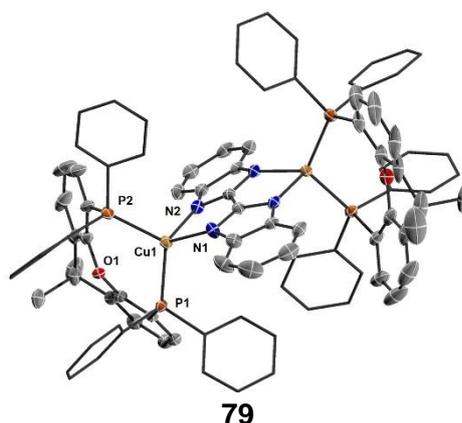


Abbildung 31: Molekülstruktur von **79** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Zusammengefasst lassen sich einige Unterschiede in Bindungsabständen und -winkeln feststellen, obwohl beide Molekülstrukturen in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisieren. Trotz kleiner Abweichungen der Cu-N-Abstände mit ~0.03 Å und der Cu-P-Abstände mit ~0.02 Å unterscheiden sich die P1-Cu-P2- und die N1-Cu-N2-Winkel mit ~3° deutlich stärker. Zu einem späteren Zeitpunkt werden die Veränderungen der Parameter auf das Phänomen der Exzitonenkopplung diskutiert.

Tabelle 13: Übersicht der Signale der koordinierenden Phosphane in bzim-basierenden Cu(I)-Metallkomplexen **77-79** im ³¹P{¹H}-NMR in CD₂Cl₂ in ppm. Die bimetalliche Spezies (**79**) wurde in d₈-THF gemessen und kann daher nicht mit den anderen Verbindungen verglichen werden.

Verbindung	77	78	79
³¹ P{ ¹ H} [ppm]	-14.3	-13.0	-16.48

2. Ergebnisse und Diskussion

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektrometrische Untersuchungen der bzim-basierten Kupfer(I)-Metallkomplexe zeigen, wie die zuvor beschriebenen bpm- und pmbim- basierenden vergleichbare Verschiebungen von bereits in der Literatur erwähnten Verbindungen (siehe Tabelle 13).^[119] Im Vergleich zum monometallischen und salzartigen pmbim-basierenden Xantphos-Metallkomplex (**71**) ist das Signal des bzim-basierenden Pendants (**77**) zu $\delta = -14.3$ ppm leicht hochfeldverschoben. Ein ähnlicher Trend wurde bereits von bpm zu pmbim beobachtet. Im Vergleich zu **77** ist **78** durch die negative Ladung auf dem bzim-Liganden etwas tieffeldverschoben. Das Signal des bimetallichen Metallkomplexes (**79**) liegt bei $\delta = -16.48$ ppm, kann aber aufgrund der Wahl eines anderen Lösungsmittels (d_8 -THF) nicht direkt mit den monometallischen verglichen werden.

2.1.3. Photophysikalische Eigenschaften

Für die Untersuchung von Exzitonenkopplung wurden die photophysikalischen Eigenschaften verschiedener mono- und bimetallicher Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper untersucht. Ob Exzitonenkopplung vorliegt, wird durch den Vergleich der strahlenden Ratenkonstante k_r bewertet. Mechanochromie wurde nicht beobachtet.

Zunächst wurde UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Lösung durchgeführt. Aufgrund der hohen Polarität der verschiedenen Metallkomplexe wurden diese in DCM, THF oder MeCN durchgeführt. Durch das Arbeiten mit verdünnten Lösungen ($c \approx 10^{-6}$ - 10^{-4} mmol/mL), können Aggregationseffekte ausgeschlossen und elektronische Übergänge auf molekularer Ebene analysiert werden.

2.1.3.1. Bpm-basierende Kupfer(I)-Komplexe

Photophysikalische Untersuchungen von bpm-basierten Kupfer(I)-Phosphan-Komplexen werden im Folgenden in Lösung mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie durchgeführt und das emissive Verhalten im Festkörper analysiert.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der bpm-basierten Verbindungen in DCM sind in Abbildung 32 gezeigt. Für die Analyse der Absorptionsbanden wurden vereinzelt Vergleiche mit TD-DFT-Rechnungen von literaturbekannten Verbindungen durchgeführt.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren zeigen jeweils für die mono- und bimetallichen Spezies in DCM hohe Ähnlichkeiten in Anzahl und Form der jeweiligen Banden zueinander. Alle monometallischen Cu(I)-Komplexe **61**, **63** und **65** zeigen im Bereich von $\lambda \approx 325$ - 550 nm sehr breite niederenergetische Banden, verbunden mit kleinen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon < 10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Bei den bimetallichen Cu(I)-Verbindungen **62**, **64** und **66** ist eine bathochrome Verschiebung der breiten Banden von $\lambda \approx 325$ - 650 nm zu beobachten. Bedingt durch zusätzliche Elektronendichte einer weiteren Kupfer-Phosphaneinheit und der dadurch stärkeren Akzeptoreigenschaften, werden die LUMO-Energien abgesenkt, was in einem bathochromen Shift zu beobachten ist. Diese wiederum weisen auf orbitalüberlapp- und symmetrieverbotene Übergänge hin. Hierbei handelt es sich nach LINFOOT *et al.* um Cu(I) \rightarrow bpm-MLCT-Charakter mit Phosphan \rightarrow bpm-LLCT-Beimischung. Die restliche

intensive Absorption zwischen 235-325 nm setzt sich aus verschiedenen $IL(\pi\pi^*)$ -Übergängen sowohl auf bpm als auch aus dem jeweiligen Phosphan zusammen.^[114]

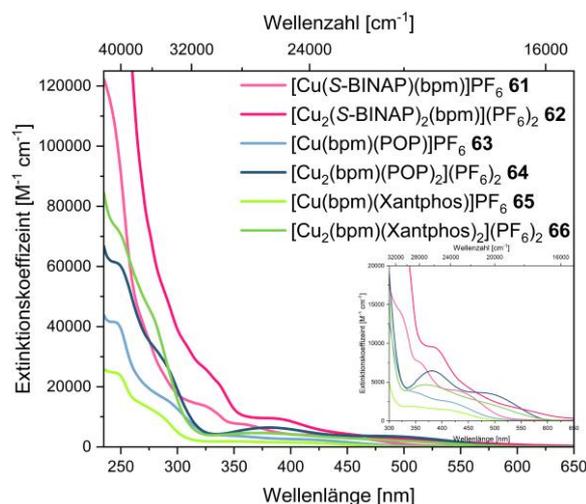


Abbildung 32: Darstellung des Extinktionskoeffizienten bpm-basierter mono- und bimetallicher Kupfer(I)-Metallkomplexe mit chelatisierenden Phosphanliganden S-BINAP **61** und **62**, POP **63** und **64** und Xantphos **65** und **66** in DCM.

Auffällig ist jedoch die Zunahme des Extinktionskoeffizienten der bimetallichen Kupfer(I)-Komplexe im Vergleich zu den monometallichen Analoga über den gesamten untersuchten Bereich um den Faktor zwei oder mehr. Da der Extinktionskoeffizient ϵ im direkten Zusammenhang mit der Oszillatorstärke steht (siehe Gl. 2), scheint sich durch die Verwendung eines zweiten Metallzentrums, wie postuliert, das Übergangsdipolmoment μ erhöht zu haben. Zur Erinnerung: Das Übergangsdipolmoment μ ist proportional zur Oszillatorstärke (siehe Gl. 3). Damit ist diese Beobachtung ein erstes Indiz für Exzitonenkopplung. Zwar konnte SCHINABECK *et al.* rechnerisch durch TD-DFT-Rechnungen eine Zunahme der Oszillatorstärke zeigen, allerdings weist der experimentell bestimmte Extinktionskoeffizient ϵ der bimetallichen Spezies keine signifikante Zunahme auf. Diese Beobachtung ist äußerst ungewöhnlich und stimmt nicht mit den erwarteten Ergebnissen überein, wodurch die Interpretation in Frage gestellt werden muss. Die gemessenen Extinktionskoeffizienten ϵ der in dieser Arbeit untersuchten bpm-basierten Metallkomplexe entsprechen jedoch dem postulierten Trend. TD-DFT-Rechnungen dieser Verbindungen könnten diese Beobachtung untermauern, wurden aber noch nicht durchgeführt.^[99]

Photolumineszenz im mikrokristallinen Festkörper

Die Anregungs- und Emissionsspektren der oben beschriebenen Verbindungen im mikrokristallinen Festkörper bei 298K sind in Abbildung 33 gezeigt. Wichtige photophysikalische Daten sind Tabelle 14 zu entnehmen. Aufgrund geringer Emissionsintensität wurden keine Emissions- und Lebenszeitmessungen bei 77K durchgeführt.

Die Emissionen aller Verbindungen sind im Festkörper sehr breit und weisen Emissionsmaxima im orangenen bis roten Bereich von $\lambda_{max} = 634 - 766$ nm auf. Die Breite der Emissionsspektren weist auf einen großen Anteil des MLCT-Charakters hin, der durch LINFOOT *et al.* in TD-DFT-Rechnungen als Cu(I) \rightarrow bpm-MLCT-Übergänge charakterisiert wurde.^[114] Generell weisen alle bimetallichen Spezies **62**, **64** und **66** eine

2. Ergebnisse und Diskussion

bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den monometallischen Analoga **61**, **63** und **65** auf, welche bereits bei UV/Vis-Messungen beobachtet werden konnte.

Kurze Lebenszeiten von wenigen Nanosekunden, verbunden mit geringen Quantenausbeuten ϕ von <0.01 , weisen auf einen effizienten strahlungslosen Zerfall hin, welcher im Zusammenhang mit einer Abminderung der Verzerrung im angeregten Zustand, aber auch zum Energielückengesetz steht. So wird beispielsweise beim POP-Liganden durch Sterik die Verzerrung in Richtung einer quadratisch planaren Geometrie des Kupferzentrums bei MLCT-Anregung oder Oxidation verhindert.^[114] Hierdurch kann es zu einer Kreuzung der Potentialkurven kommen, wodurch strahlungslose Übergänge gefördert werden können.^[25] Durch den geringen energetischen Abstand von S_0 und T_1 ergibt sich ein größeres Überlappintegral. Nach SIEBRAND steigt die nicht strahlende Ratenkonstante exponentiell bei der Erniedrigung von $\Delta E(S_0 - S_1)$ an.^[24]

Aufgrund der stark ausgeprägten nicht strahlenden Ratenkonstante kann die Quantenausbeute lediglich mit $\phi < 0.01$ bestimmt werden und somit die strahlende Ratenkonstante k_r nicht berechnet werden. Ebenso schlugen Experimente zum Steigern der Quantenausbeute durch Plasmonenresonanz oder Einbettung in PMMA fehl, obwohl nach YANG *et al.* vergleichbare Komplexe wie $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{Xantphos})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{POP})_2](\text{BF}_4)_2$ Quantenausbeuten von $\phi = 0.10 - 0.19$ in 10-wt% PMMA-dotierten Filmen zeigten.^[121] Die Optimierung durch Plasmonenresonanz schlug vermutlich fehl, da neben den strahlenden Übergängen auch die in Konkurrenz stehenden nicht strahlenden Übergänge einer Kopplung widerfahren und ebenfalls gesteigert werden können. Somit bleibt eine Verbesserung der photophysikalischen Eigenschaften aus. Für diese Verbindungen wird für die Emission, aufgenommen in 10-wt% PMMA-dotierten Filmen, mit Lebenszeiten von $\tau = 3.6$ und $4.5 \mu\text{s}$ gewöhnliche Phosphoreszenz angenommen.^[121] Da die Lebenszeiten der beschriebenen Verbindungen im mikrokristallinen Festkörper deutlich geringer sind, wäre auch TADF möglich. Aufklären ließe sich der Mechanismus mit weiteren Tieftemperaturmessungen. Da auch bei tiefen Temperaturen die nicht strahlenden Zerfälle überwiegen und weiterhin Quantenausbeuten $\phi < 0.01$ bei 77K detektiert wurden, ist der technische Aufwand nicht gerechtfertigt.

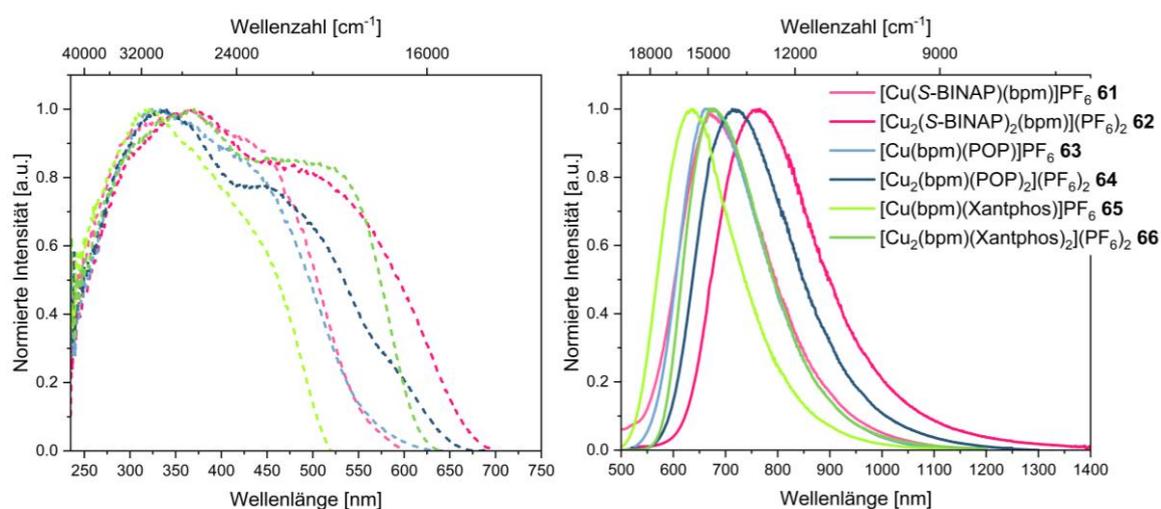


Abbildung 33: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) verschiedener mono- und bimettallischer bpm-basierender Kupfer(I)-Phosphan-Komplexe **61-66** im mikrokristallinen Festkörper bei 298K.

Um dennoch die gezeigten Verbindungen im Hinblick auf Exzitonenkopplung zu vergleichen, wird die maximal mögliche strahlende Ratenkonstante $k_{r,max}$ zur Hilfe genommen, wobei die Quantenausbeute $\Phi = 0.01$ angenommen wird. Die möglichen maximal strahlenden Ratenkonstanten $k_{r,max}$ liegen im Bereich von $10^5 \cdot s^{-1}$ und damit im Bereich strahlender Ratenkonstanten k_r von vergleichbaren Organometallkomplexen aus der Literatur.^[74,93,121] Werden die berechneten $k_{r,max}$ -Werte verglichen, fällt eine Zunahme der Ratenkonstanten von den mono- zu den analogen bimetalischen Komplexen auf. Bei Xantphos- und POP-basierten Systemen nimmt die maximale strahlende Ratenkonstante $k_{r,max}$ zu den bimetalischen Komplexen **64** und **66** um den Faktor 2.3-2.4 zu, welcher sich auch in einer ungefähren Halbierung der Lebenszeit widerspiegelt. Der beobachtete Faktor entspricht in etwa der Verdopplung des Dipolmoments durch das Einbringen eines zweiten Metallzentrums, welcher bereits bei den UV/Vis-Absorptionsmessungen beobachtet werden konnte. Bei dem S-BINAP-basierten System **62** hingegen liegt die Erhöhung der maximalen strahlenden Ratenkonstante bei einem Faktor von 3.9. Im Vergleich zu SCHINABCK *et al.* mit einer Erhöhung der strahlenden Ratenkonstante k_r um den Faktor 6.3 ist diese aber weiterhin deutlich niedriger. Bei den hier vorgestellten Kupfer(I)-Komplexen wird reine Phosphoreszenz vermutet, wobei bei dem von SCHINABCK *et al.* untersuchten System TADF involviert war. Zudem ist der $T_1 \rightarrow S_0$ -Abstand deutlich geringer, was eine Emission im orange-roten Bereich zeigt.^[99]

Tabelle 14: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener mono- und bimetalischer bpm-basierender Kupfer(I)-Komplexe **61-66** im mikrokristallinen Festkörper unter Argon bei 298K. $k_{r,max}$ wird mit $\Phi = 0.01$ berechnet.

Phosphan-Ligand	Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	Φ	τ [ns]	$\langle \tau_{amp} \rangle$ [ns]	$k_{r,max}$ [$10^5 s^{-1}$]
S-BINAP	61	298	675	<0.01	63.8 (76.6)/ 165.6 (23.4)	74.6	13.4
	62	298	766	<0.01	18.0 (90.4)/ 55.9 (9.6)	19.2	52.1
POP	63	298	679	<0.01	103.4 (91.8)/ 303.2 (8.2)	109.3	9.1
	64	298	713	<0.01	40.6 (84.8)/ 578.7 (15.2)	47.3	21.1
Xantphos	65	298	634	<0.01	167.5 (44.4)/ 268.3 (55.6)	211.8	4.7
	66	298	671	<0.01	33.9 (8.4)/ 104.7 (91.6)	89.1	11.2

Zusammengefasst deutet bei den bimetalischen Systemen die Zunahme des Extinktionskoeffizienten, die bathochrome Verschiebung der Emission, Verkürzung der Lebenszeiten und Zunahme der maximalen strahlenden Ratenkonstanten $k_{r,max}$ auf

2. Ergebnisse und Diskussion

Exzitonenkopplung hin. Auf der einen Seite wird der Vergleich der emessiven Kenndaten im Festkörper durch biexpoentielle Zerfälle der Lebenszeiten erleichtert, auf der anderen Seite führen effektive strahlungslose Desaktivierungsprozesse zu niedrigen Quantenausbeuten, wodurch lediglich die maximal mögliche strahlende Ratenkonstante $k_{r,max}$ bestimmt werden kann. Letzteres macht einen exakten Vergleich der realen strahlenden Ratenkonstante k_r unmöglich. Aufgrund geringer Unterschiede von Bindungsabständen und -winkeln, u.a. durch den Erhalt der Raumgruppe $P\bar{1}$, lassen sich die S-BINAP-basierten Komplexe besser miteinander vergleichen. Bei den Liganden POP- und Xantphos erschweren stärker veränderte Messparameter in der erhaltenen Kristallstruktur den Vergleich.

2.1.3.2. Pmbim-basierende Kupfer(I)-Komplexe mit chelatisierenden Phosphanen

Photophysikalische Untersuchungen von pmbim-basierten Kupfer(I)-Phosphan-Komplexen werden im Folgenden in Lösung mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie durchgeführt und das emessive Verhalten im Festkörper analysiert.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der pmbim-basierten Verbindungen mit chelatisierenden Phosphanen in DCM sind in Abbildung 34 gezeigt. Für die Analyse der Absorptionsbanden wurden vereinzelt Vergleiche mit TD-DFT-Rechnungen mit literaturbekannten Verbindungen durchgeführt.

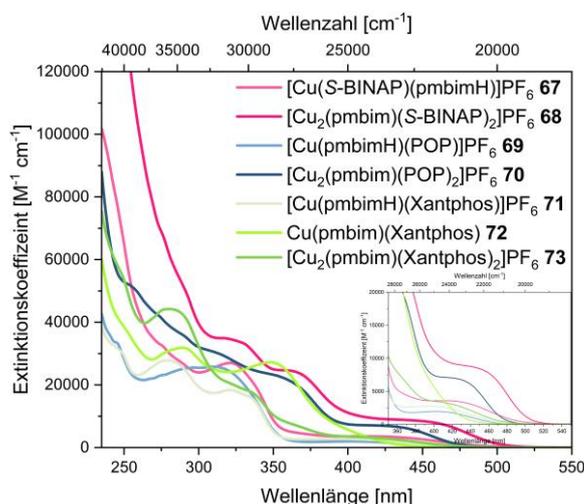


Abbildung 34: Darstellung des Extinktionskoeffizienten pmbim-basierter mono- und bimetallischer Kupfer(I)-Phosphan-Komplexe **67-73** in DCM.

Die dargestellten UV/Vis-Absorptionsspektren, aufgenommen in DCM, lassen sich in verschiedene Bereiche unterteilen. Generell zeigen alle bimetallischen Spezies **68**, **70** und **73** einen etwa doppelt so hohen Extinktionskoeffizienten ϵ im Vergleich zu denen im Aufbau vergleichbaren monometallischen Salzen **67**, **69** und **71**. Die Absorptionsspektren der Xantphos-basierten Systeme **71-73** verdeutlichen, dass die bimetallische Spezies

tatsächlich eine Mischung aus der neutralen (**72**) und der ionischen monometallischen Struktur (**71**) ist.

Der Neutralkomplex **72** besitzt im Bereich um $\lambda = 300\text{-}425$ nm einen höheren Extinktionskoeffizienten als das salzartige Pendant **71** und die bimetallische Spezies **73**. Die bimetallischen Spezies mit den Phosphanen S-BINAP (**68**) und POP (**70**) weisen bei $\lambda \approx 375\text{-}500$ nm eine breite niederenergetische Bande, verbunden mit kleinen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon < 10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf. Bei **67**, **69**, **71** und **73** sind diese im Bereich bei $\lambda \approx 350\text{-}475$ nm zu finden. Alle diese Banden weisen auf orbitalüberlapp- und symmetrieverbotene Übergänge hin. Diese deuten nach LIU *et al.* in einem neutralen Cu(pyin)(POP)-Komplex auf die Anregung von MLCT-Zuständen in Kombination mit $\pi\pi^*$ -Übergängen und ILCT-Absorption hin.^[93] HUPP *et al.* beschreiben diese Übergänge in einem Cu(POP)(pybt) ebenfalls als MLCT-Übergänge. Bei allen energiereicheren Absorptionsbanden im Bereich von $\lambda < 375$ nm für **68**, **70** und **72** sowie $\lambda < 350$ nm für **67**, **69**, **71** und **73** mit $\varepsilon > 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ handelt es sich vermutlich überwiegend um IL($\pi\pi^*$)-Übergänge.^[94]

Wie bereits zuvor erwähnt, steht der Extinktionskoeffizient im direkten Zusammenhang mit der Oszillatorstärke, wodurch sich der etwa doppelt so hohe Extinktionskoeffizient ε bei bimetallischen Systemen gegenüber den salzartigen monometallischen Metallkomplexen erklären lässt. Aus der Reihe fällt jedoch der monometallische Neutralkomplex **72**, der bei $\lambda < 350$ nm höhere Extinktionskoeffizienten als der bimetallische Komplex **73** aufweist. Dies hängt vermutlich mit der negativen Ladung des pmbim-Liganden zusammen, der für eine Erhöhung des LUMOs im Vergleich zum salzartigen monometallischen Komplex **71** führt, wodurch sich andere photophysikalische Eigenschaften ergeben. Auch ein hypsochromer Shift des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs wäre möglich. Die negative Ladung auf dem Brückenliganden führt durch die Wahl des unsymmetrischen pmbim zu Problemen bei einem Vergleich von mono- und bimetallischen Verbindungen, da sich die Elektronendichte nicht genau einem Kupferatom zuordnen lässt. In Lösung wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR nur ein breites Singulett-Signal für die Cu(I)-koordinierenden Phosphane detektiert, woraus sich keine Informationen über den Aufenthalt der Elektronendichte herleiten lassen. Für einen genauen Vergleich fehlt eine Kristallstruktur von **72**, wodurch nicht zweifelsfrei geklärt werden kann, ob die bimetallische Spezies **73** eher dem salzartigen **71** oder neutralen monometallischen Metallkomplex **72** ähnelt. Aufgrund der Ähnlichkeiten der Absorptionsbanden deutet vieles auf eine höhere Ähnlichkeit der salzartigen mono- und der bimetallischen Verbindungen hin. Eine Zunahme der Extinktionskoeffizienten ε vom salzartigen mono- hin zum bimetallischen Komplex könnte ein Indiz für Exzitonenkopplung sein.

Photolumineszenz im mikrokristallinen Festkörper

Die Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen im mikrokristallinen Festkörper sind in folgenden Abbildungen dargestellt. Um weitere Schlüsse zu ziehen, wurden photophysikalische Daten bei 298K und 77K aufgenommen, da bei niedrigen Temperaturen strahlungslose Prozesse reduziert werden. Wichtige photophysikalische Daten sind den folgenden Tabellen zu entnehmen. Studien zur Lumineszenz in Lösung wurden nicht durchgeführt, da tetraedrische Kupfer(I)-Komplexe hier häufig Verzerrungen und andere deaktivierende Effekte, wie z.B. Exciplexbildung widerfahren.^[73,122]

2. Ergebnisse und Diskussion

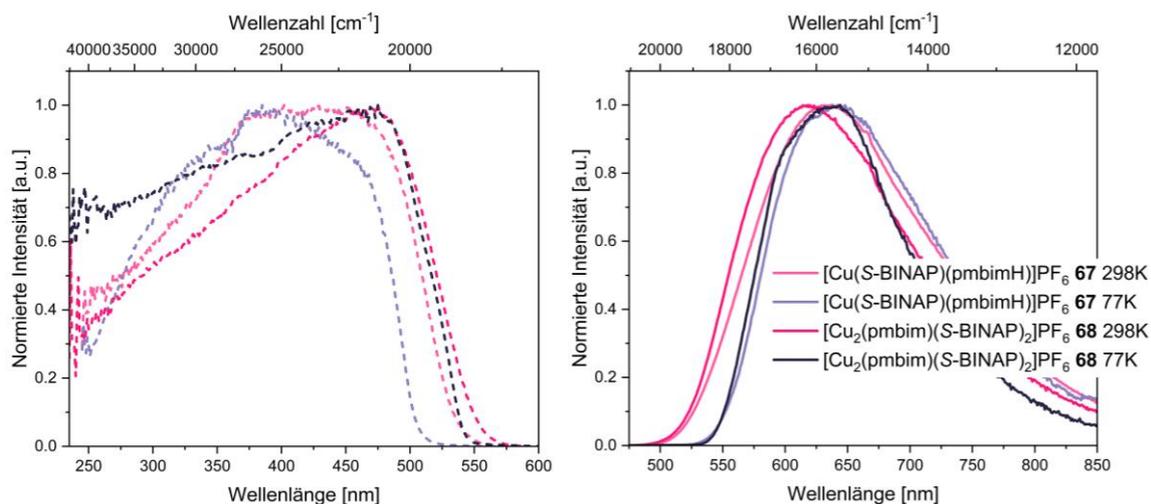


Abbildung 35: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) S-BINAP-basierter mono- (**67**) und bimetallischer (**68**) pmbim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K.

Tabelle 15: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener S-BINAP-basierter mono- (**67**) und bimetallischer (**68**) pmbim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K.

Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	ϕ	τ [μ s]	$\langle\tau_{amp}\rangle$ [μ s]	k_r [10^3 s $^{-1}$]
67	298	638	0.04	0.5 (4.3)/ 1.7 (95.7)	1.5	27
67	77	642	0.02	43.0 (80.1)/ 128.5(13.1)/ 306.8(6.8)	50.4	0.40
68	298	618	0.02	0.2 (4.3)/ 0.8(34.7)/ 1.5(50.0)/ 4.4(11.0)	1.0	20
68	77	644	0.02	110.3(14.2)/ 390.9(45.1)/ 951.2(39.4)/ 6880.7(1.3)	350.1	0.057

S-BINAP-basierte pmbim-Komplexe zeigen bei 298K für die monometallische salzartige Spezies **67** ein Emissionsmaximum im orange-roten Bereich mit $\lambda_{max,Em} = 638$ nm bzw. für die bimetallische Spezies **68** $\lambda_{max,Em} = 618$ nm (siehe Abbildung 35 und Tabelle 15). Die Breite der Banden deutet auf eine starke Beteiligung des MLCT-Charakters hin, wobei es sich wahrscheinlich bevorzugt um einen Cu(I)→pmbim-MLCT handelt. Hierbei ist die Halbwertsbreite des Emissionsspektrums für **67** (≈ 4200 cm $^{-1}$) im Vergleich zu **68** (≈ 4100 cm $^{-1}$) etwas stärker ausgeprägt, was auf mehr Möglichkeiten der Verzerrungen im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Für eine bessere Vergleichbarkeit beider Metallkomplexe wird daher der OnSet (Emission bei 0.05 a.u.), also die Verschiebung des Maximums unter Beibehaltung der 0-0-Energie, zur Hilfe genommen. Es wird ein hypsochromer Shift von **67** bei 517 nm zu **68** bei 514 nm ersichtlich. Schwache Quantenausbeuten von $\phi = 0.02 - 0.04$ und Lebenszeiten $\langle\tau_{amp}\rangle = 1.5 - 1.0$ μ s führen zu strahlenden

Ratenkonstanten von $k_r = 2.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $k_r = 2.0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. **67** emittiert hierbei nach einem biexponentiellen Zerfall, wobei **68** einem tetraexponentiellen Zerfall folgt. Die hohe Anzahl an exponentiellen Zerfällen ist vermutlich der Unsymmetrie und dem Einfluss der beiden Kupferzentren geschuldet, wodurch eine Vielzahl von MLCT-Übergängen ermöglicht wird. Photophysikalische Emissionsmessungen bei 77K zeigen einen leichten bathochromen Shift im Vergleich zu 298K für **67**, was ein Hinweis auf TADF sein könnte. Bei TADF-Emittern findet die Emission bei Raumtemperatur hauptsächlich aus dem S_1 -Zustand statt, der jedoch im Austausch zum T_1 -Zustand durch ISC und RISC steht. Bei Absenkung der Temperatur wird dieser Vorgang zunehmend unterdrückt und es ist vermehrt die rotverschobene Phosphoreszenz möglich. Die abgeschätzte Energielücke zwischen S_1 - und T_1 -Zustand, ausgehend vom *OnSet*, würde somit 960 cm^{-1} betragen und liegt damit im Bereich von in der Literatur beschriebenen TADF-Emittern.^[81,86,99,123] Bei reinen Phosphoreszenzemittern ist bei tiefen Temperaturen gelegentlich eine hypsochrome Verschiebung zu beobachten, da Verzerrungen im angeregten Zustand unterdrückt werden. Typischerweise nehmen die Lebenszeiten bei tiefen Temperaturen zu, weil die Ratenkonstante für strahlungslose Prozesse abnimmt. Vieles deutet daher darauf hin, dass TADF beim Emissionsmechanismus involviert ist, da bei fast gleichbleibender Quantenausbeute die Lebenszeiten um den Faktor 40 hin zu tiefen Temperaturen verlängert werden und k_r um den Faktor 60 verringert wird. Für eine Bestätigung von TADF wären jedoch weitere photophysikalische Messungen bei noch tieferen Temperaturen nötig, worauf aufgrund des technischen Aufwands verzichtet wurde.

Für **68** wird bei 77K eine leichte Schulter bei $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ beobachtet. Dies könnte durch eine beginnende vibrationsaufgelöste Emission erklärt werden. Für eine genauere Aufklärung wären Emissionsmessungen bei noch tieferen Temperaturen nötig. Messungen der Lebenszeiten über den gesamten Bereich der breiten CT-Banden deuten auf überlappende Emissionsbanden hin, wobei sich die Lebenszeiten bei unterschiedlichen Emissionen nicht signifikant ändern. Der bathochrome Shift bei 77K deutet zunächst auf TADF als primären Emissionsmechanismus mit einer abgeschätzten Energielücke zwischen S_1 - und T_1 -Zustand von 1100 cm^{-1} hin. Die Größe der Energielücke liegt im möglichen Bereich von TADF-Emitter.^[94,123] Bei gleichbleibender Quantenausbeute steigt die Lebenszeit hin zu 77K um den Faktor 350 deutlich an, wodurch folglich auch k_r um den selben Faktor abnimmt. Dies sind weitere Indizien für TADF. Aufgrund der technischen Anwendung wenig geeigneter photophysikalischer Daten wurde auf weitere Aufklärung des TADF-Mechanismus durch zusätzliche temperaturabhängige Messungen verzichtet.

Da sich bei Raumtemperatur die Lebenszeiten von monometallischer (**68**) im Vergleich zur bimetallicen (**67**) Spezies leicht verringern, deutet diese Beobachtung zunächst auf Exzitonenkopplung hin. Allerdings ist die Emissionsbande von **68** hypsochrom zu **67** verschoben und die strahlende Ratenkonstante von **68** nimmt sogar im Vergleich zu **67** ab. Bei 77K wird der Trend sogar noch stärker, wodurch die Lebenszeiten von **68** deutlich länger werden und die strahlende Ratenkonstante k_r weiter abnimmt. Zusammengefasst scheinen diese Verbindungen keinen Einfluss durch eine mögliche Exzitonenkopplung auf den angeregten Zustand zu widerfahren. UV/Vis-Absorptionsspektren deuten jedoch im Grundzustand durch eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten ϵ auf Exzitonenkopplung hin. Ein Vergleich von Bindungswinkeln und -abständen ist leider nicht möglich, da von **68** keine Kristallstruktur erhalten wurde.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die POP-basierten pmbim-Komplexe zeigen bei 298K $\lambda_{max,Em} = 561$ nm für die monometallische salzartige Spezies **69** bzw. $\lambda_{max,Em} = 564$ nm für den bimetallicen salzartigen Komplex **70** breite Emissionsbanden, die für eine starke Beteiligung des MLCT-Charakters sprechen (siehe Abbildung 36 und Tabelle 16). Nach LIU *et al.* handelt es sich bei einem vergleichbaren Cu(POP)(pyin)-Komplex (pyin = 2(2-Pyridyl)indol) um Cu(I)→pyin- und POP→pyin-Übergänge und damit um duale Emission.^[93] Somit sind bei den hier vorgestellten Metallkomplexen Cu(I)→pmbim- und POP→pmbim-Übergänge wahrscheinlich. Die Halbwertsbreite des Emissionsspektrums von **69** (≈ 4200 cm⁻¹) ist im Vergleich zu **70** (≈ 4000 cm⁻¹) größer, was auf mehr Möglichkeiten der Verzerrungen im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Ein Vergleich des *OnSets* (Emission bei 0.05), also die Verschiebung des Maximums unter Beibehaltung der 0-0-Energie, zeigt eine bathochrome Verschiebung von **69** (474 nm) zu **70** (479 nm). Verhältnismäßig lange Lebenszeiten von $\langle\tau_{amp}\rangle = 14.5$ μ s (biexponentiell) für **69** und 89.1 μ s (triexponentiell) für **70**, in Kombination mit moderaten Quantenausbeuten von $\phi = 0.18 - 0.27$ führen zu strahlenden Ratenkonstanten $k_r = 1.9 \cdot 10^4$ s⁻¹ und $k_r = 2.0 \cdot 10^3$ s⁻¹. Der vergleichbare [Cu(POP)(pybim)]BF₄-Komplex (pybim = 2-Pyridin-2yl-1H-Benzimidazol) von ZHANG *et al.* zeigt in PMMA-Filmen ein vergleichbares Emissionsmaximum von $\lambda_{max,Em} = 560$ nm, die Lebenszeiten sind mit $\langle\mu_{amp}\rangle = 2.6$ μ s deutlich kürzer und die Quantenausbeute mit $\phi = 0.09$ deutlich geringer.^[91] Somit scheinen durch den Austausch des Pyridinfragments durch ein Pyrimidin die strahlungslosen Übergänge unterdrückt zu werden. Der Emissionsmechanismus wurde von ZHANG *et al.* nicht untersucht. Photophysikalische Emissionsmessungen von **69** bei 77K zeigen einen leichten bathochromen Shift im Vergleich zu 298K, was ein Hinweis auf TADF sein könnte. Bei tiefen Temperaturen sinkt allerdings die strahlende Ratenkonstante um den Faktor 20 ab, was Phosphoreszenz nicht ausschließen lässt. Weitere Tieftemperaturmessungen wären erforderlich, um den genauen Emissionsmechanismus aufzuklären.

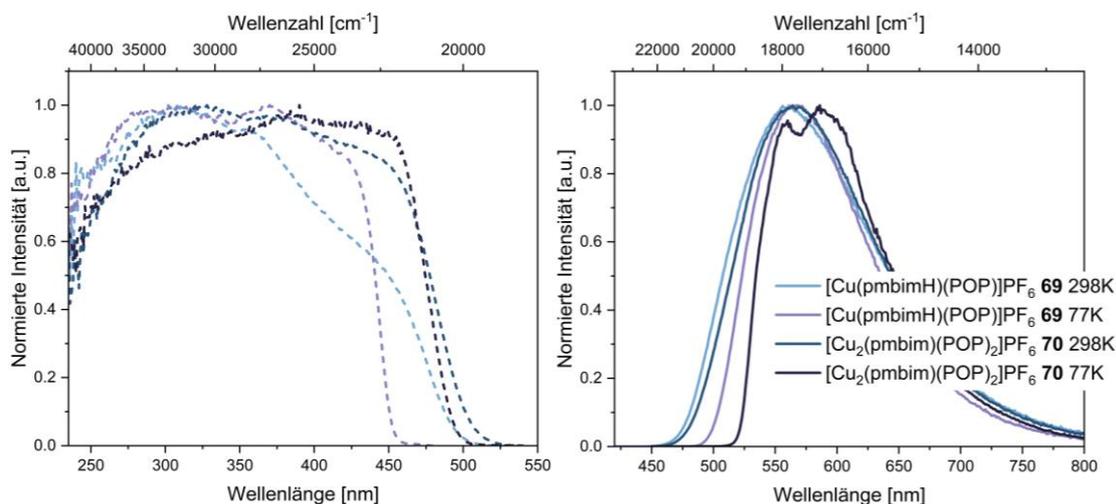


Abbildung 36: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) POP-basierter mono- (**69**) und bimetallicer (**70**) pmbim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K.

Für **70** wird bei 77K eine Aufspaltung, der bei Raumtemperatur gemessenen breiten *Charge-Transfer*-Bande, festgestellt. Diese Beobachtung könnte durch einen vibratonsaufgelösten ³LC-Übergang erklärt werden. Hilfreich könnten sowohl TD-DFT-Rechnungen sein, um Informationen über die möglichen Anregungs- und

Emissionszustände zu erhalten, als auch photophysikalische Untersuchungen bei noch tieferen Temperaturen, um die Rigidität des Systems weiter zu erhöhen und dadurch die Emissionsbanden weiter zu separieren. Verhältnismäßig lange Lebenszeiten deuten eher auf Phosphoreszenz hin. Des Weiteren wären photophysikalische Untersuchungen des neutral geladenen Cu(pmbim)(POP)-Komplexes sinnvoll, um weitere Informationen über die Struktur des Systems zu erhalten, wie es bei den später diskutierten Xantphos-basierten Systemen durchgeführt wurde.

Eine nicht signifikante bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximum bei Raumtemperatur, aber auch des *OnSets* (474 nm vs. 479 nm), deuten auf eine mögliche schwache Exzitonenkopplung im angeregten Zustand hin, jedoch steigt die Lebenszeit der bimetalischen Spezies **70** im Vergleich zu **69** signifikant an. Kaum veränderte Quantenausbeuten von mono- und bimetalischen Komplexen führen zu verringerten strahlenden Ratenkonstanten k_r . Selbige Beobachtungen werden auch bei 77K gemacht, wodurch angenommen werden kann, dass keine Exzitonenkopplung im angeregten Zustand vorliegt. Eine Zunahme der Extinktionskoeffizienten ϵ konnte in UV/Vis-Absorptionmessungen beobachtet werden, was auf eine mögliche Exzitonenkopplung im Grundzustand hindeutet. Die beiden Komplexe **69** und **70** zeigen in Kristallstrukturen nur geringfügige Unterschiede, wodurch ein Vergleich erleichtert wird. Triexponentielle Zerfälle von **70** erschweren die Analyse, genauso wie die Aufspaltung der Emissionsbande bei 77K.

Tabelle 16: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener POP-basierter mono- (**69**) und bimetalischer (**70**) pmbim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K. *weitere lokales Maximum.

Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	Φ	τ [μ s]	$\langle\tau_{amp}\rangle$ [μ s]	k_r [$10^3 s^{-1}$]
69	298	561	0.27	6.6 (10.0)/ 16.7 (90.0)	14.5	19
69	77	567	0.37	265.5 (37.5)/ 376.3 (62.5)	325.3	1.1
70	298	564	0.18	47.1 (20.9)/ 106.3 (67.0)/ 246.1 (12.2)	89.1	2.0
70	77	560*, 586	0.36	252.2 (2.5)/ 1096.0 (80.0)/ 1940.1 (17.5)	1086.5	0.33

Auch die Xantphos-basierten pmbim-Metallkomplexe weisen bei 298K breite Emissionsbanden im gelben bis orangenen Bereich mit $\lambda_{max} = 548 - 609$ nm auf (siehe Abbildung 37 und Tabelle 17). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den POP-Analoga werden Cu(I)→pmbim- und Xantphos→pmbim-Übergänge angenommen. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen POP-basierten (**69** und **70**) oder S-BINAP-basierten Systemen (**67** und **68**) ist beim monometallischen Neutralkomplex **72** eine leichte Schulter bei $\lambda \approx 500$ nm erkennbar. Für die Halbwertsbreite des Emissionsspektrums ergibt sich für die salzartige monometallische Spezies **71** ≈ 4000 cm^{-1} . Eine Zunahme bei **72** mit ≈ 4100 cm^{-1} deutet auf mehr Möglichkeiten der Verzerrung im angeregten Zustand hin. Bei der bimetalischen Spezies **73** ist eine Abnahme auf ≈ 3800 cm^{-1} zu beobachten, was auf eine Zunahme der Rigidität zurückzuführen ist und sich durch einen zweiten Xantphos-Liganden erklären

2. Ergebnisse und Diskussion

lässt. Wird der *OnSet* (Emission bei 0.05) der Metallkomplexe miteinander verglichen, wird zwischen monometallischer salzartiger Spezies **71** mit 490 nm und bimetallischer Spezies **73** mit 491 nm kein signifikanter Shift beobachtet. Im Vergleich hierzu ist die monometallische Neutralspezies **72** mit 461 nm deutlich hypsochrom verschoben. **73** weist bereits bei Raumtemperatur ein zweites Maximum bei $\lambda = 560$ nm auf sowie eine leichte Schulter bei $\lambda \approx 660$ nm. Dies sind erste Anzeichen für eine leicht vibrationsaufgelöste Emission. Diese kann durch die zwei bidentaten Liganden erzeugt werden, wobei der Xantphos-Ligand im Vergleich zum POP-Liganden durch seine Methylenbrücke noch deutlich rigider ist und somit mögliche geometrische Verzerrungen des angeregten Zustands verhindert. Alle drei Verbindungen zeigen moderate Quantenausbeuten $\phi = 0.19 - 0.23$ mit Lebenszeiten im Mikrosekundenbereich, wobei diese mit $\langle\tau_{amp}\rangle = 3.4 \mu\text{s}$ (biexponentiell) für **71** am kürzesten ist. **72** weist eine Lebenszeit von $\langle\tau_{amp}\rangle = 14.1 \mu\text{s}$ (triexponentiell) auf und **73** besitzt mit $\langle\tau_{amp}\rangle = 201.8 \mu\text{s}$ (triexponentiell) die längste Lebenszeit. Auffällig ist für **71** im Vergleich zu **69** eine deutlich erhöhte strahlende Ratenkonstante von $k_r = 5.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Der bimetallische Xantphos-Komplex **73** hingegen weist im Vergleich zum POP-basierten Pendant **70** eine leicht verringerte strahlende Ratenkonstante und mit $\langle\tau_{amp}\rangle = 201.8 \mu\text{s}$ (triexponentiell) längere Lebenszeiten auf.

Durch photophysikalische Untersuchungen bei 77K konnte die zuvor vermutete vibrationsaufgelöste Schwingung der Emissionsspektren von **72** und **73** bestätigt werden. Die vergleichbaren Metallkomplexe $[\text{Cu}_2(\text{bzimb})(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ (bzimb = 1,4-bis(1H-Benzimidazol-2-yl)Benzol) und $[\text{Cu}_2(\text{bzimb})(\text{POP})_2](\text{BF}_4)_2$ weisen ein vergleichbares Strukturmodell der Emissionsbanden auf. Gemeinsam haben alle genannten Verbindungen einen Brückenliganden, der mindestens eine Benzimidazol-Einheit enthält. Als Ursache für das Auftreten mehrerer Banden werden geringe Kristallinität, sehr nah bei aneinander liegende MÜLLIKEN-Atomladungen von Stickstoff und Kupfer sowie die Beschaffenheit von HOMO und LUMO, wodurch LMCT und LLCT-Übergänge ermöglicht werden, postuliert.^[124,125] Da es sich hierbei um eine gemörserte Probe handelt, könnte die Kristallinität tatsächlich eine Rolle spielen. Allerdings wirft dies die Frage auf, warum bei anderen Verbindungen keine vibrationsaufgelösten Schwingungen zu erkennen sind, obwohl diese ebenfalls gemörsert wurden. Da für **72** keine geeignete Kristallisationsmethode gefunden wurde, wurde die Probe als amorpher Feststoff vermessen und weist somit nur eine geringe Kristallinität auf.

Messungen der Lebenszeiten bei verschiedenen Emissionswellenlängen deuten auf eine Überlappung über den gesamten Bereich hin. Alle Verbindungen zeigen bei 77K im Vergleich zu 298K einen bathochromen Shift des *OnSets*, typisch für TADF-Emitter. Eine abgeschätzte Energielücke zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustands liegt für **71** bei 1400 cm^{-1} und ist damit relativ groß, aber noch möglich.^[126] Ebenso die Abnahme von k_r bei 77K um den Faktor 50 im Vergleich zur Raumtemperatur deutet auf die Involvierung von TADF hin. Bei **72** und **73** handelt es sich bei der Emission vermutlich um Phosphoreszenz, worauf die geringe Abnahme von k_r bei tiefen Temperaturen vom Faktor fünf (**72**) bzw. Faktor drei (**73**) hindeuten. Hinzu kommt bei der bimetallischen Spezies eine relativ lange Lebenszeit mit $\langle\tau_{amp}\rangle = 201.8 \mu\text{s}$, die ebenfalls für Phosphoreszenz spricht. Hierzu wären weitere Tieftemperaturmessungen nötig, um Phosphoreszenz oder TADF als Emissionsmechanismus zu bestätigen.

2. Ergebnisse und Diskussion

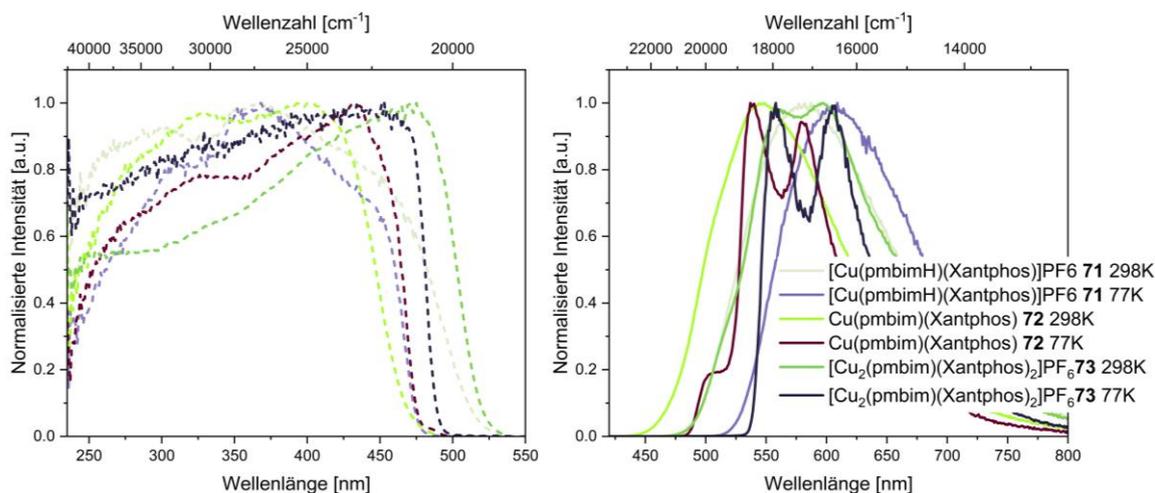


Abbildung 37: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) Xantphos-basierter mono- (**71** und **72**) und bimetallischer (**73**) pmbim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K.

Tabelle 17: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener Xantphos-basierter mono- (**71** und **72**) und bimetallischer (**73**) pmbim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K. *weiteres lokales Maximum.

Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	ϕ	τ [μ s]	$\langle \tau_{amp} \rangle$ [μ s]	k_r [10^3 s^{-1}]
71	298	587	0.19	1.6 (12.3)/ 4.0 (87.7)	3.4	56
71	77	609	0.13	85.4 (26.7)/ 178.5 (73.3)	138.3	1.1
72	298	548	0.05	5.2 (17.2)/ 13.7 (38.8)/ 47.2 (44.0)	14.1	3.6
72	77	505*, 537, 579*, 628*	0.40	111.1 (6.7)/ 713.3 (16.5)/ 1520.3 (75.1)/ 7003.4 (1.7)	749.1	0.53
73	298	560*, 596	0.23	63.5 (8.2)/ 194.8 (54.6)/ 430.2 (37.2)	201.8	1.1
73	77	558, 607*, 660*	0.41	353.2 (4.0)/ 1170.9 (84.1)/ 2079.3 (11.9)	1125.9	0.36

Werden beide monometallischen Verbindungen miteinander verglichen, so ist der monometallische Neutralkomplex **72** hypsochrom verschoben und weist längere Lebenszeiten auf. Dieser Trend setzt sich bei 77K fort. Dies spricht für eine energetische Anhebung des LUMOs durch die negative Ladung des Brückenliganden. Eine ähnliche Beobachtung beschrieben BERGMAN *et al.* bei neutralgeladenen und ionischen Pyridyl-tetrazolaten.^[127] Der monometallische Neutralkomplex **72** und der bimetallische Komplex **73** zeigen mit $\phi = 0.40 - 0.41$ vergleichsweise hohe Quantenausbeuten, welche im Vergleich zu den POP-basierten Komplexen (**69** und **70**) nochmals erhöht wurden. Bedingt

2. Ergebnisse und Diskussion

durch den Einbau der Methylenbrücke im Xantphos-Liganden können vermutlich einige strahlungslose Übergänge durch Rigidität unterdrückt werden.

Im Hinblick auf Exzitonenkopplung weist die bimetallische Spezies **73** keine oder eine geringe bathochrome Verschiebung im Vergleich zu **71** und **72** auf, wobei eine Aufspaltung der Emissionssignale einen genauen Vergleich erschwert. Bedingt durch das Auftreten von *cis*- und *trans*-Isomeren von **73**, ist eine genaue Beurteilung auf Exzitonenkopplung nicht möglich. Die Lebenszeiten des bimetallischen Komplexes **73** nehmen jedoch deutlich zu und auch die strahlende Ratenkonstante k_r sinkt. Dieser Trend führt sich bei Messungen bei 77K fort. Zur Erinnerung: Es konnte eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten ϵ in UV/Vis-Absorptionsmessungen in Lösung von **71** zu **73** beobachtet werden, was auf eine mögliche Exzitonenkopplung im Grundzustand hindeutet. **72** zeigt hier jedoch eine andere Bandencharakteristik, was einen Vergleich zu den anderen Systemen zusätzlich erschwert.

2.1.3.3. Pmbim-basierende Kupfer(I)-Komplexe mit dem Liganden IDipp

Photophysikalische Untersuchungen von pmbim-basierten Kupfer(I)-IDipp-Komplexen werden im Folgenden in Lösung mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie durchgeführt und das emissive Verhalten im Festkörper analysiert.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der pmbim-basierten Verbindungen mit dem Liganden IDipp wurden in MeCN aufgenommen und sind in Abbildung 38 gezeigt.

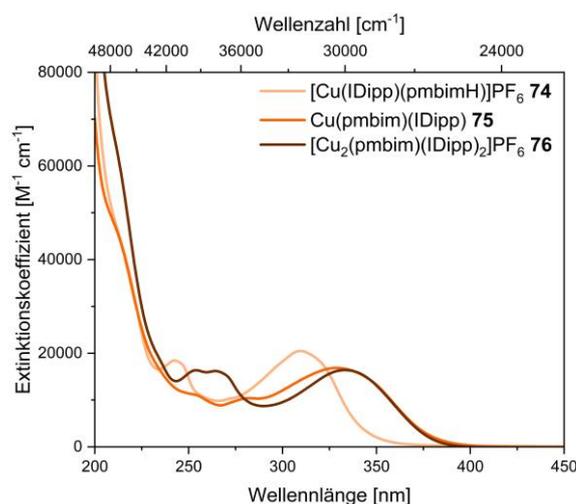


Abbildung 38: Darstellung des Extinktionskoeffizienten pmbim-basierter mono- (**74** und **75**) und bimetallischer (**76**) Kupfer(I)-Komplexe mit dem NHC IDipp in MeCN.

Die gezeigten UV/Vis-Absorptionsspektren verschiedener IDipp-pmbim-basierter Kupfer(I)-Verbindungen, aufgenommen in MeCN, zeigen, wie zu erwarten war, hohe Ähnlichkeiten zueinander, wobei die bimetallische Spezies **76** eher dem neutralen IDipp-Metallkomplex **75** ähnelt. Beide lassen sich energetisch im Bereich von $\lambda \approx 250 - 400 \text{ nm}$ bei einem Extinktionskoeffizienten mit $\epsilon \approx 10000 - 18000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ anregen. **76** weist zudem zwei Schultern bei $\lambda \approx 250 - 260 \text{ nm}$ auf. Anders als bei YAN und YUAN *et al.* lassen sich

in MeCN im Gegensatz zu DCM keine schwachen niederenergetischen Absorptionsbanden im Bereich von $\lambda \approx 350 - 500$ nm identifizieren, die verschiedene *Charge-Transfer*-Übergänge (MLCT, LLCT oder ILCT) beinhalten.^[117] Der salzartige monometallische IDipp-Komplex **74** hingegen zeigt zwei Banden bei $\lambda \approx 240$ mit $\epsilon \approx 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\lambda \approx 320$ mit $\epsilon \approx 21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und ermöglicht keine niederenergetische Anregung von $\lambda > 360$ nm. Für alle beschriebenen Übergänge werden hauptsächlich Intraligand (IL)($\pi\pi^*$)-Übergänge vermutet, die hauptsächlich auf dem pmbim-Liganden stattfinden. Zum einen dient hier der Vergleich eines Cu(IDipp)(pybt) (pybt = 2-(2'-Pyridin)benzthiazol) von HUPP *et al.*, zum anderen der strukturnahe Cu(IDipp)(pybim)-Komplex (pybim = 2-(2'-Pyridyl)benzimidazol) von KRYLOVA *et al.* zeigt ein ähnliches photophysikalisches Verhalten. Im sichtbaren Bereich werden keine Triplett-Übergänge beobachtet.^[92,94]

Anders als die beschriebenen Phosphan-basierten bpm- oder pmbim-Metallkomplexe weist die bimetallische IDipp-Spezies **76** keinen erhöhten Extinktionskoeffizienten ϵ im Vergleich zur monometallischen Spezies auf. Daher gibt es zunächst kein Indiz für Exzitonenkopplung im Grundzustand.

Photolumineszenz im mikrokristallinen Festkörper

Die Anregungs- und Emissionsspektren der oben beschriebenen Verbindungen im mikrokristallinen Festkörper sind in Abbildung 39 gezeigt. Um weitere Schlüsse zu ziehen, wurden photophysikalische Daten bei 298K und 77K aufgenommen. Wichtige photophysikalische Daten sind Tabelle 18 zu entnehmen.

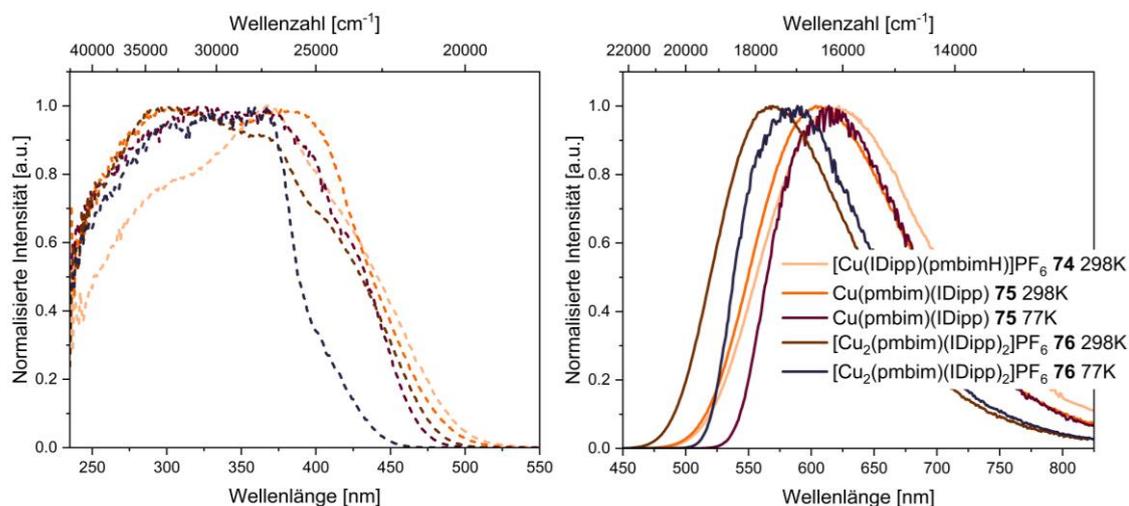


Abbildung 39: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) IDipp-basierter mono- (**74** und **75**) und bimetallischer (**76**) pmbim-Kupfer(I)-Komplexen im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K. **74** wurde aufgrund zu geringer Emission nicht bei 77K gemessen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 18: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener IDipp-basierter mono- (**74** und **75**) und bimetallischer (**76**) pmbim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K. $*k_{r,max}$

Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	ϕ	τ [μ s]	$\langle\tau_{amp}\rangle$ [μ s]	k_r [10^3 s^{-1}]
74	298	622	<0.01	0.2 (9.7)/ 0.6 (70.2)/ 1.3 (20.1)	0.6	17*
74	77	-	<0.01	-	-	-
75	298	604	0.07	3.20 (37.2)/ 5.5 (62.8)	4.3	19
75	77	614	0.08	8.4 (37.3)/ 16.2 /62.7)	12.1	6.6
76	298	569	0.14	5.6 (14.4)/ 9.7 (85.5)	8.8	16
76	77	589	0.14	15.5(46.0)/ 24.8 (54.0)	19.4	7.2

IDipp-basierte pmbim-Komplexe zeigen bei 298K Emissionsmaxima von $\lambda_{max,Em} = 622 - 569 \text{ nm}$ im gelben bis orangenen Bereich. Die Breite der Banden deutet auf eine starke Beteiligung des MLCT-Charakters hin, der nach HUPP *et al.* bei einem strukturnahen Cu(IDipp)(pybt) auf einen Cu(I)→pybt-Übergang zurückzuführen ist.^[94] Somit wird hier ein Cu(I)→pmbim-Anteil angenommen. Während die Halbwertsbreite des Emissionsspektrums bei **74** und **76** mit $\approx 3900 \text{ cm}^{-1}$ nur geringfügige Unterschiede aufweist, ist diese bei der **75** mit $\approx 3700 \text{ cm}^{-1}$ deutlich geringer. Somit besitzt Letztere im angeregten Zustand weniger Möglichkeiten der Verzerrung. Moderate Quantenausbeuten aller Metallkomplexe von bis zu $\phi = 0.14$ weisen auf einen effizienten strahlungslosen Zerfall hin. **74** emittiert bei $\lambda_{max,Em} = 622 \text{ nm}$, in Kombination mit niedrigen Quantenausbeuten $\phi < 0.01$ und kurzen Lebenszeiten $\langle\tau_{amp}\rangle = 0.6 \mu\text{s}$ (triexponentiell). Aufgrund der niedrigen Quantenausbeute kann nur $k_{r,max} = 1.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Im Vergleich hierzu zeigt der neutrale monometallische Komplex **75** ein Emissionsmaximum von $\lambda_{max,Em} = 604 \text{ nm}$ und besitzt leicht erhöhten Quantenausbeuten $\phi = 0.07$ und längere Lebenszeiten $\langle\tau_{amp}\rangle = 4.3 \mu\text{s}$ (biexponentiell). Der bimetallische Komplex **76** emittiert wiederum bei $\lambda_{max,Em} = 569 \text{ nm}$ und zeigt nochmals leicht erhöhten Quantenausbeuten von $\phi = 0.14$ sowie nochmals erhöhten Lebenszeiten mit $\langle\tau_{amp}\rangle = 8.8 \mu\text{s}$ (biexponentiell). Während **74** und **75** mit einem OnSet bei Raumtemperatur von 509 nm bzw. 506 nm nur geringe Unterschiede aufweisen, zeigt die bimetallische Spezies **76** eine hypsochrome Verschiebung auf 482 nm. Bei 77K zeigen photophysikalische Untersuchungen von **75** und **76** einen bathochromen Shift des OnSets, der zunächst auf TADF hindeutet. Die abgeschätzten Energielücken zwischen S_1 - und T_1 -Zuständen betragen 1100 cm^{-1} (**75**) und 1300 cm^{-1} (**76**). Sie sind verhältnismäßig groß, aber liegen noch im möglichen Rahmen für für TADF.^[126] Auch die Lebenszeiten im niedrigen Mikrosekundenbereich schließen TADF nicht aus. Zu erwähnen ist zudem die Beobachtung von bis zu drei Lebenszeitkomponenten, was ein Hinweis auf verschiedene emittierende Triplett-Zustände hindeutet, die vermutlich durch unterschiedliche Konforme oder spezifische intermolekulare Wechselwirkungen im festen Zustand entstehen. Auffällig ist, dass bei

niedrigen Temperaturen die einzelnen Komponenten der Lebenszeiten nur etwa um den Faktor zehn gesteigert werden, was verhältnismäßig gering ist. Die bimetallische Spezies wurde bereits von YAN und YUAN *et al.* beschrieben wobei der Emissionsmechanismus nicht aufgeklärt wurde.^[117] Ob TADF tatsächlich involviert ist oder es sich lediglich um reine Phosphoreszenz handelt, ließe sich mithilfe tiefergehender Analyse wie Tieftemperaturmessungen von <77K bewerkstelligen, wurde aufgrund des technischen Aufwands jedoch nicht durchgeführt. Des Weiteren erschweren multiexponentielle Zerfälle die Interpretation, zumal die intrinsische Lebenszeit noch nicht erreicht wurde.^[94]

Werden die strahlenden Ratenkonstanten miteinander verglichen, sind keine klaren Steigerungen hin zur bimetallischen Spezies **76** erkennbar. Vielmehr weisen alle Metallkomplexe vergleichbare strahlende Ratenkonstanten $k_{r(max)} = 1.6 - 1.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ auf. Ein vergleichbarer Trend wird auch bei Untersuchungen bei 77K beobachtet. Folglich kann das Phänomen Exzitonenkopplung bei IDipp-basierten pmbim-Metallkomplexen im angeregten Zustand nicht beobachtet werden. Ebenso kann aus den nur geringfügig veränderten Extinktionskoeffizienten ϵ , bestimmt durch UV/Vis-Absorptionsspektroskopie auch im Grundzustand kein Hinweis auf Exzitonenkopplung gefunden werden. Durch das Fehlen einer Kristallstruktur von **76** ist ein Bezug zu Bindungswinkeln und -abständen nicht möglich.

2.1.3.4. Bzim-basierende Kupfer(I)-Komplexe mit dem chelatisierenden Phosphan Xantphos

Photophysikalische Untersuchungen von bzim-basierten Kupfer(I)-Phosphan-Komplexen werden im Folgenden in Lösung mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie durchgeführt und das emissive Verhalten im Festkörper analysiert.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der bzim-basierten Xantphos-haltigen Verbindungen in DCM sind in Abbildung 40 gezeigt, wobei der monometallische Neutralkomplex **78** in THF vermessen wurde. Für die Analyse der Absorptionsbanden wurden Vergleiche mit literaturbekannten Verbindungen durchgeführt.

Generell weisen die Banden in Anzahl und Form für die mono- (**77**) und bimetallische (**79**) Spezies in den UV/Vis-Absorptionsspektren hohe Ähnlichkeiten auf, lediglich in der Intensität sind Unterschiede zu erkennen. Alle Metallkomplexe lassen sich energetisch im Bereich von $\lambda \approx 250 - 400 \text{ nm}$ anregen. Zwar sind einige bzim-basierte Kupfer(I)-Komplexe bekannt, jedoch wurden die photophysikalischen Eigenschaften nur eingeschränkt untersucht und UV/Vis-Absorptionsspektren liegen nicht vor.^[119] Anders als für $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bzim})](\text{PF}_6)_2$ sind keine ¹MLCT-Übergänge zu beobachten, allerdings lassen sich die Banden bei $\lambda \approx 350-370 \text{ nm}$ höchstwahrscheinlich Intraligand (IL)($\pi\pi^*$)-Übergängen auf dem bzim-Liganden zuordnen.^[112] Diese Übergänge erreichen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \approx 30000 - 45000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Im Vergleich zu dem auf Xantphos-basierten salzartigen pmbim-Komplex **71** können in diesem Bereich deutlich höhere Extinktionskoeffizienten beobachtet werden, welche sich durchaus mit einer weiteren Benzimidazol-Einheit erklären ließe. Die höher energetischen Übergänge mit $\lambda = 250 - 300 \text{ nm}$ weisen für die

2. Ergebnisse und Diskussion

bimetallische Spezies **79** mit einem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon \approx 40000 - 52000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, einen fast um den Faktor zwei höheren Wert auf als die beiden monometallischen Verbindungen **77** und **78** mit $\varepsilon \approx 30000 - 25000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf, was ein Indiz für Exzitonenkopplung sein könnte, da sich, wie postuliert, das Übergangsdipolmoment μ verdoppelt zu haben scheint. Dieses ist wiederum proportional zur Oszillatorstärke und steht im direkten Zusammenhang zum Extinktionskoeffizienten (siehe Gl. 2). Die Absorptionsbanden bei $\lambda = 270 - 300 \text{ nm}$ konnten bereits zuvor bei den bimetallicen pmbim-basierten Verbindungen mit POP-, Xantphos-Liganden **70** und **73** beobachtet werden, was den Schluss zulässt, dass es sich hier ebenfalls um (IL)($\pi\pi^*$)-Übergänge auf dem bzim-Liganden handelt.

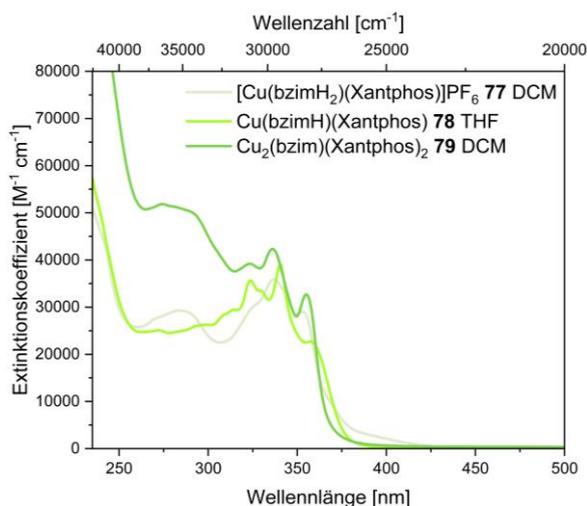


Abbildung 40: Darstellung des Extinktionskoeffizienten bzim-basierter mono- (**77** und **78**) und bimetallicher (**79**) Kupfer(I)-Komplexe mit dem chelatisierenden Phosphanliganden Xantphos in DCM oder THF.

Photolumineszenz im mikrokristallinen Festkörper

Die Anregungs- und Emissionsspektren der oben beschriebenen Verbindungen im mikrokristallinen Festkörper sind in Abbildung 41 gezeigt. Um weitere Schlüsse zu ziehen, wurden photophysikalische Daten bei 298K und 77K aufgenommen, da bei niedrigen Temperaturen strahlungslose Prozesse überwiegend unterdrückt werden. Wichtige photophysikalische Daten sind Tabelle 19 zu entnehmen.

Während die gezeigte Emissionsbande bei Raumtemperatur der monometallischen salzartigen Spezies **77** sehr breit ist, zeigen sowohl der monometallische Neutralkomplex **78** als auch der bimetalliche Komplex **79** strukturaufgelöste Vibrationschwingungen. Emissionsmaxima liegen im blauen bis gelben Bereich von $\lambda_{max} = 465 - 552 \text{ nm}$. Die Breite der Emissionsbanden bei **77** deutet erneut auf einen großen Anteil eines Kupfer-basierten Ladungsübergang hin. Die Halbwertsbreite ist mit $\approx 4200 \text{ cm}^{-1}$ höher als die bei **71** und deutet damit auf eine stärkere Verzerrung hin. Erst bei 77K ist auch bei **77** von $\lambda = 470 - 520 \text{ nm}$ ein vibrationsaufgelöster Anteil durch mehrere Banden und Schultern erkennbar, wodurch andere beteiligte Orbitale an der Emission vermutet werden. Aufgrund der strukturaufgelösten Banden lässt sich für **78** und **79** keine Halbwertsbreite bestimmen, wodurch kein Vergleich untereinander möglich wird.

Vergleichbare Metallkomplexe $[\text{Cu}_2(\text{bzimb})(\text{PPh}_3)_4]\text{BF}_4)_2$ ($\text{bzimb} = 1,4\text{-bis}(1\text{H-Benzimidazol-2-yl})\text{benzol}$) und $[\text{Cu}_2(\text{bzimb})(\text{POP})_2]\text{BF}_4)_2$ weisen ein vergleichbares Strukturmuster der Emissionsbanden auf. Gemeinsam haben alle genannten Verbindungen einen Brückenliganden, der zwei Benzimidazol-Einheiten enthält. Als Ursache für das Auftreten mehrerer Banden werden geringe Kristallinität, nah benachbarte MÜLLIKEN-Atomladungen von Stickstoff und Kupfer sowie Beschaffenheit von HOMO- und LUMO-Orbitalen, wodurch LMCT und LLCT-Übergänge ermöglicht werden, postuliert.^[124,125] Da es sich bei den untersuchten Metallkomplexen um gemörserte Proben handelt, könnte die Kristallinität tatsächlich eine Rolle spielen. Allerdings wirft dies die Frage auf, warum bei anderen Verbindungen keine vibrationsaufgelösten Schwingungen zu erkennen sind, obwohl diese ebenfalls gemörsert wurden. Ebenso möglich wäre die Emission aus einem T_1 -Zustand mit einem hohen ^3LC -Charakter mit schwacher SOC, wie sie bei NHC-Cu(I)-Pyridinkomplexen oder CAAC-Cu(I)-Phenolatkomplexen beschrieben wurde. Durch geringe SOC werden bei diesen Verbindungen jedoch strahlende Ratenkonstanten $k_r = 10^1\text{-}10^2 \text{ s}^{-1}$ festgestellt.^[87,128] Die von den Komplexen **77-79** berechneten k_r liegen in einem Bereich von 10^4 s^{-1} und sind damit deutlich höher. Vermutlich handelt es sich hierbei um einen LC vom Xantphos \rightarrow bzim mit stärkerer Beteiligung des Kupferzentrums. Hinzu kommt, das bzim von allen verwendeten stickstoffhaltigen-Brückenliganden in dieser Arbeit der stärkste Akzeptor ist und damit LC-Übergänge fördert.^[111]

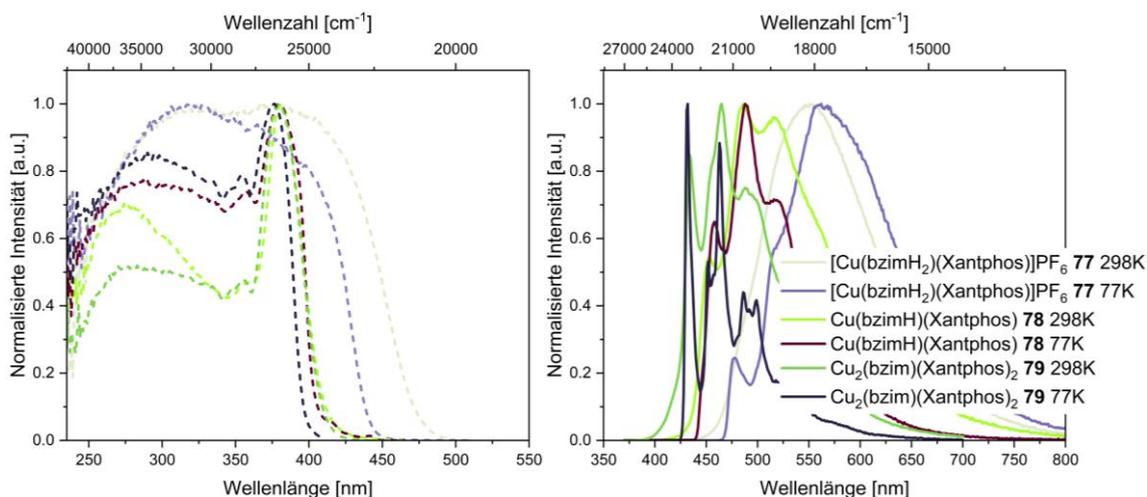


Abbildung 41: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) Xantphos-basierter mono- (**77** und **78**) und bimetallischer (**79**) bzim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K.

Die bimetallische Spezies **79** weist neben der vibronischen Grundstruktur des monometallischen Neutralkomplexes **78** weitere Schultern auf, die Hinweise auf ein zusätzliches Konformer geben könnten. Anders als bei den zuvor beschriebenen bpm- und pmbim-basierten Metallkomplexen ist von **77** und **78** hin zu **79** eine hypsochrome Verschiebung von λ_{max} zu beobachten. Die Metallkomplexe zeigen bei Raumtemperatur Quantenausbeuten von $\Phi = 0.06 - 0.51$ mit Lebenszeiten im Mikrosekundenbereich. **78** weist mit $\Phi = 0.06$ die niedrigste Quantenausbeute, aber auch mit $\langle\tau_{amp}\rangle = 14.5 \mu\text{s}$ die kürzeste Lebenszeit (tetraexponentiell) auf. **77** zeigt mit $\langle\tau_{amp}\rangle = 19.3 \mu\text{s}$ nur geringfügig längere Lebenszeiten auf, jedoch konnte die Quantenausbeute mit $\Phi = 0.51$ deutlich erhöht werden. Diese führt zeitgleich zur höchsten strahlenden Ratenkonstante $k_r = 2.6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ der in diesem Teilkapitel vorgestellten Metallkomplexe. Für **79** konnte eine

2. Ergebnisse und Diskussion

Quantenausbeute von $\phi = 0.18$ mit der längsten amplitudengewichteten Lebenszeit $\langle \tau_{amp} \rangle = 77.6 \mu\text{s}$ (tetraexponentiell) erreicht werden.

Photophysikalische Untersuchungen bei 77K zeigen, wie bereits erwähnt, für alle Verbindungen vibrationsaufgelöste Schwingungsrelaxationen. Messungen der Lebenszeiten bei verschiedenen Emissionswellen zeigen nur geringfügige Unterschiede, wodurch Verunreinigungen ausgeschlossen werden können. Zwar sinkt für **77** die Quantenausbeute mit $\phi = 0.40$ bei 77K, jedoch steigt diese für **78** mit $\phi = 0.29$ an. Beide Metallkomplexe zeigen eine leichte Rotverschiebung von Emission und *OnSet*, eine Interpretation wird jedoch durch die multiplen Emissionen der Verbindungen mit sehr langen Lebenszeiten bei 77K erschwert. Die Beobachtungen deuten auf verschiedene emissive Triplet-Stati hin, die durch unterschiedliche Konformere oder intermolekulare Wechselwirkungen, bedingt durch fehlende Reorganisationsprozesse, hervorgerufen werden.^[94] Hierdurch ist eine Abschätzung der Energielücken vom S_1 - und T_1 -Zustand nicht möglich. Nur maximal um den Faktor 20 sinkende strahlende Ratenkonstanten zu niedrigen Temperaturen deuten allerdings auf Phosphoreszenz hin. Messungen bei 77K sprechen dafür, dass die intrinsische Lebenszeit noch nicht erreicht wurde.

Tabelle 19: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener Xantphos-basierter mono- (**77** und **78**) und bimetallischer (**79**) bzim-Kupfer(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K. *weitere lokales Maximum.

Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	ϕ	τ [μs]	$\langle \tau_{amp} \rangle$ [μs]	k_r [10^4 s^{-1}]
77	298	552	0.51	16.2 (66.0)/ 30.9 (34.0)	19.3	26
77	77	478*, 562	0.40	68.2 (3.9)/ 320.6 (51.1)/ 645.6 (45.0)	349.3	1.1
78	298	453*, 486, 516*	0.06	10.0 (60.4)/ 32.0 (25.9)/ 123.3 (10.0)/ 559.4 (3.7)	14.5	4.1
78	77	465*, 488, 519*	0.29	400.0 (21.6)/ 1032.5 (52.8)/ 4153.2 (18.4)/ 19452.3 (7.2)	909.9	0.32
79	298	434*, 465, 489*	0.18	37.0 (22.7)/ 99.0 (60.8)/ 226.6 (12.2)/ 652.0 (4.3)	77.6	2.3
79	77	432, 452*, 463*, 486*, 499*, 526*	0.53	639.7 (12.6)/ 1372.7 (84.8)/ 4169.6 (2.6)	1219.0	0.43

Die vibrationsaufgelösten Emissionsbanden von **79** sind bei 77K leicht hypsochrom verschoben und weisen mit $\langle \tau_{amp} \rangle = 77.6 \mu\text{s}$ bei Raumtemperatur vergleichsweise lange Lebenszeiten auf, was eher auf Phosphoreszenz, in Kombination mit einer Verzerrung im

angeregten Zustand, hindeutet. Bei 77K konnte die Effizienz einiger strahlungslose Übergänge reduziert werden, was eine erhöhte Quantenausbeute von $\phi = 0.53$ zeigt. Die intrinsische Lebenszeit konnte auch hier noch nicht erreicht werden.

Für den Vergleich, ob Exzitonenkopplung vorliegt, werden die beiden neutral geladenen Verbindungen (**78** und **79**) miteinander verglichen, da diese höhere strukturelle Ähnlichkeiten aufweisen. Aufgrund der Tatsache, dass eine hypsochrome Verschiebung vom mono- (**78**) zum bimetallicen (**79**) Komplex zu beobachten ist und die strahlende Ratenkonstante k_r hin zur bimetallicen Spezies abnimmt, scheint keine Exzitonenkopplung im angeregten Zustand vorzuliegen. Es treten hochexponentielle Zerfallsprozesse auf, die die Analyse zusätzlich erschweren. Durch das Fehlen einer Kristallstruktur von **78** kann der Einfluss von Bindungswinkel- und -abständen auf das photophysikalische Verhalten nicht validiert werden. Ebenso kann zum Grundzustand keine Angabe gemacht werden, da **78** und **79** in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessen wurden. Mit TD-DFT-Rechnungen könnten Bindungsparameter angegeben werden, aber auch die an den Übergängen beteiligten Orbitale visualisiert werden.

2.1.4. Weitere bzim-basierte Cu(I)-Emitter

Im Laufe der synthetischen Arbeit wurden neben den zuvor beschriebenen Cu(I)-Emittlern weitere Gruppe(XI)-Metallkomplexe erhalten, die sich nicht im Hinblick auf Exzitonenkopplung mit anderen Verbindungen vergleichen lassen. Aus diesem Grund werden diese in diesem Kapitel beschrieben und die photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Teilweise lassen sich die gezeigten Verbindungen mit denen aus 2.1.2.3 strukturell und aus 2.1.3.4 photophysikalisch vergleichen. Diese sind in Abbildung 42 dargestellt, wobei Bindungswinkel und -abstände in Tabelle 20 zu entnehmen sind.

Zunächst werden die monometallicen und ionischen Cu(I)-basierten Verbindungen mit den chelatisierenden Phosphanen S-BINAP [Cu(S-BINAP)(bzimH₂)]PF₆ (**80**) und POP [Cu(bzimH₂)(POP)]PF₆ (**81**) beschrieben. Eine Isolierung der bimetallicen Spezies für den Vergleich für Exzitonenkopplung auf Basis von S-BINAP war nicht möglich, da die Verbindung Verunreinigungen enthielt, die sich nicht von der Zielverbindung trennen ließen. NMR-spektrometrische Untersuchungen zeigen jedoch, dass sich eine koordinierende Metall-Phosphanbindung gebildet hat, bei der es sich vermutlich um die gewünschte bimetalliche Zielverbindung handelt. Der Metallkomplex Cu₂(bzim)(POP)₂ ließ sich aufgrund von Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln nicht isolieren und analysieren.

Die beiden Verbindungen weisen, wie zu erwarten, eine hohe Ähnlichkeit in Bindungslängen und -winkeln zu der zuvor erwähnten Verbindung [Cu(bzimH₂)(Xantphos)]PF₆ **77** auf. So liegen die Kupfer-Stickstoffbindungen mit 2.0777(1) - 2.1203(18) Å und die Kupfer-Phosphanabstände mit 2.466(6) - 2.2920(5) Å im Bereich vergleichbarer Kupferverbindungen. Aufgrund des kleineren Bisswinkels werden für **80** ein P1-Cu1-P2-Winkel von 100.594(2) Å und für **81** 112.45(2) Å im Vergleich zu **77** mit 115.39(5) Å detektiert. Im Vergleich zu bpm- und pmbim-basierten Verbindungen werden unter Verwendung gleicher Phosphanliganden etwas kleinere Winkel beobachtet. N1-Cu1-N2-Winkel weichen mit 80.738(3)° (**80**) und 80.77(7)° (**81**) leicht von dem von 80.11(17)° (**77**) ab.^[119]

2. Ergebnisse und Diskussion

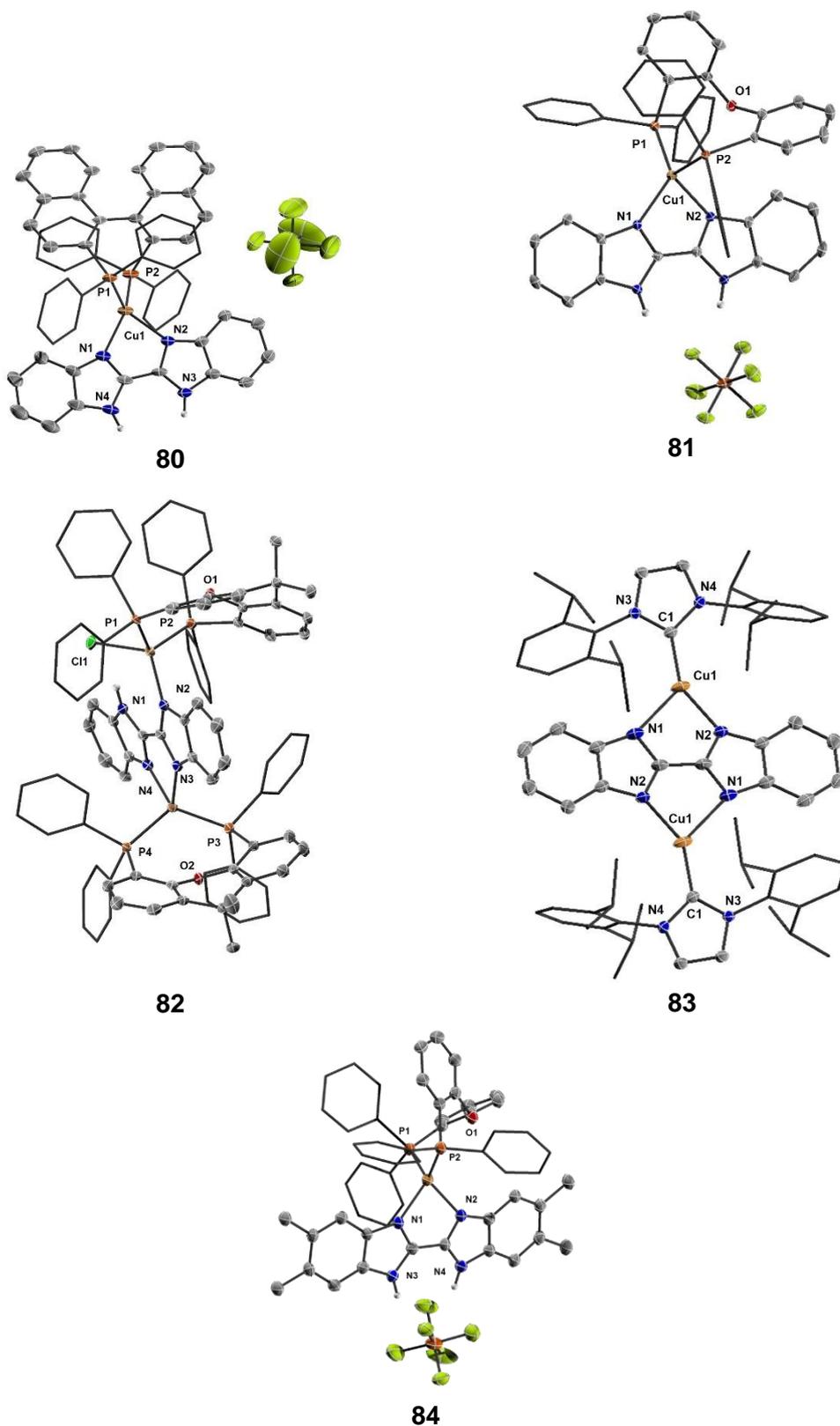


Abbildung 42: Molekülstrukturen von **80-84** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Bei der Versuchsoptimierung des bimetallichen bzim-basierten Xantphos-Komplexes **79** konnte eine bimetalliche Struktur **82** isoliert werden, bei der ein Kupferzentrum pseudo-tetraedrisch mit dem chelatisierenden Phosphan und Brückenligand umgeben ist. Hierbei

ist das andere Kupferzentrum lediglich an das bidentate Phosphan und an ein Stickstoffatom des Brückenliganden koordiniert. Hieraus folgt, dass eine NH-Funktion des Bisbenzimidazols erhalten bleibt und der Ligand nur einfach negativ geladen ist.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] um das Cu(I)-Zentrum der Komplexe **80-84**. Aufgrund der Symmetrie sind die beiden Cu(I)-Zentren bei **83** identisch.

	80	81	82	83	84
Cu1-N1	2.1236(1)	2.1075(15)	3.4631(2)	2.3046(18)	2.104(2)
Cu1-N2	2.0777(1)	2.1203(18)	2.0348(1)	1.9827(16)	2.120(2)
Cu1-C1	-	-	-	1.9049(18)	-
Cu2-N3	-	-	2.0502(5)	-	-
Cu2-N4	-	-	2.0944(1)	-	-
Cu1-P1	2.2516(1)	2.2466(6)	2.2748(1)	-	2.2759(9)
Cu1-P2	2.2632(1)	2.2920(5)	2.2803(1)	-	2.2297(9)
Cu2-P3	-	-	2.2388(1)	-	-
Cu2-P4	-	-	2.2708(1)	-	-
P1-Cu1-P2	100.594(2)	112.45(2)	115.836(3)	-	111.93(3)
P3-Cu2-P4	-	-	120.465(3)	-	-
N1-Cu1-N2	80.738(3)	80.77(7)	-	81.75(6)	80.73(9)
N3-Cu2-N4	-	-	81.202(3)	-	-

Im Vergleich zu den Xantphos enthaltenen bzim-basierten Metallkomplexen **77-79** aus 2.1.2.3 sind die Cu-N-Abstände des pseudotetraedrischen Kupfer(I)-Zentrums mit 2.0502(5)-2.0944(1) Å nur geringfügig kürzer. Der Abstand zum Stickstoff des pseudotrigonal koordinierenden Kupfer(I)-Zentrums weist mit 2.0348(1) Å einen ähnlichen Abstand auf. Die Kupfer-Phosphan-Abstände sind für die Phosphane 1,2 und 4 mit Bindungslängen von 2.2708(1)-2.0803(1) Å verhältnismäßig lang, während für Cu-P3 eine Bindungslänge von 2.388(1) Å beobachtet wird. Somit unterfährt dem pseudotrigonalen Cu(I)-Zentrum eine stärkere Verzerrung, die sich in einem deutlichen Unterschied der beiden Kupferphosphanbindungen zeigt. Durch die unterschiedliche Koordination der Kupferzentren resultiert für das pseudotetraedrische Zentrum ein P1-Cu1-P2-Winkel von 115.863(3)° und für das pseudotrigonale 120.465(3)°. Für den N3-Cu2-N4-Winkel werden 81.202(3)° gemessen. Verglichen mit dem symmetrischen bimetalischen Komplex **79** resultieren damit ein etwas größerer P1-Cu1-P2-Winkel und zeitgleich ein kleinerer N1-Cu1-N2-Winkel. Diese Beobachtung deutet auf eine Verzerrung des Bisbenzimidazol-Brückenliganden hin.

Neben verschiedenen Phosphanliganden gelang auch durch Verwendung des NHCs IDipp die Isolation einer bimetalischen bzim-Spezies $\text{Cu}_2(\text{bzim})(\text{IDipp})_2$ **83**. Die Isolation der monometallichen Spezies $\text{Cu}(\text{bzimH})(\text{IDipp})$ gelang nicht, da sich diese nicht von der ebenfalls gebildeten **83** und weiteren nicht näher zu definierenden Verunreinigungen nicht trennen ließen.

Der bimetalliche Komplex **83** weist, verglichen zu literaturbekannten strukturell ähnlichen Cu(I)-Verbindungen, vergleichbare Bindungsabstände und -winkel auf.^[117] So beträgt der Cu1-C1-Abstand 1.0949(18) Å. Auffällig sind deutliche Unterschiede der Abstände von Cu1-N1 mit 2.3046(18) Å und 1.9827(16) Å, was auf eine leichte Verzerrung des Brückenliganden hindeutet. Diese Tendenz konnte in TD-DFT-Rechnung der pmbim-basierten bimetallichen IDipp-Spezies **76** nicht beobachtet werden, wo Cu1-N1- und Cu1-N2-

2. Ergebnisse und Diskussion

Abstände gleich sein sollten.^[117] Der N1-Cu1-N2-Winkel ist mit 81.75(6)° etwas größer als von der unter 2.1.2.2. beschriebenen monometallischen Verbindung **75**.

Neben der Verwendung von Bisbenzimidazol (bzim) wurde der Einfluss verschiedener Restgruppen am Benzimidazolrückrad untersucht. So gelang die Isolation des vierfach methylierten Bisbenzimidazols (Me₄bzim) und des vierfach fluorierten Bisbenzimidazols (F₄bzim). Die Koordination an ein Kupferzentrum gelang, jedoch gestaltete sich die Isolation der Kupfer(I)-Komplexe als schwierig. Eine stark polare und rötliche Verunreinigung konnte bei den F₄bzim-basierten Systemen nicht entfernt werden, wodurch weder mono- noch bimetallische Kupfer(I)-Komplexe isoliert werden konnten. Bei der Verwendung von Me₄bzim konnten monometallische Verbindung [Cu(Me₄bzimH₂)(POP)]PF₆ (**84**) und [Cu(Me₄bzimH₂)(Xantphos)]PF₆ (**85**) erhalten werden. Eine Kristallstruktur konnte jedoch nur von **84** isoliert werden. Die Synthese der bimetallischen Spezies war nicht erfolgreich.

Die zuvor beschriebenen Verbindungen **81** und **84** weisen sowohl in Bindungswinkeln und -abständen nur geringfügige Unterschiede auf. So liegen die Cu-N-Abstände im Bereich von 2.104(2) - 2.120(2) Å und sind damit in etwa gleich groß. Die Kupfer-Phosphanabstände sind mit 2.2297(9) - 2.2759(9) Å in etwa 0.02 Å kürzer als die der bzim-basierten Vergleichsverbindung. Ebenso ist der P1-Cu1-P2-Winkel mit 111.93(3)° etwas kleiner, wohingegen der N1-Cu1-N2-Winkel mit 80.73(9)° der gleichen Größe entspricht.

³¹P{¹H}-NMR-Spektrometrische Untersuchungen der bzim-basierten Kupfer(I)-Metallkomplexe zeigen, wie die zuvor beschriebenen bpm- und pmbim-basierten, vergleichbare Verschiebungen von bereits in der Literatur erwähnten Verbindungen (siehe Tabelle 21).^[119] Im Vergleich zu **77** mit einer Verschiebung von -13.0 ppm sind die Signale der Verbindungen von **81** mit $\delta = -11.88$ ppm und **80** mit $\delta = 1.23$ ppm hochfeldverschoben. Diese Beobachtungen konnten bereits unter Verwendung der Brückenliganden bpm und pmbim festgestellt und können mit der Größe des konjugierten π -Systems erklärt werden. POP und Xantphos besitzen im Vergleich zu BINAP ein kleineres konjugiertes π -System und sind durch die Ethergruppe mit +M-Effekt bessere Donoren, was sich durch hochfeldverschobene NMR-Signale zeigt.

Tabelle 21 : Übersicht der Signale der koordinierenden Phosphane oder Carbenkohlenstoffe in (Me₄bzim-basierenden Cu(I)-Metallkomplexen im ³¹P{¹H}/¹³C{¹H}-NMR in CD₂Cl₂ in ppm. ***82** wurde in d₈-THF gemessen.

Verschiebung	³¹ P{ ¹ H} [ppm]	¹³ C{ ¹ H} [ppm]
80	1.23	
81	-11.88	
82	-14.69, -19.87*	
83		185.6
84	-12.24	
85	-13.28	

Im ³¹P{¹H}-NMR von **82** sind aufgrund der unterschiedlichen Koordinationssphäre und der Aufhebung der Symmetrie zwei Signale zu finden, welche eine Verschiebung von $\delta = -14.69$ ppm und $\delta = -19.87$ ppm in d₈-THF aufweisen. Vermutlich kann das Signal im Tieffeld dem pseudotetraedrischen kupfernahen Phosphanen zugeordnet werden. Die Phosphane des pseudotrigonal umgebenen Kupfers widerfahren demnach eine geringere Verschiebung durch die Koordination an einen neutralen Stickstoff des Brückenliganden.

Dies stimmt mit vorherigen Beobachtungen unter 2.1.2.3 überein, da negativ geladene Stickstoffe des Brückenliganden zu einer höheren Elektronendichte am Kupferzentrum sorgen, welche sich in einer stärkeren Verschiebung des Phosphorsignals ins Tieffeld zeigt. Zum Vergleich weist **79** eine Verschiebung von $\delta = -16.48$ ppm auf.

Die beobachtete ^{13}C -Resonanz von **83** liegt im Bereich für diese Verbindungsklasse typischen Verschiebungen.^[92] Allerdings liegt diese etwas mehr im Tieffeld als von der zuvor beschriebenen pmbim-basierten Verbindung **76** unter 2.1.2.2. Diese Beobachtung ist auf die höhere negative Ladung des Brückenliganden zurückzuführen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektrometrische Untersuchungen an den Me_4bzim -basierten Strukturen **84** und **85** zeigen eine etwas stärkere Verschiebung in das Tieffeld, im Vergleich zu den bzim-basierten Systemen. Dies hängt mit dem +I-Effekt der Methylsubstituenten zusammen, die einen elektronenschiebenden Effekt auf das Kupferzentrum ausüben, wodurch das Phosphorsignal stärker ins Tieffeld verschoben wird. Da die experimentell bestimmte Elementaranalyse von **85** zu stark von der berechneten abwich, wurden keine photophysikalischen Daten erfasst.

2.1.4.1. Photophysikalische Eigenschaften

Photophysikalische Untersuchungen weiterer bzim-basierter Kupfer(I)-Komplexe werden im Folgenden in Lösung mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie durchgeführt und das emissive Verhalten im Festkörper analysiert.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der bzim-basierten monometallischen Verbindungen in DCM sind in den folgenden Abbildungen gezeigt. Die zuvor beschriebene Xantphos-basierte Verbindung unter 2.1.3.4, dient als Vergleich.

Wie zu erwarten, zeigen alle Verbindungen **80**, **81** und **77** auf Basis von bzim eine hohe Ähnlichkeit und lassen sich energetisch im Bereich von $\lambda \approx 250 - 400$ nm anregen (siehe Abbildung 43). Die Banden bei $\lambda \approx 350 - 370$ nm sind höchstwahrscheinlich (IL)($\pi\pi^*$)-Übergänge auf dem bzim-Liganden zuzuordnen und erreichen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \approx 25000-45000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[112] Bei den energetisch höheren Übergängen bei $\lambda = 250 - 300$ nm mit Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \approx 20000-30000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ handelt es sich vermutlich ebenfalls um (IL)($\pi\pi^*$)-Übergänge auf dem bzim-Liganden.

Für Komplex **84** ist eine Anregung im Bereich von $\lambda \approx 250 - 500$ nm möglich. Im Bereich von $\lambda = 450 - 500$ nm sind Triplett-Übergänge mit Extinktionskoeffizienten von $\epsilon < 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ zu detektieren. Die Banden im Bereich von $\lambda = 425 - 325$ nm sind diversen (IL)($\pi\pi^*$)-Übergängen auf dem Me_4bzim -Liganden zuzuordnen, die Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 10000 - 18000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ erreichen. Insgesamt sind die beobachteten Extinktionskoeffizienten somit deutlich geringer als die der bzim-basierten vergleichbaren Komplexe.

2. Ergebnisse und Diskussion

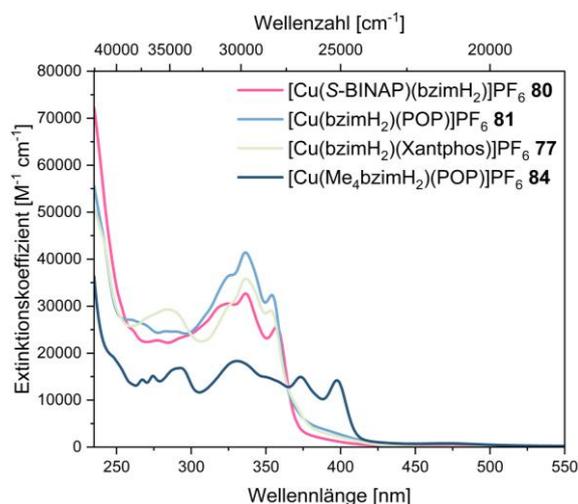


Abbildung 43: Darstellung des Extinktionskoeffizienten (Me₄)bzim-basierter monometallischer Kupfer(I)-Komplexe mit chelatisierenden Phosphanliganden S-BINAP **80**, POP **81** und Xantphos **77** sowie Me₄bzim und POP **84** in DCM.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der bzim-basierten bimetallicen Komplexe mit dem chelatisierenden Phosphan Xantphos in DCM und dem NHC IDipp in THF sind in Abbildung 44 dargestellt. Der zuvor unter 2.1.3.4 beschriebene Metallkomplex **79** dient als Vergleich.

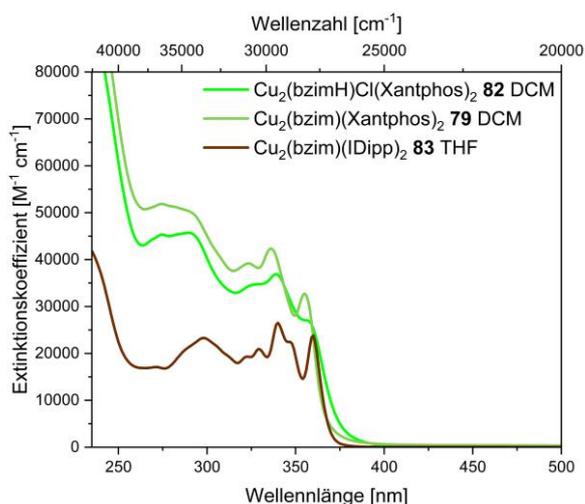


Abbildung 44: Darstellung des Extinktionskoeffizienten bzim-basierter bimetallicen Kupfer(I)-Komplexe mit dem chelatisierenden Phosphanliganden Xantphos **82** und **79** in DCM und dem NHC IDipp **83** in THF.

Generell weisen die Absorptionsbanden in Anzahl und Form hohe Ähnlichkeiten auf. Lediglich leichte Unterschiede in der Intensität sind festzustellen. Die Metallkomplexe lassen sich energetisch im Bereich von $\lambda \approx 250 - 400$ nm anregen, bei denen es sich vermutlich um (IL)($\pi\pi^*$)-Übergänge auf dem bzim-Liganden handelt. Es werden für **82** Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 28000 - 45000$ M⁻¹cm⁻¹ festgestellt. Insgesamt erreicht **82** einen in etwa um $\epsilon = 5000 - 8000$ M⁻¹cm⁻¹ geringeren Extinktionskoeffizienten als der strukturell ähnliche Metallkomplex **79**. Trotz anderem Lösungsmittel zeigt **83** vergleichbare Bandenzahlen und Formen, wodurch sich die Extinktionskoeffizienten nicht direkt miteinander vergleichen lassen. Erreicht werden in THF etwas niedrigere Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 17000 - 27000$ M⁻¹cm⁻¹.

Photolumineszenz im mikrokristallinen Festkörper

Anregungs- und Emissionsspektren der bzim-basierten monometallischen Cu(I)-Verbindungen im mikrokristallinen Festkörper sind in Abbildung 45 gezeigt. Um weitere Schlüsse zu ziehen, wurden photophysikalische Daten bei 298K und 77K aufgenommen, da bei niedrigen Temperaturen strahlungslose Prozesse reduziert werden. Wichtige photophysikalische Daten sind Tabelle 22 zu entnehmen. $[\text{Cu}(\text{bzimH}_2)(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ **77** wurde bereits unter 2.1.3.4 beschrieben und wird im Folgenden nur als Vergleich aufgeführt. Vom Metallkomplex auf Basis des Me_4bzim -Liganden wird aufgrund Zersetzung keine Lebenszeit und Quantenausbeute angeben.

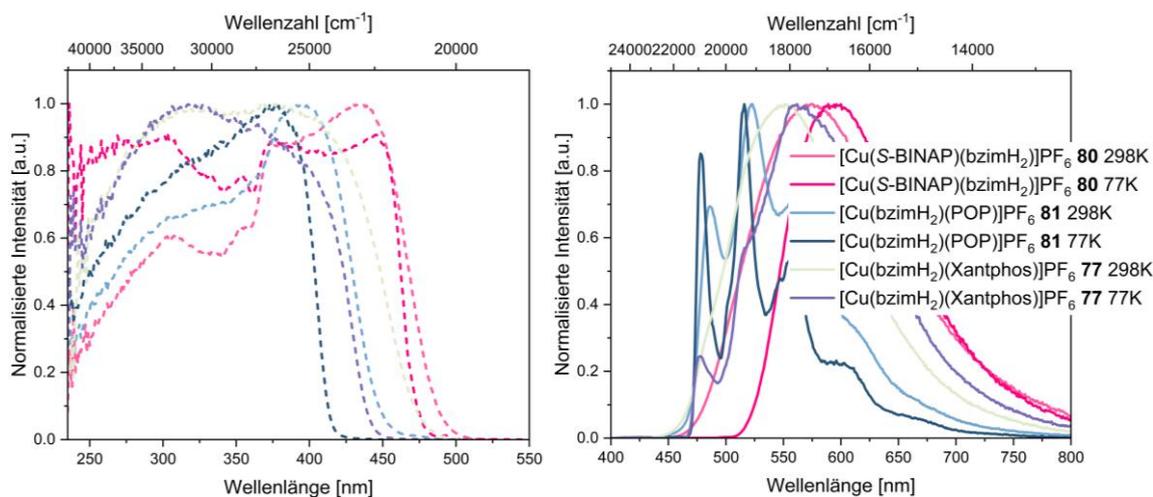


Abbildung 45: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) monometallischer $(\text{Me}_4)\text{bzim}$ -Kupfer(I)-Komplexe mit dem chelatisierenden Phosphan S-BINAP **80**, POP **81** sowie Xantphos **77** und **85** im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K.

Neben **77** weist auch $[\text{Cu}(\text{S-BINAP})(\text{bzimH}_2)]\text{PF}_6$ **80** bei Raumtemperatur ein breites Emissionsspektrum auf, was auf einen Kupfer-basierten Ladungsübergang hindeutet. Der Metallkomplex $[\text{Cu}(\text{bzimH}_2)(\text{POP})]\text{PF}_6$ **81** hingegen zeigt strukturaufgelöste Vibrations-schwingungen, welche für einen geringeren Metall-basierten Ladungsübergang sprechen. Die Emissionsmaxima liegen im gelben bis grünen Bereich von $\lambda_{\text{max}} = 523 - 575$ nm. **80** besitzt das energieärmste Emissionsmaximum mit $\lambda_{\text{max}} = 575$ nm. Die Quantenausbeute von **80** mit $\phi = 0.17$ ist im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen mit $\phi = 0.37$ (**81**) und $\phi = 0.51$ (**77**) gering. Die Lebenszeit $\langle \tau_{\text{amp}} \rangle = 7.7 \mu\text{s}$ von **80** ist verhältnismäßig kurz und folgt einem triexponentiellen Zerfall, wodurch sich eine moderate strahlende Ratenkonstante von $k_r = 2.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ergibt. Da bei **80** kein vibrationsaufgelöster Anteil festzustellen ist, kann eine Halbwertsbreite abgeschätzt werden, welche im Vergleich zu **77** mit $\approx 4500 \text{ cm}^{-1}$ höher ist und damit auf eine stärkere Verzerrung hindeutet. **81** hingegen weist bei 298K das energetisch höchste Emissionsmaximum mit $\lambda_{\text{max}} = 516$ nm auf. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77K sind strukturaufgelöste Vibrations-schwingungen zu finden. Dies lässt die Vermutung zu, dass bei **81** der Emissionsmechanismus anders verläuft, zumal die Lebenszeit mit $\langle \tau_{\text{amp}} \rangle = 481.4 \mu\text{s}$ (triexponentiell) deutlich langlebiger als die von **77** und **80** ist, wodurch auf Phosphoreszenz geschlossen werden kann. Hieraus resultiert eine strahlende Ratenkonstante von lediglich $k_r = 7.7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Bei **80** ist bei niedrigen Temperaturen ein bathochromer Shift des Emissionsmaximums und des OnSets zu beobachten, was ein Indiz für TADF sein könnte. Eine Zunahme der Lebenszeit bei 77K, um den Faktor 50, deutet auf selbiges hin. Eine abgeschätzte Energielücke zwischen

2. Ergebnisse und Diskussion

S₁- und T₁-Zustand mit 1800 cm⁻¹ würde jedoch außerhalb für typische TADF-Emitter liegen und somit eher für Phosphoreszenz sprechen.^[94,123] Da jedoch die intrinsische Lebenszeit noch nicht erreicht wurde, wären weitere photophysikalische Untersuchungen bei noch niedrigeren Temperaturen sinnvoll, um den Emissionsmechanismus aufzuklären. Sollte es sich um TADF handeln, wäre dies eine Erklärung für das unterschiedliche Erscheinungsbild der Emissionsbanden der POP-basierten Verbindung, da hier Phosphoreszenz postuliert wird. Durch eine niedrige rISC-Ratenkonstante findet keine Repopulation des S₁-Zustands statt und die Emission erfolgt ausschließlich über Phosphoreszenz. Dies könnte beispielsweise durch einen geringen Anteil der Kupferorbitale, bei der an der Emission beteiligten Übergänge, erfolgen. Ebenso wären TD-DFT-Rechnungen sinnvoll, um die postulierten Orbitalbeteiligungen an den Übergängen zu bestätigen.

Tabelle 22: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener monometallischer (Me₄)bzim-Kupfer(I)-Komplexe mit dem chelatisierenden Phosphan S-BINAP **80**, POP **81** und **84** sowie Xantphos **77** im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K. *weitere lokale Maximum.

Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	Φ	τ [μ s]	$\langle\tau_{amp}\rangle$ [μ s]	k_r [10^4 s ⁻¹]
80	298	575	0.17	3.6 (17.0)/ 12.0 (51.1)/ 26.6 (21.9)	7.7	22
80	77	589	0.19	156.9 (7.2)/ 388.4 (87.8)/ 3051.8 (5.0)	365.3	0.52
81	298	486*, 523, 561*	0.37	110.1 (3.0)/ 477.7 (68.2)/ 762.7 (28.8)	481.4	0.77
81	77	478*, 516, 558*, 603*	0.35	259.0 (2.3)/ 809.9 (93.2)/ 1888.0 (4.5)	792.0	0.44
77	298	552	0.51	16.2 (66.0)/ 30.9 (34.0)	19.3	26
77	77	478*, 562	0.40	68.2 (3.9)/ 320.6 (51.1)/ 645.6 (45.0)	349.3	1.1
84	298	548	-	-	-	-

Das Emissionsmaximum des Me₄N₄H₂-basierten Metallkomplexes **84** wird mit $\lambda_{max} = 548$ nm bestimmt und zeigt ebenfalls strukturaufgelöste Vibrationsschwingungen (siehe Anhang). Im Vergleich zum bzim-basierten Metallkomplex mit dem POP-Liganden **81** ist das Emissionsmaximum deutlich bathochrom verschoben, welches durch den +I-Effekt der Methylgruppen verursacht wird. Der +I-Effekt führt folglich zu einer Absenkung der Orbitale und daher zu einem bathochromen Shift. Durch die Zunahme der Ligandengröße könnte zudem die Reorganisation des Systems reduziert werden, wodurch strukturaufgelöste Vibrationsschwingungen erkennbar werden.

Anregungs- und Emissionsspektren der bzim-basierten bimetallicen Cu(I)-Komplexe im mikrokristallinen Festkörper sind in Abbildung 46 dargestellt. Für den Erhalt weiterer Informationen wurden photophysikalische Daten bei 298K und 77K aufgenommen. Diese sind

Tabelle 23 zu entnehmen. Der bimetallische bzim-Komplex $\text{Cu}_2(\text{bzim})(\text{Xantphos})_2$ **79** wurde bereits unter 2.1.3.4 beschrieben und wird im Folgenden nur als Vergleich aufgeführt.

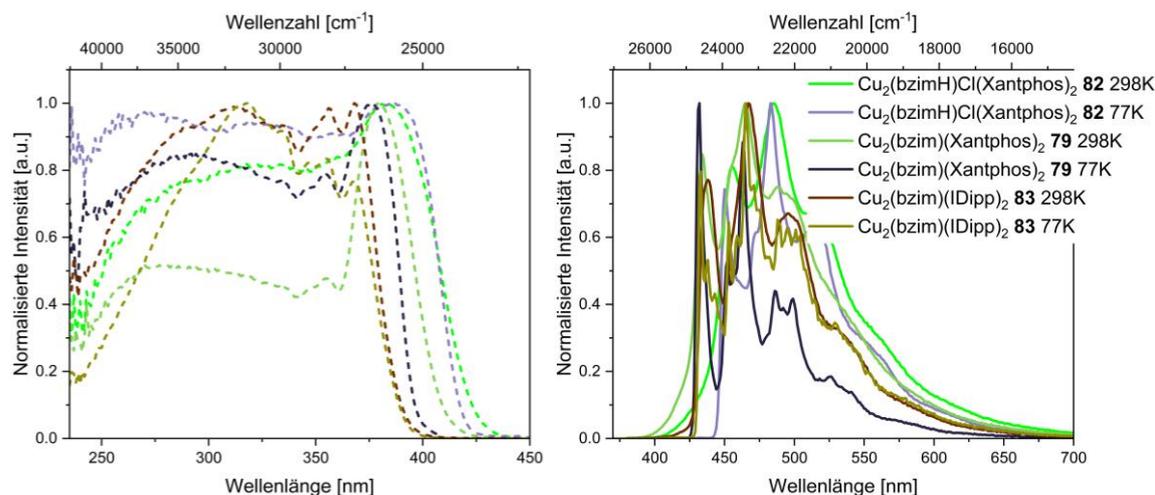


Abbildung 46: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) bzim-basierter bimetallischer Kupfer(I)-Komplexe mit dem chelatisierenden Phosphanliganden Xantphos **82** und **79** und dem NHC IDipp **83** im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K.

Alle hier gezeigten bimetallischen Kupfer(I)-Komplexe weisen strukturaufgelöste Vibrations-schwingungen auf, was auf einen geringen Kupfer-basierten Anteil bei den *Charge-Transfer*-Übergängen hindeutet. Die Emissionsmaxima liegen bei allen Systemen mit $\lambda_{max} = 467 - 485$ nm im blauen Bereich. $\text{Cu}(\text{bzimH})\text{Cl}(\text{Xantphos})_2$ **82** zeigt mit $\Phi = 0.61$ eine hohe Quantenausbeute, welche im Vergleich zu **79** ($\Phi = 0.18$) deutlich gesteigert wurde. Zeitgleich wurde das Emissionsmaximum auf $\lambda_{max} = 485$ nm bathochrom verschoben und die Lebenszeit reduziert sich auf $\langle \tau_{amp} \rangle = 8.9 \mu\text{s}$ (trixonentiell). Dies hat Auswirkungen auf die strahlende Ratenkonstante, die auf $k_r = 68.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ gesteigert werden konnte. Durch die Aufhebung der Symmetrie des Systems konnten folglich strahlungslose Übergänge, bedingt z.B. durch Schwingungsrelaxation oder andere geometrische Veränderungen, reduziert werden, was sich in einer gestiegenen Effizienz bemerkbar macht. Ebenso könnte aber auch die Einführung des Chloridliganden mit seinen +M- und -I-Effekt Einfluss auf das System ausüben, indem das Kupferzentrum stabilisiert wird. Ein bathochromer Shift des *OnSets* deutet auf TADF hin, wobei die Energielücke zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand mit 1300 cm^{-1} abgeschätzt werden kann und noch im möglichen Bereich für TADF liegt.^[94,123] Des Weiteren deuten photophysikalische Untersuchungen bei 77K, mit längeren Lebenszeiten um den Faktor 130 bei geringfügig veränderter Quantenausbeute, auf TADF hin. Bei **79** hingegen wird aufgrund längerer Lebenszeiten eher reine Phosphoreszenz vermutet.

2. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 23: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener bimetallischer bzim-Kupfer(I)-Komplexe mit Phosphan Xantphos **82** und **79** sowie dem NHC IDipp **83** im mikrokristallinen Festkörper bei 298K und 77K. *weitere lokales Maximum. **weitere langlebige Lebenszeit, die vermutlich gerätetechnisch vorhanden ist.

Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,Em}$ [nm]	Φ	τ [μ s]	$\langle\tau_{amp}\rangle$ [μ s]	k_r [10^4 s $^{-1}$]
82	298	456*, 485, 517*	0.61	2.1 (8.3)/ 9.5 (56.8)/ 29.6 (34.9)	8.9	69
82	77	450*, 483, 518*	0.60	898.1 (46.2)/ 1509.6 (50.9)/ 4917.6 (2.0)/ 24579.7 (0.9)**	1167.7	0.51
79	298	434*, 465, 489*	0.18	37.0 (22.7)/ 99.0 (60.8)/ 226.6 (12.2)/ 652.0 (4.3)	77.6	2.3
79	77	432, 452*, 463*, 486*, 499*, 526*	0.53	639.7 (12.6)/ 1372.7 (84.8)/ 4169.6 /2.6)	1219.0	0.43
83	298	438*, 467, 496*	0.23	51.1 (3.2)/ 403.6 (29.6)/ 765.5 (65.3)/ 5543.8 (1.9)	452.8	0.51
83	77	434*, 463, 488*	0.25	950.3 (6.9)/ 3517.8 (69.5)/ 6694.5 (20.4)/ 36561.7 (3.2)	3318.9	0.075

Cu₂(bzim)(IDipp)₂ **83** weist ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{max} = 467$ nm auf. Eine moderate Quantenausbeute von $\Phi = 0.23$ und lange Lebenszeit mit $\langle\tau_{amp}\rangle = 452.8$ μ s führen zu geringen strahlenden Ratenkonstanten mit $k_r = 5.1 \cdot 10^3$ s $^{-1}$. Ein möglicher Grund für die geringe Effizienz könnte in einer möglichen Verzerrung liegen. BARAKAT, CUNDARI und OMARY gaben bei einem dreifach korrodierten, trigonal planaren Au(I)-Komplex eine JAHN-TELLER-induzierte, Y- bis T-förmige Verzerrung im angeregten Zustand an, die bereits für vergleichbare in dieser Arbeit gezeigten Cu(I)-Systeme postuliert wurde.^[92,129] Untersuchungen bei 77K zeigen, dass die beobachteten strahlungslosen Übergänge nicht nennenswert unterdrückt werden, da die Quantenausbeute mit $\Phi = 0.25$ nahezu unverändert bleibt. Für eine genauere Aufklärung wären Messungen bei noch tieferen Temperaturen nötig, die einen hohen technischen Aufwand erfordern. Aufgrund langer Lebenszeiten wird Phosphoreszenz als Emissionsmechanismus postuliert.

2.1.5. Photokatalytische Vorexperimente für Ein-Elektronen-Transfer- und Energietransferreaktionen

Im Folgenden werden einige Vorexperimente für die photokatalytische Anwendung einiger zuvor vorgestellten Kupfer(I)-Komplexe beschrieben. Diese werden, falls möglich, mit vergleichbaren Metallkomplexen aus der Literatur verglichen.

2.1.5.1. Bpm-basierte Cu(I)-Komplexe als mögliche Ein-Elektronen-Transferreagenzien

Um die bereits beschriebenen bpm basierten Cu(I)-Komplexe **61-66** als mögliche Ein-elektronentransferreagenzien einsetzen zu können, ist ein oder sind mehrere reversible(s) Redoxpotential(e) notwendig, welche(s) über cyclovoltammetrische Messungen bestimmt werden kann/können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese in DCM durchgeführt, welche teilweise in Abbildung 47 und in Tabelle 24 dargestellt sind. Die vollständigen Spektren sind dem Anhang zu entnehmen.

Während die monometallischen Metallkomplexe **61**, **63** und **65** lediglich irreversible Reduktions- und Oxidationsbanden aufweisen, zeichnen sich die bimetallichen Systeme **62**, **64** und **66** durch ein reversibles Potential von -1.12 V bis zu -1.19 V aus. Für bpm (**58**) werden im gemessenen Bereich keine Potentiale beobachtet. Nur schwache Veränderungen der reversiblen Redoxpotentiale deuten auf einen geringen Einfluss des jeweiligen Phosphanliganden hin. Dies war zu erwarten, da für die niedrigsten elektronischen Übergänge (siehe 2.1.3.1) MLCT-Charakter zum bpm angenommen wird und die Beteiligung der Phosphane, wenn überhaupt, sehr gering ins Gewicht fallen. Das erste Oxidationspotential der monometallischen Kupfer(I)-Komplexe liegt im Bereich von +0.76 V bis +0.96 V und kann dem irreversiblen Cu(I)/Cu(II)-Redoxprozess zugeordnet werden. Größere Unterschiede der Oxidationspotentiale untereinander deuten auf einen unterschiedlich großen Einfluss des Phosphans auf das HOMO-Orbital hin.^[114]

Tabelle 24: Cyclovoltammetriedaten bpm-basierten mono- und bimetallicher Kupfer(I)-Metallkomplexe mit chelatisierenden Phosphanliganden **61-66** gegenüber dem Fc/Fc⁺-Redoxpaar in Dichlormethan mit 0.1 M [*n*-Bu₄N][PF₆] als Hilfselektrolyt. Für den Liganden bpm (**58**) konnten in diesem Bereich keine Potentiale gemessen werden. *irreversible Redoxpotentiale.

Verbindung	E _{Ox,1} [V]	E _{Ox,2} [V]	E _{Red,1} [V]	E _{Red,2} [V]
58	-	-	-	-
61	+0.76*	+1.08*	-1.47*	-1.66*
62	+1.02*		-1.14	
63	+0.89*	+1.04*	-1.50*	
64	+1.02*		-1.12	
65	+0.96*	+1.26*	-1.51*	-1.73*
66	+1.01*		-1.19	

2. Ergebnisse und Diskussion

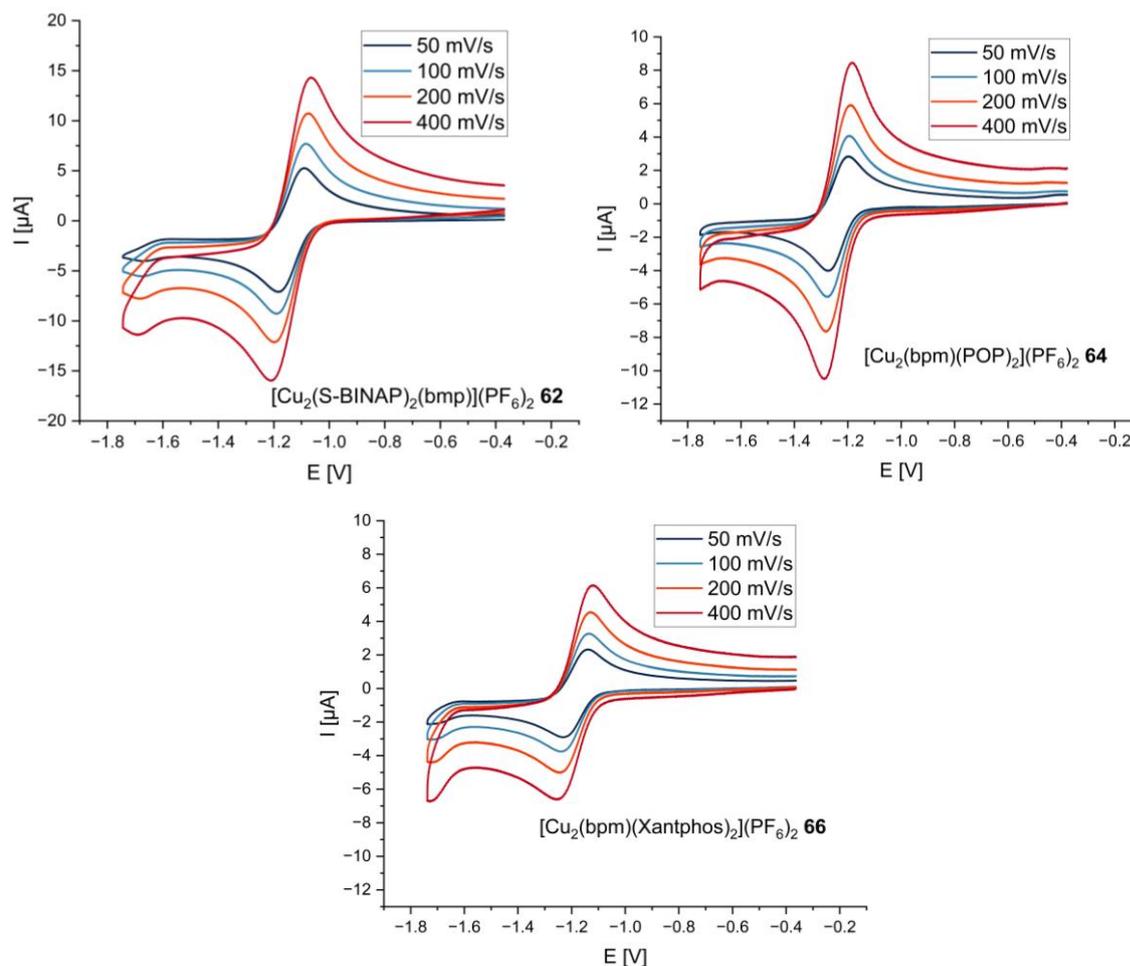


Abbildung 47: Cyclovoltammogramme der Phosphankomplexe **62**, **64** und **66** gegenüber dem Fc/Fc^+ -Redoxpaar in Dichlormethan mit 0.1 M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Hilfselektrolyt.

Vergleichbare $\text{Cu}(\text{I})$ -basierte Metallkomplexe zeigen häufig irreversible Potentiale.^[87,101,130] Aufgrund der Beobachtung eines reversiblen Reduktionspotentials scheinen sich die bimetallichen Kupfer(I)-Komplexe **62**, **64** und **66** als potentielle Ein-Elektronen-Transferreagenzien zu eignen, auch wenn die Stabilität der reduzierten Spezies eher als gering eingeschätzt werden kann.^[131]

2.1.5.2. Energietransferreaktionen an bzim-basierten $\text{Cu}(\text{I})$ -Komplexen

$\text{Cu}(\text{I})$ -basierte Metallkomplexe zeigen häufig in Lösung kein nennenswertes emissives Verhalten, da eine Lösungsmittelkoordination zu einer Exciplexbildung führt und strahlungslose Quenchprozesse ermöglicht.^[73] Anders als bei den bpm- und pbim-basierten Systemen, konnten bei einigen der bzim-basierten Metallkomplexe intensive, gut erkennbare Emission festgestellt werden. Im Folgenden sind photophysikalische Untersuchungen der bzim-basierten monometallischen Kupfer(I)-Komplexe **77** und **81** bei 298K in DCM aufgeführt. Ausgehend von diesen Ergebnissen und damit passend zu den Emissionsenergien wurde die photokatalytische Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Stilben dieser Metallkomplexe untersucht. Hierbei handelt es sich um eine etablierte Reaktion, die bekanntermaßen durch einen DEXTER-Energietransfer katalysiert werden kann.^[55,132]

Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren der bzim-basierten Cu(I)-Verbindungen in DCM sind in Abbildung 48 dargestellt. Wichtige photophysikalische Daten sind Tabelle 25 zu entnehmen.

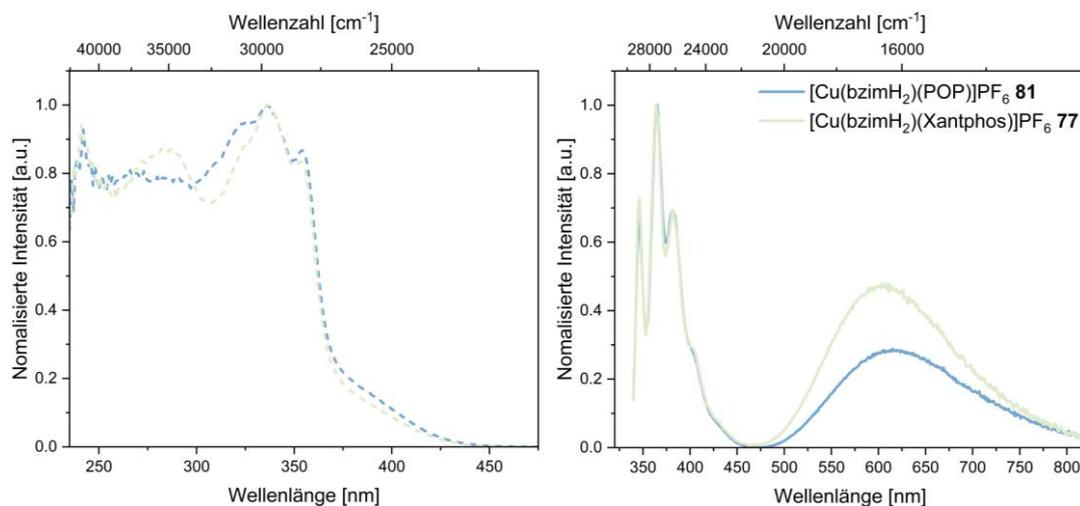


Abbildung 48: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) ausgewählter bzim-basierter monometallischer Kupfer(I)-Metallkomplexe mit dem chelatisierenden Phosphanliganden POP **81** und Xantphos **77** in DCM.

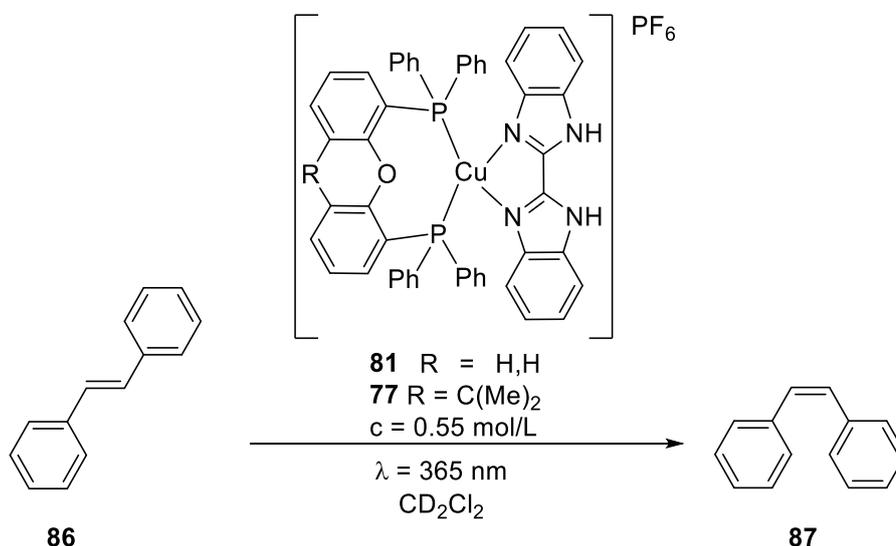
Tabelle 25: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten verschiedener monometallischer bzim-Kupfer(I)-Komplexe mit den chelatisierenden Phosphanen POP **81** und Xantphos **77** in DCM bei 298K. *weiteres lokales Maximum. he: hochenergetisch, ne: niederenergetisch.

Verbindung	T [K]	$\lambda_{max,he}$ [nm]	$\lambda_{max,ne}$ [nm]	ϕ	τ_{he} [ns]	τ_{ne} [μ s]	$\langle\tau_{amp}\rangle$	k_r [s^{-1}]
81	298	346*, 365, 382*	615	0.09 (0.05/ 0.04)	0.98 (72.6)/ 2.3 (27.4)	0.53	1.2 ns, 0.53 μ s	$4.2 \cdot 10^7$, $7.6 \cdot 10^4$
77	298	346*, 364, 382*	600	0.09 (0.04/ 0.05)	1.0 (76.5)/ 2.6 (23.5)	1.7 (88.9)/ 10.1 (11.1)	1.2 ns, 1.9 μ s	$4.2 \cdot 10^7$, $2.1 \cdot 10^4$

Verbindungen **77** und **81** weisen, wie zu erwarten, hohe Ähnlichkeiten in den photophysikalischen Eigenschaften, aufgrund des verwandten strukturellen Aufbaus, auf. Bandenformen aus den Anregungsspektren stimmen mit denen mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie (siehe 2.1.4.1, Abbildung 43) bestimmten überein, was auf eine Photostabilität der Metallkomplexe in DCM hinweist. Beide Metallkomplexe weisen eine duale Emission auf, wobei die hochenergetische Emission mit $\lambda_{max,he} = 364 - 365$ nm liegt. Diese ist zudem vibrationsaufgelöst. Zeitgleich sehr kurze Lebenszeiten $\langle\tau_{amp,he}\rangle = 1.2$ ns (biexponentiell) deuten auf (IL)($\pi\pi^*$)-Übergänge hin.^[133] Da die hochenergetischen Lebenszeiten bei **77** und **81** identisch sind, werden die $\pi\pi^*$ -Übergänge auf dem Bisbenzimidazoliganden vermutet. Die niederenergetische Emission wird für **81** bei $\lambda_{max,ne} = 615$ nm detektiert. Für **77** wird ein leicht hypsochromer Shift zu $\lambda_{max,ne} = 600$ nm beobachtet. Die Emissionsbanden beider Verbindungen sind verhältnismäßig breit, was auf eine starke Beteiligung des MLCT-Charakters am Übergang schließen lässt. Für **81** kann eine niederenergetische

2. Ergebnisse und Diskussion

Lebenszeit von $\langle \tau_{amp,ne} \rangle = 0.53 \mu\text{s}$ (monoexponentiell) bestimmt werden. Die Lebenszeit ist für **77** mit $\langle \tau_{amp,he} \rangle = 1.9 \mu\text{s}$ (biexponentiell) fast um den Faktor vier länger. Die Gesamtquantenausbeuten liegen für beide Metallkomplexe bei $\Phi = 0.09$. Das Verhältnis von hoch- und niederenergetischen Emissionsanteil beträgt etwa 1:1. Die strahlenden Ratenkonstanten k_r liegen für die hochenergetische Emission bei 10^7 und für die niederenergetische Emission bei 10^3 .



Verbindung	Bestrahlung t [h]	Anteil <i>trans</i> -Stilben	Anteil <i>cis</i> -Stilben	Umsatzung [%]
81	0 (dunkel)	1	0	0
	1	0.44	1	70
	2	0.45	1	69
77	0 (dunkel)	1	0	0
	1	0.32	1	76
	2	0.30	1	77

Schema 11: Die photokatalysierte Isomerisierung von *trans*- (**86**) zu *cis*-Stilben (**87**) unter Verwendung der bzim-basierten Cu(I)-Komplexe mit chelatisierenden Phosphanen POP **81** und Xantphos **77** in CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$. Die Anteile wurden mittels Integration für *trans*-Stilben bei $\delta = 7.54 \text{ ppm}$ und für *cis*-Stilben bei $\delta = 6.62 \text{ ppm}$ bestimmt.

Für die photokatalytischen Untersuchungen wurde *trans*-Stilben und Metallkomplex **77** oder **81** in einem Young-NMR vorgelegt und in 0.7 mL CD₂Cl₂ gelöst. Anschließend wurden die Probe für maximal zwei Stunden bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$), wie in Schema 11 zu sehen ist. Hierbei stellte sich heraus, dass bereits nach einer Stunde 70% (**81**) und 76% (**77**) *trans*- zu *cis*-Stilben umgesetzt wurden. Nach zwei Stunden ist keine Umsatzsteigerung zu beobachten. Unter Lichtausschluss läuft die Reaktion nicht ab. MUTHIG konnte mit einem Kupfer(I)-Halbsandwichkomplex eine Umwandlung von 90% in THF erzielen.^[87] Da jedoch die elektronischen Eigenschaften leicht steuerbar sind, sollten in Zukunft Änderungen an den Triplettzustandsenergien Energietransferreaktionen auf viele weitere Substrate ermöglichen. Durch die Verwendung von Kupfer(I)-Komplexe können (photo-)katalytische Prozesse nachhaltiger gestaltet werden, indem Ir(III)- oder Pt(II)-basierte Photosensibilisatoren ersetzt werden.^[134]

2.1.6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde über die Synthese und die photophysikalischen Eigenschaften bpm-, pmbim- und bzim-basierter monometallischer und bimetallischer Kupfer(I)-Komplexe berichtet. Diese sind leicht zugänglich und decken in Abhängigkeit des Brücken- und Donorliganden ein breites Spektrum vom Blauen bis in den NIR-Bereich ab. Während einige vorgestellte Verbindungen effiziente nichtstrahlende Zerfallsprozesse aufweisen, wurden auch Kupfer(I)-Komplexe mit Quantenausbeuten ϕ von bis zu 0.61 mit strahlenden Ratenkonstanten k_r von bis zu $6.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ im Festkörper bei Raumtemperatur charakterisiert. Bei vielen Verbindungen deuten Tieftemperaturmessungen bei 77K auf eine Beteiligung von TADF am Emissionsmechanismus hin.

Die Ergebnisse der Untersuchung von intramolekularer Exzitonenkopplung zeigen, dass sich durch die Einführung eines zweiten Kupfer(I)-Atoms am bpm- bzw. bzim-Brückenliganden, wie postuliert, das Übergangsdipolmoment μ steigern lässt. Da sowohl das Übergangsdipolmoment wie auch der Extinktionskoeffizient ein direktes Maß für die Erlaubtheit eines elektronischen Übergangs darstellen, bietet die Bestimmung von ϵ mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie eine zusätzliche Möglichkeit, die Zunahme von μ zu bestätigen. Im Fall des pmbim-Liganden zeigen mono- und bimetallische Systeme keine Zunahme der Extinktionskoeffizienten ϵ , was vermutlich auf die niedrigere Symmetrie und ein damit einhergehendes Verbot der Kopplung zurückzuführen ist.

Während im Festkörper bei bpm-basierten Systemen die maximal mögliche strahlende Ratenkonstante $k_{r,max}$ steigt, wurde bei keinem der untersuchten pmbim- und bzim-basierten Kupfer(I)-Komplexe eine Zunahme der strahlenden Ratenkonstante k_r beobachtet. Möglicherweise spielen Lösungsmittelmoleküle, Verzerrung oder Molekülschwingungen, aber auch Geometrieänderungen von mono- und bimetallischen Komplexen eine Rolle, was die Vergleichbarkeit einschränkt. Ein Ziel in weiteren Arbeiten sollte daher die Reduzierung derartiger Einflüsse zu sein. Des Weiteren erschweren multiexponentielle Zerfälle sowie zum Teil niedrige Quantenausbeuten ϕ , aber auch der unterschiedliche Beitrag von TADF zum Emissionsmechanismus die abschließende Bewertung des Phänomens. Darüber hinaus scheint es sinnvoll, die Löslichkeit der Brückenliganden zu erhöhen, um flexibler in der Synthesedurchführung zu werden. Dies gelang beispielsweise durch die vierfach methylierten oder fluorierten Bisbenzimidazole, welche wiederum Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften haben. Allerdings müssen hier die Versuchsbedingungen weiter optimiert werden. Ebenso wäre der Wechsel zu anderen tetradentaten Liganden, wie z.B. auf der Basis von Phosphor, um eine höhere Flexibilität im Komplexdesign zu ermöglichen und potentiell effizientere Emitter zu generieren, interessant.

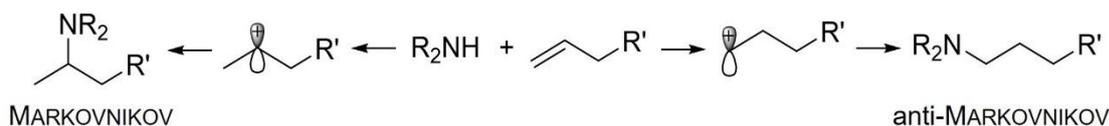
Im Rahmen der Untersuchungen wurden im Fall der bpm-basierten bimetallischen Komplexe für Kupfer(I)-Verbindungen ungewöhnliche reversible Reduktionspotentiale beobachtet, die sie als potentielle Ein-Elektronen-Transferreagenzien ausweisen. Die Möglichkeit der Energieübertragung von bzim-basierten Kupfer(I)-Komplexen auf organische Substrate über einen DEXTER-Mechanismus für photokatalytische Umwandlungen wurde in ersten Versuchen bereits nachgewiesen.

2.2. Synthese bimetallischer Systeme auf Basis von Kupfer(I)- und Gruppe(IV)-Metallen

In diesem Kapitel wird über die Synthese heteronuklearer bimetallischer Systeme auf Basis von Kupfer(I)- und Gruppe(IV)-Metallen berichtet, welche in Zukunft in Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt werden sollen. Das hohe Interesse an dieser Reaktion wird im Folgenden erläutert. Hierbei wird auch auf mögliche Probleme bei der Durchführung eingegangen sowie Möglichkeiten beschrieben, diese zu umgehen.

2.2.1. Hydroaminierung von ungesättigten Olefinen

Als eine der Top 10 Herausforderungen der Katalyse wird die atomökonomische Hydroaminierung angesehen.^[100] Bei der Hydroaminierung werden durch die formelle Addition eines sekundärenamins an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen tertiäre Amine gebildet. Als Edukte können sowohl Alkene als auch Alkine eingesetzt werden und die Reaktion kann inter- und intramolekular verlaufen. Bei der Addition über die ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung können allerdings verschiedene Isomere entstehen (siehe Schema 12): MARKOVNIKOV und anti-MARKOVNIKOV.



Schema 12: Schematische Darstellung zur Bildung des MARKOVNIKOV- und anti-MARKOVNIKOV-Produkts.

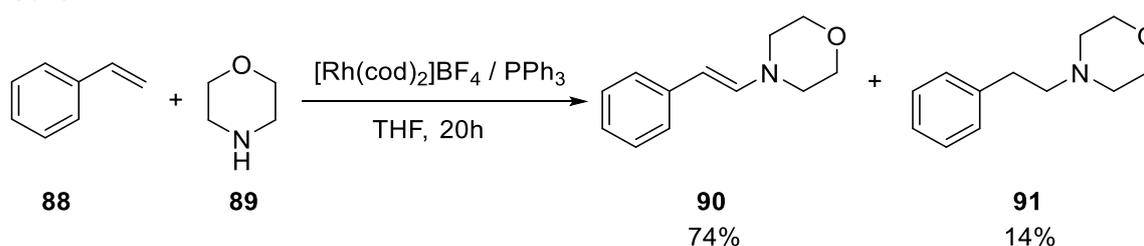
Nach der MARKONIKOV-Regel erfolgt in der Regel die Bildung des Isomers mit dem stabileren intermediären Elektrophil, während die Bildung des anti-MARKOVNIKOV-Produkts schwieriger, aber synthetisch wünschenswerter ist. Von hoher Bedeutung für die Industrie ist beispielsweise das Hexamethyldiamin, ein Edukt für die Nylonherstellung. Durch eine Nickel-katalysierte Hydrocyanierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen von 1,3-Butadien und anschließender Nitrilreduktion durch Hydrierung kann das gewünschte Produkt erhalten werden.^[135] Dieses Beispiel verdeutlicht, dass das anti-MARKOVNIKOV-Produkt nur über Umwege erhalten werden kann und sowohl atomökonomisch als auch gesundheitlich durch die Verwendung von Blausäure oder Cyaniden weiteren Optimierungen bedarf, zumal die weltweite Produktion von Nylon-6 bis 2024 voraussichtlich 8.9 Millionen Tonnen pro Jahr erreichen wird.^[136]

Für den schlechten direkten Zugang zum anti-MARKOVNIKOV-Produkt sind verschiedene thermodynamische und kinetische Barrieren bei der Hydroaminierung von Alkenen verantwortlich:

1. Die elektrostatische Abstoßung vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs und der elektronenreichen Doppelbindung.
2. Die [2+2]-Cycloaddition von des Amins an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist aufgrund des großen Energieunterschieds von $\pi(\text{C}=\text{C})$ und $\sigma(\text{N}-\text{H})$ verboten.
3. Die Enthalpie ΔS ist negativ und ist daher bei hohen Temperaturen nicht begünstigt.
4. In den meisten Fällen ist die Reaktion thermoneutral oder nur leicht exergonisch.

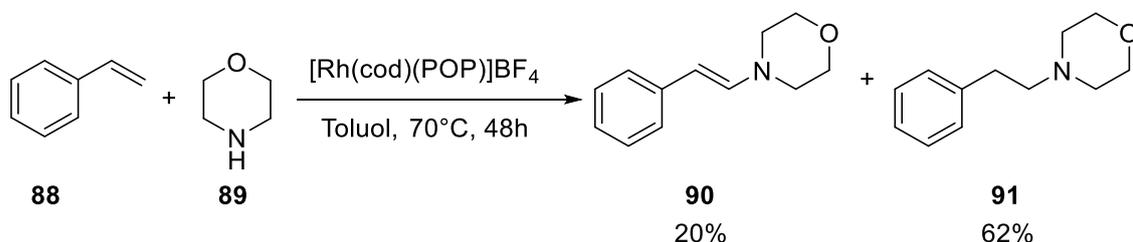
Um diese Barrieren zu umgehen, wurden in den letzten Jahren Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen entwickelt. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die späten Übergangsmetalle, wie z.B. Rhodium, Iridium oder Platin, aber auch die frühen, wie Titan und Zirkonium. Ein weiterhin ungelöstes Problem ist die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.^[137]

Dass prinzipiell auch das anti-MARKOVNIKOV-Produkt möglich ist, konnten BELLER *et al.* 1999 zeigen (siehe Schema 13). Bei der Reaktion von Styrol mit Morpholin wurde ein Rhodium-basierter Katalysator verwendet und als Produkt u.a. das hydroaminierte anti-MARKOVNIKOV-Produkt mit 14% erhalten. Dabei wurde auch das Enamin, welches durch eine β -Hydrideliminierung als Hauptprodukt gebildet wird, mit einer Ausbeute von 74% isoliert.^[138]



Schema 13: Rh(II)-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Styrol und Morpholin nach BELLER *et al.*^[138]

HARTWIG *et al.* optimierte wenig später diese Reaktion, indem die Triphenylphosphane durch POP-Liganden ausgetauscht wurden (siehe Schema 14). Zwar bildete sich immer noch das Enamin (20%), allerdings konnte das anti-MARKOVNIKOV-Produkt mit einer Ausbeute von 62% erhalten werden.^[139]

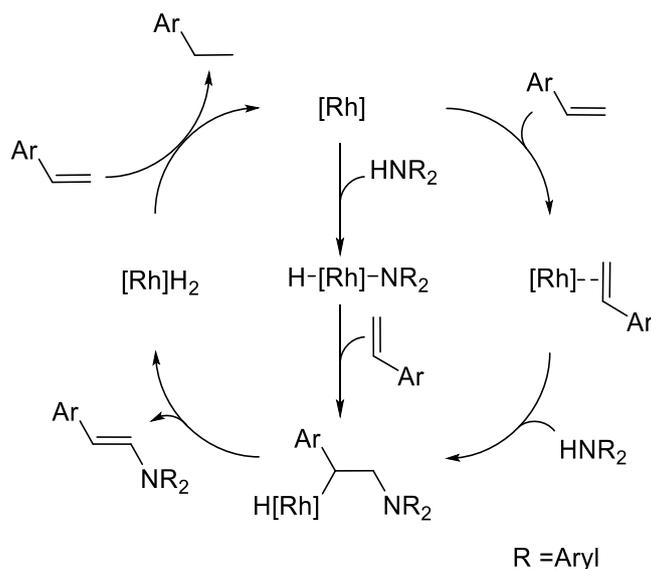


Schema 14: Optimierte Rh(II)-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Styrol und Morpholin nach HARTWIG *et al.*^[139]

Generell ist die Hydroaminierung von Olefinen mittels kationischer später Übergangsmetallkatalyse über zwei Mechanismen möglich (siehe Schema 15): Zum einen über die Aminaktivierung und zum anderen über die Olefinaktivierung. Bei der Aminaktivierung inseriert das Rhodiumzentrum in die Stickstoff-Wasserstoff-Bindung durch eine oxidative Addition. Alternativ kann die H-Rh-NR₂-Spezies durch die Koordination des Amins erfolgen, wobei sich eine Deprotonierung am koordinierenden Stickstoff und eine anschließende Protonierung am Rhodiumzentrum anschließt. Der erhaltene Amido-Hydrido-Komplex inseriert in das Olefin und bildet eine Alkyl-Rhodium-Spezies. Durch eine β -Hydrideliminierung wird das Produkt als Enamin erhalten. Die zudem entstandene Rhodium-Dihydrid-Spezies wird durch eine Hydrierung eines zweiten Styrols zur katalytisch aktiven Rhodium(I)-Spezies zurückgebildet. Erfolgt die Katalyse über die Olefinaktivierung wird zunächst ein Rhodium-Olefin-Komplex gebildet, der zu einer Aufspaltung der

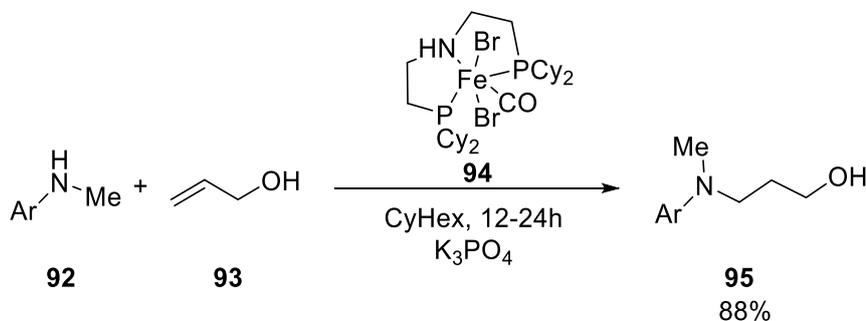
2. Ergebnisse und Diskussion

Doppelbindung führt. Der anschließende nukleophile Angriff des Amins auf die Rhodium-Olefin-Spezies führt ebenfalls zum Alkyl-Rhodium-Komplex.^[138]



Schema 15: Katalysezyklus zur Hydroaminierung von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ nach BELLER *et al.*^[138]

XIAO und WANG *et al.* gelang es im Jahre 2019 ein katalytisches System zu entwickeln, welches auf einem Pincer-PNP-Fe(III)-Komplex (**94**), einer schwachen Base und einem unpolaren Lösungsmittel beruht (siehe Schema 16). Das anti-MARKOVNIKOV-Produkt wurde bei über 70 Substraten gebildet. Somit zeigt das vorgestellte System eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf.^[140]

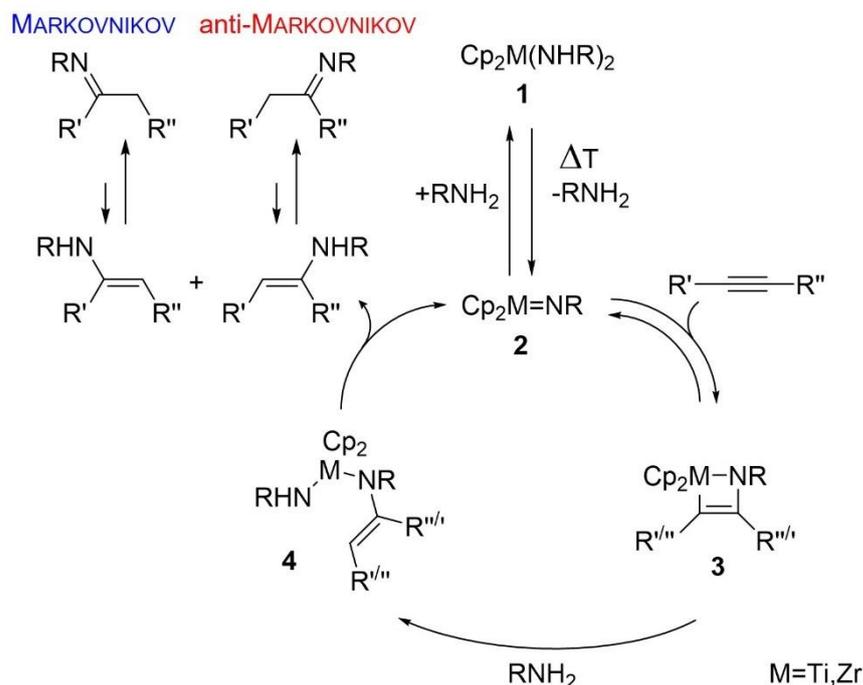


Schema 16: Beispielhafte Darstellung einer Fe(III)-katalysierten Hydroaminierung eines Allylalkohols mit einem Arylamin nach XIAO und WANG *et al.*^[140]

Wie bereits erwähnt, wurde in den letzten Jahren auch an Katalysatoren geforscht, die auf Basis von Gruppe(IV)-Metallen beruhen. Im Gegensatz zu den späten Übergangsmetallen wird bei den frühen Übergangsmetallen ein grundlegend anderer Katalysemechanismus vorgeschlagen (siehe Schema 17): Im Katalysezyklus nach DOYE *et al.* bildet sich durch α -Eliminierung die katalytisch aktive Imido-Spezies, worauf eine [2+2]-Cycloaddition des Alkins folgt. Nachdem die M-C-Bindung durch ein Amin protoniert wurde, spaltet sich das hydroaminierte Produkt durch eine weitere α -Eliminierung ab und der Katalysator wird zurückgebildet.^[102,103]

Als grundlegendes Problem der Gruppe(IV)-Metallkatalysatoren stellte sich jedoch die geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen heraus, wodurch sich sowohl

MARKOVNIKOV als auch anti-MARKOVNIKOV-Produkte in verschiedensten Verhältnissen bilden.^[141–145]



M	R	R'	R''	MARKOVNIKOV: anti-MARKOVNIKOV
Zr	2,6-Me ₂ C ₆ H ₁₃	Ph	Me	18:82
Zr	2,6-Me ₂ C ₆ H ₁₃	<i>n</i> Pr	Me	35:65
Zr	2,6-Me ₂ C ₆ H ₁₃	<i>i</i> Pr	Me	46:54
Ti	Ph	<i>n</i> C ₁₀ H ₂₁	H	7:1
Ti	4-MeC ₅ H ₄	Ph	H	1:4
Ti	4-MeC ₅ H ₄	<i>n</i> C ₁₀ H ₂₁	H	5:2
Ti	4-MeC ₅ H ₄	Ph	Me	2:98
Ti	<i>t</i> Bu	<i>n</i> C ₄ H ₉	H	1:>99
Ti	<i>i</i> Bu	<i>n</i> C ₄ H ₉	H	1:3
Ti	Ph	<i>n</i> C ₄ H ₉	H	3:1

Schema 17: Postulierter thermischer Katalysezyklus der Hydroaminierung mit einem Titan-basierten Katalysator nach DOYE. R, R' und R'' sind aus der Tabelle zu entnehmen.^[102,103,141–145]

2.2.2. Bimetallische Photokatalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen

Wie zuvor bereits unter 1.1.1 erwähnt, können monometallische Photokatalysatoren eine Vielzahl an Reaktionen katalysieren. Insbesondere $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**2**) ist hier besonders gut erforscht. Leider sind diese Systeme jedoch meistens auf Energie- und Ladungstransfer beschränkt und im Falle einer Photoredoxreaktion kann es durch die angeregte Radikalspezies zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen. Die photoangeregte Metallkatalyse ist besonders vielversprechend, da diese einen günstigen und alternativen Reaktionspfad im Vergleich zur thermischen Katalyse eröffnet. Obwohl sich durch die Anpassung der Triplettenergien eine Vielzahl von Substraten umsetzen lässt, ist die Vorhersage der Reaktivität der angeregten Moleküle schwierig. Dies liegt an der chemischen

2. Ergebnisse und Diskussion

Modifikation des Photokatalysators während der Reaktion, wie z.B. durch Ligandenaustausch, wodurch sich katalytische und photophysikalische Eigenschaften nicht getrennt voneinander beeinflussen lassen.

Diese Systeme bieten kleinstmöglichen Abstand zwischen zwei Metallzentren und die Möglichkeit eines kaskadenähnlichen Verlaufs der Orbitale vom angeregten Sensibilisator zum katalytischen Zentrum über den Brückenliganden für effektive MMCT oder MLCT→LMCT-Übergänge. So scheinen sich *N*-heterozyklische tetradentate Liganden für die Verknüpfung von Photosensibilisator und katalytischem Zentrum zu eignen.

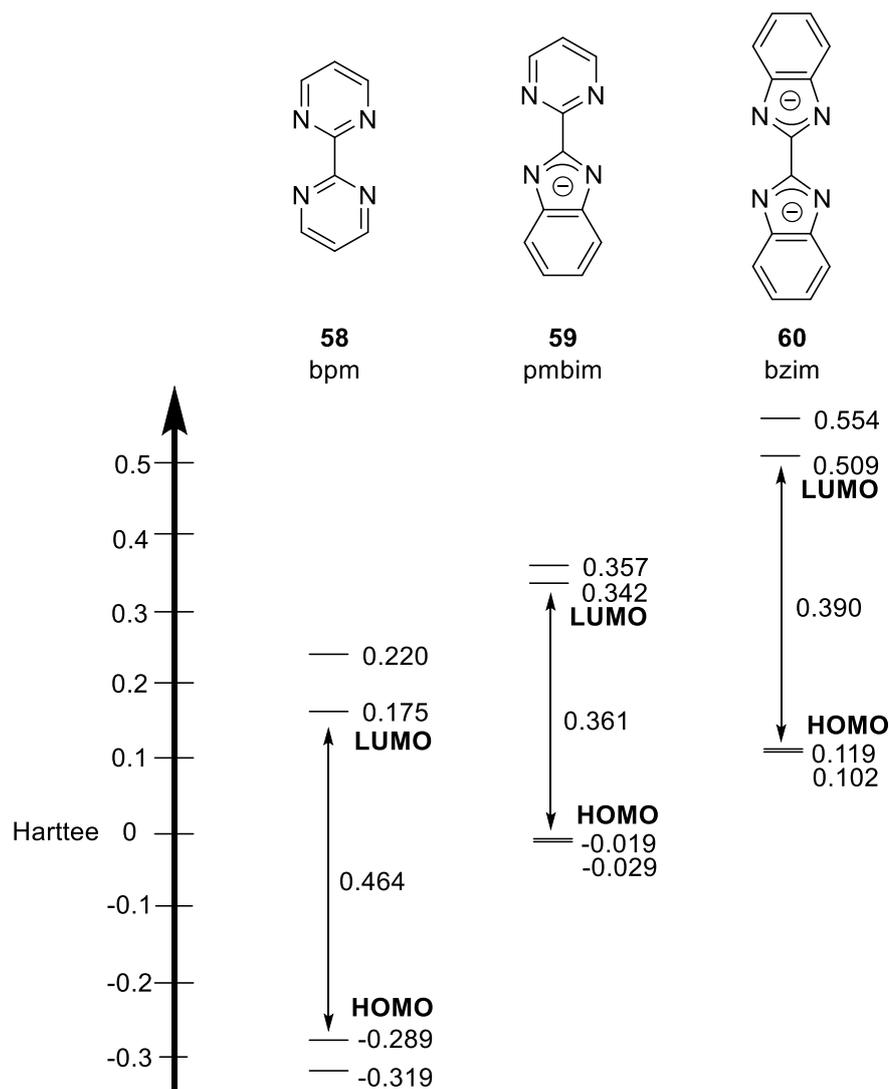
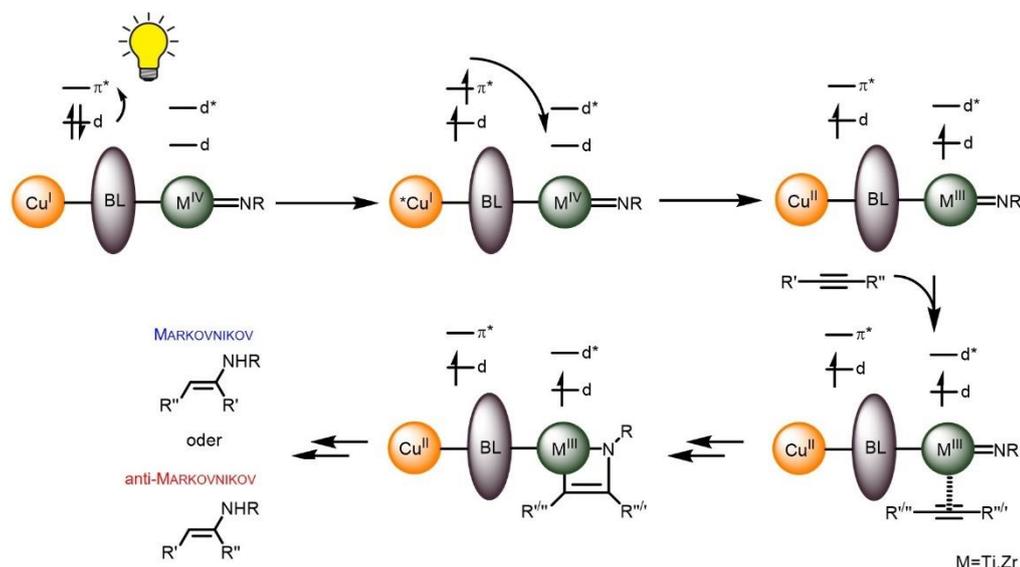


Abbildung 49: Energielevel von HOMO und LUMO der Liganden bpm, pmbim und bzim nach HAGA *et al.* im Vergleich zu Hartree.^[111]

So besitzen *N*-heterozyklische Moleküle auf Basis von Pyridin, Pyrimidin und Pyrazin niedrig liegende π -Orbitale und sind dadurch gute π -Akzeptoren, was vorteilhaft für MLCT-Übergänge ist. Nachteilig ist jedoch die fehlende Stabilisierung des katalytischen Metallzentrums. Umgangen werden kann dies durch die Einführung von Benzimidazol-basierten Liganden mit guten π -Donor-Eigenschaften. Diese ermöglichen eine Stabilisierung des Metallzentrums, allerdings liegen hier die entsprechenden Orbitale energetisch höher.^[111]

Eine Übersicht der HOMO- und LUMO-Energien von 2,2'-Bipyrimidin (bpm), 2-(2-Pyrimidinyl)benzimidazol (pmbim) und Bisbenzimidazol (bzim) ist in Abbildung 49 dargestellt.

Das Konzept der bimetallichen Photokatalyse wird im Folgenden auf andere katalytische Zentren übertragen. So wird ein Gruppe(IV)-Metall, welches katalytisch aktiv bei Hydroaminierungsreaktionen ist, verwendet.^[102,103] Auf diese Weise soll der Katalysezyklus nach DOYE^[102,103] mittels Photosensibilisierung beeinflusst werden. Aufgrund der guten Verfügbarkeit von Gruppe(IV)-Elementen eignen sich diese besser als teure Übergangsmetalle wie z.B. Ruthenium oder Iridium. Titan zählt zu den häufigsten Elementen der Erdkruste und kommt üblicherweise in Mineralien oder gediegen vor.^[65] Nachteilig ist bei diesen Elementen jedoch, dass diese Katalysatoren relativ unselektiv sind und nur eine geringe Toleranz gegenüber funktionalen Gruppen besitzen. Diese Problematik soll durch einen Ladungs- oder Energietransfer vom Photosensibilisator über den Brückenliganden zum katalytischen Zentrum umgangen werden (siehe Schema 18). Durch die Generierung eines elektronenreichen Stickstoffs während des regioselektiven Schritts, der Alkininsertion (siehe Schema 17), soll Regioselektivität zum anti-MARKOVNIKOV-Produkt gelingen. Als Photosensibilisator dient hierbei Kupfer(I), welches bereits in anderen bimetallichen Systemen zum Einsatz kommt.^[97,146]



Schema 18: Postulierte photokatalysierte Hydroaminierung eines Alkins, mit einem Photosensibilisator (hier Cu(I)), einem Brückenliganden (BL) sowie einen katalytischen Zentrum (hier ein Gruppe(IV)-Metall).

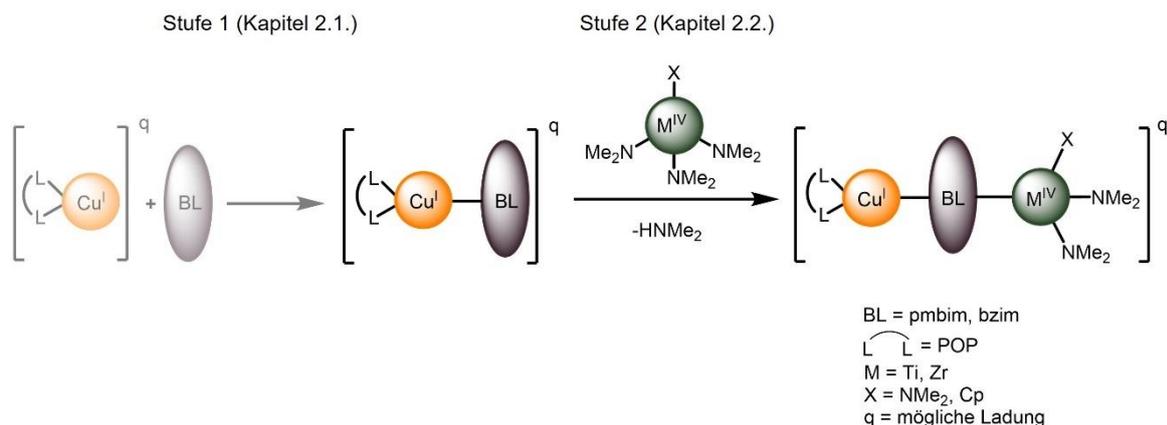
2.2.3. Synthese und Charakterisierung

Um verschiedene heteronukleare bimetalliche Systeme zu generieren, wurden als Basis zunächst die monometallischen Cu(I)-Systeme, welche bereits unter 2.1 beschrieben wurden, verwendet. Dabei handelt es sich um die POP-basierten Übergangsmetallkomplexe [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (**69**) und [Cu(bzimH₂)(POP)]PF₆ (**81**), die durch das chelatisierende Phosphan POP eine zusätzliche Stabilität am Cu-Zentrum gemäß der 18-VE-Regel widerfahren. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde auch der Kupfer(I)-Komplex mit dem NHC IDipp (**75**) verwendet. Bei diesen Systemen sind bereits Photosensibilisator (Cu) und Brückenligand (2-(2-Pyrimidinyl)benzimidazol (pmbim) und Bisbenzimidazol (bzim) miteinander verknüpft. Es konnte bereits gezeigt werden, dass MLCT-Übergänge auf den Brückenliganden erfolgen. Als mögliches Gegenion wurde das relativ inerte und schwach

2. Ergebnisse und Diskussion

koordinierende Hexafluorophosphat verwendet, wobei es sich um ein gebräuchliches und häufig verwendetes Anion handelt.^[70,94,111,112]

Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wird versucht das katalytische Zentrum, auf Basis von Ti(IV) oder Zr(IV), an den Kupferkomplex zu koordinieren. Zu Beginn wurden als Reaktanten die Verbindungen $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (**96**), $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**), $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**) oder $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**) eingesetzt (siehe Schema 19). Durch mehrere Dimethylaminoliganden bieten diese die Möglichkeit einer α -Eliminierung zur Bildung der katalytisch aktiven Imido-Spezies nach erfolgreicher Koordination.^[102,103] Der Cyclopentadienylligand soll mit seiner Elektronendichte und seinem sterischen Anspruch das Gruppe(IV)-Metall stabilisieren.^[147]

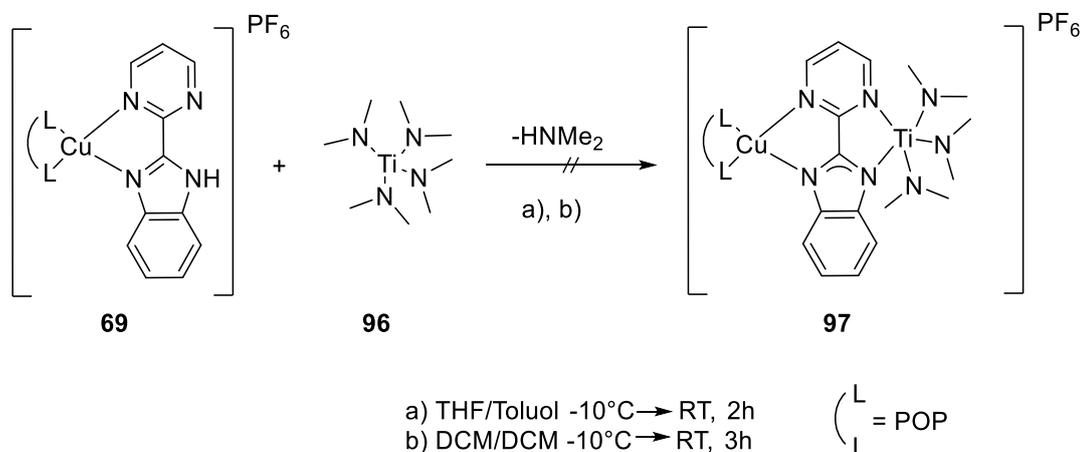


Schema 19: Schematische Darstellung der geplanten Synthese von heteronuklearen bimetallicen Übergangsmetallkomplexen auf Basis von Kupfer(I)- und Gruppe(IV)-Metallen.

Da die monometallischen Cu(I)-Verbindungen bereits zuvor vollständig charakterisiert wurden, liegt der Fokus in diesem Kapitel auf den zweiten Schritt der Synthese, der Koordination eines Gruppe(IV)-Metalls. Dabei wurden viele mögliche Reaktionsbedingungen ausprobiert, die im Folgenden genauer erläutert werden. Eine Isolierung der gewünschten Zielverbindungen gelang nicht. Zu Beginn wird als Brückenligand pmbim verwendet, der in der Arbeitsgruppe STEFFEN bereits etabliert wurde. Dieser ermöglicht mit seinem sekundären Amin eine Säure-Base-Reaktion mit Amido-Gruppe(IV)-Komplexen, indem der Gruppe(IV)-Komplex als interne Base verwendet werden kann, wobei Dimethylamin die Abgangsgruppe bildet.

2.2.4. Koordination von Gruppe(IV)-Amidokomplexen an [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ und pmbim

Zunächst wurde der zuvor erhaltene Kupfer(I)-Komplex [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (**69**) versucht mit Ti(NMe₂)₄ (**96**) umzusetzen (siehe Schema 20).



Schema 20: Postulierte Umsetzung von [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (**69**) mit Ti(NMe₂)₄ (**96**) bei verschiedenen Bedingungen.

Hierzu wurde **69** in Lösung vorgelegt und frisch destilliertes, in etwas Lösungsmittel gelöst und **96** unter Schutzgasatmosphäre hinzugegeben. Unter a) wurde **69** in -10°C kaltem THF vorgelegt und **96** in Toluol langsam hinzugefügt, wobei sich die Suspension rot verfärbte. Hierbei löste sich der Kupferkomplex nicht vollständig und es bildete sich eine gelbe Suspension in roter Lösung. Nach Trennung werden diese unabhängig voneinander mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum des gelben Feststoffs in C₆D₆ (siehe Abbildung 50) zeigt vier signifikante Signale im Bereich von δ ≈ 1.4 - 3.6 ppm und weitere im aromatischen Bereich. Die ausgeprägten Signale bei δ = 1.41 ppm und δ = 3.57 ppm sind THF zuzuordnen. Bei den beiden Signalen bei δ = 2.11 ppm und δ = 2.19 ppm könnte es sich um die koordinierende Titan-Spezies handeln, wobei das Verhältnis zu den aromatischen Protonen etwas zu niedrig ist. Im aromatischen Bereich sind klare und gut voneinander getrennte Signale mit einer hohen Symmetrie zu erkennen, was eine Integration vereinfacht. Auffällig ist, dass kein azides Proton des sekundären Amins mehr vorhanden ist, was ebenfalls für eine Koordination spricht. Gegen eine Koordination spricht allerdings die hohe Symmetrie an Signalen. Im ³¹P{¹H}-NMR sind zwei Signale bei δ = -12.85 ppm und δ = -15.50 ppm für eine koordinierende Phosphan-Metall-Spezies sowie Ansätze eines Septetts bei δ = -142.69 ppm zu erkennen. Das Dublett bei δ = -71.2 ppm im ¹⁹F-NMR kann dem Gegenion PF₆⁻ zugeordnet werden. Des Weiteren sind weitere Fluor-Signale über das gesamte Spektrum erkennbar. Das intensivste wird als Triplett bei δ = -165.5 ppm (J_{X-F} = 24.3 Hz) gefunden (siehe Abbildung 51). Im ¹H-NMR-Spektrum vom roten Filtrat in C₆D₆ ist eine hohe Konzentration von **96** festzustellen. Aufgrund der Unlöslichkeit des Kupfer-Edukts **96** in Toluol lassen sich die NMRs von Edukt und Produkt in C₆D₆ leider nicht miteinander vergleichen.

Gasdiffusion-Kristallisationsansätze in THF bzw. Toluol gegen *n*-Pentan, *n*-Hexan und Diethylether führten zum Erhalt von gelben Kristallen, die sich der bimetallichen Kupfer-Spezies [Cu₂(pmbim)(POP)₂]PF₆ (**70**) zuordnen lassen. Diese wurde bereits unter 2.1.2.2

2. Ergebnisse und Diskussion

charakterisiert. Hochaufgelöste massenspektrometrische Untersuchungen des gelben Feststoffs bestätigt die Bildung von **70**.

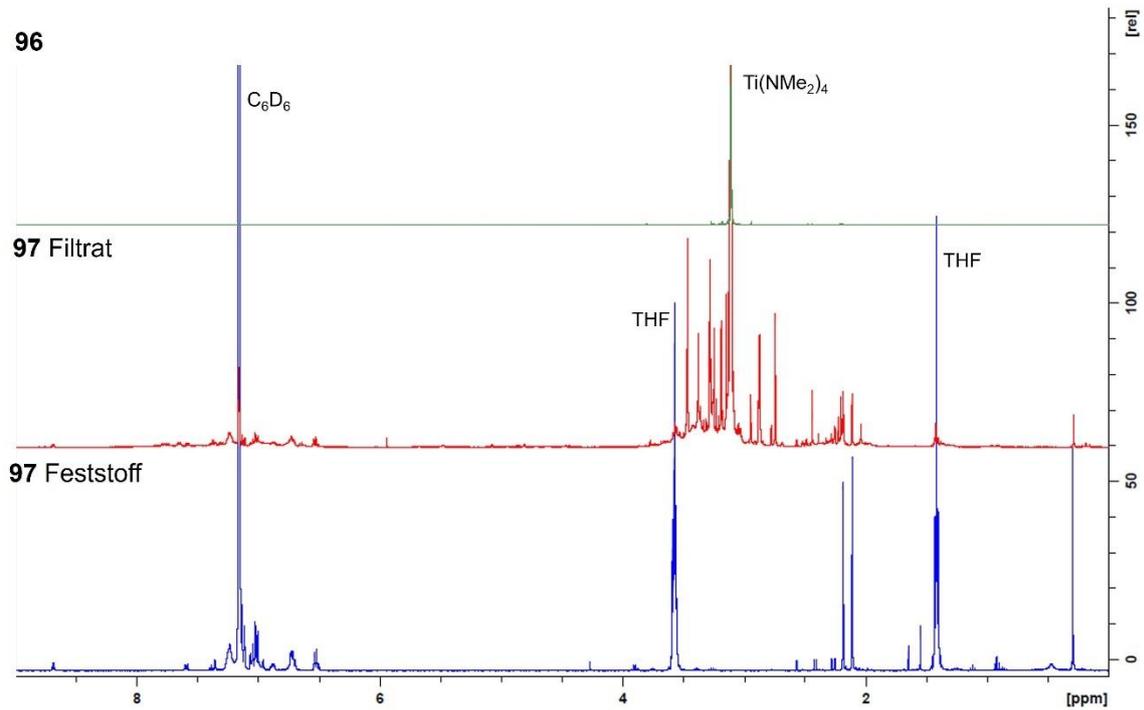


Abbildung 50: ¹H-NMR-Spektren zur Umsetzung von [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (**69**) mit Ti(NMe₂)₄ (**96**). Dargestellt ist das Filtrat (rot) und der Feststoff (blau) von **97**, umgesetzt in THF/Toluol sowie **96** (grün) aufgenommen in C₆D₆.

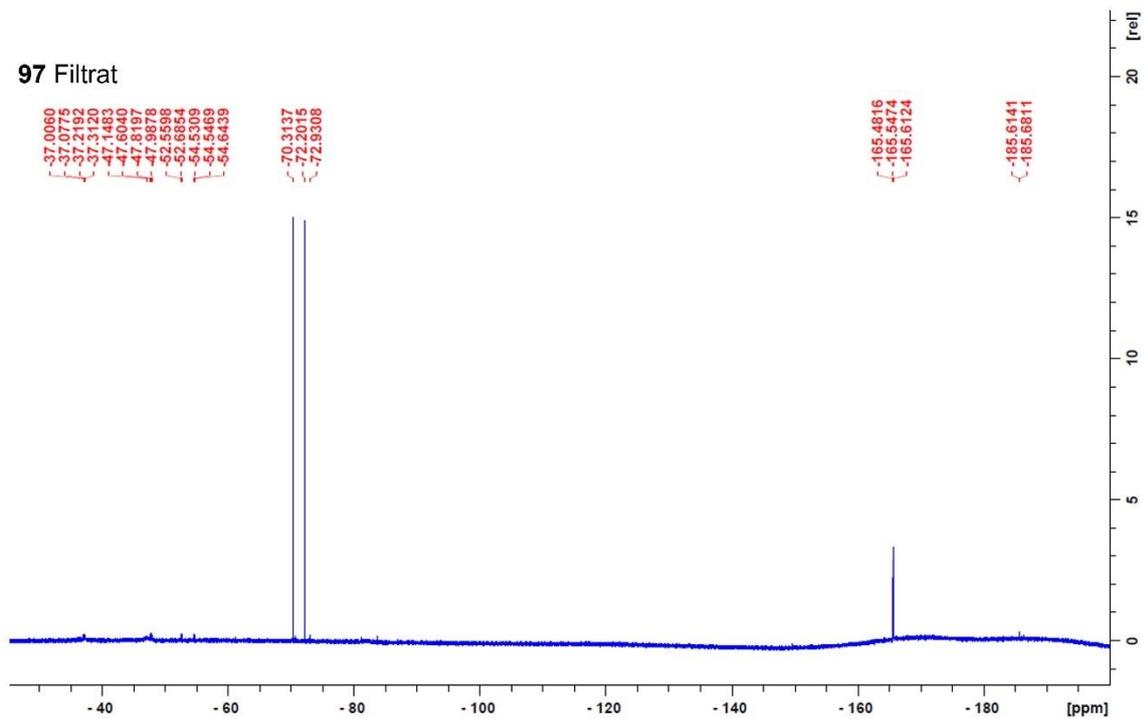


Abbildung 51: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Filtrats **97** nach der Umsetzung von [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (**69**) mit Ti(NMe₂)₄ (**96**) in THF/Toluol, aufgenommen in C₆D₆.

Im Arbeitskreis STEFFEN wurde bei der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pmbimH})]\text{PF}_6$ (**74**) mit **96** in THF ein ähnliches Verhalten festgestellt. So konnte der bimetallische Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{IDipp})_2(\text{pmbim})]\text{PF}_6$ (**76**) detektiert werden. Im roten Nebenprodukt werden Ti(IV)-pmbim-Polymere angenommen.^[148]

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Kupfer(I)-Vorstufe **69** lag ein ständiger Überschuss der Titan(IV)-Spezies vor, wodurch sich der Ablauf der Reaktion verändert haben könnte. Daher ist auch eine hohe Konzentration an unreaktierten **96** festzustellen, weshalb andere Lösungsmittel getestet wurden. Dabei stellte sich heraus, dass **96** als Base stabil in Dichlormethan ist. Da die Synthese von **69** in Dichlormethan erfolgte, scheint es sich um ein geeignetes Lösungsmittel zu handeln. Ähnliche Reaktion in Dichlormethan sind literaturbekannt.^[149]

So wurde in b) das Lösungsmittel THF durch Dichlormethan ersetzt und alle anderen Parameter identisch gehalten. Hierbei bildete sich nach Hinzugabe des Titankomplexes eine rote Lösung und ein braun-roter Feststoff fiel aus. Nach Filtration wurden beide Fraktionen mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das Filtrat zeigt im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 52) im aromatischen Bereich erneut eine hohe Symmetrie. Signale, die den Dimethylamido-Liganden zuzuordnen wären, lassen sich nicht identifizieren. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Signal bei $\delta = -13.8$ ppm für eine koordinierende Phosphan-Metall-Spezies sowie Ansätze eines Septetts bei $\delta = -144.5$ ppm zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum vom nur schwach löslichen braun-roten Feststoff sind neben identischen aromatischen Signalen des Filtrats zwei Dubletts bei $\delta = 2.86$ ppm und $\delta = 2.89$ ppm zu erkennen, die vermutlich einer Titanspezies zuzuordnen sind. Lösungsexperimente in verschiedenen Medien schlugen jedoch fehl.

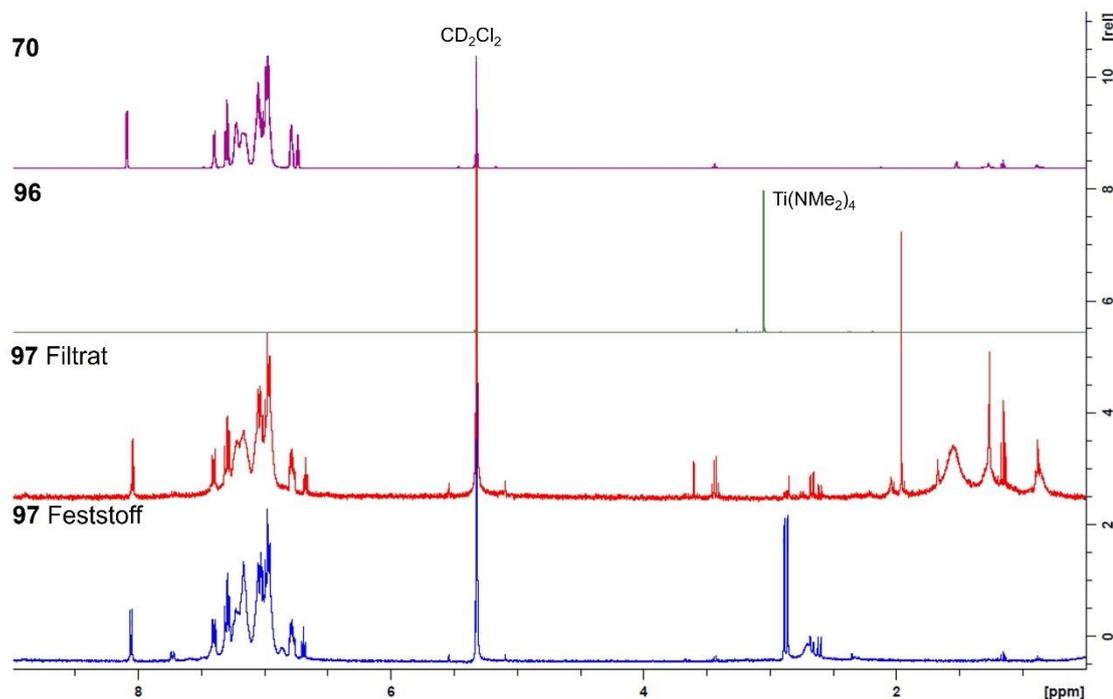


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektren zur Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (**96**). Dargestellt ist das Filtrat (rot) und der Feststoff (blau) von **97** sowie **96** (grün) in DCM, aufgenommen in CD_2Cl_2 . $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) (lila) dient als Vergleich.

2. Ergebnisse und Diskussion

Generell weisen die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren eine hohe Ähnlichkeit zum bereits zuvor detektierten $[\text{Cu}_2(\text{POP})_2(\text{pmbim})]\text{PF}_6$ (**70**) auf (siehe Abbildung 52 und Abbildung 53). Konzentrationsbedingt lassen sich keine Nebenprodukte im ^{31}P - und ^{19}F -Spektrum detektieren. Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigte die Bildung von **70**.

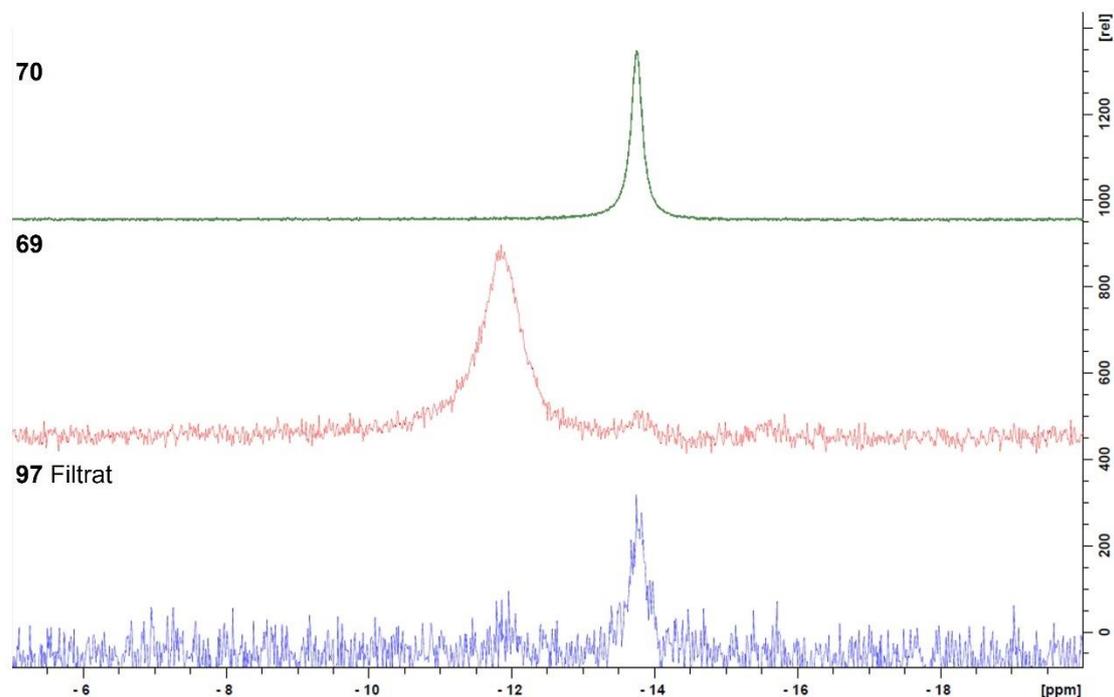
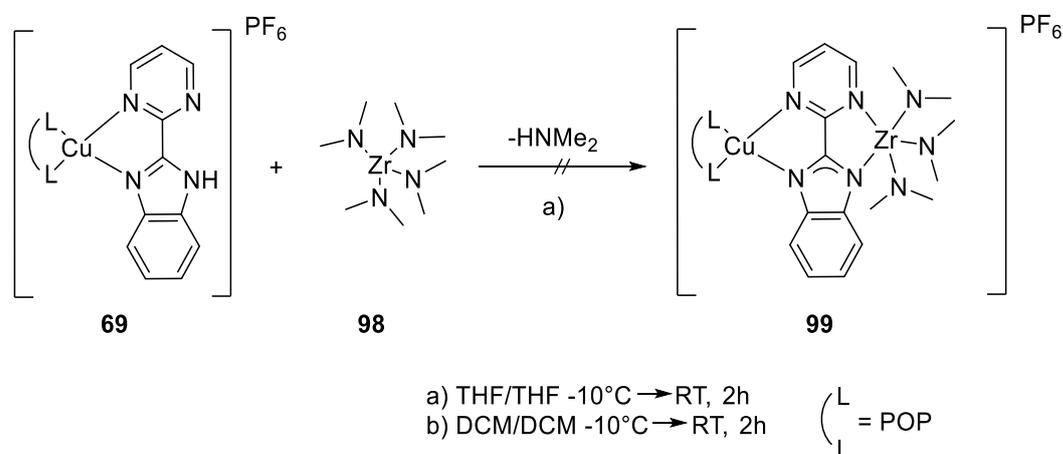


Abbildung 53: Ausschnitte aus den ^{31}P -NMR-Spektren des erhaltenen Filtrats **97** der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (blau), $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) (rot) und $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) (grün) in CD_2Cl_2 .

Da die Umsetzung durch $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (**96**) nicht erfolgreich war, wurde mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**) das schwerere Analogon gewählt (siehe Schema 21). Anders als bei Titan(IV), welches zur Bildung von Radikalspezies durch den Wechsel zu Ti(III) neigen kann, sind diese bei Zirkonium(IV) nicht bekannt.^[12,150] Darüber hinaus bilden schwerere Homologe stärkere Metall-Ligand-Bindungen aus, wodurch eine Koordination an den Brückenliganden vereinfacht werden soll.^[147,151] Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden weitere Reaktionen in THF und DCM untersucht.



Schema 21: Postulierte Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**).

Unter a) erfolgte die Synthese in THF im NMR-Maßstab. Dazu wurde $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) in etwas kaltem d_8 -THF vorgelegt und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**), gelöst in etwas d_8 -THF, vorsichtig hinzugegeben. Die Lösung blieb dabei unverändert gelb. Mit der Zeit bildete sich ein brauner unlöslicher Feststoff. Die Lösung wurde NMR-spektrometrisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum sind im aliphatischen Bereich eine Vielzahl von Signalen zu erkennen. Sauber aufgelöst ist ein Singulett bei $\delta = 2.31$ ppm. Im aromatischen Bereich ist neben diversen Signalen im Bereich von $\delta = 6 - 8$ ppm ein Dublett bei $\delta = 8.53$ ppm zu erkennen. Zwar stimmt dieses mit einem Verhältnis von 1:18 zum aliphatischen Singulett überein, allerdings weist dieses Signal eine hohe Ähnlichkeit zur bimetallicen Kupfer-Spezies $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) auf. Es ist kein Signal im Tieffeld dem sekundären Amin der Benzimidazoleinheit zuzuordnen, was auf eine erfolgreiche Deprotonierung hindeutet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind neben dem Septett bei $\delta = -144.09$ ppm ($^1J_{\text{F-P}} = 710.1$ Hz) zwei verbreiterte Signale bei $\delta = -13.53$ ppm und $\delta = -16.60$ ppm zu beobachten. Erstes Signal kann **70** zugeordnet werden, während letztes eine neue unbekannte Verbindung zeigt. Auch das ^{19}F -NMR-Spektrum weist neben einem Dublett bei $\delta = -73.5$ ppm ($^1J_{\text{F-P}} = 710.5$ Hz) für PF_6 weitere Signale auf. So sind ein Singulett bei $\delta = -137.6$ ppm, ein Dublett bei $\delta = -86.9$ ppm ($J_{\text{F-X}} = 952.5$ Hz), ein Dublett von Triplett bei $\delta = -73.1$ ppm ($J_{\text{F-X}} = 865.5$ Hz, $J_{\text{F-X}} = 41.2$ Hz), ein weiteres Singulett bei $\delta = -58.3$ ppm und ein Dublett von Dublett bei $\delta = -54.4$ ppm ($J_{\text{F-X}} = 702.2$ Hz, $J_{\text{F-X}} = 41.6$ Hz) zu detektieren, welche nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können, aber auf eine Zersetzung des Hexafluorophosphats hindeuten. Kristallisationsexperimente aus THF/*n*-Pentan bestätigten lediglich die Bildung von **70**.

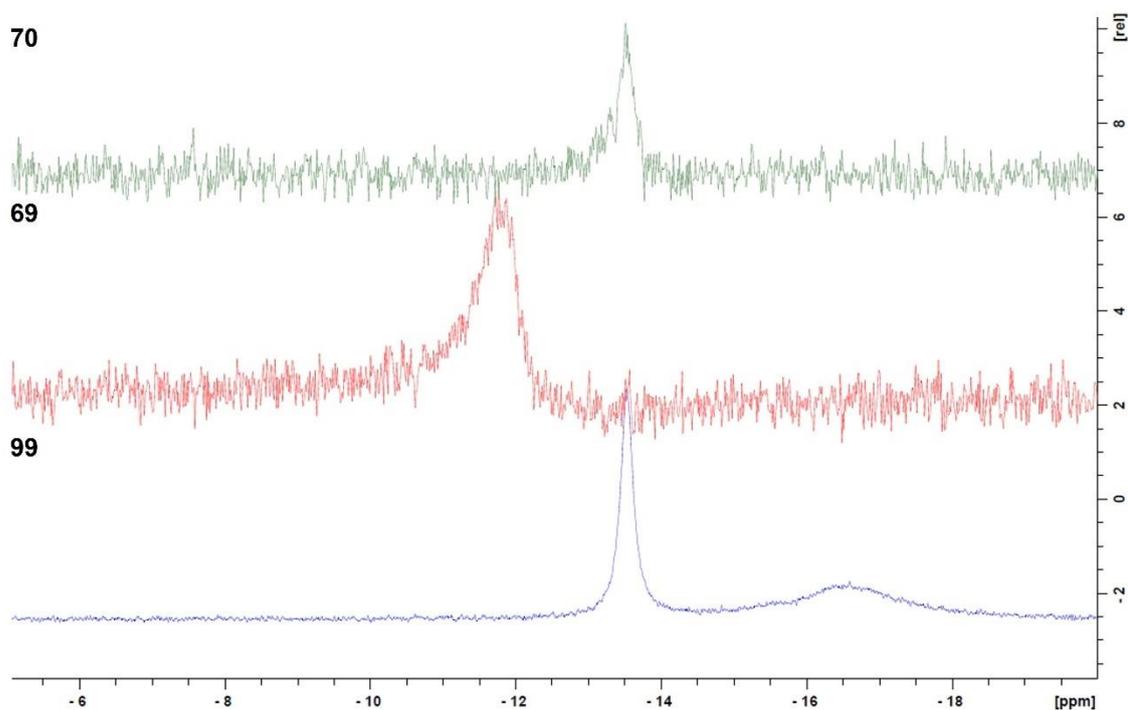


Abbildung 54: Ausschnitte aus den ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**99**) (blau), $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) (rot) und $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**70**) (grün) in d_8 -THF.

Die Synthese b) wird analog zu den Umsetzungen von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (**96**) durchgeführt. Zunächst werden frisch kondensiertes $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**) und $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) in DCM gelöst. Nach Kühlung auf -10°C wird **98** vorsichtig zum Kupferkomplex hinzu-

2. Ergebnisse und Diskussion

getropft, wobei sich eine gelbe Lösung mit bräunlicher Suspension bildet. Diese wurden mittels Filtration voneinander getrennt und mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen analysiert. Der braune Rückstand zeigt im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 ein prominentes Signal im aliphatischen Bereich bei $\delta = 2.42$ ppm. Neben DCM lassen sich weitere Signale nur in sehr geringen Intensitäten detektieren, da die Probe nicht vollständig gelöst war. Das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 55) des eingengten Filtrats zeigt zwei Dubletts im aliphatischen Bereich bei $\delta = 2.91$ ppm und $\delta = 2.94$ ppm. Vergleichbare Signale konnten auch bei der Umsetzung mit dem Titananalogon **96** detektiert werden und könnten auf eine koordinierende Zirkoniumspezies hindeuten, wobei das Verhältnis zu den aromatischen Protonen nicht mit dem Zielprodukt übereinstimmt. Werden die aromatischen Signale mit denen des $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) verglichen, ist eine hohe Übereinstimmung erkennbar. Dies bestätigt auch das Signal des koordinierenden Kupfer-Phosphans bei ($\delta = -13.76$ ppm vs. $\delta = -13.75$ ppm). Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigte die Bildung von **70**. Die gebildete Zirkonium-Spezies konnte nicht identifiziert werden.

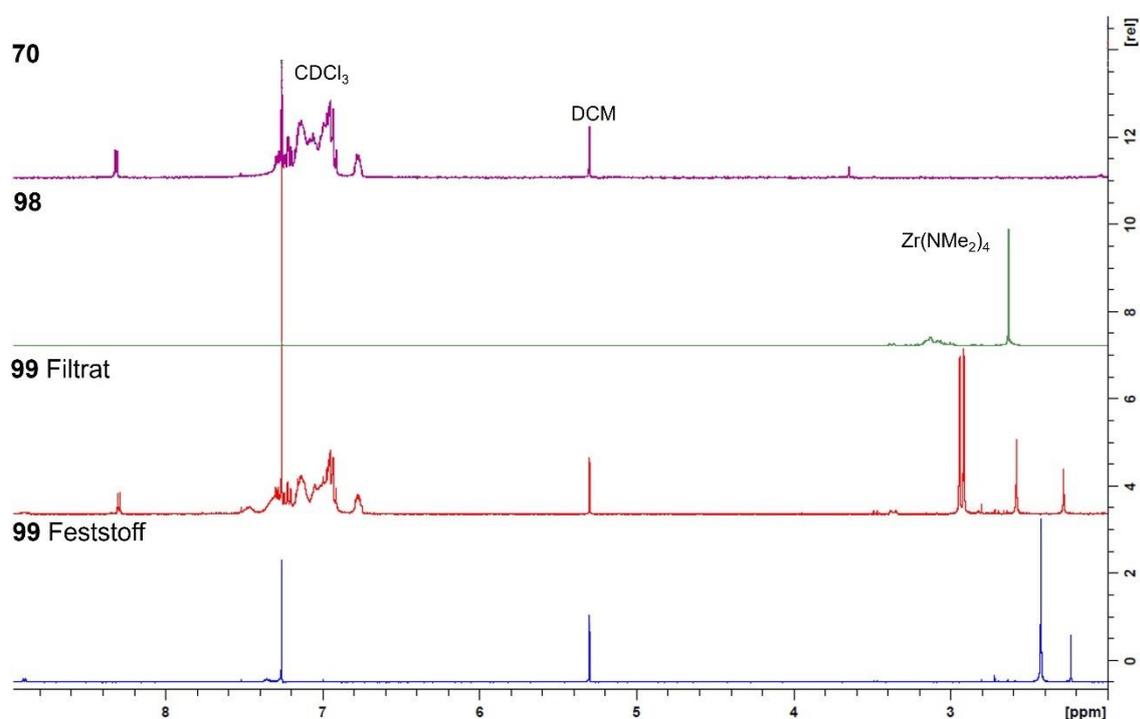
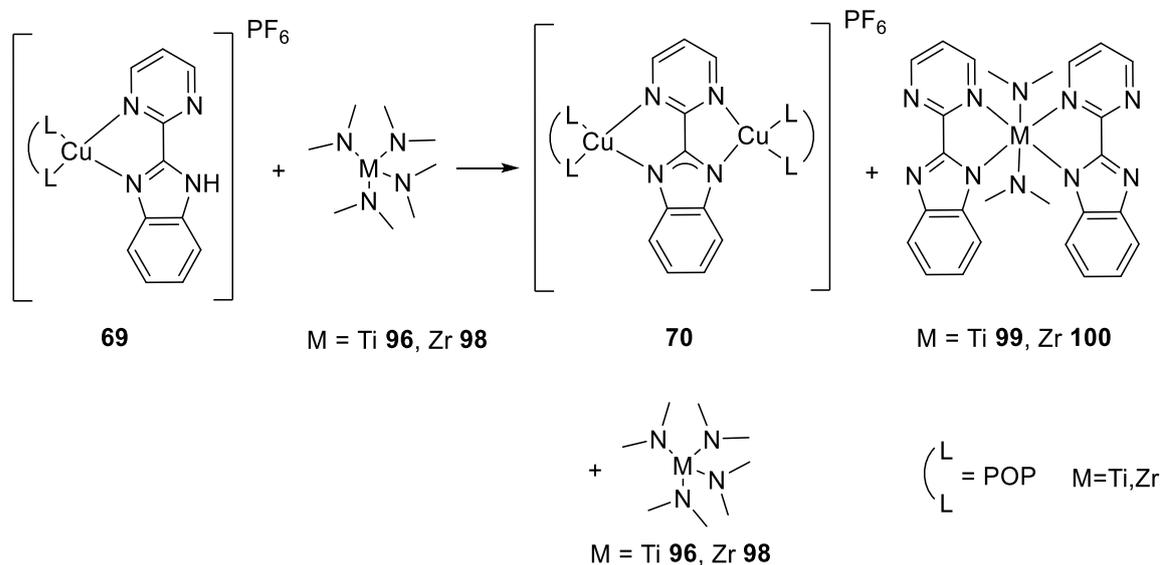


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektren zur Umsetzung $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**). Dargestellt ist das Filtrat (rot) und der Feststoff (blau) von **99** sowie $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**) (grün) in DCM, aufgenommen in CDCl_3 . $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) (lila) dient als Vergleich.

Als postuliertes Produkt wird ein Gruppe(IV)diaamin-di(pmbim) angenommen (siehe Schema 22), welches jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Das Produkt sollte gezielt synthetisiert werden, konnte allerdings nicht isoliert werden. Vermutlich hängt dies mit der eingeschränkten Löslichkeit des freien Liganden, aber auch mit dem gebildeten Produkt zusammen. Ein Nachweis des postulierten Komplexes wäre möglicherweise durch die relativ neue Methode LIFDI-MS möglich.^[152] Durch einen sehr schonenden Ionisierungsmechanismus können selbst Ionen fragiler Moleküle detektiert werden. Eine Kombination mit einer Glovebox würde zudem die Handhabung von luft- und sauerstoffempfindlichen Proben vereinfachen, wie es FISCHER *et al.* bewiesen.^[153] Ein derartiges Setup

stand dieser Forschungsarbeit nicht zur Verfügung. Um das Problem der schlechten Löslichkeit zu umgehen, könnte alternativ durch das Einbringen von Restgruppen an pmbim, wie z.B. Methylgruppen oder Fluoride, die Löslichkeit erhöht werden, was eine Handhabung dieser Systeme vereinfacht. Erste Untersuchungen wurden hierbei von HUPP gemacht.^[101]



Schema 22: Postulierte Produkte bei der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})] \text{PF}_6$ (**69**) mit $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr) (**96**), (**98**). $[\text{Cu}_2(\text{IDipp})_2(\text{pmbim})] \text{PF}_6$ **70** und **96**, **98** wurden nachgewiesen.

Im nächsten Abschnitt wird versucht, die postulierte Dimer-Bildung des Gruppe(IV)-Komplexes zu unterdrücken, indem zunächst $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**96**), Zr (**98**)) mit $\text{MCp}(\text{NMe}_2)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**101**), Zr (**104**)) ersetzt wird. Durch den Cyclopentadienylliganden wird das Metallzentrum abgesättigt und der sterische Anspruch soll eine weitere Koordination an den pmbim-Liganden verhindern.

NMR-Testexperimente von $\text{MCp}(\text{NMe}_2)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**101**), Zr (**104**)) zeigen, dass beide Spezies ebenfalls in THF und DCM stabil sind, wobei die Löslichkeit des Kupfer(I)-Komplexes **69** in DCM deutlich höher ist. Durch den eingeführten Cyclopentadienylliganden wird die Basizität des eingesetzten Gruppe(IV)-Komplexes nochmals erhöht. In Kombination von Dichlormethan als LEWIS-Säure könnte das Lösungsmittel bei der postulierten Säure-Base-Umsetzung stören, weshalb auch THF als Reaktionsmedium getestet wurde. In NMR-Testexperimenten wird beispielsweise eine Stabilität von **96** und **98** im Vergleich zu CD_2Cl_2 noch azideren CDCl_3 , wohingegen **101** und **104** sich in diesem Lösungsmittel zersetzen, verdeutlicht.

Die Synthese wurde in Anlehnung an die vorherigen Experimente durchgeführt, jedoch nur im NMR-Maßstab. $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})] \text{PF}_6$ (**69**) wurde in etwas d_8 -THF/ CD_2Cl_2 vorgelegt und **101** oder **104**, gelöst in etwas d_8 -THF/ CD_2Cl_2 , bei -10°C hinzugegeben. Die Lösung wurde gelegentlich geschüttelt und auf Raumtemperatur erwärmt. Hierbei verfärbte sich die Lösung bei der Zugabe von **101** dunkelrot, bei **104** dunkelorange. Die erhaltenen Lösungen wurden NMR-spektroskopisch analysiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

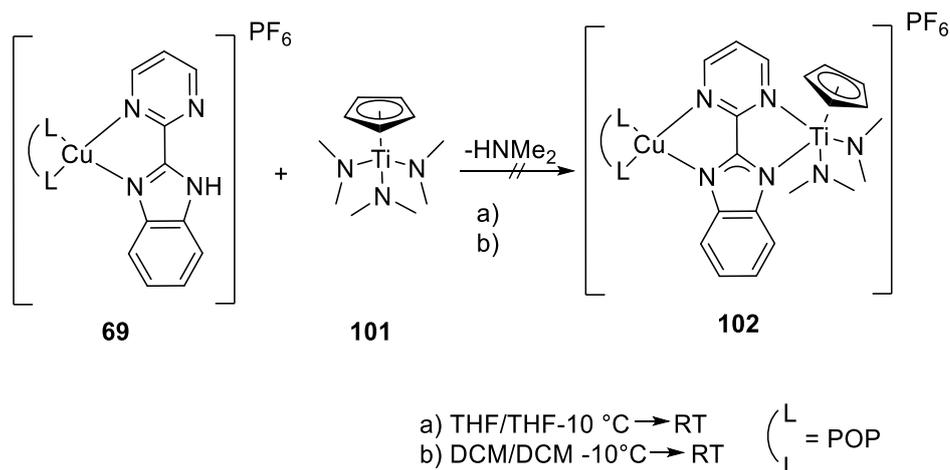


Abbildung 56: Postulierte Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) mit $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**).

Als erstes wird die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) mit $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**) in d_8 -THF untersucht (siehe Abbildung 57). Im ^1H -NMR-Spektrum ist noch eine geringe Menge nicht reagiertes **101** zu detektieren. Es werden allerdings bei $\delta = 3.11$ ppm, aber auch bei $\delta = 2.31$ ppm neue Singulett-Signale im Verhältnis von 1:4 sichtbar. Bei Letzterem könnte es sich aufgrund der Verschiebung ins Hochfeld um die Protonen der Methylgruppen des Dimethylamins handeln. Für die Titan(IV)-koordinierten Amidoliganden könnten aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des Metallzentrums die leicht tieffeldverschobenen Protonen zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich ist bei $\delta = 6.17$ ppm ein Singulett erkennbar, welches dem Cyclopentadienyl-Liganden zuzuordnen ist. Allerdings kann diesem Signal kein passendes Verhältnis von Dimethylprotonen mit 7:12 oder 2:12 (anstatt 4-5:12) zugeordnet werden. Aufgrund der Sterik des Zielproduktes wäre auch eine Aufhebung der chemischen Äquivalenz der beiden Dimethylamidoliganden des Zielproduktes **102** möglich. Ebenso lassen sich die Verhältnisse der Protonen nicht passend zuordnen. Auffällig ist zudem, dass **69** vollständig umgesetzt ist, was eine Verschiebung der Signale zeigt. Eine wichtige Beobachtung ist außerdem die Abwesenheit des Signals für das sekundäre Amin des pmbim-Liganden. Allerdings ist das Verhältnis von aromatischen Protonen bzgl. der vermeintlichen Cyclopentadienyl- oder Dimethylamido-Protonen mit 75:12 (anstatt 35:12) deutlich höher. Dennoch fällt im ^1H -NMR-Spektrum eine hohe Ähnlichkeit zur bimetallicen Cu(I)-Spezies **70** auf, welche sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt (siehe Abbildung 58). In diesem lassen sich neben dem PF_6^- -Ion zwei Signale bei $\delta = -13.53$ ppm und $\delta = -14.11$ ppm detektieren. Keins dieser Signale kann **69** in d_8 -THF mit einer Verschiebung von $\delta = -11.80$ ppm zugeordnet werden. Aufgrund der Breite der Signale kann von einem, an ein Metallzentrum koordinierenden, Phosphan ausgegangen werden. Das Signal bei $\delta = -13.53$ ppm entspricht dem von $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**). Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist neben dem Dublett der Fluoride von PF_6^- mit $\delta = -73.3$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 710.0$ Hz) in deutlich geringerer Intensität ein weiteres Dublett mit $\delta = -86.9$ ppm ($J_{\text{X-F}} = 952.7$ Hz, $J_{\text{X-F}} = 44.7$ Hz) bzw. ein Dublett von Dublett mit $\delta = -54.4$ ppm ($J_{\text{X-F}} = 739.8$ Hz) zu detektieren. Eine genaue Zuordnung dieser Signale ist allerdings nicht möglich.

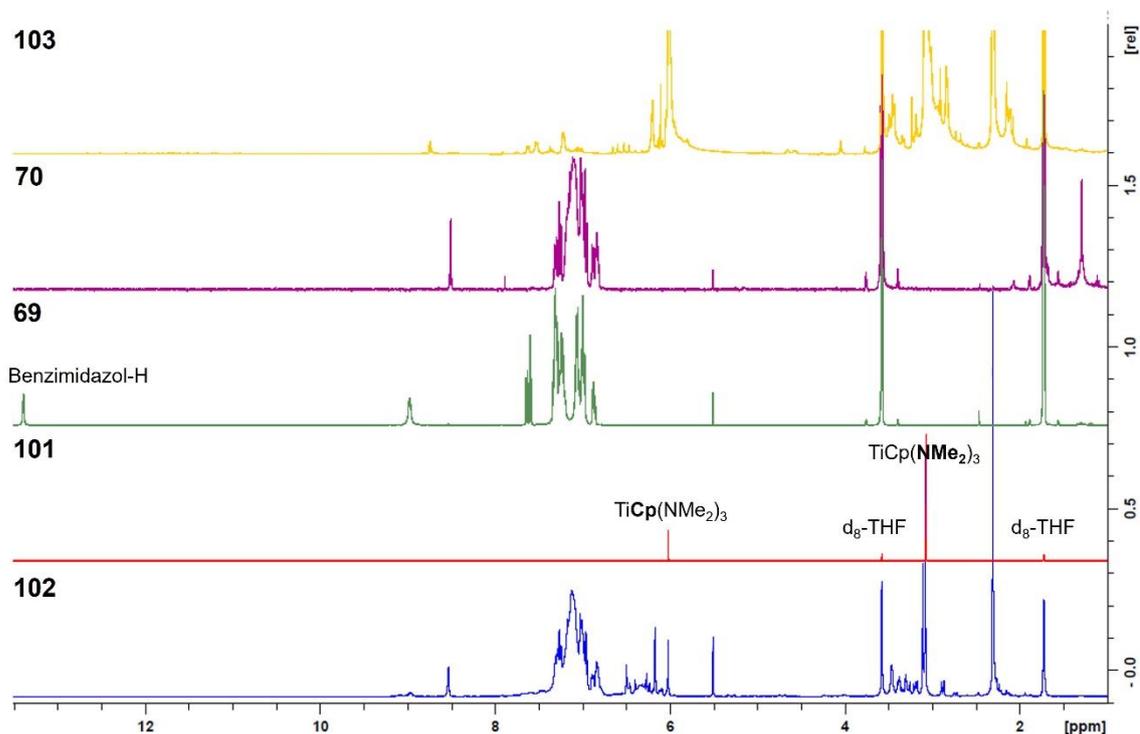


Abbildung 57: ¹H-NMR-Spektren zur Umsetzung [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ mit TiCp(NMe₂)₃ (**102**) (blau) und die eingesetzten Edukte TiCp(NMe₂)₃ (**101**) (rot) und [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (**69**) (grün). Als Vergleich dient [Cu₂(pmbim)(POP)₂]PF₆ (**70**) (lila) und die Umsetzung von pmbim und TiCp(NMe₂)₃ (**103**) (gelb), in d₈-THF.

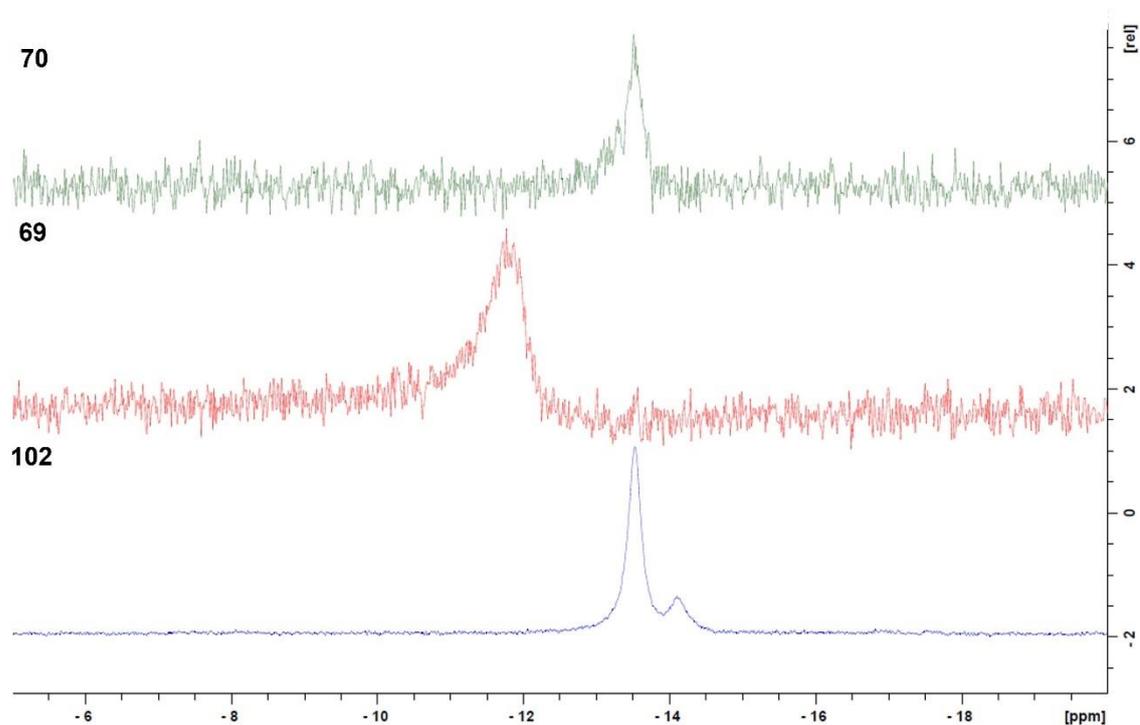


Abbildung 58: Ausschnitte aus den ³¹P-NMR-Spektren des Produkts aus der Umsetzung von [Cu(pmbim)(POP)]PF₆ mit TiCp(NMe₂)₃ (**102**) (blau), [Cu(pmbim)(POP)]PF₆ (**69**) (rot), [Cu₂(pmbim)(POP)₂]PF₆ (**70**) (grün), aufgenommen in d₈-THF.

In massenspektrometrischen Untersuchungen mittels MALDI-TOF konnten lediglich die Fragmente mit $m/z = 197.0825$ für [pmbim]⁺, $m/z = 601.0922$ für [Cu(POP)]⁺ sowie

2. Ergebnisse und Diskussion

$m/z = 797.1690$ für $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})]^+$ nachgewiesen werden. Fragmente von $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) oder der Zielverbindung (**102**) konnten nicht detektiert werden. In Kristallisationsansätzen konnten aus THF/*n*-Pentan keine Kristalle erhalten werden.

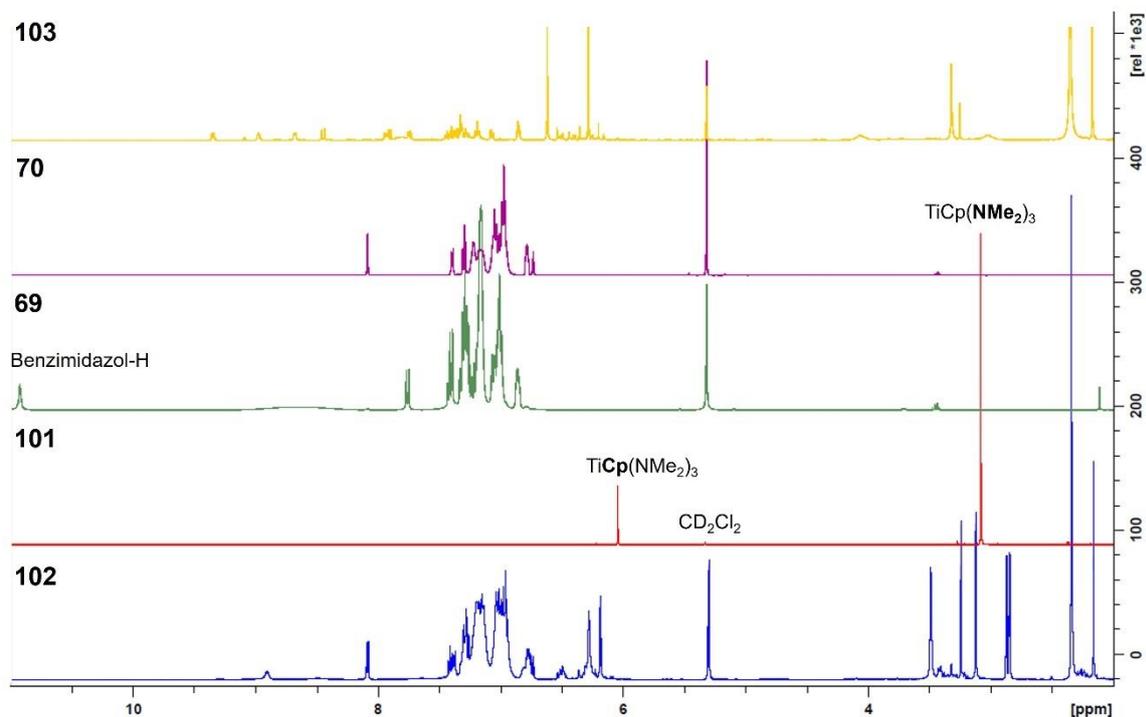


Abbildung 59: ^1H -NMR-Spektren des Produkts aus der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ **102** (blau), $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ **101** (rot), $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})]\text{PF}_6$ **69** (grün), $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})]\text{PF}_6$ **70** (lila) und die Umsetzung von pmbim und $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ **103** (gelb), in CD_2Cl_2 .

Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ist eine vollständige Umsetzung beider eingesetzten Edukte zu beobachten (siehe Abbildung 59). Im aliphatischen Bereich lassen sich bei $\delta = 3.49$ ppm, $\delta = 3.25$ ppm, $\delta = 3.12$ ppm, $\delta = 2.34$ ppm und $\delta = 2.16$ ppm Singulett-Signale in einem Verhältnis von 2:1:1:4:1 detektieren. Das Signal bei $\delta = 2.34$ ppm weist hierbei zu einem prägnanten Singulett im aromatischen Bereich bei $\delta = 6.28$ ppm ein Verhältnis von 12:4.3 auf, was dem Zielprodukt entsprechen könnte. Viele im aromatischen Bereich detektierbare Signale ähneln denen des bereits vorgestellten $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ **70** in Verhältnissen und Aufspaltungsmuster, jedoch sind hier noch weitere Signale detektierbar, die nicht zuzuordnen sind. Im ^{19}F -Spektrum ist neben dem Dublett mit $\delta = -73.3$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 719.5$ Hz) ein weiteres Dublett mit $\delta = -86.0$ ppm ($J_{\text{X-F}} = 959.9$ Hz) mit geringer Intensität zu detektieren. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist die Zuordnung des Phosphans des PF_6 -Ions mit $\delta = -146.63$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 710.73$ Hz) möglich. Neben eines verbreiterten Singulett mit einer Schulter bei $\delta = -13.75$ ppm (siehe Abbildung 60), was für eine Koordination an ein Metallzentrum spricht, kann ein weiteres Dublett bei $\delta = 40.25$ ppm ($J_{\text{Y-P}} = 960.96$ Hz) zugeordnet werden. Bei Letzterem handelt es sich somit um ein Signal einer unbekanntenen Fluor-Phosphorspezies, da die Kopplungskonstante mit jener im ^{19}F -NMR-Spektrum übereinstimmt. Das Signal bei $\delta = -13.75$ ppm stimmt mit dem von **70** überein.

Massenspektrometrische Untersuchungen mittels MALDI-TOF zeigten keine Hinweise für die di-Cu-Spezies $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) oder der Zielverbindung (**102**). Es konnten

lediglich die Fragmente mit $m/z = 197.0825$ für $[\text{pmbim}]^+$, $m/z = 601.0922$ für $[\text{Cu}(\text{POP})]^+$ sowie $m/z = 797.1690$ für $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})]^+$ gefunden werden. In Kristallisationsansätzen konnten aus DCM oder THF/*n*-Pentan keine Kristalle erhalten werden.

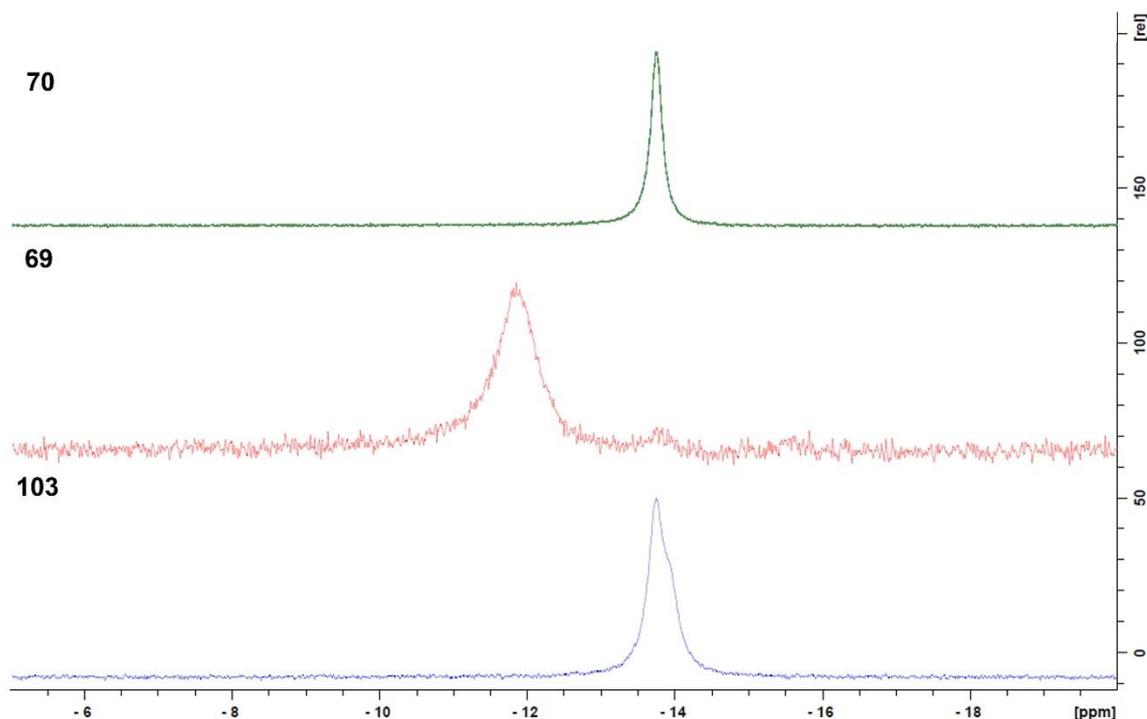
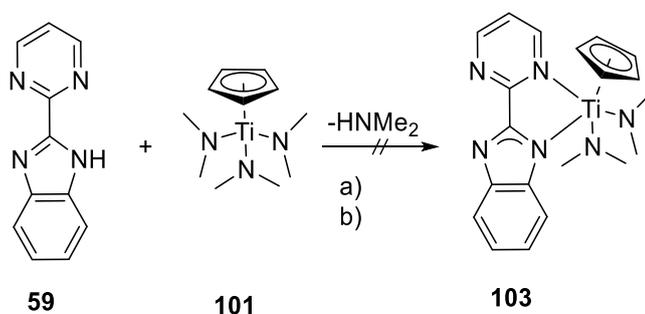


Abbildung 60: Ausschnitte aus den ^{31}P -NMR-Spektren des Produkts aus der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**102**) (blau), $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) (rot) und $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) (grün), aufgenommen in CD_2Cl_2 .



- a) THF/THF -10 °C → RT
b) DCM/DCM -10 °C → RT

Schema 23: Postulierte Umsetzung von pmbim (**59**) mit $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**).

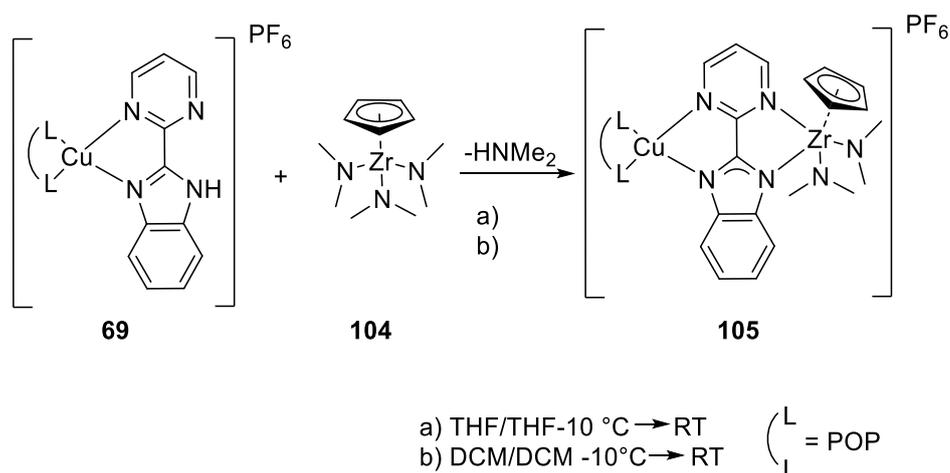
Um weitere Informationen über die zuvor beschriebenen Reaktionen zu erhalten, wurde versucht, $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**) an pmbim (**59**) zu koordinieren, wobei Reaktionsbedingungen gleich gewählt wurden (siehe Schema 23). Das ^1H -NMR-Spektrum in d_8 -THF zeigt noch einen großen Anteil von nicht umgesetzten **101**. Eine Zuordnung von Signalen ist aufgrund der geringen Intensität nicht möglich. Aus diesem Grund erfolgte die Umsetzung ebenfalls in CD_2Cl_2 . Im ^1H -NMR-Spektrum ist nach der Umsetzung kein freies **101** zu detektieren. Dafür sind im aromatischen Bereich zwei prägnante Singulets mit $\delta = 6.62$ ppm und $\delta = 6.29$ ppm im Verhältnis 1:1 zu finden, die vermutlich verschiedenen

2. Ergebnisse und Diskussion

Cyclopentadienyl-Spezies zuzuordnen sind. Zudem sind im aliphatischen Bereich bei $\delta = 2.35$ ppm und 2.17 ppm zwei Singulets erkennbar, die im Verhältnis 2:1 vorliegen. Die Verhältnisse zu den aromatischen Singulets sind mit 3:3:12 bzw. 6:6:12 nicht passend für das postulierte Zielprodukt. Das Proton des sekundären Amins des pmbim-Liganden ist nicht mehr detektierbar. Dafür sind im aromatischen Bereich viele weitere Signale erkennbar, die die Anzahl der sieben aromatischen Protonen des koordinierten pmbim-Liganden deutlich übersteigt. Ebenso lassen sich die Verhältnisse dieser Signale nicht in Korrelation zu den möglichen Dimethylamido- und Cyclopentadienyl-Protonen setzen. Große Gemeinsamkeiten lassen sich bei der Umsetzung von **101** mit **59** oder **69** nicht feststellen. Dennoch scheint sich das postulierte Zielprodukt nicht gebildet zu haben.

In massenspektrometrischen Untersuchungen mittels MALDI-TOF konnten Fragmente mit $m/z = 197.0825$ für $[\text{pmbim}]^+$ sowie einer unbekanntes Spezies mit $m/z = 415.1379$ detektiert werden. Letztere kann aktuell noch nicht genauer identifiziert werden. Kristallisationsansätze in THF oder DCM/*n*-Pentan schlugen fehl.

Im nächsten Schritt wurde durch die Wahl von $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**) die Reaktivität herabgesetzt, da höhere Analoga stärkere Metall-Ligand-Bindungen ausüben und somit eine höhere Stabilität erwartet wird (siehe Schema 24).^[147,151]



Schema 24: Postulierte Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) mit $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**).

Werden die ¹H-NMR-Spektren von Produkt und den eingesetzten Edukten in d₈-THF verglichen, fällt eine geringe Menge nicht reagiertes Zirkonium-Edukt **104** auf (siehe Abbildung 61). Bei $\delta = 2.81$ ppm und $\delta = 1.87$ ppm werden neue Singulett-Signale und bei $\delta = 2.73$ ppm ein Signal mit auffälliger Multipllett-Struktur im Verhältnis 2:9:11 detektiert. Im aromatischen Bereich sind bei $\delta = 6.13$ und $\delta = 6.06$ ppm Singulett-Signale festzustellen, die unter Umständen verschiedenen Cyclopentadienyl-Spezies zuzuordnen sind. Beide Signale lassen sich im Vergleich zum Singulett bei $\delta = 3.87$ ppm im Verhältnis von 4:4:12 integrieren. Die Verhältnisse zum anderen aliphatischen Singulett sind mit 18:18:12 zu gering. Auffällig ist zudem, dass **69** vollständig umgesetzt wurde. Eine wichtige Beobachtung ist die Abwesenheit des Signals für das sekundäre Amin des pmbim-Liganden. Das zuvor bei **69** aufgrund von Koaleszenz auftretende verbreiterte Signal bei $\delta = 8.88$ ppm ist nach der Umsetzung hochfeldverschoben ($\delta = 8.49$ ppm) und spaltet nun als Dublett mit ³J_{H-H} = 5.10 Hz auf, was auf eine strukturelle Veränderung durch zusätzliche Koordination eines weiteren Metallzentrums hindeutet. Die Verhältnisse zu den möglichen Cyclopentadienyl- und Dimethylamido-Signalen entsprechen dem postulierten

Produkt mit 1.5:4:12. Generell weist auch hier das ^1H -Spektrum eine hohe Ähnlichkeit zur bimetalischen Kupferspezies **70** auf. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben dem Signal für PF_6^- weitere Signale detektierbar, wobei es sich um ein verbleibendes Singulett bei $\delta = -17.00$ ppm und ein sehr intensives Singulett-Signal bei $\delta = -13.55$ ppm handelt. Letzgenanntes Signal ist im Vergleich zu **69** mit $\delta = -11.77$ ppm etwas ins Tieffeld verschoben und kann der bimetalischen Cu-Spezies $\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2[\text{PF}_6]^-$ (**70**) zugeordnet werden (siehe Abbildung 62). Des Weiteren treten verschiedene Multiplettstrukturen im Bereich von $\delta = -58.27 - 72.77$ ppm auf. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind neben dem Dubletts vom PF_6^- -Anion weitere Signale zu detektieren. So ist in deutlich geringerer Intensität ein weiteres Dublett mit $\delta = -86.8$ ppm ($J_{\text{X-F}} = 952.7$ Hz) bzw. ein Dublett von Dubletts mit $\delta = -54.4$ ppm ($J_{\text{X-F}} = 745.1$ Hz, $J_{\text{X-F}} = 40.7$ Hz) zu detektieren, welches bereits bei der Umsetzung zuvor von $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**) in d_8 -THF detektiert wurde. Zudem tritt ein Dublett von Tripletts bei $\delta = -73.1$ ppm ($J_{\text{X-F}} = 865.5$ Hz, $J_{\text{X-F}} = 42.4$ Hz). Eine genauere Zuordnung der Signale ist nicht möglich.

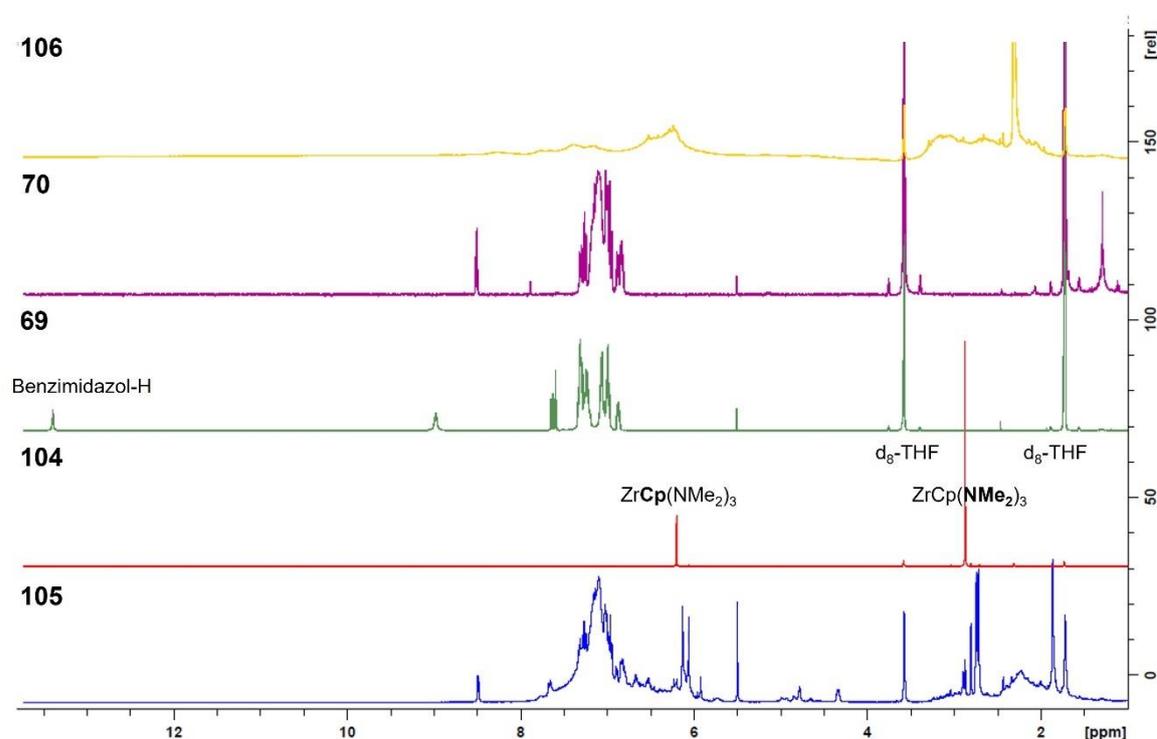


Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektren zur Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**105**) (blau) und die eingesetzten Edukte $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**) (rot) und $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) (grün), als Vergleich $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) (lila) und die Umsetzung von pmbim und $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**106**) (gelb), in d_8 -THF.

Mittels massenspektrometrischer Untersuchungen durch MALDI-TOF konnten lediglich die Fragmente mit $m/z = 197.0825$ für $[\text{pmbim}]^+$, $m/z = 601.0922$ für $[\text{Cu}(\text{POP})]^+$ sowie $m/z = 797.1690$ für $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})]^+$ gefunden werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

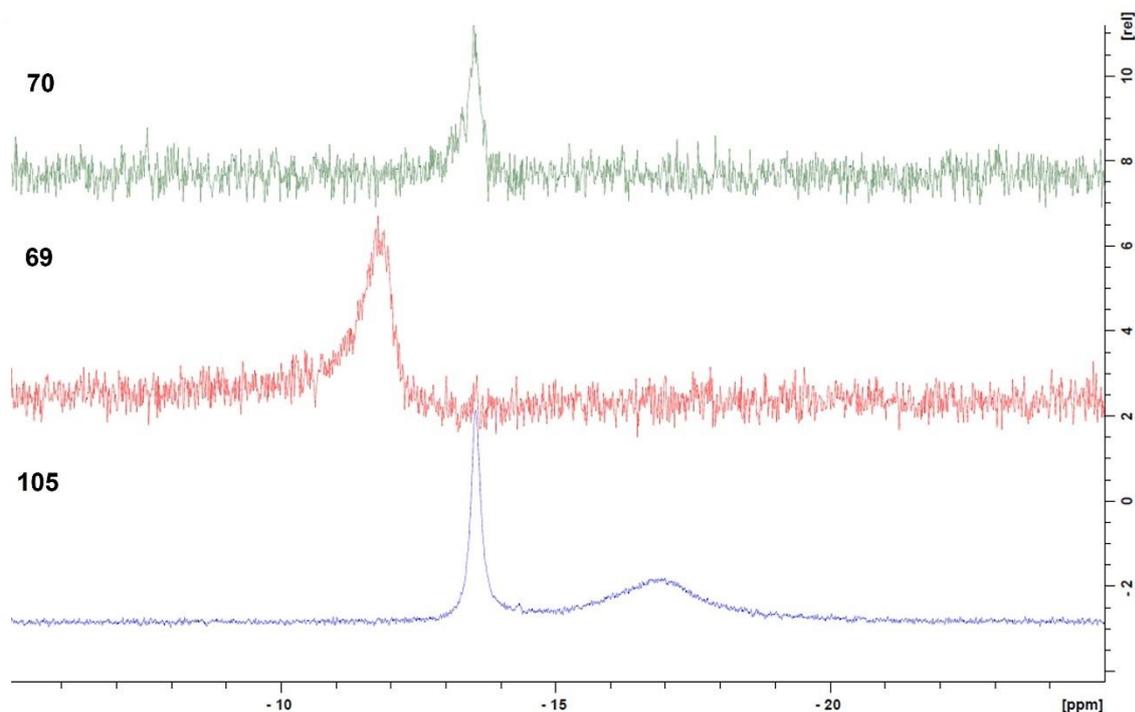


Abbildung 62: Ausschnitte aus den ^{31}P -NMR-Spektren des Produkts aus Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**) (blau), $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) (rot), $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) (grün), aufgenommen in d_8 -THF.

Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ist eine vollständige Umsetzung beider eingesetzten Edukte zu beobachten (siehe Abbildung 63). Neben der Abwesenheit des Protons des sekundärenamins des pmbim-Liganden, kann kein mögliches aromatisches Singulett dem Cyclopentadienyl-Liganden, bedingt durch Überlagerungen mit anderen Signalen, zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich ist ein schwach ausgeprägtes Singulett-Signal mit $\delta = 2.18$ ppm zu finden. Des Weiteren sind zwei Dublett-Signale mit $\delta = 2.89$ ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 2.57$ Hz) und $\delta = 2.86$ ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 2.45$ Hz) in diesem Bereich detektierbar. Aufgrund von Überlagerungen verschiedener Signale, lassen sich für diese Reaktionen keine Verhältnisse der Integrale interpretieren. Werden allerdings die ^1H -NMR-Spektren des umgesetzten Produkts mit dem von $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) verglichen, lassen sich wie bei der zuvor beschriebenen Umsetzung von $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**) viele Gemeinsamkeiten in Aufspaltung und Verschiebung einiger nicht überlappender Signale erkennen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum lässt sich neben den Fluorsignalen des PF_6^- -Anions ein weiteres Dublett bei $\delta = -86.0$ ppm ($J_{\text{P-F}} = 957.3$ Hz) detektieren. Deutlich schwächer ausgeprägt sind zwei Dubletts bei $\delta = -75.2$ ppm ($J_{\text{X-F}} = 133.0$ Hz) und $\delta = -115.4$ ppm ($J_{\text{X-J}} = -115.4$ Hz). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können neben dem Septett für PF_6^- vier weitere Signale erfasst werden. So weisen diese Signale Verschiebungen von $\delta = 40.24$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 959.19$ Hz), $\delta = -13.68$, $\delta = -16.37$ und $\delta = -18.31$ ppm auf. Keines dieser Signale lässt sich dem eingesetzten Kupfer(I)-Komplex **69** mit $\delta = -11.88$ ppm zuordnen, jedoch weist das intensivste Signal bei $\delta = -16.37$ ppm die identische Verschiebung wie das bereits beschriebene $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) auf (siehe Abbildung 64). Aufgrund dieser Beobachtung und der hohen Ähnlichkeit im ^1H -NMR-Spektrum deutet vieles auf die Bildung des bimetallicen Kupferkomplexes hin, aber auch die Bildung einer neuen unbekanntes Spezies ist erkennbar.

Massenspektrometrische Untersuchungen mittels MALDI-TOF zeigten jedoch keine Hinweise für die di-Cu-Spezies **70**. Es konnten lediglich die Fragmente mit $m/z = 197.0825$ für $[\text{pmbim}]^+$, $m/z = 601.0922$ für $[\text{Cu}(\text{POP})]^+$ sowie $m/z = 797.1690$ für $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})]^+$ gefunden werden. In Kristallisationsansätzen wurden aus DCM oder THF/*n*-Pentan keine Kristalle erhalten.

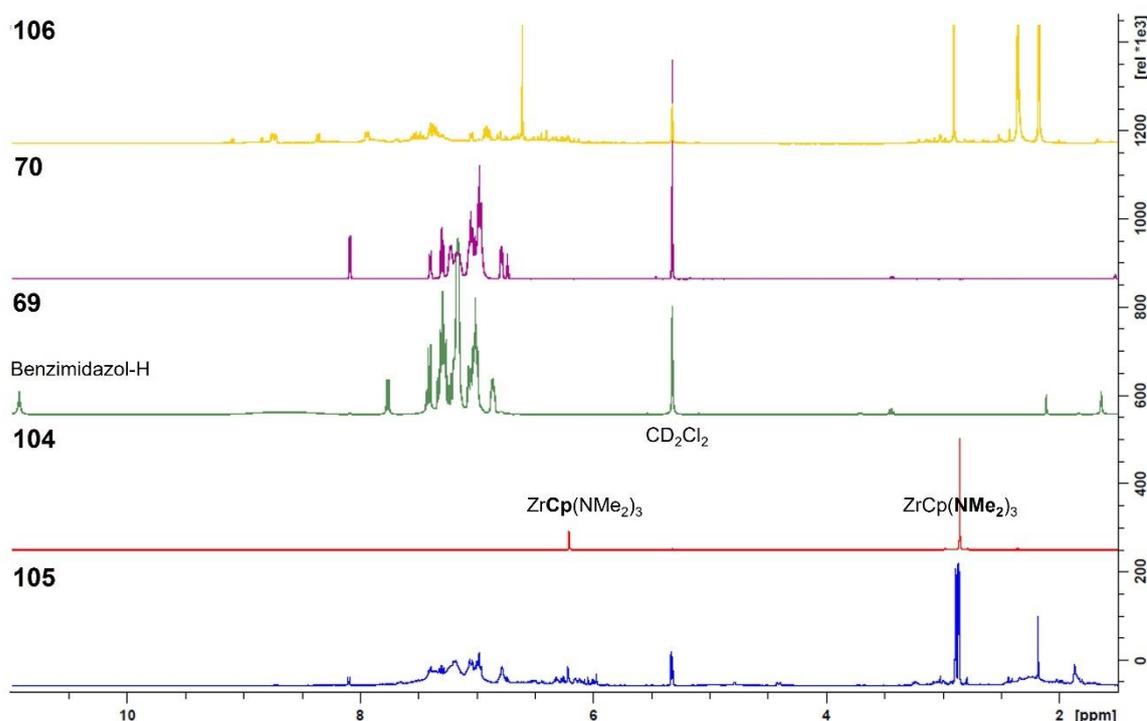
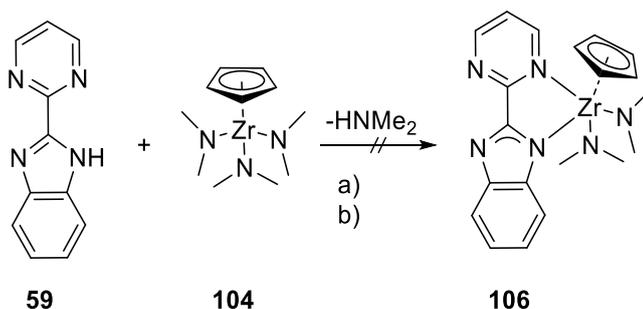


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektren des Produkts aus Umsetzung der von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**105**) (blau), $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**) (rot), $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) (grün), $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**70**) (lila) und die Umsetzung von pmbim und $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**106**) (gelb), in CD_2Cl_2 .



- a) THF/THF -10 °C \rightarrow RT
b) DCM/DCM -10 °C \rightarrow RT

Schema 25: Postulierte Umsetzung von pmbim (**59**) mit $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**).

Wie bei vorherigen Reaktionen wurde, um weitere Informationen über die Reaktion zu erhalten, versucht, $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**) an pmbim (**59**) bei gleichen Reaktionsbedingungen zu koordinieren (siehe Schema 25). Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine vollständige Umsetzung von **104** erkennbar sowie das Auftreten eines neuen Signals im aliphatischen Bereich bei $\delta = 2.23$ ppm (siehe Abbildung 61). Ebenso ist das Proton des sekundären Amins des pmbim-Liganden verschwunden. Allerdings lässt sich kein Signal im aromatischen

2. Ergebnisse und Diskussion

Bereich dem Cyclopentadienyl-Liganden zuordnen. Generell sind die Signale in diesem Bereich sehr breit und nicht strukturaufgelöst., was eine genaue Zuordnung erschwert. Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ist eine deutlich bessere Löslichkeit gegeben (siehe Abbildung 63). Das Singulett bei $\delta = 6.61$ ppm kann vermutlich dem Cyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich sind drei neue Singulets mit $\delta = 2.91$ ppm, $\delta = 2.36$ ppm und $\delta = 2.18$ ppm im Verhältnis 1:8:3 zu detektieren. Letzteres würde dem Verhältnis des postulierten Produkts **106** von 4:12 entsprechen. Bei der vorherigen Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) mit $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**) sind diese Signale nicht zu detektieren. Weitere aromatische Signale deuten auf verschiedene Nebenprodukte hin, die eine Aussage über die Bildung des Zielproduktes erschweren. Viele Signale höherer Ordnung deuten jedoch auf eine unsymmetrische Verbindung hin, die jedoch in einem zu niedrigen Verhältnis von Cyclopentadienyl- und Dimethylamido-Liganden von 1.5:4:12 stehen.

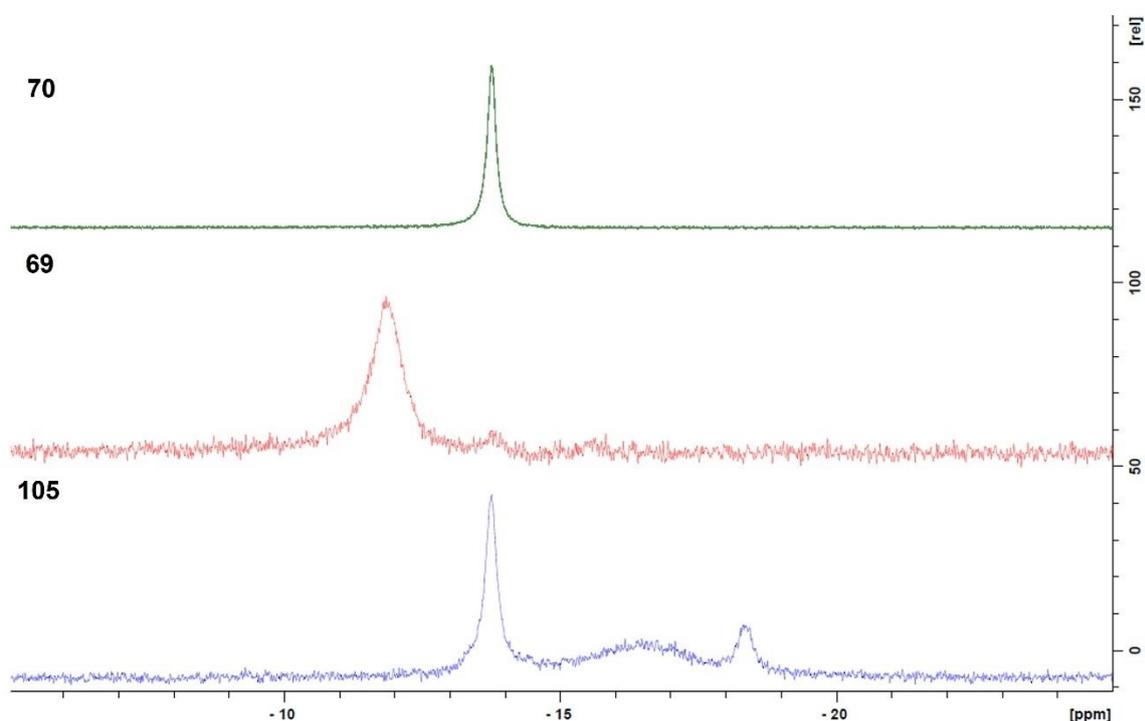


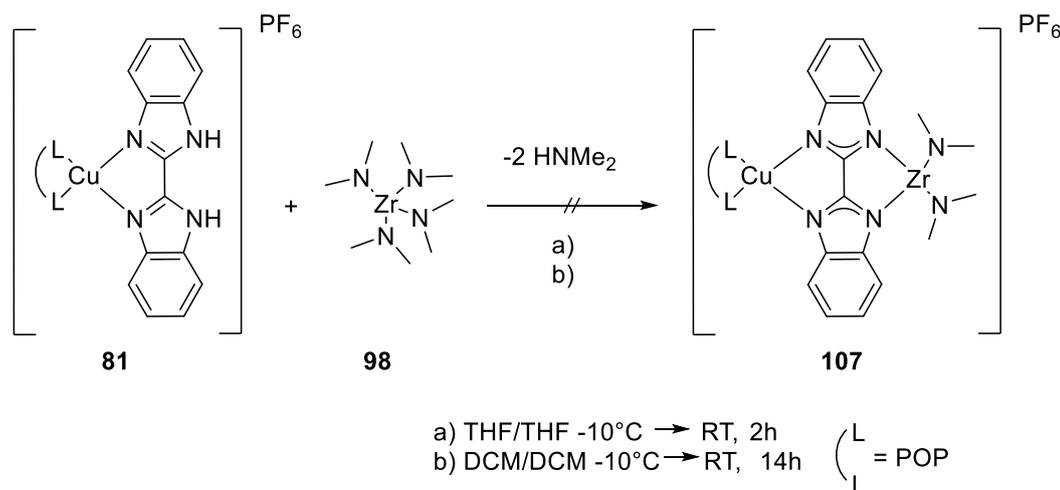
Abbildung 64: Ausschnitte aus den ^{31}P -NMR-Spektren des Produkts aus der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**105**) (blau), $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**69**) (rot), $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ (**70**) (grün), aufgenommen in CD_2Cl_2 .

Massenspektrometrische Untersuchungen mittels MALDI-TOF führten zu keinem Ergebnis. Lediglich das Fragment mit $m/z = 197.0825$ für $[\text{pmbim}]^+$ sowie das Fragment einer unbekanntes Spezies mit $m/z = 415.1379$ konnte detektiert werden. Letzteres konnte bereits bei der Umsetzung von pmbim (**59**) mit $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**101**) gemessen werden. Kristallisationsansätze in THF oder DCM/n -Pentan schlugen fehl.

2.2.5. Koordination von Gruppe(IV)-Amidokomplexen an [Cu(bzimH₂)(POP)]PF₆ und bzim

Da die Isolierung eines bimetallichen Metallkomplexes auf Basis von Kupfer(I) und Titan(IV) oder Zirkonium(IV) unter Verwendung von pmbim als Brückenligand nicht gelang, wurde im nächsten Schritt das bzim-basierte Cu(I)-System [Cu(bzimH₂)(POP)]PF₆ (**81**) verwendet. Die vorherigen Experimente zeigen, dass sich neben dem Produkt hauptsächlich der bimetalliche Kupferkomplex [Cu₂(pmbim)(POP)₂]PF₆ (**70**) bildete. Als Ursache könnte eine fehlende Stabilisierung beider heteronukleare Metallzentren sein. Im Vergleich zu pmbim (**59**) besitzt bzim (**60**) höher liegende HOMO- und LUMO-Orbitale wodurch bessere π -Donor-Eigenschaften erzielt werden. Zwar wird hierdurch die π -Akzeptanz herabgesetzt, was vorteilhaft für MLCT-Übergänge ist, allerdings überwiegt der Vorteil einer höheren Stabilisierung der Metallzentren, wodurch eine Isolierung eines bimetallichen Cu(I)-Gruppe(IV)-Metallkomplexes gelingen soll.^[111]

So wird **81** mit Zr(NMe₂)₄ (**98**) in THF und DCM umgesetzt (siehe Schema 26). Auf eine Umsetzung von **81** mit Ti(NMe₂)₄ (**96**) wird aufgrund einer höher erwarteten Stabilität des Zirkoniums verzichtet. Ebenso wurden keine Umsetzungen mit TiCp(NMe₂)₃ (**101**) oder ZrCp(NMe₂)₃ (**104**) durchgeführt, da für den postulierten Photokatalysator die Bildung der katalytisch aktiven Imido-Spezies durch α -Eliminierung zwei Aminoliganden essentiell sind. Ein späterer Austausch des η^5 -verbrückenden Liganden durch einen Aminoliganden gestaltet sich als schwierig.



Schema 26: Postulierte Umsetzung von [Cu(bzimH₂)(POP)]PF₆ (**81**) mit Zr(NMe₂)₄ (**98**).

Die Synthese wird in Anlehnung an vorherige Experimente durchgeführt. [Cu(bzimH₂)(POP)]PF₆ (**81**) wird in etwas d₈-THF/DCM vorgelegt und frisch kondensiertes Zr(NMe₂)₄ (**98**), gelöst in etwas d₈-THF/DCM, bei -10°C hinzugegeben. Die Lösung wird gelegentlich geschüttelt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion in d₈-THF erfolgte direkt in einem Young-NMR, wohingegen die Reaktion in DCM nach 14 Stunden unter Vakuum getrocknet und in CDCl₃ aufgenommen wurde. In beiden Fällen erfolgte während der Reaktion ein Farbumschlag der Lösung von gelb zu orange, wobei auch ein weißer Feststoff ausfiel, welcher sich in gängigen Lösungsmitteln nicht lösen ließ. Die Lösungen werden im Weiteren NMR-spektroskopisch analysiert.

Die Reaktion, durchgeführt in d₈-THF, weist einen großen Anteil eines weißen Feststoffs auf. Im ¹H-NMR-Spektrum sind im aliphatischen Bereich bei $\delta = 2.39$ ppm ein Singulett

2. Ergebnisse und Diskussion

sowie ein Signal höherer Ordnung im Bereich von $\delta = 2.76$ - 2.71 ppm und ein Dublett bei $\delta = 2.85$ ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 9.71$ Hz) im Verhältnis 4:3:4 erkennbar (siehe Abbildung 65). Aufgrund des symmetrischen bzim-Liganden und einer postulierten tetraedrischen Umgebung des Zirkoniumzentrums wird für die Dimethylaminogruppen ein Singulett oder ein Dublett erwartet. Ebenso wäre eine Aufspaltung höherer Ordnung der Signale durch sterische Hinderung möglich. Im aromatischen Bereich lässt sich aufgrund diverser Überlagerungen nur ein Dublett bei $\delta = 7.99$ ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5.55$ Hz) für Vergleiche der Integrale heranziehen. Mit einem Verhältnis von 2:6 im Vergleich zum Dublett bei $\delta = 2.85$ ppm und zum Singulett bei $\delta = 2.39$ ppm würde diese Beobachtung mit den Erwartungen übereinstimmen. Dennoch verweist eine zu hohe Integration der aromatischen Protonen (66 anstatt 36) auf weitere gebildete Produkte. Auffällig ist beim Vergleich zu **81** die Abwesenheit des sekundären Aminprotons (siehe Abbildung 65). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt neben dem Septett bei $\delta = -144.32$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 710.0$ Hz) ein verbreitertes Singulett bei $\delta = -16.58$ ppm auf. Dieses Signal ist im Vergleich zu **81** von $\delta = -11.96$ ppm deutlich tiefelfdverschoben. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind neben einem Dublett bei $\delta = -73.7$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 709.5$ Hz) eine Vielzahl weiterer Signale zu erkennen. So sind bei $\delta = -86.9$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 952.7$ Hz) ein Dublett, bei $\delta = -73.2$ ppm ($J_{\text{X-Y}} = 866.9$ Hz, $J_{\text{X-Y}} = 43.4$ Hz) Dublett von Triplett und bei $\delta = -54.4$ ppm ($J_{\text{X-Y}} = 702.4$ Hz, $J_{\text{X-Y}} = 42.9$ Hz) ein Dublett von Dublett zu erkennen. Anders als bei den zuvor beschriebenen pmbim-basierten Systemen ist aufgrund von geringer Löslichkeit in THF kein Vergleich zum bimetallicen Kupferkomplex $\text{Cu}_2(\text{bzim})(\text{POP})_2$ möglich.

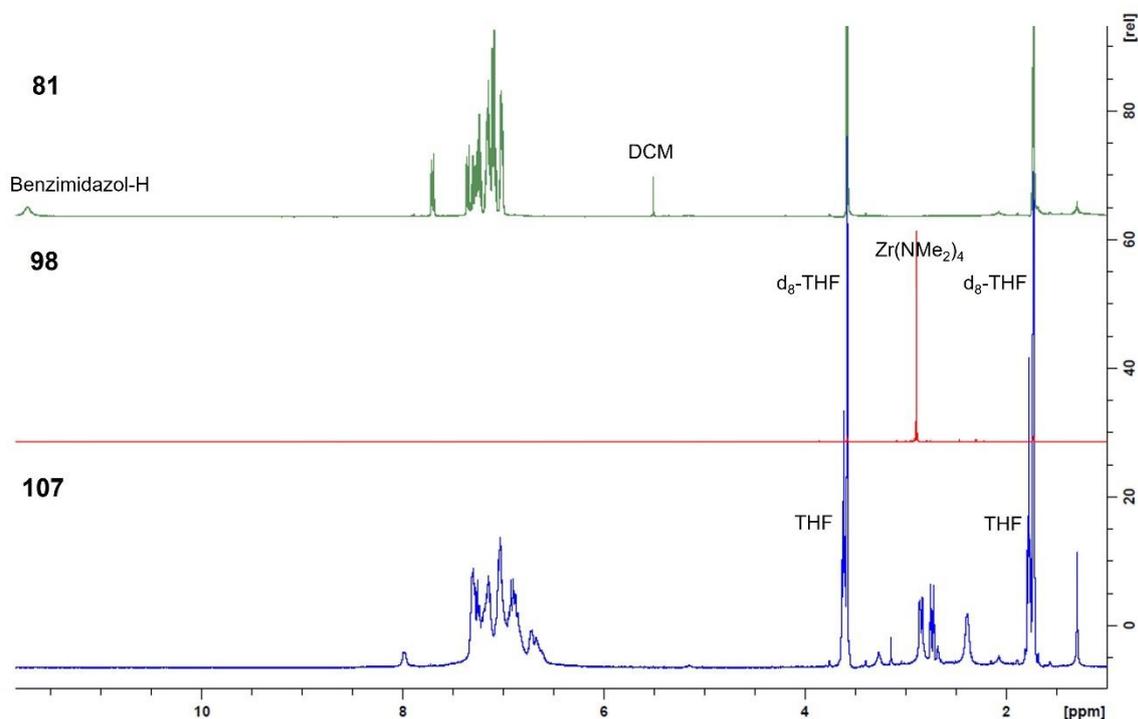


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektren zur Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{bzimH}_2)(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**107**) (blau) und der eingesetzten Edukte $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**) (rot) und $[\text{Cu}(\text{bzimH}_2)(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**81**) (grün) in d_8 -THF.

In massenspektrometrischen Untersuchungen mittels MALDI-TOF konnten lediglich die Fragmente mit $m/z = 235.0979$ für $[\text{bzim}]^+$ und $m/z = 601.0914$ für $[\text{Cu}(\text{POP})]^+$ gefunden werden. Für eine di-Cu-Spezies $\text{Cu}_2(\text{bzim})(\text{POP})_2$ oder die Zielverbindung **107** gibt es keine Anzeichen. Kristallisationsansätze mit THF/*n*-Pentan waren nicht erfolgreich.

Das ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen in CDCl_3 , ist aufgrund sehr geringer Löslichkeit nur schwach konzentriert (siehe Abbildung 66). Dieses zeigt im aliphatischen Bereich ein Singulett bei $\delta = 2.25$ ppm. Der aromatische Bereich weist nur eine geringe Anzahl an Signalen auf, wobei kein Signal im hohen Tieffeld für das sekundäre Amin der Benzimidazol-Einheit auffindbar ist. Die Verhältnisse zwischen aromatischen und aliphatischen Protonen sind mit 180:12 zu hoch. Dennoch deutet die Verschiebung der Signale im Vergleich zum Edukt **81** auf eine Reaktion hin. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben dem schwach detektierbaren Signal für das PF_6^- -Anion bei $\delta = -144.39$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 710.0$ Hz) ein weiteres Signal bei $\delta = -19.75$ ppm zu beobachten. Ein weiteres schwaches Singulett ist bei $\delta = -15.90$ ppm detektierbar. Im ^{19}F -NMR-Spektrum kann aufgrund geringer Konzentration der Lösung nur ein Dublett bei $\delta = -73.3$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 712.0$ Hz) festgestellt werden. Für eine genauere Interpretation wäre die Isolierung von $\text{Cu}_2(\text{bzim})(\text{POP})_2$ sinnvoll, welche allerdings in Testexperimenten schwer löslich war. Die Umsetzung von **60** mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**) in DCM führte zu einem unlöslichen roten Feststoff.

In massenspektrometrischen Untersuchungen mittels MALDI-TOF konnten lediglich die Fragmente mit $m/z = 235.0979$ für $[\text{bzim}]^+$ und $m/z = 601.0914$ für $[\text{Cu}(\text{POP})]^+$ gefunden werden. Für die di-Cu-Spezies $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ oder die Zielverbindung **107** gibt es keine Anzeichen. In Kristallisationsansätzen wurden aus DCM/n -Pentan keine Kristalle erhalten.

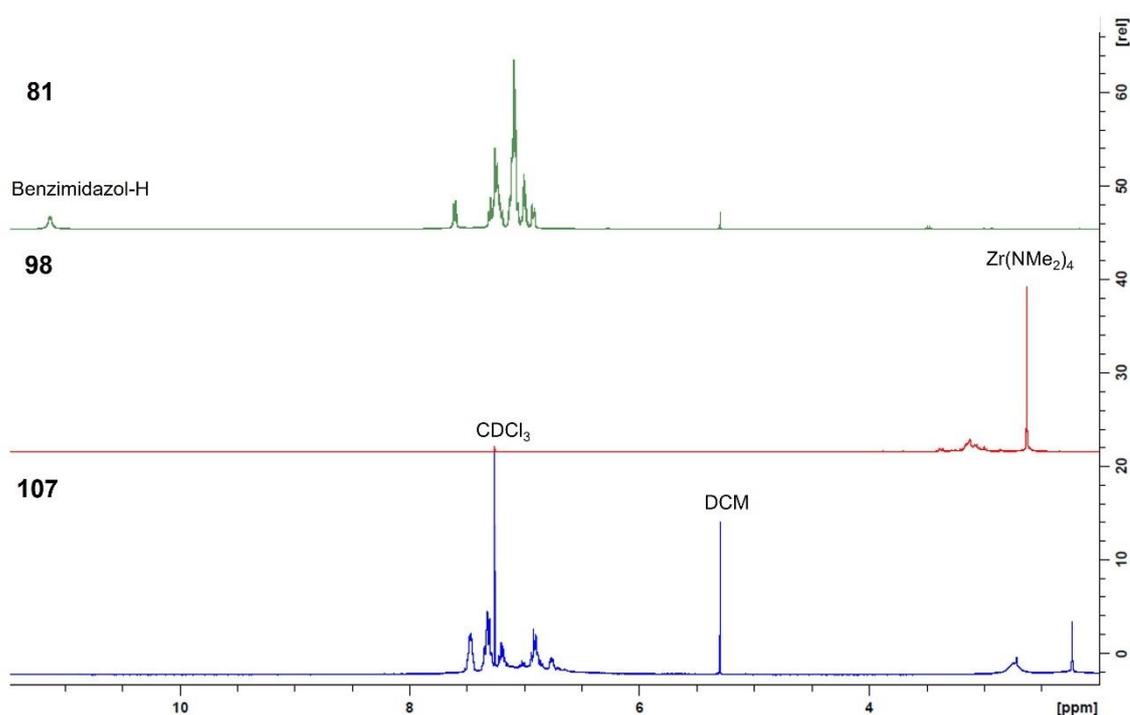


Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektren zur Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{bzimH}_2)(\text{POP})]\text{PF}_6$ mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**107**) (blau) und der eingesetzten Edukte $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**) (rot) und $[\text{Cu}(\text{bzimH}_2)(\text{POP})]\text{PF}_6$ (**81**) (grün) in CDCl_3 .

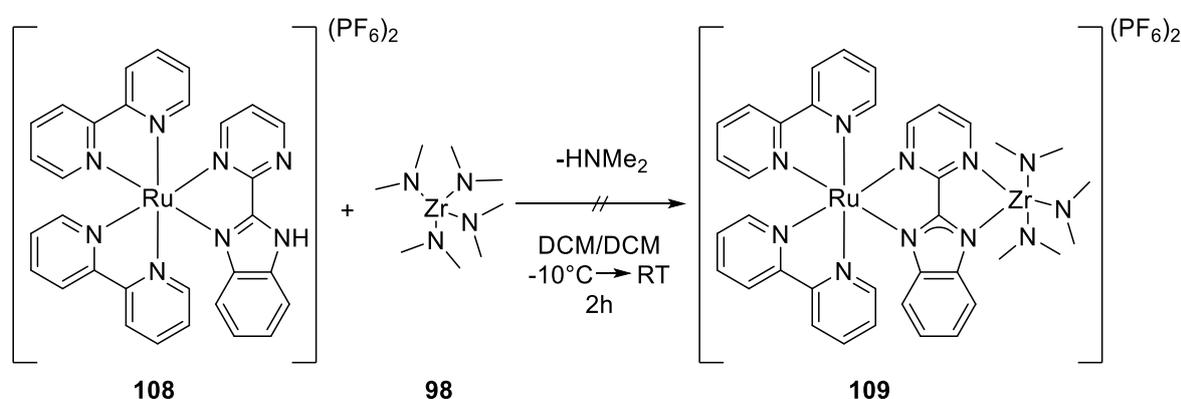
In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Synthese heteronuklearer Systeme mit Gruppe(IV)-Metallen und einem Kupfer(I)-Kern äußerst komplex ist. Trotz Variationen der Reaktionsbedingungen, wie Veränderung des Lösungsmittel und die Modifikation verschiedener Gruppe(IV)-Edukte, gelang keine Isolierung der Zielverbindungen **97**, **99**, **102**, **105** und **107**. Vielmehr konnte lediglich die Bildung von bimetallicen $\text{Cu}(\text{I})$ -Komplexen

2. Ergebnisse und Diskussion

nachgewiesen werden. Im nächsten Abschnitt wird daher mit Ruthenium(II) ein anderes Metall für die Photosensibilisatoreinheit verwendet.

2.2.6. Koordination von Gruppe(IV)-Amidokomplexen an Ru(II)-Komplexe

Da in den vorherigen Experimenten mit einem Kupfer(I)-Photosensibilisator nicht einwandfrei eine Koordination und Bildung eines bimetallichen Kupfer(I)-Gruppe(IV)-Komplexes nachgewiesen wurde, wurde das nach dem HSAB (engl. *hard and soft acids and bases*)-Prinzip weiche Kupfer(I)-Zentrum durch das härtere Ruthenium(II)-Zentrum mit einem kleineren Ionenradius, einer höheren Ladung und einer geringeren Polarisierbarkeit ersetzt. Hierdurch soll eine höhere Stabilität erreicht werden, da Gruppe(IV)-Metalle in der Oxidationsstufe +IV als deutlich härter beschrieben werden können. Nach dem HSAB-Prinzip bilden die Kombinationen weich/weich oder hart/hart stabile Verbindungen aus.^[150] Das PF₆-Anion bleibt in Form von zwei Gegenionen erhalten. Da die verwendeten Ru(II)-Vorstufen polarer sind, werden die Reaktionen nur in DCM im NMR-Maßstab durchgeführt.



Schema 27: Postulierte Umsetzung von [Ru(bpy)₂(pmbimH)](PF₆)₂ (**108**) mit Zr(NMe₂)₄ (**98**).

Die Synthese wird in Anlehnung an vorherige Experimente durchgeführt. [Ru(bpy)₂(pmbimH)](PF₆)₂ (**108**) wird in etwas CD₂Cl₂ vorgelegt und frisch kondensiertes Zr(NMe₂)₄ (**98**), gelöst in etwas CD₂Cl₂, bei -10°C hinzugegeben, gelegentlich geschüttelt und auf Raumtemperatur erwärmt (siehe Schema 27). Hierbei verfärbt sich die Lösung von rot zu rotbraun, wobei ein bräunlicher Feststoff ausfällt. Das Gemisch wurde anschließend NMR-spektrometrisch untersucht.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 67 wird deutlich, dass beide eingesetzten Edukte vollständig umgesetzt wurden. Bei δ = 2.84 ppm und δ = 2.88 ppm treten zwei intensive Dubletts auf, wobei im aliphatischen Bereich viele weitere Signale auftreten. Ebenso werden im aromatischen Bereich eine Vielzahl an Signalen detektiert, wodurch eine Zuordnung nicht möglich ist. Das azide Wasserstoffatom des Benzimidazols ist nicht mehr detektierbar. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum lässt sich ein intensives Dublett bei δ = -73.2 ppm (¹J_{P-F} = 710.9 Hz) detektieren, welches dem PF₆-Anion zuzuordnen ist. Ein weiteres Dublett wird bei δ = -85.9 ppm (¹J_{P-F} = 961.0 Hz) beobachtet. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum kann das Signal bei δ = -144.4 ppm (¹J_{P-F} = 710.3 Hz) dem PF₆-Anion zugeordnet werden, wobei bei δ = 40.24 ppm (¹J_{P-F} = 960.3 Hz) ein weiteres Dublett nachgewiesen wird. Somit deuten zusätzliche Signale im ¹⁹F- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum auf eine Zersetzung des Gegenions hin. DOSY-Experimente lassen aufgrund stark verbreiteter Signale keine Phasenkorrektur zu, was auf eine höchstwahrscheinlich hochkomplexe Mischung mit deutlich

mehr als zwei Spezies hindeutet, wodurch eine Analyse nicht möglich ist. Der Austausch von **98** durch $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**) (siehe Schema 28) und damit der Einführung des sterischen Liganden Cp's führt zu selbigem Ergebnis (siehe Anhang).

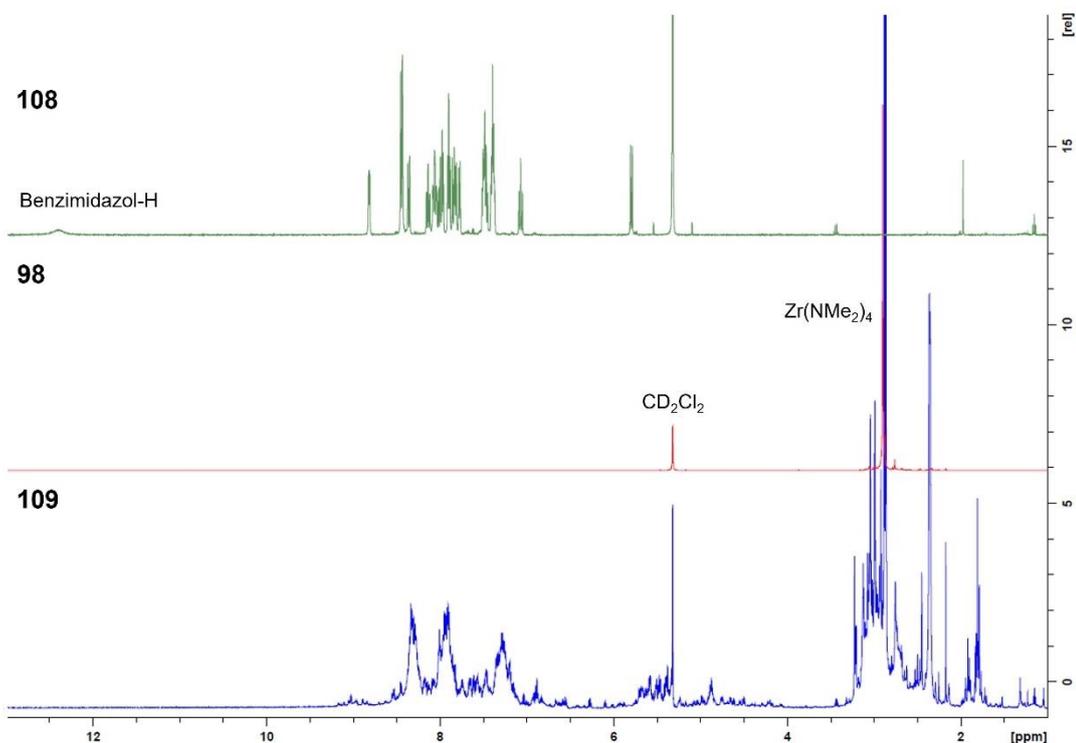
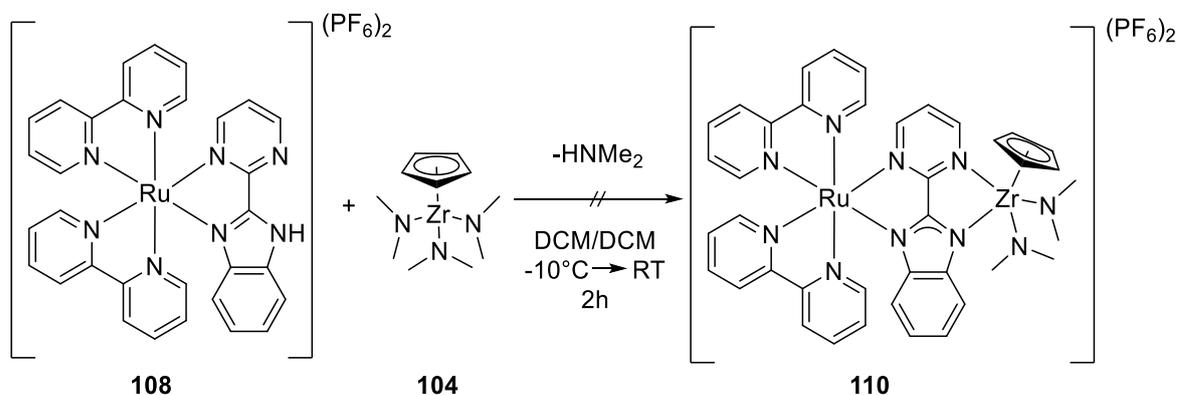


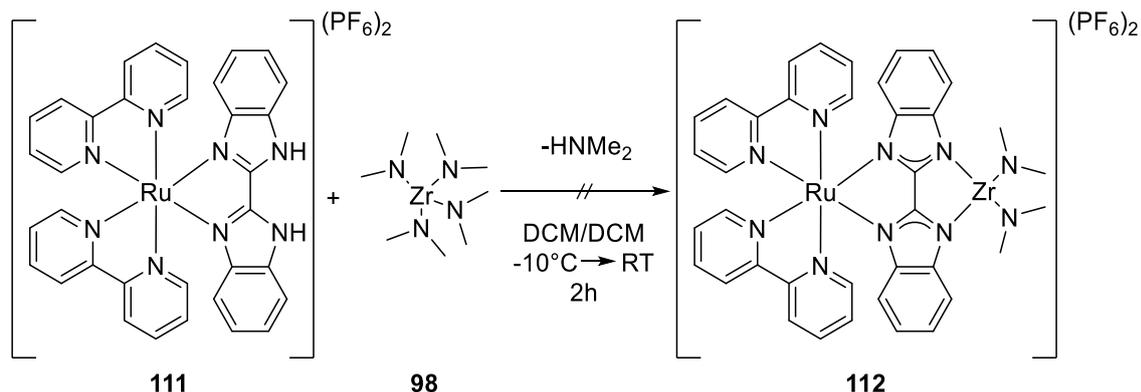
Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pmbimH})](\text{PF}_6)_2$ mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**109**) (blau) und der eingesetzten Edukte $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**) (rot) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pmbimH})](\text{PF}_6)_2$ (**108**) (grün) in CD_2Cl_2 .



Schema 28: Postulierte Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pmbimH})](\text{PF}_6)_2$ (**108**) mit $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**).

In einem weiteren Experiment wurde erneut pmbim (**59**) durch bzim (**60**) ersetzt, was zu einer stärkeren Stabilisierung des heteroleptischen bimetallichen Komplexes führen soll. Dazu wurden die Reaktionsbedingungen identisch zu den vorherigen gehalten und **108** durch $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bzimH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**111**) ersetzt (siehe Schema 29). Das Reaktionsgemisch verfärbte sich von rot zu rotbraun, wobei ein bräunlicher Feststoff ausfiel.

2. Ergebnisse und Diskussion



Schema 29: Postulierte Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bzimH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**111**) mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**).

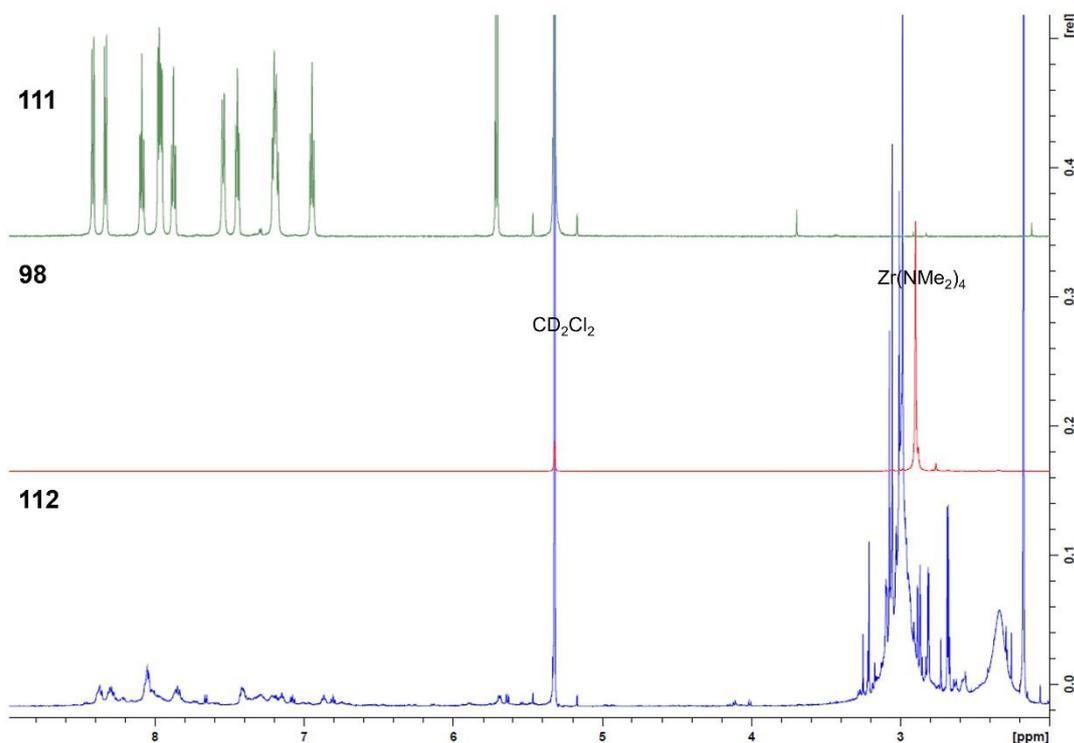


Abbildung 68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bzimH}_2)](\text{PF}_6)_2$ mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**112**) (blau) und der eingesetzten Edukte $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (**98**) (rot) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bzimH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**111**) (grün) in CD_2Cl_2 .

Wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 68 betrachtet, wird ein intensives Singulett im aliphatischen Bereich bei $\delta = 2.18$ ppm beobachtet. Zudem werden erneut eine Vielzahl weiterer Signale im aliphatischen und aromatischen Bereich detektiert, wodurch eine genaue Zuordnung der Signale nicht möglich ist. Aufgrund der Form der Signale kann jedoch eine Aufhebung der Symmetrie des erhaltenen Produkts **112** angenommen werden. Das Proton für das azide sekundäre Amin des Benzimidazols ist in **112** nicht mehr detektierbar. Erneut werden im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum neben dem Dublett-Signal für das PF_6 -Anion bei $\delta = -73.2$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 711.0$ Hz) eine Vielzahl weiterer Signale, die auf eine Zersetzung des Gegenions hindeuten, detektiert. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich ein Septett für das Gegenion mit $\delta = -144.5$ ppm ($^1J_{\text{P-F}} = 710.3$ Hz) festgestellt werden. In einem DOSY-Experiment werden stark verbreiterte Signale beobachtet, wodurch keine Phasenkorrektur möglich wird. Dies

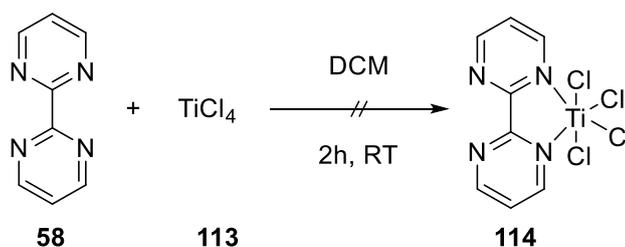
deutet höchstwahrscheinlich auf eine hochkomplexe Mischung mit deutlich mehr als zwei Spezies hin, wodurch eine genaue Analyse der Produkte nicht möglich ist.

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass der Austausch des Kupfer(I)- durch ein Ruthenium(II)-Kern nicht zu einer Stabilisierung beiträgt und damit nicht zur Isolation des gewünschten Zielproduktes führte. Die Abwesenheit von weiteren koordinierenden Heteroatomen erschwert die Analyse des Produktgemisches. Vielmehr scheinen die Brückenliganden durch deren Aufbau mit zwei möglichen bidentaten Koordinationsstellen für Gruppe(IV)-Amidokomplexe nicht geeignet zu sein. Zur Stabilisierung der Systeme könnte die Verwendung einer weiteren Koordinationsstelle wie z.B. von CHEN *et al.* in einem Titan(IV)-Piperazin-Komplex, beitragen.^[154] Ein weiteres Problem liegt in der Löslichkeit der salzartigen Kupfer(I)- oder Ruthenium(II)-Komplexe, aber auch an dem polaren Brückenliganden an sich, wodurch DCM als Reaktionsmedium verwendet werden musste. Zwar sind in diesem Lösungsmittel einige wenige Nachweise in der Literatur^[149] zu finden, jedoch findet die Deprotonierung üblicherweise in deutlich unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. THF, Et₂O oder Benzol statt.^[155] Des Weiteren scheint das Gegenion PF₆⁻ für derartige Reaktionen ungeeignet zu sein, da sich dieses teilweise zersetzt. Stabilisierungsprobleme konnte KOOP bei der Reduktiven Eliminierung von [RhClH(PPh₃)₂(pmbim)Cu(IDipp)PF₆ mit LiNMe₂ beobachten.^[156] In weiteren Verlauf wird daher auf das Gegenion PF₆⁻ verzichtet.

2.2.7. Koordination von Gruppe(IV)-Halogenidkomplexen an bpm und pmbim

Da die vorherigen Experimente nicht zur Isolation der gewünschten Metallkomplexe führten, wurde von den Gruppe(IV)-Amidokomplexen Abstand genommen. ELAGAB und ALT zeigten die erfolgreiche Synthese eines pseudo-oktaedrischen TiCl₄(bzimH₂)-Komplexes, welcher als Vorbild für weitere Gruppe(IV)-Halogenidkomplexe dienen sollte.^[157] Ziel soll zunächst sein, ein Gruppe(IV)-Metall an bpm (**58**) und pmbim (**59**) zu koordinieren, wodurch auf ein Kupferzentrum verzichtet wird. Im nächsten Schritt steht die Synthese heteronuklearer Metallkomplexe im Fokus. Auf die für die Hydroaminierung üblichen Amidoliganden wird verzichtet und lediglich die Koordination von Gruppe(IV)-Metall und Kupfer(I) untersucht. Nach ACKERMANN *et al.* gelingen auch die Hydroaminierungsreaktionen mit TiCl₄ (**113**).^[158]

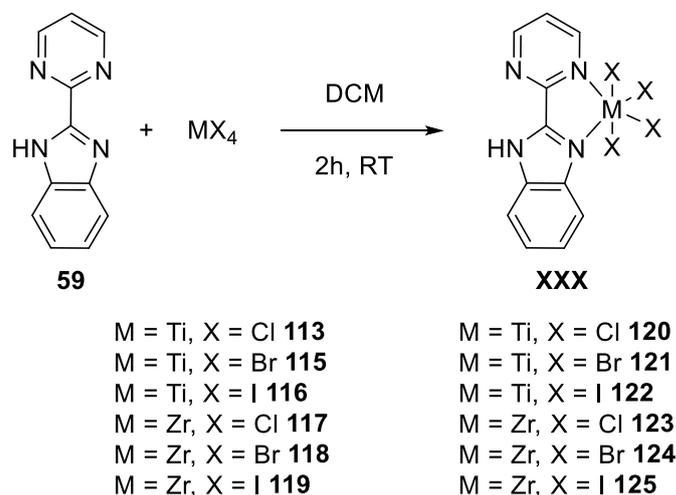
Zunächst wird **58** und **59**, gelöst/suspendiert in DCM, vorgelegt und das jeweilige Gruppe(IV)-Halogenid, verdünnt in etwas DCM, hinzugegeben (siehe Schema 30). Bzim (**60**) wird nicht berücksichtigt, da der erhaltene Komplex für weitere Kupfer(I)-Chemie ungeeignet ist.



Schema 30: Postulierte Umsetzung von bpm (**58**) mit TiCl₄ (**113**).

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Koordinationsexperimente von TiCl_4 (**113**) an bpm (**58**) wurden als erstes durchgeführt, wobei ein blassbeiger Feststoff ausfiel, der sich in gängigen Lösungsmitteln nicht wieder lösen ließ. Eine Analyse ist daher nicht möglich. Da beide bidentanten Koordinationsstellen von **58** chemisch äquivalent sind, wäre auch eine Koordination eines weiteren TiCl_4 s möglich. Um dies und die schlechte Löslichkeit zu umgehen, wurde eine Umsetzung mit dem Brückenliganden **58** nicht weiter berücksichtigt und pmbim (**59**) verwendet, da dieser Ligand zwei chemisch nicht äquivalente bidentate Koordinationsstellen aufweist.



Schema 31: Postulierte Umsetzung von pmbim (**59**) mit Gruppe(IV)-Halogeniden.

Für die Koordination von Gruppe(IV)-Halogeniden wurden die Reaktionsbedingungen von der zuvor beschriebenen Reaktion übernommen (siehe Schema 31). Bei der Zugabe von frisch kondensiertem **113** färbte sich die Lösung gelb und ein orangener Feststoff fiel aus. Neben NMR-Vollcharakterisierung und passender Elementaranalyse gelang auch der Erhalt einer Kristallstruktur von $\text{TiCl}_4(\text{pmbimH})$ (**120**) aus der Überschichtung von DCM mit *n*-Pentan. Bei der Zugabe von frisch sublimiertem TiBr_4 (**113**) verfärbte sich die Lösung dunkelgelb und ein bräunlicher Feststoff fiel aus. Diese Verbindung konnte nicht als Reinstoff isoliert werden, allerdings konnte auch hier eine Kristallstruktur von $\text{TiBr}_4(\text{pmbimH})$ (**121**) bei gleichen Kristallisationsbedingungen erhalten werden. Bei der Umsetzung mit frisch sublimiertem TiI_4 (**116**) färbte sich die Lösung lila bis schwarz mit einem schwarzen Rückstand. Aufgrund geringer Löslichkeit gelang keine Isolierung. Wurde frisch sublimiertes ZrCl_4 (**117**) hinzugegeben, veränderte sich die Lösung zu einer weißen Suspension. Eine Isolierung des Reinstoffs gelang aufgrund der begrenzten Löslichkeiten nicht, allerdings konnte auch hier eine Kristallstruktur von $\text{ZrCl}_4(\text{pmbimH})$ (**123**) aus der Überschichtung von DCM mit *n*-Pentan erhalten werden. Wurde frisch sublimiertes ZrBr_4 (**118**) dem pmbim-Liganden hinzugefügt, bildete sich eine blassgelbe Suspension. Bei ZrI_4 (**119**) verfärbte sich die Suspension tiefrot. Bei beiden Experimenten konnte kein Produkt, bedingt durch die geringe Löslichkeit, isoliert werden. Insgesamt konnten drei Gruppe(IV)-Halogenidverbindungen nachgewiesen werden, wodurch Vergleiche in der Kristallstruktur diskutiert werden können (siehe Abbildung 69 und Tabelle 26).

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] um das Gruppe(IV)-Zentrum der Komplexe $\text{TiCl}_4(\text{pmbimH})$ (**120**), $\text{TiBr}_4(\text{pmbimH})$ (**121**) und $\text{ZrCl}_4(\text{pmbimH})$ (**123**).

	120	121	123
Ti1/Zr1-N1	2.1680(15)	2.169(2)	2.2911(17)
Ti1/Zr1-N2	2.2435(14)	2.254(2)	2.3770(18)
N1-Ti1/Zr1-N2	74.6(6)	74.02(7)	70.63(6)

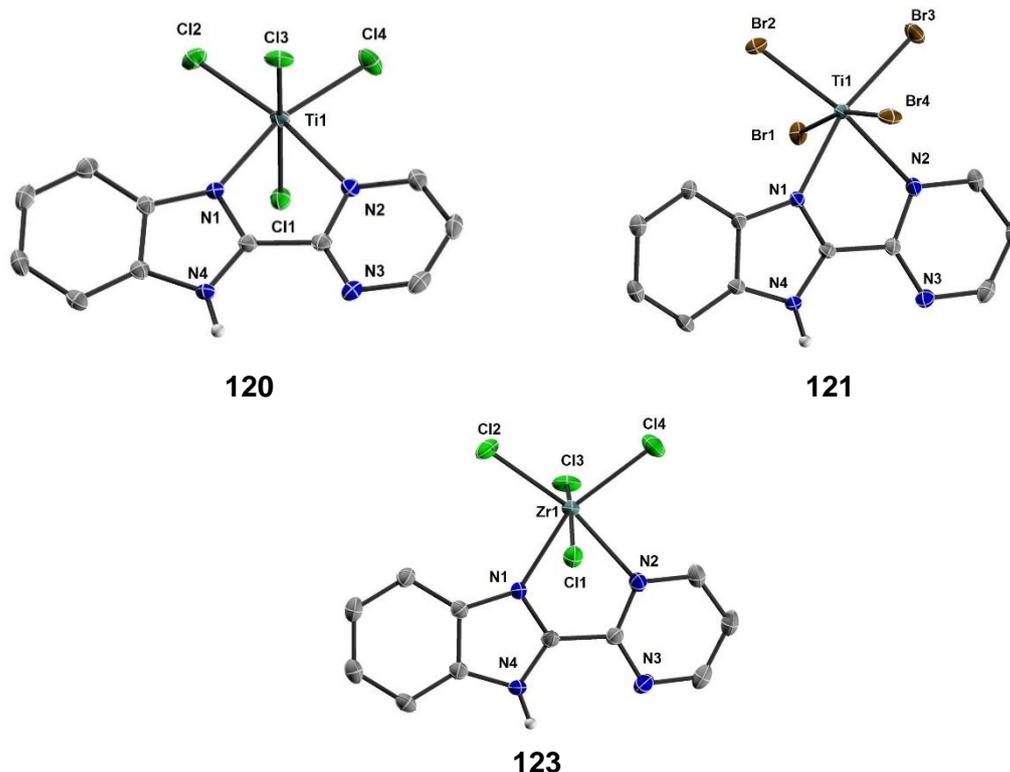


Abbildung 69: Molekülstrukturen von $\text{TiCl}_4(\text{pmbimH})$ (**120**), $\text{TiBr}_4(\text{pmbimH})$ (**121**) und $\text{ZrCl}_4(\text{pmbimH})$ (**123**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

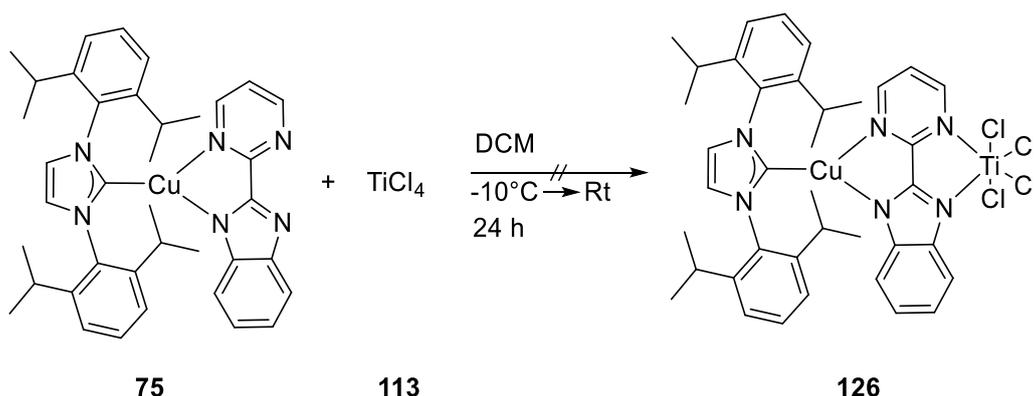
Generell werden für diese Verbindungsklasse übliche Bindungslängen und -winkel beobachtet.^[157] Analog zu den unter 2.1.2.2 beschriebenen Kupfer(I)-basierten pmbim Komplexen zeigen die Gruppe(IV)-basierten Systeme auch eine größere Affinität zum Benzimidazol-Stickstoff (N1), der sich in einer kürzeren Bindungslänge widerspiegelt. Die Metallkomplexe **120** und **121** unterscheiden sich untereinander nur geringfügig in Bindungslängen und -winkeln. So beträgt der Ti1-N1-Abstand bei **120** 2.1680(15) Å und bei **121** 2.169(2) Å. Die Ti1-N2-Abstände sind mit 2.2435(14) Å bei **120** und 2.254(2) Å bei **121** fast unverändert. Die N1-Ti1-N2-Bindungswinkel betragen 74.6(6)° bei **120** und 74.02(7)° bei **121**. Insgesamt werden bei **121** die Ti-N-Abstände minimal größer, wobei der N1-Ti1-N4-Winkel etwas kleiner wird. Dies kann mit dem größeren sterischen Anspruch der Bromidoliganden zusammenhängen. Werden die Chloridokomplexe von Titan **121** und Zirkonium **123** miteinander verglichen, werden längere Bindungslängen vom Zirkonium zum Pyrimidin-Stickstoff (N2) mit 2.3770(18) Å zum Benzimidazol-Stickstoff (N1) mit 2.2911(17) Å beobachtet. Der N1-Zr1-N4-Winkel ist mit 70.63(6)° deutlich kleiner als der von N1-Ti1-N4 mit 74.6(8)°. Diese Beobachtungen lassen sich durch den größeren Durchmesser vom Zirkoniumkern im Vergleich zu dem von Titan erklären. So nimmt die

2. Ergebnisse und Diskussion

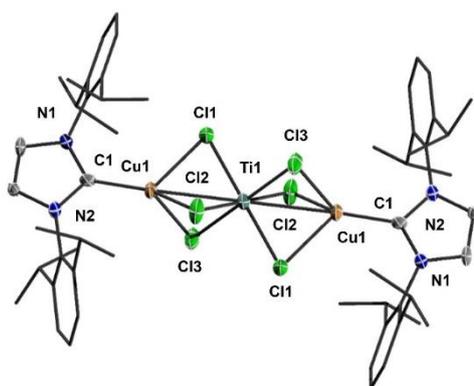
sterische Abschirmung der Kernprotonen mit der Größe des Atoms zu. Somit fällt der Elektronenmangel am Titan(IV)-Zentrum deutlich stärker aus und wird durch die besseren π -Donoreigenschaften des Benzimidazols aufgefangen. Bei Zirkonium fällt dieser Effekt geringer aus, was durch die räumliche Nähe zum schlechteren π -Donor Pyrimidin zu beobachten ist.^[159]

2.2.8. Koordination von Gruppe(IV)-Halogenidkomplexen an Cu(pmbim)(IDipp)

Zuvor konnte die erfolgreiche Koordination von Gruppe(IV)-Halogeniden an pmbim (**59**) gezeigt werden. Da die Einführung eines Kupferzentrums durch die Wahl der Abgangsgruppe begrenzt ist, wurde stattdessen eine alternative Syntheseroute gewählt. Hierzu wurde mit Cu(IDipp)(pmbim) (**75**) ein Edukt verwendet, welches bereits pmbim **59** und Kupfer(I)-Metall miteinander vereint. Dieses bietet die Möglichkeit, auf das PF_6^- als Gegenion zu verzichten. Für die Reaktion wurde (**75**) mit frisch kondensierten TiCl_4 (**113**) in DCM versetzt, wobei sich die Lösung schlagartig tiefblau verfärbte (siehe Schema 32). Erhaltene tiefblaue Kristalle durch DCM/*n*-Pentan-Gasdiffusion bestätigten das gewünschte Zielprodukt nicht, sondern konnten als $\text{CuTiCl}_6(\text{IDipp})_2$ (**127**) (siehe Abbildung 70) nachgewiesen werden.

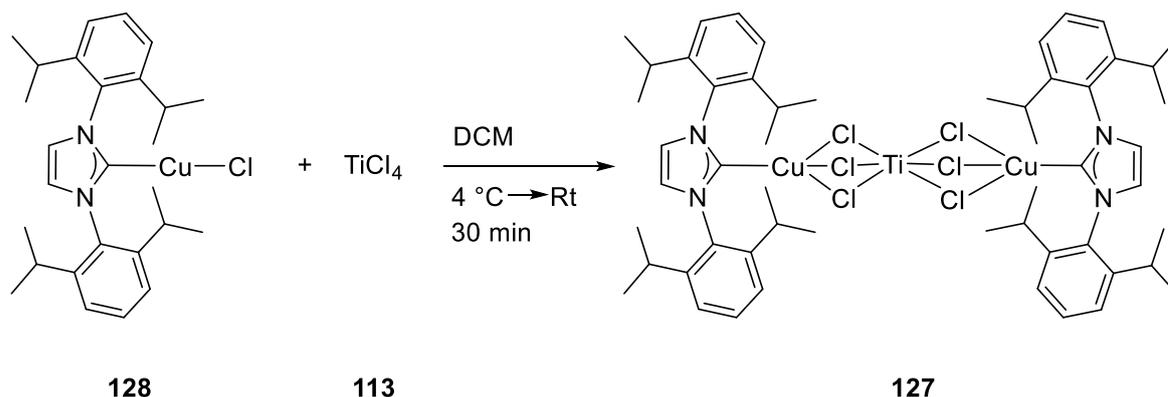


Schema 32: Postulierte Umsetzung von Cu(pmbim)(IDipp) (**75**) mit TiCl_4 (**113**).



127

Abbildung 70: Molekülstruktur des $\text{CuTiCl}_6(\text{IDipp})_2$ -Komplexes (**127**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund der geringen Qualität des Kristalls kann lediglich die Konnektivität bestätigt werden und Bindungslängen und -winkel nicht angegeben werden.



Schema 33: Postulierte Umsetzung von CuCl(IDipp) (**128**) mit TiCl₄ (**113**).

127 wurde im Folgenden gezielt zu synthetisiert (siehe Schema 33). Dazu wurde CuCl(IDipp) (**128**) in DCM vorlegt und frisch kondensierten **113** in DCM zugetropft. Ebenso verfärbte sich die Lösung tiefblau. Im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts **127** ist im Vergleich zu **128** eine deutliche Verschiebung der Signale zu erkennen. Gleiche Beobachtungen werden auch im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet, wobei die Verschiebung des Carbonskohlenstoffs mit $\delta = 180.7$ ppm nur minimal ausfällt. Ob jedoch diese Koordination der Verbindung in Lösung wie im Festkörper vorliegt, kann mit den oben genannten Methoden nicht bewiesen werden, weshalb weitere NMR-Experimente durchgeführt wurden. Testmessungen von ⁶³Cu-NMR-Kernen, welche einen Kernspin von 3/2 besitzen, führten optisch zu keinem Signal. NMR-Messungen von ⁴⁷Ti-Kernen (Spin = 5/2) und ⁴⁹Ti-Kernen (Spin = 7/2) sowie für ³⁵Cl (Spin = 3/2) schlugen fehl. Diese Beobachtungen hängen mit dem Molekulargewicht von $M = 1146 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zusammen. Aufgrund der Quadrupole der verschiedenen Kerne werden generell breite Signale in der NMR-Spektroskopie erwartet. Für kleinere Moleküle sind diese noch auflösbar; mittelgroße bis große Moleküle können kHz-Breiten erreichen, die letztlich nicht mehr zu beobachten sind.^[160]

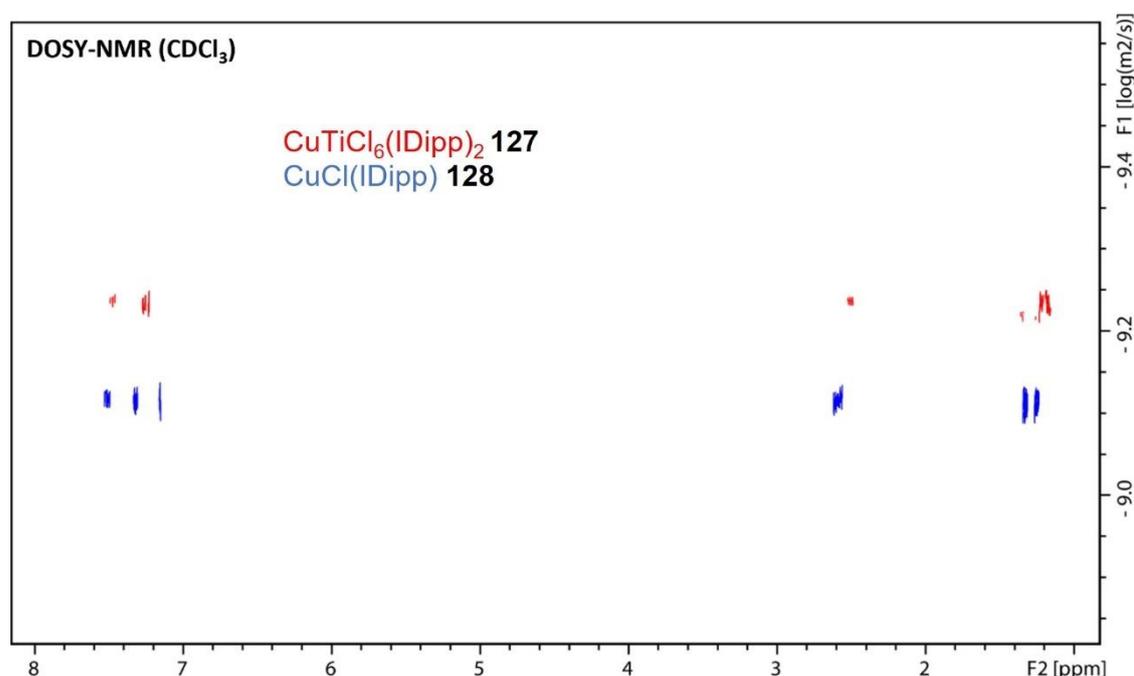


Abbildung 71: DOSY-NMR von CuTiCl₆(IDipp)₂ (**127**) und CuCl(IDipp) (**128**) in CDCl₃.

2. Ergebnisse und Diskussion

Eine weitere Möglichkeit der Analyse des Komplexes in Lösung stellt die Messung eines DOSY-NMRs dar (siehe Abbildung 71). Aus diesem wird ersichtlich, dass das erhaltene Produkt **127** mit $D = 5.779 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ einen kleineren Diffusionskoeffizienten D als die Kupfer(I)-Vorstufe **128** mit $D = 7.600 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ besitzt. Mittels der STOKES-EINSTEIN-Gleichung ist eine Berechnung des hydrodynamischen Radius r_H möglich:^[161]

$$r_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D f} \quad (\text{Gl. 32})$$

k_B beschreibt hierbei die BOLTZMANN-Konstante, T die Temperatur, η die Viskosität, D den Diffusionskoeffizienten und f den Formfaktor. Somit ergibt sich für $\text{CuTiCl}_6(\text{IDipp})_2$ (**127**) ein hydrodynamischer Radius von $r_H = 6.5328 \text{ \AA}$. Dieser ist im Vergleich zur Kupfer(I)-Vorstufe **128** mit $r_H = 4.9675 \text{ \AA}$ größer, was die Bildung des trimetallischen Komplexes in Lösung bestätigt. Da die Form des Moleküls einen großen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius r_H hat, wie MACCHIONI *et al.* zeigen, werden zunächst die beiden Moleküle im Kalottenmodell betrachtet (siehe Abbildung 72).^[162] Hierbei wird beobachtet, dass **128** eher als Oblate angenähert werden kann und für **127** die Näherung als prolates Ellipsoid gilt. Diese können wie folgt berechnet werden, wobei a und b die Längen der Achsen beschreiben.^[161]

$$f_{\text{oblat}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1}}{\left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{2}{3}} \arctan \sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1}} \quad (\text{Gl. 33})$$

$$f_{\text{prolat}} = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}}{\left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{2}{3}} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}}{\left(\frac{b}{a}\right)}} \quad (\text{Gl. 34})$$

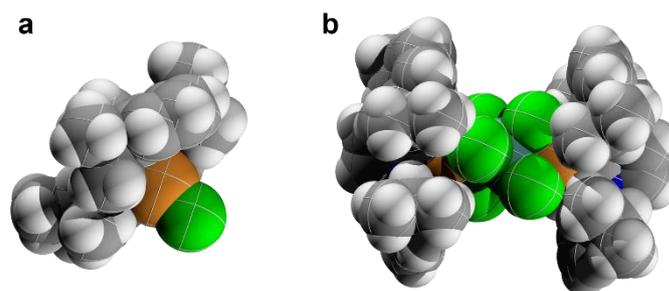
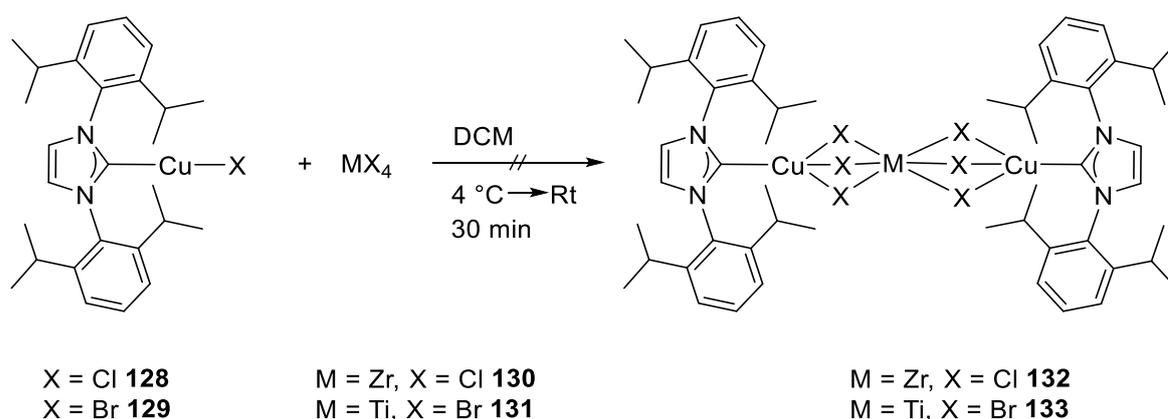


Abbildung 72: Kalottenmodell von $\text{CuCl}(\text{IDipp})$ (**128**) (a) und $\text{CuTiCl}_6(\text{IDipp})_2$ (**127**) (b).

Aufgrund hoher Reaktivität und der starken dunklen Färbung der Kristalle, konnte keine Kristallstruktur ohne Fehlordnung erhalten werden, wodurch a und b nicht bestimmt werden können. Die Angabe des korrigierten hydrodynamischen Radius $r_{H,\text{korrr}}$ kann somit nicht erfolgen, allerdings kann durch DOSY-NMR-Spektroskopie die Bildung von **127** in Lösung bestätigt werden.

Vergleichbare Systeme wurden von KÜHN *et al.* und LEBEDKIN *et al.* bereits publiziert.^[163,164] Diese Systeme beinhalten neben einem Titan(IV)-Zentrum zwei weitere

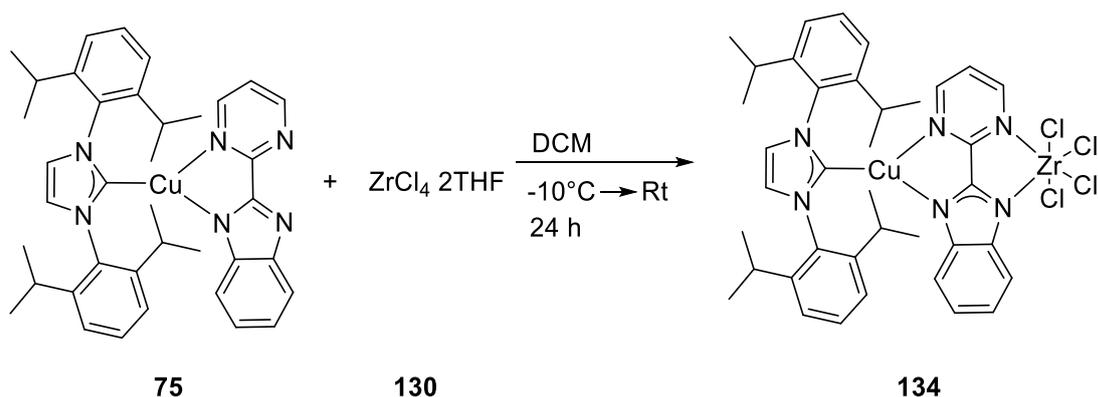
Kupfer(I)-Zentren oder zwei Silber(I)-Zentren. Als Donorliganden am Gruppe(XI)-Metall dienen in diesem Fall Triphenylphosphane und die μ^3 -verbrückenden Liganden bilden Thiophenolate oder Selenophenolate. Wie die zuvor beschriebene Spezies **127** weisen diese Verbindungen eine Absorbanz über das gesamte sichtbare Lichtspektrum auf, wodurch diese Verbindungen dunkelviolett-rot bis fast schwarz erscheinen. Besonders bemerkenswert ist bei diesen Verbindungen eine Lumineszenz von $\lambda \approx 880 - 1200 \text{ nm}$ und somit im NIR-Bereich mit moderaten Quantenausbeuten von bis zu $\phi = 0.10$. TD-DFT-Rechnungen zeigten, dass die niedrigen elektronischen Übergänge eine starke Lokalisation an den Metall- und Chalkogenatomen mit vernachlässigbaren Beiträgen der externen Liganden aufweisen. Somit bestimmen die Art des Metalls sowie die Art des verbrückenden Liganden die photophysikalischen Eigenschaften.^[163,164]



Schema 34: Postulierte Umsetzung von $\text{CuX}(\text{IDipp})$ (X=C **128**, Br **129**) mit Gruppe(IV)tetrahalogenid (X=Cl **130**, Br **131**). Für **128** wurde das 2THF-Addukt verwendet.

Für weitere Untersuchungen wäre $\text{CuTiCl}_6(\text{IDipp})_2$ (**127**) daher äußerst interessant, allerdings scheinen die Variationsmöglichkeiten des Systems begrenzt zu sein, wie folgende Experimente zeigen (siehe Schema 34). So kann bei der Umsetzung von $\text{CuCl}(\text{IDipp})$ (**128**) mit dem strukturellen Analoga $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (**130**) keine Koordination festgestellt werden. Der Austausch von Chloriden mit Bromiden der Titankomplexe könnte zur Bildung des Produktes **133** geführt haben, allerdings ist dieses nur bei niedrigen Temperaturen ($< -45^\circ\text{C}$) stabil, da es sich sonst zu den Edukten zersetzt, was auch in eine Farbveränderung von tiefgrün zu hellorange beobachtet wurde. Bestätigt werden konnte die Bildung des Produktes **133** jedoch nicht. Dies hängt mit dem Verhältnis der Gruppe(IV)- zu Halogenid-Atomradien zusammen. Der Atomkern von Titan ist aufgrund der niedrigeren Periode deutlich kleiner als der von Zirkonium, wobei ein Chloratom kleiner als Brom ist. So führen die großen Atomkerne vermutlich zu sterischer Abstoßung und verhindern eine mögliche Ausbildung des Metallkomplexes. Das Kalottenmodell von $\text{Cu}(\text{IDipp})_2\text{TiCl}_6$ (**127**) in Abbildung 72 zeigt beispielhaft die räumliche Abschirmung des Titans durch die Chloride. Zur Interpretation der Stabilitäten kann auch das HSAB-Konzept zur Hilfe genommen werden. Titan(IV) wird durch dieses Konzept als hart beschrieben, da es einen kleinen Ionenradius, eine hohe Ladung und eine geringe Polarisierbarkeit aufweist. Stabile Komplexe können sich durch die Kombination hart/hart oder weich/weich ausbilden. Ein passender Ligand ist daher eher Chlorid, da dieses als härter beschrieben werden kann, im Vergleich zu beispielsweise Bromid.

2. Ergebnisse und Diskussion



Schema 35: Postulierte Umsetzung von $\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{IDipp})$ (**75**) mit $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (**130**).

Analog zu der oben durchgeführten Reaktion von TiCl_4 (**113**) an $\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{IDipp})$ (**75**) wurde eine Koordination von $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (**130**) an selbigen Kupferkomplex versucht, wobei eine hellgelbe Farbe der Reaktionslösung erhalten geblieben ist (siehe Schema 35). **130** wurde verwendet, um zum einen die Löslichkeit von ZrCl_4 zu erhöhen und zum anderen die Reaktivität durch Koordination von THF durch elektronische Sättigung zu reduzieren. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbe Feststoff NMR-spektrometrisch untersucht.

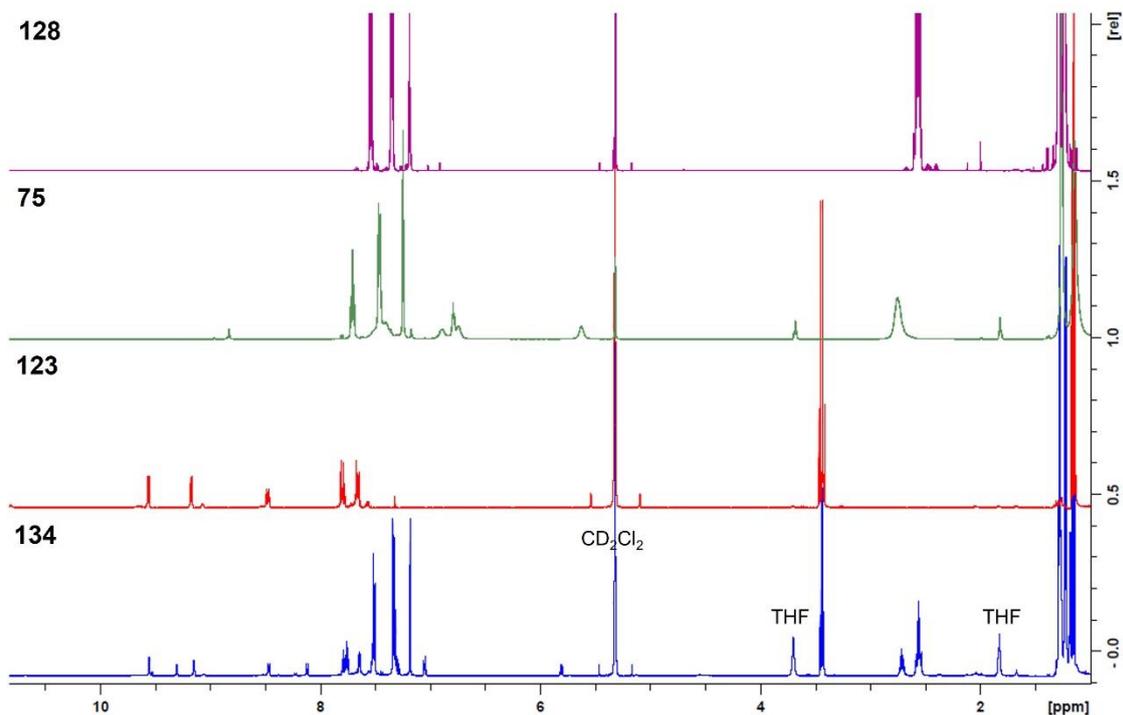


Abbildung 73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Umsetzung von $\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{IDipp})$ mit $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (**134**) (blau). Zum Vergleich dienen $\text{ZrCl}_4(\text{pmbimH})$ (**123**) (rot), $\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{IDipp})$ (**75**) (grün) und $\text{CuCl}(\text{IDipp})$ (**128**) (lila), aufgenommen in CD_2Cl_2 .

Aus Abbildung 73 wird ersichtlich, dass die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom möglichen Produkt **134** im Vergleich zum Edukt $\text{Cu}(\text{IDipp})(\text{pmbim})$ (**75**) ins Tieffeld verschoben sind, was ein Indiz für eine erfolgreiche Koordination ist. Allerdings tritt auch die Bildung diverser Nebenprodukte auf. Eine Verschiebung der Signale im aromatischen Bereich mehr ins Tieffeld wurde bereits beim monometallischen Komplex $\text{ZrCl}_4(\text{pmbimH})$ (**123**) festgestellt

und geht mit dem stark elektronenziehenden Gruppe(IV)-Metall einher. Als Nebenprodukte lassen sich **123**, aber auch eine unbekannte Cu(IDipp)-Spezies und eine nicht zuordbare pmbim-basierte Verbindung anhand einer stark Tieffeld verschobenen primären Amingruppe ($\delta = 11.32$ ppm) identifizieren. CuCl(IDipp) (**75**) und der freie pmbim-Ligand **59** können ausgeschlossen werden. Mittels Kristallisation durch Überschichtung von DCM mit *n*-Pentan konnte das gewünschte Zielprodukt Cu(pmbim)(IDipp)ZrCl₄ (**134**) nachgewiesen werden, welches in Abbildung 74 dargestellt ist. Wichtige Bindungsparameter sind Tabelle 27 zu entnehmen. Werden erneut die NMR-Daten zur Hilfe genommen, fällt auf, dass das gewünschte Zielprodukt **134** nicht das Hauptprodukt dieser Reaktion war.

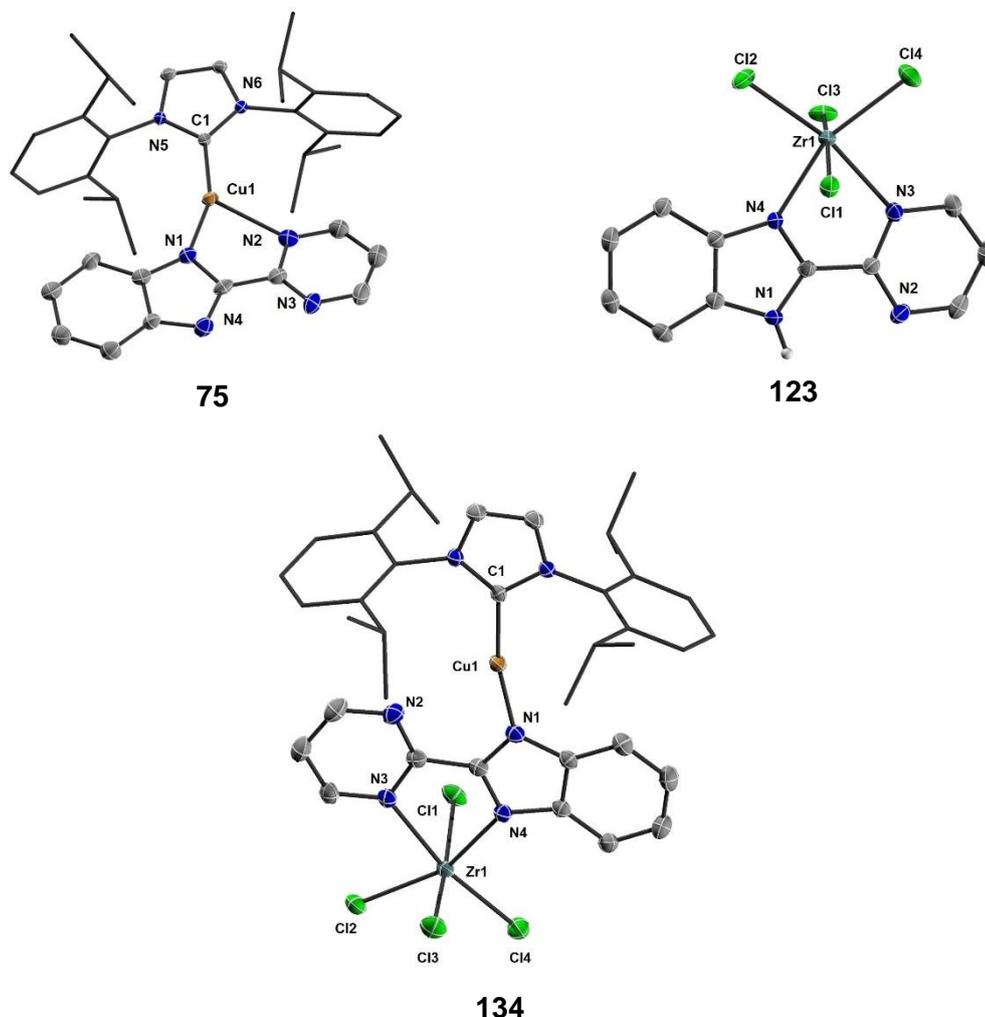


Abbildung 74: Molekülstrukturen von Cu(pmbim)(IDipp) (**75**), ZrCl₄(pmbimH) (**123**) und Cu(pmbim)(IDipp)ZrCl₄ (**134**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Werden die Bindungslängen und -winkel der mono- und bimetallicchen Cu(I)-basierten Komplexe miteinander verglichen, fällt auf, dass sich die Geometrie am Cu(I)-Zentrum stark verändert. Während sich die Cu-N1-Bindungslänge nur minimal von 1.9294(15) Å auf 1.8990(25) Å zur bimetallicchen Spezies **134** verkleinert, wird der Cu1-N2-Abstand von 2.3686(17) Å zu 2.8487(21) Å deutlich größer. Die Cu1-C1-Bindung bleibt nahezu unverändert. Anstatt der verzerrt trigonalen Geometrie im monometallischen Cu(I)-Komplex **75**, bildete sich im bimetallicchen Komplex **134** eine verzerrt lineare Geometrie aus. Eine

2. Ergebnisse und Diskussion

vergleichbare Beobachtung wurde durch TD-DFT-Rechnung von SHI *et al.* für $[\text{Cu}_2(\text{IDipp})_2(\text{pmbim})]\text{PF}_6$, (**76**) aber auch für $[\text{Ir}(\text{bpy})_2(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ gemacht.^[117] Begründet wird diese Geometrie mit einer stärkeren Koordinationsfähigkeit des N1-Atoms, da die Benzimidazol-Einheit im Vergleich zur Pyrimidin-Einheit mehr Elektronendichte besitzt. Gleichzeitig führt diese Koordination zur strukturellen Deformation des Brückenliganden. Ebenso zeigen der von BUSEN synthetisierten $[\text{IrClCp}^*(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ -Komplex und die von KOOP charakterisierten $[\text{RhClH}(\text{PPh}_3)_2(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ - $[\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ -Komplexe eine eher lineare Konnektivität des Kupfer(I)-Zentrums.^[146,156]

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] um das Kupfer(I)- und Zirkonium(IV)-Zentrum der Komplexe $\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{IDipp})$ (**75**), $\text{ZrCl}_4(\text{pmbimH})$ (**123**) und $\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{IDipp})\text{ZrCl}_4$ (**134**).

	75	123	134
Cu1-N1 [Å]	1.9294(15)	-	1.8990(25)
Cu1-N2 [Å]	2.3686(17)	-	2.8487(21)
Zr1-N3 [Å]	-	2.3770(8)	2.3962(25)
Zr1-N4 [Å]	-	2.2911(17)	2.2421(22)
Cu1-C1 [Å]	1.8887(0)	-	1.8864(27)
N-Zr1-N [°]	-	70.63(6)	71.051(80)

Ein genau umgekehrter Trend ist beim Zr(IV)-Metallzentrum zu erkennen. Während beim monometallischen Metallkomplex die Bindung zum N3-Stickstoff mit 2.2911(17) Å deutlich kürzer als zum N4-Stickstoff mit 2.3770(18) Å ist, nimmt die Bindungslänge zu N4 bei der binuklearen Spezies **134** mit 2.2421(22) Å deutlich ab. Die N3-Bindungslänge nimmt hingegen mit 2.3962(25) Å zu. Der N3-Zr1-N4-Winkel nimmt bei der zusätzlichen Koordination des Kupfers von 70.63(6)° (**123**) zum heteronuklearen Komplex **134** mit 71.051(80)° zu. Diese Beobachtung konnte SHI *et al.* für $[\text{Ir}(\text{bpy})_2(\text{pmbim})\text{Cu}(\text{IDipp})]\text{PF}_6$ und $\text{Ir}(\text{bpy})_2(\text{pmbim})$ nicht machen. Vermutlich bedingt durch die bevorzugte oktaedrische Koordination von Ir(III) bildet sich jeweils eine leicht verzerrt oktaedrische Struktur aus, die keine nennenswerten Unterschiede zwischen mono- und bimetallischer Spezies aufweisen.^[117,165] Bei **134** ist allerdings nicht zu vernachlässigen, dass Zr(IV) gegenüber Ir(III) eine stärkere Basizität aufweist. Da Zirkonium in der Oxidationsstufe +IV in diesem Fall bereits an vier Chloride koordiniert, ist eine Absättigung von zusätzlicher Elektronendichte durch den Pyrimidin-Stickstoff N3 sowie eines geringeren Anteils des Benzimidazolstickstoffs N4 möglich. Das Kupfer(I)-Zentrum besitzt hingegen einen Elektronenmangel, der bevorzugt durch die negative Ladung des Benzimidazolats aufgefangen wird. Für eine genauere Elektronendichteverteilung innerhalb des Moleküls wären TD-DFT-Rechnungen sinnvoll.

2.2.9. Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde über die Synthese bpm-, pmbim- und bzim-basierter monometallischer Gruppe(IV)- und heteronuklearer Gruppe(IV)-Kupfer(I)-Systeme berichtet. Es stellte sich heraus, dass Gruppe(IV)-Amidokomplexe zur Umsetzung mit einer Kupfer(I)-Vorstufe nicht geeignet sind. Ein Wechsel zu Gruppe(IV)-Halogeniden führte letztlich zur Isolierung verschiedener pmbim-basierter Spezies sowie heteronuklearer bi- oder trimetallischer Gruppe(IV)-Kupfer(I)-Komplexe.

Die Ergebnisse zur Synthese heteronuklearer Systeme zeigen, dass bei der Koordination von Gruppe(IV)-Amidokomplexen an eine Kupfer(I)-Einheit überwiegend ein bimetallischer Cu(I)-Cu(I)-Komplex isoliert werden konnte. Weder die Gruppe(IV)-metalle Titan oder Zirkonium noch das Lösungsmittel (DCM oder THF) hat hierbei einen Einfluss auf das Reaktionsprodukt. Durch die Verwendung einer MCp(NMe₂)₃-Vorstufe (M = Ti, Zr) wurde der sterische Anspruch der Gruppe(IV)-einheit weiter erhöht und die Reaktivität herabgesetzt, um eine selektive Reaktion zu den heterometallischen Zielverbindungen zu erreichen. Erneut wurden überwiegend bimetallische Cu(I)-Cu(I)-Komplexe gebildet, aber NMR-Analysen deuten auf eine neuartige Verbindung hin, wobei es sich um einen heteronuklearen Kupfer(I)-Gruppe(IV)-Komplex handeln könnte. Eine Trennung der verschiedenen Spezies war nicht möglich. Die Isolation eines Produktes, welches mindestens ein Gruppe(IV)-Metall enthielt, gelang aufgrund von geringer Löslichkeit nicht.

Unter Berücksichtigung des HSAB-Konzepts, welches Gruppe(IV)-metalle als hart, und Kupfer(I) als deutlich weicher beschreibt, wurde Letzteres durch Ruthenium(II) und somit durch ein härteres Metallzentrum ersetzt, um eine höhere Stabilität zu erreichen. NMR-Experimente deuten auf eine hochkomplexe Mischung mit deutlich mehr als zwei Spezies hin, wodurch eine genaue Analyse erschwert wurde.

Allgemein scheinen pmbim- und bzim für die Koordination von Gruppe(IV)-Amidokomplexen ungeeignet zu sein, da diese das Gruppe(IV)-Metallzentrum nicht ausreichend stabilisieren. In Zukunft sollte daher die Verwendung von höher dentaten Liganden berücksichtigt werden, allerdings muss hierbei der Einfluss auf mögliche *Charge-Transfer*-Übergänge berücksichtigt werden. Zudem wurde festgestellt, dass sich das Gegenion Hexafluorophosphat teilweise zersetzt. In weiterführenden Arbeiten sollte daher auf dieses Ion verzichtet werden und auf stabilere Gegenionen oder auf neutrale Metallkomplexe zurückgegriffen werden.

Erst der Austausch der basischen Gruppe(IV)-Amidokomplexe durch saure Gruppe(IV)halogenidsysteme führte zum Nachweis eines heteronuklearen Systems auf Basis von Zr(IV) und Cu(I). Der Austausch von Zr(IV) durch Ti(IV) hingegen führt zu einem trimetallischen Komplex, welcher zwei Cu(I)-Zentren und ein Ti(IV)-Atom aufweist und sich durch eine intensive Absorption über fast das gesamte sichtbare Spektrum auszeichnet. Eine vollständige Charakterisierung war nicht möglich, da eine Zersetzung der erhaltenen Systeme festgestellt wurde. In weiteren Arbeiten scheint es daher sinnvoll, die Gruppe(IV)-Metalle durch stärkere σ -Donoren zu stabilisieren.

Zudem gelang die Synthese verschiedener Gruppe(IV)-pmbim-Verbindungen. Aufgrund der geringen und/oder ähnlichen Löslichkeit der Zielkomplexe und der Verunreinigungen konnten nicht alle vollständig charakterisiert werden. Für zukünftige Versuche bieten sich vierfach methylierte oder fluorierte pmbim-Brückenliganden an.

3. Experimenteller Teil

3.1. NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Messungen wurden auf den folgenden Geräten durchgeführt:

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

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

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

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

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

Bruker Avance NEO 500 (500.18 MHz (^1H))

Spinsolve Phosphorus 60 MHz Ultra (^1H , ^{31}P , ^{19}F) Benchtop-NMR

Chemische Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Signale wurden in ppm relativ zum verwendeten Lösungsmittel als interner Standard angegeben.

3.2. Elementaranalyse

Die CHN-Analysen wurden mit einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt. Die Einwaage erfolgte mit einer Mikrowaage *Cubis MSE3.6P* der Firma *Sartorius*.

3.3. Massenspektrometrie

EI-LRMS (Elektronenionisation) Messungen wurden an einem *ISQ GC-EI-MS* der Firma *ThermoFisher Scientific* durchgeführt. Injiziert wurde 1 μL der Probe in MeCN. Die Kollisionsenergie betrug 70 eV. Verwendet wurde ein Temperaturprogramm: Start bei 80°C für 60 s, Gradient von 40°C/min bis 270°C für 330 s. Die Auswertung erfolgte mit *Xcalibur*.

DIP-LRMS (*Direct Insertion Probe*) Messungen wurden mit einem *ISP Massenspektrometer* und einem *Direct Probe Controller DPC* der Firma *Thermo Scientific* durchgeführt. 20 ng Feststoff oder 10-20 mg/mL der Probe in MeCN wurde in den Tiegel gegeben, welcher anschließend ausgeheizt wurde. Verwendet wurde ein Temperaturprogramm: Start bei 70°C für 35 s, Gradient von 80°C/min bis 280°C für 180 s. Die Auswertung erfolgte mit *Xcalibur*.

MALDI-HRMS (*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 oder DCM. Von dieser Lösung wurden 45 μL mit 5 μL einer 1 mg/mL Analytenlösung vermischt. 1 μL dieser Lösung wurden auf einem Probenhalter platziert, getrocknet und unter Schutzgas gehandhabt. Die Auswertung erfolgte mit *Xcalibur*.

Die laterale Auflösung wurde bei allen Proben auf 40 μm festgelegt. Die Proben wurden im positiven Ionenmodus im Scanbereich von bis zu $m/z = 120\text{-}2000$ gemessen. Als interne Lockmasse diente DCTB mit $m/z = 251.1543$ [DCTB+H]⁺.

ESI-HRMS (Elektrospray-Ionisation) Messungen wurden mit einem *LTQ Orbitrap* bzw. *LTQ Orbitrap XL* Massenspektrometer im positiven Modus von *Thermo Scientific* durchgeführt. 5 μL einer 1 mg/mL Lösung in THF oder DCM wurden ohne den Einbau einer HPLC-Säule direkt injiziert und das Massenspektrum für 180 s aufgenommen. Als Laufmittel diente MeCN versetzt mit 0,1% Ameisensäure.

Das Massenspektrometer wurde mit einer HESI-Quelle im positiven Modus mit einem Nominalmassenaufklärungsvermögen von 60.000 bei $m/z = 400$ betrieben. Verwendet wurde hierbei eine Scanrate von 1 Hz mit einer Sprayspannung von 5 kV mit einer Kapillartemperatur von 150°C. Als „*sheath gas*“ (35 arbitrary units) und „*auxiliary gas*“ (5 arbitrary units) diente Stickstoff. Als interne Lockmassen wurde N-Butylbenzolsulfonamid ([M+H]⁺ $m/z = 214.0896$) und Dibutylphthalat ([M+H]⁺ $m/z = 279.1591$) verwendet.

ESI-TOF (Elektrospray-Ionisation) Messungen wurden mit einem *Bruker compact* im positiven Modus durchgeführt. 5 μL einer 1 mg/mL Lösung in THF oder DCM wurden ohne den Einbau einer HPLC-Säule direkt injiziert und das Massenspektrum für 180 s aufgenommen. Als Laufmittel diente MeCN versetzt mit 0,1% Ameisensäure.

Das Massenspektrometer wurde mit einer HESI-Quelle im positiven Modus mit einem Nominalmassenaufklärungsvermögen von 23.000 bei $m/z = 400$ betrieben. Verwendet wurde hierbei eine Scanrate von 2 Hz mit einer Sprayspannung von 4.5 kV mit einer Kapillartemperatur von 220 °. Der Gasstrom des Trocknungsgases Stickstoff betrug 9.0 L/min. Als interne Lockmassen wurde N-Butylbenzolsulfonamid ([M+H]⁺ $m/z = 214.0896$) und Dibutylphthalat ([M+H]⁺ $m/z = 279.1591$) verwendet.

3.4. Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden auf einem *Bruker D8 Venture Diffraktometer* mit *CMOS Photon 100-Flächendetektor* und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) bei Stickstoffkühlung (*open-flow N2 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 2014/5^[166], gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket*^[167] 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.

3.5. Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden auf einem *Gamry Instruments Interface 1010E* durchgeführt. Die Arbeitselektrode, eine Glaskohlenstoffelektrode, wurde vor der Messung frisch poliert. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht und als Referenzelektrode Ag/AgCl-Elektrode (MeCN). Die Messung wurde in einer 0.1 M (Bu₄N)(PF₆)-Lösung (*BLDpharm*) in DCM vermessen, wozu ca. 25 mg der Probe hinzugefügt wurden. Die Scanrate betrug

3. Experimenteller Teil

250 meV/s. Später wurde die Messung auf Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) bei referenziert.^[168]

3.6. Photophysikalische Messungen

Photophysikalische Messungen wurden in Standard-Quarzglasküvetten ($d = 10 \text{ mm}$) in einem *Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Cary5000)* der Firma *Agilent* durchgeführt. Die Messlösungen wurden unter Sauerstoffausschluss hergestellt. Zur Vorbereitung der Emissionsmessungen in Lösung wurde ein UV-vis-Spektrum auf einem *LAMBDATM* der Firma *PerkinElmer* aufgenommen. Lebenszeitbestimmungen, Aufnahmen von Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit einem *FLSP920*-Spektrometer der Firma *Edinburgh Instruments* durchgeführt. Die Emissionsstrahlung wurde hierbei jeweils in einem 90° -Winkel zur Anregungsstrahlung aufgezeichnet. Quantenausbeuten wurden mit einem *FLSP920*-Spektrometer der Firma *Edinburgh Instruments*, ausgerüstet mit einer L9799-01 CW Xenon Lichtquelle (150 W), Monochromator, C7473 Vielkanalanalysator und Ulbricht-Kugel, bestimmt.

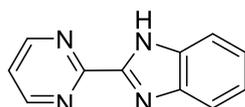
3.7. Präparative Analysen

Sämtliche Arbeiten wurden mit Standardglasapparaturen durchgeführt. Reaktionen, die unter Schlenkbedingungen durchgeführt wurden, wurden unter einer Argon- oder Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden durch ein SPS-System getrocknet, nach Standardmethoden entgast und unter Schutzgas aufbewahrt.

HPLC-Lösungsmittel wurden von *VWR-Chemicals* oder *Fisher Scientific* und SPS-Lösungsmittel von *Honeywell* erworben.

Die chelatisierenden Phosphane (*S*-BINAP, POP und Xantphos) wurden von *BLDpharm* erworben. 2,2'-Bipyrimidin (bpm), σ -Phenylendiamin, 2-Pyrimidincarbonitril, Methyl-2,2,2-trichloracetimidat, 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin, 4,5-Difluoro-1,2-phenyldiamin, 2,2'-Bipyridin wurden von *TCI Chemicals* erhalten. Hexafluorosphorsäure (~55 wt. % aq), Dikupferoxid, Titantetrachlorid und Zirkoniumtetrachlorid wurden von *Sigma-Aldrich* erworben. Disilberoxid und KPF_6 wurden von *Alfa-Aesar* erhalten.

2-(2-Pyrimidinyl)benzimidazol (pmbim) 59

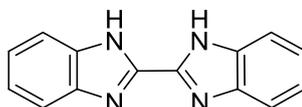


2-(2-Pyrimidinyl)benzimidazol (pmbim) wurde nach BUSEN synthetisiert.^[98] σ -Phenylendiamin (10.0 g, 92.8 mmol, 1 Äq.) und 2-Pyrimidincarbonitril (9.5 g, 93.6 mmol, 1 Äq.).

Ausbeute: 15.4 g (78.2 mmol, 84%) als beiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): 13.27 (s, 1H), 9.01 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, 2H), 7.74 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.60 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, 1H), 7.57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.30 (m, 1H) 7.24 (m, 1H) ppm.

Bisbenzimidazol (bzim) 60

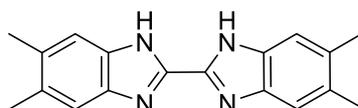


Bisbenzimidazol (bzim) wurde nach HENWOOD *et al.* synthetisiert.^[169] σ -Phenyldiamin (1.23 g, 11.34 mmol, 2 eq), Methyl- 2,2,2-trichloroacetimidat (1.00 g, 700 μL , 5.67 mmol, 1 eq), 50 mL Methanol.

Ausbeute: 1.1 g (4.61 mmol, 81%) als lachsfarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): 13.94 (s br, 2H), 7.74 (m, 2H), 7.57 (m, 2H), 7.29 (m, 4H).

5,5',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bi-1H-benzimidazol (Me4bzim)

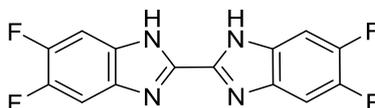


5,5',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bi-1H-benzimidazol (Me4bzim) wurde in Anlehnung an HENWOOD *et al.* synthetisiert.^[169] Anstatt σ -Phenyldiamin wurde 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin verwendet. 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin (1.54 g, 11.31 mmol, 2 eq), Methyl- 2,2,2-trichloroacetimidat (0.99 g, 697 μL , 5.65 mmol, 1 eq), 50 mL Methanol.

Ausbeute: 807.2 mg (2.78 mmol, 49%) als lachsfarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): 13.19 (s br, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.31 (s, 2H), 2.34 (s, 12H).

5,5',6,6'-Tetrafluoro-2,2'-bi-1H-benzimidazol (F4bzim)



5,5',6,6'-Tetrafluoro-2,2'-bi-1H-benzimidazol (F4bzim) wurde in Anlehnung an HENWOOD *et al.* synthetisiert.^[169] Anstatt σ -Phenyldiamin wurde 4,5-Difluoro-1,2-phenyldiamin verwendet. 4,5-Difluoro-1,2-phenyldiamin (1.63 g, 11.34 mmol, 2 eq), Methyl- 2,2,2-trichloroacetimidat (1.00 g, 699 μL , 5.67 mmol, 1 eq), 50 mL Methanol.

Ausbeute: 924.63 mg (3.02 mmol, 53%) als brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): 13.83 (s br, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.54 (s, 2H).

3. Experimenteller Teil

^{19}F -NMR (565 MHz, DMSO- D_6 , 25°C) δ (ppm): -142.47 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 1542.9$ Hz).

[Cu(MeCN) $_4$]PF $_6$

Tetrakis(acetonitril)kupferhexafluorophosphat wurde in Anlehnung an JARVIS *et al.* synthetisiert.^[170] Die Synthese erfolgt in einem Plastikgefäß. Cu $_2$ O (1.00 g, 6.99 mmol, 1 eq), wässrige 60%ige HPF $_6$ -Lösung (2.50 mL, 17.47 mmol, 2.5 eq), 20 mL MeCN.

Ausbeute: 2.5 g (6.57 mmol, 94%) als weißer Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, CD $_2$ Cl $_2$, 25°C) δ (ppm): 2.18 (s, 12H).

^{19}F -NMR (376 MHz, CD $_2$ Cl $_2$, 25°C) δ (ppm): -73.39 (d, $^1J_{\text{P-F}} = 710.2$ Hz).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD $_2$ Cl $_2$, 25°C) δ (ppm): -144.6 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 708.9$ Hz).

[Ag(MeCN) $_4$]PF $_6$

Tetrakis(acetonitril)silberhexafluorophosphat wurde in Anlehnung an AAKERMARK und VLTAGLLANO synthetisiert.^[171] Anders als in der Literatur beschrieben wurde nicht HBF $_4$, sondern HPF $_6$ verwendet, um das PF $_6$ -Salz zu erhalten. Die Synthese erfolgt in einem Plastikgefäß. Disilberoxid (5.00 g, 21.58 mmol, 1 eq), wässrige 60%ige HPF $_6$ -Lösung (3.69 mL, 26.54 mmol, 1.23 eq), 60 mL MeCN.

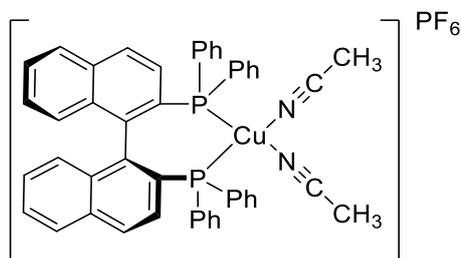
Ausbeute: 5.8 g (13.9 mmol, 64%) als weißer Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, d_3 -MeCN, 25°C) δ (ppm): 1.96 (s, 12H).

^{19}F -NMR (376 MHz, d_3 -MeCN, 25°C) δ (ppm): -72.96 (d, $^1J_{\text{P-F}} = 705.69$ Hz).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, d_3 -MeCN, 25°C) δ (ppm): -144.6 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 706.2$ Hz).

[Cu(S-BINAP)(MeCN) $_2$]PF $_6$



Unter Schutzgasbedingungen wurden Cu(MeCN) $_4$ PF $_6$ (85.6 mg, 230 μmol , 1 eq) und S-BINAP (143 mg, 230 μmol , 1 eq) vorgelegt und in DCM (~10 mL) suspendiert. Die farblose Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mit Et $_2$ O (3x 2 mL) und *n*-Pentan (3x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

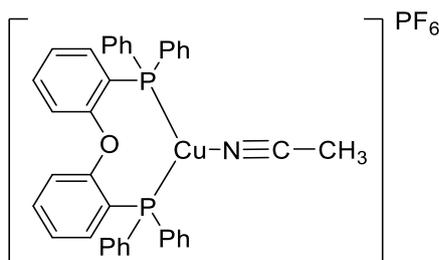
Ausbeute: 188.6 mg (207.6 μmol , 90%) als weißes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): 7.84-7.81 (m, 4H), 7.56-7.50 (m, 10H), 7.31-7.28 (m, 2H), 7.21-7.18 (m, 2H), 7.06-7.03 (m, 6H), 6.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.13$ Hz, 2H), 6.69 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.48$ Hz, 2H), 6.54 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.74$ Hz, 4H), 2.30 (s, 6H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -73.17 (d, $^1J_{\text{P-F}} = 712.3$ Hz).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 0.9 (s), -144.3 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 712.2$ Hz).

[Cu(MeCN)(POP)]PF₆



Unter Schutzgasbedingungen wurden $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (140.0 mg, 375 μmol , 1 eq) und POP (202.3 mg, 375 μmol , 1 eq) vorgelegt und in DCM (~20 mL) suspendiert. Die farblose Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mit Et_2O (3x 2 mL) und *n*-Pentan (3x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 203.9 mg (258.8 μmol , 69%) als weißes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 7.49-7.46 (m, 4H), 7.42 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.39$ Hz, 8H), 7.35-7.30 (m, 10H), 7.03 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.50$ Hz, 2H), 6.99-6.97 (m, 2H), 6.81-6.78 (m, 2H), 2.29 (s, 3H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -73.39 (d, $^1J_{\text{P-F}} = 710.0$ Hz).

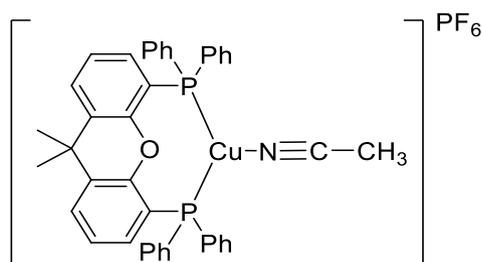
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -15.3 (s), -144.5 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.9$ Hz).

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): $\text{M}^+(\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CuOP}_2, [\text{M}-\text{CH}_3\text{CN}]^+)$ berechnet $m/z = 601.0906$, gemessen $m/z = 601.0883$ (-3.9 ppm)

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{CuF}_6\text{NOP}_3$ [MW = 788.13 g/mol]:

C: 57.91, H: 3.96, N: 1.78, gefunden C:57.3, H: 4.2, N: 1.9

[Cu(MeCN)(Xantphos)]PF₆



3. Experimenteller Teil

Unter Schutzgasbedingungen wurden $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (698.7 mg, 1.21 mmol, 1 eq) und Xantphos (450.0 mg, 1.21 μmol , 1 eq) vorgelegt und in DCM (~10 mL) suspendiert. Die farblose Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mit Et_2O (3x 2 mL) und *n*-Pentan (3x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 922.1 mg (1.11 mmol, 92%) als weißes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): 7.61-7.58 (m, 2H), 7.40-7.36 (m, 4H), 7.33-7.29 (m, 8H), 7.27-7.22 (m, 7H), 7.18-7.14 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.70$ Hz, 2H), 6.67-6.63 (m, 2H), 2.14 (s, 6H), 1.68 (s, 6H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): -73.39 (d, $^1J_{\text{P-F}} = 711.22$ Hz).

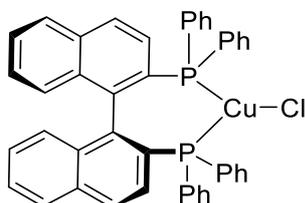
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): -14.1 (s), -144.3 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 712.3$ Hz).

CuCl

CuCl wurde nach FERNELIUS synthetisiert.^[172] $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (5.0 g, 29.3 mmol, 1 eq), Na_2SO_3 (5.2 g, 41.1 mmol, 1.4 eq), 110 mL H_2O , 1 mL konz. HCl .

Ausbeute: 2.3 g (23.2 mmol, 79%) als unlöslicher weißer Feststoff.

CuCl(S-BINAP)

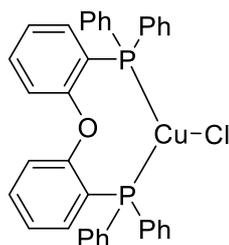


In einem Vial wurden S-BINAP (120.0 mg, 193 μmol , 1 eq) und CuCl (19.1 mg, 193 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 4 mL DCM suspendiert. Die weiße Suspension wurde über Nacht gerührt und das Lösemittel entfernt. Der Feststoff wurde mit Et_2O (3x 2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 101.3 mg (140 μmol , 73%) als gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): 8.11-8.09 (m, 4H), 7.49-7.42 (m, 4H), 7.34-7.14 (m, 14H), 7.06 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.09$ Hz, 2H), 6.86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.56$ Hz, 2H), 6.63 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.46$ Hz, 2H), 6.47 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.58$ Hz, 4H),

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): -3.5 (s).

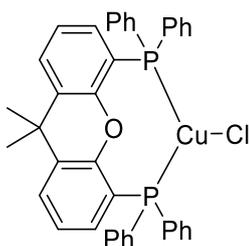
CuCl(POP)

In einem Vial wurden POP (200.0 mg, 371 μmol , 1 eq) und CuCl (36.8 mg, 371 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 4 mL DCM suspendiert. Die weiße Suspension wurde über Nacht gerührt und das Lösemittel entfernt.

Ausbeute: 966.0 mg (1.52 mmol, 93%) als weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 7.49-7.46 (m, 8H), 7.40-7.38 (m, 4H), 7.36-7.33 (m, 8H), 7.26-7.23 (m, 2H), 6.96-6.94 (t, 2H), 6.78-6.75 (t, 2H).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -19.9 (s).

CuCl(Xantphos)

In einem Vial wurden Xantphos (876.8 mg, 1.52 mmol, 1 eq) und CuCl (150.0 mg, 1.52 mmol, 1 eq) vorgelegt und in 8 mL DCM suspendiert. Die weiße Suspension wurde über Nacht gerührt und das Lösemittel entfernt.

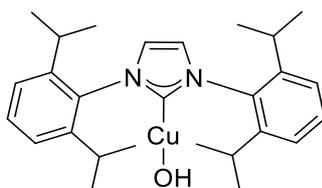
Ausbeute: 915.7 mg (1.35 mmol, 89%) als weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 7.58-7.57 (m, 4H), 7.43-7.40 (m, 8H), 7.35-7.32 (t, 4H), 7.26-7.24 (t, 8 H), 7.14-7.11 (t, 2H), 6.62-6.59 (m, 2H), 1.66 (s, 6H), 7.54-7.53 (m, 2H), 7.46-7.7.40 (m, 8H), 7.31-7.27 (m, 4H), 7.23-7.19 (m, 8H), 7.11-7.07 (t, 2H), 6.66-6.55 (m, 2H), 1.67 (s, 6H).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -18.2 (s)

3. Experimenteller Teil

CuOH(IDipp)

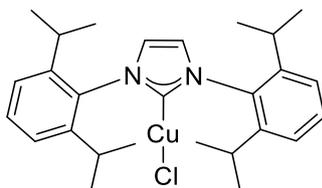


CuOH(IDipp) wurde nach MUTHIG synthetisiert.^[148] CuCl(IDipp) (550.4 mg, 1.1 mmol, 1 eq), CsOH(H₂O) (378.3 mg, 2.3 mmol, 2 eq), 8 mL THF.

Ausbeute: 223.8 mg (476.0 μmol) als weißer Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25°C) δ (ppm): 7.21 (t, ³J_{H-H} = 7.76, 2H), 7.06 (d, ³J_{H-H} = 7.74, 4H), 6.27 (s, 2H), 2.60 (sept, ³J_{H-H} = 6.84, 4H), 1.38 (d, ³J_{H-H} = 6.80, 12H), 1.07 (d, ³J_{H-H} = 6.70, 12H).

CuCl(IDipp) 128

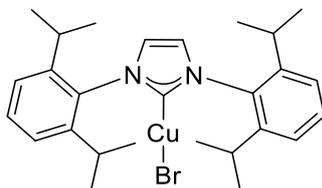


CuCl(IDipp) wurde nach SANTORO *et al.* synthetisiert.^[173] HCl(IDipp) (8.6 g, 20.2 mmol, 1 eq), CuCl (2.0 g, 20.2 mmol, 1 eq), K₂CO₃ (8.38 g, 60.6 mmol, 3 eq), 90 mL Aceton.

Ausbeute: 6.4 g (13.2 mmol, 65%) als weiß-grauer Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ (ppm): 7.49 (t, ³J_{H-H} = 7.80, 2H), 7.29 (d, ³J_{H-H} = 7.81, 4H), 7.13 (s, 2H), 2.56 (sept, ³J_{H-H} = 6.89, 4H), 1.30 (d, ³J_{H-H} = 6.89, 12H), 1.23 (d, ³J_{H-H} = 6.90, 12H).

CuBr(IDipp)129



CuBr(IDipp) wurde in Anlehnung an SANTORO *et al.* synthetisiert.^[173] IDippCuHCl (500.0 mg, 1.2 mmol, 1 eq), CuBr (168.7 mg, 1.2 mmol, 1 eq), K₂CO₃ (437.7 mg, 487.7 mmol, 3 eq), 8 mL Aceton.

Ausbeute: 199.5 mg (374.3 μmol, 31%) als weißer Feststoff.

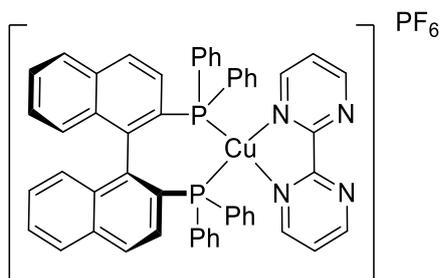
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ (ppm): 7.48 (t, ³J_{H-H} = 7.83, 2H), 7.29 (d, ³J_{H-H} = 7.83, 4H), 7.14 (s, 2H), 2.56 (sept, ³J_{H-H} = 6.85, 4H), 1.30 (d, ³J_{H-H} = 6.85, 12H), 1.22 (d, ³J_{H-H} = 6.85, 12H).

CuOtBu

Kupfer-*tert*-Butanolat wurde in Anlehnung an PHANOPOULOS *et al.* synthetisiert.^[174] Kupfer(I)chlorid (2.00 g, 20.2 mmol, 1 eq), 5 mL THF, Kalium-*tert*-Butanolat (2.27 g, 20.2 mmol, 1 eq), 10 mL THF Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und bei 140°C mit 0.5 mbar sublimiert.

Ausbeute: 403 mg (2.95 mmol, 15%) in Form hellgelber Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, d₈-THF, 25°C) δ (ppm): 1.27 (s, 9H).

[Cu(S-BINAP)(bpm)]PF₆ 61

2,2'-Bipyrimidin (bpm) (21.8 mg, 138.1 μmol, 1 eq), Cu(MeCN)₄PF₆ (51.5 mg, 138.1 μmol, 1 eq) und S-BINAP (86.0 mg, 138.1 μmol, 1 eq) wurden in 4 mL DCM gelöst und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und mit Et₂O gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in DCM/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 142.20 mg (143.73 μmol, 75%) in Form oranger Kristalle.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 9.19-8.86 (m, 4H), 7.79-7.77 (m, 4H), 7.70 (d, ³J_{H-H} = 8.18, 2H), 7.42-7.28 (m, 14H), 7.14-7.12 (m, 2H), 7.03-7.01 (m, 4H), 6.86 (t, ³J_{H-H} = 7.46, 2H), 6.79 (d, ³J_{H-H} = 8.60, 2H), 6.69 (t, ³J_{H-H} = 7.59, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 159.4 (s), 140.0 (t), 134.4 (s), 134.2 (t), 133.8 (s), 133.2 (t), 132.1 (t), 131.2 (s), 130.9 (t), 130.3 (s), 129.8 (t), 128.8 (t), 128.5 (s), 128.2 (t), 127.6 (s), 127.5 (s), 127.2 (t), 124.1 (s).

¹⁹F-NMR (564 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -73.2 (d, ¹J_{F-P} = 710.6 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 2.27 (s), -144.3 (sept, ¹J_{P-F} = 710.6 Hz).

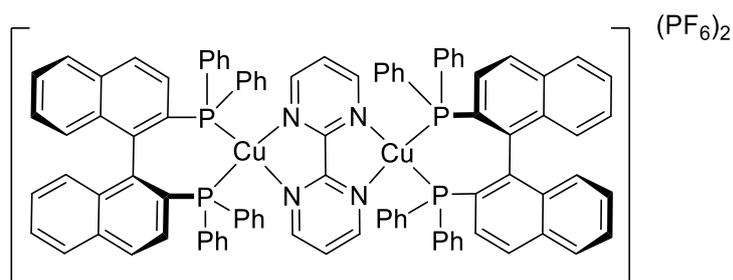
Elementaranalyse berechnet (%) für C₅₂H₃₈CuF₆N₄P₃ [MW = 989.3617 g/mol]:

C 63.13, H 3.87, N 5.66; gefunden: C 63.3, H 4.2, N 5.7

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): M⁺ (C₅₂H₃₈CuN₄P₂) berechnet *m/z* = 843.1862, gemessen *m/z* = 843.1859 (-1.5 ppm), [M-bpm]⁺ (C₄₄H₃₂CuP₂) berechnet *m/z* = 685.1270, gemessen *m/z* = 685.1257 (-1.8 ppm).

3. Experimenteller Teil

[Cu₂(S-BINAP)₂(bpm)](PF₆)₂ 62



2,2'-Bipyrimidin (bpm) (11.0 mg, 86.9 μ mol, 1 eq), Cu(MeCN)₄PF₆ (51.5 mg, 139.1 μ mol, 2 eq) und S-BINAP (86.6 mg, 139.1 μ mol, 2 eq) wurden in 4 mL DCM gelöst und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt das Produkt in DCM/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 90.6 mg (49.8 μ mol, 72%) in Form roter Kristalle.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C) δ (ppm): 9.20 (d, ³J_{H-H} = 5.22, 4H), 8.33 (t, ³J_{H-H} = 5.23, 2H), 7.85 (d, ³J_{H-H} = 8.63, 4H), 7.73 (d, ³J_{H-H} = 8.13, 4H), 7.42-7.38 (m, 8H), 7.31-7.22 (m, 20H), 7.09-7.07 (m, 4H), 7.00-6.97 (m, 8H), 6.90-6.88 (m, 4H), 6.72-6.69 (m, 12H).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 159.4 (s), 139.8 (s), 134.3(s), 133.9 (t), 133.4 (t), 131.4 (s), 131.3 (s), 130.6 (s), 130.4 (s), 130.1 (t), 129.9 (t), 128.7 (s), 128.4 (t), 128.1 (s), 128.0 (s), 127.6 (s), 127.3 (s), 127.1 (s), 126.8 (t).

¹⁹F-NMR (564 MHz, CDCl₃, 25°C) δ (ppm): -72.53 (d, ¹J_{P-F} = 711.2 Hz).

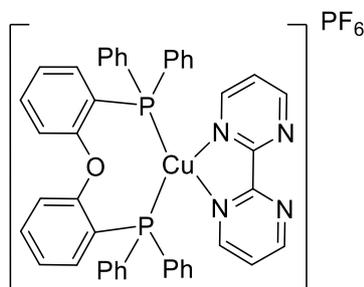
³¹P{H}-NMR (242 MHz, CDCl₃, 25°C) δ (ppm): 2.51 (s), -144.13 (sept, ¹J_{P-F} = 711.17 Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₉₆H₇₀Cu₂F₁₂N₄P₆ [MW = 1820.56 g/mol]:

C 63.34, H 3.88, N 3.08; gefunden: C 63.6, H 3.9, N 3.0

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): [M-Cu(S-BINAP)]⁺ (C₅₂H₃₈CuN₄P₂) berechnet m/z = 843.1862, gemessen m/z = 843.1858 (-0.4 ppm).

[Cu(bpm)(POP)]PF₆ 63



2,2'-Bipyrimidin (bpm) (146.8 mg, 928.4 μ mol, 1 eq) wurden in 80 mL MeCN vorgelegt. Dazu wurde eine MeCN-Lösung (20 mL) aus POP (500 mg, 928.4 μ mol, 1 eq) und Cu(MeCN)₄PF₆ (346.0 mg, 928.4 μ mol, 1 eq), gelöst über einen Zeitraum von 1 h und

anschließend bei Raumtemperatur hinzugegotropft. Die gelb-orangene Lösung wurde für 24 h gerührt und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der orangene Feststoff wurde in ~20 mL Acetonitril aufgenommen und mit Et₂O gefällt. Anschließend wurden die Kristalle abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 88.5 mg (97.8 µmol, 77%) in Form orangener Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 9.00 (br. s, 2H), 8.64 (br. s, 2H), 7.42 (t, ³J_{H-H} = 4.97, 2H), 7.36-7.32 (m, 6H), 7.23 (t, ³J_{H-H} = 7.39, 8H), 7.10-7.08 (m, 2H), 7.05-7.00 (m, 10H), 6.80-6.76 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 159.1 (s), 158.5 (t), 134.7 (s), 133.4 (t), 132.8 (s), 130.8 (s), 129.4 (t), 125.7 (s), 123.7 (s), 120.9 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -73.3 (d, ¹J_{F-P} = 709.5 Hz).

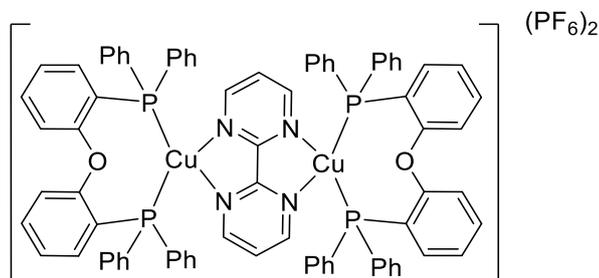
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -10.45 (s), -144.42 (sept, ¹J_{P-F} = 710.1 Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₄H₃₄CuF₆N₄OP₃ [MW = 905.24 g/mol]:

C 58.38, H 3.79, N 6.19; gefunden: C 58.0, H 3.8, N 6.2

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M⁺(C₄₄H₃₄CuN₄OP₂) berechnet *m/z* = 759.1498, gemessen *m/z* = 759.1494 (-0.6 ppm), [M-bpm]⁺ (C₃₆H₂₈CuOP₂) berechnet *m/z* = 601.0906, gemessen *m/z* = 601.0905 (-0.1 ppm).

[Cu₂(bpm)(POP)₂](PF₆)₂ 64



2,2'-Bipyrimidin (bpm) (40.0 mg, 252.9 µmol, 1 eq), Cu(MeCN)₄PF₆ (188.5 mg, 505.8 µmol, 2 eq) und POP (272.4 mg, 505.8 µmol, 2 eq) wurden in 20 mL DCM gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und ein tieferer Rückstand erhalten. Die Lösung wurde über Celite filtriert und mit Et₂O gefällt. Anschließend wurde mit Et₂O (2x 8 mL) gewaschen und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 208.1 mg (126.0 µmol, 50%) als rotes Pulver.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 8.77 (d, ³J_{H-H} = 5.19, 4H), 7.61 (t, ³J_{H-H} = 5.23, 2H), 7.36-7.33 (m, 4H), 7.28 (t, ³J_{H-H} = 7.48, 8H), 7.15 (t, ³J_{H-H} = 7.61, 16H), 7.07-7.06 (m, 4H), 7.03-6.98 (m, 20H), 6.77-6.74 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 158.5 (t), 158.1 (s), 155.7 (t), 134.7 (s), 133.3 (t), 133.0 (s), 131.1 (s), 130.0 (t), 129.6 (t), 126.4 (s), 125.9 (s), 123.0 (t), 120.8 (s).

3. Experimenteller Teil

^{19}F -NMR (564 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -72.8 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 749.9$ Hz).

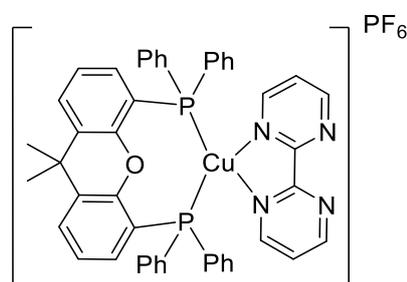
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -10.34 (s), -144.30 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.96$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{80}\text{H}_{62}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_6$ [MW = 1652.32 g/mol]:

C 58.15, H 3.78, N 3.39; gefunden: C 58.1, H 3.8, N 3.5

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): $[\text{M-Cu}(\text{POP})]^+$ ($\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{OP}_2$) berechnet $m/z = 759.1498$, gemessen $m/z = 759.1493$ (-0.7 ppm), $[\text{M-Cu}(\text{bpm})(\text{POP})]^+$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CuOP}_2$), berechnet $m/z = 601.0906$, gemessen $m/z = 601.0905$ (-0.1 ppm).

$[\text{Cu}(\text{bpm})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 65



2,2'-Bipyrimidin (bpm) (45.1 mg, 285.2 μmol , 1.1 eq) wurde in 10 mL MeCN vorgelegt. Eine Lösung aus Xantphos (96.6 mg, 259.2 μmol , 1 eq) und $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (150.0 mg, 259.2 μmol , 1 eq), zuvor 1 h in 10 mL suspendiert, wurde über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die orangene Lösung wurde für 12 h gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Der gelbe Feststoff wurde in 10 mL MeCN aufgenommen, über Celite filtriert und mit Et_2O gefällt. Die Kristalle wurden abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 185.7 mg (196.4 μmol , 75%) in Form gelber Kristalle.

^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm): 8.71 (br. s, 4H), 7.73-7.72 (m, 2H), 7.49 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.9$, 2H), 7.32 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, 4H), 7.21-7.15 (m, 10H), 6.95-6.92 (m, 8H), 6.66-6.64 (m, 2H), 1.77 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 159.0 (s), 158.2 (s), 155.2 (t), 134.5 (s), 133.0 (t), 131.6 (s), 131.0 (t), 130.7 (s), 129.4 (t), 128.2 (s), 125.7 (t), 124.0 (s), 119.4 (t), 36.5 (s), 28.4 (s).

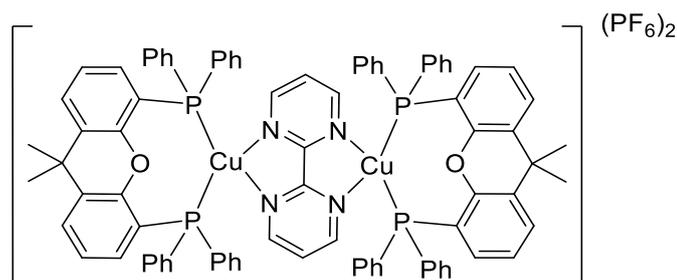
^{19}F -NMR (564 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -73.4 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 710.6$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -11.77 (s), -144.45 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.45$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{47}\text{H}_{38}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{OP}_3$ [MW = 945.31 g/mol]:

C 59.62, H 4.07, N 3.23; gefunden: C 59.4, H 4.3, N 3.5

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): $\text{M}^+(\text{C}_{47}\text{H}_{38}\text{CuN}_4\text{OP}_2)$ berechnet $m/z = 799.1811$, gemessen $m/z = 799.1806$ (-0.7 ppm), $[\text{M-bpm}]^+$ ($\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{CuOP}_2$) berechnet $m/z = 641.1219$, gemessen $m/z = 641.1220$ (0.2 ppm)

[Cu₂(bpm)(Xantphos)₂](PF₆)₂ 66

2,2'-Bipyrimidin (bpm) (38 mg, 240.3 μmol , 1 eq), Cu(MeCN)₄PF₆ (179.1 mg, 480.5 μmol , 2 eq) und Xantphos (278.0 mg, 480.5 μmol , 2 eq) wurden in 20 mL DCM gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und mit Et₂O gefällt. Anschließend wurde mit Et₂O (2x 8 mL) gewaschen und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 330.6 mg (190.6 μmol , 79%) als dunkelroter Feststoff.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 8.41 (d, ³J_{H-H} = 5.16, 4H), 7.73 d, ³J_{H-H} = 7.67, 4H), 7.59 (t, ³J_{H-H} = 5.20, 2H), 7.28-7.26 (m, 8H), 7.22 (t, ³J_{H-H} = 7.74, 4H), 7.07 (m, 16H), 6.92 (m, 16H), 6.67-6.64 (m, 4H), 1.77 (s, 12H).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 158.1 (s), 155.7 (s), 155.3 (s), 134.6 (s), 132.9 (t), 131.8 (s), 131.8 (s), 131.0 (s), 130.6 (t), 129.6 (t), 128.7 (s), 126.5 (s), 125.8 (s), 118.7 (t), 36.5 (s), 28.4 (s).

¹⁹F-NMR (564 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -72.8 (d, ¹J_{F-P} = 711.1 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -12.48 (s), -144.37 (sept, ¹J_{P-F} = 711.5 Hz).

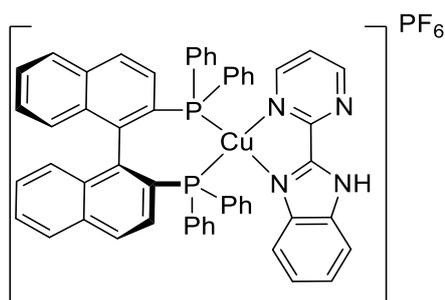
Elementaranalyse berechnet (%) für C₈₆H₇₀Cu₂F₁₂N₄O₂P₆ [MW = 1732.45 g/mol]:

C 59.62, H 4.07, N 3.23; gefunden: C 59.4, H 4.3, N 3.5

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): [M-Cu(Xantphos)]⁺ (C₄₇H₃₈CuN₄OP₂) berechnet m/z = 799.1811, gemessen m/z = 799.1809 (-0.3 ppm), [M-Cu(bpm)(Xantphos)]⁺ (C₃₉H₃₂CuOP₂) berechnet m/z = 641.1219, gemessen m/z = 641.1217 (-0.4 ppm)

3. Experimenteller Teil

[Cu(S-BINAP)(pmbimH)]PF₆ 67



pmbim (50.0 mg, 254.8 μmol , 1 eq), Cu(MeCN)₄PF₆ (95.0 mg, 254.8 μmol , 1 eq) und S-BINAP (158.7 mg, 254.8 μmol , 1 eq) wurden in 6 mL DCM gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und mit Et₂O gewaschen. Anschließend wurde das Produkt in DCM/*n*-Pentan umkristallisiert. Die Kristalle wurden unter Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 195 mg (190.1 μmol , 75%) als gelbe Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 11.25 (br. s, 1H), 8.96 (m, 2H), 7.95 (d, ³J_{H-H} = 8.19 Hz, 1H), 7.74-7.72 (m, 3H), 7.68-7.66 (m, 3H), 7.61-7.57 (m, 1H), 7.53-7.07 (m, 21H), 6.93 (d, ³J_{H-H} = 8.04 Hz, 2H), 6.78 (m, 2H), 6.62-6.57 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 158.9 (s), 155.0 (s), 147.9 (s), 141.4 (s), 139.7 (m), 135.3 (s), 135.0 (m), 134.4 (m), 134.1 (d), 133.7 (s), 133.2 (m), 132.7 (m), 132.1 (t), 131.9 (t), 131.1 (s), 129.8 (s), 129.5 (s), 129.5 (s), 128.5 (s), 127.7 (m), 127.4 (s), 127.2 (s), 127.0 (s), 125.3 (s), 123.0 (s), 119.7 (s), 114.4 (s).

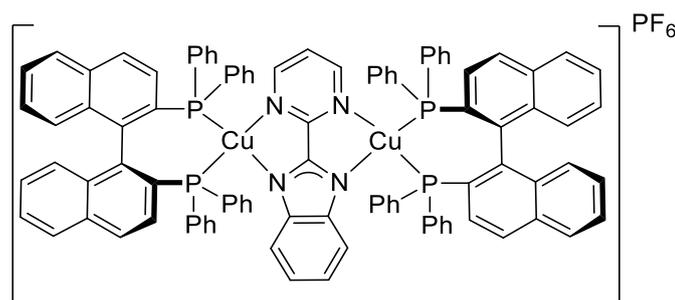
¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -72.7 (d, ¹J_{F-P} = 711.0 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 1.96 (s), 1.25 (s), -144.21 (sept, ¹J_{P-F} = 710.9 Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₆₅H₇₉Cu₂F₆N₈P [MW = 1242.47 g/mol]:

C 62.74, H 6.40, N 9.00; gefunden: C 62.3, H 6.5, N 8.9.

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M⁺ (C₅₅H₄₀CuN₄P₂) berechnet *m/z* = 881.2019, gemessen *m/z* = 881.1981 (-4.3 ppm)

[Cu₂(pmbim)(S-BINAP)₂]PF₆ 68

[Cu(S-BINAP)(pmbimH)]PF₆ (100 mg, 93.7 μmol, 1 eq), [Cu(S-BINAP)(MeCN)₂]PF₆ (84.9 mg, 93.7 μmol, 1 eq), K₂CO₃ (16.1 mg, 116.8 μmol, 1.2 eq) und Molsieb wurden in 8 mL THF gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde mit *n*-Pentan (3x5 mL) und Et₂O (3x5 mL) gewaschen und der Feststoff unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 121.8 mg (71.14 μmol, 73%) als orangener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 8.74 (d, ³J_{H-H} = 5.13 Hz, 2H), 7.89-7.86 (m, 2H), 7.72-6.93 (m, 56H), 6.79 (m, 4H), 6.62-6.61 (m, 7H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 158.4 (s), 134.0 (m), 133.6 (s), 133.4 (m), 130.7 (s), 129.6 (s), 129.4 (m), 129.2 (t), 128.5 (s), 127.8 (s), 127.7 (t), 127.2 (s), 126.9 (s), 123.3 (s), 118.8 (s).

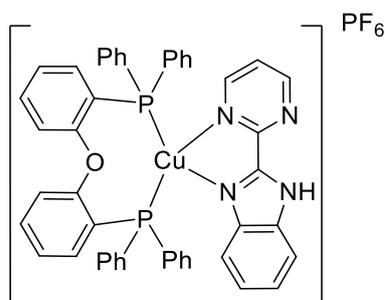
¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -73.4 (d, ¹J_{F-P} = 710.2 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 0.74 (s), 0.03 (s), -144.40 (sept, ¹J_{P-F} = 711.4 Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₉₉H₇₁Cu₂F₆N₄P₅·0.5CH₂Cl₂ [MW = 1752.26 g/mol]:

C 68.09, H 4.14, N 3.19; gefunden: C 68.0, H 4.5, N 3.4

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): [M-Cu(POP)]⁺ (C₅₅H₄₀CuN₄P₂) berechnet *m/z* = 881.2019, gemessen *m/z* = 881.1999 (-2.3 ppm), [M-Cu(pmbim)(POP)]⁺ (C₄₄H₃₂CuP₂) berechnet *m/z* = 685.1270, gemessen *m/z* = 685.18669 (-1.9 ppm).

[Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ 69

Unter Schutzgasbedingungen wurden Cu(MeCN)₄PF₆ (403.0 mg, 1.08 mmol, 1 eq) und POP (582.3 mg, 1.08 mmol, 1 eq) und pmbim (212.2 mg, 1.08 mmol, 1 eq) vorgelegt und in DCM (~85 mL) suspendiert. Die gelb-braune Lösung wurde für 24 h bei

3. Experimenteller Teil

Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde mit Et₂O (3x 10 mL) und *n*-Pentan (3x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle des Produkts wurden aus DCM durch Gasdiffusion von *n*-Pentan erhalten.

Ausbeute: 877.3 mg (930.0 μmol, 86%) als gelbe Kristalle.

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 10.92 (s, 1H), 8.77-8.56 (br. m, 2H), 7.76 (d, ³J_{H-H} = 8.07 Hz, 1H), 7.43-7.40 (m, 2H), 7.33-7.15 (m, 20H), 7.07-6.99 (m, 8H), 6.88-6.84 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 158.8 (t), 147.5 (s), 141.3 (s), 134.8 (s), 134.7 (s), 133.7 (t), 133.1 (t), 132.4 (s), 130.6 (s), 130.4 (s), 129.1 (t), 126.7 (s), 125.5 (s), 124.9 (s), 124.3 (t), 122.4 (s), 120.7 (s), 119.1 (s), 113.8 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -72.9 (d, ¹J_{P-F} = 710.9 Hz).

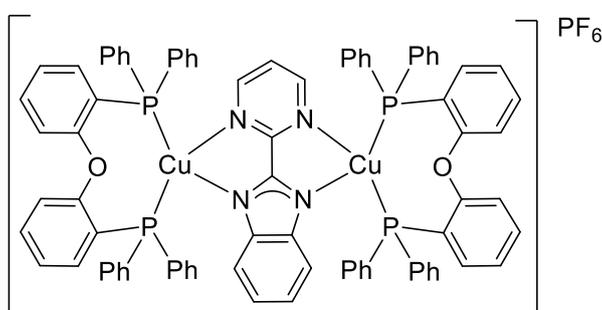
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -11.85 (s), -144.3 (sept, ¹J_{P-F} = 710.30 Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₇H₃₆CuF₆N₄OP₃ [MW = 943.29 g/mol]:

C: 59.85, H: 3.85, N: 5.94, gefunden C: 59.9, H: 3.9, N: 5.9

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M⁺ (C₄₇H₃₆CuN₄OP₂) berechnet *m/z* = 797.1655, gemessen *m/z* = 797.1627 (-3,5 ppm), [M-pmbim]⁺ (C₃₆H₂₈CuOP₂) berechnet *m/z* = 601.0906, gemessen *m/z* = 601.0884 (-3,7 ppm).

[Cu₂(pmbim)(POP)]PF₆ 70



[Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (500 mg, 530.1 μmol, 1 eq), Cu(MeCN)₄PF₆ (170 mg, 530.1 μmol, 1 eq), POP (294.0 mg, 530.1 μmol, 1 eq), K₂CO₃ (87.9 mg, 636.1 μmol, 1.2 eq) und Molsieb wurden in THF (80 mL) suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt als gelber Feststoff erhalten. Durch Kristallisation über flüssig-flüssig Diffusion von DCM:*n*-Pentan wurde das Produkt gewonnen.

Ausbeute: 692 mg (0.4 mmol, 84%) als gelbe Kristalle.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 8.09 (d, ³J_{H-H} = 5.08 Hz, 2H), 7.40-7.39 (m, 4H), 7.31-7.28 (m, 4H), 7.22-7.15 (m, 17H), 7.05-6.96 (m, 37H), 6.80-6.77 (m, 4H), 6.74 (t, ³J_{H-H} = 5.09 Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 158.8 (t), 158.6 (m), 156.8 (s), 154.6 (t), 145.8 (s), 134.6 (s), 134.2 (s), 133.2 (s), 132.1 (s), 131.9 (t), 130.4 (s), 130.1 (s), 128.9 (s), 125.2 (s), 124.9 (t), 122.4 (s), 120.7 (s), 120.1 (s), 118.0 (s).

^{19}F -NMR (564 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -73.5 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 710.4$ Hz).

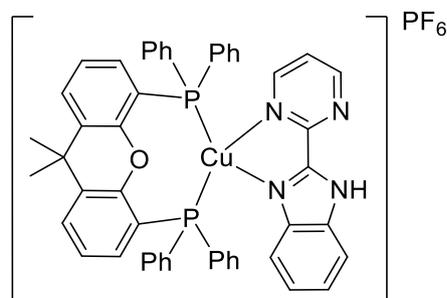
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -13.76 (s), -144.46 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.35$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{83}\text{H}_{63}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_5$ [MW = 1560.44 g/mol]:

C 64.66, H 4.33, N 3.59; gefunden: C 64.7, H 4.1, N 3.8

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M^+ ($\text{C}_{83}\text{H}_{63}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4$) berechnet $m/z = 1397.2488$, gemessen $m/z = 1397.2469$ (-1.4 ppm), $[\text{M-Cu}(\text{POP})]^+$ ($\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{CuN}_4\text{OP}_2$) berechnet $m/z = 797.1655$, gemessen $m/z = 797.1631$ (-3.0 ppm).

[Cu(pmbimH)(Xantphos)]PF₆ 71



Unter Schutzgasbedingungen wurden $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (400 mg, 1.1 mmol, 1 eq), Xantphos (620 mg, 1.1 mmol, 1 eq) und pmbim (211 mg, 1.1 mmol, 1 eq) in DCM (80 mL) suspendiert und 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Der Feststoff wurde in DCM (30 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wurde in flüssig-flüssig Diffusion von DCM:*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 750 mg (0.8 mmol, 71%) als gelbe Kristalle.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 10.98 (s, 1H), 8.68 (s br., 2H), 7.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.28$ Hz, 1H), 7.72 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.45$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.38$, 2H), 7.38 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.03$ Hz, 1H), 7.37-7.31 (m, 3H), 7.27 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.44$ Hz, 2H), 7.20-7.08 (m, 14H), 7.04-7.00 (m, 1H), 6.89-6.85 (m, 4H), 6.64-6.58 (m, 2H), 6.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.28$ Hz, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.70 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 155.3 (t), 154.5 (t), 147.5 (t), 141.2 (s), 134.9 (s), 134.3 (t), 133.1 (t), 133.1 (t), 131.9 (s), 131.8 (s), 131.7 (s), 131.6 (d), 131.5 (s), 131.4 (s), 130.4 (d), 129.2 (t), 129.1 (t), 127.8 (t), 126.7 (s), 125.4 (t), 124.8 (s), 122.7 (s), 120.4 (t), 118.5 (s), 114.0 (s), 36.5 (s), 30.1 (s), 27.2 (s).

^{19}F -NMR (564 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -72.8 (d, $^1J_{\text{P-F}} = 711.0$ Hz).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -12.62 (s), -144.27 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.8$ Hz).

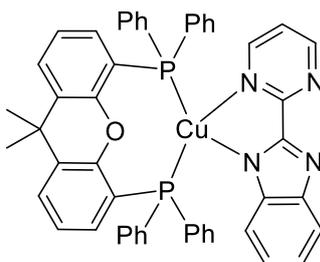
3. Experimenteller Teil

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{50}H_{40}CuF_6N_4OP_3$ [MW = 983.35 g/mol]:

C: 61.07, H: 4.10, N: 5.70, gefunden C: 61.3, H: 4.10, N: 5.7.

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): $M^+(C_{50}H_{40}CuN_4OP_2)$ berechnet $m/z = 837.1968$, gemessen $m/z = 837.1953$ (- 1.8 ppm). $[M-pmbim]^+$ ($C_{37}H_{30}N_3CuP_2$) berechnet $m/z = 641.1224$, gemessen $m/z = 641.1210$ (-1.2 ppm).

Cu(pmbim)(Xantphos) 72



Unter Schutzgasbedingungen wurden Kupfer-*tert*-butanolat (22.7 mg, 305.8 μ mol, 1 eq) und Xantphos (176.9 mg, 305.8 μ mol, 1 eq) in 4 mL THF suspendiert und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Zeitgleich wurde pmbim (60.0 mg, 305.8 μ mol, 1 eq) in 4 mL THF suspendiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Xantphos-Kupfer-*tert*-butanolat-Lösung vorsichtig zur 2-(2-Pyrimidyl)benzimidazol-Lösung getropft. Die Lösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine hellgelbe Suspension ausbildet. Die Lösung wurde zur Sedimentation ruhen gelassen und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Feststoff wurde mit Diethylether (3x10 mL) und Pentan (3x5 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Kristallisation durch flüssig-flüssig Diffusion von DCM:*n*-Pentan führen zum Produkt.

Ausbeute: 187.0 mg (222.9 μ mol, 73%) als gelbe Kristalle.

1H -NMR (600.29 MHz, d_8 -THF, 25°C) δ (ppm): 8.48 (m, 2H), 7.69 (d, $^3J_{H-H} = 7.68$ Hz, 2H), 7.52 (m, 1H), 7.18-6.92 (m, 23H), 6.68 (m, 1H), 6.43 (m, 3H), 6.21 (m, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.67 (s, 3H).

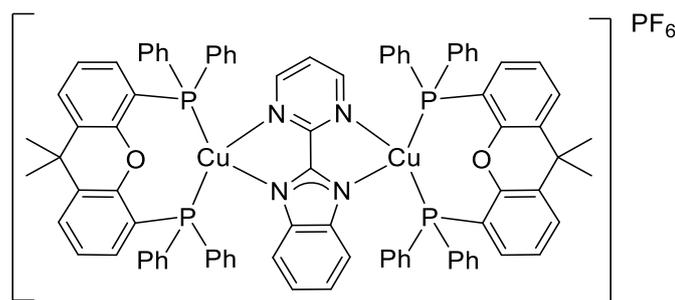
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, d_8 -THF, 25°C) δ (ppm): 134.7 (s), 134.1 (m), 1.33.9 (m), 131.7 (s), 129.9 (t), 129.0 (t), 127.0 (t), 125.4 (s), 118.7 (s), 36.8 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (243 MHz, d_8 -THF, 25°C) δ (ppm): -13.95 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{50}H_{39}CuN_4OP_2$ [MW = 837.38 g/mol]:

C: 71.72, H: 4.69, N: 6.69, gefunden C: 71.5, H: 4.7, N: 6.7.

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): $M^+(C_{50}H_{40}CuN_4OP_2)$ berechnet $m/z = 837.1968$, gemessen $m/z = 837.1952$ (- 1.8 ppm). $[M-pmbim]^+$ ($C_{37}H_{30}N_3CuP_2$) berechnet $m/z = 641.1224$, gemessen $m/z = 641.1207$ (-1.2 ppm).

[Cu₂(pmbim)(Xantphos)₂]PF₆ 73

[Cu(pmbimH)(Xantphos)]PF₆ (200 mg, 0.2 mmol, 1 eq), [Cu(MeCN)₄]PF₆ (76 mg, 0.2 mmol, 1 eq), Xantphos (117 mg, 0.2 mmol, 1 eq), K₂CO₃ (34 mg, 0.3 mmol, 1.2 eq) und Molsieb wurden in THF (40 mL) gelöst und 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt als gelber Feststoff erhalten. Durch Kristallisation über flüssig-flüssig Diffusion von DCM:*n*-Pentan wurde das Produkt erhalten.

Ausbeute: 163.0 mg (101.15 µmol, 83%) als gelbe Kristalle.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 7.70-7.69 (m, 4H), 7.67-7.67 (d, ³J_{H-H} = 5.07 Hz, 2H), 7.21-7.19 (m, 5H), 7.16-7.11 (m, 9H), 7.02-6.96 (m, 26H), 6.89 (t, ³J_{H-H} = 7.72 Hz, 8H), 6.82-6.80 (m, 2H), 6.76-6.74 (m, 2H), 6.65 (t, ³J_{H-H} = 5.08 Hz, 1H), 6.55-6.52 (m, 4H), 1.86 (s, 6H), 1.75 (s, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 156.8 (s), 155.6 (t), 145.8 (s), 134.4 (s), 133.5-133.3 (m), 132.7 (t), 132.3 (t), 131.5 (s), 130.1 (d), 129.1-129.9 (m), 127.4 (s), 125.3 (s), 122.4 (s), 121.0 (t), 120.1 (s), 117.7 (s), 36.6 (s), 29.2 (s), 27.5 (s).

¹⁹F-NMR (564 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -73.6 (d, ¹J_{F-P} = 710.3 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -13.94 (s), -144.49 (sept, ¹J_{P-F} = 710.34 Hz).

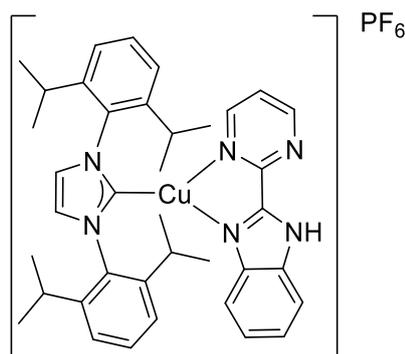
Elementaranalyse berechnet (%) für C₉₀H₇₅Cu₂F₆N₄O₂P₅ [MW = 1640.57 g/mol]:

C 65.89, H 4.61, N 3.42; gefunden: C 65.5, H 4.5, N 3.8

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M⁺ (C₈₉H₇₁Cu₂N₄O₂P₄) berechnet *m/z* = 1477.3114, gemessen *m/z* = 1477.3101 (-0.9 ppm), [M-Cu(Xantphos)]⁺ (C₅₀H₄₀CuN₄OP₂) berechnet *m/z* = 837.1968, gemessen *m/z* = 837.1939 (-3.4 ppm).

3. Experimenteller Teil

[Cu(IDipp)(pmbimH)]PF₆ 74



Pmbim (249 mg, 1.27 mmol, 1 eq), CuCl(IDipp) (620 mg, 1.27 mmol, 1 eq) und KPF₆ (280 mg, 1.53 mmol, 1.2 eq) wurden in einem 250 mL Schlenkcolben vorgelegt. Anschließend wurde die Lösung in 35 mL DCM gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Produkt durch die Zugabe von *n*-Pentan kristallisiert. Die Kristalle wurden in DCM gelöst und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 707.4 mg (891.7 μ mol, 70%) als gelbes Pulver.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 10.96 (br. s, 1H), 7.77 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H), 7.68 (m, 3H), 7.52 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H), 7.37-7.33 (m, 3H), 7.24 (t, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 1H), 7.13 (br. s, 1H), 5.72 (br. s, 1H), 2.72 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 4H), 1.29 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H), 1.13 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 158.4 (s), 154.7 (s), 150.0 (s), 147.0 (s), 136.2 (s), 131.0 (s), 125.2 (s), 124.5 (s), 122.6 (s), 29.3 (s), 25.2 (s), 23.6 (s).

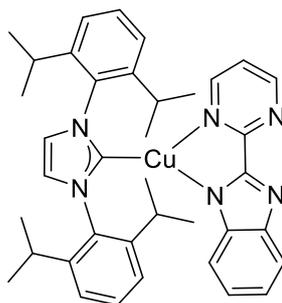
¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -72.8 (d, ¹J_{F-P} = 711.0 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -144.31 (sept, ¹J_{P-F} = 710.1 Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₈H₄₄CuF₆N₆P [MW = 793.32 g/mol]:

C 57.53, H 5.59, N 10.59; gefunden: C 57.6, H 5.7, N 10.4.

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M⁺ (C₃₈H₄₄CuN₆) berechnet m/z = 647.2923, gemessen m/z = 647.2892 (- 3.9 ppm).

Cu(pmbim)(IDipp) 75

Pmbim (10.5 mg, 1 μmol , 1 eq) und CuOH(IDipp) (25.0 mg, 53.3 μmol , 1 eq) wurden mit etwas Molsieb in 4 mL THF über 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der hellgelbe Feststoff wurde mit Et₂O (3 x 2 mL) und *n*-Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25.9 mg (40 μmol , 75%) als blassgelbes Pulver.

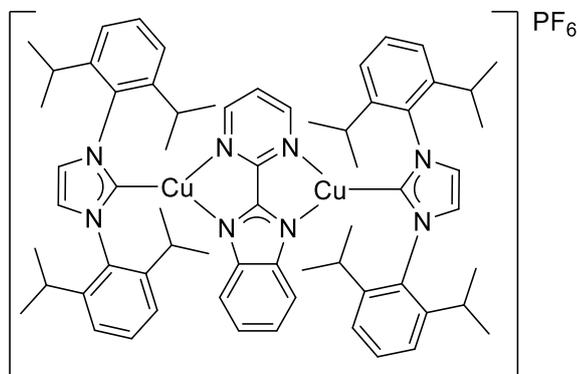
¹H-NMR (400.25 MHz, d₈-THF, 25°C) δ (ppm): 7.71 (t, ³J_{H-H} = 7.80 Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.50 (d, ³J_{H-H} = 7.82 Hz, 4H), 7.38-7.36 (m, 3H), 6.77 (t, ³J_{H-H} = 4.82 Hz, 1H), 6.72 (t, ³J_{H-H} = 7.36 Hz, 1H), 6.57 (t, ³J_{H-H} = 7.36 Hz, 1H), 6.0 (t, ³J_{H-H} = 7.83 Hz, 1H), 2.83 (sept, ³J_{H-H} = 6.88 Hz, 4H), 1.26 (d, ³J_{H-H} = 6.97 Hz, 12H), 1.18 (d, ³J_{H-H} = 6.85 Hz, 12H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₈-THF, 25°C) δ (ppm): 184.5 (s), 162.3 (s), 158.2 (s), 157.3 (s), 149.3 (s), 147.2 (s), 145.6 (s), 137.5 (s), 130.7 (s), 125.1 (s), 124.7 (s), 120.3 (s), 119.6 (s), 119.5 (t), 118.4 (s), 116.9 (s), 29.5 (s), 23.5 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₈H₄₃CuN₆ [MW = 647.35 g/mol]:

C 70.51, H 6.70, N 12.98; gefunden: C 70.2, H 6.7, N 13.3

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): [M+Cu(IDipp)]⁺ (C₆₅H₇₉Cu₂N₈) berechnet m/z = 1097.5014, gemessen m/z = 1097.4989 (-2.3 ppm), M⁺ (C₃₈H₄₄CuN₆) berechnet m/z = 647.2918, gemessen m/z = 647.2900 (-2.7 ppm).

[Cu₂(pmbim)(IDipp)]PF₆ 76

Cu(pmbim)(IDipp) (100 mg, 154.5 μmol , 1 eq), CuCl(IDipp) (75.3 mg, 154.5 μmol , 1 eq) und KPF₆ (34.1 mg, 185.4 μmol , 1.2 eq) wurden in einem Vial in der Glovebox vorgelegt,

3. Experimenteller Teil

in 6 mL DCM gelöst und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wurde eingengt, über Celite filtriert und mit *n*-Pentan überschichtet. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden gemörsert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 115 mg (92.7 μmol , 60%) als gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 7.69 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.83$, 4H), 7.44 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.85$, 8H), 7.25 (s, 4H), 6.78-6.77 (m, 2H), 6.75 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.05$, 1H), 6.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.06$, 2H), 5.60-5.59 (m, 2H), 2.66 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.90$, 8H), 1.24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.88$, 24H), 1.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.91$, 24H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 157.3 (s), 157.1 (s), 146.9 (s), 143.8 (s), 136.2 (s), 130.8 (s), 124.9 (s), 124.2 (s), 122.6 (s), 120.3 (t), 117.4 (s), 29.2 (s), 25.0 (s), 23.6 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (564 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -73.6 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 710.3$ Hz).

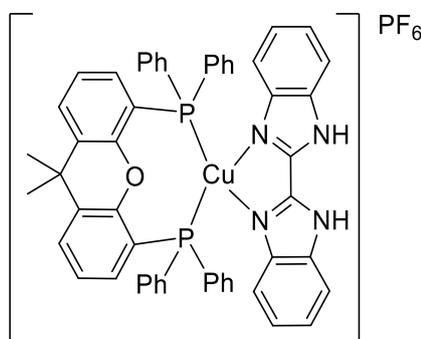
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -145.95 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.2$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{65}\text{H}_{79}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{P}$ [MW = 1242.47 g/mol]:

C 62.74, H 6.40, N 9.00; gefunden: C 62.3, H 6.5, N 8.9.

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M^+ ($\text{C}_{65}\text{H}_{79}\text{Cu}_2\text{N}_8$) berechnet $m/z = 1097.5014$, gemessen $m/z = 1097.4982$ (-2.9 ppm).

[Cu(bzimH₂)(Xantphos)]PF₆ 77



Bzim (50.0 mg, 213.4 μmol , 1 eq), $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (79.6 mg, 213.4 μmol , 1 eq) und Xantphos (123.5 mg, 213.4 μmol , 1 eq) wurden in 8 mL DCM suspendiert und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und mit Et_2O gefällt. Der Rückstand wurde am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 131 mg (128.1 μmol , 60%) als blassgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 11.03 (s, 2H), 7.70 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.46$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.39$ Hz, 2H), 7.62 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.18$ Hz, 2H), 7.32-7.29 (m, 2H), 7.27 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.41$ Hz), 7.13-7.02 (m, 20H), 6.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.19$ Hz, 2H), 6.64-6.61 (m, 2H), 1.81 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 155.6 (t), 141.7 (s), 141.1 (s), 134.9 (s), 134.3 (t), 133.3 (t), 132.4 (t), 131.7 (s), 130.2 (s), 129.0 (t), 127.5 (s), 125.8 (s), 125.3 (t), 124.5 (s), 121.2 (t), 118.2 (s), 113.5 (s), 36.5 (s), 28.8 (s).

^{19}F -NMR (564 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -70.8 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 712.9$ Hz).

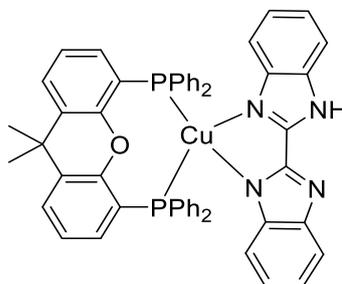
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -13.0 (s), -145.03 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 712.9$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{53}\text{H}_{42}\text{CuF}_6\text{N}_8\text{OP}_3$ [MW = 1021.40 g/mol]:

C 62.32, H 4.14, N 5.49; gefunden: C 62.4, H 4.3, N 5.2.

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M^+ ($\text{C}_{53}\text{H}_{42}\text{CuN}_4\text{OP}_2$) berechnet $m/z = 875.2124$, gemessen $m/z = 875.2087$ (-4.3 ppm), $[\text{M-bzim}]^+$ ($\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{CuOP}_2$) berechnet $m/z = 641.1219$, gemessen $m/z = 641.1209$ (-1.5 ppm).

Cu(bzimH)(Xantphos) 78



Unter Schutzgasbedingungen wurden Kupfer-*tert*-butanolat (35.0 mg, 256.1 μmol , 1 eq) und Xantphos (60 mg, 256.1 μmol , 1 eq) in 4 mL THF suspendiert und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Zeitgleich wurde bzim (60.0 mg, 256.1 μmol , 1 eq) in 4 mL THF suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Xantphos-Kupfer-*tert*-butanolat-Lösung vorsichtig zur Bisbenzimidazol-Lösung getropft. Die Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine hellgelbe Suspension ausbildet. Die Lösung wurde zur Sedimentation ruhen gelassen und das Lösungsmittel entfernt. Der Feststoff wurde mit Et_2O (3x10 mL) und Pentan (3x5 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Kristallisation durch flüssig-flüssig Diffusion von DCM:*n*-Pentan führen zu dem Produkt.

Ausbeute: 112 mg (128.4 μmol , 50%) als gelbliche Kristalle.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): 7.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.55$ Hz, 2H), 7.38 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.70$ Hz, 2H), 7.15-7.13 (m, 8H), 7.06-7.00 (m, 7H), 6.98-6.93 (m, 10H), 6.85 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.26$ Hz, 2H), 6.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.87$ Hz, 2H), 6.46-6.44 (m, 2H), 1.28 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): 155.7 (t), 151.2 (m), 143.9 (s), 141.6 (m), 133.8 (t), 133.7 (s), 133.6 (s), 133.4 (t), 131.4 (s), 129.2 (s), 128.3 (t), 126.1 (t), 124.7(s), 122.6 (t), 121.0 (s), 120.8 (s), 116.6 (s), 115.9 (s), 36.3 (s), 28.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): -14.3 (s).

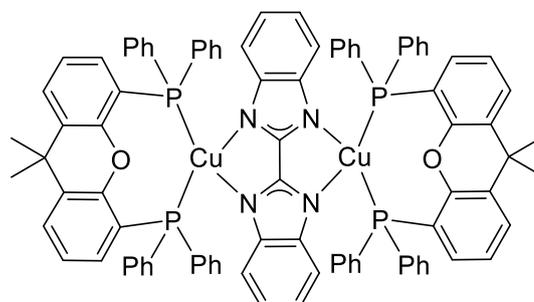
Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{53}\text{H}_{41}\text{CuN}_4\text{OP}_2 \cdot 0.5 \text{ tertBuOH}$ [MW = 911.24 g/mol]:

C 72.40, H 5.08, N 6.14; gefunden: C 72.2, H 4.9, N 6.1.

3. Experimenteller Teil

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): M^+ ($C_{53}H_{42}CuN_4OP_2$) berechnet $m/z = 875.2124$, gemessen $m/z = 875.2106$ (-2.1 ppm), $[M\text{-bzim}]^+$ ($C_{39}H_{32}CuOP_2$) berechnet $m/z = 641.1219$, gemessen $m/z = 641.1206$ (-2.0 ppm).

$Cu_2(\text{bzim})(\text{Xantphos})_2$ 79



Xantphos (150.0mg, 259.2 μmol , 2 eq) und Kupfer-*tert*-butanolat (35.4 mg, 259.2 μmol , 2 eq) wurden in 4 mL THF suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung vorsichtig zu einer Suspension von bzim (30.4 mg, 129.6 μmol , 1 eq), in 2 mL THF, getropft. Nach 24 h wurde die Lösung eingedunstet und ein weißer Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde mit Et_2O und *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Es folgte eine Kristallisation aus $\text{DCM}/n\text{-Pentan}$ wobei sich farblose Kristalle bildeten.

Ausbeute: 111.54 mg (73.55 μmol , 57%) als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $d_8\text{-THF}$, 25°C) δ (ppm): 7.65 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.71$ Hz, 4H), 7.13-7.10 (m, 16H), 7.03 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.18$ Hz, 4H), 6.99 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.43$ Hz, 8H), 6.83 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.55$ Hz), 6.62-6.61 (m, 4H), 6.45-6.43 (m, 8H), 1.81 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, $d_8\text{-THF}$, 25°C) δ (ppm): 147.4 (s), 134.2 (t), 131.8 (s), 129.2 (s), 128.7 (t), 126.5 (s), 124.9 (s), 118.8 (s), 116.1 (s), 110.1 (s), 28.3 (s).

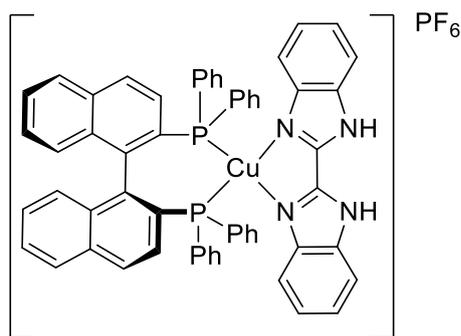
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, $d_8\text{-THF}$, 25°C) δ (ppm): -16.48 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für:

$C_{92}H_{72}Cu_2N_4O_2P_4 \cdot 0.33 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [MW = 1556.30 g/mol]:

C 71.79, H 4.74, N 3.63; gefunden: C 71.7, H 4.8, N 3.8

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): $[M\text{-Cu}(\text{bzim})(\text{Xantphos})]^+$ ($C_{39}H_{32}CuOP_2$) berechnet $m/z = 641.1219$, gemessen $m/z = 641.1206$ (-2.0 ppm).

[Cu(S-BINAP)(bzimH₂)PF₆ 80

Bzim (50.0 mg, 213.4 μmol , 1 eq), $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (79.6 mg, 213.4 μmol , 1 eq) und S-BINAP (132.9 mg, 213.4 μmol , 1 eq) wurden in 8 mL DCM suspendiert und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und mit Et_2O gefällt. Anschließend wurde in DCM/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 124.5 mg (124.5 μmol , 55%) als gelbe Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 11.37 (s, 2H), 7.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.00$ Hz, 2H), 7.74-7.64 (m, 6H), 7.76-7.37 (m, 12H), 7.31 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.21$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.92$ Hz, 4H), 7.35 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.35$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.02$ Hz, 4H), 7.06 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.08$ Hz, 6H), 6.72 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.44$ Hz, 2H), 6.52 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.57$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 141.9 (s), 141.3 (s), 139.4 (t), 135.4 (s), 135.0 (t), 134.0 (s), 133.6 (s), 133.4 (t), 133.0 (s), 130.8 (s), 130.0 (t), 129.4 (t), 129.2 (t), 128.5 (s), 128.1 (t), 128.0 (s), 127.5 (t), 127.1 (s), 126.8 (s), 126.3 (s), 124.9 (s), 129.2 (s), 114.0 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -70.5 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 713.6$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 1.23 (s), -143.44 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 713.9$ Hz).

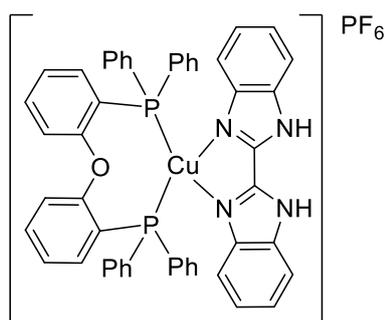
Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}_3 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [MW = 1067.925 g/mol]:

C 63.42, H 3.91, N 5.06; gefunden: C 63.0, H 4.3, N 4.9.

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): M^+ ($\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{CuP}_2$) berechnet $m/z = 919.2175$, gemessen $m/z = 685.1255$ (-2.1 ppm), $[\text{M-bzim}]^+$ ($\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{CuP}_2$) berechnet $m/z = 685.1270$, gemessen $m/z = 685.1255$ (-2.1 ppm).

3. Experimenteller Teil

[Cu(bzimH₂)(POP)]PF₆ 81



Bzim (50.0 mg, 213.4 μmol , 1 eq), Cu(MeCN)₄PF₆ (79.6 mg, 213.4 μmol , 1 eq) und POP (115.0 mg, 213.4 μmol , 1 eq) wurden in 8 mL DCM suspendiert und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und mit Et₂O gewaschen. Der Rückstand wurde am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 105 mg (107.2 μmol , 50%) als blassgelber Feststoff.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 10.90 (s, 2H), 7.62 (d, ³J_{H-H} = 8.17 Hz, 2H), 7.5-7.32 (m, 2H), 7.30 (d, ³J_{H-H} = 8.21 Hz, 2H), 7.27-7.24 (m, 6H), 7.16-7.08 (m, 18H), 7.00-6.97 (m, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): 159.3 (s), 141.5 (t), 141.1 (s), 134.9 (s), 134.6 (s), 133.5 (t), 132.0 (t), 131.8 (s), 130.2 (s), 128.9 (t), 125.7 (s), 125.3 (t), 125.1 (m), 124.4 (s), 120.6 (s), 118.7 (s), 113.3 (s).

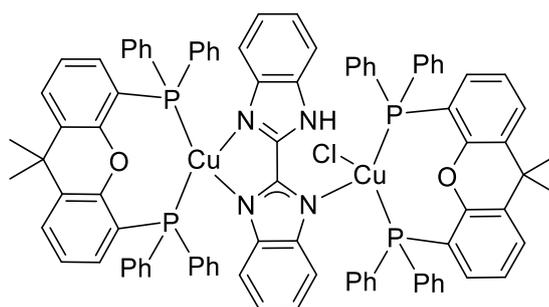
¹⁹F-NMR (575 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -70.7 (d, ¹J_{F-P} = 712.9 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ (ppm): -11.88 (s), -143.57 (sept, ¹J_{P-F} = 713.0 Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₅₀H₃₈CuF₆N₄OP₃ [MW = 980.1459 g/mol]:

C 61.20, H 3.90, N 5.71; gefunden: C 61.4, H 4.0, N 5.6.

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M⁺(C₅₀H₃₈CuN₄OP₂) berechnet m/z = 835.1811, gemessen m/z = 835.1786 (-3.1 ppm), [M-bzim]⁺ (C₃₆H₂₈CuOP₂) berechnet m/z = 601.0906, gemessen m/z = 601.0901 (-0.9 ppm).

Cu₂(bzimH)Cl(Xantphos)₂ 82

Bzim (42.0 mg, 179.3 μmol , 1 eq), CuCl(Xantphos) (243.0mg, 358.5 μmol , 2 eq) und K_2CO_3 (247.8 mg, 1.8 μmol , 10 eq) wurden in 4 mL THF suspendiert und 24h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der erhaltene Feststoff mit DCM aufgenommen. Anschließend wurde über Celite filtriert und mit DCM/*n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 115.9 mg (74.61 μmol , 42%) als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, d_8 -THF, 25°C) δ (ppm): 7.69 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.77$ Hz, 2H), 7.60 (d, 7.73 Hz, 2H), 7.47 (m, 8H), 7.15-6.98 (m, 43H), 6.83 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.62$ Hz, 1H), 6.62-6.59 (m, 3H), 6.48-6.43 (m, 2H), 1.81 (s, 6H), 1.68 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, d_8 -THF, 25°C) δ (ppm): 157.4 (s), 155.8 (t), 144.0 (t), 134.8 (t), 134.7 (t), 134.5 (s), 134.4 (s), 134.3 (s), 134.2 (s), 134.0 (t), 131.8 (d), 129.7 (s), 129.2 (s), 128.9 (t), 128.7 (t), 126.9 (s), 125.2 (m), 123.2 (t), 121.3 (t), 116.7 (s), 36.8 (s), 36.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, d_8 -THF, 25°C) δ (ppm): -14.69 (s), -19.87 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für:

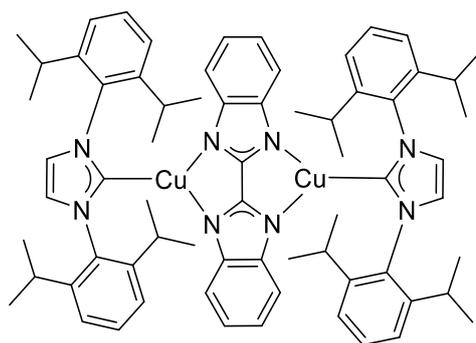
$\text{C}_{92}\text{H}_{73}\text{ClCu}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4 \cdot 0.33 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [MW = 1592.28 g/mol]:

C 70.13, H 4.70, N 3.54; gefunden: C 69.9, H 4.9, N 3.8

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): $[\text{M-CuCl}(\text{Hbzim})(\text{Xantphos})]^+$ ($\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{CuOP}_2$) berechnet $m/z = 641.1219$, gemessen $m/z = 641.1206$ (-2.0 ppm).

3. Experimenteller Teil

$\text{Cu}_2(\text{bzim})(\text{IDipp})_2$ 83



Bzim (37.4 mg, 159.5 μmol , 1 eq) und $\text{CuOH}(\text{IDipp})$ (150.0 mg, 319.0 μmol , 2 eq) wurden mit etwas Molsieb in 8 mL THF gelöst und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in THF/ Et_2O umkristallisiert.

Ausbeute: 95.7 mg (84.09 μmol , 53%) als blaugelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF-d_8 , 25°C) δ (ppm): 7.38 (s, 4H), 7.36 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.72$ Hz, 4H), 7.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.75$ Hz, 8H), 6.65-6.63 (m, 4H), 6.62-6.60 (m, 4H), 3.09 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.87$, 8H), 1.21-1.18 (m, 48H).

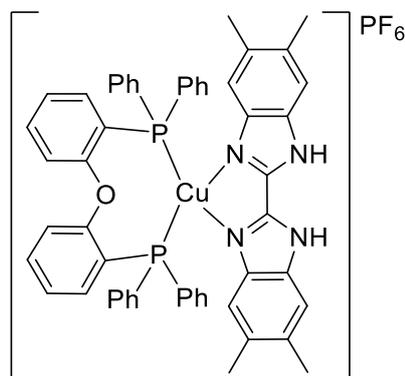
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, THF-d_8 , 25°C) δ (ppm): 185.6 (s), 158.4 (s), 145.8 (s), 145.3 (s), 136.6 (s), 129.4 (s), 123.7 (s), 123.4 (s), 117.8 (s), 116.1 (s), 28.5 (s), 23.8 (s), 23.6 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_8 \cdot 1.5 \text{Et}_2\text{O}$ [MW = 1136.5254 g/mol]:

C 71.12, H 7.82, N 8.97; gefunden: C 71.0.4, H 7.8, N 8.8

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): $[\text{M-CuIDipp}]^+$ ($\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{CuN}_6$) berechnet $m/z = 685.3074$, gemessen $m/z = 685.3058$ (-2.5 ppm).

$[\text{Cu}(\text{Me}_4\text{bzimH}_2)(\text{POP})]\text{PF}_6$ 84



Me_4bzim (56.0 mg, 192.77 μmol , 1 eq), $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (71.9 mg, 192.77 μmol , 1 eq) und POP (103.82 mg, 192.77 μmol , 1 eq) wurden in 8 mL DCM suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und mit *n*-Pentan gefällt. Der gelbe Rückstand wurde am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 119 mg (114.26 μmol , 59%) als gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 10.63 (s, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.28-7.24 (m, 6H), 7.13-7.09 (m, 16H), 7.03-6.98 (m, 6H), 6.96-6.94 (m, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.19 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 159.4 (t), 142.0 (s), 139.8 (s), 135.4 (s), 134.7 (s), 133.7 (s), 133.6 (t), 133.4 (s), 132.2 (t), 131.9 (s), 130.1 (s), 128.8 (t), 125.5 (t), 125.1 (t), 120.5 (s), 118.5 (s), 112.9 (s), 20.6 (s), 20.4 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (564 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -70.9 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 712.8$ Hz).

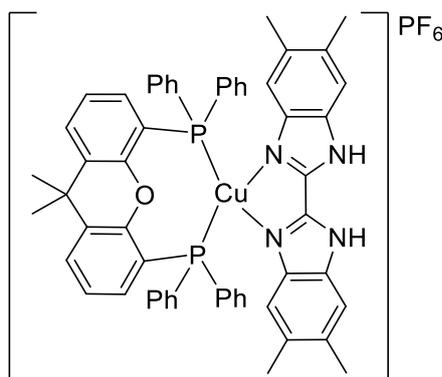
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -12.24 (s), -143.66 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 712.8$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{OP}_3$ [MW = 1037.45 g/mol]:

C 62.52, H 4.47, N 5.40; gefunden: C 62.6, H 4.6, N 5.6.

Massenspektrometrie (MALDI-HRMS): M^+ ($\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{CuN}_4\text{OP}_2$) berechnet $m/z = 891.2437$, gemessen $m/z = 891.2413$ (-2.7 ppm), $[\text{M-Me}_4\text{bzim}]^+$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CuOP}_2$) berechnet $m/z = 601.0906$, gemessen $m/z = 601.0889$ (-2.8 ppm).

[Cu(Me₄bzimH₂)(Xantphos)]PF₆ 85



Me_4bzim (53.9 mg, 185.66 μmol , 1 eq), $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (69.2 mg, 185.66 μmol , 1 eq) und Xantphos (107.4 mg, 185.66 μmol , 1 eq) wurden in 8 mL DCM suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und mit *n*-Pentan gefällt. Der blassorangene Rückstand wird am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 54.8 mg (50.86 μmol , 27%) als blassorangener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 11.49 (br. s, 2H), 7.71-7.69 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.26 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.26$ Hz), 7.14-7.02 (m, 18H), 6.60-6.56 (m, 2H), 6.54 (m, 2H), 2.25 (s, 6H), 2.12 (s, 6H), 1.81 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 156.0 (t), 141.3 (t), 139.9 (s), 135.6 (s), 134.4 (s), 133.9 (s), 133.5 (s), 133.3 (t), 132.8 (s), 132.6 (s), 132.5 (s), 131.7 (s), 130.1 (s), 128.9 (t), 127.2 (s), 125.2 (m), 121.6 (m), 118.0 (s), 113.0 (s), 36.6 (s), 28.3 (s), 20.5 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -71.3 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 712.5$ Hz).

3. Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): -13.28 (s), -143.76 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 712.3$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{OP}_3$ [MW = 1077.51 g/mol]:

C 63.54, H 4.68, N 5.20; gefunden: C 62.4, H 4.7, N 5.2.

Massenspektrometrie (ESI-HRMS): M^+ ($\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{CuN}_4\text{OP}_2$) berechnet $m/z = 931.2750$, gemessen $m/z = 931.2731$ (-2.1 ppm), $[\text{M-Me}_4\text{bzim}]^+$ ($\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{CuOP}_2$) berechnet $m/z = 641.1219$, gemessen $m/z = 641.1205$ (-2.1 ppm).

HCp



Dicyclopentadien (60 ml, 444.8 mol) wurde in einem Schlenkcolben vorgelegt und mit einer 25 cm Vigreuxkolonne destilliert. Die Lösung wurde zunächst zum Sieden gebracht und der Überstand nach 30 min verworfen. Anschließend wurde HCp aufgefangen, wobei die Kopftemperatur 40°C nicht überstieg. Das Produkt wurde mittels Benchtop-NMR analysiert und bei -20°C gelagert.

NaCp

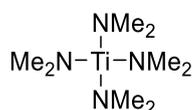


NaCp wurde in Anlehnung an PANDA *et al.* synthetisiert.^[175] Dicyclopentadien (21.78 mL, 161.5 mmol, 7.5 eq) wurde zuvor über Celite filtriert. Natrium (495 mg, 21.53 mmol, 1eq).

Ausbeute: 1.3 g (14.13 mmol, 65%) als weißer Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, d_8 -THF, 25°C) δ (ppm): 5.71 (s, 5H).

Ti(NMe₂)₄ 96



Tetrakis(dimethylamino)titan wurde in Anlehnung an BIELEFELD und DOYE synthetisiert.^[176] Anders als in der Literatur beschrieben wurde Lithiumdimethylamid direkt eingesetzt und nicht erst *in situ* hergestellt. Lösungsmittelmengen wurden an die Literatur angepasst. Lithiumdimethylamid (6 g, 117.5 mmol, 4.8 eq), frisch kondensiertes Titantetrachlorid (4.64 g, 2.7 mL, 24.5 mmol, 1 eq), 150 mL Et_2O und 32 mL Toluol.

Ausbeute: 4.58 g (20.43 mmol, 83%) als gelbe Flüssigkeit.

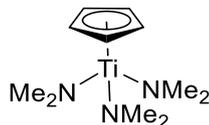
^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ (ppm): 3.11 (s, 24H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ (ppm): 44.1 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_8H_{24}N_4Ti$ [MW = 224.18 g/mol] C: 42.86, H: 10.79, N: 24.99, gefunden C: 41.7, H: 11.0, N: 26.1*

* Aufgrund Präparation gab es Abweichungen, Leermessungen zeigen eine Detektion von Stickstoff von bis zu 2%

TiCp(NMe₂)₃ 101



Cyclopentadienyltris(dimethylamino)titan wurde nach BÜRGER und DÄMMGEN synthetisiert.^[177] Tetrakis(dimethylamino)titan (0.9 mL, 4.0 mmol, 1 eq), frisch destilliertes HCp (830 μ L, 10 mmol, 2.5 eq) und 10 mL Et₂O.

Ausbeute: 473.0 mg (1.93 mmol, 48%) als rotes viskoses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C) δ (ppm): 3.09 (s, 18H), 5.94 (s, 5H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25°C) δ (ppm): 110.5 (s), 49.9 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{11}H_{23}N_3Ti$ [MW = 245.19 g/mol]:

C: 53.88, H: 9.46, N: 17.14, gefunden C: 53.2, H: 9.8, N: 16.7

ZrCp(NMe₂)₃ 104



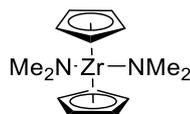
Cyclopentadienyltris(dimethylamino)titan wurde nach SCHNEIDER *et al.* synthetisiert.^[178] Tetrakis(dimethylamino)zirkonium (562 mg, 2.1 mmol, 1 eq), frisch destilliertes HCp (190.9 μ L, 2.3 mmol, 1.1 eq) und 5 mL Toluol.

Ausbeute: 580.0 mg (2.01 mmol, 96%) als gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25°C) δ (ppm): 2.92 (s, 18H), 6.06 (s, 5H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₆D₆, 25°C) δ (ppm): 110.6 (s), 45.1 (s).

ZrCp₂(NMe₂)₂



Frisch kondensiertes Zr(NMe₂)₄ (550 mg, 2.1 mmol, 1 eq) wurde in Et₂O (6 mL) vorgelegt und frisch kondensiertes HCp (0.67 mL, 8.2 mmol 4 eq) wurde zugetropft. Die Reaktionslösung wird 30 min unter Reflux gerührt. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt sublimiert (0.05 mbar und 90°C).

3. Experimenteller Teil

Ausbeute: 501 mg (1.6 mmol, 79%) als gelber Feststoff.

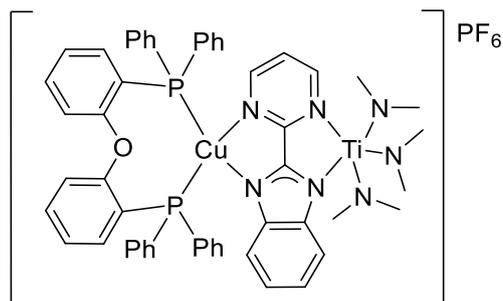
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ (ppm): 2.84 (s, 12H), 5.86 (s, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ (ppm): 110.1 (s), 49.6 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Zr}$ [MW = 309.57 g/mol]:

C: 54.32, H: 7.16, N: 9.05, gefunden C: 53.8, H: 6.9, N: 8.2

[Cu(pmbim)(POP)Ti(NMe₂)₃]PF₆ 97

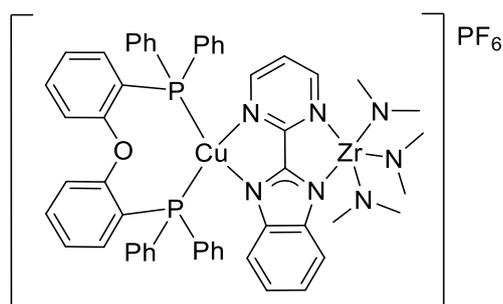


In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurde $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (204.1 mg, 216.4 μmol , 1 eq) in 4 mL THF vorgelegt und auf -10°C heruntergekühlt. Anschließend wurde frisch destilliertes $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.5 mL, 216.4 μmol , 1 eq), gelöst in 1 mL Toluol langsam hinzugegossen und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte ein Farbumschlag der Suspension von gelb nach rot. Es wurde über Celite filtriert und beide Fraktionen getrocknet. Diese wurden NMR-spektrometrisch untersucht, wobei ein unlöslicher roter Feststoff zurückblieb. Spätere Kristallisation durch Gasdiffusion aus THF/*n*-Pentan bildeten gelbe Kristalle, die als $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ identifiziert wurden.

Ausbeute: nicht bestimmbar

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurde $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (40.0 mg, 42.4 μmol , 1 eq) in 7 mL DCM vorgelegt und auf -10°C heruntergekühlt. Anschließend wurde frisch destilliertes $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (1 μL , 42.4 μmol , 1 eq), gelöst in 1 mL DCM langsam hinzugegossen und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte ein Farbumschlag der Suspension von gelb nach rot. Es wurde über Celite filtriert und beide Fraktionen getrocknet. Diese wurden NMR-spektrometrisch untersucht, wobei ein unlöslicher roter Feststoff zurückblieb. Spätere Kristallisation durch Gasdiffusion aus THF/*n*-Pentan bildeten gelbe Kristalle, die als $[\text{Cu}_2(\text{pmbim})(\text{POP})_2]\text{PF}_6$ identifiziert wurden.

Ausbeute: nicht bestimmbar

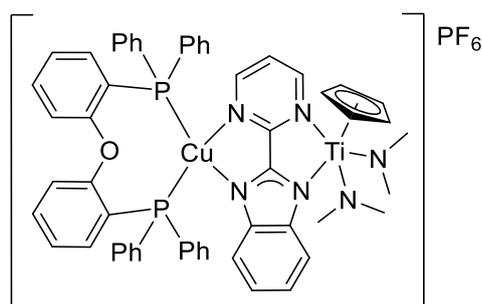
[Cu(pmbim)(POP)Zr(NMe₂)₃]PF₆ 99

In einem Young-NMR wurde [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (40.0 mg, 42.4 μmol, 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL d₈-THF gelöst. Frisch sublimiertes Zr(NMe₂)₄ (11.3 mg, 42.4 μmol, 1 eq) wurde in 0.1 mL d₈-THF gelöst und vorsichtig der Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von gelb zu gelb-braun. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus d₈-THF/*n*-Pentan blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurde [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (40.0 mg, 42.4 μmol, 1 eq) in 7 mL DCM vorgelegt und auf -10°C heruntergekühlt. Anschließend wurden frisch sublimiertes Zr(NMe₂)₄ (11.3 mg, 42.4 μmol, 1 eq), gelöst in 1 mL DCM langsam hinzugegossen und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte ein Farbumschlag der Suspension von gelb nach gelb-braun. Es wurde über Celite filtriert und beide Fraktionen getrocknet. Diese wurden NMR-spektrometrisch untersucht, wobei ein unlöslicher roter Feststoff zurückblieb. Spätere Kristallisation durch Gasdiffusion aus DCM/*n*-Pentan bildeten gelbe Kristalle, die als [Cu₂(pmbim)(POP)₂]PF₆ identifiziert wurden.

Ausbeute: nicht bestimmbar

[Cu(pmbim)(POP)TiCp(NMe₂)₂]PF₆ 102

In einem Young-NMR wurde [Cu(pmbimH)(POP)]PF₆ (40.0 mg, 42.4 μmol, 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL d₈-THF gelöst. Frisch destilliertes TiCp(NMe₂)₃ (10.4 mg, 42.4 μmol, 1 eq) wurde in 0.1 mL d₈-THF gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von gelb zu rot. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus d₈-THF/*n*-Pentan blieben erfolglos.

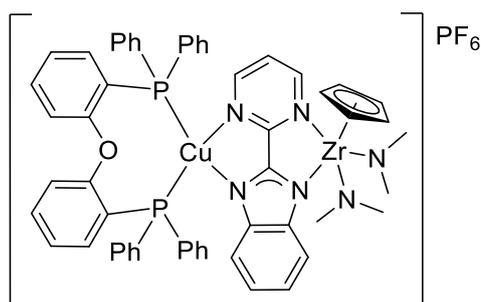
Ausbeute: nicht bestimmbar

3. Experimenteller Teil

In einem Young-NMR wurde $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (40.0 mg, 42.4 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL CD_2Cl_2 gelöst. Frisch destilliertes $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (10.4 mg, 42.4 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL CD_2Cl_2 gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von gelb zu rot. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

$[\text{Cu}(\text{pmbim})(\text{POP})\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_2]\text{PF}_6$ 105

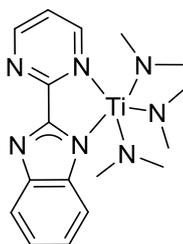


In einem Young-NMR wurde $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (40.0 mg, 42.4 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL d_8 -THF gelöst. Frisch destilliertes $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (12.2 mg, 42.4 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL d_8 -THF gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von gelb zu rot. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus d_8 -THF/ n -Pentan blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

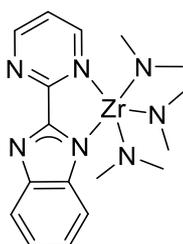
In einem Young-NMR wurde $[\text{Cu}(\text{pmbimH})(\text{POP})]\text{PF}_6$ (40.0 mg, 42.4 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL CD_2Cl_2 gelöst. Frisch destilliertes $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (12.2 mg, 42.4 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL CD_2Cl_2 gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von gelb zu rot. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

Ti(NMe₂)₃(pmbim)

In einem Vial wurden pmbimH (20 mg, 101.9 μmol , 1 eq) in 8 mL DCM vorgelegt. Frisch destilliertes Ti(NMe₂)₄ (122.9 mg, 101.9 μmol , 1 eq) gelöst in 1 mL DCM wurde vorsichtig zur Lösung hinzugegeben wobei sich eine rote Suspension bildete. Die Lösung wurde für 12 h gerührt, wodurch sich ein brauner Feststoff ausbildete. Das Lösungsmittel wurde entfernt und NMR-spektrometrisch untersucht. Ein Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produktes wurde nicht gefunden. Kristallisationsexperimente in DCM/*n*-Pentan blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar.

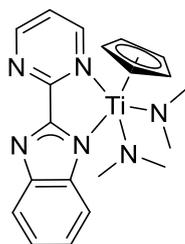
Zr(NMe₂)₃(pmbim)

In einem Vial wurde pmbim (20 mg, 101.9 μmol , 1 eq) in 8 mL DCM vorgelegt. Frisch kondensiertes Zr(NMe₂)₄ (27.3 mg, 101.9 μmol , 1 eq) gelöst in 1 mL DCM wurde vorsichtig zur Lösung hinzugegeben wobei sich eine orangene Suspension bildete. Die Lösung wurde für 14 h gerührt, wodurch sich ein brauner Feststoff ausbildete. Das Lösungsmittel wurde entfernt und NMR-spektrometrisch untersucht. Eine Bildung des postulierten Produktes konnte nicht nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente in DCM/*n*-Pentan blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar.

3. Experimenteller Teil

TiCp(NMe₂)₂(pmbim) 109



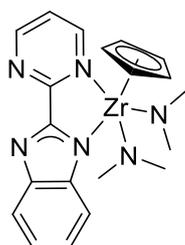
In einem Young-NMR wurde pmbim (20.0 mg, 102.0 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL $\text{d}_8\text{-THF}$ suspendiert. Frisch destilliertes $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (25.0 mg, 102.0 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL $\text{d}_8\text{-THF}$ gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Die Lösung verfärbte sich braun. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{d}_8\text{-THF}/n\text{-Pentan}$ blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

In einem Young-NMR wurde pmbimH (20.0 mg, 102.0 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL CD_2Cl_2 suspendiert. Frisch destilliertes $\text{TiCp}(\text{NMe}_2)_3$ (25.0 mg, 102.0 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL CD_2Cl_2 gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Die Lösung verfärbte sich braun. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

ZrCp(NMe₂)₂(pmbim) 105



In einem Young-NMR wurde pmbim (17.0 mg, 86.6 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL $\text{d}_8\text{-THF}$ suspendiert. Frisch destilliertes $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (25.0 mg, 86.6 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL $\text{d}_8\text{-THF}$ gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Die Lösung verfärbte sich tiefrot. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{d}_8\text{-THF}/n\text{-Pentan}$ blieben erfolglos.

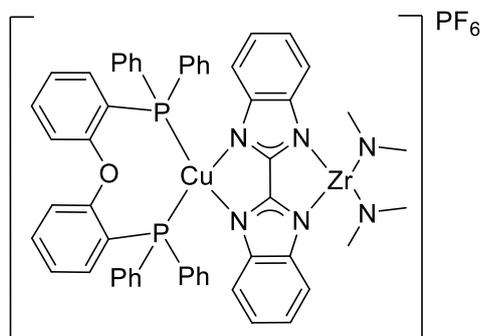
Ausbeute: nicht bestimmbar

In einem Young-NMR wurde pmbimH (17.0 mg, 86.6 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL CD_2Cl_2 suspendiert. Frisch destilliertes $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (25.0 mg, 86.6 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL CD_2Cl_2 gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Die Lösung verfärbte sich rot. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das

Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

[Cu(bzim)(POP)Zr(NMe₂)₂]PF₆ 107



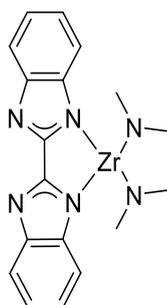
In einem Young-NMR wurde $[\text{Cu}(\text{bzimH}_2)(\text{POP})]\text{PF}_6$ (40.0 mg, 40.8 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL $\text{d}_8\text{-THF}$ gelöst. Frisch sublimiertes $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (10.9 mg, 40.8 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL $\text{d}_8\text{-THF}$ gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von gelb zu orange. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{d}_8\text{-THF}/n\text{-Pentan}$ blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

In einem Vial wurde $[\text{Cu}(\text{bzimH}_2)(\text{POP})]\text{PF}_6$ (40.0 mg, 40.8 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 4 mL DCM gelöst. Frisch sublimiertes $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (10.9 mg, 40.8 μmol , 1 eq) wurde in 4 mL DCM gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von gelb zu orange. Nach 14 h wurde das Lösungsmittel entfernt und NMR-spektrometrisch in CDCl_3 untersucht. Das Zielprodukt konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

Zr(bzim)(NMe₂)₂



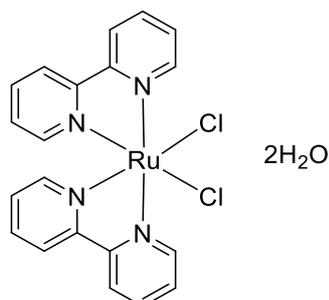
In einem Young-NMR wurde bzim (20.0 mg, 85.4 μmol , 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL CD_2Cl_2 gelöst. Frisch sublimiertes $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (22.8 mg, 85.4 μmol , 1 eq) wurde in 0.1 mL CD_2Cl_2 gelöst und vorsichtig zur Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von

3. Experimenteller Teil

lachsfarben zu rot-braun. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

$\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

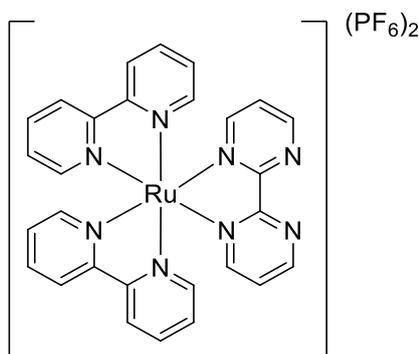


$\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde nach ISMAEL synthetisiert.^[179] $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.95 g, 7.5 mmol, 1 eq), LiCl (2.09 g, 49.4 mmol, 6.6 eq), bpy (2.33 g, 14.9 mmol, 2 eq), 100 mL DMF.

Ausbeute: 3.11 g (6.0 mmol, 80%) als schwarzer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): 9.98-9.96 (m, 2H), 8.64 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.04$ Hz, 2H), 8.48 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H), 8.08-8.04 (m, 2H), 7.79-7.75 (m, 2H), 7.70-7.66 (m, 2H), 7.75-7.50 (m, 2H), 7.11-7.08 (m, 2H).

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$



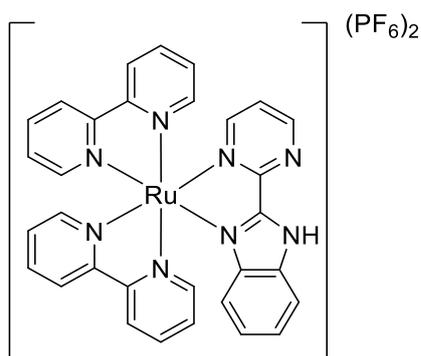
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ wurde nach HAMELIN *et al.* synthetisiert.^[180] $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (240.0 mg, 461.2 μmol , 1 eq), 2,2'-Bipyrimidin (91.2 mg, 576.5 μmol , 1.25 eq), 44 mL $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ (1:1).

Ausbeute: 254.7 mg (295.6 μmol , 64%) als roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): 9.20-9.18 (m, 2H), 8.82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.80$ Hz, 4H), 8.21-8.11 (m, 6H), 8.02-8.00 (m, 2H), 7.68-7.66 (m, 4H), 7.55-7.51 (m, 4H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): -70.12 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 711.0$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): -144.21 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 712.0$ Hz).

[Ru(bpy)₂(pmbimH)](PF₆)₂

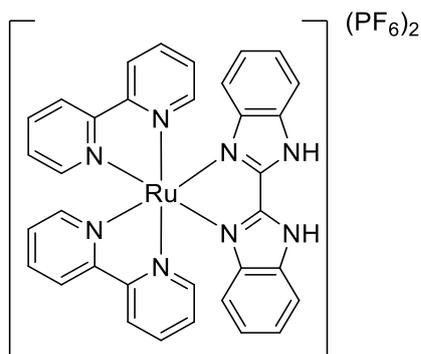
[Ru(bpy)₂(pmbimH)](PF₆)₂ wurde nach HAGA *et al.* synthetisiert.^[111] Ru(bpy)₂Cl₂·2H₂O (300.0 mg, 576.5 μmol, 1 eq), pmbim (141.4 mg, 720.6 μmol, 1.25 eq), 60 mL H₂O:EtOH (1:1).

Ausbeute: 283.0 mg (314.6 μmol, 55%) als roter Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-D₆, 25°C) δ (ppm): 8.83 (d, ³J_{H-H} = 8.07 Hz, 2H), 8.74 (d, ³J_{H-H} = 8.20 Hz, 2H), 8.25-8.20 (m, 2H), 8.06-7.98 (m, 4H), 7.86-7.83 (m, 4H), 7.60-7.57 (m, 2H), 7.48-7.44 (m, 2H), 7.34 (m, 2H), 7.02 (t, ³J_{H-H} = 6.53 Hz, 2H), 5.60 (d, ³J_{H-H} = 8.31 Hz, 2H).

¹⁹F-NMR (377 MHz, DMSO-D₆, 25°C) δ (ppm): -70.14 (d, ¹J_{F-P} = 712.2 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, DMSO-D₆, 25°C) δ (ppm): -144.21 (sept, ¹J_{P-F} = 712.0 Hz).

[Ru(bpy)₂(bzimH₂)](PF₆)₂

[Ru(bpy)₂(bzimH₂)](PF₆)₂ wurde nach SINGARAVADIVEL *et al.* synthetisiert.^[112] Ru(bpy)₂Cl₂·2H₂O (140.0 mg, 289.1 μmol, 1 eq), bzim (84.6 mg, 361.3 μmol, 1.25 eq), 20 mL Ethylenglykol.

Ausbeute: 192.4 mg (205.2 μmol, 71%) als roter Feststoff.

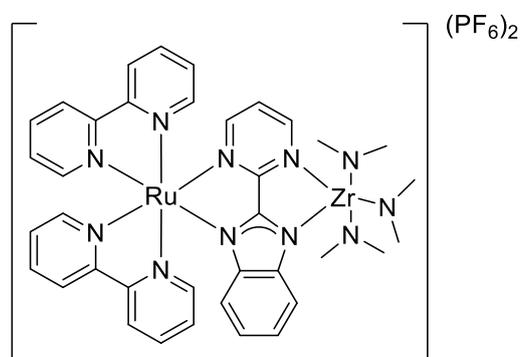
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-D₆, 25°C) δ (ppm): 15.14 (br.s, 2H), 9.11-9.10 (m, 1H), 8.83 (m, 3H), 8.76-8.74 (m, 1H), 8.26-8.22 (m, 1H), 8.18-8.07 (m, 4H), 8.04-8.03 (m, 1H), 7.93-7.92 (m, 1H), 7.79-7.75 (m, 2H), 7.70 (d, ³J_{H-H} = 8.39 Hz, 1H), 7.61-7.48 (m, 6H), 7.40-3.35 (m, 1H), 7.06-7.01 (m, 1H), 5.66 (d, ³J_{H-H} = 8.25 Hz, 1H).

3. Experimenteller Teil

^{19}F -NMR (564 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): -70.12 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 708.3$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, DMSO-D_6 , 25°C) δ (ppm): -144.21 (sept, $^1J_{\text{P-F}} = 714.3$ Hz).

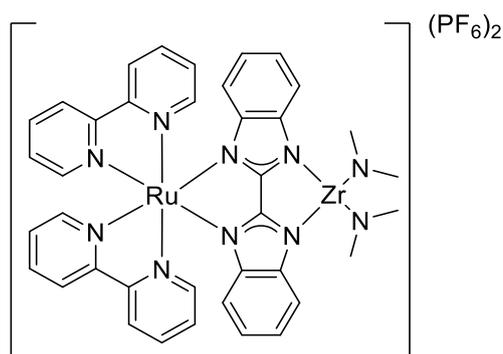
$[\text{Ru}(\text{pmbim})(\text{bpy})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3](\text{PF}_6)_2$ 109



Frisch sublimiertes $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (30 mg, 49 μmol , 1.5 eq) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pmbimH})](\text{PF}_6)_2$ (14.5 mg, 33.4 μmol , 1 eq) wurden unter Schutzgas (Argon) separat in 2 mL DCM gelöst. Unter Rühren wurde langsam die $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ -Lösung zur $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pmbim})](\text{PF}_6)_2$ -Lösung zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht unter Schutzgas im Eisbad gerührt, dabei verfärbte es sich rot. Verdampfen des Lösemittels unter Vakuum lieferte einen rotbraunen Feststoff. Dieser wurde NMR-spektrometrisch untersucht. In Kristallisationsexperimenten aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan konnten lediglich rote Kristalle erhalten werden, die als $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pmbim})](\text{PF}_6)_2$ identifiziert werden konnten. Weitere gelbe Kristalle waren für weitere Analysen zu klein.

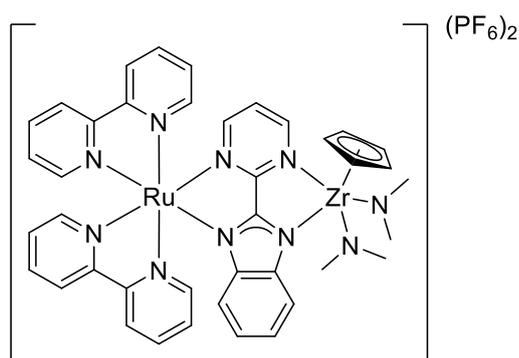
Ausbeute: nicht bestimmbar.

$[\text{Ru}(\text{bzim})(\text{bpy})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ 112



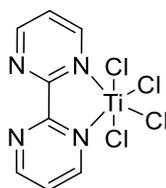
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bzimH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (40 mg, 43 μmol , 1 eq) und frisch sublimiertes $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (17.1 mg, 64 μmol , 1.5 eq) wurden in DCM gelöst und zusammengegeben. Die Lösung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend am Vakuum getrocknet. Der rötliche Feststoff wurde NMR-spektrometrisch untersucht. In Kristallisationsexperimenten aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan konnten keine Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: nicht bestimmbar

[Ru(pmbim)(bpy)₂ZrCp(NMe₂)₂](PF₆)₂ 110

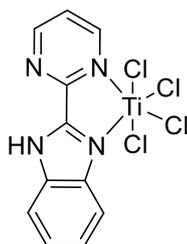
In einem Young-NMR wurde [Ru(bpy)₂(pmbimH)](PF₆)₂ (14.5 mg, 16.1 μmol, 1 eq) vorgelegt und in 0.5 mL CD₂Cl₂ gelöst. Frisch sublimiertes ZrCp(NMe₂)₃ (4.7 mg, 16.1 μmol, 1 eq) wurde in 0.1 mL CD₂Cl₂ gelöst und vorsichtig der Lösung hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von gelb zu orange. Durch die anschließende NMR-spektrometrische Untersuchung konnte das Zielprodukt nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Kristallisationsexperimente aus CD₂Cl₂/*n*-Pentan blieben erfolglos.

Ausbeute: nicht bestimmbar

TiCl₄(bpm) 114

Eine Suspension von 2,2'-Bipyrimidin (145.0 mg, 916.8 μmol, 1 eq) wurde in 2 ml DCM vorgelegt. Anschließend wurde frisch kondensiertes TiCl₄ (173.9 mg, 916.8 μmol, 1 eq) vorsichtig hinzugegeben. Die hellgelbe Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und unter Vakuum getrocknet. Ein hellgelbes Pulver wurde erhalten.

Ausbeute: nicht bestimmbar (da unlöslich)

TiCl₄(pmbimH) 120

Pmbim (60.6 mg, 308.9 μmol, 1 eq) wurde in 1 mL DCM vorgelegt. Frisch kondensiertes TiCl₄ (34 μL, 308.9 μmol, 1 eq) wurde vorsichtig hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 1 h

3. Experimenteller Teil

bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 77.0 mg (199.5 μmol , 65%) als gelber Feststoff.

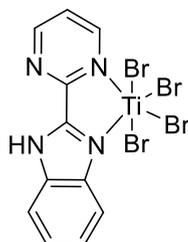
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): 10.81 (br. s, 1H), 8.63-9.61 (m, 1H), 9.13-9.11 (m, 1H), 8.58-8.56 (m, 1H), 7.79-7.73 (m, 2H), 7.67-7.61 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ (ppm): aufgrund geringer Löslichkeit nicht messbar.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Ti}$ [MW = 385.88 g/mol] C 34.24, H 2.09, N 14.52; gefunden: C 33.4, H 2.2, N 14.4.

Massenspektrometrie (SICRIT-HRMS): $\text{M}^+(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Ti})$ berechnet $m/z = 382.8899$ gemessen $m/z = 382.8906$ (- 1.8 ppm).

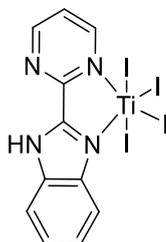
$\text{TiBr}_4(\text{pmbimH})$ 121



Pmbim (70.0 mg, 356.8 μmol , 1 eq) und frisch sublimiertes TiBr_4 (131.1 mg, 356.8 μmol , 1 eq) wurden in 6 mL DCM bei Raumtemperatur für 12 h suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und ein roter Feststoff erhalten. NMR-spektrometrische Untersuchungen deuten auf eine Koordination hin, welche später durch Kristalle, erhalten aus $\text{DCM}/n\text{-Pentan}$ bestätigt wurden. Eine Isolierung des Produkts war jedoch nicht möglich.

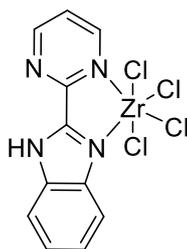
Ausbeute: nicht bestimmbar

$\text{TiI}_4(\text{pmbimH})$ 122



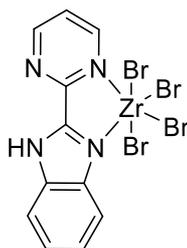
Pmbim (30.0 mg, 152.9 μmol , 1 eq) und frisch sublimiertes TiI_4 (84.9 mg, 152.9 μmol , 1 eq) wurden in 6 mL DCM bei Raumtemperatur für 12 h suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und ein tiefschwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: nicht bestimmbar (da unlöslich)

ZrCl₄(pmbimH) 123

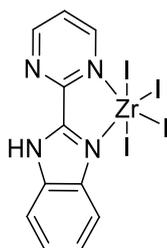
Pmbim (25.0 mg, 127.4 μmol , 1 eq) und $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (48.0 mg, 127.4 μmol , 1 eq) wurden in 4 mL DCM bei Raumtemperatur für 12 h suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und ein weißer Feststoff erhalten. NMR-spektrometrische Untersuchungen deuten auf eine Koordination hin, welche später durch Kristalle, erhalten aus DCM/*n*-Pentan bestätigt wurden. Eine Isolierung des Produkts war jedoch nicht möglich.

Ausbeute: nicht bestimmbar

ZrBr₄(pmbimH) 124

Pmbim (10.0 mg, 51.0 μmol , 1 eq) und frisch sublimiertes ZrBr_4 (20.9 mg, 51.0 μmol , 1 eq) wurden in 6 mL DCM bei Raumtemperatur für 12 h suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und ein orangener Feststoff erhalten. NMR-spektrometrische Untersuchungen deuten auf eine Koordination hin, welche jedoch nicht final bestätigt werden konnte. Eine geeignete Kristallisationsmethode konnte nicht gefunden werden.

Ausbeute: nicht bestimmbar

ZrI₄(pmbimH) 125

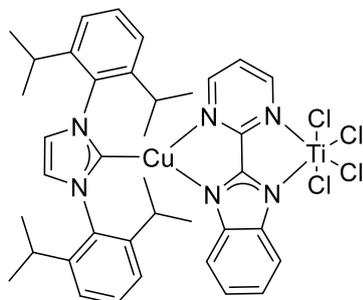
Pmbim (10.0 mg, 51.0 μmol , 1 eq) und frisch sublimiertes ZrI_4 (30.5 mg, 51.0 μmol , 1 eq) wurden in 6 mL DCM bei Raumtemperatur für 12 h suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und ein roter Feststoff erhalten. NMR-spektrometrische

3. Experimenteller Teil

Untersuchungen deuten auf eine Koordination hin, welche jedoch nicht final bestätigt werden konnte. Eine geeignete Kristallisationsmethode konnte nicht gefunden werden.

Ausbeute: nicht bestimmbar

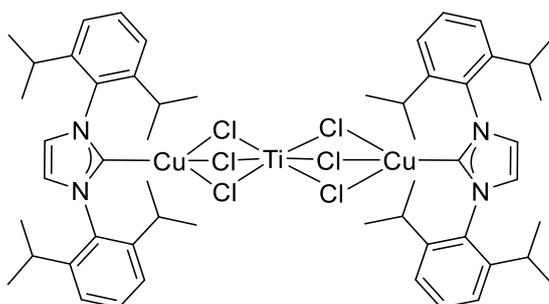
Cu(pmbim)(IDipp)TiCl₄ 126



Cu(pmbim)(IDipp) (236.0 mg, 364.6 μmol , 1 eq) wurde vorgelegt und in 4 mL DCM vollständig gelöst. Frisch destilliertes TiCl₄ (40 μL , 364.6 μmol , 1 eq), gelöst in 4 mL DCM wurde vorsichtig bei 4°C hinzugegeben, wobei sich die Lösung dunkellila verfärbte. Nach 30 min wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 14 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und NMR-spektrometrisch untersucht. Aus C₆D₆ wurden später dunkelblaue Kristalle erhalten, die nicht die Bildung des gewünschten Produktes zeigten, sondern Cu(IDipp)₂TiCl₆.

Ausbeute: nicht bestimmbar

CuTiCl₆(IDipp)₂ 127



CuCl(IDipp) (100.0 mg, 205.1 μmol , 2 eq) wurde in 4 mL DCM gelöst. Frisch kondensiertes TiCl₄ (13.5 μL , 123.1 μmol , 1 eq), gelöst in 4 mL DCM, wurde der Lösung bei 4°C hinzugegeben, wobei diese sich tiefblau verfärbte. Nach 30 min wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel entfernt. Der schwarze Rückstand wurde NMR-spektrometrisch untersucht.

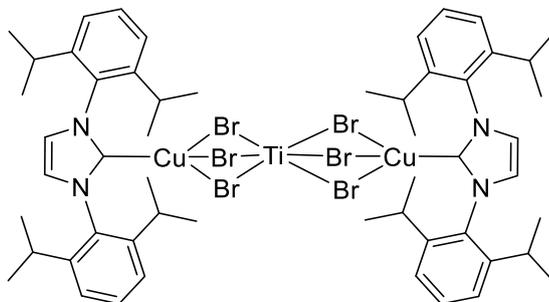
Ausbeute: nicht bestimmbar.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C) δ (ppm): 7.47 (t, ³J_{H-H} = 7.78 Hz, 4H), 7.27 (d, ³J_{H-H} = 7.81 Hz, 8H), 7.17 (s, 4H), 2.54 (sept, ³J_{H-H} = 6.89 Hz, 4H), 1.25 (d, ³J_{H-H} = 6.88 Hz, 24H), 1.20 (d, ³J_{H-H} = 6.92 Hz, 24H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): 145.6 (s), 134.6 (s), 130.7 (s), 124.3 (s), 123.6 (s), 28.9 (s), 24.5 (s), 24.4 (s).

$^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -NMR (106 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm): kein Signal.

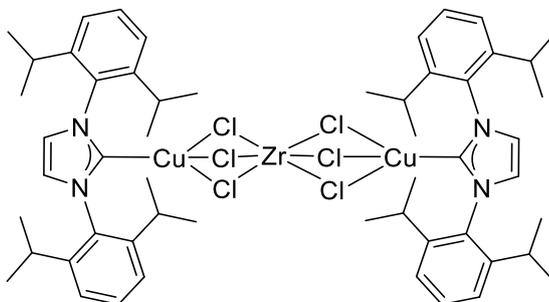
$\text{CuTiBr}_6(\text{IDipp})_2$ 132



$\text{CuBr}(\text{IDipp})$ (59.9 mg, $110.9\ \mu\text{mol}$, 2 eq) wurde in 1 mL Toluol gelöst. Frisch sublimiertes TiBr_4 (20.4 mg, $55.5\ \mu\text{mol}$, 1 eq), gelöst in 1 mL Toluol, wurde der Lösung bei -45°C hinzugegeben, wobei diese sich tiefgrün verfärbte. Nach 30 min wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein orangener Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde mittels Vakuum entfernt.

Ausbeute: nicht bestimmbar (mögliches Produkt nicht temperaturstabil)

$\text{CuZrCl}_6(\text{IDipp})_2$ 133

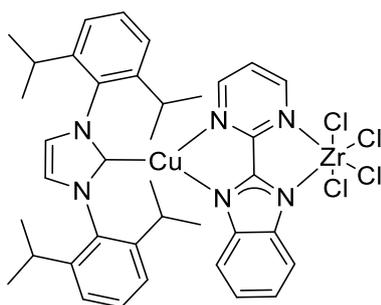


$\text{CuCl}(\text{IDipp})$ (80.0 mg, $164.1\ \mu\text{mol}$, 2 eq) wurde in 4 mL DCM gelöst. $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (31 mg, $82.0\ \mu\text{mol}$, 1 eq), gelöst in 4 mL DCM, wurde zur Lösung bei 0°C hinzugegeben, wobei diese sich schwach gelb verfärbte. Nach 2 h wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel entfernt. Der blassgelbe Rückstand wurde NMR-spektrometrisch untersucht.

Ausbeute: nicht bestimmbar, da keine Bildung des Produktes erkennbar.

3. Experimenteller Teil

Cu(pmbim)(IDipp)ZrCl₄ 134



Unter Schutzgas wurde in einem Vial Cu(bpm)(IDipp) (40.0 mg, 61.8 μ mol, 1 eq) und ZrCl₄·2THF (23.3 mg, 61.8 μ mol, 1 eq) in 4 mL DCM suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine hellgelbe Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektrometrisch untersucht. Kristalle, erhalten aus DCM/*n*-Pentan bestätigten die Bildung des Produktes.

Ausbeute: nicht bestimmbar

4. Literaturverzeichnis

- [1] H. Yersin, *Transition Metal and Rare Earth Compounds. Excited States, Transitions, Interactions III*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [2] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, 33, e2005630.
- [3] a) G. Crivat, J. W. Taraska, *Trends Biotechnol.* **2012**, 30, 8; b) C. P. Toseland, *J. Chem. Biol.* **2013**, 6, 85.
- [4] J. Li, Y. Liu, Y. Xu, L. Li, Y. Sun, W. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 415, 213318.
- [5] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 7190.
- [6] a) F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius, *Chem* **2020**, 6, 1888; b) J. Twilton, C. Le, P. Zhang, M. H. Shaw, R. W. Evans, D. W. C. MacMillan, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1; c) M. J. Genzink, J. B. Kidd, W. B. Swords, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2021**.
- [7] A. Steffen, B. Hupp in *Comprehensive Coordination Chemistry III*, Elsevier, **2021**, pp. 466–502.
- [8] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14.
- [9] G. Viswanath, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 574.
- [10] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, NY, **2006**.
- [11] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, Univ. Science Books, Sausalito, **2010**.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [13] a) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**; b) P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim, **2020**.
- [14] V. Balzani, A. Juris, P. Ceroni, *Photochemistry and photophysics. Concepts, research, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [15] M. Klessinger, J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*, VCH, New York, Weinheim, **1995**.
- [16] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [17] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2834.
- [18] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 8.
- [19] V. Balzani, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [20] A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 354.
- [21] P. J. Wagner, *Top. Curr. Chem.* **1976**, 1.
- [22] E. Yu-Tzu Li, T.-Y. Jiang, Y. Chi, P.-T. Chou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 26184.
- [23] A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2129.
- [24] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 440.
- [25] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 145.
- [26] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2622.
- [27] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti in *Topics in current chemistry* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer, Berlin, **2007**, pp. 143–203.
- [28] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, 29.
- [29] L. Bergmann, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, D. Volz in *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices*, Springer, **2017**, pp. 201–239.
- [30] H. Yersin, R. Czerwieniec, M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, *Chemphyschem* **2017**, 18, 3508.

4. Literaturverzeichnis

- [31] D. S. M. Ravinson, M. E. Thompson, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1210.
- [32] H. Kisch, *Semiconductor Photocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [33] W. Ostwald, *Ann. Naturphilos.* **1910**, *1*.
- [34] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer Spektrum, Berlin, **2015**.
- [35] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [36] B. König, *Chemical Photocatalysis*, De Gruyter Inc, Berlin/Boston, **2013**.
- [37] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301.
- [38] C. R. J. Stephenson, T. P. Yoon, D. W. C. MacMillan (Eds.) *Visible light photocatalysis in organic chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2018**.
- [39] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 17.
- [40] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **1937**, *52*, 191.
- [41] a) S. E. Braslavsky, A. M. Braun, A. E. Cassano, A. V. Emeline, M. I. Litter, L. Palmisano, V. N. Parmon, N. Serpone, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 931; b) B. M. Hockin, C. Li, N. Robertson, E. Zysman-Colman, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 889.
- [42] a) V. Balzani, P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *433*, 213758; b) P. Dongare, B. D. Myron, L. Wang, D. W. Thompson, T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 86; c) N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **1997**, *275*, 54; d) D. M. Roundhill in *Modern Inorganic Chemistry* (Ed.: D. M. Roundhill), Springer, Boston, MA, **1994**, pp. 165–215; e) D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803; f) D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker in *Visible light photocatalysis in organic chemistry* (Eds.: C. R. J. Stephenson, T. P. Yoon, D. W. C. MacMillan), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2018**, pp. 1–24.
- [43] J. I. Day, K. Teegardin, J. Weaver, J. Chan, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 1156.
- [44] A. Inagaki, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1220.
- [45] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159.
- [46] A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2175.
- [47] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [48] D. P. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer, D. Conrad, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617.
- [49] a) R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7128; b) M. Haga, E. S. Dodsworth, G. Eryavec, P. Seymour, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1901.
- [50] Roger C. Young, Thomas J. Meyer, David G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 286.
- [51] N. H. Damrauer, T. R. Boussie, M. Devenney, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8253.
- [52] M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129.
- [53] M. Osawa, H. Nagai, M. Akita, *Dalton Trans.* **2007**, 827.
- [54] a) O. Gutierrez, J. C. Tellis, D. N. Primer, G. A. Molander, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4896; b) T. Koike, M. Akita, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 562; c) C. Prentice, J. Morrisson, A. D. Smith, E. Zysman-Colman, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 2363; d) K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035; e) J. C. Tellis, C. B. Kelly, D. N. Primer, M. Jouffroy, N. R. Patel, G. A. Molander, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1429.
- [55] D. C. Fabry, M. A. Ronge, M. Rueping, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5350.
- [56] S. Kikuchi, K. Saito, M. Akita, A. Inagaki, *Organometallics* **2018**, *37*, 359.
- [57] A. Inagaki, S. Edure, S. Yatsuda, M. Akita, *Chem. Commun.* **2005**, 5468.
- [58] K. Murata, A. Inagaki, M. Akita, J.-F. Halet, K. Costuas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8030.

- [59] a) H. Tamura, I. Burghardt, M. Tsukada, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10205; b) A. Moss, Y. Jang, J. Arvidson, H. Wang, F. D'Souza, *ChemSusChem* **2023**, *16*, e202202289.
- [60] M. Kasha, *Rev. Mod. Phys.* **1959**, *31*, 162.
- [61] A. S. Davydov, *Sov. Phys. Usp.* **1964**, *7*, 145.
- [62] J. A. Schellman, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 144.
- [63] S. G. Telfer, T. M. McLean, M. R. Waterland, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3097.
- [64] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- [65] K. W. Plaxco, M. Groß, *Astrobiologie für Einsteiger*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [66] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti (Eds.) *Topics in current chemistry*, Vol. 280, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [67] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 782.
- [68] D. R. McMillin, K. M. McNett, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1201.
- [69] N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113.
- [70] D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 243.
- [71] G. Blasse, P. A. Breddels, D. R. McMillin, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 24.
- [72] M. T. Buckner, D. R. McMillin, *Chem. Commun.* **1978**, 759.
- [73] A. Laviecombote, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D. Bassani, N. McClenaghan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2572.
- [74] N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313.
- [75] 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.
- [76] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg.* **2011**, *50*, 8293.
- [77] S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 542.
- [78] M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, M. Hoshino, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4375.
- [79] S. Keller, A. Prescimone, M.-G. La Placa, J. M. Junquera-Hernández, H. J. Bolink, E. C. Constable, M. Sessolo, E. Ortí, C. E. Housecroft, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 22631.
- [80] C. E. Housecroft, E. C. Constable, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4456.
- [81] A. Y. Baranov, M. I. Rakhmanova, X. Hei, D. G. Samsonenko, D. V. Stass, I. Y. Bagryanskaya, M. R. Ryzhikov, V. P. Fedin, J. Li, A. V. Artem'ev, *Chem. Commun.* **2023**.
- [82] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931.
- [83] K. J. Lotito, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3690.
- [84] V. A. Krylova, P. I. Djurovich, B. L. Conley, R. Haiges, M. T. Whited, T. J. Williams, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7176.
- [85] M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2206.
- [86] 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.
- [87] André Muthig, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2022**.
- [88] S. Shi, L. R. Collins, M. F. Mahon, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 745.
- [89] 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.
- [90] A. M. T. Muthig, J. Wieland, C. Lenczyk, S. Koop, J. Tessarolo, G. H. Clever, B. Hupp, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300946.
- [91] L. Zhang, B. Li, Z. Su, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13968.

4. Literaturverzeichnis

- [92] V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6696.
- [93] X. Liu, W. Sun, L. Zou, Z. Xie, X. Li, C. Lu, L. Wang, Y. Cheng, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1312.
- [94] B. Hupp, C. Schiller, C. Lenczyk, M. Stanoppi, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8996.
- [95] L. Bergmann, C. Braun, M. Nieger, S. Bräse, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 608.
- [96] D. G. Cuttall, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6.
- [97] T. Fujiwara, K. Nomura, A. Inagaki, *Organometallics* **2020**.
- [98] Hendrik Busen, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2020**.
- [99] A. Schinabeck, J. Chen, L. Kang, T. Teng, H. H. H. Homeier, A. F. Suleymanova, M. Z. Shafikov, R. Yu, C.-Z. Lu, H. Yersin, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 4392.
- [100] J. Haggin, *Chem. Eng. News* **1993**, 71, 23.
- [101] Benjamin Hupp, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [102] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2361.
- [103] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2305.
- [104] a) M. Kodon (Ed.) *OLED displays and lighting*, Wiley, Piscataway, Chichester, West Sussex, Hoboken, NJ, **2017**; b) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [105] H. Yersin (Ed.) *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [106] a) J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 6362; b) C. Röger, Y. Miloslavina, D. Brunner, A. R. Holzwarth, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5929; c) Y. Wang, J. Ren, Z. Shuai, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 5056; d) F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3436; e) F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3376.
- [107] D. Scherer, R. Dörfler, A. Feldner, T. Vogtman, M. Schwoerer, U. Lawrentz, W. Grahn, C. Lambert, *Chem. Phys.* **2002**, 279, 179.
- [108] a) C. A. Hunter, J. K. Sanders, A. J. Stone, *Chem. Phys.* **1989**, 133, 395; b) H. S. Cho, H. Rhee, J. K. Song, C.-K. Min, M. Takase, N. Aratani, S. Cho, A. Osuka, T. Joo, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5849; c) M. P. Lijina, A. Benny, E. Sebastian, M. Hariharan, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 6664.
- [109] a) G. M. Adams, A. S. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 355, 150; b) M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1801; c) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485.
- [110] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1099.
- [111] M. Haga, M. Ishizuya, T. Kanetsugi, T. Yutaka, D. Sakiyama, J. Fees, W. Kuim, *Indian J. Chem.* **2003**, 2290.
- [112] S. Singaravavel, E. Babu, M. Velayudham, K.-L. Lu, S. Rajagopal, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 738, 49.
- [113] G. Bruncklaus, J. C. C. Chan, H. Eckert, S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3768.
- [114] C. L. Linfoot, P. Richardson, T. E. Hewat, O. Moudam, M. M. Forde, A. Collins, F. White, N. Robertson, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8945.
- [115] M. F. Cain, R. P. Hughes, D. S. Glueck, J. A. Golen, C. E. Moore, A. L. Rheingold, *Inorg.* **2010**, 49, 7650.
- [116] C.-H. Huang, M. Wen, C.-Y. Wang, Y.-F. Lu, X.-H. Huang, H.-H. Li, S.-T. Wu, N.-F. Zhuang, X.-L. Hu, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 1413.

- [117] C. Shi, M. Huang, Q. Li, G. Xie, C. Yang, A. Yuan, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 17299.
- [118] L. A. Goj, E. D. Blue, S. A. Delp, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, A. W. Pierpont, J. L. Petersen, P. D. Boyle, *Inorg.* **2006**, 45, 9032.
- [119] T.-H. Huang, Q.-L. Hu, F.-Z. Zhao, D. Zheng, Q. Liu, T.-C. Wu, C. Luo, L.-C. Gui, J. Chen, *J. Lumin.* **2020**, 227, 117530.
- [120] F. Brunner, A. Babaei, A. Pertegás, J. M. Junquera-Hernández, A. Prescimone, E. C. Constable, H. J. Bolink, M. Sessolo, E. Ortí, C. E. Housecroft, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 446.
- [121] X. Yang, X. Yan, H. Guo, B. Liu, J. Zhao, G. Zhou, Y. Wu, Z. Wu, W.-Y. Wong, *Dyes Pigment* **2017**, 143, 151.
- [122] R. M. Everly, D. R. McMillin, *Photochem. Photobiol.* **1989**, 50, 711.
- [123] J. Nitsch, F. Lacemon, A. Lorbach, A. Eichhorn, F. Cisnetti, A. Steffen, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2932.
- [124] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [125] T.-C. Wu, F.-Z. Zhao, Q.-L. Hu, Y.-S. Cui, T.-H. Huang, D. Zheng, Q. Liu, Y. Lei, L. Jia, C. Luo, *Appl Organomet Chem* **2020**, 34.
- [126] R. Czerwieniec, M. J. Leitzl, H. H. Homeier, H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 325, 2.
- [127] L. Bergmann, J. Friedrichs, M. Mydlak, T. Baumann, M. Nieger, S. Bräse, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6501.
- [128] T. Hölzel, A. Belyaev, M. Terzi, L. Stenzel, M. Gernert, C. M. Marian, A. Steffen, C. Ganter, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 18529.
- [129] K. A. Barakat, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14228.
- [130] C. Li, W. Li, A. F. Henwood, D. Hall, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, V. Lemaure, Y. Olivier, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *Inorg.* **2020**, 59, 14772.
- [131] a) P. W. Antoni, C. Golz, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202203064; b) P. W. Antoni, C. Golz, M. M. Hansmann, *Angew. Chem.* **2022**, 134.
- [132] M. M. Flores-Leonar, C. R. Azpilcueta, C. Amador-Bedolla, S. S. Rozenel, *Photochem. Photobiol.* **2021**, 414, 113224.
- [133] R. G. Highland, J. G. Brummer, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1593.
- [134] 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) C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 49.
- [135] G. Bellussi, C. Perego, *CATTECH* **2000**, 4, 4.
- [136] Y. Wu, J. Zhao, C. Wang, T. Li, B.-H. Zhao, Z. Song, C. Liu, B. Zhang, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 3057.
- [137] a) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795; b) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675; c) L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 2596; d) J. Escorihuela, A. Lledós, G. Ujaque, *Chem. Rev.* **2023**, 123, 9139.
- [138] M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1306.
- [139] M. Utsunomiya, R. Kuwano, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5608.
- [140] W. Ma, X. Zhang, J. Fan, Y. Liu, W. Tang, D. Xue, C. Li, J. Xiao, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 13506.
- [141] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 935.
- [142] P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708.

4. Literaturverzeichnis

- [143] A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753.
- [144] A. Tillack, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2541.
- [145] A. Tillack, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2646.
- [146] Hendrik Busen, *Dissertation*, unpublished.
- [147] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley, Hoboken New Jersey, **2014**.
- [148] André Martin Thomas Muthig, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.
- [149] K. M. Wampler, R. R. Schrock, *Inorg.* **2007**, *46*, 8463.
- [150] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [151] J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry. From bonding to catalysis*, University Science Books, Mill Valley, California, **2010**.
- [152] a) J. H. Gross, *Massenspektrometrie. Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**; b) J. H. Gross, N. Nieth, H. B. Linden, U. Blumbach, F. J. Richter, M. E. Tauchert, R. Tompers, P. Hofmann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 52.
- [153] M. Muhr, P. Heiß, M. Schütz, R. Bühler, C. Gemel, M. H. Linden, H. B. Linden, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9031.
- [154] Z. Chen, J. Wu, Y. Chen, L. Li, Y. Xia, Y. Li, W. Liu, T. Lei, L. Yang, D. Gao et al., *Organometallics* **2012**, *31*, 6005.
- [155] a) E. Chong, S. Qayyum, L. L. Schafer, R. Kempe, *Organometallics* **2013**, *32*, 1858; b) J. Dörfler, T. Preuß, A. Schischko, M. Schmidtman, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7918; c) J. Dörfler, T. Preuß, A. Schischko, M. Schmidtman, S. Doye, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8052.
- [156] Stefan Koop, *Dissertation*, unpublished.
- [157] H. A. Elagab, H. G. Alt, *Polyhedron* **2016**, *115*, 17.
- [158] L. Ackermann, *Organometallics* **2003**, *22*, 4367.
- [159] C. E. Mortimer, U. Müller, J. Beck, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2015**.
- [160] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [161] Francis Perrin, *J. Phys. Radium* **1936**, *7*.
- [162] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479.
- [163] M. Kühn, S. Lebedkin, F. Weigend, A. Eichhöfer, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1502.
- [164] S. Lebedkin, F. Weigend, A. Eichhöfer, *Inorg.* **2021**.
- [165] C. Shi, Q. Li, L. Zou, Z. Lv, A. Yuan, Q. Zhao, *Chem. Ber.* **2018**, *2018*, 1131.
- [166] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3.
- [167] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3.
- [168] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197.
- [169] A. F. Henwood, D. Antón-García, M. Morin, D. Rota Martir, D. B. Cordes, C. Casey, A. M. Z. Slawin, T. Lebl, M. Bühl, E. Zysman-Colman, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9639.
- [170] A. G. Jarvis, A. C. Whitwood, I. J. S. Fairlamb, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3695.
- [171] B. Aakermark, A. Vitagliano, *Organometallics* **1985**, *4*, 1275.
- [172] W. C. Fernelius, *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1946**.

- [173] O. Santoro, A. Collado, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10483.
- [174] A. Phanopoulos, A. H. M. Leung, S. Yow, D. Palomas, A. J. P. White, K. Hellgardt, A. Horton, M. R. Crimmin, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 2081.
- [175] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, 22, 877.
- [176] a) J. Bielefeld, S. Doye, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 15352; b) J. Bielefeld, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15155.
- [177] H. Bürger, U. Dämmgen, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 295.
- [178] H. Schneider, G. T. Puchta, F. A. Kaul, G. Raudaschl-Sieber, F. Lefebvre, G. Saggio, D. Mihalios, W. A. Herrmann, J. M. Basset, *Mol. Catal.* **2001**, 170, 127.
- [179] M. Ismael, *New J. Chem.* **2019**, 43, 9596.
- [180] O. Hamelin, M. Rimboud, J. Pécaut, M. Fontecave, *Inorg.* **2007**, 46, 5354.

5. Anhang

Tabelle 28: Kristalldaten und -parameter der Kupfer(I)-Komplexe 61-64.

Identification code	61	62	63	64
CCDC number	-	-	-	-
Empirical formula	C ₅₄ H ₄₁ CuF ₆ N ₅ P ₃	C ₄₉ H ₃₇ Cl ₂ CuF ₆ N ₂ P ₃	C ₄₅ H ₃₆ Cl ₂ CuF ₆ N ₄ OP ₃	C ₄₁ H ₃₃ Cl ₂ CuF ₆ N ₂ OP ₃
Formula weight	1030.37	995.15	990.13	911.04
Temperature/K	100(2)	100(2)	100(2)	150(2)
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P-1
a/Å	11.1744(5)	11.1164(6)	16.1714(6)	12.9793(19)
b/Å	12.2296(6)	11.7729(6)	11.2503(4)	13.472(2)
c/Å	18.4778(9)	18.4580(10)	24.2864(10)	16.071(3)
α/°	78.558(2)	108.369(2)	90	73.750(7)
β/°	89.542(2)	95.469(2)	104.2080(10)	73.116(6)
γ/°	71.482(2)	106.813(2)	90	68.549(5)
Volume/Å ³	2342.7(2)	2147.8(2)	4283.3(3)	2454.7(7)
Z	2	2	4	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1.461	1.539	1.535	1.233
μ/mm ⁻¹	0.637	0.810	0.815	0.704
F(000)	1056.0	1014.0	2016.0	926.0
Crystal size/mm ³	0.2 x 0.15 x 0.1 mm	0.1 x 0.05 x 0.05 mm	0.1 x 0.1 x 0.05 mm	0.179 x 0.211 x 0.234 mm
Radiation	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073
2θ range for data collection/°	5.118 to 56.714	4.138 to 52	5.006 to 52.796	3.844 to 51.998
Reflections collected	121312	79886	50277	82815
Independent reflections	11668 [R(int) = 0.0880]	8450 [R(int) = 0.0823]	8763 [R(int) = 0.1022]	9645 [R(int) = 0.1042]
Data/restraints/parameters	11668/0/632	8450/0/568	8763/0/559	9645 / 0 / 505
Goodness-of-fit on F ²	1.020	1.051	1.017	1.084
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.0824	R ₁ = 0.0640, wR ₂ = 0.1718	R ₁ = 0.0454, wR ₂ = 0.0906	R ₁ = 0.1021, wR ₂ = 0.2676
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0618, wR ₂ = 0.0905	R ₁ = 0.0769, wR ₂ = 0.1810	R ₁ = 0.0752, wR ₂ = 0.1027	R ₁ = 0.1249, wR ₂ = 0.2904
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.48/-0.41	1.76/-151	0.79/-086	2.83 / -0.87

(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

(b) $GooF = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m-n)]^{1/2}$, where m = number of reflexes and n = number of parameters

Tabelle 29: Kristalldaten und -parameter der Kupfer(I)-Komplexe **65-67** und **69**.

Identification code	65	66	67	69
CCDC number	-	-	-	-
Empirical formula	C ₅₂ H ₄₅ Cl ₂ CuF ₆ N ₄ O ₂ P ₃	C ₄₄ H ₃₇ Cl ₂ CuF ₆ N ₂ OP ₃	C _{56.25} H _{42.5} Cl _{2.5} CuF ₆ N ₄ P ₃	C ₄₈ H ₃₈ Cl ₂ CuF ₆ N ₄ OP ₃
Formula weight	1099.27	951.10	1133.52	1028.17
Temperature/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	triclinic	triclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	P-1	P-1	P2 ₁ 2 ₁	P 1 21/n 1
a/Å	11.5925(7)	11.7421(4)	11.5450(2)	20.3971(4)
b/Å	12.8405(9)	12.3822(4)	14.8116(3)	9.3946(8)
c/Å	18.0050(13)	16.0114(5)	32.0251(7)	23.587(2)
α/°	84.937(2)	103.9940(10)	90	90
β/°	71.311(2)	95.5770(10)	90	92.977(8)
γ/°	77.237(2)	92.6730(10)	90	90
Volume/Å ³	2475.6(3)	2242.23(13)	5476.29(19)	4512.1(7)
Z	2	2	4	4
ρ _{calc} /cm ⁻³	1.475	1.409	1.375	1.514
μ/mm ⁻¹	0.715	0.774	0.669	3.361
F(000)	1126	970.0	2314.0	2096
Crystal size/mm ³	0.25 x 0.15 x 0.15 mm	0.154 x 0.11 x 0.097 mm	0.295 x 0.216 x 201 mm	0.023 x 0.066 x 0.230 mm
Radiation	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	CuKα, 1.54178
2θ range for data collection/°	4.072 to 52	4.694 to 54.996	4.35 to 51.998	2.79 to 72.12
Reflections collected	45940	54650	39487	125829
Independent reflections	9725 [R(int) = 0.0882]	10255 [R(int) = 0.538]	10740 [R(int) = 0.0470]	8895 [R(int) = 0.0438]
Data/restraints/parameters	9725 / 0 / 635	10255 / 0 / 534	10740 / 56 / 646	8895 / 0 / 586
Goodness-of-fit on F ²	1.068	1.051	1.073	1.026
Final R indexes [I>=2σ(I)]	R ₁ = 0.0743, wR ₂ = 0.2075	R ₁ = 0.0510, wR ₂ = 0.1259	R ₁ = 0.0922, wR ₂ = 0.2589	R ₁ = 0.0276, wR ₂ = 0.0707
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1012, wR ₂ = 0.2277	R ₁ = 0.0629, wR ₂ = 0.1327	R ₁ = 0.0996, wR ₂ = 0.2683	R ₁ = 0.0315, wR ₂ = 0.0732
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.02 / -1.33	1.79 / -1.51	2.94 / -1.58	0.660 / -0.740

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

^(b) $\text{Goof} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m-n)]^{1/2}$, where m = number of reflexes and n = number of parameters

5. Anhang

Tabelle 30: Kristalldaten und -parameter der Kupfer(I)-Komplexe **70**, **71** und **73a/b**.

Identification code	70	71	73a	73b
CCDC number	-	-	-	-
Empirical formula	C ₁₇₁ H ₁₃₆ N ₈ O ₄ F ₁₂ P ₁₀ Cl ₁₀ Cu ₄	C ₅₀ H ₄₀ CuF ₆ N ₄ OP ₃	C ₈₉ H ₇₁ N ₄ O ₂ F ₆ P ₅ Cu ₂ Cl _{0.5}	C ₄₈ H _{43.5} Cl ₂ CuF ₃ N ₂ OP _{2.5}
Formula weight	3513.23	983.31	1642.15	933.21
Temperature/K	100(2)	120(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	13.3827(3)	10.842(5)	12.5481(5)	12.5622(5)
b/Å	16.9813(4)	14.761(9)	17.3834(7)	17.3663(7)
c/Å	18.1420(4)	15.329(8)	20.6128(8)	20.6233(8)
α/°	95.7880(10)	82.651(13)	84.8230(10)	84.847(2)
β/°	90.91870(10)	88.051(5)	81.943(2)	81.920(2)
γ/°	103.8700(10)	74.601(4)	4409.0(3)	83.232(3)
Volume/Å ³	3978.80(16)	2346.(2)	4409.0(3)	4411.2(3)
Z	1	2	2	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1.466	1.392	1.237	1.405
μ/mm ⁻¹	0.869	0.633	0.647	0.759
F(000)	1794.0	1008	1689.0	1924.0
Crystal size/mm ³	0.339 x 0.213 x 0.19 mm	0.103 x 0.111 x 0.265 mm	0.479 x 0.373 x 0.248 mm	0.090 x 0.090 x 0.080 mm
Radiation	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073
2θ range for data collection/°	3.788 to 61.238	2.36 to 26.02	4.074 to 57.116	4.072 to 60.084
Reflections collected	276774	116159	113821	94245
Independent reflections	24462 [R(int) = 0.0620]	9231 [R(int) = 0.0778]	22389 [R(int) = 0.0292]	25099 [R(int) = 0.0337]
Data/restraints/parameters	24462 / 18 / 1000	9231 / 0 / 588	22389 / 0 / 1077	25099 / 0 / 1078
Goodness-of-fit on F ²	1.075	1.030	1.029	1.034
Final R indexes [I>=2σ(I)]	R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.1391	R ₁ = 0.0503, wR ₂ = 0.1256	R ₁ = 0.0584, wR ₂ = 0.1747	R ₁ = 0.0483, wR ₂ = 0.1303
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0716, wR ₂ = 0.1598	R ₁ = 0.0654, wR ₂ = 0.1355	R ₁ = 0.0649, wR ₂ = 0.1807	R ₁ = 0.0624, wR ₂ = 0.1393
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.06 / -1.63	1.585 / -0.690	3.88 / -1.84	1.84 / -1.25

(a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

(b) $GoF = S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m-n)]^{1/2}}$, where $m =$ number of reflexes and $n =$ number of parameters

Tabelle 31: Kristalldaten und -parameter der Kupfer(I)-Komplexe 74-79.

Identification code	74	75	79
CCDC number	-	-	-
Empirical formula	C ₇₇ H ₉₀ Cl ₂ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₂ P ₂	C ₄₄ H ₅₃ N ₄ OCu	C _{20.67} H _{16.89} Cl _{0.44} Cu _{0.44} N _{0.89} O _{0.44} P _{0.89}
Formula weight	1671.52	714.44	394.77
Temperature/K	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	C 1 2/c1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a/Å	37.685(12)	13.5536(4)	21.2067(13)
b/Å	11.235(2)	16.0840(5)	14.3829(9)
c/Å	20.168(5)	17.9171(5)	27.9898(15)
α/°	90	90	90
β/°	101.552(13)	95.2190(10)	105.039(2)
γ/°	90	90	90
Volume/Å ³	8366(4)	3889.7(2)	8244.9(8)
Z	4	4	18
ρ _{calc} /g/cm ³	1.327	1.225	1.431
μ/mm ⁻¹	0.685	0.600	1.377
F(000)	3464	1528.0	3751.0
Crystal size/mm ³	0.087 x 0.093 x 0.163 mm	0.394 x 0.39 x 0.236 mm	0.284 x 0.269 x 0.256 mm
Radiation	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073
2θ range for data collection/°	2.70 to 26.02°	4.566 to 57.022	3.974 to 55
Reflections collected	95480	46376	77850
Independent reflections	8239 [R(int) = 0.0665]	46376 [R(int) = 0.4001]	18830 [R(int) = 0.0491]
Data/restraints/parameters	8239 / 476 / 594	9846 / 0 / 459	18830 / 0 / 968
Goodness-of-fit on F ²	1.033	1.030	1.060
Final R indexes [I>=2σ(I)]	R ₁ = 0.0588, wR ² = 0.1497	R ₁ = 0.0425, wR ₂ = 0.1100	R ₁ = 0.0896, wR ₂ = 0.2297
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0588, wR ² = 0.1497	R ₁ = 0.0480, wR ₂ = 0.1143	R ₁ = 0.0985, wR ₂ = 0.2355
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.392 / -1.297	1.02 / -0.79	1.87 / -1.18

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

^(b) $\text{GooF} = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m-n)]^{1/2}$, where m = number of reflexes and n = number of parameters

5. Anhang

Tabelle 32: Kristalldaten und -parameter der Kupfer(I)-Komplexe **80-82**.

Identification code	80	81	82
CCDC number	-	-	-
Empirical formula	C _{58.83} H _{43.67} Cl _{1.67} CuF ₆ N ₄ P ₃	C ₅₀ H ₃₈ CuF ₆ N ₄ OP ₃	C ₉₃ H ₇₅ Cl ₃ Cu ₂ N ₄ O ₂ P ₄
Formula weight	1136.18	981.29	1623.59
Temperature/K	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P-1
a/Å	11.0365(6)	13.2652(7)	11.1815(7)
b/Å	13.9610(9)	19.4800(10)	17.4889(11)
c/Å	37.733(2)	18.1114(10)	23.4481(15)
α/°	90	90	79.274(3)
β/°	96.0692(2)	111.012(2)	76.895(3)
γ/°	90	90	76.993(2)
Volume/Å ³	5781.3(6)	4368.9(4)	4307.0(5)
Z	4	4	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1.305	1.492	1.252
μ/mm ⁻¹	0.597	0.680	0.356
F(000)	2324.0	2008.0	1612.0
Crystal size/mm ³	0.211 x 0.212 x 0.243 mm	0.140 x 0.160 x 0.196 mm	0.1 x 0.05 x 0.05 mm
Radiation	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073
2θ range for data collection/°	4.096 to 60.108	55.254 to 56.628	3.81 to 51.998
Reflections collected	54801	212015	79967
Independent reflections	16833 [R(int) = 0.0548]	10865 [R(int) = 0.0892]	16898 [R(int) = 0.0276]
Data/restraints/parameters	16833 / 68 / 673	10865 / 0 / 586	16808 / 0 / 977
Goodness-of-fit on F ²	1.726	1.054	1.019
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.1394, wR ₂ = 0.4255	R ₁ = 0.0318, wR ₂ = 0.0704	R ₁ = 0.0383, wR ₂ = 0.1047
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1734, wR ₂ = 0.4479	R ₁ = 0.0451, wR ₂ = 0.0775	R ₁ = 0.0425, wR ₂ = 0.1081
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	3.59 / -2.21	0.39 / -0.40	0.73 / -0.85

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

^(b) $GooF = S = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$, where m = number of reflexes and n = number of parameters

Tabelle 33: Kristalldaten und -parameter der Kupfer(I)-Komplexe **83-84** sowie der Titan(IV)-Komplexe **120-121**.

Identification code	83	84	120	121
CCDC number	-	-	-	-
Empirical formula	C ₆₈ H ₈₂ N ₈ Cu ₂	C ₅₄ H ₄₆ CuF ₆ N ₄ OP ₃	C _{11.50} H ₉ Cl ₅ N ₄ Ti	C ₁₁ H ₈ Br ₄ N ₄ Ti
Formula weight	1138.49	1037.40	428.38	563.75
Temperature/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P-1	P 1 21/c 1	P2 ₁ /c
a/Å	12.7800(10)	12.3058(13)	7.6784(12)	7.90223(3)
b/Å	15.1014(12)	12.8885(13)	14.775(4)	15.1277(5)
c/Å	18.0762(13)	16.390(2)	14.580(4)	14.5340(5)
α/°	90	93.466(11)	90	90
β/°	103.052(3)	105.970(6)	98.420(7)	98.6200(10)
γ/°	90	101.151(7)	90	90
Volume/Å ³	3398.5(5)	2434.1(5)	1636.2(7)	1717.80(10)
Z	2	2	4	4
ρ _{calc} /cm ³	1.113	1.415	1.739	2.180
μ/mm ⁻¹	0.668	2.135	1.336	9.796
F(000)	1208.0	1068	852	1056.0
Crystal size/mm ³	0.18 x 0.132 x 0.101 nm	0.112 x 0.142 x 0.174 mm	0.096 x 0.112 x 0.155 mm	0.12 x 0.1 x 0.09 mm
Radiation	MoKα, 0.71073	CuKα, 1.54178	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073
2θ range for data collection/°	4.626 to 57	2.83 to 72.11	2.68 to 26.02	3.91 to 0.09
Reflections collected	27140	74190	29607	18583
Independent reflections	8300 [R(int) = 0.0346]	9567 [R(int) = 0.0674]	3226 [R(int) = 0.0496]	4996 [R(int) = 0.0304]
Data/restraints/parameters	8300 / 0 / 360	9567 / 0 / 626	3226 / 108 / 236	4996 / 0 / 181
Goodness-of-fit on F ²	1.033	1.044	1.077	1.073
Final R indexes [I>=2σ(I)]	R ₁ = 0.0489, wR ₂ = 0.1237	R ₁ = 0.0517, wR ₂ = 0.1388	R ₁ = 0.0236, wR ₂ = 0.0513	R ₁ = 0.0934, wR ₂ = 0.2677
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0595, wR ₂ = 0.1298	R ₁ = 0.0560, wR ₂ = 0.1417	R ₁ = 0.0306, wR ₂ = 0.0543	R ₁ = 0.1003, wR ₂ = 0.2766
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.56 / -0.53	0.503 / -0.767	0.337 / -0.279	19.40 / -0.95

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^2)]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

^(b) $\text{GooF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m-n)]^{1/2}$, where m = number of reflexes and n = number of parameters

5. Anhang

Tabelle 34: Kristalldaten und -parameter des Zirkonium(IV)-Komplex **123**, des trimetallischen Cu(I)-Ti(IV)-Cu(I)-Komplex **127** sowie des bimetallischen Kupfer(I)-Zirkonium(IV)-Komplex **134**.

Identification code	123	127	134
CCDC number	-	-	-
Empirical formula	C ₁₁ H ₈ Cl ₄ N ₄ Zr	C ₅₄ H ₇₂ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ Ti _{0.5}	C ₃₈ H ₄₃ Cl ₄ CuN ₆ Zr
Formula weight	429.23	1339.69	880.34
Temperature/K	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	Monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a/Å	7.8760(3)	19.3374(10)	14.6792(11)
b/Å	14.9477(6)	16.5948(10)	17.5200(14)
c/Å	14.5949(4)	18.9025(11)	17.5718(14)
α/°	90	90	90
β/°	98.6330(10)	116.405(2)	112.501(3)
γ/°	90	90	90
Volume/Å ³	1698.76(10)	5433.0(5)	4175.1(6)
Z	4	4	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1.678	1.638	1.401
μ/mm ⁻¹	1.270	2.022	1.048
F(000)	840.0	2609.0	1800.0
Crystal size/mm ³	0.19 x 0.14 x 0.09 mm	0.15 x 0.15 x 0.1 mm	0.252 x 0.344 x 0.372 mm
Radiation	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073
2θ range for data collection/°	6.872 to 60.04	4.314 to 61.226	4.65 to 61.144
Reflections collected	24366	383558	50967
Independent reflections	4923 [R(int) = 0.0435]	16674 [R(int) = 0.0791]	12582 [R(int) = 0.0486]
Data/restraints/parameters	4923 / 0 / 181	16674/0/599	12582 / 0 / 459
Goodness-of-fit on F ²	1.061	1.135	1.078
Final R indexes [I>=2σ(I)]	R ₁ = 0.1070, wR ₂ = 0.3017	R ₁ = 0.0866, wR ₂ = 0.2670	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.0899
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1156, wR ₂ = 0.3109	R ₁ = 0.0957, wR ₂ = 0.2732	R ₁ = 0.0614, wR ₂ = 0.0972
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	12.84 / -0.86	5.43/-1.25	0.72 / -0.55

^(a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^2)]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

^(b) $GooF = S = [(\sum (F_o^2 - F_c^2)^2) / (m-n)]^{1/2}$, where m = number of reflexes and n = number of parameters

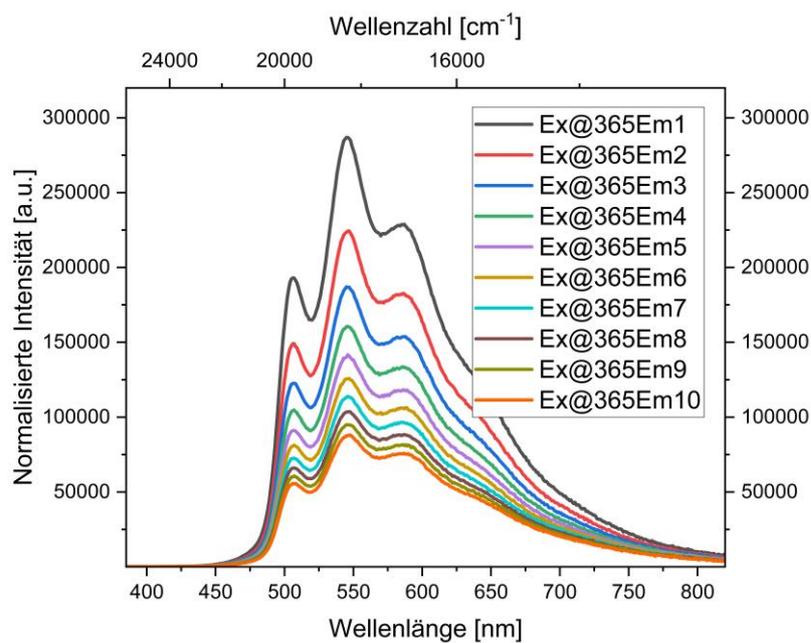


Abbildung 75: Normierte Emissionspektren (durchgezogen) des Me₄bzimH₂-basierten Kupfer(I)-Metallkomplexes **84** mit dem chelatisierenden Phosphanliganden POP im mikrokristallinen Festkörper bei 298K.

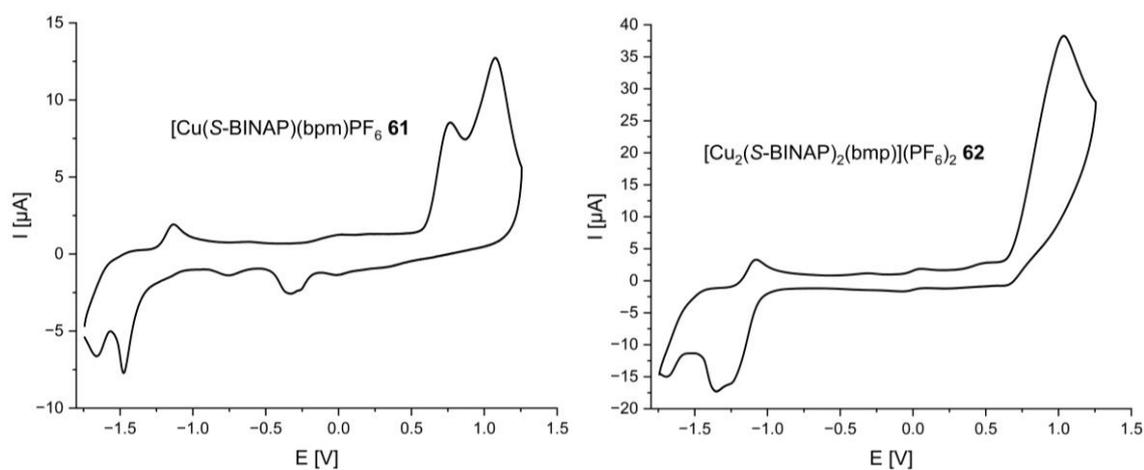


Abbildung 76: Cyclovoltammogramme der Komplexe **61** und **62**.

5. Anhang

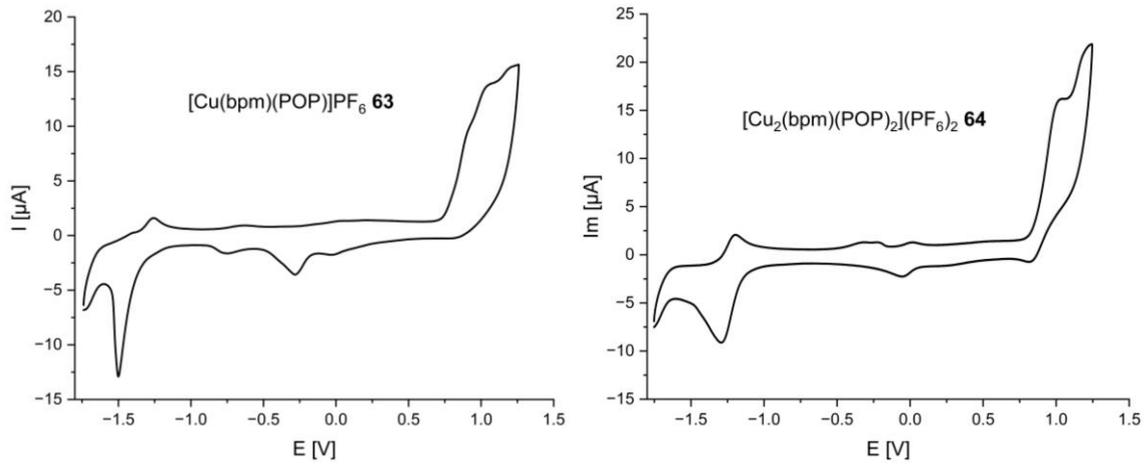


Abbildung 77: Cyclovoltammogramme der Komplexe **63** und **64**.

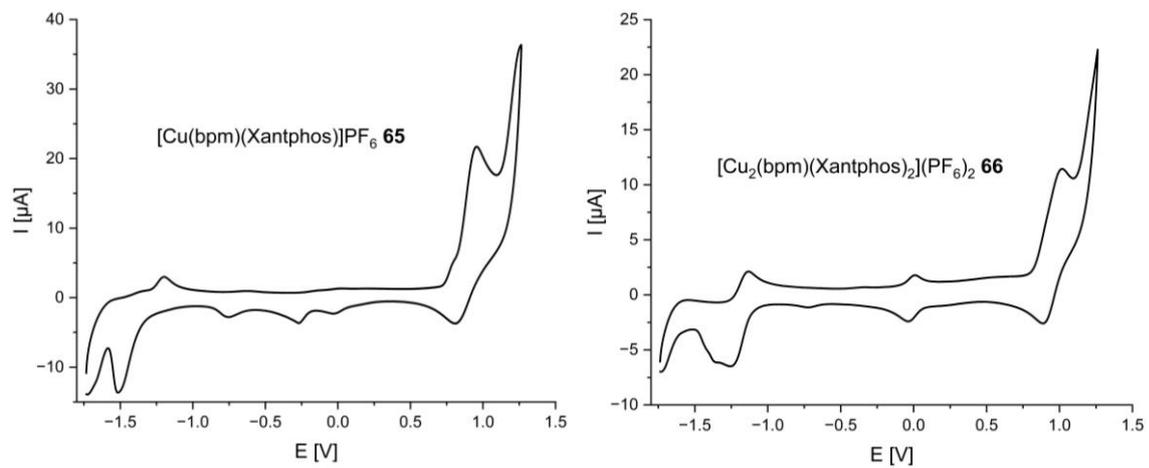


Abbildung 78: Cyclovoltammogramme der Komplexe **65** und **66**.

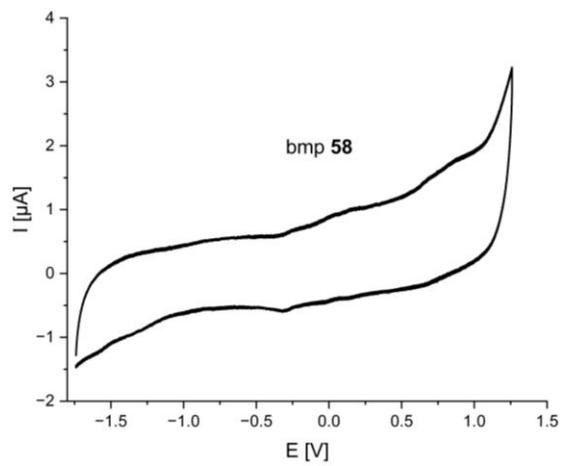
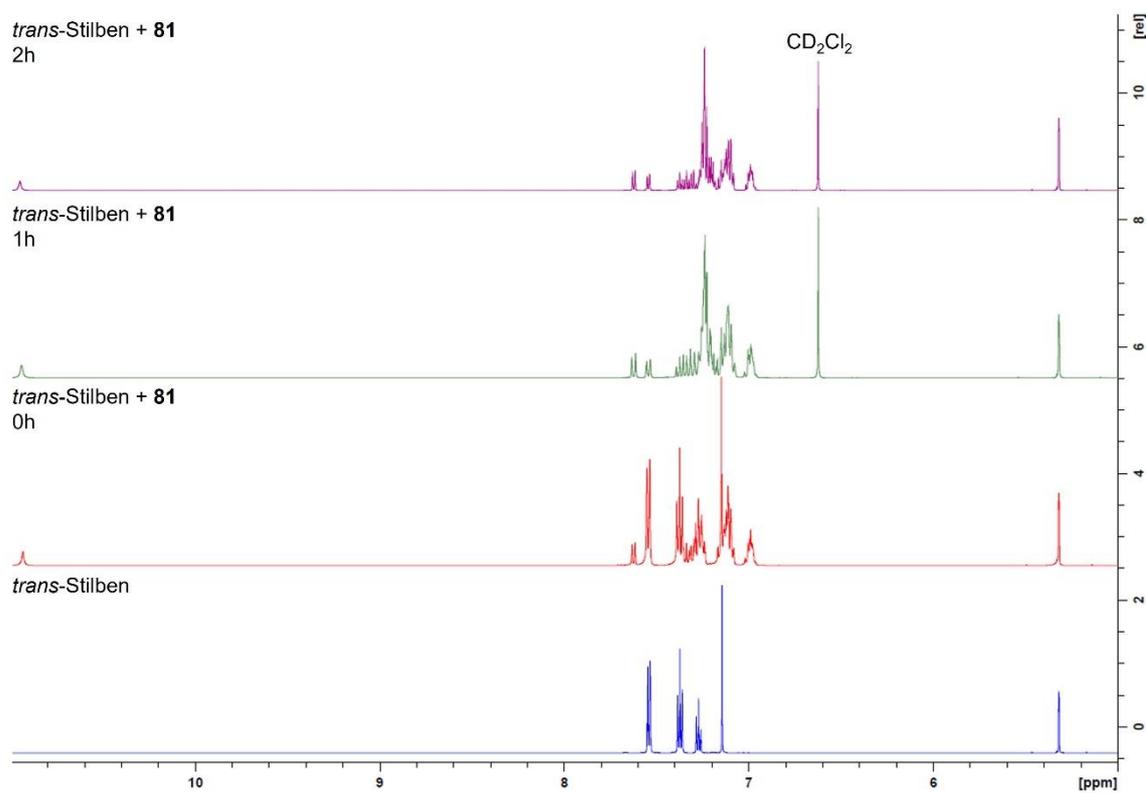
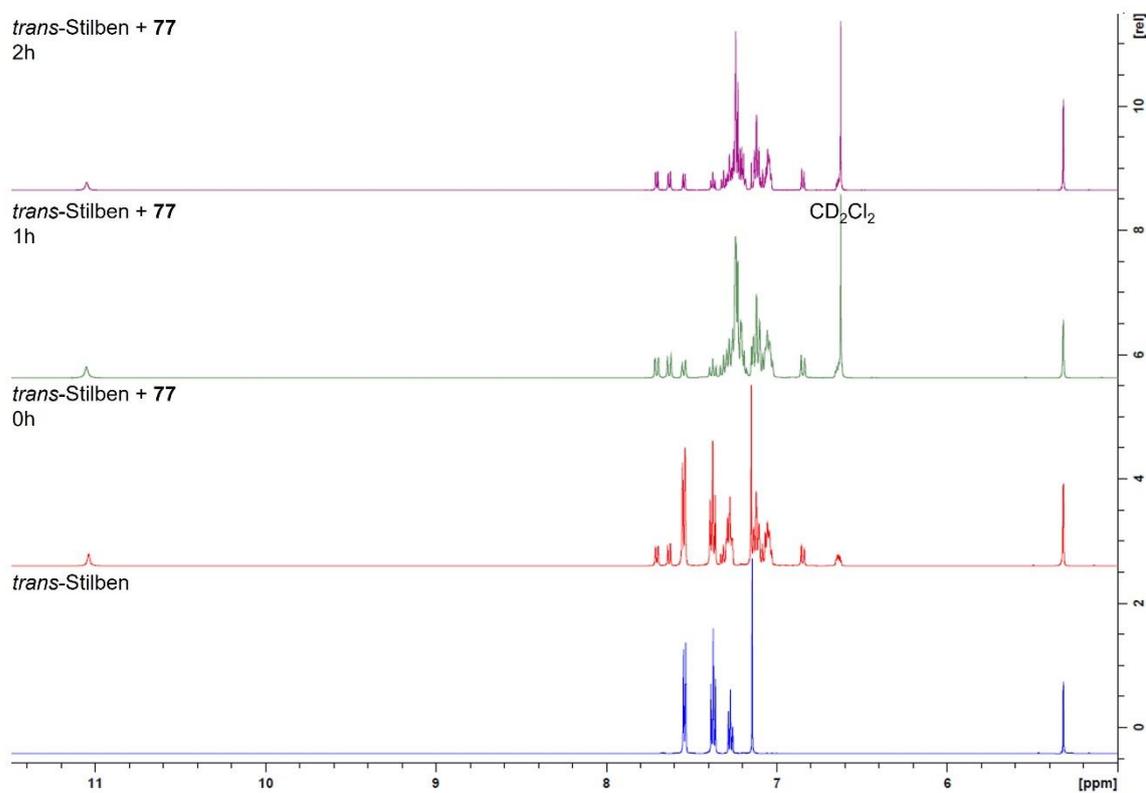


Abbildung 79: Cyclovoltammogramm von Ligand **58**.

Abbildung 80: Photosensibilisierte *trans*- zu *cis*-Stilben Isomerisierung mit **81** in CD₂Cl₂ mit $\lambda = 365$ nm.Abbildung 81: Photosensibilisierte *trans*- zu *cis*-Stilben Isomerisierung mit **77** in CD₂Cl₂ mit $\lambda = 365$ nm.

5. Anhang

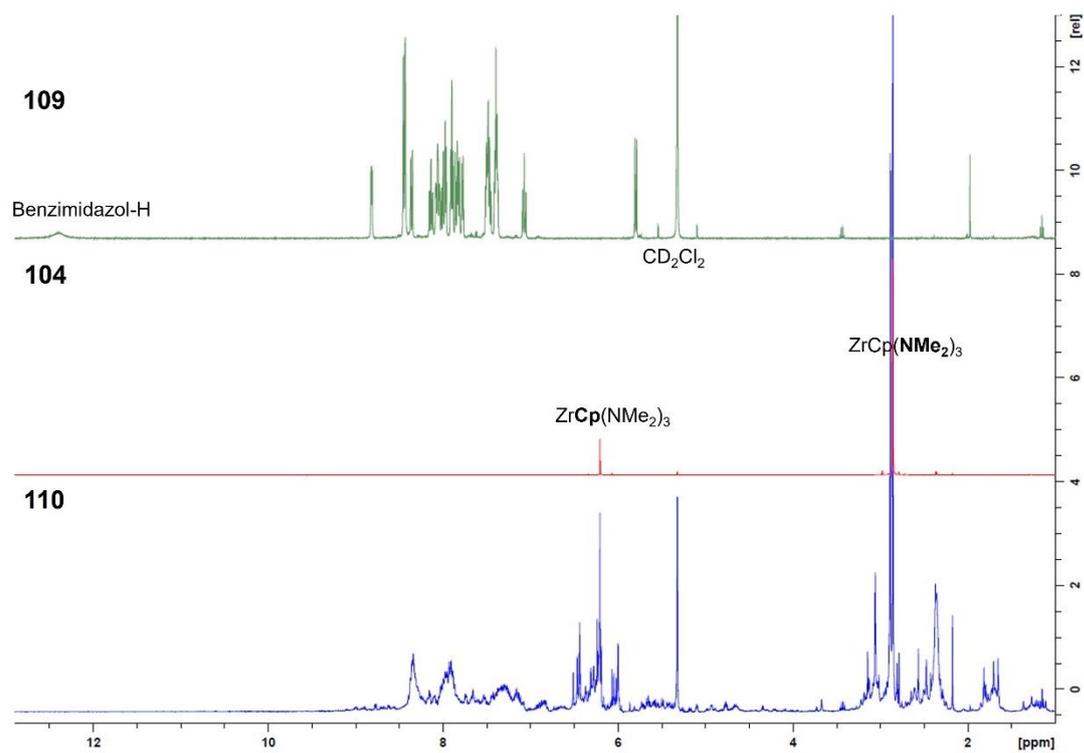


Abbildung 82: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Umsetzung $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pmbimH})](\text{PF}_6)_2$ mit $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**110**) (blau) und die eingesetzten Edukte $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$ (**104**) (rot) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pmbimH})](\text{PF}_6)_2$ (**109**) (grün) in CD_2Cl_2 .

6. Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei einer Vielzahl von Personen bedanken, ohne deren Hilfe und Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Allen voran gilt mein Dank meinem Doktorvater und Mentor PROF. DR. ANDREAS STEFFEN, der immer an mich glaubte und mir die Möglichkeit gab, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Danke auch für die vielen konstruktiven Kritiken, die mich auch menschlich weiterentwickelt haben.

Zudem möchte ich mich bei PROF. DR. SEBASTIAN HENKE bedanken für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Ein besonderer Dank gilt auch DR. BENJAMIN HUPP, der immer Zeit für mich hatte. Deine aufbauenden Worte, viele Ratschläge und Tipps haben mir sehr geholfen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei DR. ANDRÉ MUTHIG, JULIA KUHNT und STEFAN KOOP, die mir bei vielen Problemen geholfen haben und auf die immer Verlass war. Auch abseits der Arbeit war es eine schöne Zeit mit euch. Natürlich möchte ich mich auch bei meinen (ehemaligen) anderen Kollegen bedanken. Danke an HENDRIK BUSEN, JUSTIN WIELAND, MOUSREE MITRA, SABYASACHI MAYTI, PAUL RUER, ALEKSANDAR RADOJCIC und INDRANIL SEN für die gemeinsame Zeit im Labor, die tatkräftige Unterstützung, zum Ziel führende Diskussionen und die Übernahme von einigen Messungen wie z.B. von Kristallen. Hierzu zählen auch DR. UWE ZACHWIEJA, JANA NOLTE, MICHAELA SCHULTE-VIERLING und DR. MARKUS GERNERT, unsere (ehemaligen) Postdocs DR. CARSTEN LENCZYK, DR. ANDREI BELIAEV und DR. ONDŘEJ MROZEK sowie HELGA SCHULTE und PEGGY SIEG. Ein besonderer Dank gilt meinen Studenten und Azubis CEDRIC ARNDT, LILITH ÜNAL und LEON HAUNERT, die mich tatkräftig im Labor unterstützten.

Ebenso möchte ich mich bei allen (ehemaligen) Mitgliedern des Instituts für Umweltforschung (INFU) bzw. Zentrum für Massenspektrometrie (ZMS) bedanken. Allen voran ist hier DR. SEBASTIAN ZÜHLKE zu nennen, der mir nach meiner dortigen Masterarbeit das Privileg gab, weiterhin Messungen an den dortigen MS-Geräten durchzuführen. Ebenso möchte ich mich für die Unterstützung bei schwierigen Messungen und der Wartung der Geräte bei DR. MICHAEL KUBICKI, GABI HARDES, EVA SANBOTHE und DANIEL SKOCZOWSKY bedanken.

Ferner möchte ich mich bei den weiteren Service-Abteilungen (NMR-Spektroskopie, CHN-Analyse, der technischen und elektronischen Werkstatt und Glasbläserei) der Technischen Universität Dortmund bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei MARKUS HÜFFNER für das Investieren von viel Zeit in das Vermessen diverser sauerstoff- und luftempfindlicher Proben. Danke auch an PROF. DR. HILLER, THOMAS BLÖß und HOLGER KONOPKA und deren Mitarbeitern für die schnelle und zuverlässige Arbeit. Ein besonderer Dank gilt auch ANDRÉ PLATZEK für das Messen und Auswerten der DOSY-NMRs.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Masterstudiumskollegen und besten Freunden ANDRÉ PLATZEK, DR. JONATHAN WATTENBERG, MARVIN KLOß und STEFAN KOOP bedanken, die ich nach meinem Umzug nach Dortmund kennenlernen durfte. Die Freundschaft mit euch bedeutet mir enorm viel und auf euch ist immer Verlass.

Ich bedanke mich natürlich bei meiner Familie: meinen Eltern und meinem Bruder TILL JANIAK, die mich nicht nur die letzten Jahre während der Promotion unterstützten, sondern

6. Danksagung

meinen gesamten Lebensweg bis hierhin begleiteten und stets bestärkende Worte parat hatten. Zusätzlich gilt mein Dank meinen zukünftigen Schwiegereltern und ESPEN FRITSCHKA, auf deren Unterstützung ich ebenfalls immer zählen kann.

Zum Schluss möchte ich mich bei dir, FRIEDERIKE FRITSCHKA, bedanken. Danke für deine Unterstützung, deine Geduld und dein Verständnis, wenn ich doch mal wieder ein bisschen öfter und länger mit der Arbeit beschäftigt war. Ich freue mich auf unseren weiteren gemeinsamen Lebensweg.

7. Eidesstattliche Versicherung

Janiak, Lars Immanuel

Name, Vorname

Matrikel-Nr.

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.

(Surname, first name)

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.

(Enrolment number)

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)