

**Cu(I)-Komplexe mit Tripod-Liganden –  
Emitter für den roten bis blauen Farbbereich**

**Dissertation**

zur

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

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Timo Gneuß**

aus Gießen

**Marburg 2015**



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2011 bis November 2015 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Beim Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation eingereicht: 10.11.2015

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Norbert Hampp

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2015



**„Sapere aude! Habe Muth, dich deines *eigenen*  
Verstandes zu bedienen!“**

**IMMANUEL KANT**



***Meinen Eltern gewidmet***



# Danksagung

Zuerst möchte ich mich ganz herzlich bei PROF. DR. JÖRG SUNDERMEYER bedanken für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, in der ich ein sehr spannendes Forschungsthema bearbeiten konnte. Darüber hinaus danke ich Ihm für die gute Betreuung und den großen Freiraum bei der Umsetzung eigener Ideen.

PROF. DR. NORBERT HAMPP danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

PROF. DR. HARTMUT YERSIN und MARKUS J. LEITL (Uni Regensburg) danke ich für die gelungene Kooperation. Bei MARKUS J. LEITL möchte ich mich zudem bedanken für die photophysikalischen Messungen meiner Proben, für die interessanten Diskussionen über Emittermaterialien sowie für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Dem gesamten AK SUNDERMEYER danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für zahlreiche gemeinsame Aktivitäten. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Vertiefungs- und Bachelorstudenten NICHOLAS RAU, PHILIPP MAIER, MAXIMILIAN FRITZ, DOMINIK RECKTENWALD, TOBIAS WULSDORF und THOMAS NERGER bedanken.

Meinem Nachfolger auf diesem Gebiet NICHOLAS RAU danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und für viele Gespräche rund um die Chemie. LARS FINGER danke ich für das zügige Lösen der Kristallstrukturen und dafür, dass er stets ein offenes Ohr für alle relevanten Themen dieser Arbeitsgruppe hatte. Und bei meinem Laborkollegen AXEL BRAAM möchte ich mich bedanken für die Bilder mit seiner Kamera, von denen einige in dieser Doktorarbeit verwandt werden konnten.

Allen Mitarbeitern der zentralen Serviceabteilungen und Werkstätten des Fachbereichs danke ich für Ihre hervorragende Arbeit.

Zum Abschluss möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken für ihre volle Unterstützung während meiner gesamten Promotion.



# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Cu(I)-Komplexe mit Tripod-Liganden –  
Emitter für den roten bis blauen Farbbereich**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation ist in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht worden und hat noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Unterschrift



# Lebenslauf

## **Angaben zur Person:**

Name: Timo Gneuß  
Geburtsdatum: 29.03.1986  
Geburtsort: Gießen, Hessen  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## **Promotion:**

2011 - 2015  
Philipps-Universität Marburg  
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Jörg Sundermeyer,  
Anorganische Chemie

## **Hochschulstudium:**

2006 - 2011  
Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg,  
Fachbereich Chemie

10.10. 2011  
Diplom im Fach Chemie  
Titel der Diplomarbeit:  
*„Synthese und Charakterisierung neuer  
ansa-Bis(8-hydroxychinolin)-Komplexe“*

## **Zivildienst:**

2005 - 2006  
Caritas-Altenzentrum, Beselich

## **Schulausbildung:**

16.06. 2005  
Allgemeine Hochschulreife (Abitur)  
1996 - 2005  
Gymnasium „*Tilemannschule*“, Limburg  
1992 - 1996  
Grundschule, Beselich

## Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen:

1. „A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range“

**Timo Gneuß**, Markus J. Leidl, Lars H. Finger, Nicholas Rau, Hartmut Yersin and Jörg Sundermeyer, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8506–8520. (Themensammlung: *Luminescent Complexes and Materials for Light-Emitting Devices*)

2. „A new class of deep-blue emitting Cu(I) compounds – effects of counter ions on the emission behavior“

**Timo Gneuß**, Markus J. Leidl, Lars H. Finger, Hartmut Yersin, and Jörg Sundermeyer, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 20045–20055.

3. „Cu(I) Based Emitters with Tripodal Ligands for the Blue Showing Phosphorescence and Thermally Activated Delayed Fluorescence“

Markus J. Leidl, **Timo Gneuß**, Thomas Niehaus, Lars H. Finger, Jörg Sundermeyer, Hartmut Yersin, **2015**, Artikel in Arbeit.

### Patentanmeldung:

„Metallkomplexverbindungen mit Tripod-Liganden für verbessertes Singulett-Harvesting durch kombinierte Singulett- und Triplett-Emission für OLEDs und andere optoelektronische Vorrichtungen“

**Timo Gneuß** und Jörg Sundermeyer (Universität Marburg) sowie Markus J. Leidl und Hartmut Yersin (Universität Regensburg), **09.11.14**.

### **Vorträge:**

1. „Lumineszierende Kupfer(I)komplexe mit tripodalen Liganden – Emitter für rotes bis blaues Licht“

**Timo Gneuß**, Doktorandenseminar der Anorganischen Chemie, Philipps-Universität Marburg, **12.01.15**.

2. „Luminescent Copper(I) Complexes with Tripodal Ligands – Combined Singlet and Triplet Emitters for the Red to Blue Color Range“

**Timo Gneuß**, Vortrag bei der Cynora GmbH, Bruchsal, **23.04.15**.

### **Posterpräsentation:**

„Luminescent Cu(I) Complexes – Emitters for the Blue to Red Color Range“

**Timo Gneuß**, Nicholas Rau, Markus J. Leitzl, Alexander Schinabeck, Hartmut Yersin, and Jörg Sundermeyer, *Materialforschungstag Mittelhessen*, Marburg, **09.07.15**.



## Abkürzungsverzeichnis

a. u.	<i>arbitrary units</i>
Abb.	Abkürzung
AK	Arbeitskreis
Az	Azolyl
AZO	Aluminium-Zinkoxid (ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
ber.	berechnet
bspw.	beispielsweise
ca.	circa
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
chem.	chemisch
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
d. h.	das heißt
dargest.	dargestellt
DCM	4-(Dicyanomethyl)-2-methyl-6-(4-dimethyl-amino-styryl)-4-H-pyran
DFT	<i>density functional theory</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid
dphpy	2,6-Diphenylpyridin
dpzpoo	Di(pyrazolyl)phosphinat
EDG	<i>electron donating group</i>
Emi.	Emission
EQE	<i>external quantum efficiency</i>
ESI	Elektrospray-Ionisation
evtl.	eventuell
EWG	<i>electron withdrawing group</i>
exp.	Experimentell
Hinw.	Hinweis
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMDS	Hexamethyldisilazan
HMPTA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>

HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	<i>high-resolution mass spectrometry</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum correlation</i>
i. d. R.	in der Regel
ILCT	<i>Intraligand charge transfer</i>
IQE	<i>internal quantum efficiency</i>
IR	Infrarot
ISC	<i>intersystem crossing</i>
ITO	<i>indium tin oxide</i>
JT	JAHN-TELLER
Kap.	Kapitel
k <sub>B</sub>	Boltzmann-Konstante
konz.	konzentriert
LED	<i>light-emitting diode</i>
LLCT	<i>Ligand-to-ligand charge transfer</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
max.	maximal
MLCT	<i>Metal-to-ligand charge transfer</i>
(M+X)LCT	<i>(Metal+halide)-to-ligand charge transfer</i>
MO	Molekülorbital
modif.	modifiziert
MS	<i>mass spectrometry</i>
NBO	<i>natural bond orbital</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
OLED	<i>organic light-emitting diode</i>
PEN	Polyethylennaphthalat
PES	<i>potential energy surface</i>
PET	Polyethylenterephthalat
Phos.	Phosphoreszenz
PMMA	Polymethylmethacrylat
pop	Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether
PPV	Poly(p-phenylen-viylen)
ppy	2-Phenylpyridin

<i>PVD</i>	<i>physical vapor deposition</i>
pz	Pyrazolyl/Pyrazolat
pz*	3,5-Dimethylpyrazolyl/3,5-Dimethylpyrazolat
quant.	quantitativ
rad.	radiativ
Ref.	Referenz
Refs.	Referenzen
RT	Raumtemperatur
S <sub>0</sub>	Grundzustand
S <sub>1</sub>	erster angeregter Singulett-Zustand
S-Exzitonen	Singulett-Exzitonen
S <sub>n</sub>	beliebiger angeregter Singulett-Zustand
<i>SOC</i>	<i>spin-orbit coupling</i>
sog.	so genannter
Synth.	Synthese
T <sub>1</sub>	erster angeregter Triplett-Zustand
Tab.	Tabelle
<i>TADF</i>	<i>thermally activated delayed fluorescence</i>
<i>TCO</i>	<i>transparent conductive oxide</i>
<i>TD-DFT</i>	<i>time-dependent density functional theory</i>
T-Exzitonen	Triplett-Exzitonen
theor.	theoretisch
TMS	Trimethylsilyl
u. a.	unter anderem
UV	ultraviolett
veröffentl.	veröffentlicht
vgl.	vergleiche
vs.	<i>versus</i>
wt%	Gewichtsprozent
XRD	Kristallstrukturanalyse
z. B.	zum Beispiel
<i>ZFS</i>	<i>zero field splitting</i>



## Verbindungsverzeichnis

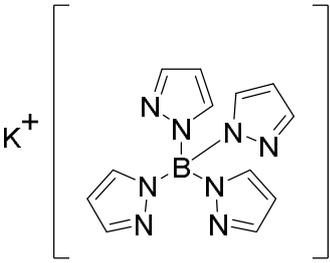
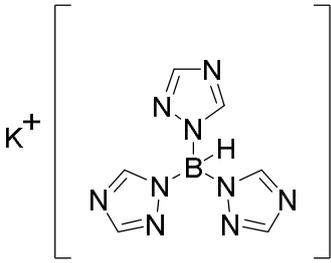
Nachfolgende Liganden, Komplexe und Komplexsalze wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Erstmals in dieser Doktorarbeit beschriebene Verbindungen sind mit „neu“, bereits veröffentlichte mit „bekannt“ gekennzeichnet. Wenn eine Verbindung erstmals in dieser Arbeit kristallstrukturanalytisch untersucht worden ist, ist dies an der Raute „#“ zu erkennen. Detailliertere Anmerkungen zu den synthetisierten Verbindungen sind im Kapitel 6 zu finden.

### Kürzel der verschiedenen Tripod-Liganden:

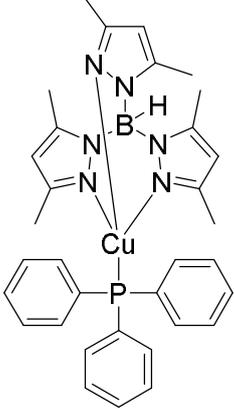
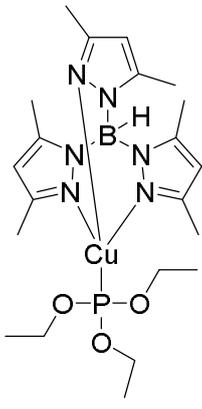
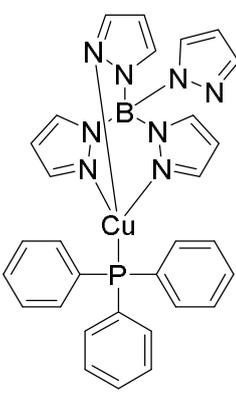
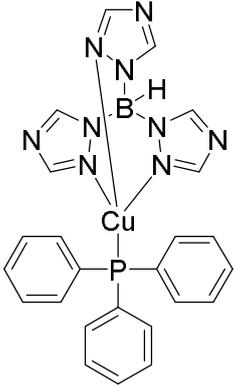
tetpzb	Tetra(2-pyrazolyl)borat-Anion
ttzb	Tris(2-triazolyl)borat-Anion
tpz*b	Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)borat-Anion
tpya	Tris(2-pyridyl)amin
tpyp	Tris(2-pyridyl)phosphin
tpyas	Tris(2-pyridyl)arsin
t <sup>me</sup> ppyp	Tris(6-methyl-2-pyridyl)phosphin
tpypo	Tris(2-pyridyl)phosphinoxid
tpyaso	Tris(2-pyridyl)arsinoxid
t <sup>me</sup> ppypo	Tris(6-methyl-2-pyridyl)phosphinoxid
tpyps	Tris(2-pyridyl)phosphinsulfid
tpypse	Tris(2-pyridyl)phosphinselenid
tpym	Tris(2-pyridyl)methan
tpzm	Tris(2-pyrazolyl)methan
tpz*m	Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)methan
tpzpo	Tris(2-pyrazolyl)phosphinoxid
tpz*po	Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)phosphinoxid
tpz*ps	Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)phosphinsulfid

## Kapitel 3.1

### Liganden

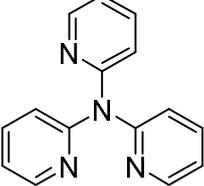
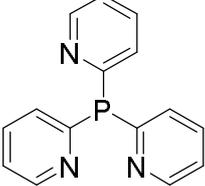
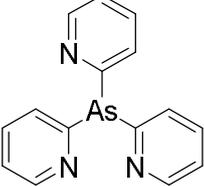
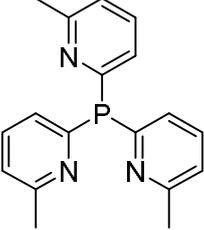
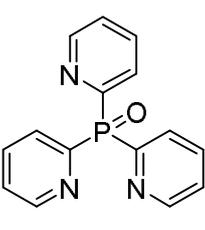
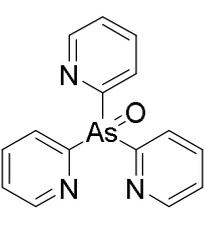
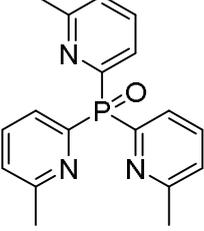
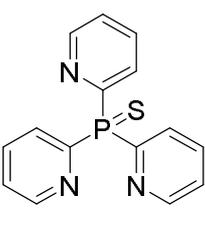
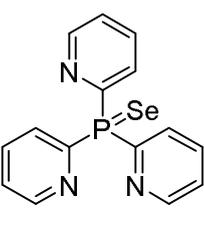
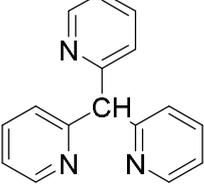
		
<p>K[tetpz<sup>b</sup>] (bekannt)</p>	<p>K[ttzb] (bekannt)</p>	

### Cu(I)-Komplexe

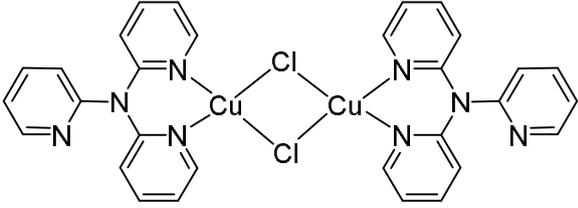
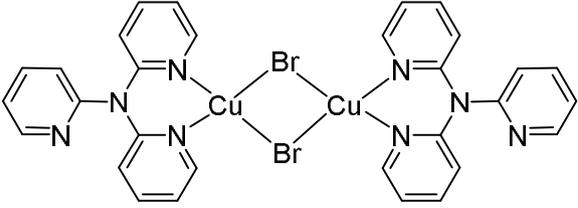
		
<p>[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz<sup>*b</sup>] (bekannt)</p>	<p>[Cu(P(OEt)<sub>3</sub>)tpz<sup>*b</sup>] (neu)</p>	<p>[Cu(PPh<sub>3</sub>)tetpz<sup>b</sup>] (bekannt, #)</p>
		
<p>[Cu(PPh<sub>3</sub>)ttzb] (bekannt)</p>		

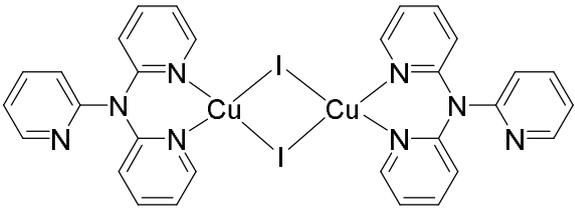
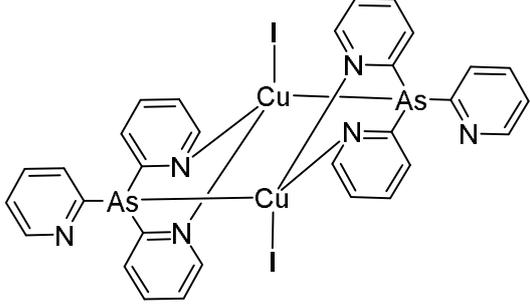
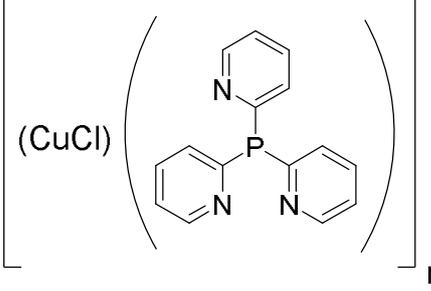
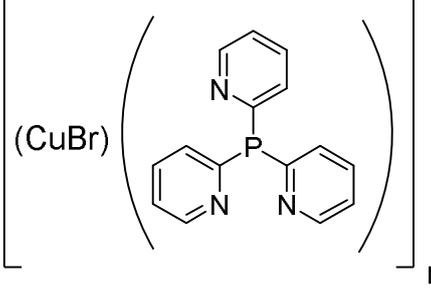
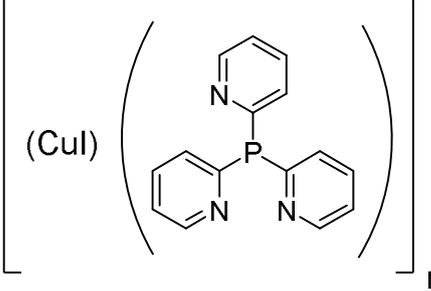
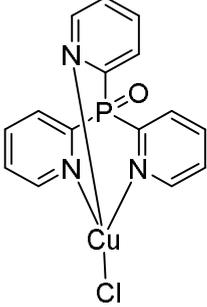
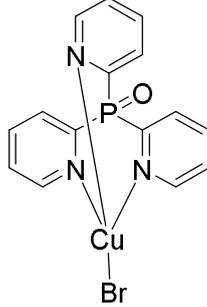
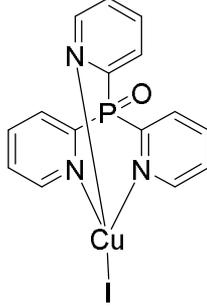
## Kapitel 3.2

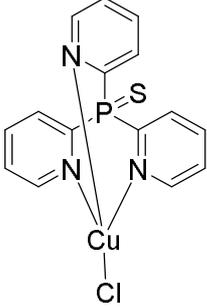
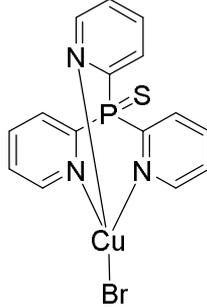
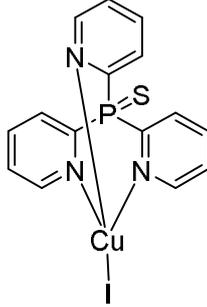
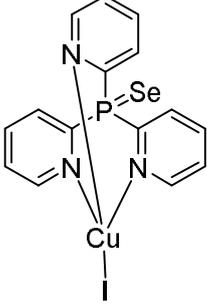
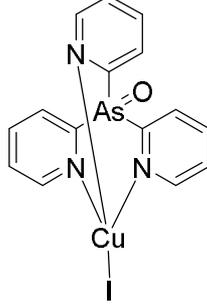
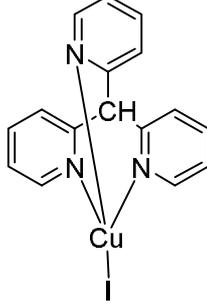
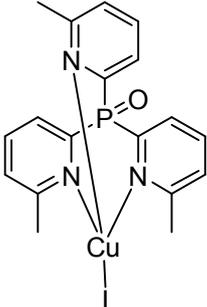
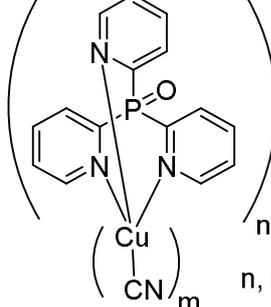
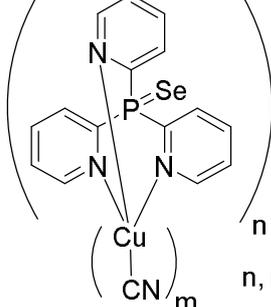
### Liganden

		
tpya (bekannt)	tpyP (bekannt)	tpyAs (bekannt, #)
		
tmePyp (bekannt)	tpyPO (bekannt)	tpyAsO (neu)
		
tmePypo (bekannt)	tpyPS (bekannt)	tpyPSe (bekannt)
		
tpyM (bekannt)		

### Cu(I)-Komplexe

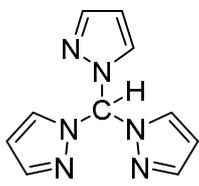
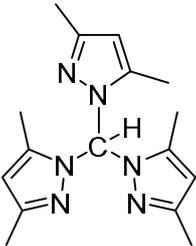
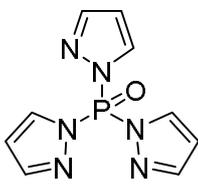
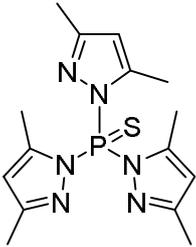
	
$[\text{CuCl}(\text{tpya})]_2$ (neu)	$[\text{CuBr}(\text{tpya})]_2$ (neu)

		
$[CuI(tpya)]_2$ (neu, #)	$[CuI(tpyas)]_2$ (neu, #)	
		
$[CuCl(tpyp)]_n$ (bekannt)	$[CuBr(tpyp)]_n$ (neu)	
		
$[CuI(tpyp)]_n$ (neu)		
		
$[CuCl(tpypo)]$ (neu, #)	$[CuBr(tpypo)]$ (neu, #)	$[CuI(tpypo)]$ (neu, #)

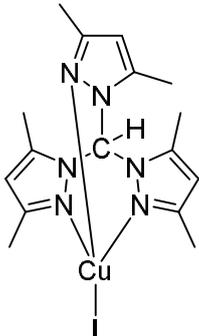
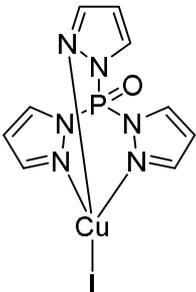
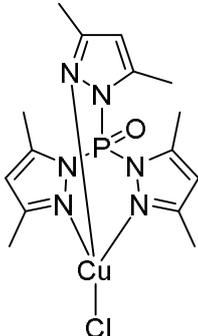
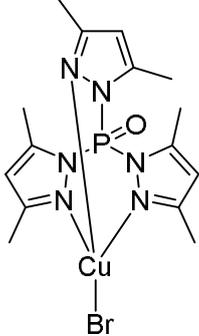
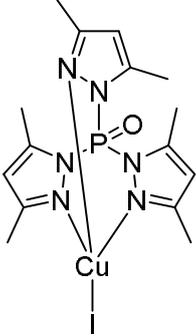
		
<p>[CuCl(tpyps)] (neu, #)</p>	<p>[CuBr(tpyps)] (neu, #)</p>	<p>[CuI(tpyps)] (neu, #)</p>
		
<p>[CuI(tpypse)] (neu, #)</p>	<p>[CuI(tpyaso)] (neu, #)</p>	<p>[CuI(tpym)] (neu, #)</p>
		
<p>[CuI(t<sup>me</sup>pypo)] (neu, #)</p>	<p>[(CuCN)<sub>m</sub>(tpypo)<sub>n</sub>] (neu, #)</p>	<p>[(CuCN)<sub>m</sub>(tpypse)<sub>n</sub>] (neu)</p>

## Kapitel 3.3

### Liganden

		
tpzm (bekannt)	tpz*m (bekannt)	tpzpo (bekannt)
		
tpz*po (bekannt)	tpz*ps (neu)	

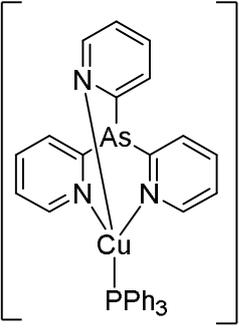
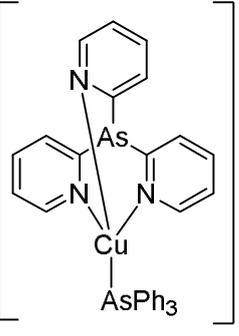
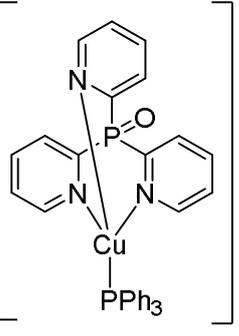
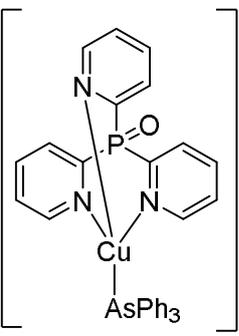
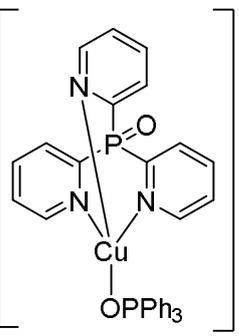
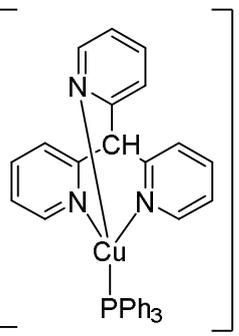
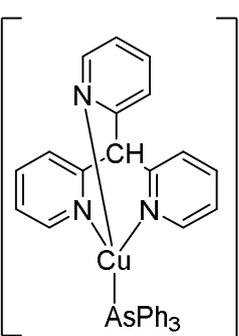
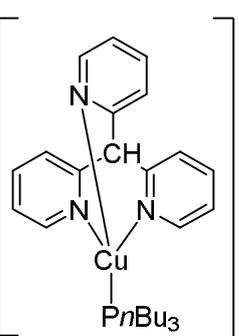
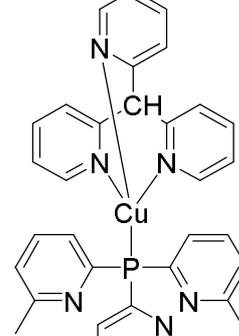
### Cu(I)-Komplexe

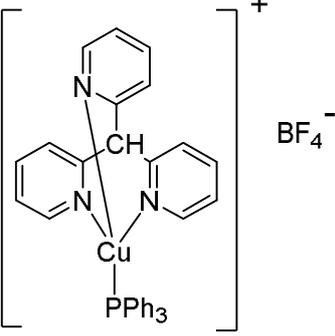
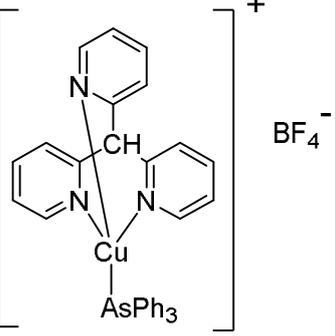
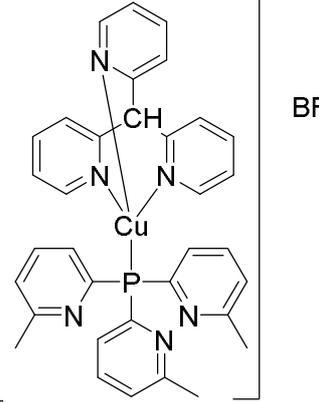
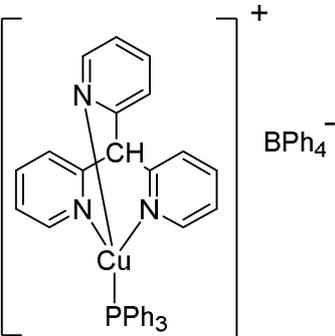
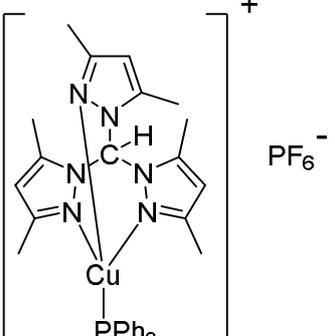
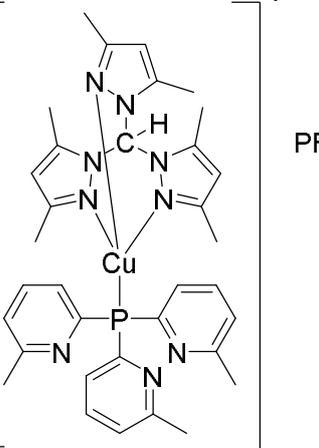
		
[CuI(tpz*m)] (bekannt)	[CuI(tpzpo)] (neu)	[CuCl(tpz*po)] (neu)
		
[CuBr(tpz*po)] (neu, #)	[CuI(tpz*po)] (neu, #)	

<p>The structure shows two copper centers bridged by two chlorine atoms. Each copper atom is coordinated to a tpz*ps ligand, which consists of a pyrazole ring coordinated to a phosphorus atom double-bonded to a sulfur atom, which is in turn coordinated to the copper atom. The pyrazole ring has methyl groups at the 3 and 5 positions.</p>	<p>The structure is identical to the one above, but the two bridging chlorine atoms are replaced by two bridging bromine atoms.</p>
$[\text{CuCl}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$ (neu)	$[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$ (neu, #)
<p>The structure is identical to the one above, but the two bridging halogen atoms are replaced by two bridging iodine atoms.</p>	
$[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$ (neu, #)	

## Kapitel 3.4

### Cu(I)-Komplexsalze

		
[Cu(PPh <sub>3</sub> )tpyas]PF <sub>6</sub> (neu, #)	[Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpyas]PF <sub>6</sub> (neu)	[Cu(PPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub> (neu, #)
		
[Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub> (neu, #)	[Cu(OPPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub> (neu)	[Cu(PPh <sub>3</sub> )tpym]PF <sub>6</sub> (neu, #)
		
[Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpym]PF <sub>6</sub> (neu, #)	[Cu(PnBu <sub>3</sub> )tpym]PF <sub>6</sub> (neu, #)	[Cu(t <sup>me</sup> pyp)tpym]PF <sub>6</sub> (neu, #)

		
<p>[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> (neu, #)</p>	<p>[Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> (neu)</p>	<p>[Cu(t<sup>me</sup>ppy)tpym]BF<sub>4</sub> (neu)</p>
		
<p>[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz*m]BPh<sub>4</sub> (neu, #)</p>	<p>[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz*m]PF<sub>6</sub> (neu)</p>	<p>[Cu(t<sup>me</sup>ppy)tpz*m]PF<sub>6</sub> (neu)</p>



## Vorwort

In der vorliegenden Doktorarbeit werden Cu(I)-Verbindungen mit verschiedenen Tripod-Liganden vorgestellt und ihre photophysikalischen Eigenschaften mittels photophysikalischen Messungen sowie quantenchemischen Rechnungen untersucht. Da viele dieser Cu(I)-Verbindungen lumineszierend sind, sind sie als Emitter für organische Leuchtdioden sehr interessant. Aus diesem Grund soll die Arbeit auch mit einer kurzen *Einleitung* über organische Leuchtdioden beginnen sowie mit der Photophysik verschiedener Typen von Emittermaterialien. Außerdem wird in der Einleitung aufgezeigt, warum in den letzten Jahren gerade Cu(I)-Komplexe in den Fokus der Emittermaterial-Forschung gerückt sind. Auf die *Einleitung* folgt das Kapitel *Motivation und Fragestellung*, worin auf wenigen Seiten dargelegt wird, welchen Beitrag zur Wissenschaft diese Doktorarbeit liefern soll. Anschließend geht es weiter mit dem Kapitel *Ergebnisse und Diskussion*. Darin wird die Synthese und Charakterisierung der in dieser Doktorarbeit hergestellten Cu(I)-Verbindungen beschrieben sowie von einigen dieser Verbindungen die photophysikalischen und quantenchemischen Eigenschaften untersucht. Als nächstes folgt ein kleiner *Ausblick*, in dem beschrieben ist, wie die Emitter weiter verbessert werden können. Abgerundet wird die Arbeit von einer projektübergreifenden *Zusammenfassung* in den Sprachen „Deutsch und Englisch“. Anschließend folgt das Kapitel *Experimenteller Teil*, in dem die Versuchsvorschriften und die chemische Charakterisierung der hergestellten Verbindungen zu finden sind. Danach gibt es noch einen *Anhang* mit wichtigen kristallographischen Daten und ein *Literaturverzeichnis* mit allen Referenzen zu dieser Arbeit. Eine *DVD*, auf der alle wichtigen analytischen, photophysikalischen sowie quantenchemischen Daten zu den hergestellten und untersuchten Verbindungen enthalten sind, kann bei mir angefragt werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	Historische Entwicklung der <i>OLED</i>	2
1.2	Aufbau einer <i>OLED</i>	4
1.3	Beschichtungstechniken bei einer <i>OLED</i>	8
1.4	Funktionsprinzip einer <i>OLED</i>	9
1.5	Effizienz einer <i>OLED</i>	13
1.6	Photophysik verschiedener Emitter-Typen	15
<b>2</b>	<b>MOTIVATION UND ZIELSETZUNG</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Neutrale Cu(I)-Komplexe mit Azolylborato-Liganden</b>	<b>27</b>
3.1.1	Motivation und Zielsetzung	27
3.1.2	Synthese der Liganden	28
3.1.3	Synthese der Cu(I)-Komplexe	31
3.1.4	Quantenchemische und photophysikalische Untersuchungen	36
<b>3.2</b>	<b>Neutrale Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden</b>	<b>47</b>
3.2.1	Motivation und Zielsetzung	47
3.2.2	Synthese der Liganden	48
3.2.3	Synthese der Cu(I)-Komplexe	64
3.2.4	Quantenchemische und photophysikalische Untersuchungen	94
<b>3.3</b>	<b>Neutrale Cu(I)-Komplexe der Tris(2-pyrazolyl)-Liganden</b>	<b>113</b>
3.3.1	Motivation und Zielsetzung	113
3.3.2	Synthese der Liganden	114
3.3.3	Synthese der Cu(I)-Komplexe	121
3.3.4	Quantenchemische und photophysikalische Untersuchungen	133
<b>3.4</b>	<b>Kationische Cu(I)-Komplexe der Tris(2-pyridyl)- und Tris(2-pyrazolyl)-Liganden</b>	<b>141</b>
3.4.1	Motivation und Zielsetzung	141
3.4.2	Synthese der Cu(I)-Komplexsalze	142
3.4.3	Quantenchemische und photophysikalische Untersuchungen	159

<b>4</b>	<b>AUSBLICK</b>	<b>179</b>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>183</b>
5.1	Allgemeine Zusammenfassung	183
5.2	General Summary	193
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>205</b>
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	205
6.2	Ausgangsverbindungen	205
6.3	Analytik	206
6.4	Quantenchemische Rechnungen	212
6.5	Photophysikalische Messungen	213
6.6	Anmerkungen zur Synthese	213
6.7	Synthese der Azolyborat-Salze	214
6.7.1	Darstellung von K[tetpzb]	214
6.7.2	Darstellung von K[ttzb]	215
6.7.3	Darstellung von K[tpz*b]	215
6.8	Synthese der Cu(I)-Komplexe mit Azolyborato-Liganden	216
6.8.1	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )tpz*b]	217
6.8.2	Darstellung von [Cu(P(OEt) <sub>3</sub> )tpz*b]	217
6.8.3	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )tetpzb]	218
6.8.4	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )ttzb]	219
6.9	Synthese der Tris(2-pyridyl)-Liganden	220
6.9.1	Darstellung von tpya	220
6.9.2	Darstellung von tpyb	221
6.9.3	Darstellung von tpyas	222
6.9.4	Darstellung von tpyo	223
6.9.5	Darstellung von tpyps	224
6.9.6	Darstellung von tpyse	225
6.9.7	Darstellung von tpyaso	226
6.9.8	Darstellung von tpyb	226
6.9.9	Darstellung von 2-Brom-6-picolin	227

6.9.10	Darstellung von $t^{\text{me}}\text{pyp}$	228
6.9.11	Darstellung von $t^{\text{me}}\text{pypo}$	229
<b>6.10</b>	<b>Synthese der dinuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden</b>	<b>230</b>
6.10.1	Darstellung von $[\text{CuCl}(\text{tpya})]_2$	231
6.10.2	Darstellung von $[\text{CuBr}(\text{tpya})]_2$	231
6.10.3	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpya})]_2$	231
6.10.4	Darstellung von $[\text{CuCl}(\text{tpyp})]_n$	232
6.10.5	Darstellung von $[\text{CuBr}(\text{tpyp})]_n$	233
6.10.6	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpyp})]_n$	233
6.10.7	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpyas})]$ bzw. $[\text{Cu}(\text{tpyas})]_2$	234
<b>6.11</b>	<b>Synthese der mononuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden</b>	<b>235</b>
6.11.1	Darstellung von $[\text{CuCl}(\text{tpypo})]$	236
6.11.2	Darstellung von $[\text{CuBr}(\text{tpypo})]$	236
6.11.3	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpypo})]$	237
6.11.4	Darstellung von $[\text{CuCl}(\text{tpyps})]$	238
6.11.5	Darstellung von $[\text{CuBr}(\text{tpyps})]$	239
6.11.6	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpyps})]$	240
6.11.7	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpypse})]$	241
6.11.8	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpyaso})]$	242
6.11.9	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpym})]$	242
6.11.10	Darstellung von $[\text{Cu}(t^{\text{me}}\text{pypo})]$	243
<b>6.12</b>	<b>Synthese der multinuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden</b>	<b>244</b>
6.12.1	Darstellung von $[(\text{CuCN})_m(\text{tpypo})_n]$	245
6.12.2	Darstellung von $[(\text{CuCN})_m(\text{tpypse})_n]$	246
<b>6.13</b>	<b>Synthese der Tris(2-pyrazolyl)-Liganden</b>	<b>247</b>
6.13.1	Darstellung von $\text{tpzm}$	247
6.13.2	Darstellung von $\text{tpz}^*\text{m}$	248
6.13.3	Darstellung von $\text{tpzpo}$	249
6.13.4	Darstellung von $\text{tpz}^*\text{po}$	250
6.13.5	Darstellung von $\text{tpz}^*\text{ps}$	251
<b>6.14</b>	<b>Synthese eines mononuklearen Cu(I)-Komplexes mit Tris(2-pyrazolyl)methan-Liganden</b>	<b>252</b>
6.14.1	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpz}^*\text{m})]$	252
<b>6.15</b>	<b>Synthese der mononuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyrazolyl)phosphinoxid-Liganden</b>	<b>253</b>
6.15.1	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpzpo})]$	254
6.15.2	Darstellung von $[\text{CuCl}(\text{tpz}^*\text{po})]$	254

6.15.3	Darstellung von [CuBr(tpz*po)]	255
6.15.4	Darstellung von [CuI(tpz*po)]	255
<b>6.16</b>	<b>Synthese der dinuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyrazolyl)phosphinsulfid-Liganden</b>	<b>257</b>
6.16.1	Darstellung von [CuCl(tpz*ps)] <sub>2</sub>	258
6.16.2	Darstellung von [CuBr(tpz*ps)] <sub>2</sub>	258
6.16.3	Darstellung von [CuI(tpz*ps)] <sub>2</sub>	259
<b>6.17</b>	<b>Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden und PF<sub>6</sub>-Gegenion</b>	<b>260</b>
6.17.1	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub>	261
6.17.2	Darstellung von [Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub>	262
6.17.3	Darstellung von [Cu(OPPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub>	263
6.17.4	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )tpym]PF <sub>6</sub>	264
6.17.5	Darstellung von [Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpym]PF <sub>6</sub>	265
6.17.6	Darstellung von [Cu(PnBu <sub>3</sub> )tpym]PF <sub>6</sub>	266
6.17.7	Darstellung von [Cu(t <sup>me</sup> pyp)tpym]PF <sub>6</sub>	267
6.17.8	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )tpyas]PF <sub>6</sub>	268
6.17.9	Darstellung von [Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpyas]PF <sub>6</sub>	269
<b>6.18</b>	<b>Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden und BF<sub>4</sub>-Gegenion</b>	<b>270</b>
6.18.1	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )tpym]BF <sub>4</sub>	271
6.18.2	Darstellung von [Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpym]BF <sub>4</sub>	272
6.18.3	Darstellung von [Cu(t <sup>me</sup> pyp)tpym]BF <sub>4</sub>	273
<b>6.19</b>	<b>Synthese eines kationischen Cu(I)-Komplexes mit Tris(2-pyridyl)-Liganden und BPh<sub>4</sub>-Gegenion</b>	<b>274</b>
6.19.1	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )tpym]BPh <sub>4</sub>	274
<b>6.20</b>	<b>Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyrazolyl)-Liganden und PF<sub>6</sub>-Gegenion</b>	<b>276</b>
6.20.1	Darstellung von [Cu(PPh <sub>3</sub> )tpz*m]PF <sub>6</sub>	277
6.20.2	Darstellung von [Cu(t <sup>me</sup> pyp)tpz*m]PF <sub>6</sub>	278
<b>7</b>	<b>KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG</b>	<b>281</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>315</b>





# 1 Einleitung

Im Jahre 1987 ist die erste organische Leuchtdiode (*organic light emitting diode*, kurz *OLED*) durch TANG und VANSLYKE von EASTMAN KODAK vorgestellt worden.<sup>1</sup> Seitdem hat sich die *OLED*-Technologie rasant entwickelt und erobert allmählich den Display- und Beleuchtungsmarkt. Viele namhafte Unternehmen, wie beispielsweise LG<sup>2</sup> oder OSRAM<sup>3</sup>, wittern das ganz große Geschäft und investieren viel Geld in Forschung und Entwicklung von *OLED*-Anwendungen.<sup>4-5</sup> Laut dem Marktforschungsinstitut DISPLAYSEARCH<sup>6</sup> wird erwartet, dass das weltweite Marktvolumen bei *OLED*-Displays jedes Jahr um 35 % ansteigt und 2019 schon mehr als 30 Milliarden EUR betragen könnte.<sup>7</sup> Für den *OLED*-Beleuchtungsmarkt geht die Beratungsfirma UBI RESEARCH davon aus, dass das Marktvolumen von 82 Millionen US-Dollar (im Jahre 2015) auf bis zu 4,7 Milliarden US-Dollar (im Jahre 2020) zunehmen wird.<sup>8</sup> *OLEDs* weisen einige besondere Eigenschaften auf. Im Gegensatz zur Punktlichtquelle *LED* sind *OLEDs* Flächenlichtquellen, die im ausgeschalteten Zustand vollkommen transparent sein können. Daher eignen sie sich bspw. auch als Lichtkacheln an Decken, Tapeten oder Fensterscheiben. Darüber hinaus sind *OLEDs* sehr dünn und lassen sich verformen, wodurch viele neue Gestaltungsmöglichkeiten bei Lampen möglich sind. *OLEDs* zeichnen sich außerdem durch eine hohe Farbqualität und durch einen geringen Energieverbrauch aus.<sup>9</sup> Allerdings sind *OLEDs* in ihrer Herstellung derzeit noch zu teuer, um sich auf dem Massenmarkt durchsetzen zu können. Daher muss noch sehr viel mehr Forschung betrieben werden, beispielsweise in günstigere und nachhaltigere Materialien.<sup>10</sup> Einen kleinen Beitrag hierzu soll die vorliegende Doktorarbeit leisten, in der neuartige Emittermaterialien auf Cu(I)-Basis vorgestellt werden.

### 1.1 Historische Entwicklung der *OLED*

Eine organische Leuchtdiode basiert auf dem Prinzip der Elektrolumineszenz. Dabei handelt es sich um eine spezielle Form der Lumineszenz, bei der Leuchtstoffe durch einen elektrischen Strom angeregt werden, bevor sie Strahlung in Form von Licht aussenden.<sup>11</sup> Das Phänomen der Elektrolumineszenz wurde als erstes von dem Engländer HENRY J. ROUND im Jahre 1907 beobachtet, der beim Anlegen einer Spannung von 10 Volt an Siliciumcarbid-Kristallen („Karbonund“) eine Emission von gelbem Licht messen konnte.<sup>12</sup> 20 Jahre später wurde die Untersuchung der Elektrolumineszenz bei Karborund-Kristallen durch den russischen Radiotechniker OLEG V. LOSSEV wieder aufgegriffen und physikalisch erklärt.<sup>13-14</sup> Die heute gebräuchliche Bezeichnung für das Phänomen, nämlich „Elektrolumineszenz“, geht auf den französischen Physiker GEORGES DESTRIAU zurück,<sup>15-16</sup> der vermutlich aufgrund dieser Namensgebung heute von vielen als der vermeintliche Entdecker dieser bis *dato* ungewöhnlichen Lumineszenzart angesehen wird.<sup>17-19</sup> Im Jahre 1953 konnten von BERNANOSE *et al.* erstmals auch bei rein organischen Materialien eine Elektrolumineszenz nachgewiesen werden. Sie legten an einen mit Acridin dotierten Cellulose-Film eine elektrische Spannung von 400 Volt bis 2500 Volt an und beobachteten eine immer intensivere Lichtemission, je höher die angelegte Spannung ist.<sup>20-21</sup> Im Jahre 1963 wurden von POPE *et al.* an einem Anthracen-Einkristall beim Anlegen einer Spannung von mindestens 400 Volt ebenfalls Elektrolumineszenz beobachtet.<sup>22-23</sup> Der wissenschaftliche Durchbruch bei der Verwendung von Elektrolumineszenz zur Lichterzeugung erfolgte 1987 durch die beiden Pioniere TANG und VANSLYKE von EASTMAN KODAK mit der Herstellung der ersten organischen Leuchtdiode. Ihre *OLED* bestand aus zwei Schichten, die von der Anode und Kathode sandwich-artig umgeben waren. Während die eine Schicht zum Loch-Transport ein aromatisches Diamin enthielt, enthielt die andere zum Elektronen-Transport sowie zur Emission von Licht den Fluoreszenz-Emitter Aluminium-tris(8-hydroxychinolin), kurz [Alq<sub>3</sub>].<sup>1</sup> Im Jahre 1990 stellten BURROUGHES *et al.* eine *OLED* vor, bei der zum ersten Mal als Emitter ein konjugiertes Polymer zum Einsatz kam, nämlich Poly(*p*-phenylen-vinyl) oder kurz PPV.<sup>24</sup> Die nächste bahnbrechende Entdeckung erfolgte 1998 durch BALDO *et al.*, die zeigen konnten, dass durch Verwendung von phosphoreszierenden metallorganischen Komplexen („*triplet emitter*“) anstelle von Fluoreszenz-Emittern die Effizienz einer *OLED* drastisch erhöht werden kann („*triplet harvesting*“).<sup>25</sup> Der Grund

dafür ist, dass metallorganische Komplexe, die Schweratome mit hoher effektiver Spin-Bahn-Kopplung (*spin-orbit coupling*, kurz *SOC*) enthalten, wie zum Beispiel Platin oder Iridium, sowohl die in einer *OLED* gebildeten Singulett-Exzitonen (25 %) als auch die Triplett-Exzitonen (75 %) zur Lichtemission nutzen können; Fluoreszenz-Emitter können nur Singulett-Exzitonen nutzen, Triplett-Exzitonen hingegen bleiben ungenutzt.<sup>25</sup> Ein weiterer Höhepunkt in der Entwicklung von Emittermaterialien für *OLEDs* erfolgte durch YERSIN *et al.*, die im Jahre 2011 das Verfahren „*singlet harvesting*“ vorstellten. Mit Hilfe dieses photophysikalischen Verfahrens ist es möglich auch mit Emittlern von geringer *SOC*, wie beispielsweise mit Cu(I)-Emittlern, alle in einer *OLED* gebildeten Exzitonen zur Aussendung von Licht zu nutzen. Die notwendige Voraussetzung dafür ist, dass die Emitter eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*, kurz *TADF*) aufweisen.<sup>26-27</sup> Das Konzept des „*singlet harvesting*“ zur Nutzung aller Exzitonen wurde von ADACHI *et al.* im Jahre 2012 auf rein organische, metallfreie Emitter erweitert.<sup>28</sup>

## 1.2 Aufbau einer *OLED*

Eine *OLED* ist aus mehreren Schichten aufgebaut. Die sechs wichtigsten sind im Schema 1.1 dargestellt. Die unterste Schicht stellt das Substrat dar. Auf ihr sind nacheinander Anode, Lochleiter-, Emitter-, Elektronenleiter-Schicht und Kathode aufgetragen.



Schema 1.1: Schematischer Aufbau einer *OLED*.

Das Substrat dient als Basis für die Aufbringung der verschiedenen Schichten und besteht gewöhnlich aus Glas.<sup>29-30</sup> Es werden jedoch auch Substrate aus Plastik erforscht, die u. a. aus Polyethylenterephthalat (PET) oder aus Polyethylennaphthalat (PEN) bestehen. Der Grund hierfür ist, dass mit Substraten aus Plastik sehr flexible und biegsame *OLEDs* hergestellt werden können.<sup>31-32</sup> Auf dem Substrat ist die Anode aufgebracht. Als positiv geladene Elektrode injiziert sie Löcher in die Lochleiter-Schicht. Da über die Anode gewöhnlich die Auskopplung des in der *OLED* erzeugten Lichts stattfindet, muss sie transparent sein. Das *TCO*-Material (*transparent conductive oxide*, kurz *TCO*) Indium-Zinn-Oxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )<sub>0.9</sub>( $\text{SnO}_2$ )<sub>0.1</sub> (*indium tin oxide*, kurz *ITO*) entspricht diesen Anforderungen und wird daher bevorzugt als Anodenmaterial eingesetzt.<sup>33-36</sup> Alternative Materialien für die Anode stellen dotiertes Zinkoxid (bspw.  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (*AZO*) oder  $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ )<sup>10, 37</sup> dar oder Kohlenstoffnanoröhrchen (Fullerene oder Graphen)<sup>10, 38</sup>. Die negativ geladene Elektrode, die sog. Kathode, ist zuständig für die Elektroneninjektion. Um die Elektroneninjektion in die Elektronenleiter-Schicht zu erleichtern, sollte die Austrittsenergie der Elektronen möglichst gering sein. Daher eignen sich für die Kathode besonders unedle Metalle wie Aluminium, Barium, Magnesium, Calcium oder Kupfer.<sup>10-11, 36</sup>

## Einleitung

Zwischen der Anode und der Kathode befinden sich die Lochleiter-, die Elektronenleiter- und die Emitter-Schicht. Die Lochleiter dienen zum Ladungstransport der Löcher in die Emitter-Schicht. Sie bestehen aus elektronenreichen, aromatischen Molekülen, die eine niedrige Elektronenaffinität besitzen. Ihr Molekülgerüst wird von elektronenschiebenden Gruppen (*electron donating groups*, kurz *EDGs*) bestimmt, die Radikalkationen stabilisieren können.<sup>10, 39-40</sup> Lochleiter enthalten häufig Einheiten wie Diphenylamin, Triphenylamin oder Carbazol (Abb. 1.1).<sup>10, 39-40</sup>

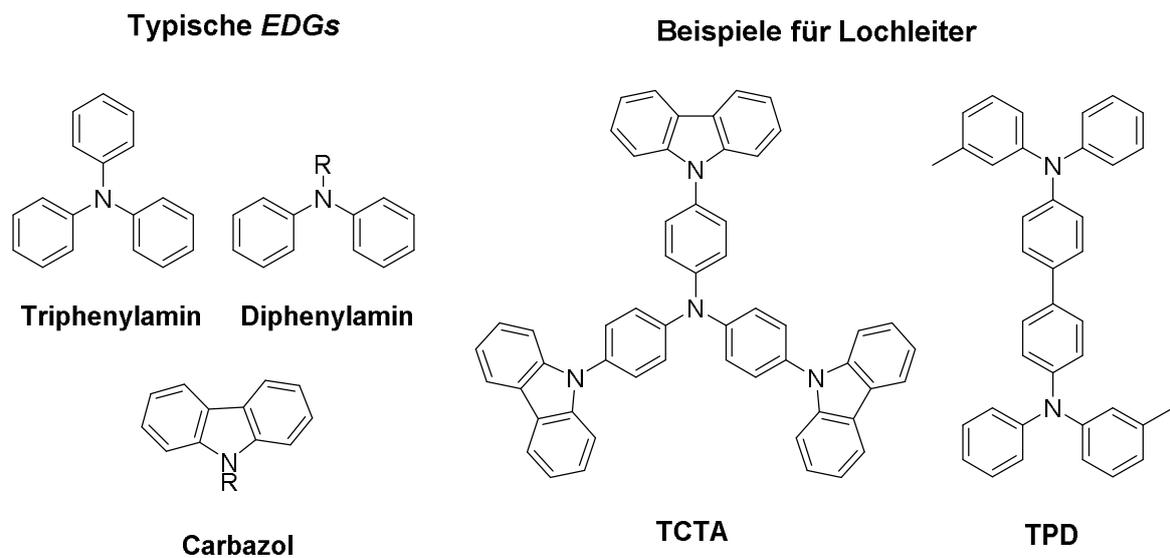


Abb. 1.1: Ausgewählte EDGs und Lochleiter.

Die Elektronenleiter hingegen bestehen aus elektronenarmen, aromatischen Molekülen mit hoher Elektronenaffinität und dienen dem Transport von Elektronen in die Emitter-Schicht. Da hierbei Radikalanionen stabilisiert werden müssen, findet man bei Elektronenleitern häufig elektronenziehende Gruppen (*electron withdrawing groups*, kurz *EWGs*) vor.<sup>10, 39-40</sup> Typische *EWGs* sind Pyridin, Triazin, Triazol, Oxadiazol, Benzimidazol, Sulfon, oder Phosphinoxid (Abb. 1.2).<sup>10, 39-40</sup>

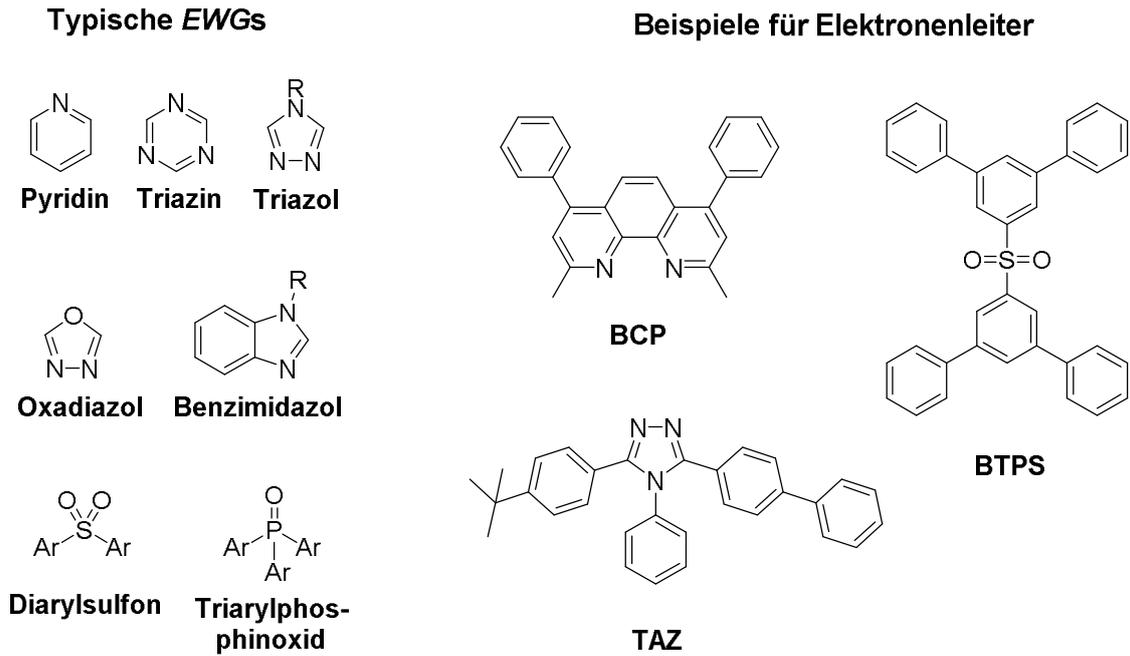


Abb. 1.2: Ausgewählte EWGs und Elektronenleiter.

Zwischen den beiden Leiterschichten befindet sich die Emitter-Schicht. Diese besteht aus einer organischen Matrix, in der einzelne Emitter-Moleküle mit Konzentrationen von bis zu 10 wt% eingebettet sind.<sup>10</sup> Die Matrix muss sowohl den Lochtransport als auch den Elektronentransport zu den Emitter-Molekülen ermöglichen. Aus diesem Grund eignen sich bevorzugt bipolare Matrix-Materialien, wie bspw. *p*-TPA-*p*-PTAZ oder BUPH1, die sowohl EDGs als auch EWGs enthalten (Abb. 1.3).<sup>40-41</sup>

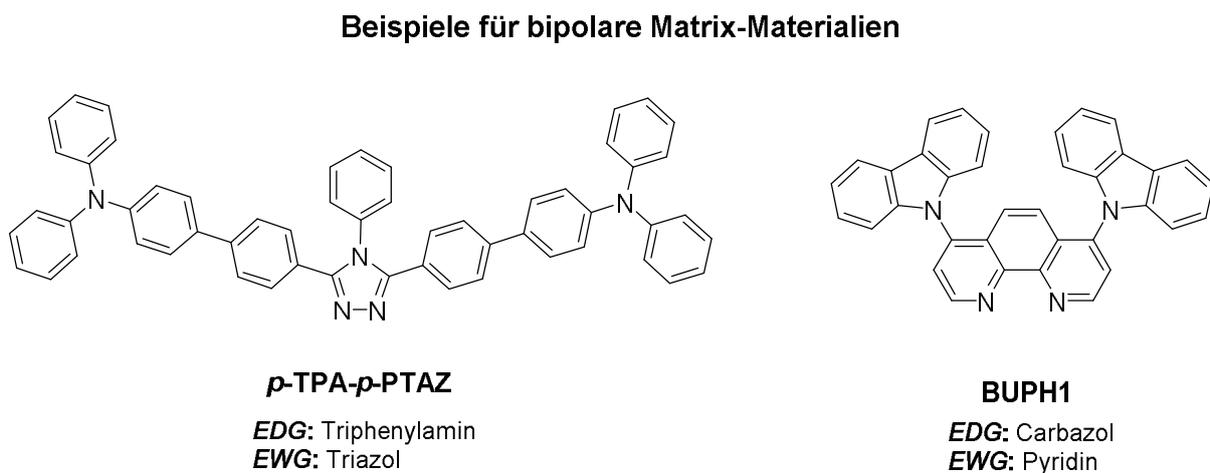


Abb. 1.3: Ausgewählte bipolare Matrix-Materialien.

Die Emittermaterialien bei *OLEDs* lassen sich grob in drei Klassen einteilen: Prompte Fluoreszenz-Emitter (Abb. 1.4 links), Phosphoreszenz-Emitter (Abb. 1.4 mitte) und

## Einleitung

*TADF*-Emitter (Abb. 1.4 rechts). Zu Beginn der *OLED*-Entwicklung in den 1990er Jahren ist vor allem auf Emitter mit prompter Fluoreszenz gesetzt worden, z. B. auf Emitter wie DCM oder  $[\text{Alq}_3]$  (Abb. 1.4, links).<sup>1, 42-45</sup> Eingebaut in einer *OLED* können diese jedoch nur 25 % der bei der Rekombination von Elektron und Loch gebildeten Exzitonen zur Erzeugung von Licht nutzen (siehe Kapitel 1.4).<sup>25, 27, 29-30, 46-47</sup> Um das Effizienzproblem in den Griff zu bekommen, sind ab den späten 1990er Jahren Phosphoreszenz-Emitter („*triplet emitter*“) mit schweren Edelmetallzentren, wie Platin oder Iridium, entwickelt worden (Abb. 1.4, mitte).<sup>25, 27, 47-52</sup> Da diese Emitter alle Exzitonen zur Aussendung von Licht nutzen können, beträgt ihre theoretische Effizienz in einer *OLED* 100 %. Einer ihrer bekanntesten Vertreter ist der Emitter *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ .<sup>11, 27, 53</sup> Auf der Suche nach günstigeren Alternativen gleicher Effizienz wie die Phosphoreszenz-Emitter sind seit 2011 große Forschungsanstrengungen in *TADF*-Emitter unternommen worden.<sup>10, 26-28, 54-60</sup> Im Unterschied zu den prompten Fluoreszenz-Emittern weisen diese eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*TADF*) auf. Neben zahlreichen Cu(I)-Komplexen<sup>10, 26-27, 54-58</sup> gehören zu dieser Emitterklasse auch einige, rein organische Moleküle (Abb. 1.4, rechts).<sup>10, 28, 59-60</sup>

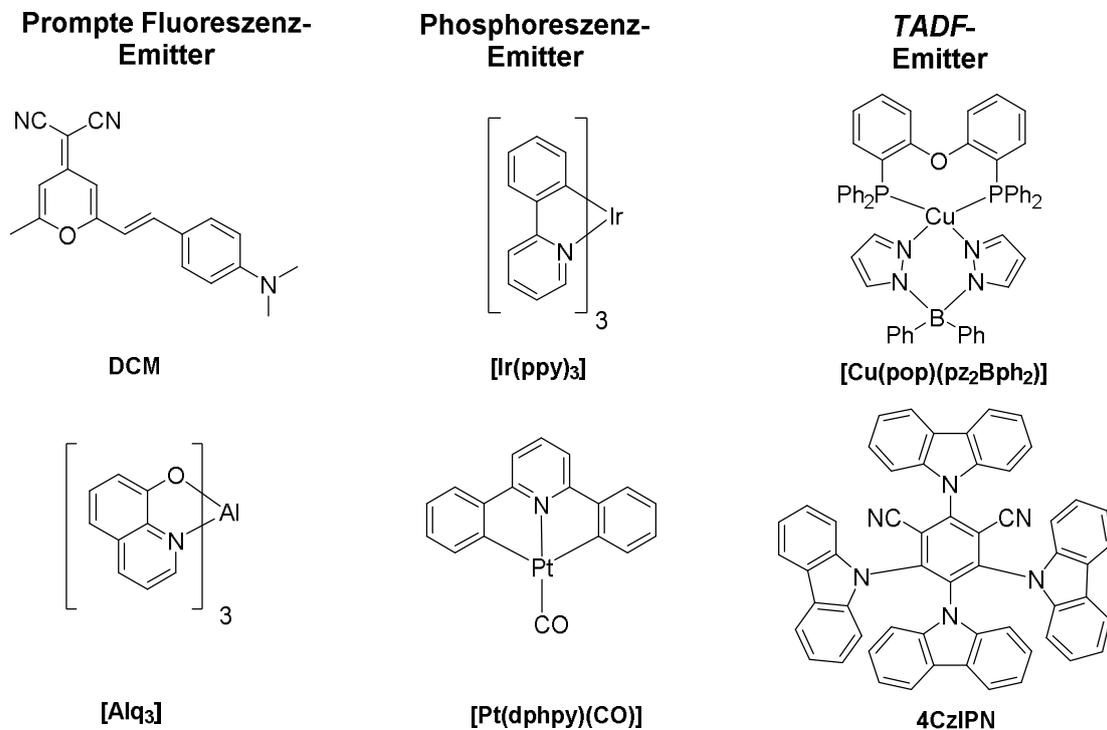


Abb. 1.4: Ausgewählte prompte Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und *TADF*-Emitter.

### 1.3 Beschichtungstechniken bei einer *OLED*

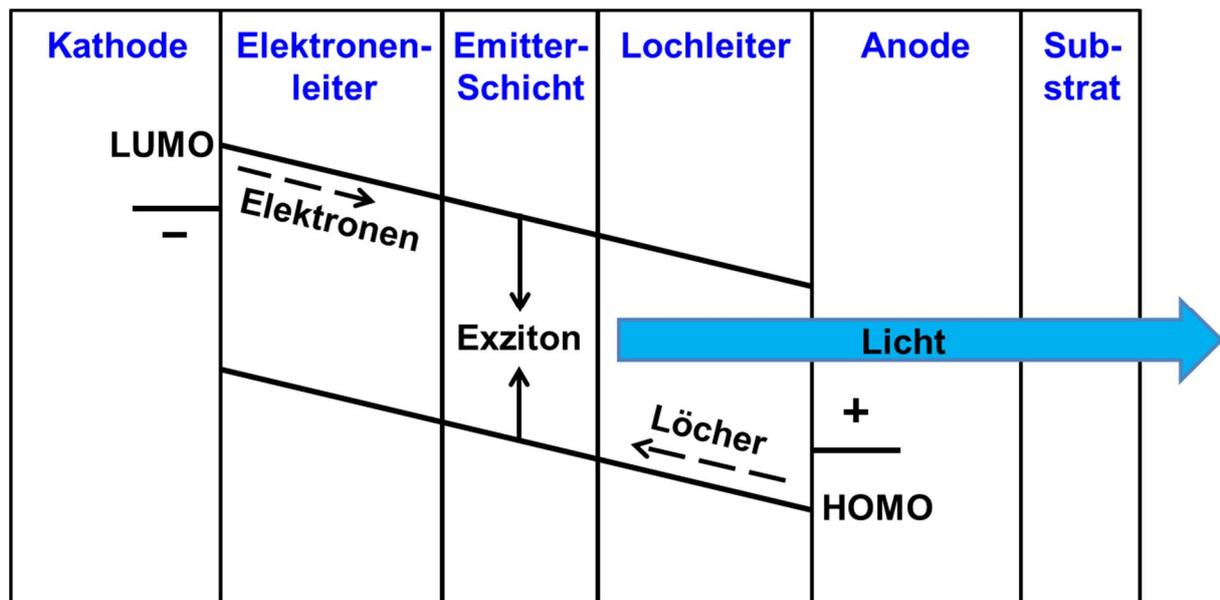
Zur Aufbringung der Schichten auf das Substrat einer *OLED* werden gewöhnlich folgende zwei Prozessierungstechniken angewendet: Die physikalische Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*, kurz *PVD*) und die Rotationsbeschichtung (*spin coating*).<sup>10-11, 61</sup>

Bei der *PVD* werden die Materialien in einer Vakuumkammer mit einem Druck von unter  $10^{-5}$  mbar und Temperaturen von bis zu 1000 °C sublimiert und auf dem kühlen Substrat abgeschieden. Mit dieser Methode lassen sich sehr reine Schichten mit definierter Schichtdicke erzeugen, was die Lebensdauer der *OLED* erhöht. Ein bedeutender Nachteil dieser Technik ist, dass nur sublimierbare Stoffe verwendet werden können. Um die Sublimationsfähigkeit der Stoffe zu erhöhen, sollten die abzuscheidenden Moleküle daher möglichst klein und thermisch stabil sein. Ein weiterer Nachteil dieser Technik ist, dass sie sehr energie- und kostenintensiv ist. Dies liegt einerseits daran, dass zur Sublimation meist sehr niedrige Drücke sowie hohe Temperaturen erforderlich sind, andererseits auch, dass die Sublimationsdämpfe sich auf allen Flächen der Vakuumkammer abscheiden und nicht nur auf den gewünschten. Aufgrund dieser Problematiken ist die *PVD* eher für kleinflächige *OLEDs* mit hoher Qualität vorgesehen.<sup>10-11, 61</sup>

Ein wesentlich günstigeres Verfahren zur Auftragung der einzelnen Schichten ist die Rotationsbeschichtung. Hierbei werden die Materialien in einem geeigneten, leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst und die Lösung auf das Substrat aufgeschleudert. Die Verwendung eines „orthogonalen Lösungsmittelsystems“ ist sehr wichtig, um das Lösen von bereits aufgetragenen Schichten zu verhindern. Der Vorteil dieser Technik ist, dass im Vergleich zur *PVD* große Flächen sehr kostengünstig mit Schichtmaterialien aufgetragen werden können. Der Nachteil ist, dass die Schichtdicke während des Beschichtungsprozesses kaum kontrolliert werden kann. Darüber hinaus ist die Qualität der mit Rotationsbeschichtung aufgetragenen Schichten derzeit noch zu gering, was sich negativ auf die Lebensdauer der *OLED* auswirkt.<sup>10-11, 61</sup>

## 1.4 Funktionsprinzip einer *OLED*

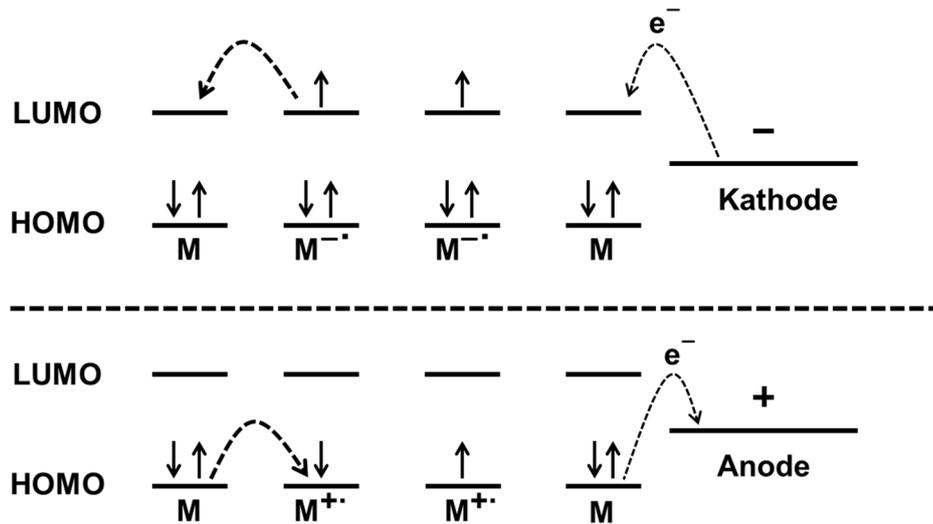
Eine *OLED* basiert auf dem Prinzip der Elektrolumineszenz. Darunter versteht man die Lichtaussendung von Stoffen, die zuvor elektrisch angeregt worden sind.<sup>11</sup> Im Schema 1.2 ist die Funktionsweise einer *OLED* in vereinfachter Weise dargestellt.



Schema 1.2: Funktionsprinzip einer *OLED*.

Wird eine elektrische Spannung zwischen Kathode und Anode angelegt, werden Elektronen von der Kathode in das LUMO der Elektronenleiter-Schicht und Löcher von der Anode in das HOMO der Lochleiter-Schicht injiziert. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes wandern die Elektronen zur Anode und die Löcher zur Kathode. Wenn Elektron und Loch in der Emitter-Schicht rekombinieren, bildet sich ein Exziton. Zerfällt dieses, wird Energie auf das Emitter-Molekül übertragen, das diese Energie wiederum in Form von Licht an die Umgebung abgeben kann. Über eine transparente Elektrode wird das emittierte Licht aus der *OLED* ausgekoppelt.<sup>10, 29, 61</sup>

Der Ladungstransport in den organischen Leiterschichten erfolgt über lokalisierte Zustände durch einen Hüpfprozess („*hopping process*“). Dabei werden Elektronen durch Radikalanionen ( $M^{\cdot-}$ ) (Schema 1.3, oben) und Löcher durch Radikalkationen ( $M^{\cdot+}$ ) (Schema 1.3, unten) auf jeweils benachbarte Neutralkmoleküle ( $M$ ) übertragen (Schema 1.3).<sup>10, 36, 39, 61-62</sup>



Schema 1.3: Darstellung des Ladungstransports zwischen Radikal-Kationen bzw. -Anionen ( $M^{\bullet+}$  oder  $M^{\bullet-}$ ) und neutralen Molekülen (M) in einer OLED. Die Pfeile repräsentieren die Elektronenspins und  $e^-$  repräsentiert das Elektron.<sup>10</sup>

Die Rate  $k_{AB}$  der Ladungsübertragung von einem Molekül A auf ein benachbartes Molekül B kann durch Gleichung 1 beschrieben werden:

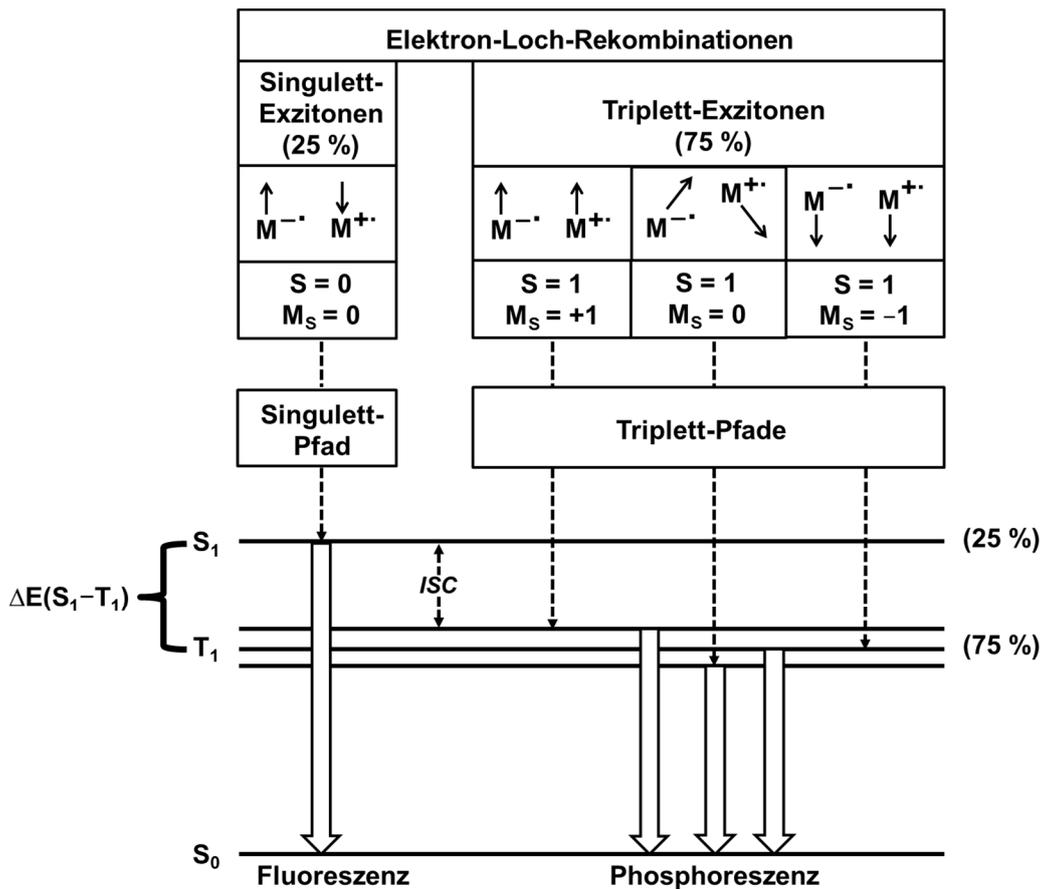
$$k_{AB} = (H_{AB})^2 \frac{1}{h\sqrt{(4\pi k_b \lambda T)}} e^{\left(-\frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4k_b \lambda T}\right)}$$

Gleichung 1: Quantitative Beschreibung des Hüpfprozesses.  $k_{AB}$  ist die Rate der Ladungsübertragung,  $H_{AB}$  die Überlappung der Wellenfunktion der beim Ladungstransfer beteiligten Moleküle A und B,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $k_b$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $\lambda$  die Reorganisationsenergie und  $\Delta G$  die freie Gibbsche Enthalpie.<sup>10, 63</sup>

Demnach erfolgt die Übertragung der Ladung umso leichter, je ausgeprägter die Überlappung  $H_{AB}$  der beteiligten Molekül-Wellenfunktionen ist, je geringer die Reorganisationsenergie  $\lambda$  zwischen A und B ist und je kleiner die freie Enthalpie  $\Delta G$  ist. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt sich ebenfalls positiv auf die Zunahme der Rate  $k_{AB}$  aus.<sup>10, 63</sup> Organische Moleküle mit einer planaren, starren Struktur und einem aromatischen  $\pi$ -System eignen sich besonders gut für den Ladungstransport.<sup>10, 62</sup> So werden beispielsweise Triarylamine bevorzugt als Lochleiter verwendet, da sie ihre trigonal-planare Struktur vom Grundzustand „ $[Ar_3N]$ “ hin zum angeregten Radikalkation-Zustand „ $[Ar_3N]^{\bullet+}$ “ nur geringfügig ändern.<sup>64-66</sup>

## Einleitung

Begegnen sich Elektron und Loch auf ihrer Wanderung durch die Schichten der *OLED*, können diese beiden Ladungsträger aufgrund der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung ein Elektron-Loch-Paar (bzw. Exziton) bilden. Hierbei handelt es sich um einen gebundenen Zustand zweier unterschiedlich geladener Teilchen, die zusammen als ein elektrisch neutrales Quasiteilchen betrachtet werden können. Da die beiden Ladungsträger jeweils ein ungepaartes Elektron mit Spinquantenzahl  $s = \frac{1}{2}$  und magnetischer Spinquantenzahl  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  aufweisen, können die bei der Rekombination von Elektron und Loch gebildeten Exzitonen entweder einen Singulett-Zustand ( $S = 0$ ;  $M_s = 0$ ) oder einen von drei unterschiedlichen Triplett-Zuständen ( $S = 1$ ,  $M_s = +1$  oder  $S = 1$ ,  $M_s = 0$  oder  $S = 1$ ,  $M_s = -1$ ) annehmen.<sup>27, 30, 67-69</sup> Da die vier Zustände bei der Bildung der Exzitonen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten, führt dies dazu, dass spin-statistisch stets 25 % Singulett-Exzitonen und 75 % Triplett-Exzitonen in einer *OLED* gebildet werden (Schema 1.4).<sup>27, 30, 67-69</sup>



Schema 1.4: Elektron-Loch-Rekombinationen unter Berücksichtigung des Spins. Die durchgezogenen Pfeile repräsentieren den Elektronenspin der Ladungsträger  $M$  und die gestrichelten Pfeile die Relaxationspfade der Exzitonen.  $S$  beschreibt den Gesamtspin und  $M_s$  die magnetische Spinquantenzahl.  $S_1$  und  $T_1$  sind die untersten angeregten Zustände der Emittoren. *ISC* steht für *intersystem crossing*.

Rekombinieren Elektron und Loch in der Emitter-Schicht, kann sich das Exziton zum Beispiel aus einem negativ geladenen Matrix-Molekül („Elektron“) und aus einem positiv geladenen Emitter-Molekül („Loch“) zusammensetzen. Wenn dieses Exziton unter dem Einfluss des elektrischen Feldes relaxiert, springt die negative Überschussladung des Matrix-Moleküls auf das Emitter-Molekül über. Je nach Spinzustand des Exzitons findet die Relaxation entweder über einen Singulett- oder einen Triplett-Pfad statt. Das Resultat dieser Exziton-Relaxation ist ein Matrix-Molekül im elektronischen Grundzustand sowie ein Emitter-Molekül im elektronisch angeregten Zustand. Da der Spinzustand bei der Relaxation des Exzitons auf das Emitter-Molekül übertragen wird, erhält man durch diesen Vorgang 25 % angeregte Emitter-Moleküle im Singulett-Zustand  $S$  und 75 % angeregte Emitter-Moleküle im Triplett-Zustand  $T$ .<sup>27, 30, 67-69</sup> Über die Boltzmann-Verteilung stehen beide Zustände in einem thermischen Gleichgewicht und können durch *intersystem crossing* (kurz *ISC*), worunter man einen strahlungslosen Prozess unter Spinumkehr ( $S \leftrightarrow T$ ) versteht,<sup>70</sup> ineinander überführt werden.<sup>27, 30, 67-69</sup> Um eine möglichst hohe Rate für das *ISC* zu erzielen, sollte die Spin-Bahn-Kopplung (*spin-orbit coupling*, kurz *SOC*) der am *ISC* beteiligten Zustände möglichst effektiv sein. Dies ist gegeben, wenn das Molekül aus Atomen mit hoher Ordnungszahl besteht, bspw. aus Atomen wie Pt oder Ir („*triplet emitter*“).<sup>27, 30, 67-69</sup> Zudem wird die *ISC*-Rate erhöht, je kleiner der Energieabstand  $\Delta E(S_1-T_1)$  ist.<sup>27, 30, 67-69</sup> Insbesondere für *TADF*-Emitter ist ein kleines  $\Delta E(S_1-T_1)$  von großer Bedeutung, damit der energetisch höherliegende  $S_1$ -Zustand thermisch über *ISC* aus dem  $T_1$ -Zustand populierte werden kann (siehe Kapitel 1.6.3). Damit der Energieabstand  $\Delta E(S_1-T_1)$  möglichst klein wird, sollten sich im  $T_1$ -Zustand die beiden ungepaarten Elektronen mit gleichem Spin so weit wie möglich räumlich entfernt voneinander aufhalten können. Der Grund dafür ist, dass nur Elektronen mit gleichem Spin – aufgrund der Pauli-Repulsion – eine stabilisierende „Austauschenergie“ erfahren, die umso kleiner wird, je mehr Raum den Elektronen zur Verfügung steht.<sup>27, 30, 67-69</sup> Emmitter, die aus großen, aromatischen Systemen mit Donor-Akzeptor-Einheiten bestehen, oder einen hohen *MLCT*-Anteil im  $T_1$ -Zustand aufweisen, haben vergleichsweise geringe  $\Delta E(S_1-T_1)$ .<sup>27-28, 30, 60, 67-69, 71</sup> Fallen die angeregten Emitter-Moleküle schließlich in ihren Grundzustand, können sie die überschüssige Energie in Form von Licht aussenden. Dies geschieht entweder über Fluoreszenz ( $S_n \rightarrow S_0$ ) oder Phosphoreszenz ( $T_n \rightarrow S_0$ ).

## 1.5 Effizienz einer *OLED*

Eine wichtige Größe, um die Effizienz einer *OLED* zu beschreiben, ist die externe Quantenausbeute (*external quantum efficiency*, kurz *EQE*). Sie ist definiert als Verhältnis zwischen Anzahl Photonen, die aus der *OLED* austreten, und Anzahl an Ladungsträgern (Elektronen bzw. Löcher), die dafür in die *OLED* injiziert werden müssen. Über Gleichung 2 lässt sich die *EQE* einer *OLED* berechnen:<sup>27, 72</sup>

$$EQE = \gamma\beta\phi_{PL}\chi_{out}$$

**Gleichung 2:** Formel zur Berechnung der externen Quantenausbeute *EQE* einer *OLED*. Dabei repräsentiert  $\gamma$  das Verhältnis zwischen Anzahl der Elektron-Loch-Rekombinationen zur Anzahl der dafür injizierten Ladungsträger,  $\beta$  den Anteil der Exzitonen, die vom Emitter aufgrund von Spin-Beschränkungen tatsächlich zur Emission von Licht genutzt werden können,  $\phi_{PL}$  die Photolumineszenz-Quantenausbeute des Emitters und  $\chi_{out}$  den optischen Auskopplungsfaktor.

Nach Gleichung 2 setzt sich die *EQE* einer *OLED* aus vier Größen zusammen. Die erste Größe  $\gamma$  beschreibt, wie hoch der Anteil der rekombinierten Ladungsträger im Verhältnis zur Gesamtmenge der injizierten Ladungsträger ist. Der Wert für  $\gamma$  nimmt zu, je ausgeglichener das Verhältnis zwischen Elektronen und Löchern in der Emitter-Schicht der *OLED* ist. Das Maximum von  $\gamma = 1$  wird erreicht, wenn die Schichten der *OLED* gut aufeinander abgestimmt sind und die Ladungsdichte in den einzelnen Schichten möglichst gering ist.<sup>27, 72</sup> Wenn die Ladungsdichte in der Emitter-Schicht zu hoch werden würde (bspw. bei der Erzeugung von hohen Helligkeiten), wäre es denkbar, dass die Bildung von Exzitonen ausbliebe, weil bereits alle Emitter angeregt worden sind („Sättigungseffekt“). Elektronen und Löcher würden dann ohne zu rekombinieren weiterwandern, was einen Effizienzverlust der *OLED* bedeutet.<sup>27, 73</sup> Damit diese Art von Verlust nicht zu groß wird, weisen moderne *OLEDs* zwischen der Emitter-Schicht und den angrenzenden Leitungsschichten eine Elektronblockier- bzw. eine Lochblockier-Schicht auf. Diese beiden zusätzlichen Schichten sollen sicherstellen, dass die Rekombination von Elektron und Loch ausschließlich in der Emitter-Schicht erfolgt.<sup>74</sup> Damit eine Sättigung angeregter Emitter erst bei möglichst hohen Ladungsdichten auftritt, sollten die angeregten Emitter eine kurze Lebensdauer aufweisen.<sup>27, 73</sup>

Die zweite Größe  $\beta$  gibt an, welchen Anteil der in einer *OLED* gebildeten Exzitonen die Emitter zur Aussendung von Licht nutzen können. Wie im Kapitel 1.4 beschrieben,

entstehen bei der Rekombination von Elektronen und Löchern 25 % Exzitonen mit Singulett-Zustand und 75 % mit Triplett-Zustand.<sup>27, 30, 67-69</sup> Viele Emittter können jedoch nicht alle Exzitonen zur Emission von Licht nutzen. Beispielsweise können klassische, prompte Fluoreszenz-Emitter nur die Singulett-Exzitonen zur Lichtemission nutzen, jedoch nicht die Triplett-Exzitonen (siehe Kapitel 1.6.1). Für diesen Emitter-Typ beträgt  $\beta$  maximal 0.25.<sup>27, 72</sup> Phosphoreszenz- und *TADF*-Emittter können sowohl die Singulett- als auch die Triplett-Exzitonen zur Lichtemission nutzen. Bei Phosphoreszenz-Emittern erfolgt dies über das Verfahren *triplet harvesting*, bei *TADF*-Emittern über *singlet harvesting* (siehe Kapitel 1.6.2 und 1.6.3). Sowohl Phosphoreszenz- als auch *TADF*-Emittter können daher den maximalen Wert  $\beta = 0.25 + 0.75 = 1$  annehmen.<sup>27, 72</sup>

Die dritte Größe in Gleichung 2 beschreibt die Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$ . Sie gibt den Anteil der angeregten Emittter an, die im Durchschnitt unter Lichtemission in den Grundzustand zurückfallen. Durch Gleichung 3 wird  $\Phi_{\text{PL}}$  berechnet und sollte für einen Emittter so hoch wie möglich sein.<sup>27</sup> Der Emittter *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] erreicht beispielsweise eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von nahezu 100 % und ist damit bestens geeignet als Emitttermaterial für *OLEDs*.<sup>27, 53, 75-76</sup>

$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{k_{\text{r}}}{k_{\text{r}} + k_{\text{nr}}} = \tau k_{\text{r}}$$

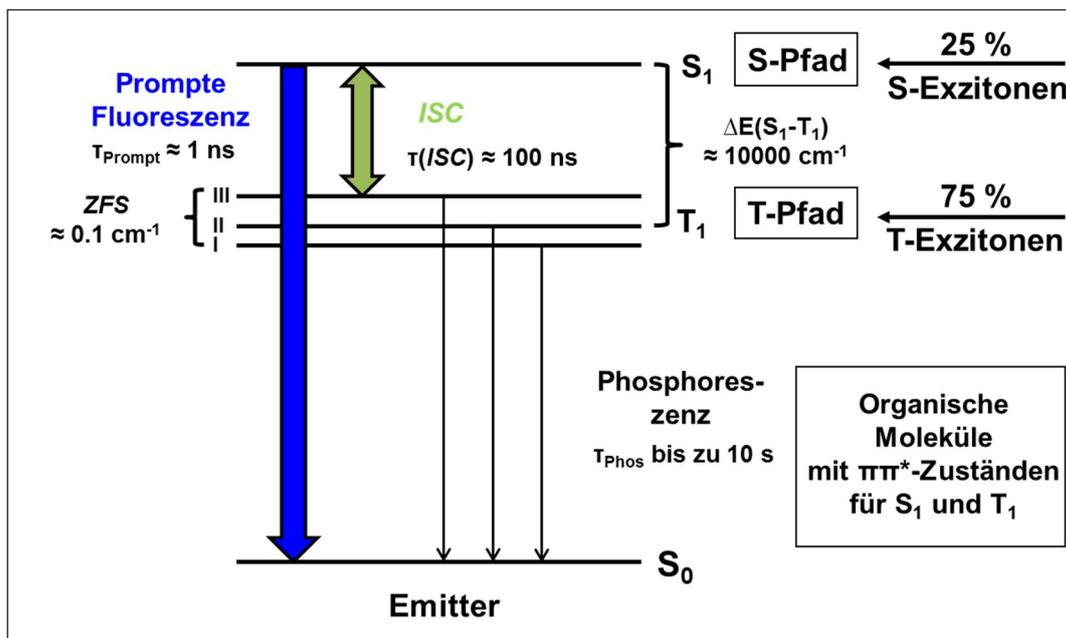
**Gleichung 3: Formel zur Berechnung der Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$  eines Emittters. Es repräsentieren  $k_{\text{r}}$  die radiative Rate,  $k_{\text{nr}}$  die nicht-radiative Rate und  $\tau$  die Lebensdauer.**

Die vierte und letzte Größe in Gleichung 2 ist der optische Auskopplungsfaktor  $\chi_{\text{out}}$ . Sie beschreibt das Verhältnis zwischen Anzahl erzeugter Photonen innerhalb der *OLED* und Anzahl Photonen, die aus der *OLED* ausgekoppelt werden können. Für herkömmliche Mehrschichten-*OLEDs* mit flachem Aufbau, transparenter *ITO*-Anode und Glassubstrat liegt der Auskopplungsfaktor bei 20–30 %. Der Rest des in der Emittter-Schicht erzeugten Lichts kann nicht aus der *OLED* austreten (teilweise aufgrund von Totalreflexionen).<sup>27, 72</sup> Wird hypothetisch angenommen, dass  $\gamma = 1$ ,  $\Phi_{\text{PL}} = 1$  und  $\chi_{\text{out}} = 0.2$ – $0.3$  betragen, erreicht eine *OLED* mit prompten Fluoreszenz-Emittern ( $\beta = 0.25$ ) maximal eine *EQE* von 5–7.5 % und eine mit Phosphoreszenz- bzw. *TADF*-Emittern ( $\beta = 1$ ) eine *EQE* von maximal 20–30 %.

## 1.6 Photophysik verschiedener Emitter-Typen

### 1.6.1 Prompte Fluoreszenz-Emitter

Wenn Elektronen und Löcher in der Emitter-Schicht einer *OLED* rekombinieren, entstehen – wie bereits im Kapitel 1.4 beschrieben – 25 % Singulett-Exzitonen und 75 % Triplett-Exzitonen. Relaxieren die Exzitonen über den Singulett- bzw. Triplett-Pfad (S- bzw. T-Pfad), erhält man 25 % angeregte Emitter in einem Singulett-Zustand und 75 % in einem Triplett-Zustand (Schema 1.5).<sup>27, 30, 67-69</sup>



Schema 1.5: Photophysikalische Eigenschaften von prompten Fluoreszenz-Emittern. Die Aufspaltung des  $T_1$ -Zustands in seine Triplett-Unterzustände wird als Nullfeldaufspaltung (*zero field splitting*, kurz *ZFS*) bezeichnet.

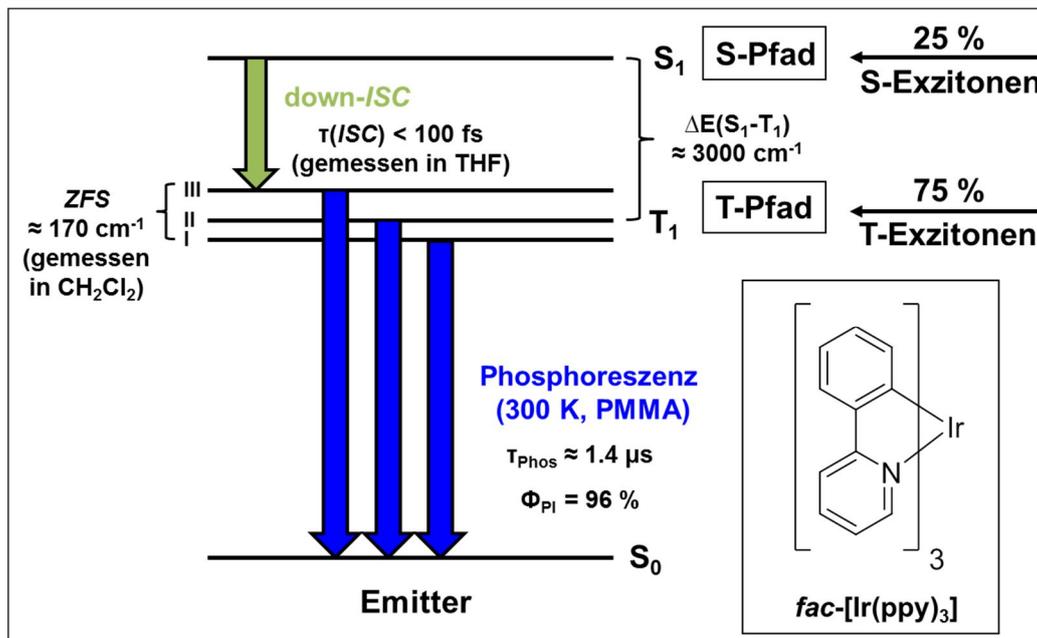
Besteht der Emitter aus rein organischen Molekülen mit ausgedehntem  $\pi$ -System, lassen sich die beiden untersten angeregten Zustände  $T_1$  und  $S_1$ , aus denen nach der Regel von KASHA die Lumineszenz erfolgt,<sup>77-78</sup> als  $\pi\pi^*$ -Zustände beschreiben. Da die Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands mit  $\tau_{\text{Prompt}} \approx 1\text{--}100$  ns kürzer ist als die Zeitdauer für das *intersystem crossing* mit  $\tau(\text{ISC}) \approx 0.1\text{--}1$   $\mu\text{s}$ , relaxieren angeregte organische Emitter üblicherweise aus dem  $S_1$ -Zustand über prompte Fluoreszenz.<sup>27, 30, 67-69, 78-79</sup> Die radiative Lebensdauer des  $T_1$ -Zustands  $\tau_{\text{Phos}}$  ist mit bis zu 10 s sehr lang. Da die nicht-radiativen Prozesse schneller als die Phosphoreszenz ablaufen, wird die Energie des angeregten  $T_1$ -Zustands in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben.<sup>27, 30, 67-69</sup> Der Grund für die lange

Lebensdauer des  $T_1$ -Zustands ist der streng spin-verbotene  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang, da die *SOC* rein organischer Emitter sehr schwach ist. Die schwache *SOC* solcher Emitter spiegelt sich auch in der geringen Nullfeldaufspaltung (*zero field splitting*, kurz *ZFS*) mit  $ZFS = \Delta E(III-I) \approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$  wider. Zum Vergleich: Die *ZFS* des Phosphoreszenz-Emitters *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] beträgt bis zu  $170 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>27, 30, 67-69</sup>

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass prompte Fluoreszenz-Emitter in einer *OLED* nur die Singulett-Exzitonen zur Emission nutzen können, nicht jedoch die Triplett-Exzitonen. Die maximale interne Effizienz (*internal quantum yield*, kurz *IQE*) solcher Emitter ist auf  $IQE = 25 \%$  beschränkt.

## 1.6.2 Phosphoreszenz-Emitter („triplet harvesting“)

Emitter mit schweren Zentralatomen, wie bspw. Pt oder Ir, können sowohl die Singulett-Exzitonen als auch die Triplett-Exzitonen zur Emission von Licht nutzen. Dies geschieht über das Verfahren „triplet harvesting“,<sup>27, 30, 67-69</sup> das im Folgenden am Beispiel des Phosphoreszenz-Emitters *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] erläutert wird (Schema 1.6).



Schema 1.6: Photophysikalische Eigenschaften des Phosphoreszenz-Emitters *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>].

Nach den Elektron-Loch-Rekombinationen und den Relaxationen der Exzitonen befinden sich, wie bereits mehrfach erwähnt, 25 % der Emitter im angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  und 75 % im angeregten Triplett-Zustand  $T_1$ . Da die *SOC* von *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] sehr effektiv ist, erfolgt ein schnelles *down-ISC*, wodurch alle angeregten Emitter im  $S_1$ -Zustand in den energetisch tieferen  $T_1$ -Zustand überführt werden. Die im Lösungsmittel THF gemessene Zeitdauer für das *ISC* wird bei *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] mit weniger als 100 fs angegeben. Jedoch nicht nur das *ISC* ist bei *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] aufgrund der hohen *SOC* sehr effektiv, sondern auch die Phosphoreszenz. Letzteres zeigt sich darin, dass der Emitter eine sehr geringe  $T_1$ -Lebensdauer von  $\tau_{\text{Phos}}(300 \text{ K, PMMA}) = 1.6 \mu\text{s}$  aufweist und die Quantenausbeute mit  $\Phi_{\text{PL}} = 96 \%$  nahezu maximal ist.<sup>27, 68, 80-82</sup>

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Phosphoreszenz-Emitter mit hoher effektiver *SOC*, wie *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>], durch das Verfahren *triplet harvesting* theoretisch alle bei der Elektrolumineszenz gebildeten Exzitonen nutzen können. Die maximale interne Effizienz solcher Emitter beträgt  $\text{IQE} = 100 \%$ .<sup>27, 30, 67-69</sup> Phosphoreszenz-Emitter haben aber nicht nur Vorteile gegenüber prompten Fluoreszenz-Emittern, sondern auch Nachteile. Da Phosphoreszenz-Emitter edle Metalle wie Platin oder Iridium enthalten, die in der Natur sehr rar sind,<sup>83</sup> ist ihre Herstellung vergleichsweise teuer. Darüber hinaus weisen diese Emitter eine relativ lange  $T_1$ -Lebensdauer auf.<sup>27</sup> Bei *OLEDs* ist dies nicht erwünscht, da Emitter mit einer langen  $T_1$ -Lebensdauer früher abgesättigt sind sowie Triplett-Triplett-Auslöschungen zwischen Emitter-Molekülen auftreten können. Beides mindert die Effizienz der *OLED*.<sup>27, 68, 73</sup>

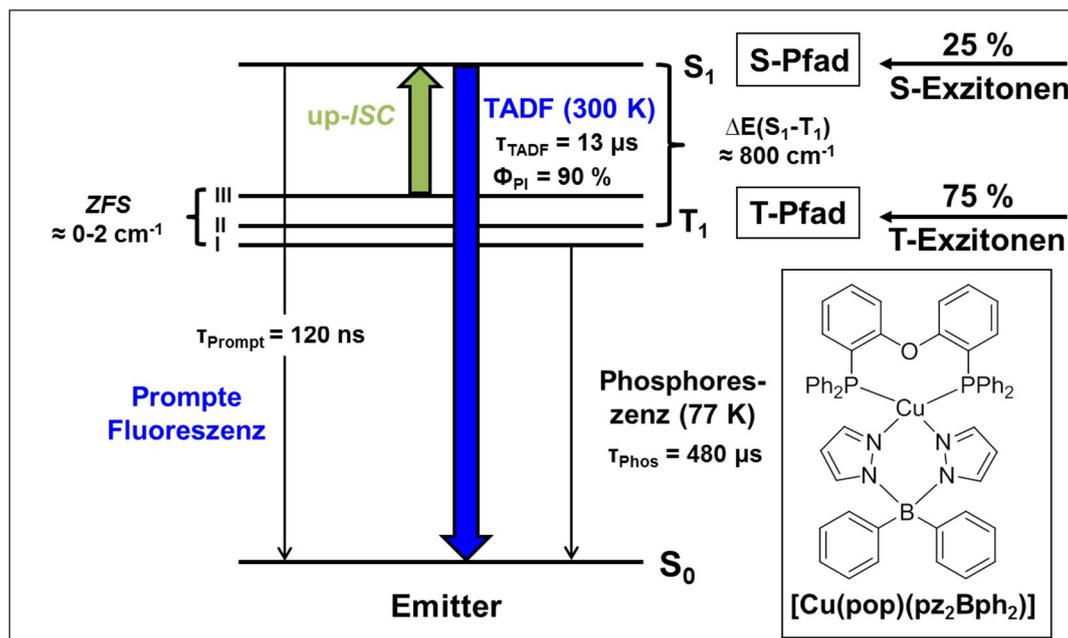
### 1.6.3 *TADF*-Emitter („*singlet harvesting*“)

Im Jahre 2011 haben YERSIN *et al.* einen photophysikalischen Mechanismus vorgestellt, der es auch Emittern mit schwacher *SOC* erlaubt, alle bei der Elektrolumineszenz gebildeten Exzitonen zur Emission von Licht zu nutzen.<sup>26-27</sup> Da bei diesem Mechanismus die Emitter im angeregten  $T_1$ -Zustand zunächst in den angeregten  $S_1$ -Zustand überführt werden, bevor ihre Energie in Form von Fluoreszenz abgegeben wird, spricht man von „*singlet harvesting*“.<sup>26-27, 68</sup> Damit *singlet harvesting* überhaupt möglich ist, müssen die Emitter die Fähigkeit besitzen, *TADF* zu zeigen. Voraussetzung für das Auftreten von *TADF* ist, dass die Energielücke zwischen dem  $S_1$ -Zustand und dem  $T_1$ -Zustand

## Einleitung

thermisch überwunden werden kann. Damit dies möglich ist, sollte  $\Delta E(S_1-T_1) < 1500 \text{ cm}^{-1}$  betragen.<sup>26-27, 68</sup>

Am Beispiel des Emitters  $[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pz}_2\text{Bph}_2)]$  soll nun das Verfahren *singlet harvesting* erläutert werden (Schema 1.7).<sup>26, 68</sup> Nach Relaxation der Exzitonen über den S- und T-Pfad befinden sich wiederum 25 % der Emitter-Moleküle im angeregten Singulett-Zustand ( $S_n$ ) und 75 % der Emitter-Moleküle im angeregten Triplett-Zustand ( $T_n$ ). Über innere Umwandlung („*internal conversion*“) relaxieren diese angeregten Moleküle solange bis sie im untersten angeregten Zustand  $S_1$  bzw.  $T_1$  angekommen sind (KASHA-Regel).<sup>77-78</sup> Wenn der  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustand eines Emitters energetisch nahe beieinander liegt, wie im Falle von  $[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pz}_2\text{Bph}_2)]$  mit  $\Delta E(S_1-T_1) \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ , erfolgt zwischen diesen beiden Zuständen ein schnelles *ISC*. Das Besetzungsverhältnis beider Zustände ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben.<sup>26, 68</sup>



Schema 1.7: Photophysikalische Eigenschaften des *TADF*-Emitters  $[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pz}_2\text{Bph}_2)]$ .

Bei einer Temperatur von 77 K stellt sich das Gleichgewicht zwischen den beiden untersten angeregten Zuständen  $S_1$  und  $T_1$  so ein, dass nur der  $T_1$ -Zustand des Emitters besetzt ist. Eine Emission von Licht erfolgt dann ausschließlich über Phosphoreszenz ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Da  $[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pz}_2\text{Bph}_2)]$  eine sehr schwache *SOC* aufweist (erkennbar an  $ZFS \approx 0-2 \text{ cm}^{-1}$ ), ist der spin-verbotene  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang sehr unwahrscheinlich. Die Lebensdauer des  $T_1$ -Zustands von  $[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pz}_2\text{Bph}_2)]$  ist vergleichsweise lang und

beträgt  $\tau_{\text{Phos}}(\text{T}_1) = 480 \mu\text{s}$ . Wird die Temperatur schrittweise erhöht, verschiebt sich das Besetzungsverhältnis zwischen dem  $\text{T}_1$ - und  $\text{S}_1$ -Zustand zugunsten des  $\text{S}_1$ -Zustands. Da die Emission aus diesem Zustand deutlich schneller erfolgt (spin-erlaubter Übergang,  $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ ) als aus dem  $\text{T}_1$ -Zustand (spin-verbotener Übergang,  $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ ), führt dies dazu, dass der  $\text{S}_1$ -Zustand mittels *up-ISC* des  $\text{T}_1$ -Zustands stets neu populierte wird, um das ursprüngliche Besetzungsverhältnis aufrecht zu erhalten. Wenn die Lebensdauer des  $\text{S}_1$ -Zustands ( $\tau_{\text{Prompt}}(\text{S}_1) = 120 \text{ ns}$ ), wie bei  $[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pz}_2\text{BPh}_2)]$ , sehr viel kürzer ist als die des  $\text{T}_1$ -Zustands ( $\tau_{\text{Phos}}(\text{T}_1) = 480 \mu\text{s}$ ), erfolgt die Emission bei Raumtemperatur nur noch aus dem  $\text{S}_1$ -Zustand. Die Gesamtdauer des *TADF*-Vorgangs bei  $[\text{Cu}(\text{pop})(\text{pz}_2\text{BPh}_2)]$  beträgt  $\tau_{\text{TADF}} = 13 \mu\text{s}$  bei  $T = 300 \text{ K}$  und die Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}(\text{Pulver}, 300 \text{ K}) = 90 \%$ .<sup>26, 68</sup>

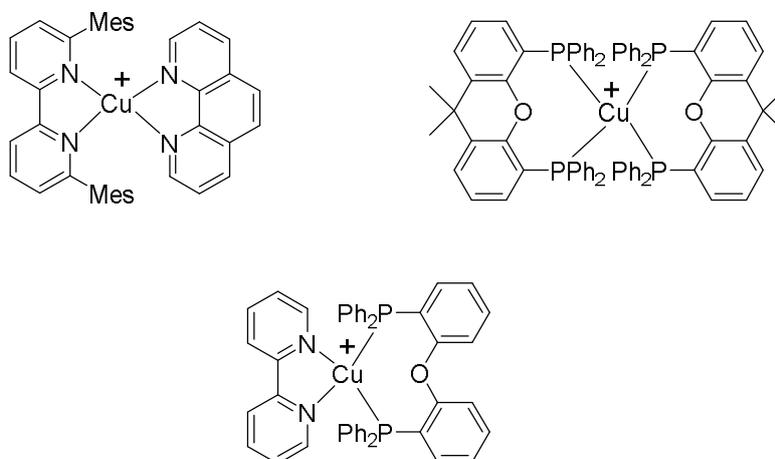


## 2 Motivation und Zielsetzung

Aufgrund ihrer strukturellen und photophysikalischen Vielfalt sind lumineszierende Cu(I)-Verbindungen in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht worden.<sup>84-93</sup> In neuester Zeit ist das Interesse an Cu(I)-Emittern nochmals gestiegen, da sie als potenzielle Leuchtstoffe in organischen Leuchtdioden (*OLEDs*) in Betracht kommen.<sup>94-104</sup> Der Grund hierfür ist, dass viele Cu(I)-Emitter über das Verfahren „*singlet harvesting*“ mittels *TADF* in der Lage sind, alle bei dem Prozess der Elektrolumineszenz gebildeten Exzitonen zur Aussendung von Licht zu nutzen.<sup>26-27, 55-56, 58, 68, 105-107</sup> Die theoretische interne Effizienz solcher Emmitter beträgt  $IQE = 100\%$ ,<sup>27, 68</sup> was bisher nur mit Emittern möglich gewesen ist, deren Zentralatom der 3. Übergangsreihe (bspw. Pt oder Ir) angehört.<sup>11, 27, 48-52, 68, 96, 108-116</sup> Edle Metalle wie Platin (Erdkruste: 0.01 mg/kg) oder Iridium (Erdkruste: 0.001 mg/kg) sind in der Natur jedoch ziemlich rar und daher teuer.<sup>83</sup> Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es erstrebenswert, nachhaltigere und günstigere Alternativen zu finden. Da Emmitter auf Cu(I)-Basis diese wirtschaftlichen Anforderungen in besonderer Weise erfüllen, sind in den letzten fünf Jahren Cu(I)-Emitter in verstärktem Maße in den Fokus der Forschung gerückt.<sup>10, 55, 117-118</sup>

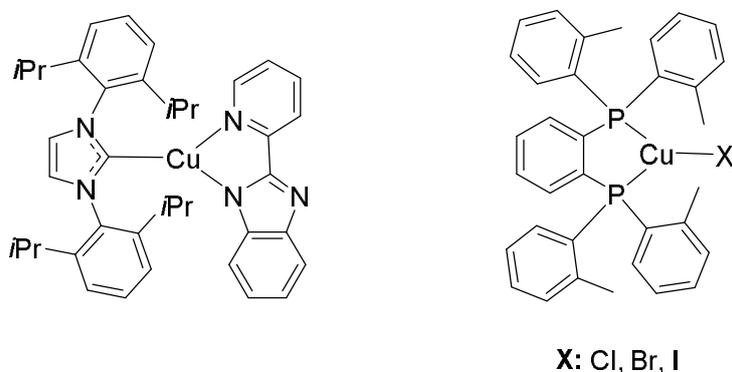
In der Literatur finden sich neutrale und kationische Cu(I)-Komplexe mit einer Vielzahl an verschiedenen Strukturmotiven. Besonders intensive photophysikalische Untersuchungen sind bei Cu(I)-Komplexen durchgeführt worden, die von zwei bidentaten Chelat-Liganden pseudo-tetraedrisch koordiniert sind. Zu nennen sind hierbei vor allem Komplexe mit bidentaten N<sup>N</sup> (Bisimin)-<sup>58, 84-85, 90, 119-123</sup> bzw. P<sup>P</sup> (Diphosphin)-Liganden<sup>58, 119, 124-127</sup> oder Komplexe mit bidentaten N<sup>N</sup>/P<sup>P</sup> (Bisimin/Bisphosphin)-Liganden (Abb. 2.1).<sup>26, 58, 85, 105, 119, 128-130</sup> Wenn solche Emmitter elektronisch angeregt werden, findet üblicherweise ein Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (*MLCT*-Übergang) statt, bei dem das Cu(I)-Zentrum formal zu Cu(II) oxidiert wird.<sup>26, 58, 84, 89-90, 92, 131-132</sup> Ein solcher Ladungstransfer führt bei Cu(I)-Komplexen mit zwei bidentaten Liganden meist zu einer planaren Verzerrung („*flattening distortion*“), die nicht-radiative Desaktivierungspfade eröffnet und so die Photolumineszenz-Quantenausbeute des Emitters reduziert.<sup>26, 58, 85, 88, 105, 120-121, 133</sup> Ein genereller Ansatz, um die Photolumineszenz-Quantenausbeute bei Cu(I)-Emittern zu

erhöhen, besteht im Verwenden von sterisch anspruchsvollen Liganden, die das Ausmaß der strukturellen Verzerrung reduzieren.<sup>121, 133</sup>



**Abb. 2.1:** Beispiele für mononukleare kationische Cu(I)-Komplexe mit zwei bidentaten Liganden als Emittter.<sup>123, 127-128</sup>

Die Photophysik von dreifach-koodinierten, trigonal-planaren Cu(I)-Emitttern mit einem monodentaten und einem bidentaten Liganden ist in zahlreichen Studien untersucht worden (Abb. 2.2).<sup>95, 134-140</sup> Von dieser Emittter-Klasse ist ebenfalls bekannt, dass bei elektronischer Anregung strukturelle Verzerrungen im Molekül auftreten, die strahlungslose Relaxationen begünstigen. Bei dieser Art von Verzerrung handelt es sich meist um eine Y-T-Form-Verzerrung („*Y-T shape distortion*“), bei der sich die Struktur des Moleküls von einer Y-Form im Grundzustand in eine T-Form im angeregten Zustand ändert.<sup>95, 134, 136</sup>



**Abb. 2.2:** Beispiele für dreifach-koodinierte trigonal-planare Cu(I)-Komplexe als Emittter.<sup>136, 141</sup>

Neben den gerade aufgeführten Beispielen an mononuklearen Cu(I)-Emittern werden aktuell vor allem dinukleare Cu(I)-Emitter untersucht (Abb. 2.3).<sup>54, 56-57, 91, 142-145</sup> Diese beinhalten meist eine zweifache Halogenido-Brücke zwischen den beiden Cu(I)-Zentren, die zusammen entweder eine diamantoide („diamond“, Abb. 2.3 links) oder eine schmetterlingsartige („butterfly“, Abb. 2.3 rechts) Struktur ergeben.

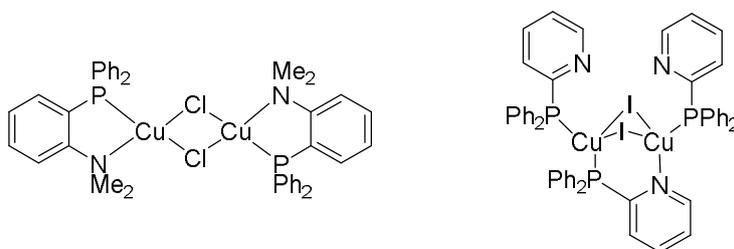
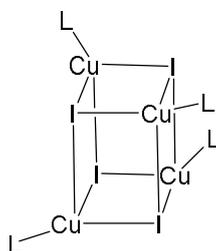


Abb. 2.3: Beispiele für dinukleare halogenido-verbrückte Cu(I)-Komplexe als Emmitter.<sup>54, 56</sup>

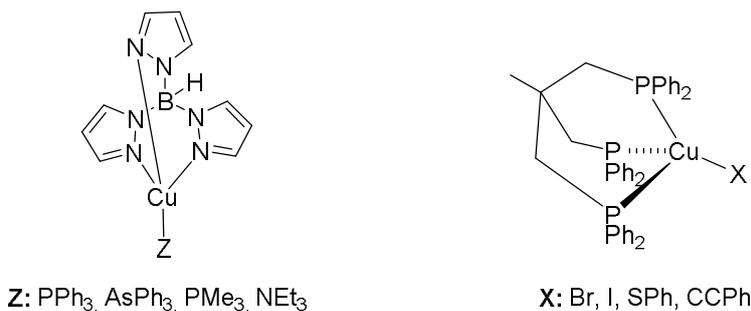
Jedoch nicht nur mononukleare und dinukleare Cu(I)-Emitter stehen derzeit im Blickpunkt der Forschung, sondern auch multinukleare Cu(I)-Halogenido-Cluster (Abb. 2.4).<sup>85-87, 92, 146-147</sup>



L: Pyridin, Piperidin

Abb. 2.4: Beispiel eines Cu(I)-Clusters mit Kuban-Struktur als Emmitter.<sup>147</sup>

Cu(I)-Komplexe mit tripodalen Liganden sind hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften bislang erst unzureichend untersucht worden. Zu Beginn dieser Doktorarbeit sind gerade einmal zwei Artikel (Erscheinungsjahr: 2000 in *Inorg. Chem.* und 2005 in *Eur. J. Inorg. Chem.*) erschienen, in denen quantenchemische und photophysikalische Aspekte solcher Emmitter behandelt worden sind (Abb. 2.5).<sup>148-149</sup> Obwohl die publizierten Ergebnisse durchaus vielsprechend gewesen sind, sind in den letzten Jahren keine weiteren Veröffentlichungen mehr hinzugekommen, die ein tiefergehendes Verständnis dieser Emmitter-Klasse erlauben.



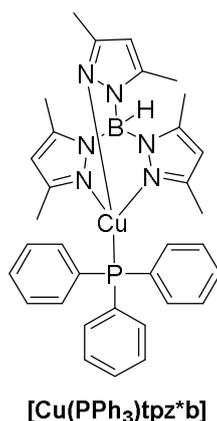
**Abb. 2.5: Schon untersuchte Cu(I)-Komplexe mit Tripod-Liganden als Emitter.<sup>148-149</sup>**

Mit der vorliegenden Doktorarbeit sollen Wissenslücken über die photophysikalischen Eigenschaften von Cu(I)-Tripod-Verbindungen geschlossen werden. Mit der Verwendung von Tripod-Liganden, die das Cu(I)-Zentrum wie ein Skorpionat-Ligand dreizählig koordinieren, ist in dieser Doktorarbeit ein neues Konzept verfolgt worden, um Cu(I)-Komplexe rigider zu machen und dadurch ihre Emissionseigenschaften zu verbessern. Mögliche strukturelle Verzerrungen der Emitter nach elektronischer Anregung sollen mittels quantenchemischen Rechnungen untersucht werden. Durch Variation der Tripod-Liganden oder der Gesamtladung des Cu(I)-Komplexes soll zudem versucht werden, Cu(I)-Tripod-Emitter herzustellen, deren Emissionsfarbe das gesamte Farbspektrum von dunkelrot bis tief-blau abdeckt.

Die Doktorarbeit behandelt zwei Schwerpunkte: Die Synthese und Charakterisierung von Cu(I)-Komplexen sowie die Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften mit quantenchemischen und photophysikalischen Methoden. Die photophysikalischen Messungen aller Proben sowie ihre Auswertung sind von meinem Kooperationspartner MARKUS J. LEITL (Arbeitsgruppe YERSIN, Uni Regensburg) durchgeführt worden.

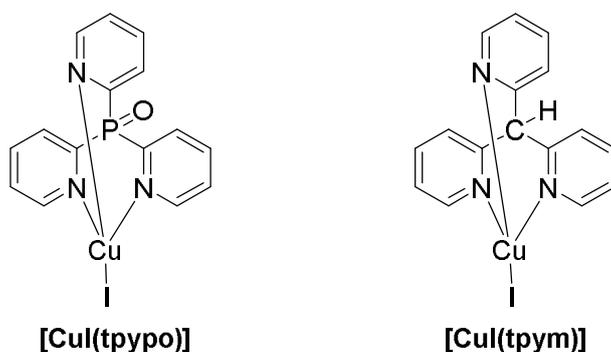
Die in dieser Doktorarbeit vorgestellten Untersuchungsergebnisse gliedern sich in vier Teile:

Im ersten Teil werden die Ergebnisse zu den neutralen Cu(I)-Komplexen mit anionischen Azolylborato-Liganden vorgestellt (Abb. 2.6).



**Abb. 2.6: Neutraler Cu(I)-Komplex mit Azolylborato-Liganden aus der Doktorarbeit.**

Der zweite Teil behandelt neutrale Cu(I)-Halogenido-Komplexe, deren Cu(I)-Zentren von elektronenarmen Tris(2-pyridyl)-Liganden koordiniert werden (Abb. 2.7).



**Abb. 2.7: Neutrale Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden aus der Doktorarbeit.**

Im dritten Teil werden dann neutrale Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit elektronenreichen Tris(2-pyrazolyl)-Liganden beschrieben (Abb. 2.8).

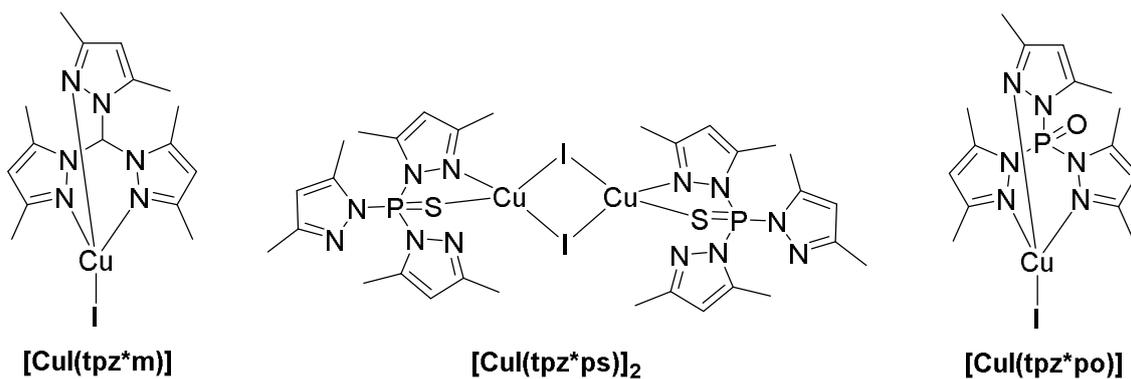


Abb. 2.8: Neutrale Cu(I)-Komplexe mit elektronreichen Tris(2-pyrazolyl)-Liganden aus der Doktorarbeit.

Der vierte und letzte Teil schließlich befasst sich mit kationischen Cu(I)-Komplexen, deren Cu(I)-Zentren von Tris(2-pyridyl)-Liganden (wie die Komplexe im zweiten Teil) koordiniert werden, die aber anstelle des anionischen Halogenido-Liganden einen neutralen Phosphin- oder Arsin-Liganden enthalten (Abb. 2.9).

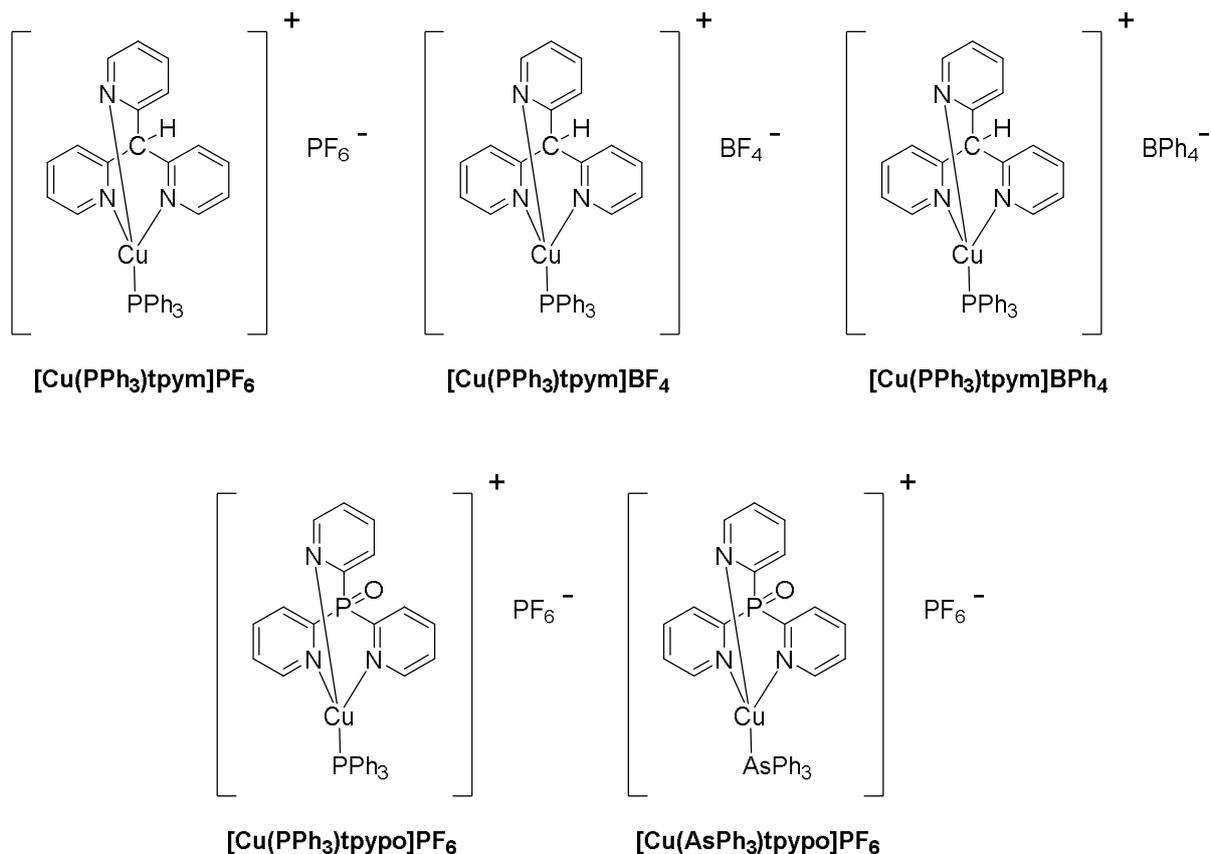


Abb. 2.9: Kationische Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden und verschiedenen Gegenionen aus der Doktorarbeit.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Neutrale Cu(I)-Komplexe mit Azolylborato-Liganden

##### 3.1.1 Motivation und Zielsetzung

Im Jahre 2000 haben Acosta *et al.* vier Cu(I)-Tris(2-pyrazolyl)borato-Komplexe  $[\text{Cu}(\text{Z})\text{tpzb}]$  (Z:  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{NEt}_3$  und  $\text{PMe}_3$ ) photophysikalisch und quantenchemisch untersucht (Abb. 3.1).<sup>148</sup>

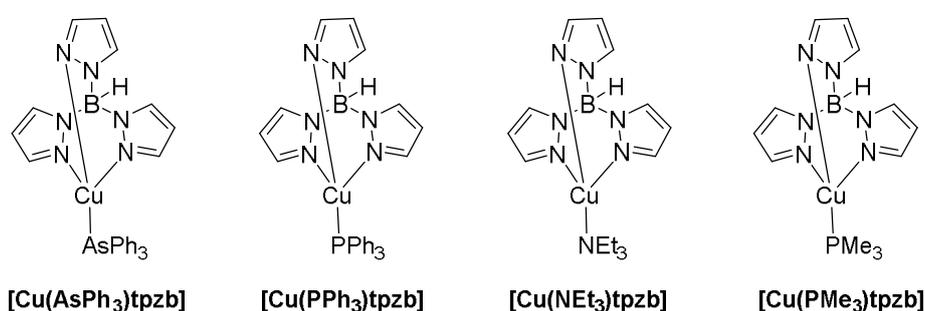


Abb. 3.1: Photophysikalisch und quantenchemisch untersuchte Cu(I)-Komplexe von Acosta *et al.*<sup>148</sup>

Alle vier Komplexe emittieren als Pulver im blauen Bereich des Spektrums. Beim Komplex  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpzb}]$  liegt das Maximum der Emissionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} (20 \text{ K}) = 20425 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 490 \text{ nm}$ ). Photolumineszenz-Quantenausbeuten dieser Komplexe sind jedoch nicht bestimmt worden. Das Potenzial dieser Komplexe als Emittier kann daher nicht eingeschätzt werden.

Aus diesem Grund ist im ersten Projekt dieser Arbeit das Ziel verfolgt worden, verschiedene Cu(I)-Azolylborato-Komplexe herzustellen und exemplarisch an einem Komplex sowohl die Emissionswellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  als auch die Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$  zu bestimmen. Mittels quantenchemischer Rechnungen sollte zudem untersucht werden, ob sich die Struktur eines solchen Komplexes im angeregten Zustand verzerrt.

### 3.1.2 Synthese der Liganden

#### 3.1.2.1 [tetpzb]-, [ttzb]- und [tpz\*b]-

Die Stoffklasse der Poly(pyrazolyl)borate ist schon seit Mitte der 1960er Jahre bekannt.<sup>150-156</sup> Nach ihrem Entdecker SWIATOSLAW TROFIMENKO werden diese Borate TROFIMENKO-Liganden genannt. Aufgrund der skorpionsartigen Koordination dieser Ligandklasse an Metallionen findet man in der Literatur häufig auch den Namen „Skorpionat-Ligand“ vor.<sup>157-160</sup> In der Vorstellung eines Skorpions symbolisieren die beiden Pyrazolyl-Gruppen die beiden Greifarme und die Gruppe G den Stachel (Abb. 3.2).<sup>159-160</sup>

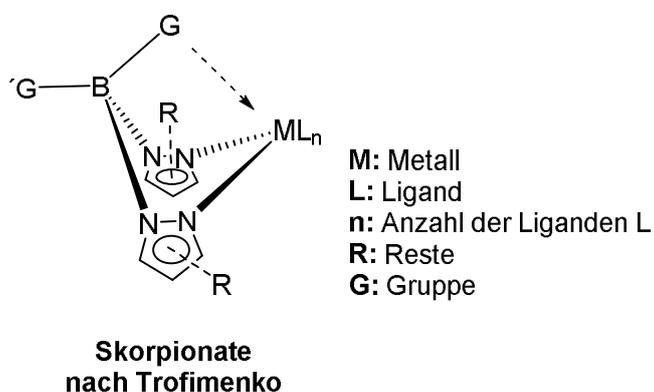
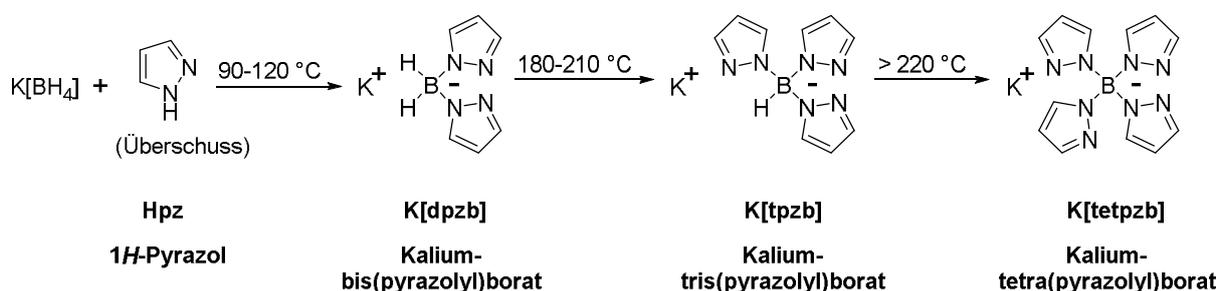


Abb. 3.2: Anschauliche Darstellung von Skorpionat-Liganden.<sup>159</sup>

Wenn die beiden Greifarme und der Stachel aus gleichen Gruppen bestehen, bspw. aus drei gleichen Pyrazolyl-Gruppen, spricht man von *Homoskorpionaten*. Ihre bekanntesten Vertreter sind das Tris(2-pyrazolyl)borato-Anion (tpzb) und das Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)borato-Anion (tpz\*b). Wenn die beiden Greifarme und der Stachel hingegen aus verschiedenen Gruppen bestehen, bspw. aus zwei Pyrazolyl-Gruppen und einer 3-Methylpyrazolyl-Gruppe, spricht man von *Heteroskorpionaten*.<sup>157-160</sup>

Synthetisieren lassen sich die Poly(pyrazolyl)borate nach einem Verfahren TROFIMENKOS, indem Na[BH<sub>4</sub>] oder K[BH<sub>4</sub>] mit einem Überschuss an Pyrazol unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff umgesetzt wird. Die Anzahl der Hydrido-Gruppen am Bor-Atom, die durch Pyrazolyl-Gruppen substituiert werden sollen, kann durch die Reaktionstemperatur gesteuert werden. Je mehr Hydrido-Gruppen vom [BH<sub>4</sub>]-Anion mit

Pyrazol reagieren sollen, desto höher muss die Temperatur eingestellt werden.<sup>155, 159-161</sup> Anhand von Schema 3.1 soll dies nun verdeutlicht werden: Werden Kaliumborhydrid  $K[BH_4]$  mit 1*H*-Pyrazol (Hpz) bei 90–120 °C umgesetzt, entsteht das Produkt Kalium-bis(2-pyrazolyl)borat ( $K[dpzb]$ ). Wenn die Temperatur auf 180–220 °C erhöht wird, reagiert ein weiteres Hydrid-Atom mit Hpz ab und es bildet sich Kalium-tris(2-pyrazolyl)borat  $K[tpzb]$ . Sollen schließlich alle Hydrid-Atome mit Hpz reagieren, muss die Temperatur auf über 220 °C eingestellt werden. Als Produkt wird dann ausschliesslich Kalium-tetra(2-pyrazolyl)borat ( $K[tetpzb]$ ) erhalten.<sup>155, 161</sup>

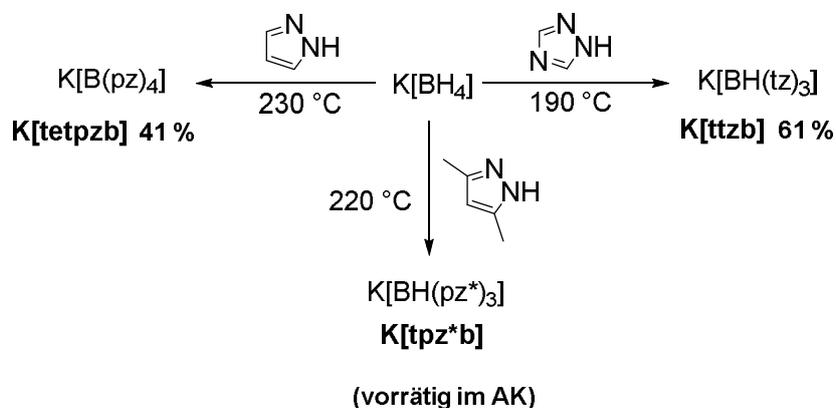


**Schema 3.1:** Darstellung von Poly(pyrazolyl)boraten. Über die Reaktionstemperatur kann gesteuert werden, wie viele Hydrido-Atome durch Pyrazolyl-Gruppen bei der Reaktion ersetzt werden.<sup>155, 161</sup>

In dieser Doktorarbeit wurden nach bekannten Vorschriften die beiden Salze Kalium-tetra(2-pyrazolyl)borat ( $K[tetpzb]$ )<sup>155, 162</sup> und Kalium-tris(2-triazolyl)borat ( $K[ttzb]$ )<sup>163</sup> hergestellt (Schema 3.2). Das Kalium-tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)borat ( $K[tpz^*b]$ )<sup>152</sup>, das ebenfalls in dieser Doktorarbeit verwendet wurde, war im Arbeitskreis vorhanden und brauchte nicht mehr hergestellt werden.

Die Herstellung von Kalium-tetra(2-pyrazolyl)borat erfolgte, indem  $K[BH_4]$  mit Hpz zusammengegeben und die Reaktionstemperatur sukzessive auf 230 °C erhöht wurde. Bei ca. 70 °C wurde Hpz flüssig und es bildete sich eine Schmelze. Als die Reaktionstemperatur auf 130 °C anstieg, trat eine heftige  $H_2$ -Gasentwicklung ein. Nachdem die Gasentwicklung nach ca. 1 h schwächer wurde, wurde die Schmelze auf 230 °C erhitzt. Da Hpz bei diesen Temperaturen sublimiert, war es erforderlich, in regelmäßigen Zeitabständen sublimiertes Hpz wieder zurück in das Reaktionsgemisch zu überführen. Nach ca. 2 h wurde die Schmelze auf 180–200 °C heruntergekühlt und Toluol zugegeben. Dabei entstand eine klare Lösung, aus der bei weiterer Abkühlung ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit Toluol sowie Diethylether

gewaschen. Die Ausbeute des Produkts betrug ca. 41 %. Die Ausbeuteverluste bei der Reaktion können damit erklärt werden, dass das Produkt aus der toluolischen Lösung nur unvollständig ausfiel.



Schema 3.2: Darstellung verschiedener Azolylborato-Liganden.

Analog zur Synthese von K[tetpzb] erfolgte auch die Synthese von Kalium-tris(2-triazolyl)borat (K[ttzb]). Ausgehend von den Edukten K[BH<sub>4</sub>] und 1*H*-Triazol (Httz) wurde die Reaktionstemperatur des Gemisches sukzessive auf 190 °C erhöht. Hierbei kam es ebenfalls zu einer starken H<sub>2</sub>-Gasentwicklung. Nach deren Beendigung wurde die Schmelze abgekühlt und Ethanol zugegeben. Das Produkt K[ttzb] wurde abfiltriert und mit einer Ausbeute von 61 % als farbloser Feststoff erhalten.

### 3.1.3 Synthese der Cu(I)-Komplexe

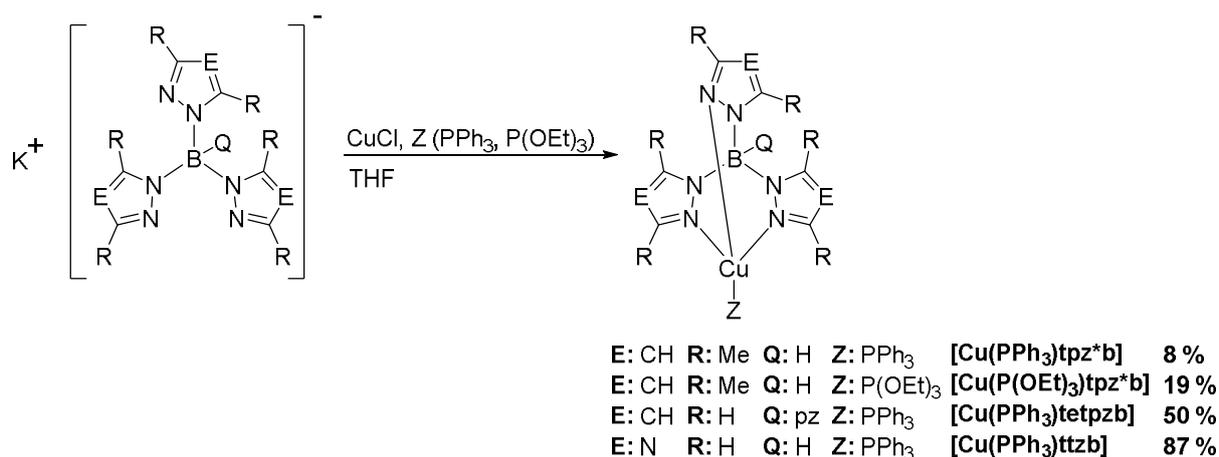
#### 3.1.3.1 Cu(I)-Phosphin-Komplexe von [tetzpzb]-, [ttzb]- und [tpz\*b]-

Komplexverbindungen mit Polypyrazolylborato-Liganden sind schon mit fast allen Metallatomen aus dem Periodensystem hergestellt worden.<sup>157-158, 164</sup> Cu(I)-Komplexe mit solchen Liganden haben Bedeutung vor allem in den Bereichen bioanorganische Chemie und Katalyse erlangt.<sup>159-160</sup> In der Bioanorganik werden sie als Modellverbindungen für Enzyme verwendet,<sup>159-160, 165</sup> und in der Katalyse als Katalysatoren bspw. für die Cyclopropanierung von Olefinen eingesetzt.<sup>159-160, 166-168</sup>

In dieser Doktorarbeit wurden vier Cu(I)-Komplexe mit Azolylborato-Liganden hergestellt. Drei dieser Komplexe, [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b],<sup>169-172</sup> [Cu(PPh<sub>3</sub>)tetzpzb]<sup>171</sup> und [Cu(PPh<sub>3</sub>)ttzb],<sup>173</sup> sind literaturbekannt, der vierte Komplex [Cu(P(OEt)<sub>3</sub>)tpz\*b] hingegen ist neu. Bei allen vier Komplexen werden die Cu(I)-Atome tripodal vom Triazolylborato-Liganden koordiniert (Schema 3.3).

Hergestellt werden konnten die vier genannten Komplexe nach folgender Vorschrift: In entgastem THF wurde zunächst CuCl mit Phosphin (PPh<sub>3</sub>, P(OEt)<sub>3</sub>) umgesetzt und nach 15 min Rühren die Reaktionslösung mit Kalium-Azolylborat versetzt. Die Suspension wurde für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur Trockene eingeeengt. Um das Produkt vom Salz KCl abzutrennen, wurde der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Das Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand entweder mit THF bzw. Et<sub>2</sub>O gewaschen oder in THF umkristallisiert. Die vier Cu(I)-Komplexe wurden mit Ausbeuten zwischen 8 und 87 % als farblose Pulver erhalten.

Alle vier Cu(I)-Komplexe sind empfindlich gegenüber Luft und verfärben sich allmählich bläulich. Letzteres ist ein eindeutiges Indiz für die Oxidation des Cu(I)-Komplexes zu einer Cu(II)-Spezies. Während Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) zeigen die Komplexe eine sehr schwache Lumineszenz von grün bis blau.



**Schema 3.3:** Überblick über die in dieser Doktorarbeit hergestellten neutralen Cu(I)-Azolyborato-Komplexe.

Analysiert wurden die vier Cu(I)-Komplexe mit folgenden Methoden: Hochauflösende ESI-Massenspektrometrie (ESI(+)-HRMS), Kernresonanzspektroskopie (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, COSY, HMQC und HMBC) sowie Elementaranalyse (CHN-Analyse). Die Charakterisierung des neuen Komplexes [Cu(P(OEt)<sub>3</sub>)tpz\*b] erfolgt im nächsten Abschnitt und die Beschreibung der Kristallstruktur von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tetpz**b**] am Ende dieses Kapitels.

Die Zusammensetzung des Komplexes [Cu(P(OEt)<sub>3</sub>)tpz\*b] wurde mittels Elementaranalyse bestimmt. Mittels ESI(+)-HRMS wurde das Natrium-Addukt des Molpeaks, genauer [tpz\*bCuP(OEt)<sub>3</sub>+Na]<sup>+</sup>, mit einer Intensität von 100 % detektiert. Dies zeigt, dass das Cu(I)-Zentrum koordiniert wird, und zwar vom Borato-Liganden tpz\*b und vom Phosphin-Liganden P(OEt)<sub>3</sub>. Als nächstes wurden die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des isolierten Komplexes ausgewertet (Abb. 3.3 und Abb. 3.4). Alle darin enthaltenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signale lassen sich eindeutig den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Atomen des Komplexes [Cu(P(OEt)<sub>3</sub>)tpz\*b] zuordnen (Abb. 3.3 und Abb. 3.4). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind bei 1.11 ppm und 4.05 ppm die CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Signale der drei Ethyl-Gruppen in Form eines Triplets (t) sowie in Form eines Dubletts von einem Quartett (dq) zu erkennen. Letztere Aufspaltung lässt sich durch die Kopplung der CH<sub>2</sub>-Protonen mit dem P-Atom (Dublett-Aufspaltung, d) sowie mit den CH<sub>3</sub>-Protonen (Quartett-Aufspaltung, q) erklären.

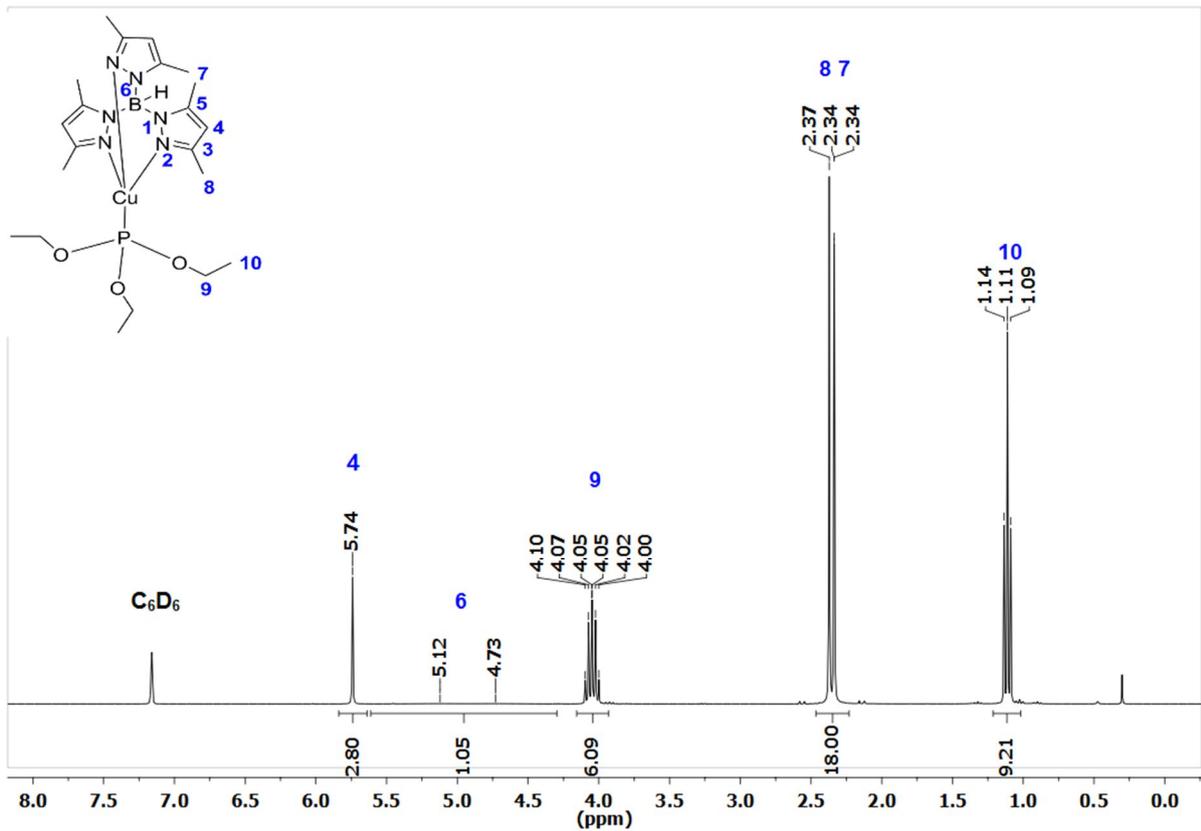


Abb. 3.3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.1 MHz, 300 K) von  $[\text{Cu}(\text{P}(\text{OEt})_3)\text{tpz}^*\text{b}]$ .

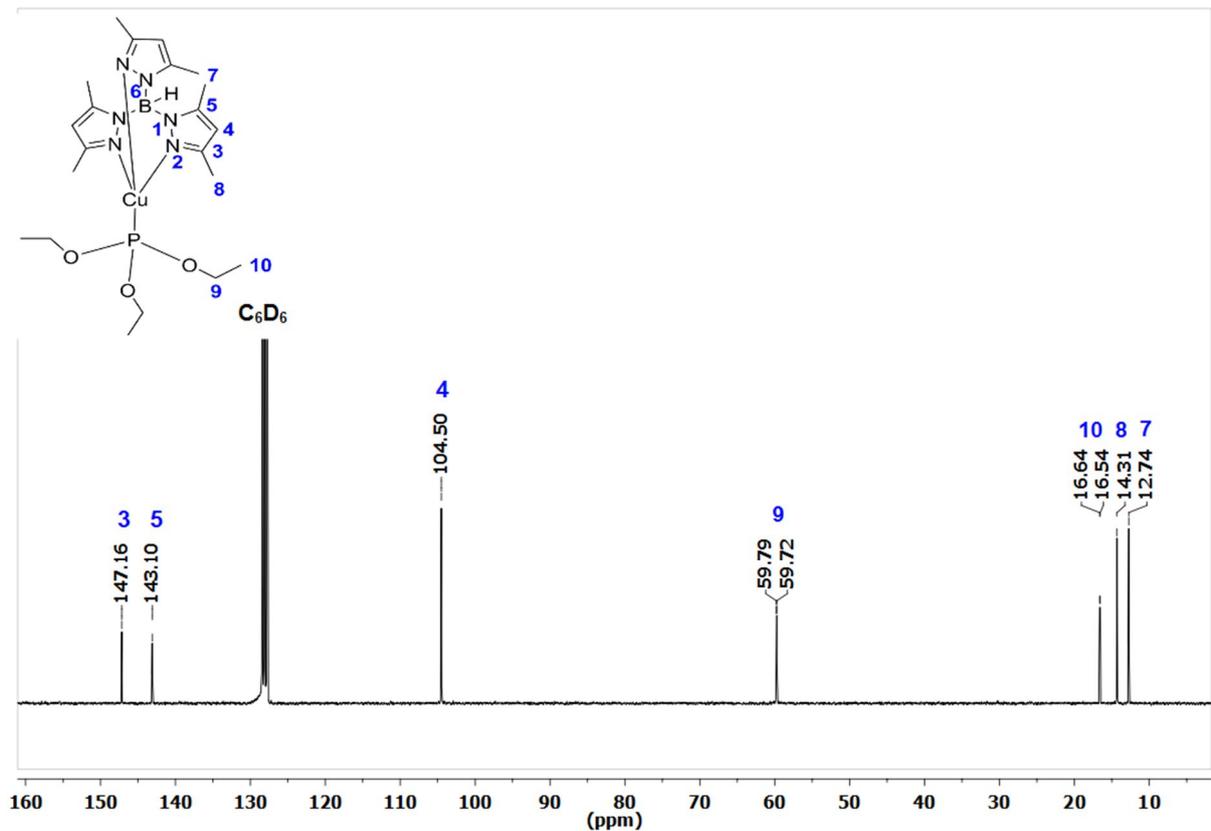
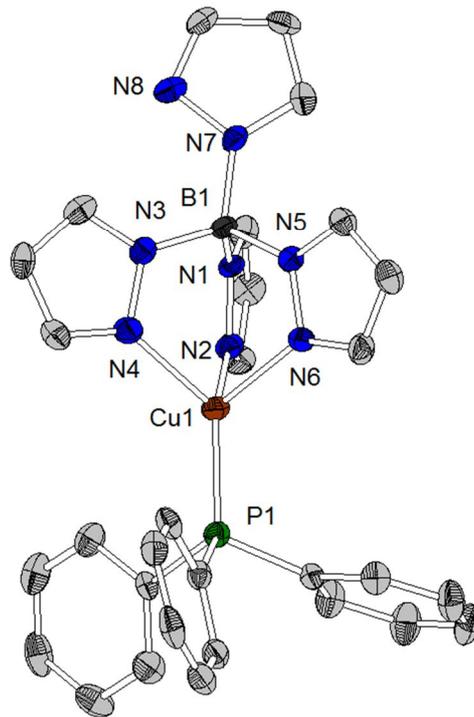


Abb. 3.4:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz, 300 K) von  $[\text{Cu}(\text{P}(\text{OEt})_3)\text{tpz}^*\text{b}]$ .

Die exakte Zuordnung der Signale H7 und H8 ist durch Vergleich ihrer chemischen Verschiebungen ( $^1\text{H}$  sowie  $^{13}\text{C}$ ) mit chemischen Verschiebungen analoger literaturbekannter Cu(I)-Komplexe und mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren erfolgt. Die Literaturangaben führten zu der Kenntniss, dass die chemische Verschiebung für das Atom C3 stets etwas mehr tieffeldverschoben ist als diejenige für das Atom C5.<sup>163, 170, 174</sup> Mit dieser Kenntnis war es daraufhin möglich, das  $^{13}\text{C}$ -Signal bei 147.2 ppm dem Atom C3 und das  $^{13}\text{C}$ -Signal bei 143.1 ppm dem Atom C5 zuzuordnen. Die übrigen Signale H7/C7 bzw. H8/C8 wurden schließlich mittels 2D-NMR-Spektren den entsprechenden Methyl-Gruppen zugeordnet.

Zum Schluss dieses Kapitels soll die Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tetpzb}]$  beschrieben werden. Um die für die Messung geeigneten Einkristalle zu erhalten, wurde eine bei über 100 °C mit Komplex gesättigte DMSO-Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach wenigen Stunden Lagerung bildeten sich bereits erste Kristalle, die in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem DMSO-Molekül pro Formeleinheit auskristallisierten. Die Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tetpzb}]$  ist in Abb. 3.5 dargestellt und kann durch eine verzerrt tetraedrische Struktur beschrieben werden, bei der das zentrale Cu(I)-Atom tripodal über die Atome N2, N4 und N6 vom Borato-Liganden koordiniert wird sowie vom P1-Atom des  $\text{PPh}_3$ -Liganden. Die drei Cu–N-Bindungen weisen eine Länge von  $\text{Cu1–N2} = 2.045(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1–N4} = 2.070(4) \text{ \AA}$  und  $\text{Cu1–N6} = 2.059(4) \text{ \AA}$  auf. Bezüglich der B1–Cu1-Achse ist die  $\text{PPh}_3$ -Gruppe um ca.  $3^\circ$  abgewinkelt ( $\text{P1–Cu1–B1} = 176.7(1)^\circ$ ). Interessant an der Struktur ist, dass die Bindungslängen vom Bor-Atom zu den vier benachbarten Pyrazol-N-Atomen unterschiedlich lang sind. Die drei Bindungen B1–N (N: N1, N3 und N5) sind um ca.  $0.03 \text{ \AA}$  länger als die Bindung B1–N7 (Abb. 3.5).



**Abb. 3.5:** Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tetpzb}]$ . DMSO-Lösungsmittelmoleküle und H-Atome sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen worden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel ( $^\circ$ ): Cu1-P1 2.149(1), Cu1-N2 2.045(4), Cu1-N4 2.070(4), Cu1-N6 2.059(4), B1-N1 1.552(7), B1-N3 1.549(7), B1-N5 1.567(6), B1-N7 1.521(6), P1-Cu1-N2 124.2(1), P1-Cu1-N4 129.1(1), P1-Cu1-N6 122.3(1), N2-Cu1-N4 90.0(2), N2-Cu1-N6 89.3(2), N4-Cu1-N6 90.7(2), P1-Cu1-B1 176.7(1).

### 3.1.4 Quantenchemische und photophysikalische Untersuchungen

#### 3.1.4.1 Cu(I)-Phosphin-Komplex von [tpz\*b]<sup>-</sup> – [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b]

##### 3.1.4.1.1 Quantenchemische Rechnungen

Um von der Stoffklasse der Azolylborato-Komplexe Informationen zu erhalten über Grundzustand (S<sub>0</sub>-Zustand) und angeregten Zustand (T<sub>1</sub>-Zustand), wurde der Komplex [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] stellvertretend untersucht. Dazu wurden quantenchemische Rechnungen mit Dichtefunktionalmethoden (*density functional theory*, kurz *DFT*) und zeitabhängigen Dichtefunktionalmethoden (*time-dependent density functional theory*, kurz *TD-DFT*) durchgeführt. Als Funktional wurde B3LYP<sup>175-177</sup> und als Basissatz def2-SVP<sup>178-179</sup> verwendet. Die Kombination B3LYP/def2-SVP wurde gewählt, da sie bei vergleichsweise geringem Zeitaufwand gute Ergebnisse bezüglich struktureller und optischer Eigenschaften von Cu(I)-Komplexen liefert.<sup>180</sup>

Nach der Regel von KASHA erfolgt die Emission bei gegebener Spin-Multiplizität aus dem untersten elektronischen Zustand, bei der Phosphoreszenz aus dem T<sub>1</sub>-Zustand und bei der Fluoreszenz aus dem S<sub>1</sub>-Zustand.<sup>77-78</sup> Strukturoptimierungen für angeregte Zustände sind jedoch sehr rechen- und zeitintensiv, gerade für einen Komplex wie [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b], der über viele Atome und Freiheitsgrade verfügt. Um Rechenzeit einzusparen, erfolgte die Strukturoptimierung des Komplexes nur für den S<sub>0</sub>- und T<sub>1</sub>-Zustand (Abb. 3.6).

Zwischen der berechneten Struktur des S<sub>0</sub>-Zustands und der des T<sub>1</sub>-Zustands fallen zwei wesentliche strukturelle Unterschiede auf (Tab. 3.1 und Abb. 3.6). In der S<sub>0</sub>-Struktur liegt das P-Atom der PPh<sub>3</sub>-Gruppe genau auf der Cu1–B1-Achse. Der Winkel P1–Cu1–B1 beträgt nahezu 180°. In der T<sub>1</sub>-Struktur liegt das P-Atom der PPh<sub>3</sub>-Gruppe hingegen nicht mehr auf dieser Achse, sondern ist um ca. 20° von dieser abgewinkelt (P1–Cu1–B1 = 160°). Der zweite Unterschied macht sich in den drei Cu1–N-Bindungslängen und in der Cu1–P1-Bindungslänge bemerkbar. In der S<sub>0</sub>-Struktur sind alle Cu–N-Bindungen mit 2.13 Å gleich lang. Die Cu1–P1-Bindung ist ein wenig länger und beträgt 2.24 Å. In der T<sub>1</sub>-Struktur hingegen sind die drei Cu–N-Bindungen nicht mehr gleich lang. Zwei der drei Cu–N-Bindungen sind kürzer (Cu1–N4 = 2.04 Å, Cu1–N6 = 2.09 Å) und eine ist

länger (Cu1–N2 = 2.14 Å). Die Cu–P-Bindung verlängert sich in der T<sub>1</sub>-Struktur im Vergleich zur S<sub>0</sub>-Struktur ebenfalls und beträgt 2.32 Å.

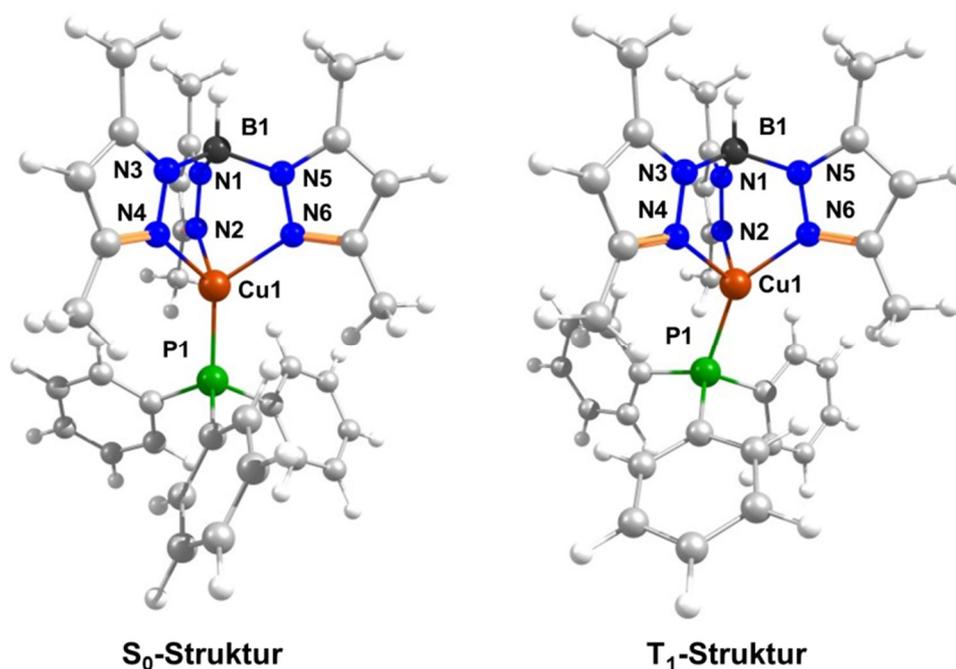


Abb. 3.6: Mittels DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-SVP) optimierte S<sub>0</sub>- und T<sub>1</sub>-Struktur von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b].

Tab. 3.1: Berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] für die S<sub>0</sub>- und T<sub>1</sub>-Struktur.

	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
Cu1–N2	2.130	2.138
Cu1–N4	2.133	2.036
Cu1–N6	2.136	2.091
Cu1–P1	2.242	2.321
N2–Cu1–N4	90.7	90.4
N2–Cu1–N6	90.6	95.1
N4–Cu1–N6	90.7	91.1
P1–Cu1–N2	125.0	111.2
P1–Cu1–N4	124.9	144.1
P1–Cu1–N6	124.6	114.1
P1–Cu1–B1	179.7	160.0

Strukturänderungen vom Grundzustand hin zum angeregten Zustand sind bei Cu(I)-Komplexen nichts Ungewöhnliches. So ist vom Kation [Cu(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bekannt, dass sich seine Struktur bei elektronischer Anregung planar verzerrt, was als „*flattening distortion*“ bezeichnet wird.<sup>85, 120-121, 133, 181-182</sup>

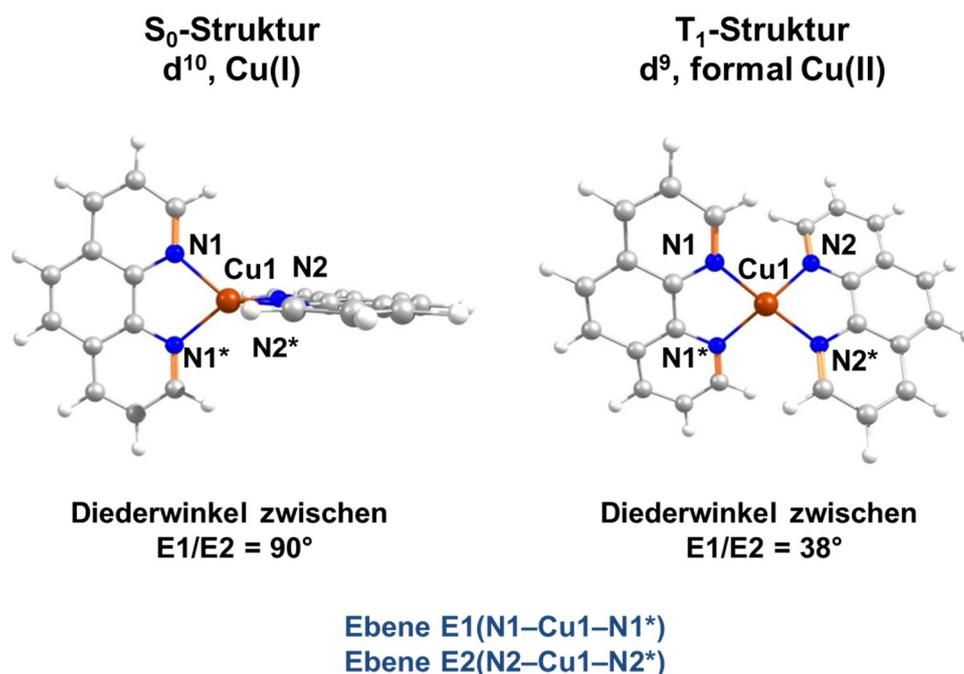


Abb. 3.7: Darstellung der „flattening distortion“ beim Kation  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  nach elektronischer Anregung. Optimierte  $S_0$ - und  $T_1$ -Strukturen entstammen selbst durchgeführten quantenchemischen *DFT*-Rechnungen (B3LYP/def2-SVP).

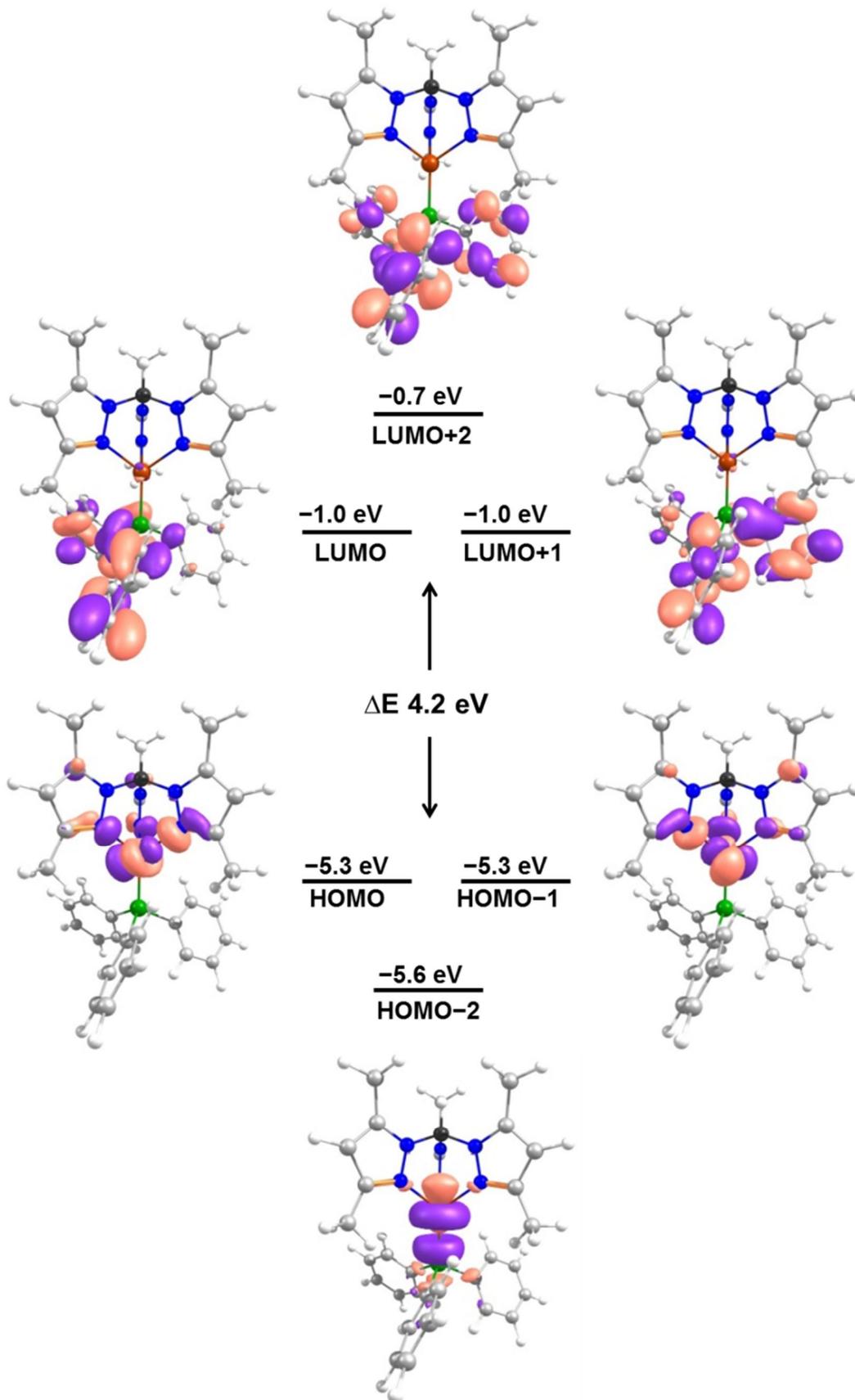
Mit Hilfe von Abb. 3.7, in der die optimierte  $S_0$ - und  $T_1$ -Struktur von  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  abgebildet sind, soll die „flattening distortion“ beschrieben werden. Auf der linken Seite der Abb. 3.7 ist die  $S_0$ -Struktur von  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  (Cu(I),  $d^{10}$ -Konfiguration) zu sehen. Die Struktur zeigt ein Cu-Atom mit zwei Phenanthrolin-Liganden, die genau senkrecht aufeinander stehen ( $E1/E2 = 90^\circ$ ). Auf der rechten Seite der Abb. 3.7 ist die  $T_1$ -Struktur von  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  (Cu(II),  $d^9$ -Konfiguration) dargestellt. Sie zeigt, dass das Cu-Atom von den Phenanthrolin-Liganden nicht mehr pseudo-tetraedrisch umgeben ist, sondern nahezu planar. Der Diederwinkel  $E1/E2$  zwischen beiden Liganden ist in der  $T_1$ -Struktur mit  $E1/E2 = 38^\circ$  deutlich kleiner als in der  $S_0$ -Struktur mit  $E1/E2 = 90^\circ$ .

Als Ursache für die Verzerrung des Cu(I)-Komplexes nach elektronischer Anregung kann sowohl der JAHN-TELLER-Effekt (JT-Effekt) als auch der Ladungstransfer durch den *MLCT*-Übergang genannt werden:<sup>133, 181-185</sup>

- Das JT-Theorem besagt, dass ein „nichtlineares Molekül, welches sich in einem orbital-entarteten Zustand befindet, instabil“ ist.<sup>184-185</sup> Als Folge dieses instabilen Zustands kommt es zu einer Verzerrung der Molekülstruktur, wodurch die Entartung der Zustände aufgehoben wird und die Symmetrie sowie die Energie des Moleküls erniedrigt werden.<sup>184</sup>
- Eine Änderung der Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand aufgrund des ausgeprägten *MLCT*-Übergangs führt dazu, dass das Cu(I)-Atom mit  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration formal zu einem Cu(II)-Atom mit  $d^9$ -Konfiguration oxidiert wird.<sup>133, 181-183</sup> Da Metallzentren verschiedener  $d^x$ -Elektronenkonfigurationen unterschiedliche Koordinationspolyeder bevorzugen,<sup>186-187</sup> führt dies zu einer Verzerrung der Molekülstruktur vom Grundzustand hin zum angeregten Zustand.

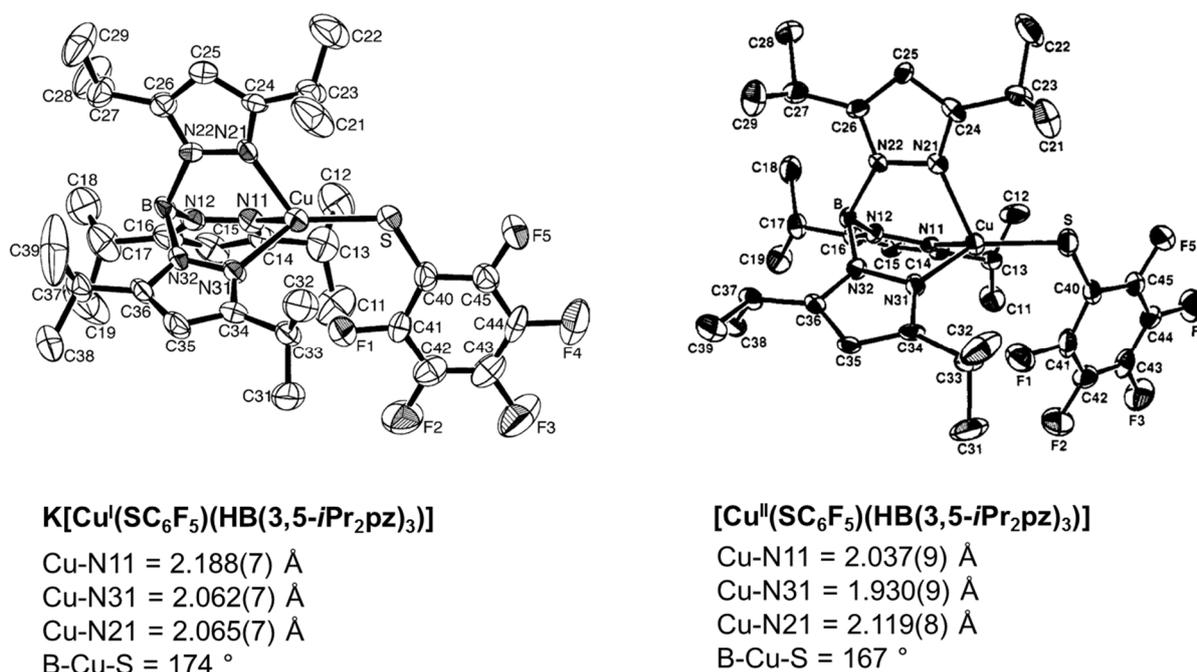
Im Schema 3.4 ist ein Ausschnitt des Energieniveauschemas von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  für den Grundzustand zu sehen. Das Schema zeigt, dass die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 entartet sind und die Elektronendichte jeweils mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von ca. 63 % auf dem Cu(I)-Atom lokalisiert ist. Ihre Orbitalenergien betragen  $-5.3$  eV. Die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale LUMO und LUMO+1 sind ebenfalls entartet und weisen beide Orbitalenergien von  $-1.0$  eV auf. Lokalisiert sind diese MOs hauptsächlich auf dem  $\text{PPh}_3$ -Liganden. Das HOMO-LUMO-Gap beträgt  $4.2$  eV.

Wenn der Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  elektronisch angeregt werden würde und dabei ein HOMO-LUMO-Übergang erfolgt, würde sich Elektronendichte vom Cu(I)-Zentrum (Metall) hin zur  $\text{PPh}_3$ -Gruppe (Ligand) verschieben, wobei das Cu(I)-Atom formal zum Cu(II)-Atom oxidiert wird. Zudem würde dieser Übergang zu einem zweifach orbital-entarteten Zustand führen, der nach dem JT-Theorem instabil ist. In Folge dessen sollte sich das Molekül verzerren, wodurch die Molekülsymmetrie abnimmt.



Schema 3.4: Energieniveauschema von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] mit zugehörigen Molekülorbitalen (MOs). Die Orbitalenergien sind in [eV] angegeben. Die Beträge der Orbitalenergien geben an, wieviel Energie aufgewendet werden müsste, um ein Elektron aus dem Orbital zu entfernen. Die Kontur-Werte der MOs betragen 0.04.

Interessanterweise konnte die durch quantenchemische Rechnungen am Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  bestimmte Molekülverzerrung (siehe Tab. 3.1 und Abb. 3.6) auch experimentell, an sehr ähnlichen Cu-Tripod-Komplexen, nachgewiesen werden.<sup>188-189</sup> FUJISAWA *et al.* führten Kristallstrukturanalysen von den Verbindungen  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3)]$  sowie  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3)]$  durch. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer Oxidationsstufe am Cu-Zentrum (Cu(I) bzw. Cu(II)); die Liganden sind die Gleichen (Abb. 3.8).



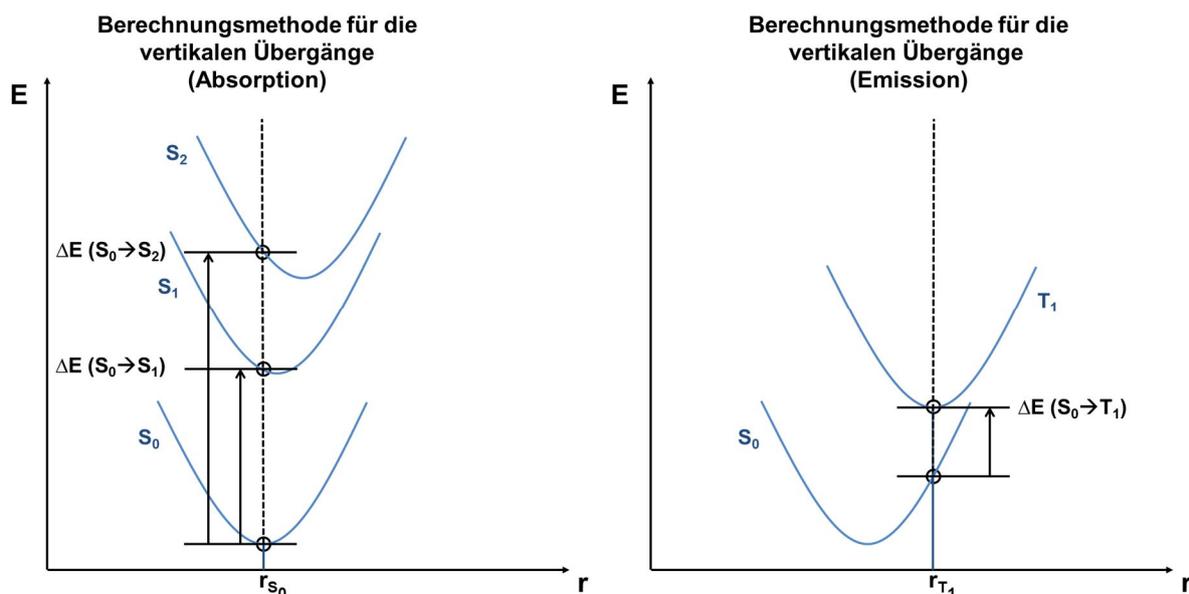
**Abb. 3.8:** Aus der Kristallstrukturanalyse erhaltene Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3)]$  und  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3)]$ .<sup>188-189</sup>

Beim Vergleich ihrer Molekülstrukturen lassen sich zwei wesentliche strukturelle Unterschiede feststellen, die auch in der berechneten  $S_0$ - und  $T_1$ -Struktur des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  sichtbar werden. Verglichen zur Struktur des Cu(I)-Komplexes (Abb. 3.8, linke Seite) werden bei der Struktur des Cu(II)-Komplexes (Abb. 3.8, rechte Seite) zwei der drei Cu-N-Bindungen kürzer, und eine länger. Außerdem ist im Cu(II)-Komplex die Abwinklung des monodentaten Liganden stärker ausgeprägt. Sie beträgt nicht 6° wie im Cu(I)-Komplex, sondern 13°. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei tripodal koordinierten Azolylborato-Komplexen aus der Änderung in der Oxidationsstufe von Cu(I) nach Cu(II) hauptsächlich zwei Strukturänderungen hergehen. Zum einen ändern

sich die drei Cu–N-Bindungslängen, und zwar asymmetrisch, und zum anderen winkelt der monodentate Ligand bezüglich der Cu–Brückenatom-Achse ab (bzw. stärker ab).

Als Letztes sollen in diesem Kapitel noch die Ergebnisse der *TD-DFT*-Rechnungen am Komplex [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] diskutiert werden. Wie schon zu Beginn dieses Kapitels angedeutet, können solche Rechnungen die Interpretation der Photophysik von Emittern erheblich erleichtern, da damit Absorptions- bzw. Emissionsbanden oder angeregte Zustände charakterisiert werden können. Um Aussagen über die Absorptions- bzw. Emissionseigenschaften machen zu können, sind vertikale Übergänge ausgehend von der S<sub>0</sub>-Potentialkurve berechnet worden, und zwar entweder ausgehend von der optimierten S<sub>0</sub>-Struktur r<sub>S0</sub> (Absorption) oder von der optimierten T<sub>1</sub>-Struktur r<sub>T1</sub> (Emission) (zur Verdeutlichung, siehe Schema 3.5).

Da vom Komplex [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] nur die ersten vier S→S<sub>n</sub>-Übergänge (n: 1–4) berechnet worden sind, lassen sich damit auch nur die energetisch niedrigste(n) Absorptionsbande(n) des Komplexes charakterisieren. Weitere im Komplex möglicherweise auftretende Absorptionsbanden lassen sich mit einer so geringen Anzahl an berechneten Übergängen nicht charakterisieren. Die *TD-DFT*-Rechnungen am Komplex [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] verdeutlichen, dass die vier untersten S→S<sub>n</sub>-Übergänge (n: 1 bis 4) (Absorption) vor allem durch HOMO/HOMO–1→LUMO/LUMO+1-Übergänge beschrieben werden können. Da die zwei höchsten besetzten MOs (HOMOs) hauptsächlich auf dem Cu(I)-Zentrum lokalisiert sind, die zwei niedrigsten unbesetzten MOs (LUMOs) hingegen auf dem PPh<sub>3</sub>-Liganden, kann dieser Übergangstyp als *Metal-to-ligand charge transfer (MLCT)* bezeichnet werden. Darüber hinaus stellt der für die Emission relevante T<sub>1</sub>-Zustand einen *MLCT*-Zustand dar, da dieser mit einem Anteil von 96 % aus einem HOMO→LUMO-Übergang hervorgegangen ist (Tab. 3.2).



Schema 3.5: Vorgehensweise bei der Berechnung der Absorptions- und Emissionsübergänge. E repräsentiert die Energieskala,  $\Delta E$  die Übergangsenergie und  $r$  die Strukturkoordinate. S bezeichnet eine Potentialkurve mit Singulett-Zustand und T eine mit Triplett-Zustand.

Tab. 3.2: Auflistung einiger für die Absorption und Emission relevanter Übergänge beim Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$ . Für die *TD-DFT*-Berechnungen (B3LYP/def2-SVP) wurden die optimierte  $S_0$ -Struktur (Absorption) sowie die optimierte  $T_1$ -Struktur (Emission) verwendet. Die für die Berechnung der Übergänge verwendete optimierte Struktur ist „fett“ markiert. Die Angaben in % geben an, wie hoch die Anteile dieser MO-Übergänge bei der Beschreibung des jeweiligen angeregten Zustands sind.

Art	Übergang	MO-Hauptbeteiligungen am Übergang	Klassifikation
Absorption	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (20 %)	<i>MLCT</i>
		HOMO $\rightarrow$ LUMO (76 %)	
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (62 %)	
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (35 %)	
$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (76 %)	<i>MLCT</i>	
	HOMO $\rightarrow$ LUMO (21 %)		
$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (35 %)	<i>MLCT</i>	
	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (61 %)		
Emission	$S_0 \rightarrow T_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96 %)	<i>MLCT</i>

### 3.1.4.1.2 Photophysikalische Messungen

Vom Komplex [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] sind von MARKUS J. LEITL ein Anregungsspektrum (Pulver) und Emissionsspektren (Pulver, PMMA-Matrix und Dichlormethan-Lösung) bei 300 K aufgenommen worden. Außerdem ist die Photolumineszenz-Quantenausbeute vom Pulver des Komplexes bestimmt worden, die mit  $\Phi_{\text{Pl}} = 2 \%$  jedoch sehr gering ist. Alle wichtigen Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 3.3 zusammengefasst. Die dazugehörigen Spektren sind in Abb. 3.9 dargestellt.

**Tab. 3.3: Emissionseigenschaften von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] als Pulver, eingebettet in eine PMMA-Matrix und gelöst in Dichlormethan bei 300 K.  $\lambda_{\text{max}}$  repräsentiert die Wellenlänge am Maximum der Emissionsbande und  $\Phi_{\text{Pl}}$  die Photolumineszenz-Quantenausbeute.**

	Pulver	PMMA	Dichlormethan
$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	423	436	463
$\Phi_{\text{Pl}}$ [%]	2	-	-

Das Anregungsspektrum in Abb. 3.9 zeigt eine breite und unstrukturierte *Charge-Transfer*-Bande im Bereich zwischen 300 nm und 400 nm. In Übereinstimmung mit Ergebnissen aus *TD-DFT*-Rechnungen handelt es sich hierbei um eine *MLCT*-Bande (siehe Tab. 3.2).

Auch die drei Emissionsspektren zeigen eine einzige breite und strukturlose Bande (350 nm – 600 nm). Entsprechend der Bande im Anregungsspektrum lassen sich auch die Banden in den Emissionsspektren als *Charge-Transfer*-Banden, genauer als *MLCT*-Banden auffassen.<sup>26, 105, 134-137, 190</sup> *TD-DFT*-Rechnungen bezüglich der Emission bestätigen diese Interpretation (siehe Tab. 3.2). Des Weiteren kann festgestellt werden, dass sich das Maximum der Emissionsbande in den Spektren von  $\lambda_{\text{max}} = 423$  nm im Pulver, über  $\lambda_{\text{max}} = 436$  nm in PMMA-Matrix, nach  $\lambda_{\text{max}} = 463$  nm in Dichlormethan-Lösung verschiebt. Diese Rotverschiebung („STOKES-Shift“) kann damit begründet werden, dass für die Komplexmoleküle die Umgebung je nach Medium eine unterschiedliche Rigidität aufweist, die sich auf das Ausmaß der Strukturverzerrung des Moleküls nach elektronischer Anregung auswirkt.<sup>26-27, 57-58, 103</sup>

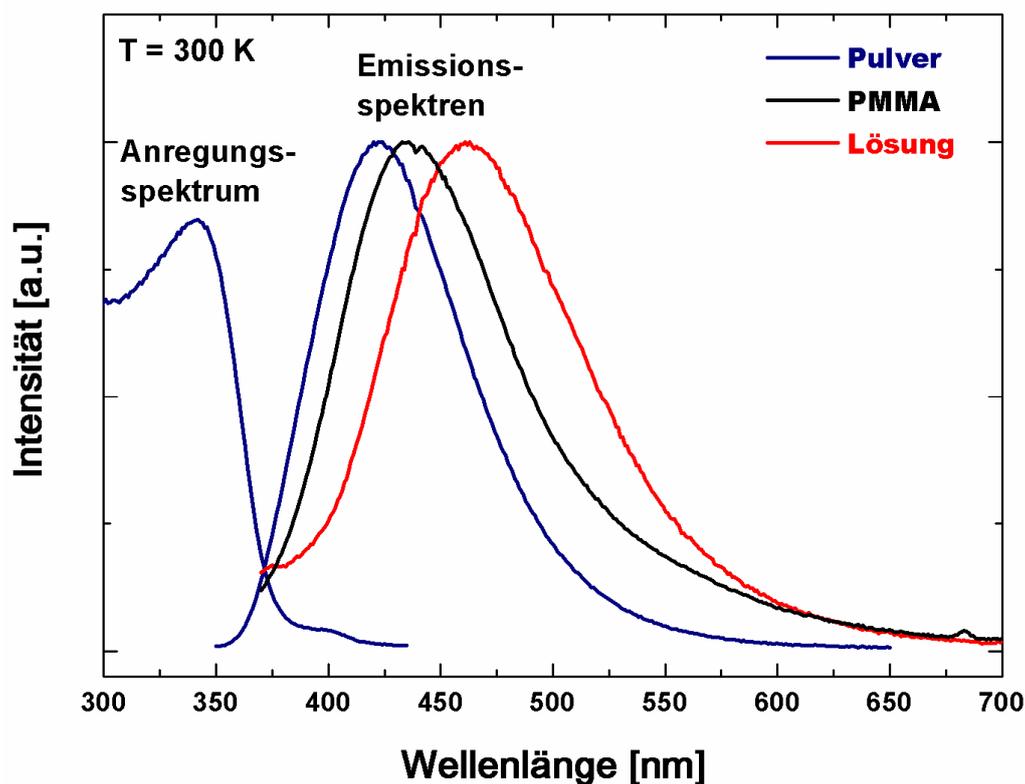
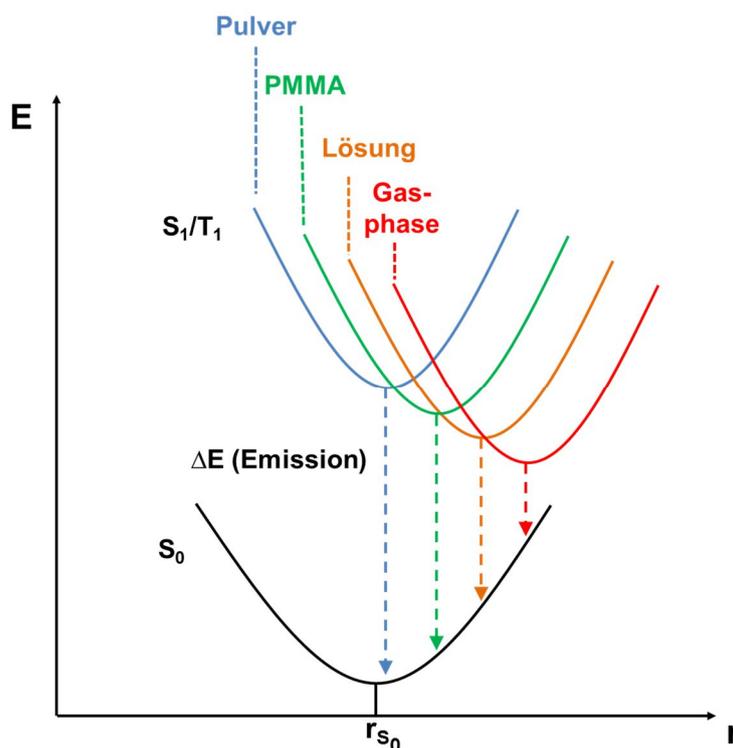


Abb. 3.9: Anregungsspektrum (Pulver) und Emissionsspektren (Pulver, PMMA und Dichlormethan-Lösung) vom Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$ .

Im Pulver bzw. Feststoff weisen die Komplexmoleküle eine gewisse Ordnung auf (Nahordnung bis Fernordnung).<sup>191</sup> Die Moleküle können sich nicht frei bewegen, sondern besetzen feste Plätze. Zwischen benachbarten Molekülen finden Wechselwirkungen statt, die die räumliche Struktur der Moleküle beeinflusst. Die Rigidität der Umgebung ist für die Moleküle im Pulver hoch und eine Verzerrung der Moleküle nach elektronischer Anregung gering. Werden die Komplexmoleküle in eine PMMA-Matrix eingebettet, ist die intermolekulare Wechselwirkung zwischen diesen Molekülen aufgrund ihres räumlichen Abstands geringer. Somit ist die Rigidität der Umgebung für die in PMMA-Matrix eingebetteten Komplexmoleküle geringer und die strukturelle Verzerrung dieser Moleküle nach elektronischer Anregung größer. In fluiden Lösungen sind die Komplexmoleküle an keine festen Orte mehr gebunden. Strukturbestimmende Wechselwirkungen zwischen benachbarten Komplexmolekülen sind sehr schwach ausgeprägt. Die Rigidität der Umgebung ist für die Komplexmoleküle in Lösung daher noch geringer als für die Komplexmoleküle im Pulver oder eingebettet in eine PMMA-Matrix. Die strukturelle Verzerrung im angeregten Zustand von gelösten Molekülen sollte daher noch ausgeprägter sein.

Zum Abschluss sei noch erwähnt, dass in der Gasphase die größtmöglichen strukturellen Verzerrungen zu erwarten sind, da in diesem Medium keine Wechselwirkungen mit Umgebungsmolekülen stattfinden. Da die in dieser Doktorarbeit durchgeführten quantenchemische Rechnungen quasi in der Gasphase erfolgten, ist folglich zu erwarten, dass die berechneten Komplexmoleküle im angeregten Zustand die größtmöglichen strukturellen Verzerrungen aufweisen.



Schema 3.6: Abhängigkeit der Übergangsenergien vom Ausmaß der Strukturverzerrung des Moleküls im angeregten Zustand.

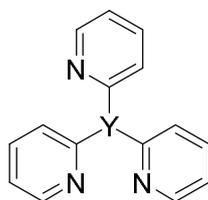
Die je nach Umgebung unterschiedlich stark ausgeprägte Neigung der Emittermoleküle sich nach elektronischer Anregung zu verzerren ist relevant für deren Photophysik: Denn je mehr sich die Moleküle nach elektronischer Anregung verzerren, desto weiter verschiebt sich die Emission in den roten Bereich. Anschaulich lässt sich dies mit Hilfe von Schema 3.6 nachvollziehen: Je weniger rigide die Umgebung für das Molekül ist, desto weiter verschiebt sich die Potentialkurve des angeregten  $S_1$ - oder  $T_1$ -Zustands auf der Strukturkoordinate nach rechts, wobei gleichzeitig die Energie für das Minimum der angeregten Potentialkurve abnimmt. Da der vertikale Abstand zwischen der Potentialkurve des angeregten Zustands und der des Grundzustands geringer wird, verschiebt sich die Emission in Richtung des roten Bereichs des Spektrums.

## 3.2 Neutrale Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden

### 3.2.1 Motivation und Zielsetzung

Im Kapitel 3.1 ist beschrieben worden, dass der Cu(I)-Azolylborato-Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  im violetten Bereich des Farbspektrums (Pulver-Messung:  $\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$ ) emittiert und eine geringe Photolumineszenz-Quantenausbeute von  $\Phi_{\text{pl}} = 2 \%$  aufweist.

Um Cu(I)-Emitter zu erhalten, die im Vergleich zu  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  mehr im sichtbaren Bereich des Spektrums emittieren, sollten die Tripod-Liganden elektronenärmer sein. Im nächsten Projekt wurden daher Cu(I)-Komplexe mit elektronenarmen Tris(2-pyridyl)-Liganden hergestellt (Abb. 3.10) und ihre photophysikalischen Eigenschaften mittels quantenchemischen und photophysikalischen Methoden untersucht. Zudem wurde untersucht, ob die Brückeneinheit Y des Tris(2-pyridyl)-Liganden einen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Emitter hat.



Y: N, P, As, P=O, P=S, P=Se, As=O, C-H

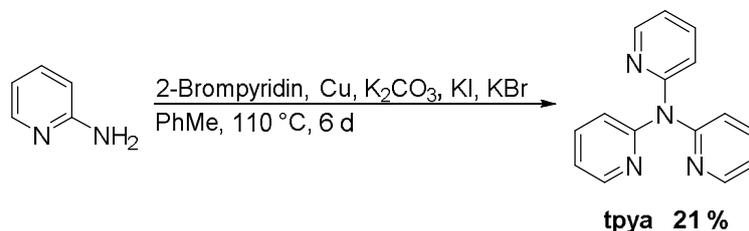
Abb. 3.10: Elektronenarme Tris(2-pyridyl)-Liganden mit unterschiedlicher Brückeneinheit Y.

## 3.2.2 Synthese der Liganden

### 3.2.2.1 tpya

Die Synthese von Tris(2-pyridyl)amin (tpya) erfolgte durch MAXIMILIAN FRITZ im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit.<sup>192</sup> Der Ligand sollte die in dieser Zeit bereits synthetisierten höheren Homologen Tris(2-pyridyl)phosphin (tppp) und Tris(2-pyridyl)arsin (tpyas) thematisch ergänzen (siehe Kapitel 3.2.2.2).

Die ersten erfolgreichen Synthesen von Tris(2-pyridyl)amin gehen auf WIBAUT und LA BASTIDE zurück, die diese Verbindung durch direkte Umsetzung von 2-Brompyridin bzw. 2-Iodpyridin mit 2-Aminopyridin herstellen konnten.<sup>193-196</sup> Mittlerweile werden bei der Herstellung von Tris(2-pyridyl)aminen auch modernere Synthesemethoden angewendet, die über kupfer-katalysierte Kupplungsreaktionen ablaufen.<sup>197-204</sup> In der Arbeit von MAXIMILIAN FRITZ basierte die Synthese ebenso auf solch einer modernen Reaktionsführung, deren Reaktionsbedingungen in Abb. 3.11 dargestellt sind.<sup>202-203</sup>



**Abb. 3.11: Synthese von Tris(2-pyridyl)amin (tpya) über eine kupfer-katalysierte Kupplungsreaktion durch MAXIMILIAN FRITZ im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit.<sup>192</sup>**

### 3.2.2.2 tpyy, tpyas und t<sup>me</sup>pyy

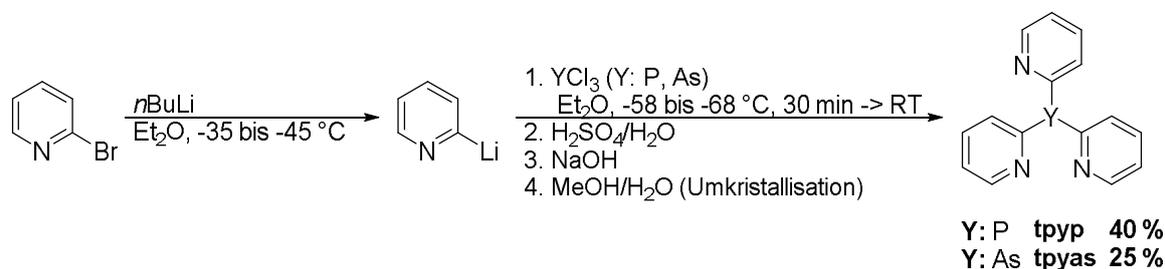
Zur Herstellung von Tris(2-pyridyl)phosphin (tpyy) und Tris(2-pyridyl)arsin (tpyas) gibt es mittlerweile zahlreiche Möglichkeiten. Aufgrund der zentralen Stellung dieser beiden Verbindungen im Rahmen der Doktorarbeit werden auf den nächsten Seiten in chronologischer Reihenfolge die wichtigsten Etappen ihrer Synthesen wiedergegeben.

Die erste erfolgreiche Synthese von tpyy sowie tpyas wurde 1944 von DAVIES und MANN publiziert.<sup>205</sup> Für die Herstellung von tpyy setzten sie 2-Brompyridin mit dem *in situ* hergestellten GRIGNARD-Reagenz Butylmagnesiumbromid BuMgBr um und fügten nach Br-MgBr-Austausch tropfenweise PCl<sub>3</sub>-Lösung hinzu. Nach erfolgter Reaktion befreiten sie über eine Destillation tpyy vom Lösungsmittel sowie von Nebenprodukten. Die Ausbeute von tpyy lag bei 13 %. Die Herstellung des Stoffes tpyas erfolgte analog zu tpyy, indem anstelle von PCl<sub>3</sub> in der Reaktion AsCl<sub>3</sub> verwendet worden war.<sup>205</sup>

Im Jahre 1948 lösten die beiden Forscher MANN und WATSON in einem Versuch die Stoffe tpyy und tpyas in konz. Salzsäure auf und trockneten die Lösungen jeweils in einem Exsikkator in Anwesenheit von NaOH. Dabei bildeten sich farblose Kristalle, die sie als Hydrochloride von tpyy und tpyas identifizierten.<sup>195</sup> 1951 wurden von GILMAN, GREGORY und SPATZ eine Reaktion für die Synthese des Hydrochlorids von tpyas vorgestellt, bei der sie anstelle des GRIGNARD-Reagenzes das Lithiumorganyl *n*BuLi verwendeten.<sup>206</sup>

Im Jahre 1957 wurde schließlich von PLAZEK und TYKA ein Syntheseprotokoll für tpyy veröffentlicht, das als Vorlage für zahlreiche, später folgende Syntheseansätze diente.<sup>207</sup> Bei der Synthese setzten sie lithiiertes Pyridin, was mittels 2-Brompyridin und *n*BuLi erzeugt worden war, bei tiefen Temperaturen von -58 °C bis -68 °C in Diethylether mit PCl<sub>3</sub> um. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt worden war, wurde eine schwefelsaure Lösung hinzugegeben. Dabei bildeten sich Säureaddukte von tpyy, die in die wässrige Phase übergingen. Die wässrige, schwefelsaure Lösung wurde abgetrennt und etwas alkalisch gemacht. Dabei fiel das freie Phosphin tpyy in Form eines Niederschlags aus. Nach Abtrennung des Niederschlags wurde tpyy mit Wasser gewaschen und in MeOH/H<sub>2</sub>O umkristallisiert (Schema 3.7). Mittels dieser Reaktionsführung konnten PLAZEK und TYKA das Produkt tpyy mit einer Ausbeute von ca.

40 % isolieren. Die Synthese von tpyas erfolgte in analoger Weise, jedoch wurde anstelle von  $\text{PCl}_3$  in der Reaktion  $\text{AsCl}_3$  verwendet. Als Ausbeute für tpyas wurden 25 % angegeben.<sup>207</sup>



**Schema 3.7: Klassische Syntheseroute für die Herstellung von tpy bzw. tpyas nach PLAZEK und TYKA.<sup>207</sup>**

Da mit Hilfe des von PLAZEK und TYKA entwickelten Syntheseprotokolls das Produkt tpy (bzw. tpyas) nur unselektiv gebildet werden konnte, wurden in den Folgejahren große Forschungsanstrengungen unternommen, die Synthese zu optimieren. Für dieses Ziel wurden u. a. während der Reaktion gebildete Nebenprodukte identifiziert und die Reaktionsbedingungen zur Vermeidung dieser entsprechend angepasst. Beispielsweise wurde erkannt, dass bei der Verwendung von Organolithiumverbindungen, wie  $n\text{BuLi}$ , die Reaktion unter kinetischer Kontrolle stattfinden sollte, um die Bildung von Nebenprodukten zu reduzieren. Als empfehlenswert wurden Reaktionstemperaturen von  $-90\text{ °C}$  bis  $-115\text{ °C}$  angesehen.<sup>208-213</sup> Des Weiteren wurde erkannt, dass tpy sehr oxidationsempfindlich ist und seine Umkristallisation ausschließlich in entgasten Lösungsmitteln erfolgen sollte, um Produktgemische zu vermeiden.<sup>209-210, 214</sup>

Auch bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs wurden im Laufe der Zeit zahlreiche Modifizierungen vorgenommen. So verzichteten UCHIDA *et al.* sowie WOOLARD-SHORE *et al.* auf die umständliche Aufarbeitungsmethode, in der tpy zunächst in die wässrige Phase mittels Säurezugabe überführt wird, um es anschließend mittels Base wieder auszufällen.<sup>215-216</sup> Stattdessen engten UCHIDA *et al.* die organische Phase vollständig ein und trennten das tpy von seinen Nebenprodukten mittels Säulenchromatographie ab.<sup>215</sup> Die Ausbeute von tpy nahm jedoch nicht zu, denn sie betrug ca. 18 %. Der Grund für die geringe Ausbeute von tpy liegt vermutlich in den gewählten Bedingungen der Reaktion. Denn UCHIDA *et al.* führten die Reaktion bei vergleichsweise hohen Temperaturen von  $-40\text{ °C}$  bis  $-60\text{ °C}$  durch, was die Bildung von Nebenprodukten

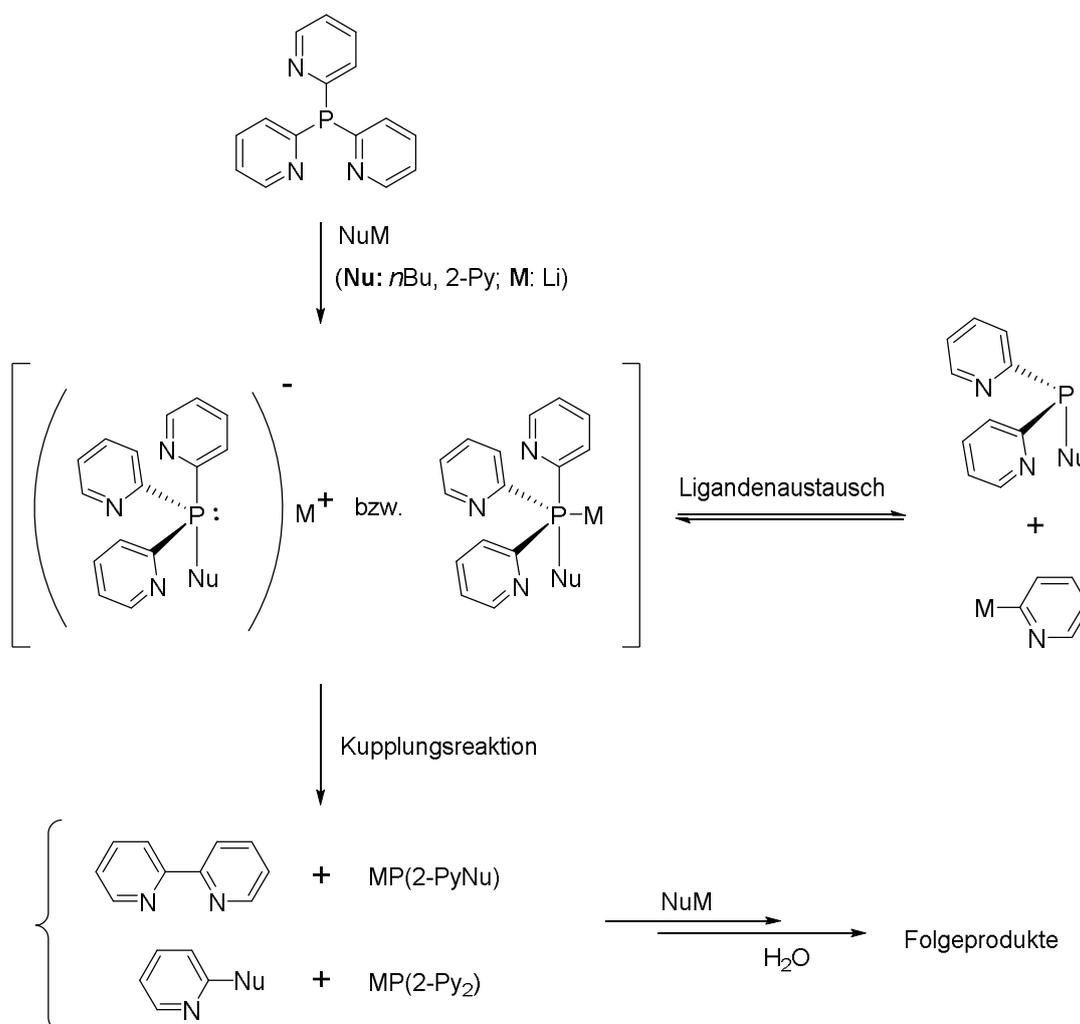
bekanntlich fördern sollte.<sup>215</sup> WOOLARD-SHORE *et al.* hingegen engten die organische Phase der Reaktionslösung nach Beendigung der Reaktion nur geringfügig ein, woraufhin sich ein bräunlicher Feststoff bildete, den sie abtrennten und mit Wasser wuschen.<sup>216</sup> Als Ausbeute von tpy wurden 77 % angegeben, was jedoch aufgrund mangelnder Analytik zu bezweifeln sein dürfte.<sup>216</sup>

Das größte Problem bei all den hier vorgestellten Synthesevarianten für tpy stellt – trotz der schrittweisen Optimierung der Reaktionsbedingungen – die Bildung der zahlreichen Nebenprodukte dar. So konnten bereits DAVIES und MANN bei der Destillation ihres Reaktionsgemischs neben tpy auch das Phosphin  $P(nBu)_3$  als Nebenprodukt nachweisen.<sup>205</sup> In den Folgejahren wurden weitere Nebenprodukte wie *n*-Butyl-2-di(2-pyridyl)phosphin und Bis(2-pyridyl)phosphinsäure identifiziert.<sup>217-218</sup> Letzteres Nebenprodukt wurde auf die unvollständige nukleophile Substitution von  $PCl_3$  mit 2-Lithiopyridin und anschließender wässriger Aufarbeitung in Gegenwart von Luftsauerstoff zurückgeführt.<sup>218</sup> Als Hauptnebenprodukt bei der Synthese von tpy wurde – mit Mengenanteilen von bis zu 50 % – jedoch keine Phosphin-Spezies identifiziert, sondern 2,2-Bipyridin.<sup>215, 219-220</sup> UCHIDA *et al.* untersuchten in mehreren Arbeiten die Ursache für die Bildung von 2,2-Bipyridin bei der Synthese von tpy oder anderen Triheteroarylphosphinen und postulierten einen Zersetzungsmechanismus (Schema 3.8).<sup>215, 220-221</sup>

Dieser Zersetzungsmechanismus von UCHIDA *et al.* soll kurz am Beispiel der Synthese von tpy erläutert werden (Schema 3.8). Dabei wird angenommen, dass in der Reaktionslösung neben tpy auch lithiierte Spezies, wie beispielsweise 2-PyLi oder *n*BuLi, enthalten sind. Im ersten Zersetzungsschritt greift das Lithiumorganyl nukleophil das Phosphoratom von tpy an. Dabei bildet sich zunächst eine pentakoordinierte Spezies, die Ligandenaustauschprozesse oder Ligandenkupplungsreaktionen eingehen kann.<sup>215, 220, 222-223</sup> Nach Schema 3.8 führt eine dieser Kupplungsreaktionen direkt zum Hauptnebenprodukt 2,2-Bipyridin, aber bspw. auch zu 2-Butylpyridin. Wenn die Reaktionslösung, wie bei der klassischen Aufarbeitungsmethode, zudem noch mit Wasser in Kontakt kommen würde, wären weitere Zersetzungsreaktionen denkbar. So könnte Wasser nämlich als Nukleophil fungieren, wodurch es für die Bildung des Nebenprodukts Hydroxy-bis(2-pyridyl)phosphin verantwortlich wäre, das in

Anwesenheit von Luftsauerstoff wiederum zu der oben erwähnten Bis(2-pyridyl)phosphinsäure weiterreagieren könnte.<sup>218</sup> Ganz abgesehen davon, wäre in Gegenwart von unvollständig substituierten Pyridyl-Phosphinen oder oxidierten Tris(2-pyridyl)phosphinen die Bildung zahlreicher weiterer Nebenprodukte möglich.<sup>215, 218, 220-221, 224</sup>

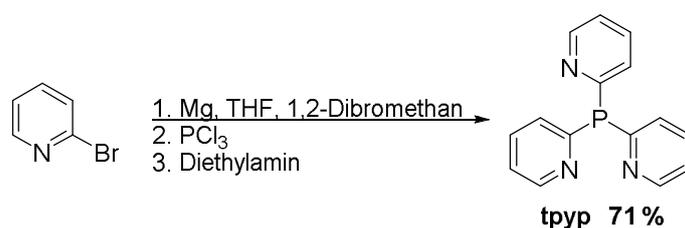
Die oben genannten Nebenreaktionen sind zwar allesamt nur für tpyr untersucht worden, aber aufgrund der engen Struktur-Eigenschaftsbeziehung zwischen Phosphinen und Arsinen sollte der im Schema 3.8 postulierte Mechanismus auch auf Tris(2-pyridyl)arsine (tpya) übertragbar sein. Diesen Zusammenhang legen auch Vergleichsreaktionen von STEINER und STALKE nahe.<sup>222</sup>



**Schema 3.8: Postulierter Mechanismus von UCHIDA *et al.* für die Zersetzung eines Tris(2-pyridyl)phosphins in Gegenwart von Organolithiumverbindungen.**<sup>215, 220</sup>

Um die Bildung der zahlreichen Nebenprodukte zu vermeiden, die bei dieser Art von Reaktionsführung zwangsweise entstehen, wurden in den 2000er Jahren alternative Synthesewege für ttyp entwickelt.<sup>212-213, 225-229</sup>

Um die oben beschriebenen Nachteile reaktiver Lithiumorganyle zu umgehen, wurden von KLUWER *et al.* ein Syntheseprotokoll entwickelt (Schema 3.9), das die Vorteile von GRIGNARD-Reagenzien einbringen sollte. Als Vorteile dieser Reagenzien gegenüber Lithiumorganylen werden die nicht so strikt einzuhaltenden Reaktionsbedingungen genannt, die leichtere Aufarbeitung aufgrund geringerer Mengen an anfallenden Nebenprodukten, sowie die damit verbundene höhere Ausbeute des gewünschten Produkts.<sup>212</sup> Bei der vorgestellten Synthese von KLUWER *et al.* wurde im ersten Schritt Magnesium mit 1,2-Dibromethan aktiviert und mit 2-Brompyridin zu einem GRIGNARD-Reagenz umgesetzt. Im zweiten Schritt wurde dann bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine  $\text{PCl}_3$ -Lösung hinzugegotft. Nach Abschrecken mit Wasser wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und zum Rückstand Diethylamin gegeben.

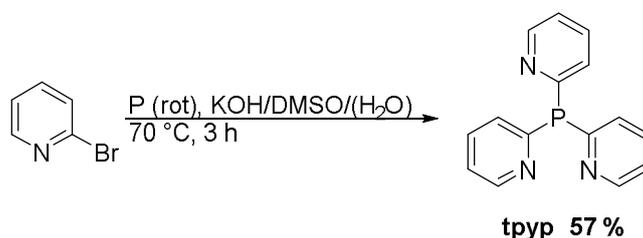


Schema 3.9: Synthese von ttyp nach der Methode von KLUWER *et al.*<sup>212</sup>

Diese doch eher ungewöhnliche Aufarbeitungsmethode von KLUWER *et al.* wurde als notwendig erachtet, da die für GRIGNARD-Reaktionen übliche Aufarbeitungsmethode – Extraktion des Produkts mittels Dichlormethan aus einer wässrigen Lösung – aufgrund der guten Löslichkeit von ttyp in der wässrigen Phase durch die Anwesenheit der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen nicht möglich war. Um ttyp von den anwesenden  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen zu befreien, wurde daher das Konkurrenzamin Diethylamin zugegeben. Da die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen nun bevorzugt an das Diethylamin bindeten (und nicht mehr an ttyp) und zugleich ein Mg-Diethylamin-Addukt als Niederschlag ausfiel, konnten die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen durch Abtrennen des Mg-Diethylamin-Addukts entfernt werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde ttyp mit einer Ausbeute von 71 % erhalten.<sup>212</sup>

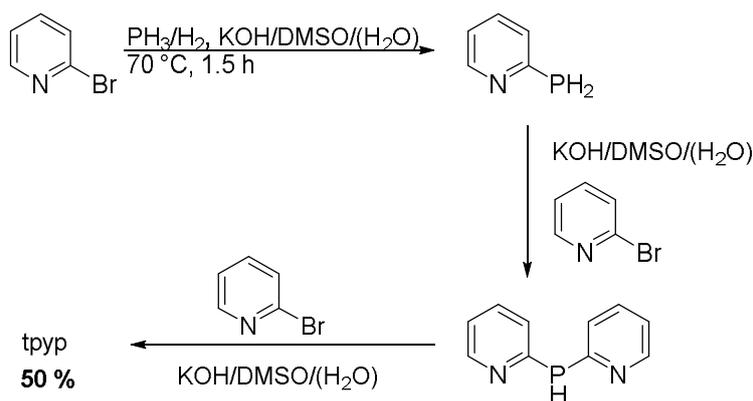
Da die von KLUWER *et al.* vorgestellte Synthesever variante sehr umständlich war und gegenüber klassischen Varianten keine wirkliche Verbesserung darstellte, entwickelten TROFIMOV *et al.* im Jahre 2012 ein völlig neuartiges Syntheseverfahren. Bei diesem Verfahren wurde tpyy direkt aus elementarem Phosphor und 2-Brompyridin hergestellt (Schema 3.10).<sup>213, 225-227, 229</sup> Die Reaktion fand in sehr polaren Lösungsmitteln (DMSO, HMPTA) und im stark basischen Milieu (KOH) statt. Auch geringe Mengen an Wasser wurden benötigt, damit sich Hydroxid-Ionen bilden konnten. Diese dienten dazu, das P<sub>n</sub>-Gerüst des elementaren Phosphors zu spalten, wodurch sich Phosphid-Anionen bilden konnten, die das 2-Brompyridin nukleophil angreifen.

Zwar führte die Reaktionsführung von TROFIMOV *et al.* wesentlich selektiver zum gewünschten Produkt als bisherige Syntheseverfahren, allerdings bildete sich mit einem Anteil von 10 % wiederum auch ein Nebenprodukt, und zwar Tris(2-pyridyl)phosphinoxid (tpyo).<sup>213</sup> Laut TROFIMOV *et al.* ließ sich tpyy vom tpyo jedoch durch Extraktion mittels Chloroform leicht abtrennen. Nach diesem Syntheseprotokoll betrug die Ausbeute von tpyy 55–60 %.<sup>213, 225-227, 229</sup>



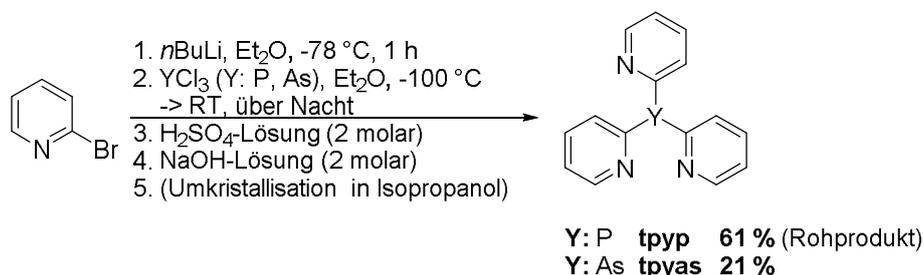
**Schema 3.10: Synthese von tpyy nach der Methode von TROFIMOV *et al.***<sup>226</sup>

Um noch die Oxidation von tpyy während der Reaktion zu unterbinden, wählten TROFIMOV *et al.* als verbessertes Reagenz eine reduzierend wirkende PH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-Mischung, die sie aus rotem Phosphor und KOH generierten.<sup>228</sup> Mit Hilfe dieses Reagenzes konnten TROFIMOV *et al.* mit einer Ausbeute von 50 % tpyy selektiv darstellen. Die einzelnen Teilschritte dieser Reaktion sind im Schema 3.11 zusammengefasst.



**Schema 3.11: Synthese von tpyph nach TROFIMOV *et al.* durch Verwendung von  $\text{PH}_3/\text{H}_2$  als Reagenz.<sup>228</sup>**

Nach diesem umfassenden Überblick verschiedener Synthesevarianten für tpyph, soll nun diejenige Variante vorgestellt werden, die in dieser Doktorarbeit bei der Synthese von tpyph und tpyas verwendet worden ist. Das Syntheseprotokoll basierte auf einer modifizierten klassischen Variante von JAN DÖRING, das sich im AK SUNDERMEYER – trotz der geringen Ausbeuten des Produkte – etablierte.<sup>230</sup> Die gewählten Bedingungen für die Reaktion von tpyph und tpyas sind im Schema 3.12 dargestellt.



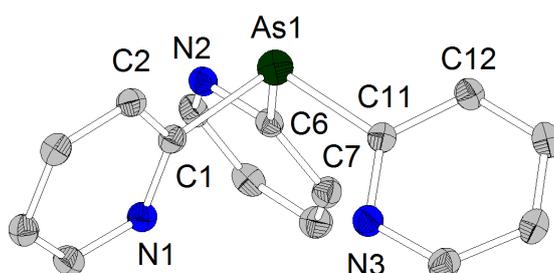
**Schema 3.12: Synthese von tpyph und tpyas nach einem Syntheseprotokoll von JAN DÖRING.<sup>230</sup>**

Der kritische Schritt in der Reaktion, das Zugeben von  $\text{PCl}_3$ - bzw.  $\text{AsCl}_3$ -Lösung in eine zuvor generierte Lithiopyridin-Lösung, fand – wie in der Literatur empfohlen – streng unter kinetischer Kontrolle statt.<sup>209-210</sup> Die Einhaltung der Temperatur von bis zu  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  wurde durch ein Kältebad, bestehend aus Diethylether, Trockeneis und Flüssigstickstoff, gewährleistet. Nach langsamer Zugabe der  $\text{YCl}_3$ -Lösung (Y: P, As) war – entsprechend der Vorschrift von JAN DÖRING – die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt worden, bevor mit der Aufarbeitung, d. h. Zugabe von schwefelsaurer Lösung, Abtrennen der wässrigen Phase sowie Zugabe von alkalischer Lösung und Ausfällen des Produkts, begonnen wurde.<sup>230</sup> Bei der Durchführung der genannten Aufarbeitungsschritte wurde meist ein flockiger Feststoff erhalten, der sich

leicht abtrennen ließ. In einigen, wenigen Durchführungen bildete sich jedoch ein nicht-abtrennbares Öl, was zur Folge hatte, dass die gesamte Reaktion wiederholt werden musste. Die Bildung des Öls kann darauf zurückgeführt werden, dass sich aufgrund der langen Reaktionszeit und der Erwärmung der Reaktionslösung über Nacht große Mengen an Nebenprodukten nach dem Mechanismus von UCHIDA *et al.* bilden konnten,<sup>215, 220</sup> die sich mit dem Produkt (tpyp bzw. tpyas) zu einem Öl vermischten.

Die Aufreinigung des isolierten Rohprodukts tpyp bzw. tpyas hing von deren Empfindlichkeit gegenüber Luft ab. Das sehr oxidationsempfindliche tpyp musste in vollständig entgastem *n*-Isopropanol unter Schutzgas umkristallisiert werden. Das luftstabile tpyas hingegen konnte ohne Schutzgastechiken in Aceton umkristallisiert werden. Das tpyp wurde jedoch meist als Rohprodukt ohne vorherige Aufreinigung weiterverwendet, um eine ungewollte Oxidation während der Aufreinigung auszuschließen. Außerdem zeigte sich, dass die oxidationsunempfindlichen Nachfolgeprodukte – tpyo, tpyas oder tpyse – aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit in Alkoholen sowie aufgrund ihrer ausgezeichneten Fähigkeit als kristalliner Feststoff auszufallen zur Aufreinigung besser geeignet sind.

Bisher war nur die Kristallstruktur von tpyp bekannt.<sup>231</sup> Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten erstmals auch Einkristalle von tpyas kristallographisch vermessen werden. Die Kristalle konnten erhalten werden, indem eine mit tpyas gesättigte Aceton-Lösung bei Raumtemperatur langsam verdampft wurde. Die Kristalle kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ihre Molekülstruktur ist in Abb. 3.12 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift angegeben.



**Abb. 3.12:** Molekülstruktur von tpyas. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°): As1-C1 1.964(2), As1-C6 1.963(2), As1-C11 1.971(2), As1-C1-N1 119.8(2), As1-C6-N2 111.0(2), As1-C11-N3 120.1(2), C1-As1-C6 97.5(1), C1-As1-C11 99.2(1), C6-As1-C11 100.0(1). Diederwinkel zwischen den definierten Ebenen E1 (N1, C1, C2), E2 (N2, C6, C7), E3 (N3, C11, C12): E1/E2 83.5°, E1/E3 81.1, E2/E3 85.7°.

Das Molekül in Abb. 3.12 weist eine pyramidale Struktur auf. Die As–C-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen  $1.963(2) \text{ \AA}$  –  $1.971(2) \text{ \AA}$  und sind minimal länger als die entsprechenden Bindungslängen von Triphenylarsin  $\text{AsPh}_3$  (As–C:  $1.942(11) \text{ \AA}$  –  $1.956(11) \text{ \AA}$ ).<sup>232</sup> Weiterhin kann festgestellt werden, dass zwei der drei As–C Bindungen mit  $\text{As1–C1} = 1.964(2) \text{ \AA}$  und  $\text{As1–C6} = 1.963(2) \text{ \AA}$  kürzer sind als die dritte As–C-Bindung mit  $\text{As1–C11} = 1.971(2) \text{ \AA}$ . Darüber hinaus sind die drei Pyridin-Ringe von tpyas im Kristall derart orientiert, dass die N-Atome zweier Ringe von dem einsamen Elektronenpaar des As-Atoms wegzeigen, während das N-Atom des dritten Ringes in die Richtung des Elektronenpaares hinzeigt. Dieses Strukturmerkmal ist auch von der Molekülstruktur von tpyy bekannt.<sup>231</sup> Um zu verstehen, warum die drei Pyridin-Ringe im Kristall nicht alle gleich orientiert sind, hilft ein Blick auf die Packung (Abb. 3.13). Darin ist zu erkennen, dass die unterschiedliche Orientierung der Pyridin-Ringe deswegen erfolgt, damit zwei der drei Pyridin-Ringe Wasserstoffbrücken-Bindungen mit insgesamt drei Nachbarmolekülen ausbilden können. Diese weitreichenden Bindungen erfolgen über die Atome N1 und N2 sowie H2 und H8. Dabei bilden die Atome N1 und H8 Wasserstoffbrücken-Bindungen jeweils zu demselben Nachbarmolekül aus, H2 und N2 hingegen jeweils zu zwei unterschiedlichen. Die Wasserstoffbrücken-Bindung  $\text{N2}\cdots\text{H2} = 2.515(2) \text{ \AA}$  ist deutlich kürzer als die von  $\text{N1}\cdots\text{H8} = 2.728(1) \text{ \AA}$ .

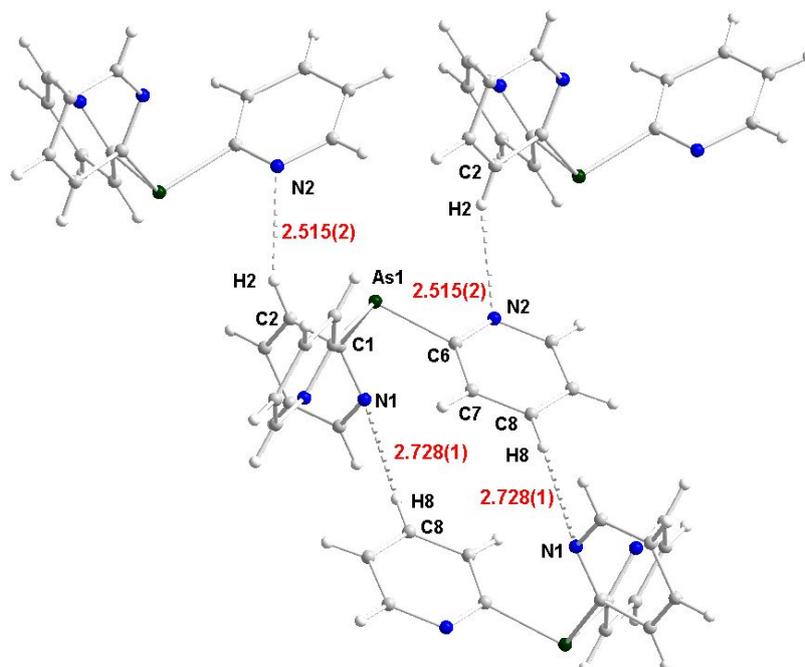
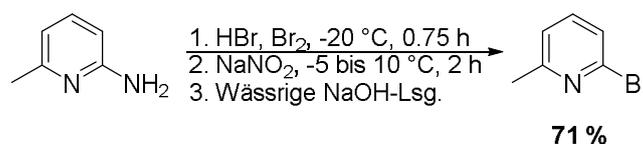


Abb. 3.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von tpyas.

Die drei Bindungswinkel C–As–C unterscheiden sich minimal voneinander und weisen Werte zwischen  $97.5^\circ$  und  $100.0^\circ$  auf. Im Vergleich zu den entsprechenden C–P–C-Bindungswinkeln in der Molekülstruktur von tpyy mit  $101^\circ$  bis  $103^\circ$  fallen die Winkel C–As–C von tpyas somit etwas kleiner aus.<sup>231</sup> Dies kann damit erklärt werden, dass an den Bindungen der p-Orbitalanteil vom P-Atom hin zum As-Atom zunimmt. Da die drei p-Orbitale der Atome  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  senkrecht aufeinander stehen, nimmt bei zunehmender Beteiligung der p-Orbitale an der P–C- bzw. As–C-Bindung der Bindungswinkel von C–P–C nach C–As–C ab. Die drei As–C–N-Winkel in der Molekülstruktur von tpyas unterscheiden sich sehr deutlich voneinander. Beispielweise ist der Winkel As1–C6–N2 =  $111.0(2)^\circ$  wesentlich kleiner als die beiden Winkel As1–C1–N1 =  $119.8(2)^\circ$  und As1–C11–N3 =  $120.1(2)^\circ$ . Diese Unterschiede in den drei Winkeln As–C–N konnten auch bei den entsprechenden P–C–N-Winkeln in der Molekülstruktur von tpyy festgestellt werden.<sup>231</sup> Zuletzt sei noch erwähnt, dass die Diederwinkel zwischen den Ebenen E1/E2, E1/E3 bzw. E2/E3 zwischen  $81.0^\circ$  und  $85.7^\circ$  liegen, was bedeutet, dass die drei Pyridyl-Ringe nahezu senkrecht aufeinander stehen.

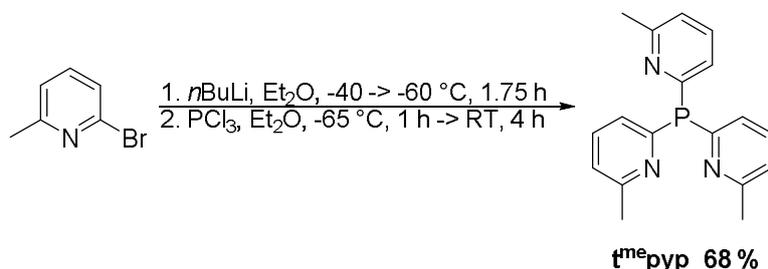
Zum Abschluss dieses Kapitels soll noch kurz auf die zweistufige Synthese der Verbindung Tris(6-methyl-2-pyridyl)phosphin ( $t^{me}pyy$ ) eingegangen werden. Gestartet wurde mit dem kommerziell erhältlichen 2-Amino-6-picolin, das in der ersten Stufe über eine Diazotierungsreaktion mit einer Ausbeute von 71 % zum 2-Brom-6-picolin umgesetzt wurde (Schema 3.13).<sup>233-238</sup>



**Schema 3.13: Synthese von 2-Brom-6-picolin über eine Diazotierungsreaktion.**<sup>233-238</sup>

In der zweiten Stufe erfolgte die Synthese des Zielmoleküls  $t^{me}pyy$  nach der Synthesvorschrift von UCHIDA *et al.* (Schema 3.14).<sup>215, 221</sup> Im Vergleich zu den weiter oben diskutierten modifizierten klassischen Synthesemethoden wurde die Synthese von  $t^{me}pyy$  bei deutlich mildereren Reaktionstemperaturen von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $-65^\circ\text{C}$  durchgeführt. Interessanterweise führten diese vergleichsweise hohen Temperaturen nicht zu einer erhöhten Bildung von Nebenprodukten; denn bei der Aufarbeitung von

$t^{\text{me}}\text{pyp}$  fiel direkt ein grau-beiger Feststoff aus, der nur geringe Verunreinigungen aufwies. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Umkristallisation in entgastem Isopropanol. Die Ausbeute des Produkts  $t^{\text{me}}\text{pyp}$  betrug 68 %.

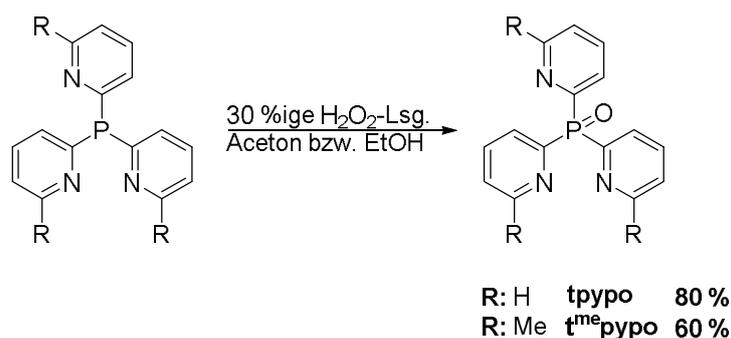


Schema 3.14: Synthese von  $t^{\text{me}}\text{pyp}$  ausgehend von 2-Brom-6-picolin.<sup>215, 221</sup>

Als Grund für die geringen Mengen an Nebenprodukten bei dieser Reaktion kann genannt werden, dass substituierte Pyridyl-Gruppen (wie in diesem Fall 2-Methyl-Pyridyl) aufgrund ihres erhöhten sterischen Anspruchs nur ungern Ligandenkupplungs-Reaktionen mit sich selbst eingehen. In einer Testreihe mit verschiedenen substituierten Pyridyl-Gruppen wurde dieser Zusammenhang von UCHIDA *et al.* bestätigt.<sup>215</sup>

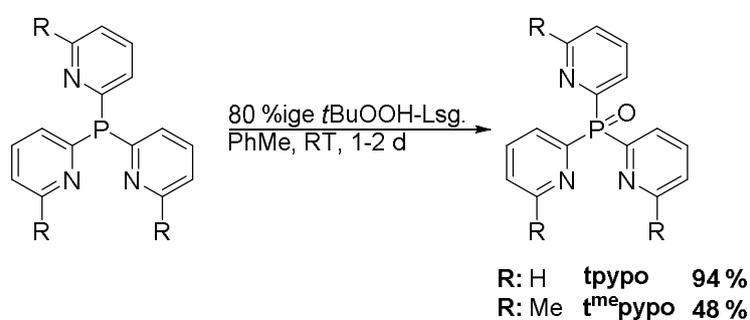
### 3.2.2.3 $\text{tpyo}$ , $\text{tpyaso}$ und $t^{\text{me}}\text{pypo}$

Für die beiden Verbindungen Tris(2-pyridyl)phosphinoxid ( $\text{tpyo}$ ) und Tris(6-methyl-2-pyridyl)phosphinoxid ( $t^{\text{me}}\text{pypo}$ ) wurden bereits zahlreiche Synthesevorschriften publiziert.<sup>195, 214, 218, 221, 224</sup> Ausgangspunkt all dieser Synthesen war  $\text{tpyp}$  bzw.  $t^{\text{me}}\text{pyp}$ , die in Ethanol oder Aceton gelöst und mittels einer wässrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. (30%ig) oxidiert wurden (Schema 3.15). Nach Umkristallisation in EtOH wurde  $\text{tpyo}$  mit einer Ausbeute von bis zu 80 % und  $t^{\text{me}}\text{pypo}$  von ca. 60 % erhalten.<sup>195, 218, 221</sup>



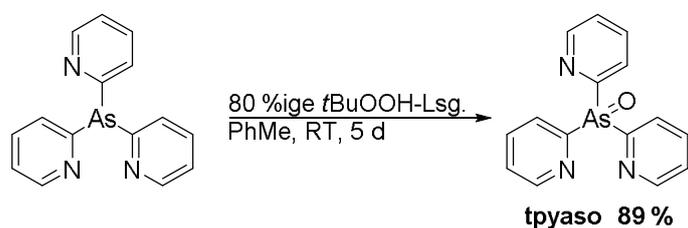
Schema 3.15: Synthese von  $\text{tpyo}$  bzw.  $t^{\text{me}}\text{pypo}$  in der Literatur.<sup>195, 218, 221</sup>

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Literaturvorschrift zur Herstellung von tpyo bzw. t<sup>me</sup>pyo geringfügig abgewandelt. Anstelle der wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung wurde als Oxidationsmittel eine organische tBuOOH-Lösung verwendet (Schema 3.16). Der Umsatz der Reaktion wurde mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt in Isopropanol umkristallisiert. Die Produkte tpyo bzw. t<sup>me</sup>pyo wurden als farblose Feststoffe mit einer Ausbeute von 94 % bzw. 48 % erhalten. Die geringere Ausbeute von t<sup>me</sup>pyo im Vergleich zu tpyo kann damit erklärt werden, dass t<sup>me</sup>pyo aus Isopropanol weniger gut auskristallisiert, da dessen Löslichkeit in Isopropanol aufgrund der Methyl-Substituenten höher ist.



**Schema 3.16: Synthese von tpyo und t<sup>me</sup>pyo in dieser Doktorarbeit.**

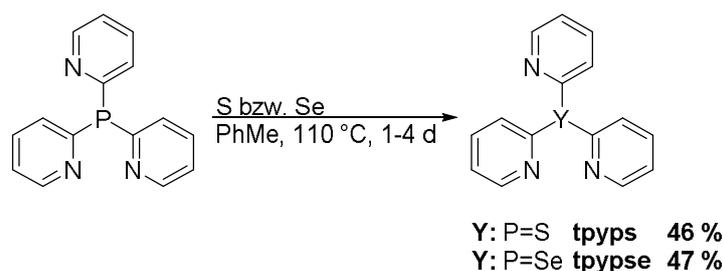
Eine Synthese für Tris(2-pyridyl)arsinoxid (tpyaso) ist noch nicht bekannt. Sie erfolgte erstmals in dieser Doktorarbeit analog zur Synthese von tpyo und t<sup>me</sup>pyo (Schema 3.17). Die Ausbeute von tpyaso betrug 89 %.



**Schema 3.17: Erstmalige Synthese von tpyaso in dieser Doktorarbeit.**

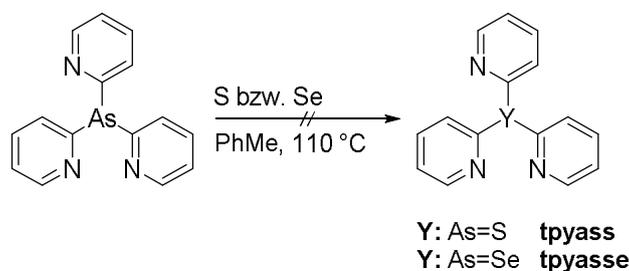
### 3.2.2.4 tpyys und tpyyse

Die Synthese der beiden Stoffe Tris(2-pyridyl)phosphinsulfid (tpyys) und Tris(2-pyridyl)phosphinselenid (tpyyse) erfolgte in dieser Doktorarbeit anhand von leicht modifizierten Literaturvorschriften.<sup>195, 217, 239-241</sup> Bei deren Synthese wurde tpyy in entgastem Toluol gelöst und die Reaktionslösung nach Zugabe von elementarem Schwefel bzw. grauem Selen für mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt (Schema 3.18).<sup>195, 241</sup> Über <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie wurde der Umsatz der Reaktion verfolgt. Der geringfügige Überschuss an zugegebenem Schwefel bzw. Selen wurde nach der Reaktion über einen Spritzenfilter entfernt. Nachdem das Filtrat eingengt worden war, wurde das Rohprodukt entweder umkristallisiert (im Falle von tpyys) oder mit Diethylether gewaschen (im Falle von tpyyse). Die Ausbeute von tpyys betrug 46 % und die von tpyyse 47 %.



Schema 3.18: Synthese von tpyys und tpyyse.

Tris(2-pyridyl)arsinsulfid (tpyass) bzw. Tris(2-pyridyl)phosphinselenid (tpyasse) konnten nicht wie tpyys bzw. tpyyse durch Zugabe von Schwefel bzw. grauem Selen hergestellt werden (Schema 3.19).

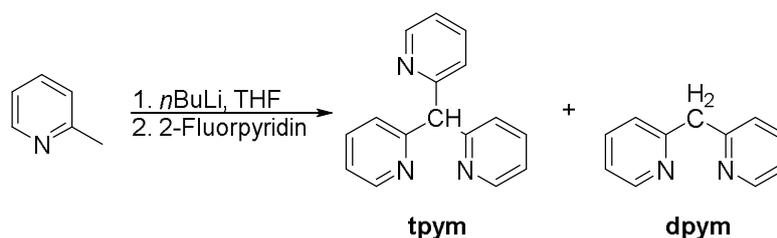


Schema 3.19: Versuch zur Darstellung von tpyass und tpyasse.

Der Grund hierfür könnte sein, dass die Elektronegativität des Arsens (EN: 2.2) im Vergleich zum Phosphor (EN: 2.1) minimal höher ist<sup>242</sup> und dadurch die Oxidation des Arsen-Atoms durch elementaren Schwefel (EN: 2.4) oder grauen Selen (EN: 2.5) erschwert wird. Eine erneute Umsetzung von tpyas mit einem geeigneten Disulfid R-S-S-R bzw. Diselenid R-Se-Se-R (R: Organyl) in Xylol könnte jedoch zu den gewünschten Produkten tpyass bzw. tpyasse führen. Denn es ist bekannt, dass die Verbindung AsSPh<sub>3</sub> erfolgreich durch direkte Umsetzung von AsPh<sub>3</sub> mit R-S-S-R (R: *para-N,N*-Dimethylanilyl) in Xylol hergestellt werden kann.<sup>243</sup> Für die Verbindung AsSePh<sub>3</sub> ist in Literatur noch kein Weg beschrieben. Bislang konnten nur Mischverbindungen der Form AsSePh<sub>3</sub>·AsSPh<sub>3</sub> isoliert werden, die durch Reaktion von AsPh<sub>3</sub> mit SeS<sub>2</sub> in Benzol erhalten wurden.<sup>244</sup>

### 3.2.2.5 tpym

Die Synthese des Liganden Tris(2-pyridyl)methan (tpym) erfolgte nach der Literaturvorschrift von MALECKIS *et al.*<sup>245</sup> Bei der Reaktionsdurchführung wurde 2-Picolin mit *n*BuLi lithiiert und die so generierte lithiierte Spezies unter Salzeliminierung mit 2-Fluorpyridin umgesetzt (Schema 3.20). Als Rohprodukt wurde ein Gemisch aus Produkt tpym und Nebenprodukt Di(2-pyridyl)methan (dpym) erhalten. Das Rohprodukt wurde destillativ aufgearbeitet. Die Ausbeute des Produkts tpym als leicht brauner Feststoff betrug 8 % (Literaturwert: 14 %).<sup>245</sup>



Schema 3.20: Synthese von tpym und dpym nach MALECKIS *et al.*<sup>245</sup>

Die geringe Ausbeute von tpym lässt sich verstehen, wenn das Zwischenprodukt der Reaktion, also dpym, näher betrachtet wird. In Gegenwart von überschüssiger lithiiertes Spezies wie *n*BuLi oder 2-Picolyl-Lithium wird dem dpym ein acides Brückenproton abstrahiert. Dabei bildet sich ein Carbanion, dessen Ladung über beide Pyridin-Ringe

resonanzstabilisiert wird (Schema 3.21). Die Stabilisierung der negativen Ladung führt jedoch dazu, dass die Nukleophilie des Carbanions abnimmt. Dies hat zur Folge, dass die Fortsetzung der Reaktion zum tpym erschwert wird und die Reaktion auf der Stufe von dpym verharret.<sup>246-248</sup>



**Schema 3.21: Resonanzstrukturen des Carbanions von dpym.**<sup>246-247</sup>

### 3.2.3 Synthese der Cu(I)-Komplexe

#### 3.2.3.1 Cu(I)-Halogenido-Komplexe von tpya

Tris(2-pyridyl)amin (tpya) ist ein Ligand, der sowohl mit zwei (dipodal) als auch mit drei (tripodal) seiner Pyridin-Ringe an Metallionen koordinieren kann. Aufgrund der nahezu trigonal-planaren Struktur des Liganden,<sup>249</sup> kommt eine tripodale Koordination von tpya an Metallzentren etwas seltener als eine dipodale vor. In der *CCDC*-Datenbank (Stand: Februar 2015) finden sich 11 Einträge zu Kristallstrukturen mit tripodaler Koordination von tpya an ein Metallzentrum; demgegenüber stehen 23 Einträge für Kristallstrukturen mit dipodaler Koordination. Bei den Kristallstrukturen mit tripodaler Koordination handelt es sich um Komplexe mit oktaedrischer Koordination und folgenden Metallionen: Mo<sup>+</sup>,<sup>250</sup> Mn<sup>+</sup>,<sup>251</sup> Ni<sup>2+</sup>,<sup>252-253</sup> Ru<sup>2+</sup>,<sup>210, 254</sup> Co<sup>2+</sup>,<sup>255</sup> Fe<sup>2+</sup>,<sup>255</sup> und Cr<sup>3+</sup><sup>256-257</sup>. Bei den dipodal koordinierten Kristallstrukturen ist hingegen kein einheitliches Koordinationsmotiv zu erkennen. Als Zentren der Komplexe können folgende Metallionen aufgeführt werden: Mo<sup>+</sup>,<sup>250</sup> Cu<sup>+</sup>,<sup>258</sup> Re<sup>+</sup>,<sup>259</sup> Cd<sup>2+</sup>,<sup>260-261</sup> Hg<sup>2+</sup>,<sup>262-263</sup> Cu<sup>2+</sup>,<sup>264-268</sup> Ru<sup>2+</sup>,<sup>269</sup> Zn<sup>2+</sup>,<sup>249, 253, 270</sup> Pr<sup>3+</sup><sup>271</sup>.

Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)amin oder substituierten Varianten des Liganden sind in der Literatur ziemlich rar. Recherchen haben ergeben, dass erst fünf Cu(I)-Verbindungen mit tpya-Liganden publiziert worden sind (Abb. 3.14).<sup>258</sup>

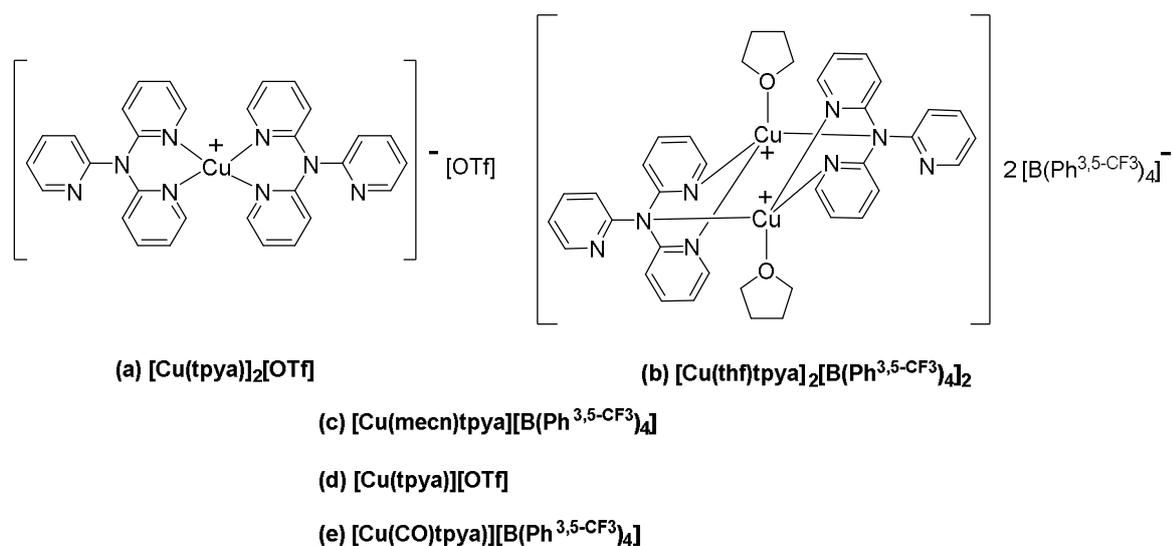
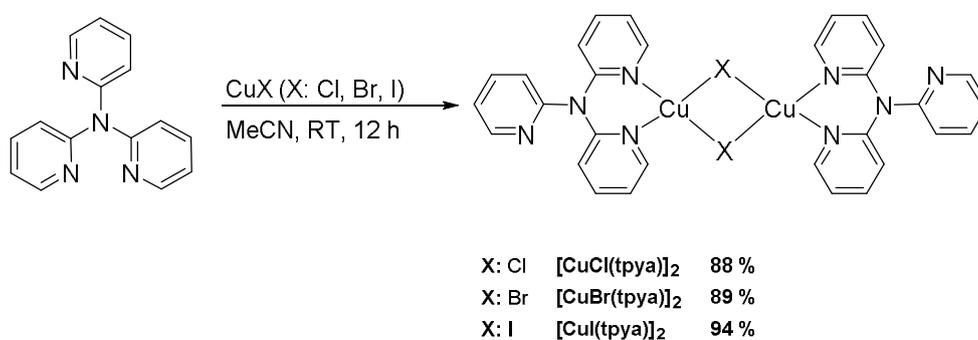


Abb. 3.14: Bereits literaturbekannte Cu(I)-Verbindungen mit tpya-Liganden. Die Strichformeln (a) und (b) konnten in dieser Form kristallographisch nachgewiesen werden.<sup>258</sup>

Von zweien in Abb. 2.1 aufgeführten Verbindungen –  $[\text{Cu}(\text{tpya})_2][\text{OTf}]$  und  $[\text{Cu}(\text{thf})\text{tpya}]_2[\text{B}(\text{Ph}^{3,5}\text{-CF}_3)_4]_2$  – sind Kristallstrukturen bekannt, die zeigen, dass das Cu(I)-Zentrum dipodal vom Liganden tpya koordiniert wird.<sup>258</sup> Im Gegensatz zu der Verbindung (a) aus Abb. 3.14, deren Cu(I)-Zentrum ausschließlich von zwei Pyridin-Ringen des tpya-Liganden koordiniert wird, ist bei der Verbindung (b) zusätzlich noch das Brücken-N-Atom an der Koordination beteiligt.

In einer von mir betreuten Bachelorarbeit des Studenten MAXIMILIAN FRITZ wurden drei weitere, noch nicht-literaturbekannte Cu(I)-Komplexe mit dem Liganden tpya hergestellt.<sup>192</sup> Zu deren Synthese wurde tpya in MeCN gelöst und mit verschiedenen Kupfer(I)halogeniden CuX (X: Cl, Br und I) umgesetzt (Schema 3.22). Nach wenigen Minuten Rühren fiel bereits aus der Reaktionslösung ein Niederschlag aus, der nach einer Reaktionszeit von 12 h abgetrennt wurde. Die Pulver der drei neuen Cu(I)-Halogenido-Komplexe waren allesamt gelb gefärbt und lumineszierten bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) in ähnlich gelbem Farbton. Die Ausbeute der einzelnen Komplexe lag zwischen 88 % – 94 %. Die hohe Ausbeute lässt sich damit erklären, dass die Komplexe vollständig aus der Reaktionslösung ausfielen.



**Schema 3.22: Übersicht über die von MAXIMILIAN FRITZ in seiner Bachelorarbeit hergestellten Cu(I)-Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpya})_2$  (X: Cl, Br, I).**<sup>192</sup>

Bis auf den Komplex  $[\text{CuCl}(\text{tpya})_2]$ , der sich in Anwesenheit von Luft nach einigen Stunden bis wenigen Tagen deutlich grün verfärbte – was ein sichtbares Indiz auf die Oxidation der Substanz zu einer Cu(II)-Spezies darstellt –, waren die Komplexe luftstabil.

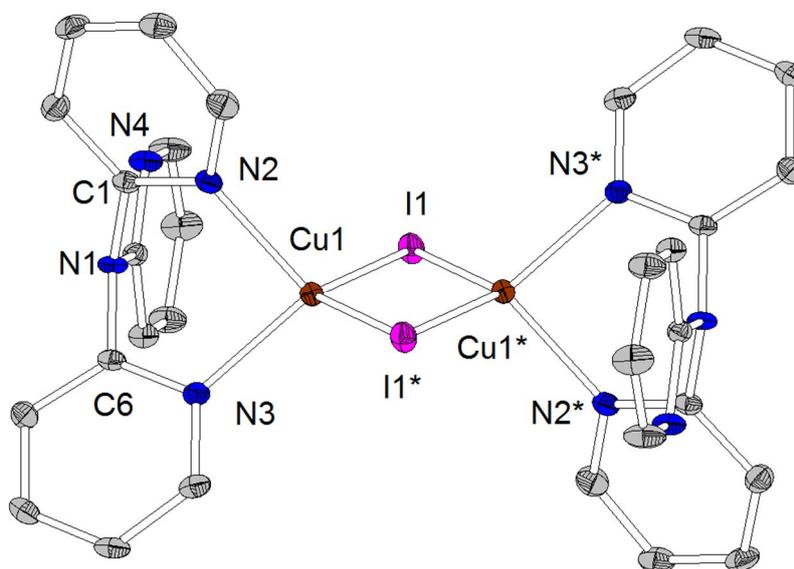
Neben der gerade beschriebenen Farbänderung eines Komplexes hin zu einem grünlichen oder bläulichen Farbton gibt es weitere Möglichkeiten, um festzustellen, ob eine Cu(I)-Spezies zu einer Cu(II)-Spezies oxidiert worden ist oder nicht. Wenn zum Beispiel eine Cu(I)-Verbindung lumineszierend ist, lässt sich ihr Zerfall relativ einfach ermitteln, indem eine pulverige Probe mit UV-Licht bestrahlt wird. Luminesziert diese homogen und mit gleicher Intensität, deutet dies daraufhin, dass es sich noch um die jeweilige Cu(I)-Verbindung handelt. Wenn die Probe jedoch inhomogen luminesziert, ist es hingegen sehr wahrscheinlich, dass die Cu(I)-Verbindung bereits partiell zu einer Cu(II)-Spezies zerfallen ist, da Cu(II)-Verbindungen im Allgemeinen keine Lumineszenz zeigen.<sup>272</sup> Eine andere Möglichkeit, um die Anwesenheit von Cu(II)-Spezies festzustellen, stellen <sup>1</sup>H-NMR-Messungen dar. Da Cu(II)-Spezies im Gegensatz zu Cu(I)-Spezies paramagnetisch sind, zeigen sie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum breite und unscharfe Signale.<sup>273-275</sup> All diese genannten Indizien einer zerfallenen (bzw. partiell zerfallenen) Cu(I)-Verbindung wurden bei der farblich inhomogenen Probe von [CuCl(tpya)]<sub>2</sub> festgestellt.

Aufgrund der eingangs bereits erwähnten Strukturvielfalt von Cu(I)-Komplexen mit tpya-Liganden sollte die Charakterisierung neuer Cu(I)-Komplexe stets mit äußerster Sorgfalt geschehen. Für die Verbindungen der Serie [CuX(tpya)]<sub>2</sub> (X: Cl, Br, I) sind viele chemischen Analysemethoden wie Elementaranalyse, ESI(+)-HRMS, XRD, IR und NMR-Analyse zum Einsatz gekommen.

Die gemessenen CHN-Werte aus den Elementaranalysen von [CuBr(tpya)]<sub>2</sub> und [CuI(tpya)]<sub>2</sub> (von [CuCl(tpya)]<sub>2</sub> wurde keine Elementaranalyse bestimmt) stimmten mit theoretischen Werten überein, wenn für diese Verbindungen eine Zusammensetzung von CuX zu tpya im Verhältnis 1:1 angenommen wird. Das ESI(+)-HRMS detektierte für die Serie [CuX(tpya)]<sub>2</sub> (X: Cl, Br, I) mit der höchsten Intensität stets das Fragment [tpyaCu+MeCN]<sup>+</sup>. Die Bildung dieses Fragments kann damit erklärt werden, dass das Cu(I)-Zentrum den negativ geladenen Halogenido-Liganden abspaltet und die freie Stelle durch ein neutrales Lösungsmittelmolekül MeCN ersetzt wird.

Von dem Komplex [CuI(tpya)]<sub>2</sub> wurden Einkristalle erhalten, indem eine mit [CuI(tpya)]<sub>2</sub> gesättigte MeCN-Lösung für mehrere Tage bei 4 °C gelagert wurde. Die gelben Kristallblöcke kristallisierten in der Raumgruppe P $\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten

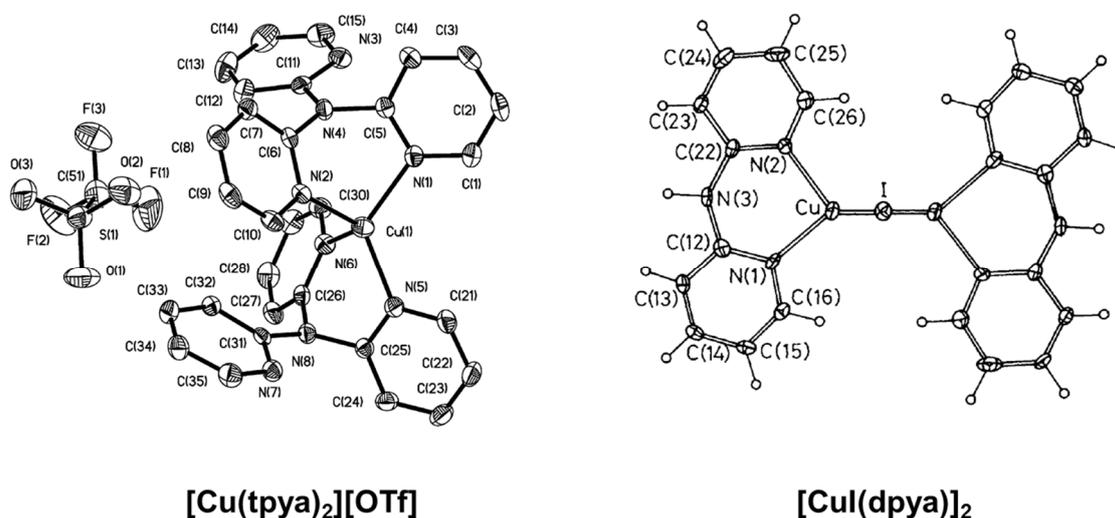
pro Elementarzelle. Die Kristallstrukturanalyse offenbart für den Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  eine dimere Struktur mit einem Inversionszentrum im Zentrum des  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ -Kerns. Ihre Molekülstruktur ist in Abb. 3.15 dargestellt.



**Abb. 3.15:** Molekülstruktur von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  (thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit) aus der Kristallstrukturanalyse. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°): Cu1–I1 2.592(0), Cu1–I1\* 2.614(0), Cu1–N2 2.075(2), Cu1–N3 2.079(2), Cu(1)–Cu(1)\* 2.583(1), Cu1–I1–Cu1\* 59.5(0), I1–Cu1–I1 120.5(0), N2–Cu1–I1 112.8(1), N3–Cu1–I1 108.8(1), N2–Cu1–N3 90.3(1).

Die in Abb. 3.15 gezeigte Molekülstruktur des Komplexes  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  ist aus einem  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ -Kern und zwei tpya-Liganden aufgebaut. Die tpya-Liganden koordinieren mit zwei ihrer drei Pyridin-Ringe jeweils an eines der beiden Cu(I)-Zentren, nämlich an das Zentrum Cu1 oder Cu1\*. Die Kupfer-Ligand-Bindungen Cu1–N2 und Cu1–N3 bzw. Cu1\*–N2\* und Cu1\*–N3\* weisen eine Bindungslänge von 2.075(2) Å bzw. 2.079(2) Å auf. Sie sind damit wesentlich länger als entsprechende Bindungen, wie sie etwa in den Komplexen  $[\text{Cu}(\text{tpya})_2][\text{OTf}]$  oder  $[\text{CuI}(\text{dpya})]_2$  (dpya: Di(2-pyridyl)amin) vorzufinden sind (vergleiche hierzu die Molekülstruktur von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  mit den Strukturen in Abb. 3.16).<sup>258, 276</sup> Für den Komplex  $[\text{Cu}(\text{tpya})_2][\text{OTf}]$  werden die beiden Cu–N-Bindungen mit 2.022 Å bzw. 2.039 Å angegeben und für das Dimer  $[\text{CuI}(\text{dpya})]_2$  mit 2.029 Å bzw. 2.050 Å. Eine mögliche Erklärung für die wesentlich kürzeren Cu–N-Bindungslängen in den Strukturen  $[\text{Cu}(\text{tpya})_2][\text{OTf}]$  und  $[\text{CuI}(\text{dpya})]_2$  soll im Folgenden gegeben werden (Abb. 3.16):

Beim Komplex  $[\text{Cu}(\text{tpya})_2][\text{OTf}]$  ist das Komplexfragment  $[\text{Cu}(\text{tpya})_2]^+$  einfach-positiv geladen. Daraus folgt, dass im Vergleich zu einem neutralen Komplex die attraktive Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Cu(I)-Atom und den beiden N-Atomen des Liganden stärker ist und die Cu–N-Bindungen somit kürzer sind. Im Falle des Komplexes  $[\text{CuI}(\text{dpya})]_2$  stehen die beiden Liganden dpya senkrecht auf der  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ -Ebene. Da beide Pyridin-Ringe eines Liganden zugleich in einer Ebene liegen, ist ihr Biss an die Cu-Zentren äußerst stark und die Cu–N-Bindungen daher kurz. Beim Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  hingegen stoßen sich die drei Pyridin-Ringe des Liganden untereinander ab. Die Cu–N-Bindungen in  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  sind dadurch schwächer und zugleich länger als die entsprechenden in den Komplexen  $[\text{Cu}(\text{tpya})_2][\text{OTf}]$  und  $[\text{CuI}(\text{dpya})]_2$ .



**Abb. 3.16:** Molekülstrukturen der beiden Komplexe  $[\text{Cu}(\text{tpya})_2][\text{OTf}]$  und  $[\text{CuI}(\text{dpaa})]_2$ .<sup>258, 276</sup>

Als nächstes soll der  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ -Kern von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  beschrieben werden. Den Kern zeichnet aus, dass alle vier Atome in einer Ebene liegen. Dieses Strukturmotiv ist von vielen Cu(I)-Halogenido-Dimeren bekannt und wird aufgrund der rhomboiden Erscheinungsform „Diamant-Struktur“ („*diamond structure*“) bezeichnet.<sup>277-283</sup> Die vier Atome Cu1, Cu1\*, N1 und N1\* des  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ -Kerns bilden zusammen ein Parallelogramm, dessen gegenüberliegende Seiten parallel und gleich lang sind. Zwei der vier Cu–I-Bindungen haben eine Länge von  $\text{Cu1}-\text{I1} = 2.592(0) \text{ \AA}$ , die zwei anderen eine von  $\text{Cu1}-\text{I1}^* = 2.614(0) \text{ \AA}$ . Die charakteristischen Winkel des Parallelogramms  $\text{Cu1}-\text{I1}-\text{Cu1}^*$  und  $\text{I1}-\text{Cu1}-\text{I1}$  betragen  $59.5(0)^\circ$  und  $120.5(0)^\circ$ . Dasselbe  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ -Strukturmotiv wie in der Molekülstruktur von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  findet sich auch in der von  $[\text{CuI}(\text{dpaa})]_2$  wieder. Die

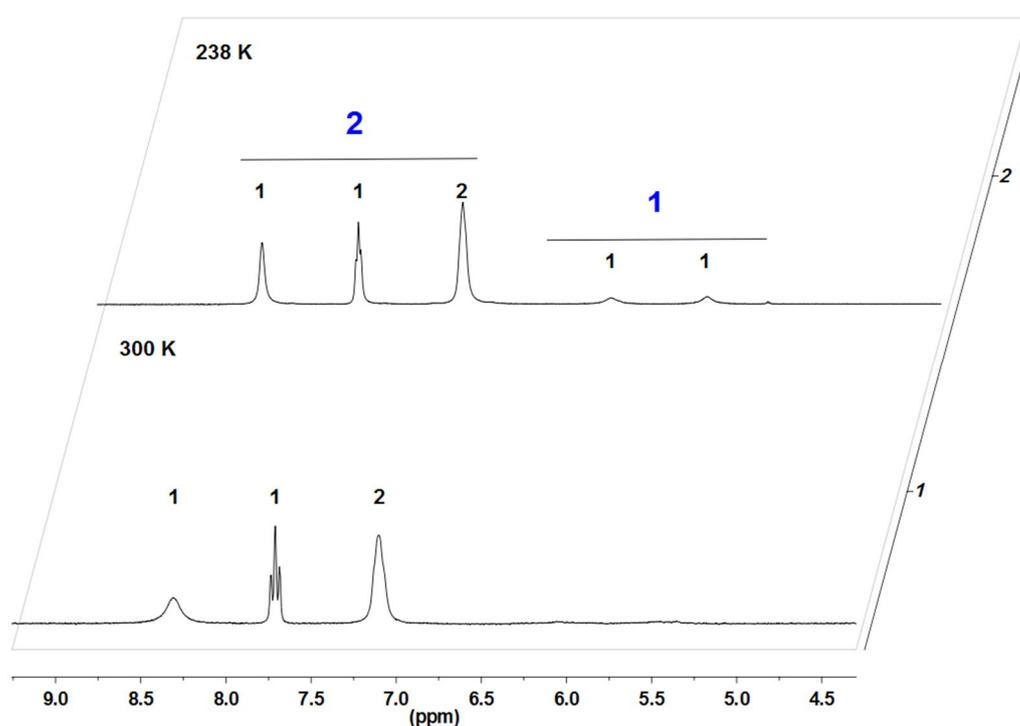
beiden Cu–I-Bindungen sind zwar mit 2.608 Å und 2.649 Å etwas länger, dafür stimmen die Winkel  $\text{Cu1–I1–Cu1}^* = 59.4^\circ$  und  $\text{I1–Cu1–I1}^* = 120.6^\circ$  sehr gut mit denen von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  überein.

Abschließend soll untersucht werden, ob Cu(I)–Cu(I)-Wechselwirkungen beim Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  relevant sind. Die Cu(I)–Cu(I)-Bindung in der Molekülstruktur von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  ist mit  $\text{Cu1–Cu1}^* = 2.583(1) \text{ \AA}$  wesentlich kürzer als die Summe ihrer VAN DER WAALS-Radien (2.80 Å)<sup>284</sup>. Daher ist anzunehmen, dass cuprophile Wechselwirkungen vorhanden sind.<sup>285-288</sup>

In den letzten 40 Jahren wurden Cu(I)–Cu(I)-Wechselwirkungen in der Literatur sehr kontrovers diskutiert.<sup>289-291</sup> Eigentlich sollten sich zwei Metallionen mit einer geschlossenen Schale und  $d^{10}$ -Konfiguration gegenseitig abstoßen. Bei vielen Gold(I)-Verbindungen konnten jedoch überraschend kurze Au(I)–Au(I)-Abstände gemessen werden, die mit attraktiven „aurophilen Wechselwirkungen“ erklärt wurden.<sup>292-298</sup> Theoretischen Studien zufolge lassen sich diese kurzen Bindungsabstände auf relativistische Effekte zurückführen.<sup>295-296</sup> In der Cu(I)-Chemie wurden relativistische Effekte jedoch stets als vernachlässigbar angesehen.<sup>291</sup> Daher gab es alternative Vorschläge, um relativ kurze Cu(I)–Cu(I)-Abstände zu erklären. MEHROTRA und HOFFMANN nahmen an, dass nicht zwei 3d-Orbitale, sondern zwei  $3d^9 4s^x 4p^{1-x}$ -Hybridorbitale (x: Anzahl an Elektronen) miteinander in attraktive Wechselwirkung treten. Eine Stabilisierung der Bindung sollte demnach durch das energetische Absinken der  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Molekülorbitalen möglich sein.<sup>285-287</sup> Durch die Verwendung genauerer quantenchemischer Methoden wurde diese Interpretation von COTTON *et al.* in Frage gestellt.<sup>289</sup> PYYKKÖ *et al.* fanden später heraus, dass dispersive Wechselwirkungen ausreichen sollten, um die Pauli-Abstoßung geschlossenschaliger Systeme zu überwinden und einen Energiegewinn zu erzielen.<sup>293, 298</sup> In neueren Arbeiten wurden auch elektrostatischen Wechselwirkungen ein gewichtiger Anteil an der Stabilisierungsenergie beigemessen.<sup>299</sup> Bei den derzeitigen Diskussionen unter Theoretikern über Cu(I)–Cu(I)-Wechselwirkungen wird noch darüber gestritten, welche der vielen Wechselwirkungen (Dispersions-, Austausch-, Elektrostatik-, Polarisations-, CT-Wechselwirkungen) mit welchem Anteil an der Stabilisierung der Cu(I)–Cu(I)-

Bindungen beteiligt sind.<sup>299</sup> Die Existenz von Cu(I)–Cu(I)-Bindungen wird unter Theoretikern nicht mehr ernsthaft angezweifelt.

Als nächstes sollen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (aufgenommen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Komplexes  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$ , stellvertretend für die Serie  $[\text{CuX}(\text{tpya})]_2$  (X: Cl, Br und I), diskutiert werden. In Abb. 3.17 sind seine Spektren bei 300 K und 238 K gezeigt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 300 K ist dadurch gekennzeichnet, dass drei breite und unstrukturierte  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die Protonen der Pyridin-Ringe im Spektrum erscheinen, was auf dynamische Austauschprozesse hindeutet. Um diese Annahme zu überprüfen, ist von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  auch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 238 K aufgenommen worden. Wenn mehr Signale bei 238 K als bei 300 K im Spektrum auftreten, kann dies als klares Indiz gewertet werden, dass in Lösung dynamische Ligand-Austauschprozesse stattfinden.

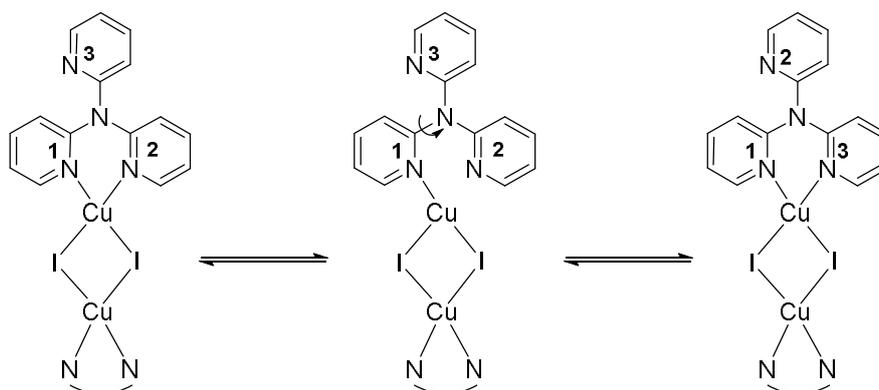


**Abb. 3.17:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500.1 MHz, 238 K, oben;  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.1 MHz, 300 K, unten) von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$ . Die Ziffern über den Signalen spiegeln das Integralverhältnis der Signale wider.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 238 K sind fünf Signale zu erkennen, drei starke Signale zwischen 7.00 und 8.50 ppm und zwei schwache im Bereich zwischen 5.25 und 6.60 ppm. Das Integralverhältnis zwischen beiden Signalsätzen entspricht in etwa 2:1 (blaue Ziffern in Abb. 3.17), das Verhältnis innerhalb des starken Signalsatzes 1:1:2 und

innerhalb des schwachen Signalsatzes 1:1 (schwarze Ziffern in Abb. 3.17). Dies verdeutlicht, dass die drei Pyridin-Ringe nicht äquivalent sein können, sondern nur jeweils zwei der drei Ringe. Da die Anzahl der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von fünf bei  $T = 238\text{ K}$  auf drei bei  $T = 300\text{ K}$  abnehmen, lässt sich daraus schlussfolgern, dass dynamische Ligand-Austauschprozesse bei  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  auftreten.

Zu derselben Schlussfolgerung sind auch YANG *et al.* bei der Verbindung  $[\text{ZnCl}_2(\text{tpya})]$  gekommen. Die breiten Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden von YANG *et al.* damit erklärt, dass bei dipodaler Koordination des Liganden an das  $\text{Zn(II)}$ -Zentrum ein schneller Austauschprozess zwischen dem nicht-koordinierenden Pyridin-Ring und den beiden koordinierenden Pyridin-Ringen stattfindet.<sup>249</sup> Wenn diese Interpretation eins zu eins auf den Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  übertragen wird, lassen sich die dynamischen Austauschprozesse damit erklären, dass die  $\text{Cu-N}$ -Bindungen in ständiger Wiederholung gebrochen und neu geknüpft werden (Schema 3.23).



**Schema 3.23: Postulierter Mechanismus zur Beschreibung der dynamischen Austauschprozesse von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  in Analogie zum Zn-Komplex  $[\text{ZnCl}_2(\text{tpya})]$  von YANG *et al.*<sup>249</sup>**

Abschließend lässt sich zum Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  sagen, dass die temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Studien zusammen mit der erhaltenen Kristallstruktur belegen, dass die drei Pyridin-Ringe im Komplex nicht chemisch äquivalent sind. Der Ligand tpya koordiniert nicht tripodal an das  $\text{Cu(I)}$ -Zentrum, sondern dipodal mit zwei seiner drei Pyridin-Ringe.

### 3.2.3.2 Cu(I)-Halogenido-Komplexe von tpy

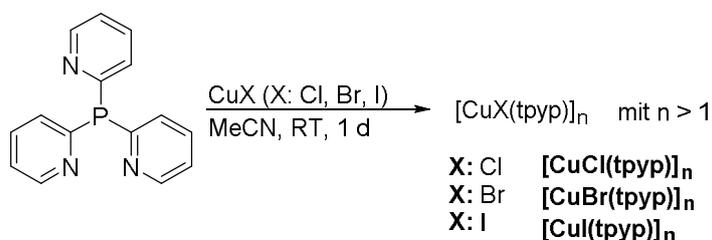
Die Komplexchemie des Liganden Tris(2-pyridyl)phosphin (tpyp) ist schon hinreichend untersucht worden. Es zeigt sich, dass tpy eine beachtliche Koordinationsvielfalt aufweist. Denn tpy kann nicht nur mit seinen Pyridin-Ringen an ein Metallzentrum koordinieren, sondern auch mit seinem P-Atom. Je nach Koordination des Liganden wird im Folgenden zwischen Dentizität (Zähnigkeit) und Podalität (Füßigkeit) unterschieden.

Zuerst erforschten BOGGESS *et al.* die Komplexchemie des Liganden tpy und stellten im Jahre 1975 die ersten Komplexverbindungen vom Typ  $[M(tpy)_2][ClO_4]_2$  (M:  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Zn^{2+}$ ) vor.<sup>214</sup> Anhand von IR- und NMR-Studien nahmen sie an, dass die beiden Liganden tpy jeweils tripodal über die drei Pyridin-Ringe an das Metallzentrum koordinieren.<sup>214</sup> Erste Kristallstrukturen, die eine solche tripodale Koordination von tpy eindeutig belegen, wurden im Jahre 1988 von KEENE *et al.* für Ru(II)-Komplexe veröffentlicht.<sup>210</sup> Weitere Publikationen mit Kristallstrukturen, die eine solche Art der Koordination belegen, folgten wenig später durch GREGORZIK *et al.* bei Zn(II)-Komplexen.<sup>300</sup> Aber nicht nur tripodale Koordinationen an ein Metallzentrum sind von tpy bekannt (Wolfram(IV)-,<sup>301</sup> Mangan(II)-,<sup>302-303</sup> Molybdän(II)-,<sup>304</sup> Molybdän(0)-,<sup>304</sup> Kupfer(II)-<sup>216, 305</sup>, Nickel(II)-<sup>306</sup> und Kobalt(II)-Komplexe<sup>227, 307</sup>), sondern auch tridentate dipodale Koordinationen, die über zwei Pyridin-Ringe sowie dem Phosphor-Brückenatom erfolgen (Kupfer(I)-<sup>308</sup> und Ruthenium(II)-Komplexe<sup>309</sup>). Darüber hinaus sind auch Komplexe mit bidentater Koordination von tpy bekannt. Die Koordination des Liganden erfolgt bei solchen Komplexen entweder dipodal über zwei Pyridin-Ringe (Wolfram(IV)-,<sup>301</sup> Technetium(I)-<sup>310</sup> und Rhenium(I)-Komplexe<sup>310</sup>) oder monopodal über einen Pyridin-Ring sowie dem Phosphor-Brückenatom (Palladium(II)-<sup>311</sup> und Molybdän(II)-Komplexe<sup>312</sup>). Aus Gründen der Vollständigkeit sollen nun noch Komplexe mit monodentater tpy-Koordination aufgeführt werden, bei denen der Ligand entweder monopodal über einen Pyridin-Ring (Aluminium(III)-Komplex<sup>222</sup>), oder über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms an ein Metallzentrum koordiniert (Rhodium(I)-,<sup>313</sup> Gold(I)-<sup>314</sup> und Palladium(II)-Komplexe<sup>213</sup>).

Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit tpy-Liganden sind bislang noch nicht ausreichend untersucht worden. Es ist nur bekannt, dass SCHMIDBAUR *et al.* im Jahre 1980 bei der

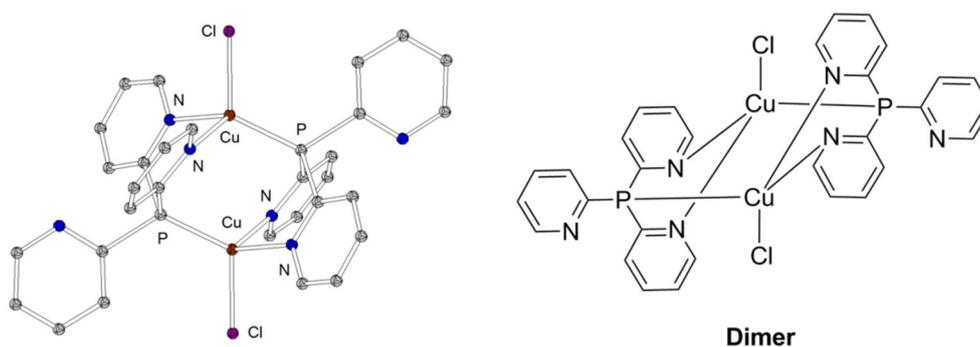
Reaktion von CuCl mit tpy einen Feststoff isolierten, der sehr schwerlöslich war.<sup>315</sup> Die Zusammensetzung dieses Feststoffs sowie dessen Struktur konnten nicht aufgeklärt werden. SCHMIDBAUR *et al.* machten jedoch die Aussage, dass der isolierte Feststoff eine andere Struktur als Triphenylphosphin-Cu(I)-Komplexe (Kuban- oder Treppenstruktur) aufweise, da deren Eigenschaften zu verschieden seien.<sup>315</sup>

In dieser Doktorarbeit wurde ebenfalls versucht die Feststoffe zu analysieren, die sich bei der direkten Umsetzung eines Kupfer(I)halogenids CuX (X: Cl, Br und I) mit tpy im Verhältnis 1:1 bildeten (Schema 3.24). Über Elementaranalysen konnte nachgewiesen werden, dass die isolierten Feststoffe ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Ligand und CuX (X: Cl, Br und I) von 1:1 aufweisen. Aus der Unlöslichkeit der Feststoffe in gängigen Laborlösungsmitteln, wie etwa MeCN, Et<sub>2</sub>O oder Pentan, ließ sich schlussfolgern, dass die Verbindungen nicht aus Monomeren, sondern mindestens aus Dimeren aufgebaut sind. Weitere Analysen, wie MS oder NMR, konnten aufgrund der überaus geringen Löslichkeit der Feststoffe nicht durchgeführt werden. Die tatsächliche Zusammensetzung und Struktur der Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit tpy-Liganden bleibt somit weiterhin ungeklärt. Während Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$ ) lumineszieren die Komplexe im gelb-grünen Bereich des Spektrums.



**Schema 3.24:** Darstellung der Cu(I)-Verbindungen vom Typ  $[\text{CuX(tpyp)}]_n$  (X: Cl, Br und I).

Dass die in Schema 3.24 dargestellten Produkte möglicherweise aus Dimeren aufgebaut sein könnten, legt eine zufällig erhaltene Kristallstruktur von BAKHODA *et al.* von dem Komplex  $[\text{CuCl(tpyp)}]_2$  nahe (Abb. 3.18).<sup>308</sup> In dieser Dimer-Struktur sind beide Cu(I)-Zentren miteinander über zwei verbrückende tpy-Liganden in einer „head-to-tail“-Anordnung verknüpft. Die Cu(I)-Atome werden jeweils über zwei Pyridin-Ringe eines tpy-Liganden und dem Phosphoratom eines anderen tpy-Liganden koordiniert.



**Abb. 3.18: Molekülstruktur und Strukturformel von  $[\text{CuCl}(\text{tpyp})]_2$ .**<sup>308</sup>

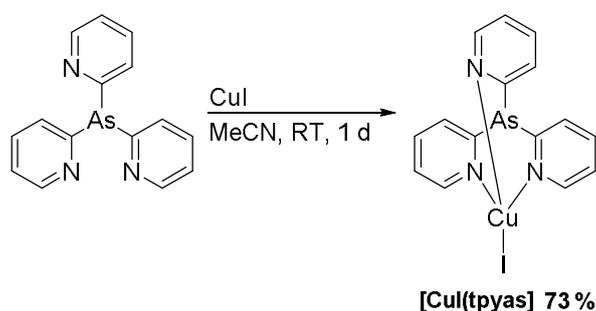
Die Verbindung  $[\text{CuCl}(\text{tpyp})]_2$  in Abb. 3.18 wurde von ihren Entdeckern BAKHODA *et al.* jedoch nicht gezielt dargestellt, sondern entstand bei der Umkristallisation in MeOH durch unfreiwillige Reduktion einer Kupfer(II)chlorid-Spezies. Ursprünglich wurde bei der Reaktion Kupfer(II)chlorid-Dihydrat mit tpyp in Dichlormethan umgesetzt.<sup>308</sup> Es ist daher mehr als fraglich, ob die in Abb. 3.18 dargestellte Molekülstruktur die eigenen, isolierten Verbindungen repräsentieren kann, deren Synthese bekanntlich aus  $\text{CuX}$  (X: Cl, Br, und I) und tpyp erfolgt ist.

### 3.2.3.3 Cu(I)-Iodido-Komplex von tpyas

Komplexe mit tpyas als Liganden wurden ebenfalls erstmals von BOGGESS *et al.* hergestellt. Zu ihrer Synthese setzten sie Metallsalze vom Typ  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  (M:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) mit tpyas im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 um.<sup>214</sup> Mittels Analysemethoden wie Elementaranalyse und IR-Spektroskopie wiesen sie nach, dass es sich bei den isolierten Feststoffen um oktaedrisch koordinierte Komplexe mit der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{tpyas})_2](\text{ClO}_4)_2$  handelt.<sup>214</sup> Später im Jahre 1992 wurden von GREGORZIK *et al.* – auf der Suche nach geeigneten Modellverbindungen für Enzyme – mit tpyas weitere sieben  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Zn}(\text{tpyas})]\text{G}_2$  (G: Cl, Br, I,  $\text{NO}_3$  und SCN) und  $[\text{Zn}(\text{tpyas})_2]\text{G}_2$  (G:  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{BF}_4$ ) synthetisiert, deren genaue Konstitutionen jedoch nicht aufgeklärt werden konnten.<sup>300</sup> Seitdem sind keine weiteren Veröffentlichungen mehr zu Komplexen mit tpyas als Liganden hinzugekommen.

In dieser Doktorarbeit wurde ein neuer Komplex mit tpyas als Liganden synthetisiert. Dabei handelt es sich um einen Cu(I)-Iodido-Komplex, der mittels CuI und tpyas im

stöchiometrischen Verhältnis 1:1 und einer Ausbeute von 73 % hergestellt worden ist (Schema 3.25).



**Schema 3.25: Synthese von [CuI(tpyas)].**

Im Gegensatz zu den im Kapitel 3.2.3.2 diskutierten Cu(I)-Komplexen mit tpyy-Liganden, ist der Komplex [CuI(tpyas)] in Lösungsmitteln wie Acetonitril, Chloroform oder DMSO löslich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass [CuI(tpyas)] nicht eine oligomere Struktur wie [CuI(tpyy)]<sub>n</sub>, sondern eine monomere wie [CuI(tpypo)] (siehe Kapitel 3.2.3.4) oder eine dimere Struktur wie [CuI(tpya)]<sub>2</sub> (siehe Kapitel 3.2.3.1) aufweist. Da jedoch das Dimer [CuI(tpya)]<sub>2</sub> deutlich schwerlöslicher in den oben genannten Lösungsmitteln im Vergleich zu [CuI(tpyas)] ist, ist anzunehmen, dass [CuI(tpyas)] ein Monomer ist und tpyas tripodal an das Cu(I)-Zentrum koordiniert. Diese Annahme soll im nächsten Abschnitt durch IR- und NMR-Analysen untermauert werden.

Es ist bekannt, dass sich die energiereichste Pyridin-Ring-Deformationsschwingung bei Tris(2-pyridyl)-Liganden hin zu höheren Wellenzahlen verschiebt, je mehr Pyridin-Ringe zur Koordination an ein Metallzentrum verwendet werden.<sup>300</sup> Die Literatur gibt an, dass sich die Wellenzahl dieser Schwingung um ca. 10-15 cm<sup>-1</sup> verschiebt, wenn der Tripod-Ligand nicht mehr frei vorliegt, sondern tripodal an ein Metallzentrum koordiniert.<sup>300, 316-317</sup> Beim Liganden tpyas befindet sich diese Deformationsschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1568 \text{ cm}^{-1}$  und beim Komplex [CuI(tpyas)] bei  $\tilde{\nu} = 1578 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht einer Verschiebung um 10 cm<sup>-1</sup> (Abb. 3.19). Daraus kann geschlossen werden, dass der Ligand tpyas im Komplex [CuI(tpyas)] tripodal an das Cu(I)-Zentrum koordiniert.

## Ergebnisse und Diskussion

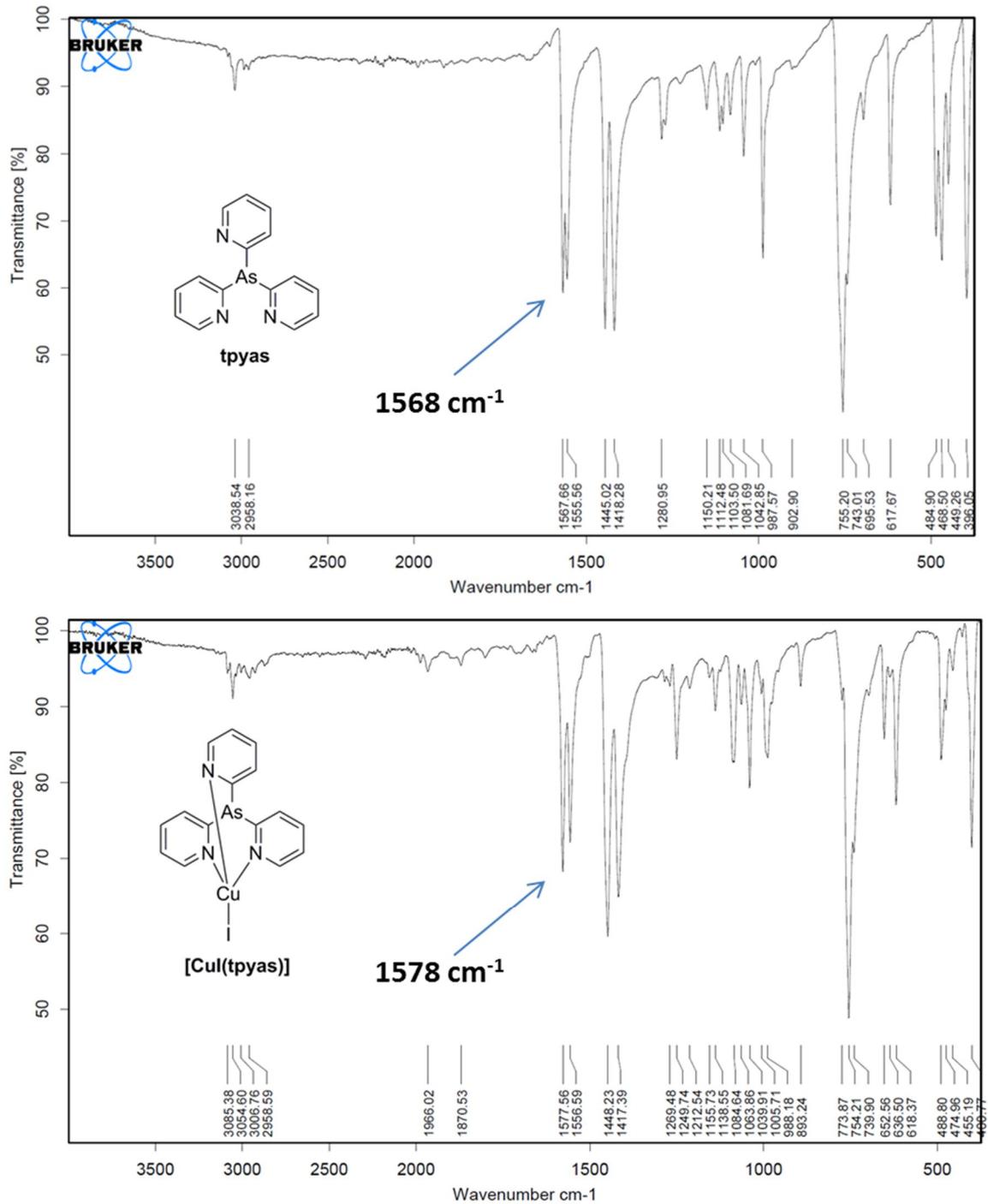


Abb. 3.19: IR-Spektren von tpyas (oben) und [CuI(tpyas)] (unten). In beiden Spektren ist die Bande der Pyridin-Ring-Deformationschwingung mit höchster Wellenzahl mit einem Pfeil markiert.

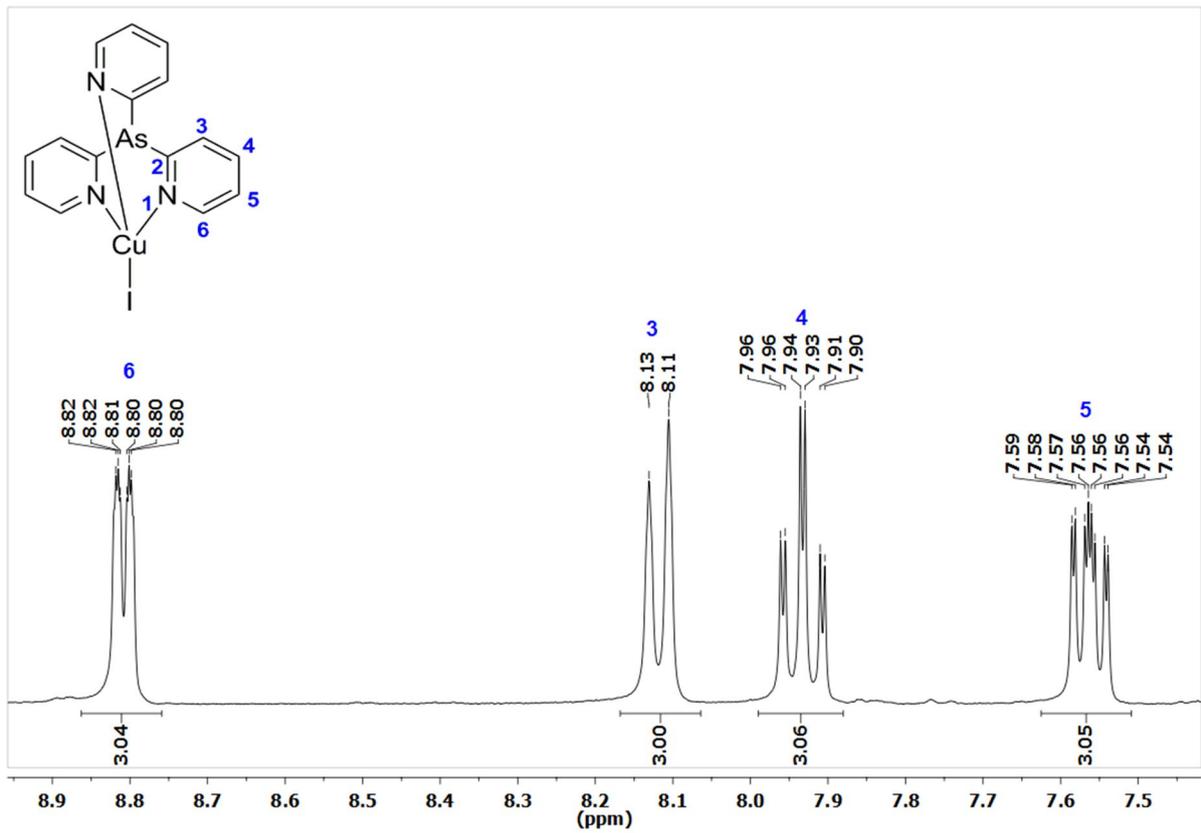


Abb. 3.20: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, 300.1 MHz, 300 K) von [CuI(tpyas)].

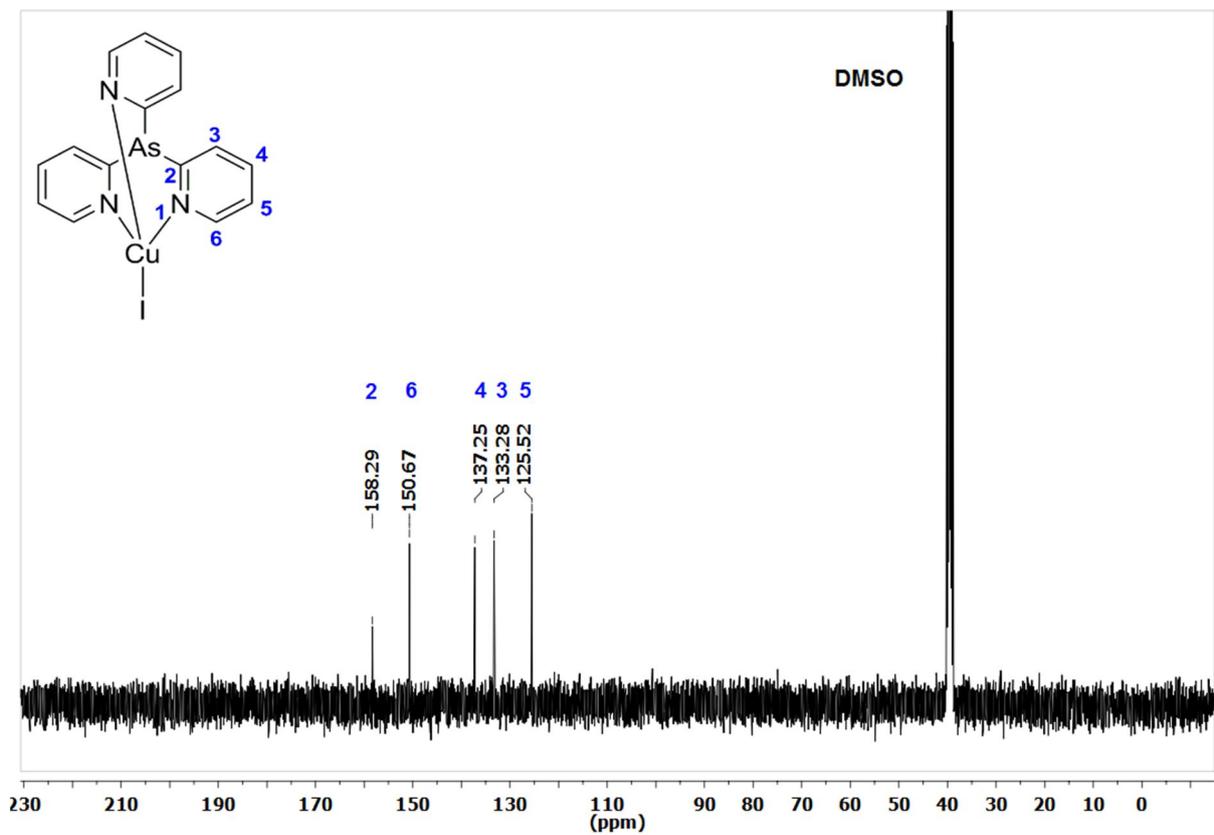
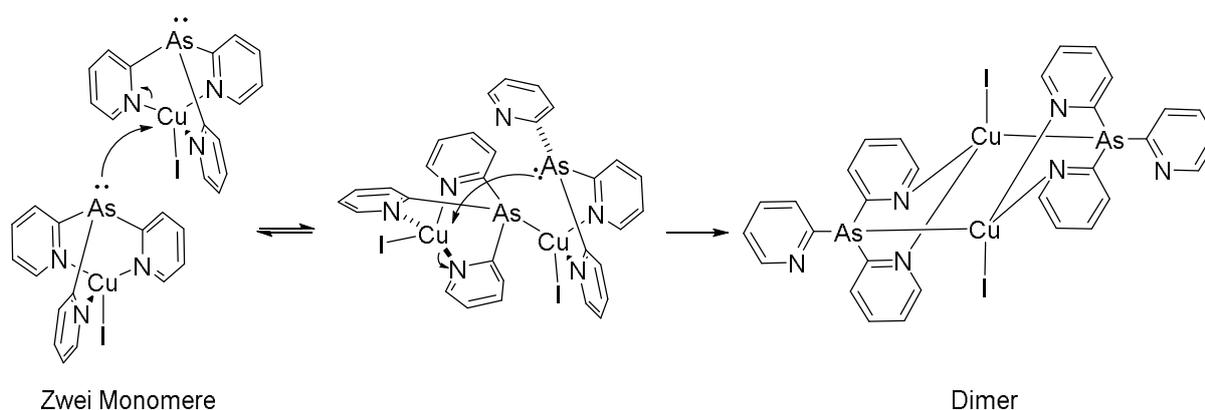


Abb. 3.21: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, 75.6 MHz, 300 K) von [CuI(tpyas)].

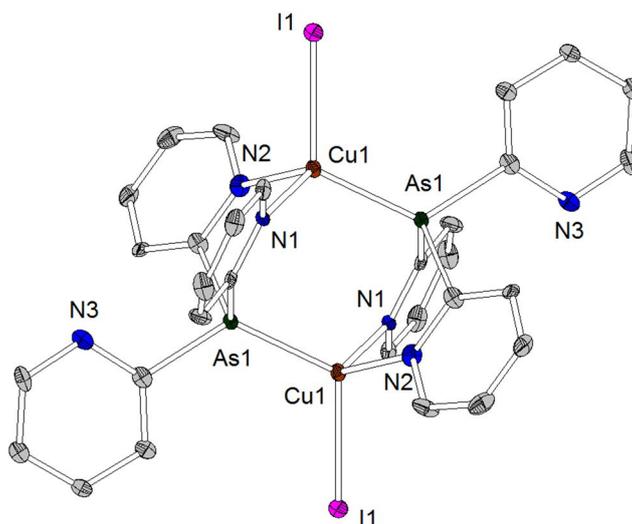
Als nächstes sollen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]$  untersucht werden (Abb. 3.20 und Abb. 3.21). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind vier Signale zu erkennen, die den Protonen H3 bis H6 zugeordnet werden können. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen fünf Signale, die sich den Kohlenstoffatomen C2 bis C6 zuordnen lassen. Die einzelnen Protonensignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weisen eine sehr hohe Auflösung auf. Für das Signal H5 ist die Auflösung so hoch, dass sogar die höchstmögliche Signal-Aufspaltung von ddd (Dublett von Dublett von Dublett) erkennbar ist. Aufgrund der hohen  $^1\text{H}$ -NMR-Signalaufspaltung ist es unwahrscheinlich, dass bei  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]$  in Lösung dynamische Ligand-Austauschprozesse in Form von Bindungsknüpfung und Bindungsspaltung – wie etwa beim Dimer  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  – stattfinden (siehe Kapitel 3.2.3.1). Aufgrund der sehr hohen Auflösung der einzelnen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sowie des Ausbleibens dynamischer Austauschprozesse in Lösung kann geschlussfolgert werden, dass bei  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]$  das Cu(I)-Zentrum tripodal von tpyas koordiniert ist.

Es gibt jedoch auch einen experimentellen Hinweis, der eine dipodale Koordination von tpyas an das Cu(I)-Zentrum und eine Dimer-Struktur für den Komplex offenbart. Hierbei handelt es sich um die Kristallstrukturanalyse von Einkristallen des Komplexes  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]$  (siehe Molekülstruktur in Abb. 3.22). Da das in der Molekülstruktur gezeigte Dimer nicht im Einklang mit der Analyse der IR- und NMR-Spektren übereinstimmt, wird mit Hilfe von Schema 3.26 ein Mechanismus vorgestellt, der die Bildung dieser nicht zu erwartenden Dimer-Struktur in den Kristallen erklärt.



**Schema 3.26: Postulierter Mechanismus für die Bildung der kristallographisch nachgewiesenen Dimer-Struktur von  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]$ .**

Die Bildung der Dimer-Struktur von  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]$  kommt nach Schema 3.26 dadurch zustande, dass die Tripod-Liganden von zwei monomeren Komplexen jeweils nukleophil über ihre freien Elektronenpaare am As-Atom an das Cu(I)-Zentrum des jeweils anderen monomeren Komplexes angreifen, wobei es zum Bruch der entsprechenden Cu-N<sub>Pyridin</sub>-Bindung kommt.



**Abb. 3.22:** Molekülstruktur von  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]_2$  (thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).  $\text{CHCl}_3$ -Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°): Cu1-I1 2.609(1), Cu1-As1 2.334(1), Cu1-N1 2.051(6), Cu1-N2 2.057(6), Cu(1)-Cu(1) 4.026(2), N1-Cu1-As1 114.5(2), N2-Cu1-As1 109.3(2), N1-Cu1-I1 108.2(2), N2-Cu1-I1 106.5(2), As1-Cu1-I1 116.9(0).

Die Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden erhalten, indem eine mit Komplex gesättigte, chloroformhaltige Lösung mit *n*-Pentan überschichtet wurde. Die farblosen Kristallplättchen von  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]_2$  kristallisierten in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und zwei Lösungsmittelmolekülen  $\text{CHCl}_3$  pro Formeleinheit.

Die Molekülstruktur von  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]_2$  weist ein Inversionszentrum im Ursprung des Dimers auf. Beide Cu(I)-Zentren werden von zwei verbrückenden tpyas-Liganden in einer „head-to-tail“-Anordnung verknüpft. Außerdem werden die beiden Cu(I)-Zentren verzerrt tetraedrisch von einem Iod-Atom, von zwei Pyridin-Ringen des einen Tripod-Liganden sowie vom As-Brückenatom des jeweils anderen Tripod-Liganden koordiniert. Die beiden Cu1-N-Bindungsabstände betragen Cu1-N1 = 2.051(6) Å und Cu1-N2 = 2.057(6) Å und der Cu1-As1-Bindungsabstand beträgt Cu1-As1 = 2.334(1) Å. Mit

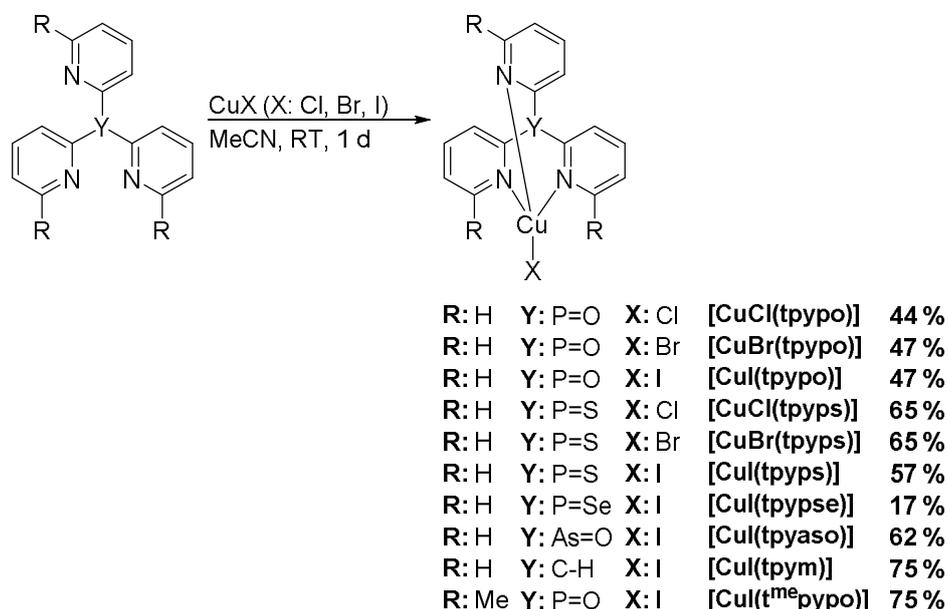
einer Bindungslänge von  $\text{Cu1-I1} = 2.609(1) \text{ \AA}$  ist die  $\text{Cu1-I}$ -Bindung um ca.  $0.1 \text{ \AA}$  länger als entsprechende Bindungen bekannter  $\text{Cu(I)}$ -Iodido-Komplexe mit tripodaler Koordination (siehe hierzu Tab. 3.4, Tab. 3.5 und Tab. 3.11). Da der  $\text{Cu1-Cu1}$ -Abstand mit  $4.026(2) \text{ \AA}$  deutlich über der Summe der VAN DER-WAALS-Radien ihrer  $\text{Cu1}$ -Atome liegt,<sup>284</sup> sind  $\text{Cu(I)-Cu(I)}$ -Wechselwirkungen beim Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]_2$  ausgeschlossen.

Das hier beschriebene „Dimer“-Strukturmotiv ist bei  $\text{Cu(I)}$ -Komplexen nicht unbekannt und konnte schon bei Komplexen mit 2-Pyridylamin-<sup>258</sup> und 2-Pyridylphosphin-Liganden<sup>308, 318-321</sup> kristallographisch nachgewiesen werden, u. a. beim Komplex  $[\text{CuCl}(\text{tpyp})]_2$  (Abb. 3.18).<sup>308</sup> Mit einem Arsin-Liganden wie  $\text{tpyas}$ , wie in dieser Doktorarbeit geschehen, ist dieses Strukturmotiv noch nicht bekannt.

### 3.2.3.4 Cu(I)-Halogenido-Komplexe von tpyo, tpyps, tpyse, tpyaso, tpym und t<sup>me</sup>pyo

Cu(I)-Verbindungen, deren Cu(I)-Zentrum tripodal von drei Pyridin-Ringen koordiniert werden, sind im Vergleich zu entsprechenden Cu(II)-Verbindungen<sup>216, 305, 322-328</sup> in der wissenschaftlichen Literatur unterrepräsentiert. Einzig von diversen Methan-Derivaten sowie von einem Stannan sind Cu(I)-Komplexe mit tripodal koordinierenden Tris(2-pyridyl)-Liganden bekannt.<sup>258, 323-324, 329-332</sup>

In diesem Kapitel werden neben einem neuen Cu(I)-Iodido-Komplex mit Tris(2-pyridyl)methan-Liganden auch Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit oxidierten Tris(2-pyridyl)phosphin- bzw. oxidierten Tris(2-pyridyl)arsin-Liganden vorgestellt. Um diese Komplexe zu erhalten, wurden die Kupfer(I)halogenide CuX (X: Cl, Br und I) mit verschiedenen Tripod-Liganden (tpyo, tpyps, tpyse, tpyaso, tpym und t<sup>me</sup>pyo) umgesetzt (Schema 3.27). Aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Liganden in MeCN wurde dieses Lösungsmittel in allen Reaktionen verwendet.



Schema 3.27: Übersicht über die in dieser Doktorarbeit hergestellten neuen Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tripod-Liganden.

Die Ausbeute der verschiedenen Cu(I)-Halogenido-Komplexe variierte zwischen 17 % und 75 %. Die Ausbeuteverluste lassen sich damit erklären, dass die Produkte im Lösungsmittel MeCN sehr gut löslich sind und nur der während der Reaktion

ausgefallene Niederschlag als Produkt isoliert worden ist. Da bei diesen Reaktionen laut Reaktionsgleichung keine Nebenprodukte anfallen, wäre es auch möglich gewesen, reines Produkt zu erhalten, indem die Reaktionslösung am Ende vollständig eingeeengt worden wäre. Dies setzt aber voraus, dass bei der Einwaage der Edukte keinerlei Ungenauigkeiten auftreten, was bei sehr kleinen Ansätzen im Produktmaßstab 50-100 mg nicht auszuschließen ist. Da die Reinheit der Produkte (speziell für die nachfolgenden photophysikalischen Untersuchungen) sehr hoch sein musste, wurde auf das vollständige Einengen der Reaktionslösungen verzichtet und stattdessen der Niederschlag einfach abzentrifugiert.

Alle im Schema 3.27 dargestellten Cu(I)-Halogenido-Komplexe wurden vollständig mit Analysemethoden wie ESI-HRMS, IR- und NMR-Spektroskopie, sowie Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse charakterisiert. In der ESI-HRMS wurde für den Nachweis der Komplexe die Methode der kationischen Ionenerzeugung und als bevorzugte Analytlösung das Lösungsmittel MeCN gewählt. Bei der Auswertung des Massenspektrogramms war zu erkennen, dass das Halogenid-Atom des Cu(I)-Komplexes meist abgespalten und durch das Lösungsmittel MeCN ersetzt worden war.

Als nächstes soll auf die Auswertung der NMR-Daten eingegangen werden. Die typische Vorgehensweise bei der Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die im Schema 3.27 dargestellten Komplexe wird exemplarisch am repräsentativen Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$  erläutert (NMR-Spektren, siehe Abb. 3.23 bis Abb. 3.27). Das am weitesten tieffeldverschobene Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei ca. 9.00 ppm kann dem Proton H6 zugeordnet werden, was in Übereinstimmung mit literaturbekannten Pyridin-Derivaten steht.<sup>333</sup> Ausgehend von H6 können nun die restlichen Signale den Nachbarprotonen (also H5, H4 und H3) mit Hilfe des COSY-NMR-Spektrums zugewiesen werden.<sup>334</sup> Dies erfolgt über die unterschiedlichen Intensitäten der Kreuzsignale. Über das HMQC-NMR-Spektrum können die an die Protonen gebundenen Kohlenstoffatome, also die C3, C4, C5 und C6 ermittelt werden. Da das C2-Kohlenstoffatom an kein H-Atom gebunden ist, erscheint im HMQC-NMR-Spektrum folglich auch kein Signal. Aufgrund dieser Kenntnis lässt sich das  $^{13}\text{C}$ -Signal bei 150.9 ppm schließlich dem C2-Atom zuordnen.

# Ergebnisse und Diskussion

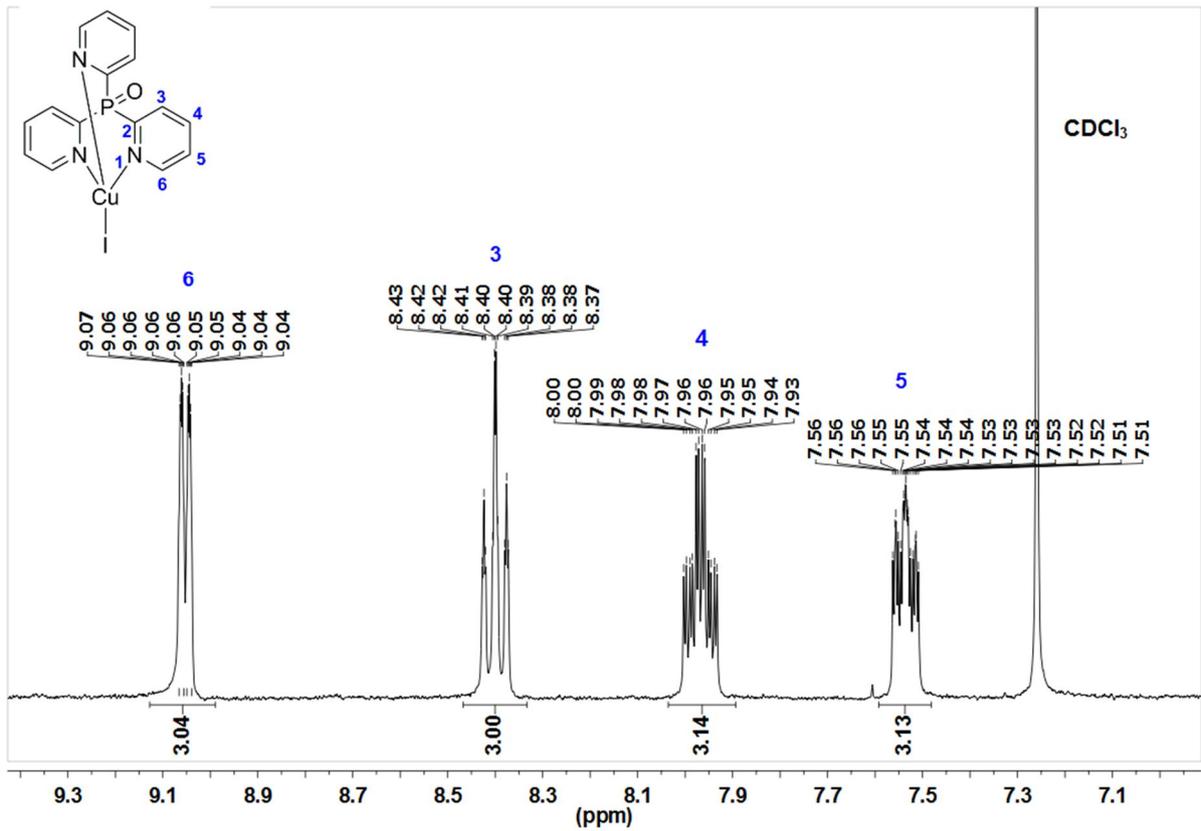


Abb. 3.23:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 300.1 MHz, 300 K) von [CuI(tpypo)].

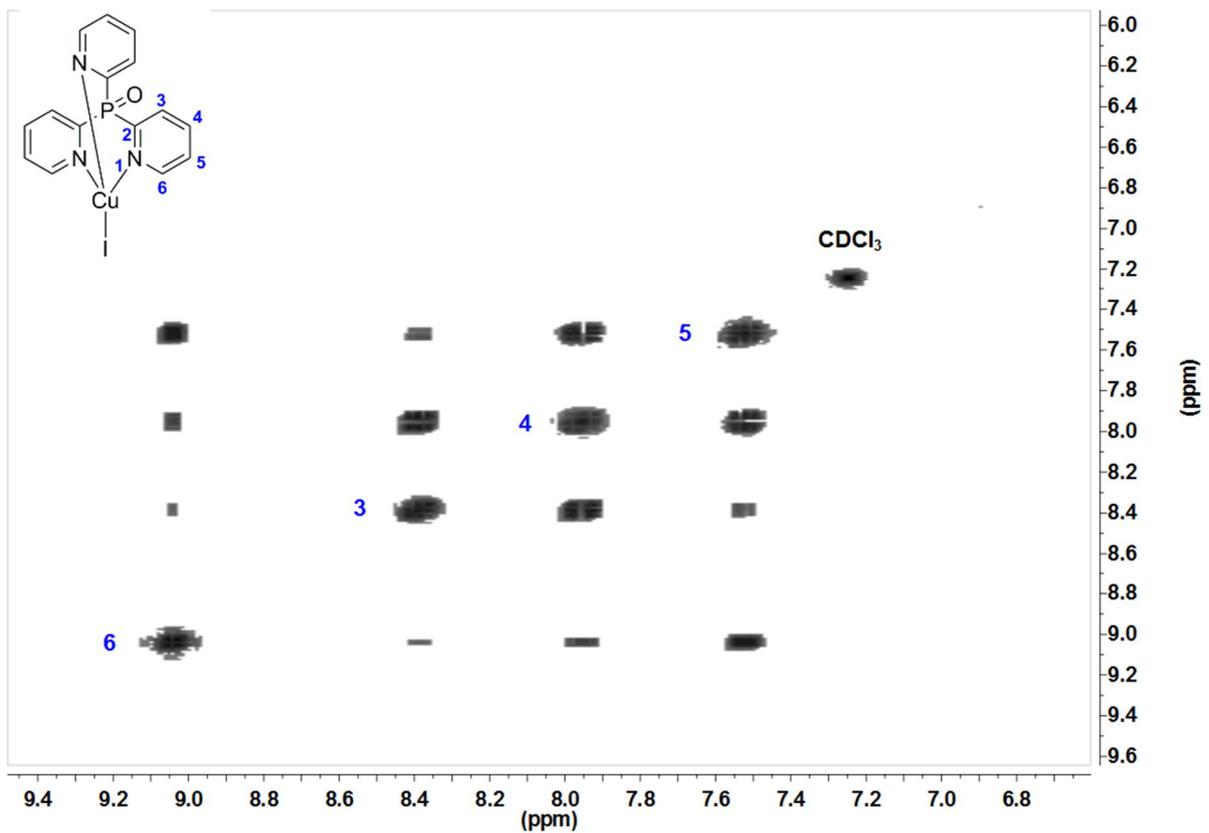


Abb. 3.24: COSY-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 300.1 MHz, 300.1 MHz, 300 K) von [CuI(tpypo)].

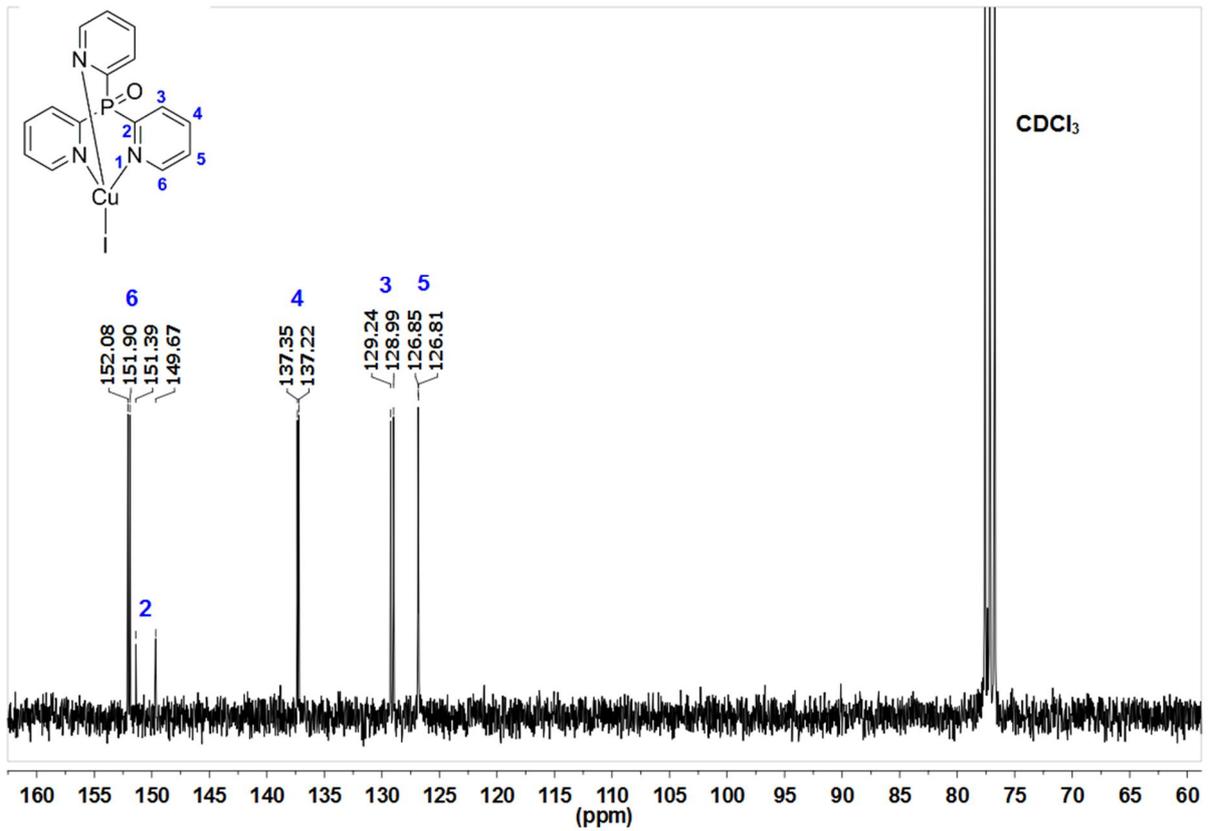


Abb. 3.25: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 300 K) von [CuI(tpyo)].

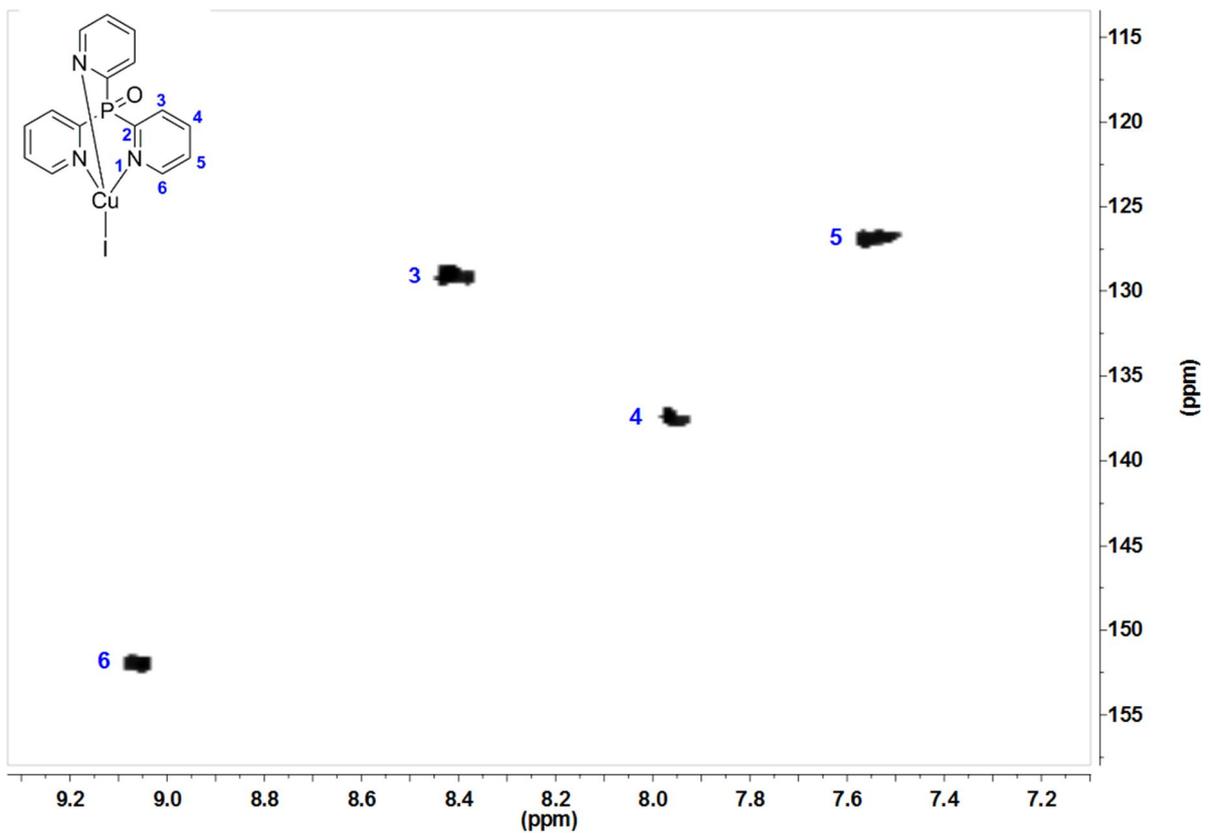


Abb. 3.26: HMQC-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 300.1 Mhz, 75.5 MHz, 300 K) von [CuI(tpyo)].

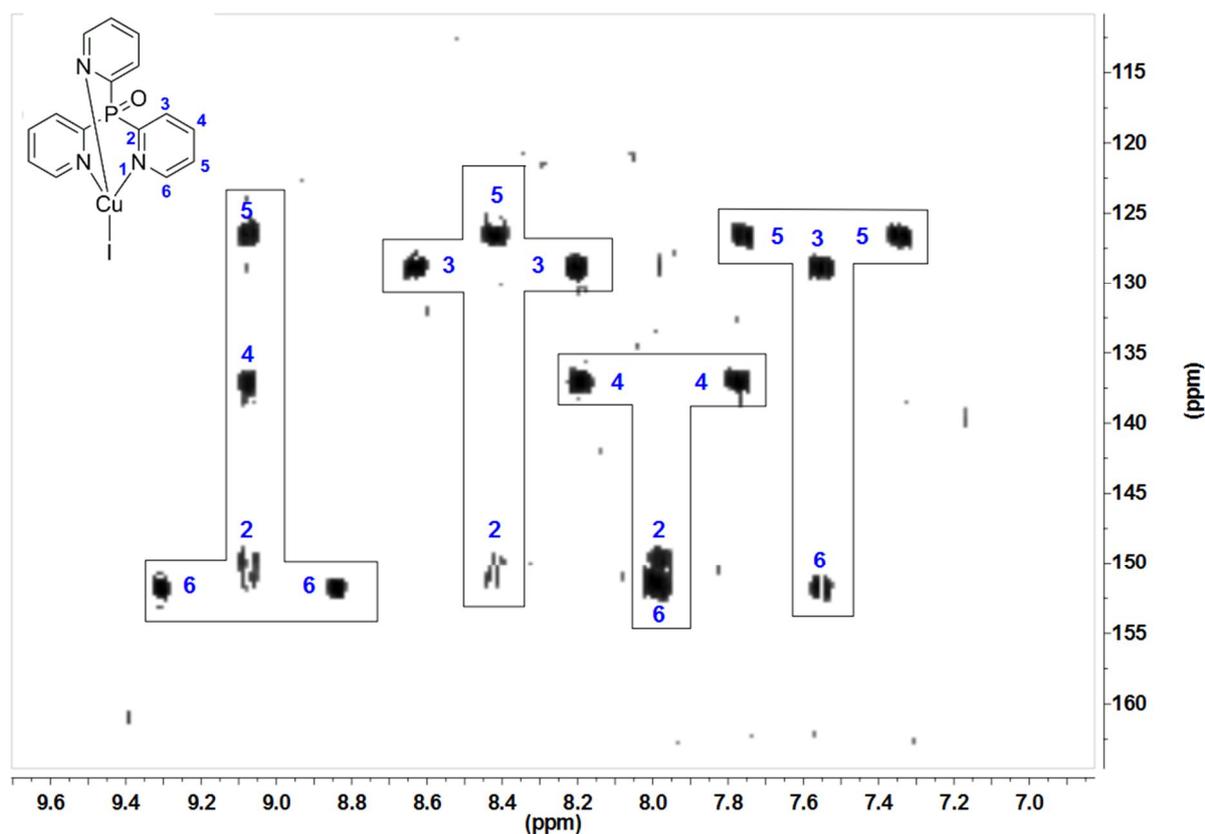
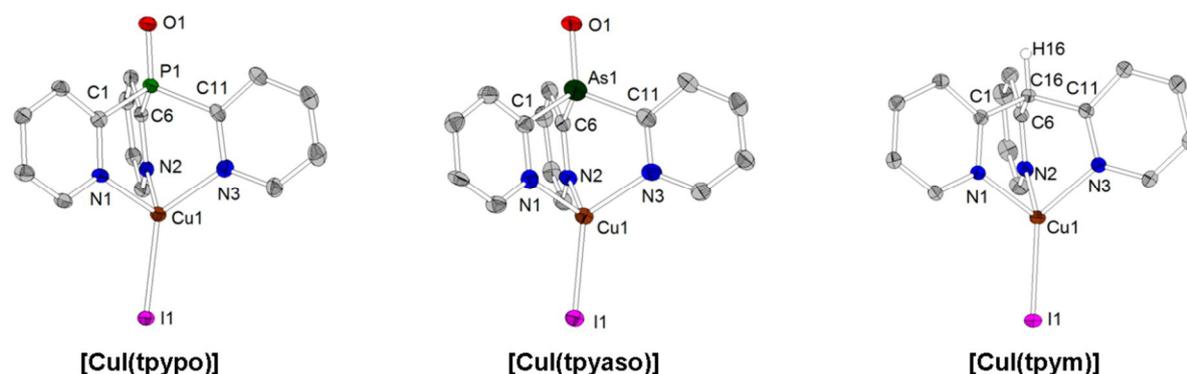


Abb. 3.27: HMBC-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400.0 Mhz, 100.6 MHz, 300 K) von  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$ .

Als letztes sollen in diesem Kapitel die Molekül- bzw. Kristallstrukturen der Cu(I)-Komplexe diskutiert werden. Kristalle für die Kristallstrukturanalysen konnten von allen im Schema 3.27 aufgeführten Komplexen erhalten werden, indem das Zentrifugat ihrer Reaktionslösungen (gesättigte Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur) für mehrere Tage bei 4 °C gelagert wurde. Die Kristalle kristallisierten entweder im monoklinen oder im orthorhombischen Kristallsystem. In Abb. 3.28 sind exemplarisch die Molekülstrukturen von  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$ ,  $[\text{CuI}(\text{tpyaso})]$  und  $[\text{CuI}(\text{tpym})]$  gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Molekülstrukturen aller acht Komplexe sind in Tab. 3.4 und Tab. 3.5 aufgelistet.

Anhand von Abb. 3.28 wird deutlich, dass die Cu(I)-Zentren der Komplexe verzerrt tetraedrisch von einem Halogenido-Liganden sowie von den N-Atomen der Pyridin-Ringe des Tripod-Liganden koordiniert sind. Die Bindungslängen der verschiedenen Cu-N-Bindungen variieren – mit Ausnahme von  $[\text{CuI}(\text{t}^{\text{me}}\text{pypo})]$  – nur geringfügig und liegen im Bereich zwischen 2.027(3) Å und 2.091(2) Å.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 3.28:** Molekülstrukturen von [CuI(tpypo)], [CuI(tpyaso)] und [CuI(tpym)] (thermische Ellipsoide mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit) aus der Kristallstrukturanalyse.

**Tab. 3.4:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Cu(I)-Komplexe mit verschiedenen Tris(2-pyridyl)-Liganden aus der Kristallstrukturanalyse.

[CuCl(tpypo)]	[CuBr(tpypo)]	[CuI(tpypo)]	[CuI(tpyps)]
Cu1–N1 2.067(3)	Cu1–N1 2.072(4)	Cu1–N1 2.062(3)	Cu1–N1 2.069(9)
Cu1–N2 2.047(4)	Cu1–N2 2.063(5)	Cu1–N2 2.060(3)	Cu1–N2 2.068(10)
Cu1–N3 2.047(3)	Cu1–N3 2.049(5)	Cu1–N3 2.049(4)	Cu1–N3 2.056(9)
Cu1–Cl1 2.212(1)	Cu1–Br1 2.344(1)	Cu1–I1 2.499(1)	Cu1–I1 2.512(1)
P1–O1 1.489(3)	P1–O1 1.479(4)	P1–O1 1.477(3)	P1–S1 1.935(3)
N1–Cu1–N2 97.3(1)	N1–Cu1–N2 98.3(2)	N1–Cu1–N2 98.5(1)	N1–Cu1–N2 93.2(4)
N1–Cu1–N3 95.3(1)	N1–Cu1–N3 95.9(2)	N1–Cu1–N3 95.6(1)	N1–Cu1–N3 96.9(4)
N2–Cu1–N3 96.1(1)	N2–Cu1–N3 94.1(2)	N2–Cu1–N3 94.5(1)	N2–Cu1–N3 94.8(4)
P1–Cu1–Cl1 168.9(0)	P1–Cu1–Br1 168.1(1)	P1–Cu1–I1 169.8(0)	P1–Cu1–I1 178.4(1)

**Tab. 3.5:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Cu(I)-Komplexen mit verschiedenen Tris(2-pyridyl)-Liganden aus der Kristallstrukturanalyse.

[CuI(tpypse)]	[CuI(tpyaso)]	[CuI(tpym)]	[CuI(tm <sup>ep</sup> ypyo)]
Cu1–N1 2.054(3)	Cu1–N1 2.058(9)	Cu1–N1 2.091(2)	Cu1–N1 2.163(4)
Cu1–N2 2.043(3)	Cu1–N2 2.063(10)	Cu1–N2 2.074(2)	Cu1–N2 2.113(4)
Cu1–N3 2.046(3)	Cu1–N3 2.055(10)	Cu1–N3 2.057(2)	Cu1–N3 2.112(4)
Cu1–I1 2.486(1)	Cu1–I1 2.510(2)	Cu1–I1 2.465(0)	Cu1–I1 2.536(1)
P1–Se1 2.104(1)	As1–O1 1.636(8)	-	P1–O1 1.469(3)
N1–Cu1–N2 96.4(1)	N1–Cu1–N2 101.5(4)	N1–Cu1–N2 91.1(1)	N1–Cu1–N2 98.3(1)
N1–Cu1–N3 96.2(1)	N1–Cu1–N3 97.3(4)	N1–Cu1–N3 89.7(1)	N1–Cu1–N3 95.8(1)
N2–Cu1–N3 96.3(1)	N2–Cu1–N3 97.4(4)	N2–Cu1–N3 90.7(1)	N2–Cu1–N3 97.4(1)
P1–Cu1–I1 176.0(0)	As1–Cu1–I1 170.6(1)	C16–Cu1–I1 172.7(0)	P1–Cu1–I1 176.9(0)

Die Cu–N-Bindungen von [CuI(t<sup>me</sup>pypo)] sind mit 2.112(4) Å bis 2.163(4) Å deutlich länger als die der anderen Komplexe. Dies kann damit erklärt werden, dass zwischen den Me-Gruppen und dem Cu(I)-Zentrum repulsive Wechselwirkungen auftreten. Die Cu–X-Bindungslängen (X: Cl, Br und I) nehmen von X: Cl über X: Br nach X: I zu, was mit der zunehmenden Atomgröße von Cl nach I erklärt werden kann. Die Bindungslängen für die P1–O1- bzw. P1–S1-Bindung weisen für die verschiedenen Komplexe eine Länge von 1.469(3) Å bis 1.477(3) Å bzw. 1.935(3) Å auf und entsprechen somit solchen, die für die P–O- bzw. P–S-Bindung von Triphenylphosphinoxid (P–O = 1.479(2) Å)<sup>335</sup> bzw. Triphenylphosphinsulfid (P–S = 1.950(3) Å)<sup>336</sup> gemessen worden sind. Des Weiteren kann bei all diesen Molekülstrukturen festgestellt werden, dass die an das Cu(I)-Zentrum gebundenen Halogenido-Liganden stets eine Abwinklung bezüglich der Y<sub>Br</sub>–Cu-Achse (Brückenatom Y<sub>Br</sub>: P, As, C) erfahren (vergleiche hierzu die Winkel Y<sub>Br</sub>–Cu–X). Besonders ausgeprägt ist diese Abwinklung bei den Komplexen der Serie [CuX(tpypo)] (X: Cl, Br und I), in der diese Abwinklung bis zu 10–11° beträgt ([CuCl(tpypo)]: P1–Cu1–Cl1 168.9(0), [CuBr(tpypo)]: P1–Cu1–Br1 168.1(1), [CuI(tpypo)]: P1–Cu1–I1 169.8(0)). Die geringste Halogenid-Atom-Abwinklung mit 1.6° (P1–Cu1–I1 178.4(1)) findet man im Komplex [CuI(tpyps)] vor.

Um die Ursache der Abwinklung zu verstehen, wurde exemplarisch die Packung des Kristalls von [CuI(tpypo)] untersucht (Abb. 3.29 und Abb. 3.30). Aus der Perspektive von Abb. 3.29 ist zu erkennen, dass die Pyridyl-Gruppe eines Moleküls direkt in die Richtung des Iodid-Atoms eines benachbarten Moleküls zeigt. Als Folge hiervon weicht das Iodid-Atom dieser Pyridyl-Gruppe aus und winkelt ab. Die Perspektive auf die Packung von Abb. 3.30 sowie die dort eingetragenen Abstände zwischen dem Iodid-Atom eines Moleküls und nächstliegender H-Atome benachbarter Moleküle bestätigen diese Einschätzung. Es wird klar, dass das Iodid-Atom insbesondere von den nächstliegenden Nachbarmolekülen (also I<sub>Mol</sub>–H<sub>Nachb1</sub> = 3.117(0) Å und I<sub>Mol</sub>–H<sub>Nachb2</sub> = 3.136(0) Å) abgestoßen wird. Die Analyse zeigt, dass als Ursache für die Abwinklung des Halogenid-Atoms bezüglich der Cu–Y<sub>Br</sub>-Achse kein intramolekularer, sondern ein intermolekularer Effekt verantwortlich ist. Dies legen zudem quantenchemische Rechnungen für die Komplexmoleküle bei Abwesenheit aller Nachbarmoleküle nahe. Denn sie zeigen, dass die Halogenid-Abwinklung bezüglich der Cu–Y<sub>Br</sub>-Achse bei den optimierten Strukturen stets 0° beträgt.

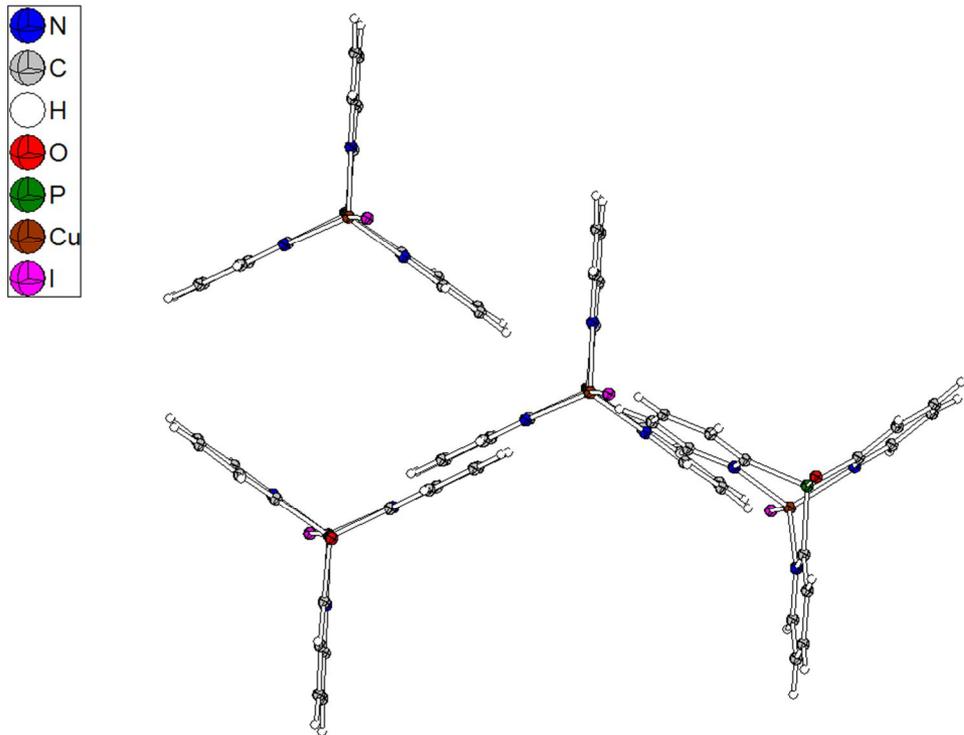


Abb. 3.29: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [CuI(tpyo)]. Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen in der Abbildung nicht enthalten.

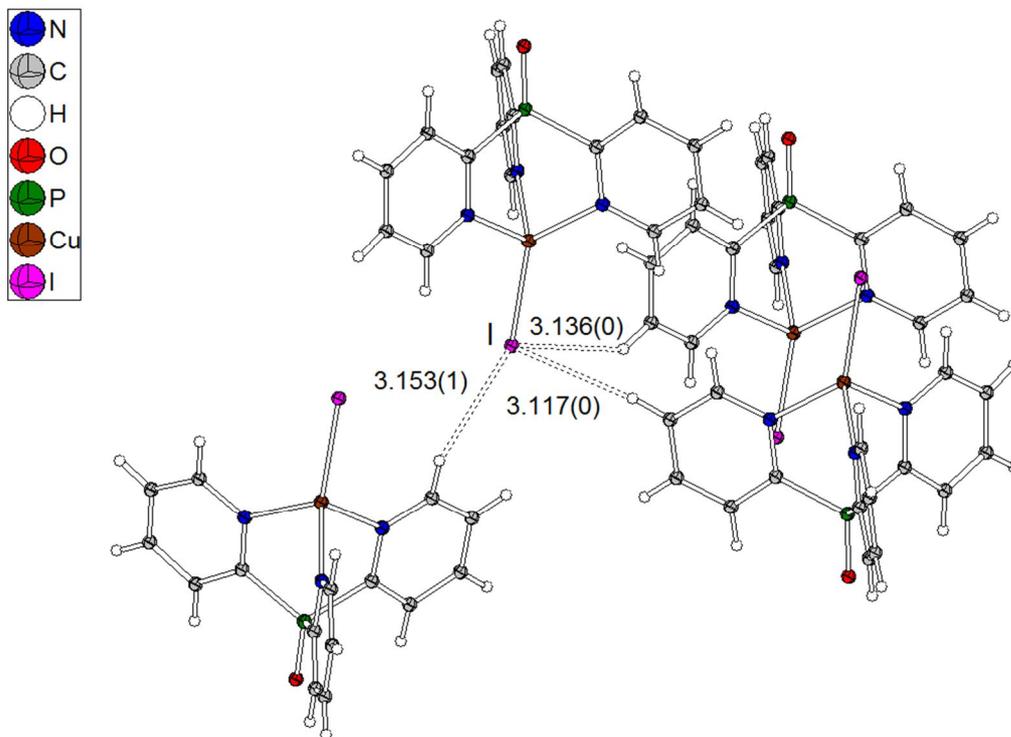
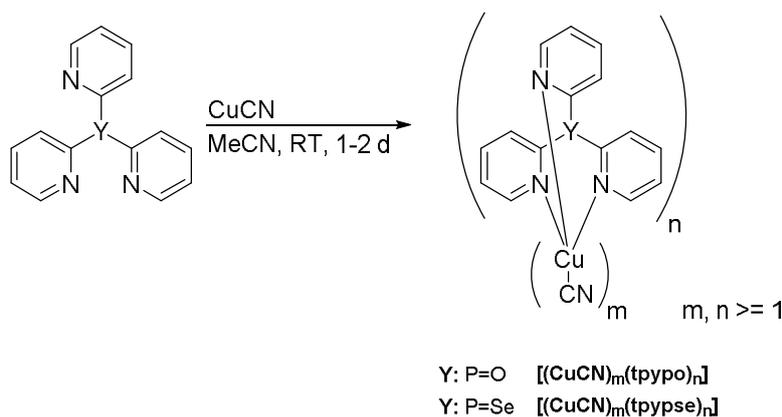


Abb. 3.30: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [CuI(tpyo)]. Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen in der Abbildung nicht enthalten. Ausgewählte I-H-Atomabstände sind in Ångström angegeben.

### 3.2.3.5 Cu(I)-Cyanido-Komplexe von tpyo und tpyse

Es wurden in dieser Arbeit Versuche unternommen, Cu(I)-Cyanido-Komplexe mit Tripod-Liganden herzustellen. Als Liganden wurden tpyo und tpyse verwendet, die mit CuCN in MeCN umgesetzt wurden. Während der Zugabe von CuCN in eine Lösung mit tpyo- bzw. tpyse fiel sofort ein gelber Feststoff aus, der nach 1 bis 2 Tagen Rühren abgetrennt und getrocknet wurde (Schema 3.28). Während Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) lumineszieren die Pulver der Komplexe gelb. Im Vergleich zu den entsprechenden Cu(I)-Halogenido-Komplexen sind die mit CuCN hergestellten Verbindungen in organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Dichlormethan oder MeCN, nahezu unlöslich. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Cu(I)-Cyanido-Komplexe eine multinukleare Struktur aufweisen.

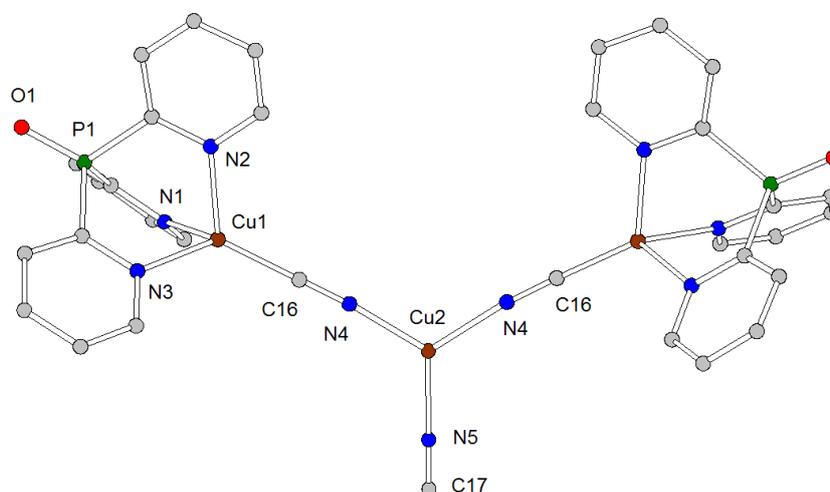


Schema 3.28: Synthese von Cu(I)-Cyanido-Komplexen mit den Tripod-Liganden tpyo und tpyse.

Bei einem ersten Syntheseversuch wurden tpyo und CuCN in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 umgesetzt. Aus dem Zentrifugat der Reaktionslösung konnten nach wenigen Tagen Lagerung bei 4 °C Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Die daraus erhaltene Molekülstruktur mit der Zusammensetzung  $[(\text{CuCN})_3(\text{tpyo})_2]$  ist in Abb. 3.31 dargestellt.

Die Molekülstruktur von  $[(\text{CuCN})_3(\text{tpyo})_2]$  ist aus drei Einheiten zusammengesetzt, aus einer zentralen  $\text{Cu}(\text{NC})_3$ -Einheit sowie aus zwei Cu-Tripod-Einheiten. Die zentrale  $\text{Cu}(\text{NC})_3$ -Einheit besteht aus drei Isocyanido-Gruppen, die verzerrt trigonal-planar an das zentrale Cu-Atom binden. Die  $\text{Cu}(\text{NC})_3$ -Einheit lässt sich mittels dreier Winkel N-Cu-N beschreiben, wobei zwei dieser Winkel mit  $\text{N}_4\text{-Cu}_2\text{-N}_5 = 123.2(1)^\circ$  gleich groß

und größer als der dritte Winkel mit  $N4-Cu2-N4 = 113.6(1)^\circ$  sind. Über die Isocyanido-Gruppen  $N4-C16$  ist die  $Cu(NC)_3$ -Einheit mit den beiden Cu-Tripod-Einheiten verknüpft. Diese Cu-Tripod-Einheiten bestehen wiederum aus einem Cu-Zentrum, das mit dem Tripod-Liganden über die Atome N1, N2 und N3 verknüpft ist. Die drei Cu-N-Bindungen weisen eine Länge von  $Cu1-N1 = 2.090(2) \text{ \AA}$ ,  $Cu1-N2 = 2.073(2) \text{ \AA}$  und  $Cu1-N3 = 2.068(2) \text{ \AA}$  auf und unterscheiden sich kaum von den Cu-N-Bindungslängen anderer Cu(I)-Halogenido-Komplexe dieser Arbeit (vergleiche diese Bindungslängen bspw. mit denen aus Tab. 3.4 und Tab. 3.5, Kapitel 3.2.3.4). Die Abwinklung der  $C16-N4$ -Gruppe bezüglich der  $Cu1-P1$ -Achse beträgt ca.  $7.5^\circ$  ( $P1-Cu1-C16 = 172.6(1)$ ).



**Abb. 3.31:** Molekülstruktur von  $[(CuCN)_3(tpypo)_2]$ . Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen worden. Die Zuordnung für die CN-Brückenatome N4, C16 und N5, C17 ist nicht abschließend gesichert. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel ( $^\circ$ ):  $Cu1-N1$  2.090(2),  $Cu1-N2$  2.073(2),  $Cu1-N3$  2.068(2),  $Cu1-C16$  1.881(2),  $Cu2-N4$  1.943(2),  $Cu2-N5$  1.976(4),  $N4-Cu2-N4$  113.6(1),  $N4-Cu2-N5$  123.2(1),  $P1-Cu1-C16$  172.6(1).

Die in Abb. 3.31 vorgenommene Zuordnung der CN-Brückenatome N4, C16 und N5, C17 ist nicht gänzlich gesichert, auch die umgekehrte Zuordnung von N und C ist denkbar. Was jedoch für die in Abb. 3.31 gewählte Atom-Zuordnung spricht, sind die im Durchschnitt minimal längeren  $Cu-N_{CN}$ -Bindungen (ca.  $1.95 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zu  $Cu-C_{CN}$ -Bindungen (ca.  $1.94 \text{ \AA}$ ). Dies ergab eine statistische Auswertung mittels *CCDC*-Datenbank-Analyse (Stand: Februar 2015). Als Strukturmotiv für diese Auswertung wurde „ $Cu-CN_{CN}-Cu-C_{CN}N-Cu$ “ gewählt, wobei dessen fett-gedruckte Bindungslängen in die Statistik eingingen. Die Anzahl der in die Statistik eingegangenen Strukturen lag bei 148. Da in der Molekülstruktur von  $[(CuCN)_3(tpypo)_2]$  beide Cu-N-Bindungen mit  $Cu2-$

$N4 = 1.943(2) \text{ \AA}$  und  $Cu2-N5 = 1.976(4) \text{ \AA}$  länger sind als die Cu-C-Bindung mit  $Cu1-C16 = 1.881(2) \text{ \AA}$ , sollte die in Abb. 3.31 gewählte CN-Zuordnung korrekt sein.

Aufgrund der in der Kristallstruktur stöchiometrischen Zusammensetzung von CuCN und tpyo im Verhältnis 3:2 wurden alle nachfolgenden Reaktionen von CuCN und Tripod-Liganden im Verhältnis 3:2 durchgeführt. Aus dem Produkt zwischen CuCN und tpyo aus einer anderen Reaktion wurden durch langsames Verdampfen einer mit Komplex gesättigten, chloroformhaltigen Lösung ebenfalls Kristalle erhalten, die kristallstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes ist in Abb. 3.32 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Molekülstruktur des Komplexes durch starke Fehlorderungen geprägt ist. Beispielsweise sind die Atome der CuCN-Kette keinem festen Ort zugeordnet und die Atom-Atom-Bindungen innerhalb dieser Ketten sind unklar definiert. Darüber hinaus unterscheiden sich die CN-Brückenatome nicht mehr eindeutig voneinander. Aufgrund dieser genannten Unsicherheiten sind verlässliche Angaben zu Bindungslängen und -winkeln bezüglich nicht möglich. Die Beschreibung der Molekülstruktur des Komplexes erfolgt daher rein qualitativ.

Die Molekülstruktur in Abb. 3.32 kann durch einen langen Strang aus CuCN-Einheiten beschrieben werden, deren Verlauf zick-zack-artig („zig-zag“ structure) erfolgt. Wenn man diesen Strang von links nach rechts folgt, wird ersichtlich, dass der aufwärtsgerichtete Teilstrang aus zwei CuCN-Einheiten und der abwärtsgerichtete Teilstrang aus einer CuCN-Einheit bestehen. Die Umkehrpunkte des zick-zack-Strangs bestehen aus Cu-Atomen, an die jeweils Komplex-Einheiten der Form  $[CuCN(tpyo)]$  gebunden sind. Interessant an dieser Struktur ist, dass sie stöchiometrisch aus 5 Teilen CuCN und 2 Teilen tpyo besteht, obwohl beide Edukte im Verhältnis 3:2 eingesetzt worden sind. Da diese Diskrepanz zwischen kristallographisch ermittelter Zusammensetzung und eingesetzter Mengen an CuCN und tpyo nun erneut auftritt, deutet dies darauf hin, dass die erhaltenen Kristallstrukturen die Produkte nicht korrekt wiedergeben oder das Ergebnis der Verschiebung von Komplexgleichgewichten durch Auskristallisieren der thermodynamisch stabilsten Form sind.

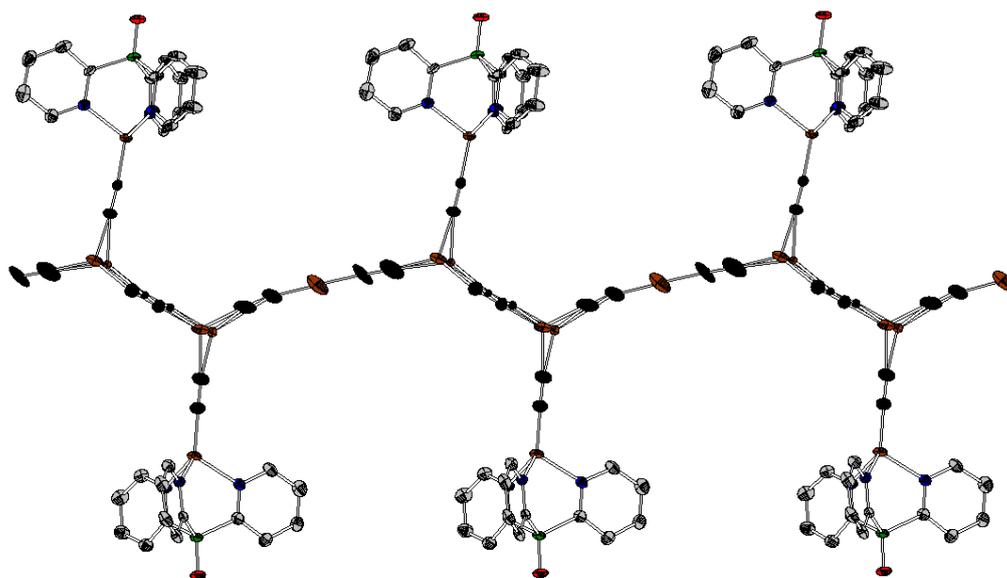


Abb. 3.32: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(\text{CuCN})_n(\text{tpypo})_m]$ . Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Bei den schwarz dargestellten Atomen handelt es sich um die CN-Brückeneinheiten, deren Atome nicht eindeutig voneinander unterscheidbar sind.

Das Strukturmotiv in den beiden Kristallstrukturen von  $[(\text{CuCN})_n(\text{tpypo})_m]$  ist für Cu(I)-Cyanido-Komplexe nicht ungewöhnlich. Auch von entsprechenden Komplexen mit 1,10-Phenanthrolin als Liganden ist ein solches Motiv bereits bekannt.<sup>337-340</sup> Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 3.33 ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(\text{CuCN})_n(\text{phen})_m]$  dargestellt. Der Ausschnitt zeigt einen langen Zick-Zack-Strang von CuCN-Einheiten, an denen wiederum  $[\text{CuCN}(\text{phen})]$ -Einheiten gebunden sind.<sup>337</sup> Das stöchiometrische Verhältnis von CuCN zu 1,10-Phenanthrolin beträgt 3:2.

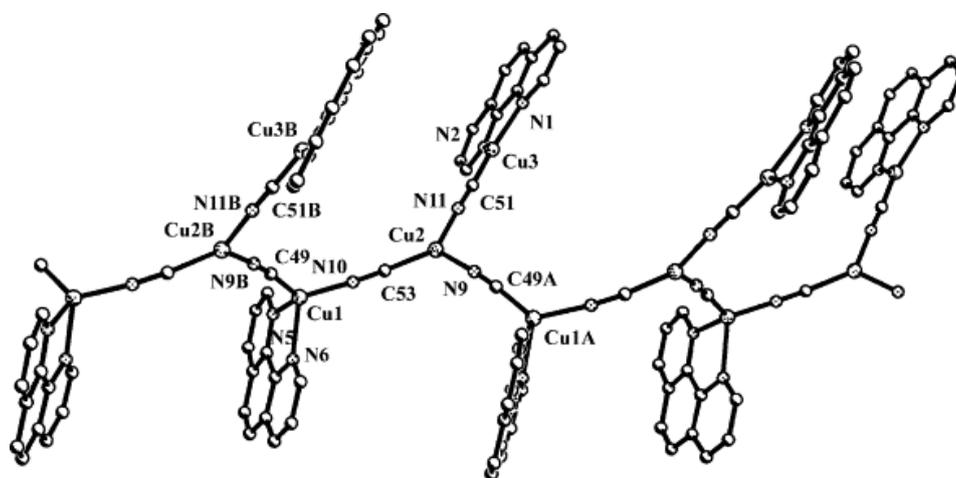
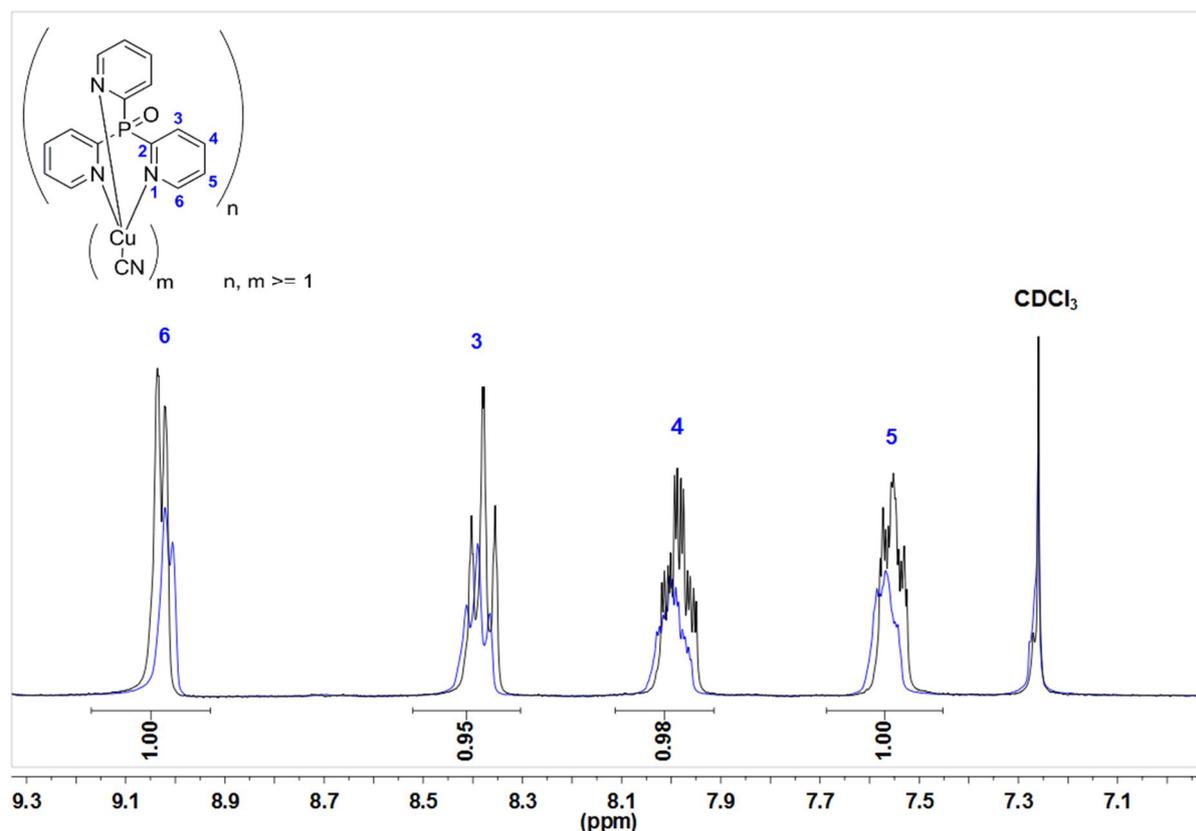


Abb. 3.33: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(\text{CuCN})_n(\text{phen})_m]$ .<sup>337</sup>

Bei der Auswertung der NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren) der Produkte von Reaktion 1 (1:1-Verhältnis von CuCN zu tpyo) und Reaktion 2 (3:2-Verhältnis von CuCN zu tpyo) konnten keine bedeutenden Unterschiede in den Signalen festgestellt werden. Die chemischen Verschiebungen entsprechender  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sind in beiden Fällen nahezu gleich. Einzig die Breite und die Auflösung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale variieren geringfügig (Abb. 3.34).



**Abb. 3.34:** Übereinandergelagerte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ , 300.1 MHz) von  $[(\text{CuCN})_n(\text{tpyo})_m]$ . Spektrum des Produkts aus Reaktion 1 (1:1-Verhältnis von CuCN zu tpyo) ist in „schwarz“ und Spektrum des Produkts aus Reaktion 2 ist in „blau“ (3:2-Verhältnis von CuCN zu tpyo) dargestellt.

Fasst man alle Informationen zu  $[(\text{CuCN})_n(\text{tpyo})_m]$  zusammen, gelangt man zu der Kenntnis, dass die Produkte aus den Reaktionen 1 und 2 vermutlich aus einem Gemisch verschiedener multinuklearer Verbindungen bestehen. Analoge Eigenschaften wie bei  $[(\text{CuCN})_n(\text{tpyo})_m]$  sind auch bei  $[(\text{CuCN})_n(\text{tpypse})_m]$  festgestellt worden. Eine photophysikalische Untersuchung dieser Gemische wurde nicht durchgeführt.

### 3.2.4 Quantenchemische und photophysikalische Untersuchungen

#### 3.2.4.1 Cu(I)-Halogenido-Komplexe von tpya – $[\text{CuCl}(\text{tpya})]_2$ , $[\text{CuBr}(\text{tpya})]_2$ und $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$

##### 3.2.4.1.1 Quantenchemische Rechnungen

Um Informationen über den Grundzustand und den niedrigsten angeregten Zustand der Serie  $[\text{CuX}(\text{tpya})]_2$  (X: Cl, Br und I) zu erhalten, wurden exemplarisch am Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  *DFT*-Rechnungen durchgeführt. Als Funktional diente B3LYP<sup>175-177</sup> und als Basissatz def2-SVP.<sup>178-179</sup> Die Atomkoordinaten des Moleküls wurden der Kristallstruktur entnommen (Abb. 3.35) und die Molekülstruktur anschließend quantenchemisch optimiert.

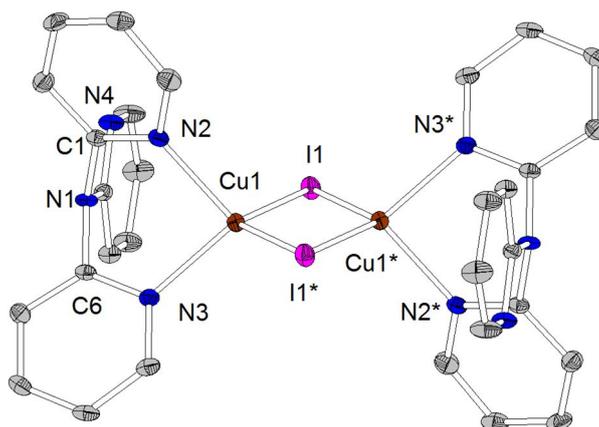


Abb. 3.35: Molekülstruktur von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  aus der Kristallstrukturanalyse.

In Abb. 3.36 sind die Grenzorbitale des Dimers dargestellt. Man erkennt, dass das HOMO auf dem  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ -Kern des Dimers und das LUMO symmetrisch verteilt auf beiden tpya-Liganden lokalisiert ist. Diese Art der Ladungsseparation zwischen HOMO und LUMO kennt man von zahlreichen CuX-Dimeren.<sup>56-57, 91, 98, 143, 341</sup> Die niedrigsten elektronischen Übergänge solcher CuX-Dimere (Absorption und Emission) werden in Literatur als *(Metal+Halide)-to-ligand charge transfer*-Übergänge bzw. als *(M+X)LCT*-Übergänge beschrieben.<sup>56-57, 91, 98, 143, 341</sup>

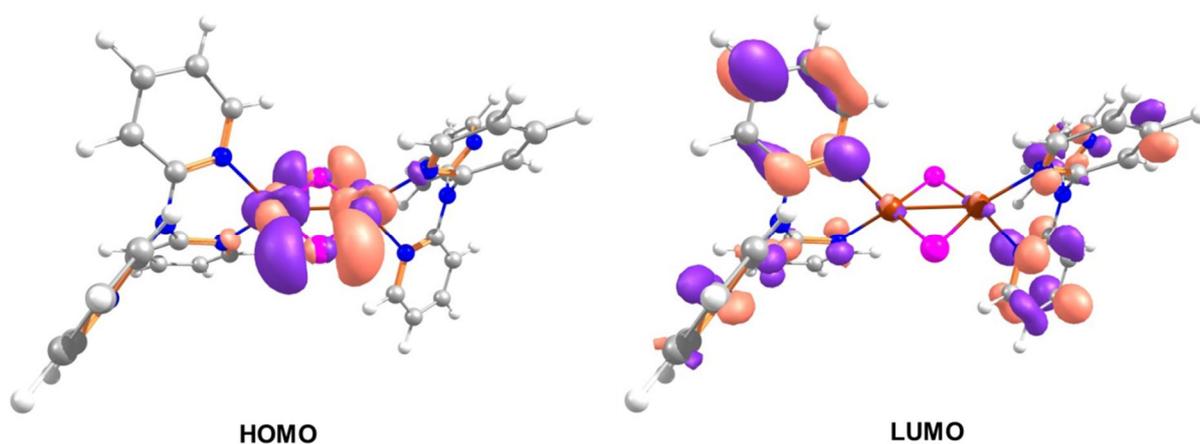


Abb. 3.36: Mittels *DFT*-Rechnungen (B3LYP/ def2-SVP) berechnete Grenzorbitale HOMO und LUMO von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$ . Die Kontur-Werte der MOs betragen 0.04.

### 3.2.4.1.2 Photophysikalische Messungen

Alle drei Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpya})]_2$  (X: Cl, Br und I) zeigen während Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) eine intensive Lumineszenz. Der Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  luminesziert mit grüner,  $[\text{CuBr}(\text{tpya})]_2$  mit gelber und  $[\text{CuCl}(\text{tpya})]_2$  mit orange-roter Farbe (Abb. 3.37). Die Intensität der Lumineszenz von letzterem Komplex ist deutlich schwächer als die der anderen beiden Komplexe.

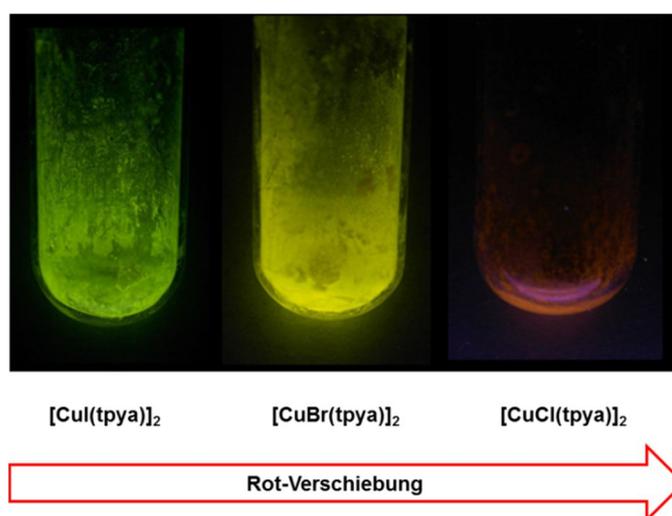


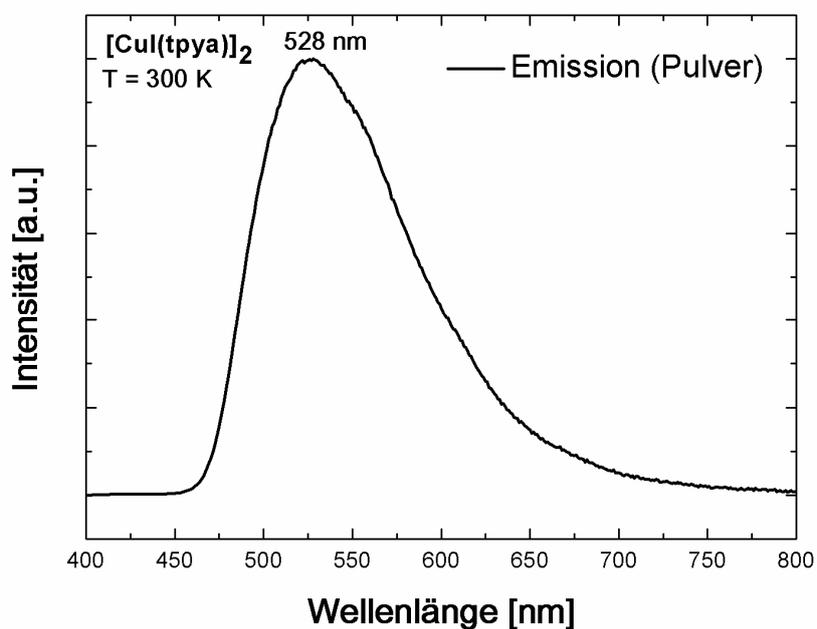
Abb. 3.37: Photographien der lumineszierenden Pulver der Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpya})]_2$  (X: Cl, Br und I) während Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ).

Von dem Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  ist durch MARKUS J. LEITL ein Emissionsspektrum aufgenommen und seine Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$  bestimmt worden

(Tab. 3.6 und Abb. 3.38). Das Emissionsspektrum zeigt eine sehr breite und unstrukturierte Bande (450 nm – 700 nm), was auf eine *MLCT*- bzw. *(M+X)LCT*-Bande hindeutet.<sup>26, 105, 134-137, 190</sup> Das Maximum der Bande befindet sich bei  $\lambda_{\max} = 528$  nm und die Photolumineszenz-Quantenausbeute beträgt  $\Phi_{\text{PL}} = 26$  %.

**Tab. 3.6: Emissionseigenschaften von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  bei 300 K (Pulver).  $\lambda_{\max}$  repräsentiert die Wellenlänge am Maximum des Emissionsspektrums und  $\Phi_{\text{PL}}$  die Quantenausbeute der Photolumineszenz.**

Pulver	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\Phi_{\text{PL}}$ [%]
$[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$	528	26



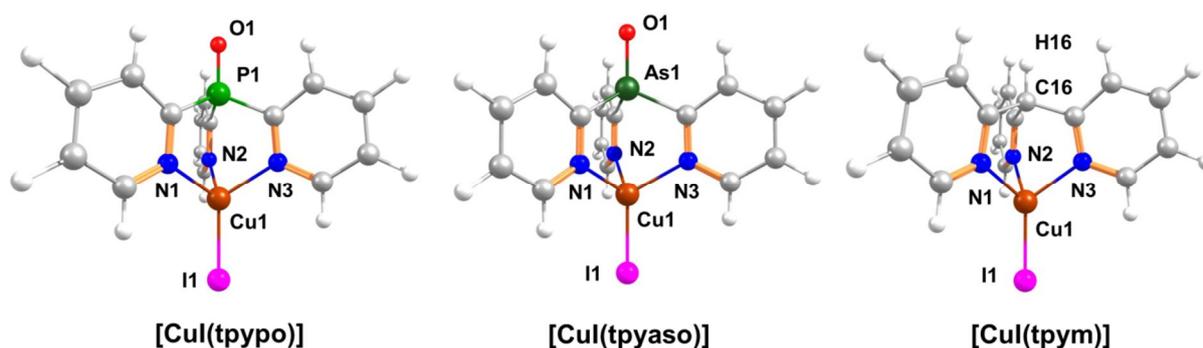
**Abb. 3.38: Emissionsspektrum von  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  bei 300 K (Pulver).**

### 3.2.4.2 Cu(I)-Halogenido-Komplexe von tpyo, tpyps, tpypse, tpyaso und tpym – [CuCl(tpyo)], [CuBr(tpyo)], [CuI(tpyo)], [CuI(tpyps)], [CuI(tpypse)], [CuI(tpyaso)] und [CuI(tpym)]

#### 3.2.4.2.1 Quantenchemische Rechnungen

Um einen tieferen Einblick über photophysikalisch relevante Zustände und elektronische Übergänge bezüglich der neutralen Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden zu erhalten (Kapitel 3.2.3.4), wurden umfangreiche quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Ausgehend von den Atomkoordinaten aus Kristallstrukturanalysen wurden Strukturoptimierungen des Grundzustands ( $S_0$ -Zustand) und des ersten angeregten Triplett-Zustands ( $T_1$ -Zustand) für alle im Kapitel 3.2.3.4 besprochenen Komplexe durchgeführt. Vom Komplex [CuI(tpyo)], der im Fokus dieses Kapitels stehen wird, wurde zudem der rechenintensive, erste angeregte Singulett-Zustand ( $S_1$ -Zustand) berechnet. Als Rechenmethode für die  $S_0$ - und  $T_1$ -Strukturoptimierungen wurde *DFT* und für die  $S_1$ -Strukturoptimierung *TD-DFT* verwendet. Als Funktional diente B3LYP<sup>175-177</sup> und als Basissatz def2-TZVPP.<sup>178-179</sup> Um zu überprüfen, ob die optimierten Strukturen Minima auf der Potentialhyperfläche (*potential energy surface*, kurz *PES*) darstellen, wurden exemplarisch am Komplex [CuI(tpyo)] Frequenzrechnungen an den optimierten Molekülstrukturen der Zustände  $S_0$ ,  $T_1$  und  $S_1$  durchgeführt. Da die berechneten Schwingungsmoden keine imaginären Wellenzahlen bzw. Frequenzen enthielten, konnte davon ausgegangen werden, dass die optimierten Strukturen Energieminima auf der *PES* darstellen.<sup>342</sup>

Als Erstes soll der Einfluss der Tripod-Liganden mit verschiedenen Brückeneinheiten Y (Y: P=O, P=S, P=Se, As=O und C-H) bzw. Brückenatomen  $Y_{Br}$  ( $Y_{Br}$ : P, As und C) auf die Struktur des  $S_0$ -Zustands diskutiert werden. Dazu werden die Bindungslängen und -winkel von fünf verschiedenen Cu(I)-Iodido-Komplexen miteinander verglichen (siehe Tab. 3.7). Zwei Trends lassen sich erkennen. Der eine Trend zeigt die Zunahme der Cu1–N-Bindungslängen (N: N1, N2 und N3) in Abhängigkeit von der Brückeneinheit Y (mit Y: P=Se (2.13 Å) < P=S (2.13 Å) < P=O (2.14 Å) < As=O (2.16 Å) < C-H (2.16 Å)). Und der andere Trend zeigt die Zunahme der Bisswinkel N–Cu–N in Abhängigkeit vom Brückenatom  $Y_{Br}$  von  $Y_{Br}$ : C (N–Cu–N  $\approx$  87 °) <  $Y_{Br}$ : P (N–Cu–N  $\approx$  93 °) <  $Y_{Br}$ : As (N–Cu–N  $\approx$  96 °).


 Abb. 3.39: Optimierte Strukturen für den  $S_0$ -Zustand von [CuI(tpypo)], [CuI(tpyaso)] und [CuI(tpym)].

 Tab. 3.7: Berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Molekülstruktur des Grundzustands ( $S_0$ ) sowie für die Molekülstrukturen der ersten angeregten Zustände ( $S_1$  bzw.  $T_1$ ) der Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden.

	[CuCl(tpypo)] X: Cl Y <sub>Br</sub> : P1		[CuBr(tpypo)] X: Br Y <sub>Br</sub> : P1		[CuI(tpypo)] X: I Y <sub>Br</sub> : P1		
	$S_0$	$T_1$	$S_0$	$T_1$	$S_0$	$T_1$	$S_1$
Cu1-N1	2.142	2.188	2.140	2.223	2.146	2.265	2.193
Cu1-N2	2.141	2.057	2.140	2.027	2.145	1.987	2.191
Cu1-N3	2.140	1.946	2.140	1.955	2.144	1.985	2.035
Cu1-X	2.217	2.172	2.353	2.314	2.521	2.493	2.477
N1-Cu1-N2	93.2	96.3	93.4	96.0	93.2	94.3	92.1
N1-Cu1-N3	93.3	93.6	93.5	93.7	93.4	94.2	93.4
N2-Cu1-N3	93.2	93.3	93.4	93.2	93.2	93.3	93.3
X-Cu1-Y <sub>Br</sub>	179.8	155.2	179.9	159.7	179.8	167.3	162.4

	[CuI(tpyps)] X: I Y <sub>Br</sub> : P1		[CuI(tpypse)] X: I Y <sub>Br</sub> : P1		[CuI(tpyaso)] X: I Y <sub>Br</sub> : As1		[CuI(tpym)] X: I Y <sub>Br</sub> : C16	
	$S_0$	$T_1$	$S_0$	$T_1$	$S_0$	$T_1$	$S_0$	$T_1$
Cu1-N1	2.131	2.241	2.129	2.239	2.157	2.291	2.163	2.262
Cu1-N2	2.131	1.983	2.128	1.982	2.157	1.991	2.163	1.975
Cu1-N3	2.130	1.981	2.127	1.981	2.158	1.989	2.160	1.974
Cu1-X	2.520	2.494	2.519	2.493	2.528	2.497	2.502	2.487
N1-Cu1-N2	93.0	94.2	93.0	94.1	95.7	96.5	87.0	89.7
N1-Cu1-N3	93.1	94.2	93.1	94.1	95.6	96.4	87.1	89.6
N2-Cu1-N3	93.0	93.1	93.0	93.0	95.7	95.0	87.1	90.0
X-Cu1-Y <sub>Br</sub>	179.8	168.0	179.8	168.0	179.9	167.0	179.9	166.3

Diese beiden Trends lassen sich mit der unterschiedlichen Atomgröße des zentralen Brückenatoms  $Y_{Br}$  ( $C < P < As$ ) erklären. Je größer das Brückenatom  $Y_{Br}$  ist, desto länger wird die Bindung zu ihren Nachbaratomen ( $C16-C_{Py} = 1.52 \text{ \AA}$ ,  $P1-C_{Py} = 1.83 \text{ \AA}$  und  $As1-C_{Py} = 1.96 \text{ \AA}$ ) und desto größer wird der räumliche Abstand der drei Pyridin-Ringe zueinander. Da sich das Cu1-Atom im Zentrum dieser drei Pyridin-Ringe befindet, führt dies dazu, dass die drei Cu1-N-Bindungen länger werden müssen. Außerdem weitet sich mit zunehmendem Abstand der Pyridin-Ringe zueinander die Bindungstasche des Tripod-Liganden auf. Dies hat wiederum zur Folge, dass sich das Cu1-Atom weiter in diese Tasche hineinbegeben kann und die Bisswinkel N–Cu–N zunehmen.

Als nächstes sollen anhand des Komplexes  $[CuI(tpypo)]$  die optimierte Struktur des  $S_0$ -Zustands und die beiden Strukturen der angeregten Zustände  $T_1$  und  $S_1$  miteinander verglichen werden (Abb. 3.40 und Tab. 3.7).

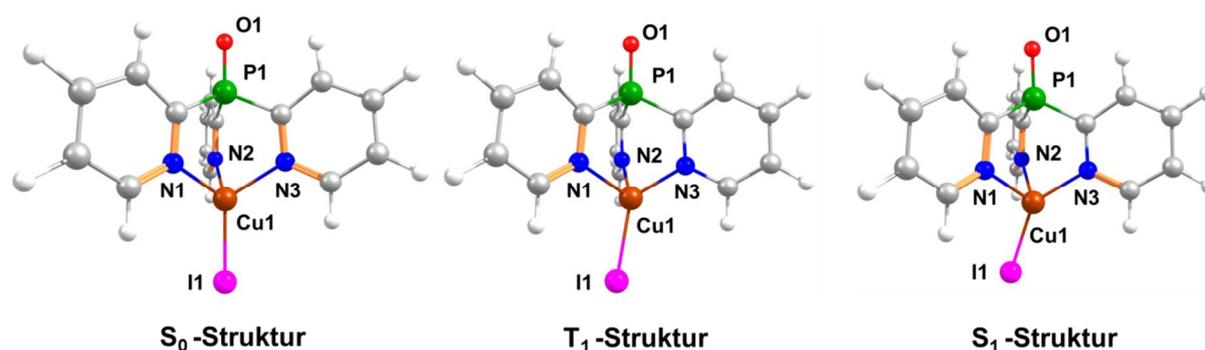


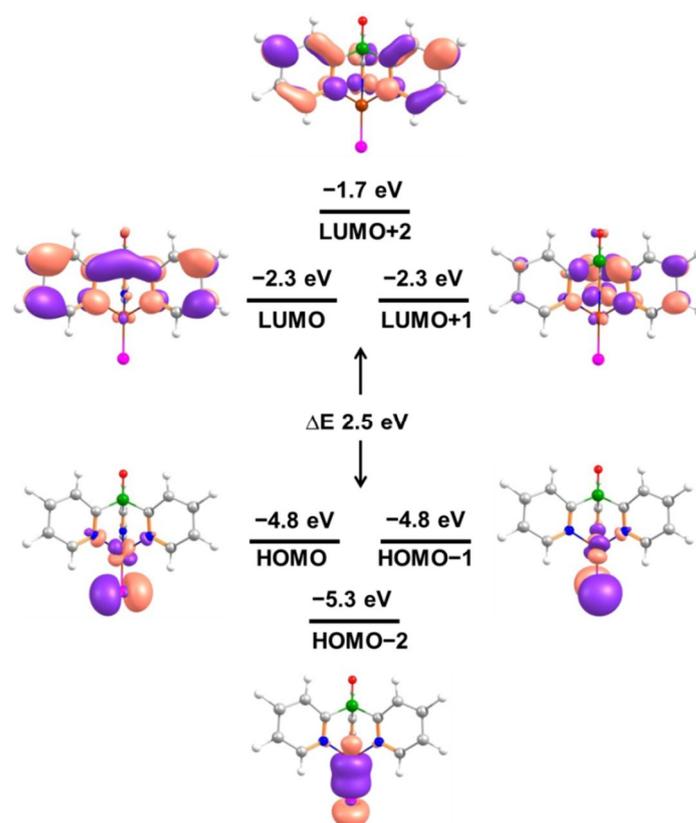
Abb. 3.40: Optimierte Molekülstrukturen ( $S_0$ -,  $T_1$ - und  $S_1$ -Zustand) des Komplexes  $[CuI(tpypo)]$ .

In der  $S_0$ -Struktur befindet sich das I1-Atom genau auf der Cu1-P1-Achse. Der I1–Cu1–P1-Winkel beträgt nahezu  $180^\circ$ . In den beiden angeregten Zuständen  $T_1$  und  $S_1$  weist das I1-Atom einen Winkel zu dieser Achse auf. In der  $T_1$ -Struktur beträgt der dazugehörige Winkel I1–Cu1–P1  $167^\circ$  und in der  $S_1$ -Struktur  $162^\circ$ . Der Cu1–I1-Abstand nimmt in beiden angeregten Zuständen im Vergleich zum Grundzustand ab, in der  $S_1$ -Struktur noch etwas deutlicher als in der  $T_1$ -Struktur. Im Grundzustand ist die Cu1–I1-Bindung  $2.52 \text{ \AA}$  lang, im  $T_1$ -Zustand  $2.49 \text{ \AA}$  und im  $S_1$ -Zustand  $2.48 \text{ \AA}$ . Ein sehr großer Unterschied zwischen diesen drei optimierten Strukturen offenbart sich in den drei Cu1–N-Bindungslängen. Im Grundzustand sind die drei Cu1–N-Bindungen mit  $2.15 \text{ \AA}$  in etwa gleich lang. Im  $T_1$ -Zustand werden zwei der drei Cu1–N-Bindungslängen im Vergleich zur Struktur des  $S_0$ -Zustands kürzer ( $Cu1-N2 = 1.99 \text{ \AA}$ ;  $Cu1-N3 = 1.99 \text{ \AA}$ ) und eine wird

länger ( $\text{Cu1-N1} = 2.27 \text{ \AA}$ ). Bei der  $S_1$ -Struktur sind die strukturellen Unterschiede genau *vice versa* zur  $T_1$ -Struktur. Hier nehmen zwei der drei Bindungslängen im Vergleich zur  $S_0$ -Struktur zu ( $\text{Cu1-N1} = 2.19 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1-N2} = 2.19 \text{ \AA}$ ) und eine ab ( $\text{Cu1-N3} = 2.04 \text{ \AA}$ ).

Als Letztes sollen noch die strukturellen Unterschiede der  $T_1$ -Strukturen der Cu(I)-Iodido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden in Abhängigkeit von der Brückeneinheit Y und vom Halogenido-Liganden X diskutiert werden. Aus den Werten von Tab. 3.7 geht hervor, dass die Brückeneinheit Y nur einen marginalen Einfluss auf die Struktur des  $T_1$ -Zustands hat. Vergleicht man die Strukturdaten der fünf Cu(I)-Iodido-Komplexe  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$ ,  $[\text{CuI}(\text{tpyps})]$ ,  $[\text{CuI}(\text{tpypse})]$ ,  $[\text{CuI}(\text{tpyaso})]$  und  $[\text{CuI}(\text{tpym})]$  miteinander, findet man die deutlichsten Unterschiede in den Cu-N-Bindungslängen der Tripod-Liganden vor, wobei diese sich nur minimal um  $0.02 \text{ \AA}$  voneinander unterscheiden. Der Einfluss des Halogenido-Liganden X auf die  $T_1$ -Struktur ist wesentlich ausgeprägter. Beispielsweise nimmt die Abwinklung des Atoms X bezüglich der Cu1-P1-Achse von  $X = \text{I}$  ( $\text{I1-Cu1-P1} = 167^\circ$ ) über  $X = \text{Br}$  ( $\text{Br1-Cu1-P1} = 160^\circ$ ) nach  $X = \text{Cl}$  ( $\text{Cl1-Cu1-P1} = 155^\circ$ ) zu. Auch die drei Cu1-N-Bindungslängen ändern sich in Abhängigkeit von X. So beträgt bei  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$  die Cu1-N1-Bindungslänge  $2.27 \text{ \AA}$ , bei  $[\text{CuBr}(\text{tpypo})]$  schon  $2.22 \text{ \AA}$  und bei  $[\text{CuCl}(\text{tpypo})]$  nur noch  $2.19 \text{ \AA}$ . Den gleichen Trend beobachtet man auch bei den Cu1-N3-Bindungslängen. Bei den Cu1-N2-Bindungslängen ist der Trend genau umgekehrt; hier weist der Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$  die kleinste Cu1-N2-Bindungslänge mit  $1.99 \text{ \AA}$  auf, gefolgt von  $[\text{CuBr}(\text{tpypo})]$  mit  $2.03 \text{ \AA}$  und  $[\text{CuCl}(\text{tpypo})]$  mit  $2.17 \text{ \AA}$ .

Um die Ursache für die strukturellen Verzerrungen im angeregten Zustand zu verstehen, ist ein Blick auf das Energieniveauschema im Grundzustand nützlich. Da sich die Molekülorbitale im Bereich der Grenzorbitale von allen in diesem Kapitel untersuchten Komplexen nur unwesentlich unterschieden haben, soll im Folgenden nur auf das Energieniveauschema von  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$  eingegangen werden (Schema 3.29). Dem Schema 3.29 lässt sich entnehmen, dass sowohl die beiden besetzten Grenzorbitale (HOMO und HOMO-1, mit Orbitalenergien von je  $-4.8 \text{ eV}$ ) als auch die beiden unbesetzten Grenzorbitale (LUMO und LUMO+1, mit Orbitalenergien von je  $-2.3 \text{ eV}$ ) entartet sind. Eine elektronische Anregung aus den höchsten besetzten Grenzorbitalen sollte daher zu einem orbital-entarteten Zustand führen, der nach JAHN und TELLER instabil ist.



Schema 3.29: Energieniveauschema von [CuI(tpyo)] mit zugehörigen Molekülorbitalen (MOs). Die Konturwerte der MOs betragen 0.04.

Als Folge dieser Instabilität resultiert eine Verzerrung des Moleküls (JAHN-TELLER-Verzerrung) im angeregten Zustand.<sup>184-185</sup> *TD-DFT*-Rechnungen bestätigen, dass die untersten angeregten Zustände mit optimierter Struktur ( $T_1$ - und  $S_1$ -Zustand) aus Grenzorbital-Übergängen (genauer HOMO-LUMO-Übergängen) hervorgehen (siehe Tab. 3.8). So gesehen ist eine verzerrte Struktur der Komplexe in den angeregten Zuständen  $T_1$  und  $S_1$  im Vergleich zu der im Grundzustand verständlich.

Um die Frage zu beantworten, ob es sich bei den Zuständen  $T_1$  und  $S_1$  um *Charge-Transfer*-Zustände handelt, sind ebenfalls *TD-DFT*-Rechnungen sehr hilfreich. Wie in Tab. 3.8 nachzulesen, gehen diese Zustände maßgeblich auf einen HOMO-LUMO-Übergang zurück. Da das HOMO hauptsächlich auf dem Cu1-Atom sowie dem I1-Atom lokalisiert ist, das LUMO hingegen auf zwei der drei Pyridin-Ringe (Schema 3.29), lassen sich die Zustände  $S_1$  und  $T_1$  folglich als ( $M+X$ )*LCT*-Zustände betrachten.

Um die Menge an Elektronendichte zu quantifizieren, die vom Cu- und I-Atom hin zum Liganden verschoben werden, sind sogenannte „natürliche Partialladungen“ („*natural*

*charges*)<sup>343</sup> für den  $S_0$ -Zustand sowie den  $T_1$ -Zustand berechnet worden. Das Ergebnis dieser Berechnung ist, dass im  $S_0$ -Zustand die *natural charges* für das Cu- und I-Atom +0.321 e (Cu) und -0.562 e (I) betragen, im  $T_1$ -Zustand +0.665 e (Cu) und -0.324 e (I). Da die *natural charges* der Atome Cu und I im  $T_1$ -Zustand positiver als im  $S_0$ -Zustand sind, bedeutet dies, dass von diesen Atomen nach elektronischer Anregung Elektronendichte abgeflossen sein muss. Formal drückt sich dies darin aus, dass für das Cu-Atom im Grundzustand Cu(I)-Charakter und im  $T_1$ -Zustand Cu(II)-Charakter angenommen wird.

Ein letzter Punkt, der in diesem Kapitel noch angeschnitten werden soll, betrifft die am Komplex [CuI(tpypo)] durchgeführten *TD-DFT*-Rechnungen ausgehend von der  $S_0$ -Struktur, die elektronische Übergänge bezüglich der Absorption beschreiben. Aus den Werten in Tab. 3.8 geht hervor, dass die fünf energetisch niedrigsten elektronischen Übergänge durch Übergänge zwischen jeweils entarteten Grenzorbitalen (HOMO/HOMO-1 bzw. LUMO/LUMO+1) beschrieben werden können. Daraus folgt, dass die energetisch niedrigsten Banden im Absorptionsspektrum vermutlich  $(M+X)LCT$ -Übergänge darstellen.

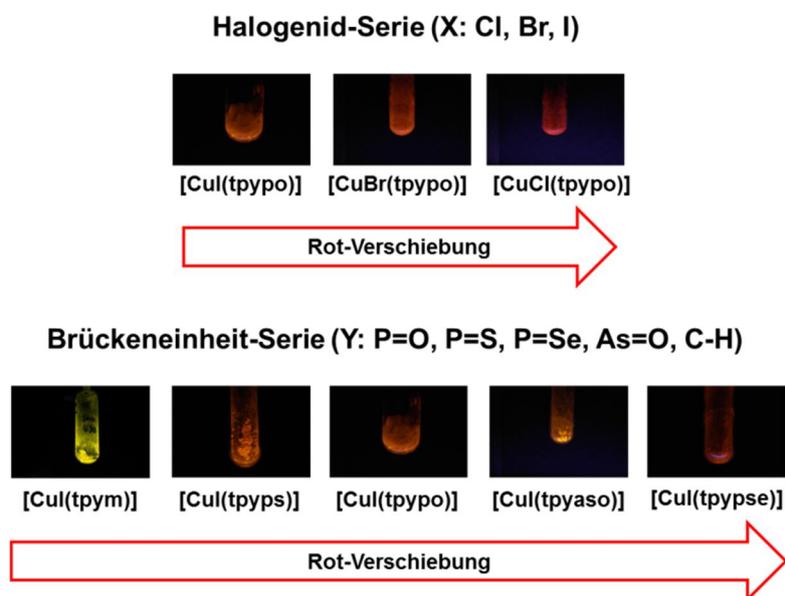
**Tab. 3.8:** Auflistung einiger für die Absorption und Emission relevanter Übergänge beim Komplex [CuI(tpypo)]. Für die *TD-DFT*-Berechnungen (B3LYP/def2-TZVPP) wurden die optimierte  $S_0$ -Struktur (Absorption) sowie die optimierten  $T_1$ - und  $S_1$ -Strukturen (Emission) verwendet. Die für die Berechnung der Übergänge verwendete optimierte Struktur ist „fett“ markiert. Die Angaben in % geben an, wie hoch die Anteile dieser MO-Übergänge bei der Beschreibung des jeweiligen angeregten Zustands sind.

Art	Übergang	MO-Hauptbeteiligungen am Übergang	Klassifikation
Absorption	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (43 %) HOMO $\rightarrow$ LUMO (51 %)	$(M+X)LCT$
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (47 %) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (41 %)	$(M+X)LCT$
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (44 %) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (44 %)	$(M+X)LCT$
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (48 %) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (47 %)	$(M+X)LCT$
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (98 %)	$(M+X)LCT$
Emission	$S_0 \rightarrow T_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (91 %)	$(M+X)LCT$
	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (95 %)	$(M+X)LCT$

### 3.2.4.2.2 Photophysikalische Messungen

In diesem Kapitel wird die Photophysik der Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden beschrieben. Der Fokus der Untersuchung liegt auf dem Komplex [CuI(tpypo)], an dem die grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften dieser Komplexklasse diskutiert werden sollen. Die experimentellen Messungen sind von MARKUS J. LEITL durchgeführt worden.

In Abb. 3.41 sind die lumineszierenden Pulver der Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden abgebildet, und zwar für die Halogenid- und Brückeneinheit-Serie. Die Komplexe dieser beiden Serien unterscheiden sich jeweils nur hinsichtlich eines einzigen strukturellen Merkmals. Bei den Komplexen der Halogenid-Serie ist es das Halogenid-Atom X, mit X: Cl, Br und I, und bei den Komplexen der Brückeneinheit-Serie die Brücke Y, mit Y: P=O, P=S, P=Se, As=O und C-H. Diese Unterteilung in Serien hat den Vorteil, dass Trends bezüglich der Photophysik auf dieses eine unterschiedliche Strukturmerkmal zurückgeführt werden können.



**Abb. 3.41: Lumineszierende Pulver der Cu(I)-Komplexe der Halogenid- und Brückeneinheit-Serie während Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ).**

Die Komplexe der Halogenid-Serie [CuX(tpypo)] (X: Cl, Br und I) zeigen eine Lumineszenz von orange bis tiefrot. Je höher das Halogenid-Atom X im Periodensystem steht, desto rötter erscheint die Lumineszenzfarbe des Komplexes. Die Lumineszenzfarbe

der Komplexe der Brückeneinheit-Serie erstreckt sich über einen weitaus größeren Bereich. Die Farbe reicht von leuchtend gelb ([CuI(tpym)]) bis tiefrot ([CuI(tpypse)]). Einen Trend zwischen der Lumineszenzfarbe und der Brückeneinheit Y kann nicht festgestellt werden. Um die photophysikalischen Eigenschaften dieser Komplexe zu verstehen, sind umfangreiche Messungen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden auf den nächsten Seiten beschrieben.

Beginnen soll die Diskussion mit der Auswertung der Absorptions- und Emissionsspektren des repräsentativen Komplexes [CuI(tpypo)], dessen Spektren in verschiedenen Medien aufgenommen worden sind und zusammen mit dem Absorptionsspektrum des Liganden tpypo in Abb. 3.42 dargestellt sind.

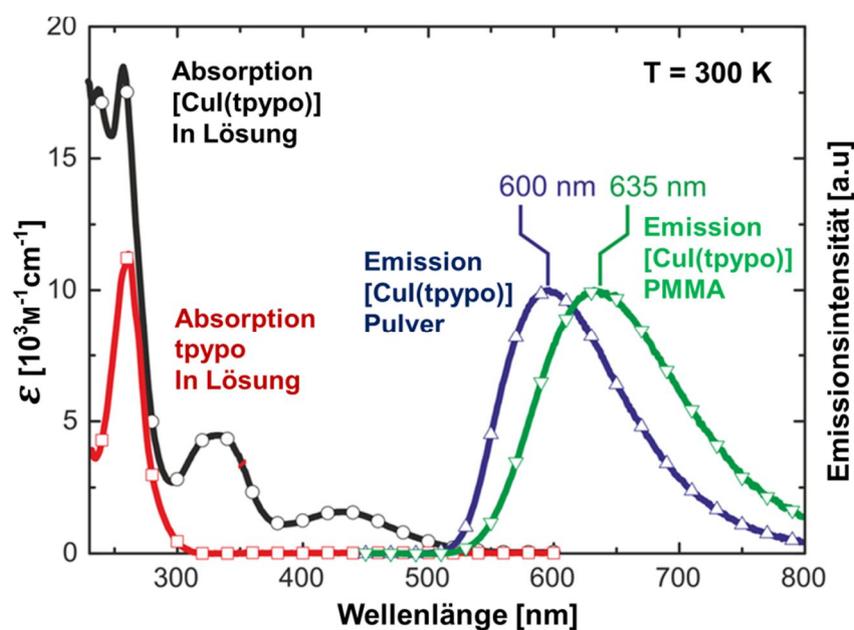


Abb. 3.42: Absorptionsspektren (Dichlormethan-Lösung) von tpypo und [CuI(tpypo)] sowie Emissionsspektren (Pulver, PMMA-Matrix) von [CuI(tpypo)] bei 300 K.<sup>344</sup>

Beim Vergleich der Absorptionsspektren von [CuI(tpypo)] und tpypo kann festgestellt werden, dass [CuI(tpypo)] drei Banden aufweist, tpypo hingegen nur eine. Da die Bande zwischen 230 nm und 300 nm sowohl beim Komplex als auch beim Liganden auftritt, und außerdem schmal ist, handelt es sich um eine  $\pi\pi^*$ -Bande. Die übrigen beiden Absorptionsbanden im Spektrum zwischen 300 nm und 500 nm kommen hingegen nur beim Komplex [CuI(tpypo)] vor. Da die beiden Banden sehr breit und unstrukturiert

sind, deutet dies auf *Charge-Transfer*-Banden hin.<sup>345</sup> Quantenchemische Rechnungen am Komplex [CuI(tpypo)], die im Kapitel 3.2.4.1.1 vorgestellt worden sind, bestätigen diese Interpretation. Nach diesen Rechnungen sollten die energetisch niedrigsten Übergänge durch  $(M+X)LCT$ -Übergänge zustande kommen.

Als nächstes sollen die Pulver- und PMMA-Emissionsspektren von [CuI(tpypo)] bei 300 K diskutiert werden. Im Pulver- wie auch im PMMA-Emissionsspektrum des Komplexes ist jeweils eine einzige breite Bande zu erkennen (500 nm – 800 nm). Das Maximum der Bande im Pulver-Spektrum beträgt  $\lambda_{\max} = 600$  nm und im PMMA-Spektrum  $\lambda_{\max} = 635$  nm. Die Rotverschiebung der Emission vom Pulver- hin zum PMMA-Spektrum lässt sich damit erklären, dass die Rigidität der Umgebung für den Cu(I)-Emitter vom Pulver zur PMMA-Matrix abnimmt (weitere Informationen, siehe Schema 3.6, Kapitel 3.1.4.1.2). Je weniger rigide die Umgebung für das Komplexmolekül ist, desto ausgeprägter kann sich das Molekül nach elektronischer Anregung strukturell verzerren und desto weiter im roten Bereich erfolgt die Emission.<sup>26-27, 57-58, 103</sup> Jedoch hängt nicht nur die Emissionswellenlänge vom Medium der Messung ab, sondern auch die Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$ . Für [CuI(tpypo)] beträgt sie im Pulver  $\Phi_{\text{PL}} = 20$  %, eingebettet in eine PMMA-Matrix  $\Phi_{\text{PL}} = 16$  % und gelöst im sauerstofffreien Dichlormethan  $\Phi_{\text{PL}} < 1$  %. Eine Faustregel besagt, dass je weniger rigide das Medium für den Emitter ist, desto geringer ist seine Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$ .<sup>26-27, 57-58, 103</sup> Eine photophysikalische Erklärung lautet: Je mehr sich der Komplex nach elektronischer Anregung strukturell verzerrt (das bedeutet, je größer die Reorganisationsenergie ist), desto mehr nimmt die FRANCK-CONDON-Kopplung zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand zu und desto höher ist die Wahrscheinlichkeit eines nicht-radiativen Relaxationsprozesses.<sup>346-347</sup>

Zu den grundlegenden photophysikalischen Daten von Emittlern gehören jedoch nicht nur die Emissionswellenlänge  $\lambda_{\max}$  und die Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$ , sondern auch die Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustands sowie die radiative und nicht-radiative Rate  $k_r$  und  $k_{\text{nr}}$ . Für alle Cu(I)-Komplexe der Halogenido- und Brückeneinheit-Serie sind ihre Werte für  $T = 77$  K und  $T = 300$  K in Tab. 3.9 aufgelistet.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.9: Photophysikalische Eigenschaften der Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden im Pulver (links vom senkrechten Strich) und eingebettet in PMMA-Matrix (rechts vom senkrechten Strich).  $\lambda_{\max}$  entspricht der Wellenlänge am Maximum der Emissionsbande und  $\lambda_{50\%}$  der Wellenlänge 50 % unterhalb des Maximums auf der energetisch höherliegenden Flanke der Bande.  $\tau$  entspricht der Lebensdauer oder Abklingzeit,  $\tau_r$  der radiativen Lebensdauer,  $\Phi_{\text{PL}}$  der Quantenausbeute,  $k_r$  der radiativen Rate und  $k_{\text{nr}}$  der nicht-radiativen Rate. Die Werte für  $k_r$  und  $k_{\text{nr}}$  sind mittels  $k_r = \Phi_{\text{PL}}/\tau$  bzw.  $k_{\text{nr}} = (1-\Phi_{\text{PL}})/\tau$  berechnet und in der Tabelle auf 10000er Stellen gerundet worden. Die Werte für  $\tau_r$  sind mittels  $\tau_r = \tau/\Phi_{\text{PL}}$  berechnet worden.**

	T	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{50\%}$	$\tau$	$\tau_r$	$\Phi_{\text{PL}}$	$k_r$	$k_{\text{nr}}$	$\lambda_{\max}$	$\Phi_{\text{PL}}$
	[K]	[nm]	[nm]	[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{s}$ ]	[%]	[ $10^4 \text{ s}^{-1}$ ]	[ $10^4 \text{ s}^{-1}$ ]	[nm]	[%]
<b>[CuCl(tpypo)]</b>	300	645	595	3	38	8	3	30	710	1
	77	645	610	13	93	14	1	7	725	
<b>[CuBr(tpypo)]</b>	300	620	575	4	22	18	5	20	675	4
	77	620	585	20	56	36	2	3	680	
<b>[CuI(tpypo)]</b>	300	600	550	4	20	20	5	20	635	16
	77	610	555	24	38	63	3	2	645	
<b>[CuI(tpyps)]</b>	300	595	555	8	24	34	4	8	650	13
	77	595	565	24					655	
<b>[CuI(tpypse)]</b>	300	640	595	2	50	4	2	50	650	11
	77	675	630	9					660	
<b>[CuI(tpyaso)]</b>	300	600	550	4	33	12	3	20	610	23
	77	610	565	23					615	
<b>[CuI(tpym)]</b>	300	550	510	5	18	28	6	10	585	38
	77	550	530	22					585	

Die Emissionswellenlänge von [CuI(tpypo)] beträgt  $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$  bei  $T = 77 \text{ K}$  und  $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Somit verschiebt sich  $\lambda_{\max}$  bei Erhöhung der Temperatur um  $10 \text{ nm}$  in Richtung des blauen Farbbereichs. Jedoch ändert sich nicht nur  $\lambda_{\max}$ , sondern auch die Lebensdauer  $\tau$  in Abhängigkeit von der Temperatur. So verkürzt sich die Lebensdauer von  $\tau = 24 \mu\text{s}$  bei  $T = 77 \text{ K}$  auf  $\tau = 4 \mu\text{s}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Da in der Lebensdauer  $\tau$  sowohl die radiative Relaxationskomponente  $k_r$  als auch die nicht-radiative Komponente  $k_{\text{nr}}$  enthalten ist, lässt sich aus der Lebensdauer  $\tau$  allein nicht ableiten, welche der beiden Relaxationskomponenten für die Reduzierung von  $\tau$  bei Temperaturerhöhung verantwortlich ist. Wenn nur die radiative Komponente, also  $k_r$ , in die Lebensdauer eingehen soll, bezeichnet man diese neue Lebensdauer als radiative Lebensdauer  $\tau_r$  und berechnet sie mittels  $\tau_r = \frac{1}{k_r} = \frac{\tau}{\Phi_{\text{PL}}}$ . Beim Komplex [CuI(tpypo)] beträgt  $\tau_r = 38 \mu\text{s}$  ( $T = 77 \text{ K}$ ) und  $\tau_r = 20 \mu\text{s}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ). Mit Erhöhung der Temperatur nimmt  $\tau_r$  somit ebenfalls ab wie  $\tau$ . Die Abnahme der Lebensdauer  $\tau_r$  erfolgt jedoch nicht ganz so stark wie für  $\tau$ , was auf einen ausgeprägten nicht-radiativen Relaxationskanal schließen lässt. Diese Schlussfolgerung folgt auch direkt aus der Abnahme der

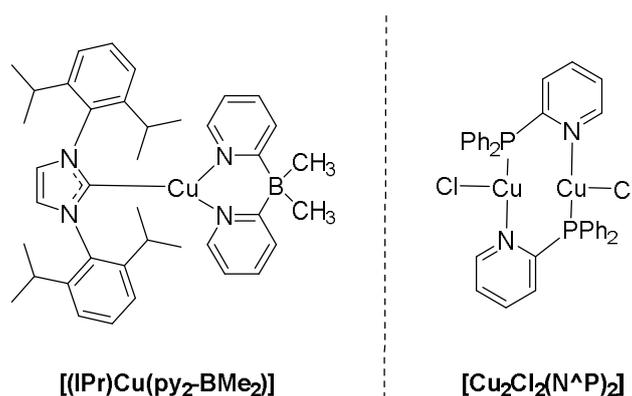
Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$  bei Temperaturerhöhung; denn bei  $T = 77 \text{ K}$  beträgt diese  $\Phi_{\text{PL}} = 63 \%$  und bei  $T = 300 \text{ K}$  nur noch  $\Phi_{\text{PL}} = 20 \%$ . Aus der obigen Formel zur Berechnung von  $\tau_r$  folgt weiterhin, dass die radiative Rate  $k_r$  reziprok zur radiativen Lebensdauer  $\tau_r$  ist. Die radiative Rate  $k_r$  nimmt daher stets zu, wenn die radiative Lebensdauer  $\tau_r$  abnimmt. Für  $[\text{CuI}(\text{tpy})_2]$  ist die Rate  $k_r = 30000 \text{ s}^{-1}$  (ohne Rundung auf 10000er Stelle  $k_r = 26250 \text{ s}^{-1}$ ) bei  $T = 77 \text{ K}$  und  $k_r = 50000 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Die Erhöhung der Rate entspricht einem Faktor von  $k_r(300 \text{ K})/k_r(77 \text{ K}) = 1.5$ . Die nicht-radiative Rate  $k_{\text{nr}}$  mit  $k_{\text{nr}} = \frac{(1-\Phi_{\text{PL}})}{\tau}$  nimmt bei Temperaturerhöhung stärker zu als  $k_r$ ; sie beträgt  $k_{\text{nr}} = 20000 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 77 \text{ K}$  und  $k_{\text{nr}} = 200000 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Dies entspricht einem Anstieg um den Faktor  $k_{\text{nr}}(300 \text{ K})/k_{\text{nr}}(77 \text{ K}) = 10$ .

Als nächstes soll die Frage diskutiert werden, um welchen Emitter-Typ es sich bei  $[\text{CuI}(\text{tpy})_2]$  handelt, wobei für die Klassifizierung der elektronische Übergang bei  $T = 300 \text{ K}$  zugrunde gelegt werden soll. Drei unterschiedliche Relaxationskanäle sind denkbar: *TADF* ( $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang), Phosphoreszenz ( $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang) und kombinierte *TADF*- und Phosphoreszenz ( $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang und  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang). Um die Frage zu beantworten, sollen die Änderungen von  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $k_r$  und  $\tau$  bei Temperaturerhöhung von  $T = 77 \text{ K}$  nach  $T = 300 \text{ K}$  betrachtet werden. (**Anmerkung:** Um die Frage hinreichend zu beantworten, müsste  $\tau$  in Abhängigkeit von  $T$  gemessen werden. Für das Salz  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpy}]_2\text{PF}_6$  wurde eine solche Messreihe exemplarisch durchgeführt und wird im Kapitel 3.4.3.1.2 diskutiert. Die photophysikalische Interpretation bezüglich des Emissionsverhaltens von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpy}]_2\text{PF}_6$  kann auf  $[\text{CuI}(\text{tpy})_2]$  übertragen werden, da sich  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpy}]^+$  und  $[\text{CuI}(\text{tpy})_2]$  strukturell und photophysikalisch ähnlich sind.)

Bei der Analyse zeigt sich, dass  $[\text{CuI}(\text{tpy})_2]$  bei Temperaturerhöhung sowohl eine Blauverschiebung bei  $\lambda_{\text{max}}$  als auch eine Zunahme von  $k_r$  aufweist, was ein Indiz für eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*TADF*) ist. Allerdings ist die Zunahme der radiativen Rate mit  $k_r(300 \text{ K})/k_r(77 \text{ K}) = 1.5$  äußerst gering im Vergleich zu anderen *TADF*-Cu(I)-Emittlern mit Ratensteigerungen von  $k_r(300 \text{ K})/k_r(77 \text{ K}) > 30$ .<sup>56, 139, 348</sup> Dies deutet darauf hin, dass  $[\text{CuI}(\text{tpy})_2]$  bei  $300 \text{ K}$  neben *TADF* auch Phosphoreszenz aufweist, im Gesamten also eine „kombinierte Singulett- und Triplett-Emission“.

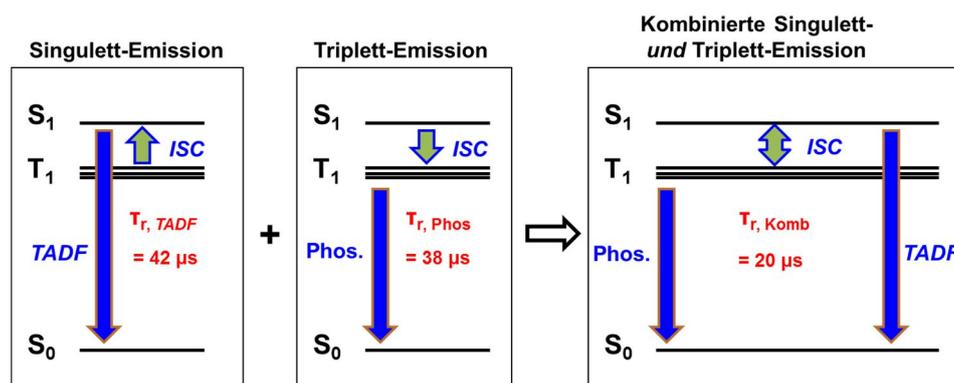
Für einen Cu(I)-Emitter weist [CuI(tpypo)] eine sehr effektive Spin-Bahn-Kopplung (SOC) auf. Diese ist sowohl an der kurzen  $T_1$ -Lebensdauer mit  $\tau = 24 \mu\text{s}$  zu erkennen als auch an der relativ großen Nullfeldaufspaltung (*zero field splitting*, kurz ZFS) von  $ZFS^{349} \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich dazu ist die  $T_1$ -Lebensdauer von TADF-Cu(I)-Emitttern mit  $\tau \gg 100 \mu\text{s}$  deutlich länger<sup>26-27, 56, 58, 98, 139, 141, 348</sup> und die Nullfeldaufspaltung mit  $ZFS \approx 1-2 \text{ cm}^{-1}$  viel kleiner.<sup>26-27, 56, 107, 348</sup>

Bei [CuI(tpypo)] handelt es sich somit weder um einen TADF-Emitter, noch um einen klassischen Phosphoreszenz-Emitter. Die treffenste Beschreibung des Emitter-Typs ist „kombinierter TADF- und Phosphoreszenz-Emitter“.<sup>190</sup> Da in der Literatur bislang erst zwei konkrete Beispiele für diesen Emitter-Typ beschrieben worden sind (Schema 3.30),<sup>137, 190</sup> weist [CuI(tpypo)] als Repräsentant für die Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden somit ein besonderes photophysikalisches Verhalten auf.



**Schema 3.30: Literaturbekannte Cu(I)-Emitter, bei denen eine kombinierte Singulett- und Triplett-Emission nachgewiesen worden ist.**<sup>137, 190</sup>

Die Emission des kombinierten TADF- und Phosphoreszenz-Emitters [CuI(tpypo)] setzt sich aus zwei Relaxationskanälen zusammen, aus einem Singulett (S)-Relaxationskanal sowie aus einem Triplett (T)-Relaxationskanal (Schema 3.31).



Schema 3.31: Modell zur Beschreibung der kombinierten Singulett- und Triplet-Emission am Beispiel des Komplexes [CuI(tpyo)].

Beim S-Relaxationskanal handelt es sich um *TADF*. Sie erfolgt aus dem  $S_1$ -Zustand und weist eine radiative Lebensdauer von  $\tau_r, TADF = 1/k_r, TADF = 1/[k_r(300 \text{ K}) - k_r(77 \text{ K})] = 42 \mu s$  auf. Beim T-Relaxationskanal handelt es sich um Phosphoreszenz. Sie erfolgt aus dem  $T_1$ -Zustand und weist eine radiative Lebensdauer von  $\tau_r, Phos. = \tau_r(77 \text{ K}) = 38 \mu s$  auf. Da bei [CuI(tpyo)] sowohl der  $S_1$ -Zustand als auch der  $T_1$ -Zustand an der Emission beteiligt sind, resultiert hieraus eine kurze radiative Gesamtlebensdauer von  $\tau_r, Komb = \tau_r(300 \text{ K}) = 20 \mu s$ .

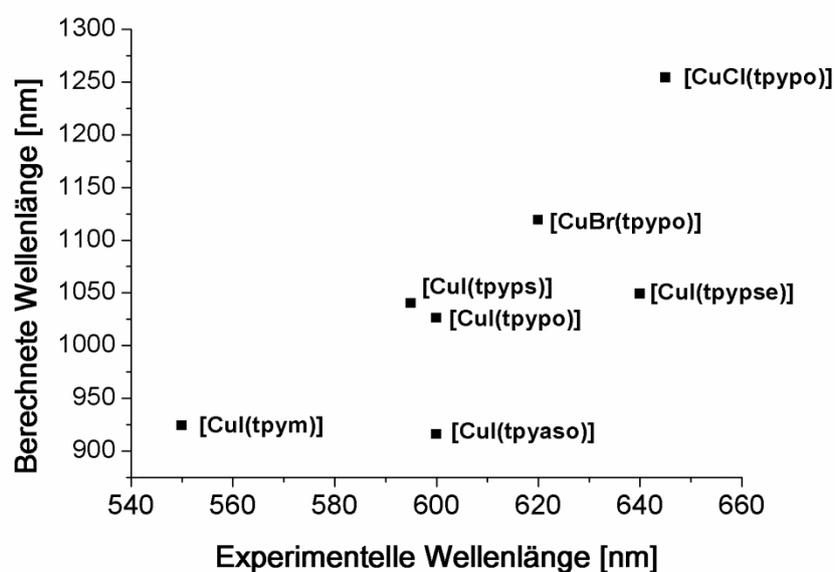
Zuletzt soll untersucht werden, ob quantenchemische Rechnungen geeignet sind, um bei den Cu(I)-Halogenido-Komplexen mit Tris(2-pyridyl)-Liganden den experimentellen Trend der Emissionsmaxima  $\lambda_{max}$  aus den Pulver- oder PMMA-Spektren bei 300 K wiederzugeben (siehe Tab. 3.10):

Tab. 3.10: Berechnete Energien für die Grenzorbitale HOMO und LUMO, HOMO-LUMO-Energielücke  $\Delta E_{Gap}$ ,  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang  $\lambda_{ber.}$  (B3LYP/def2-TZVPP) sowie experimentelle Werte  $\lambda_{max}$  bei 300 K.<sup>344</sup>

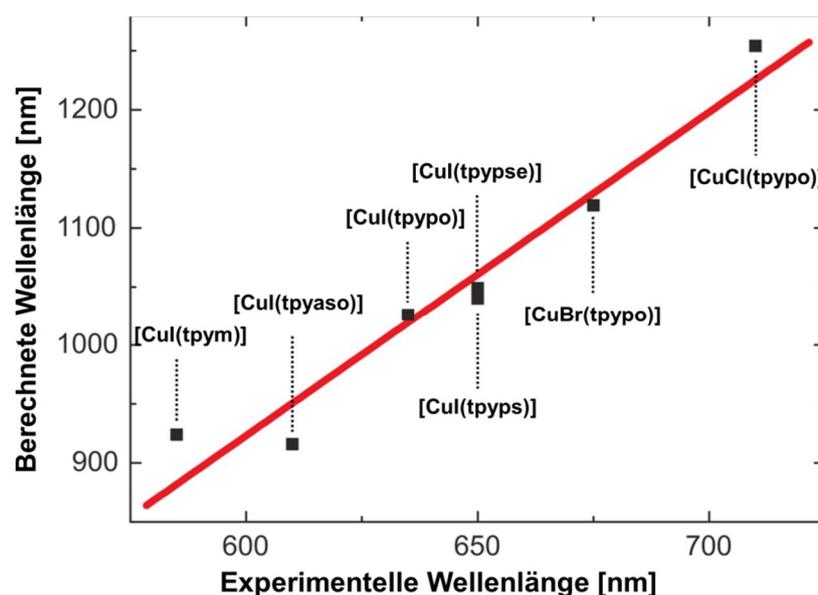
	HOMO	LUMO	$\Delta E_{Gap}$	$\lambda_{ber.}$	$\lambda_{max}$	$\lambda_{max}$
	[eV]	[eV]	[eV]	( $T_1 \rightarrow S_0$ )	(Pulver)	(PMMA)
	[eV]	[eV]	[eV]	[nm]	[nm]	[nm]
[CuCl(tpyo)]	-4.80	-2.18	2.62	1254	645	710
[CuBr(tpyo)]	-4.85	-2.21	2.64	1119	620	675
[CuI(tpyo)]	-4.79	-2.25	2.54	1026	600	635
[CuI(tpyps)]	-4.83	-2.31	2.52	1040	595	650
[CuI(tpypse)]	-4.85	-2.34	2.51	1049	640	650
[CuI(tpyaso)]	-4.87	-2.18	2.69	916	600	610
[CuI(tpym)]	-4.47	-1.78	2.69	924	550	585

Zunächst wird überprüft, ob die berechneten HOMO-LUMO-Energielücken  $\Delta E_{\text{Gap}}$  den experimentellen Emissionstrend wiedergeben können. Betrachtet man beispielsweise die Werte  $\lambda_{\text{max}}(\text{Pulver})$  und  $\lambda_{\text{max}}(\text{PMMA})$  der Komplexe der Halogenid-Serie, kann festgestellt werden, dass eine Rotverschiebung von [CuI(tpyo)] über [CuBr(tpyo)] nach [CuCl(tpyo)] erfolgt. Mit den berechneten Werten  $\Delta E_{\text{Gap}}$  kann dieser Trend nicht wiedergegeben werden. Hier weist [CuBr(tpyo)] die größte Energielücke mit  $\Delta E_{\text{Gap}} = 2.64$  eV auf, gefolgt von [CuCl(tpyo)] mit  $\Delta E_{\text{Gap}} = 2.62$  eV und [CuI(tpyo)] mit  $\Delta E_{\text{Gap}} = 2.54$  eV. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass berechnete HOMO-LUMO-Energielücken  $\Delta E_{\text{Gap}}$  ungeeignet sind, um experimentelle Trends hinsichtlich der Emission der Emitter wiederzugeben. Erklären lässt sich dies damit, dass  $\Delta E_{\text{Gap}}$  nur den Energieabstand zwischen den Grenzorbitalen eines Komplexes im Grundzustand beschreibt. Informationen über den angeregten Zustand enthält  $\Delta E_{\text{Gap}}$  nicht.

Nun soll untersucht werden, ob die Trendverläufe hinsichtlich  $\lambda_{\text{max}}$  mit berechneten Übergangsenergien  $\lambda_{\text{ber}}(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0)$  (B3LYP/def2-TZVPP) wiedergegeben werden können. Dazu werden  $\lambda_{\text{ber}}(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0)$  gegen ihre experimentell bestimmten Emissionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}(\text{Pulver})$  bzw.  $\lambda_{\text{max}}(\text{PMMA})$  aufgetragen (Schema 3.32 bzw. Schema 3.33). Es kann festgestellt werden, dass  $\lambda_{\text{ber}}(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0)$  nicht mit  $\lambda_{\text{max}}(\text{Pulver})$  korreliert, jedoch sehr gut mit  $\lambda_{\text{max}}(\text{PMMA})$ , was die eingezeichnete Ausgleichsgerade verdeutlicht. Der Grund hierfür ist, dass die quantenchemischen Berechnungen quasi in der Gasphase stattfinden und somit keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Komplexmolekülen berücksichtigen. Da diese Wechselwirkungen für Komplexe im Pulver sehr stark sind, geben die quantenchemische Rechnungen folglich  $\lambda_{\text{max}}(\text{Pulver})$  nicht hinreichend wieder. Für Komplexe, die in PMMA-Matrix dotiert sind, sind solche Wechselwirkungen nicht relevant. Aus diesem Grund korrelieren die molekularen Gasphasenrechnungen sehr gut mit  $\lambda_{\text{max}}(\text{PMMA})$ .



Schema 3.32: Mit *TD-DFT*-Methoden berechnete Übergangsenergien  $\lambda_{\text{ber.}} (T_1 \rightarrow S_0)$  (B3LYP/def2-TZVPP) vs. experimentell bestimmte Emissionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  (Pulver) für die Cu(I)-Komplexe der Halogenid- und Brückeneinheit-Serie.



Schema 3.33: Mit *TD-DFT*-Methoden berechnete Übergangsenergien  $\lambda_{\text{ber.}} (T_1 \rightarrow S_0)$  (B3LYP/def2-TZVPP) vs. experimentell bestimmte Emissionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  (PMMA) für die Cu(I)-Komplexe der Halogenid- und Brückeneinheit-Serie.<sup>344</sup>



### 3.3 Neutrale Cu(I)-Komplexe der Tris(2-pyrazolyl)-Liganden

#### 3.3.1 Motivation und Zielsetzung

Im Kapitel 3.2 sind die Ergebnisse der quantenchemischen und photophysikalischen Untersuchungen der Cu(I)-Komplexe mit elektronenarmen Tris(2-pyridyl)-Liganden vorgestellt worden. Abhängig von der Brückeneinheit des Tripod-Liganden und vom monodentaten Liganden lumineszieren diese Emitter von grün ( $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$ , Halogenido-verbrücktes Dimer) bis tiefrot ( $[\text{CuCl}(\text{tpyo})]$ , Tripod-Komplex). Die Quantenausbeute  $\Phi_{\text{Pl}}$  dieser Emitter ist moderat und liegt zwischen 4 % und 34 %. Darüber hinaus ist herausgearbeitet worden, dass das HOMO auf dem Cu- und Halogenid-Atom, das LUMO hingegen auf dem Tripod-Liganden lokalisiert ist. Da die energetische Lage dieser beiden Niveaus einen Einfluss auf die Emissionseigenschaften des Emitters hat, lässt sich durch Variation des Tripod-Liganden die Emissionswellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  steuern. Cu(I)-Komplexe mit elektronenreichen Tripod-Liganden sollten daher die Emissionswellenlänge in den blauen Bereich des Spektrums verschieben können, elektronenarme Liganden hingegen in den roten Bereich.

Um blaue Cu(I)-Emitter mit moderaten Photolumineszenz-Quantenausbeuten zu erhalten, sollten im nächsten Projekt Cu(I)-Komplexe mit elektronenreichen Tris(2-pyrazolyl)-Liganden hergestellt und photophysikalisch untersucht werden (Abb. 3.43).

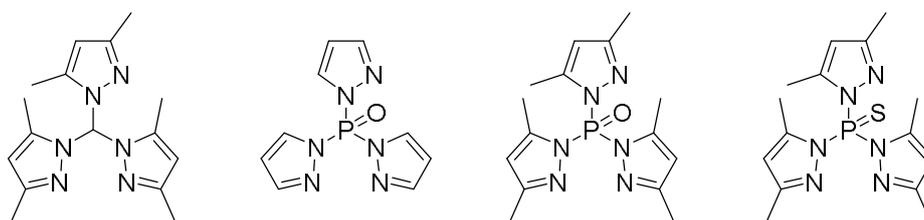
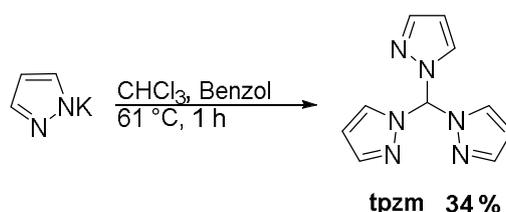


Abb. 3.43: Elektronenreiche Tris(2-pyrazolyl)-Liganden.

### 3.3.2 Synthese der Liganden

#### 3.3.2.1 tpzm und tpz\*m

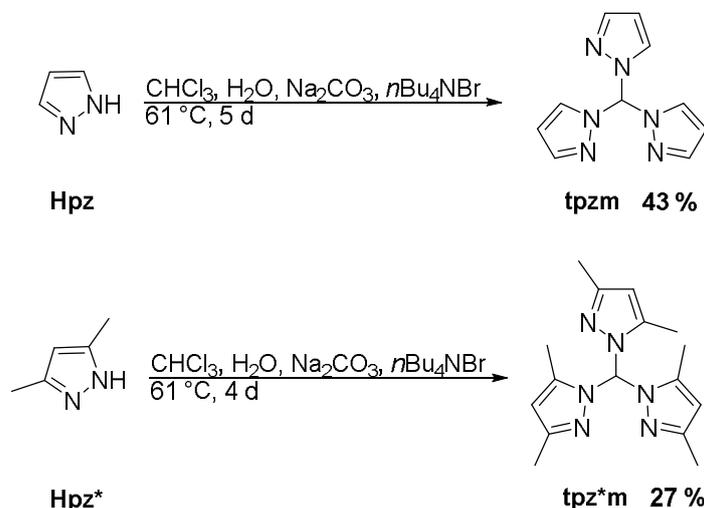
Die erstmalige Synthese von Tris(2-pyrazolyl)methan (tpzm) gelang HÜCKEL und BRETSCHNEIDER im Jahre 1937, indem sie Kalium-Pyrazolat mit Chloroform im stöchiometrischen Verhältnis von 3:1 umsetzten (Schema 3.34).<sup>350</sup>



Schema 3.34: Erstmalige Synthese von tpzm nach HÜCKEL und BRETSCHNEIDER.<sup>350</sup>

Im Jahre 1970 veröffentlichte TROFIMENKO ein Syntheseprotokoll für den Liganden Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)methan (tpz\*m).<sup>351</sup> Vergleicht man diese Vorschrift für tpz\*m mit der für tpzm, stellt man nur eine kleine Änderung fest. Anstelle des unpolaren Lösungsmittels Benzol wurde bei der Synthese von tpz\*m auf das polare Lösungsmittel THF zurückgegriffen. Da sich Kalium-Pyrazolat deutlich besser in THF als in Benzol löst, reagiert es schneller mit Chloroform. Die Ausbeute des Produkts nach Aufreinigung über Säulenchromatographie und Sublimation betrug 17 %.<sup>351</sup> Wenige Jahre später entwickelten DE ANGELIS *et al.* für die Synthese der beiden Liganden ein sogenanntes Flüssig-Flüssig-Phasentransferkatalysatorsystem, womit eine verbesserte Vermischung von Chloroform und Kalium-Pyrazolat erzielt werden konnte.<sup>352</sup> Die wässrige Phase dieses Katalysatorsystems bestand aus Natriumpyrazolat und die organische Phase aus einem Gemisch bestehend aus Chloroform und Benzol. Als Phasentransferkatalysator wurde Benzyltriethylammoniumchlorid verwendet.<sup>352</sup> Eine Weiterentwicklung dieses Katalysatorsystems, speziell für die Synthese von tpzm und tpz\*m, veröffentlichten REGER *et al.* im Jahre 2000. Als Base wurde Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und als Phasentransferkatalysator Tetrabutylammoniumbromid eingesetzt. Die Ausbeuten von tpzm und tpz\*m betrugen zwischen 63 % und 65 %.<sup>353</sup>

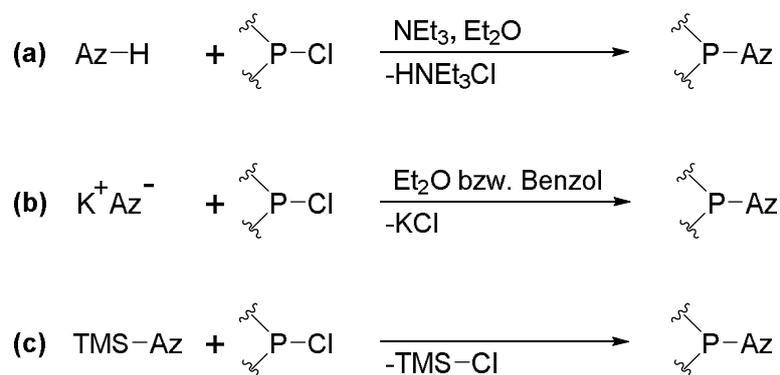
Entsprechend des Syntheseprotokolls von REGER *et al.* wurden in dieser Doktorarbeit die beiden Liganden tpzm und tpz\*m hergestellt (Schema 3.35). Für tpzm wurde eine Ausbeute von 43 % und für tpz\*m eine von 27 % erhalten.



Schema 3.35: Synthese von tpzm und tpz\*m nach einem Protokoll von REGER *et al.*<sup>353</sup>

### 3.3.2.2 tpzpo, tpz\*po und tpz\*ps

Um P-N gebundene Pyrazolylphosphine, -phosphinoxide, oder -phosphinsulfide (allg. Azolylphosphine) herzustellen, bietet die Literatur im Wesentlichen drei verschiedene Syntheserouten an (Schema 3.36).<sup>354-355</sup>

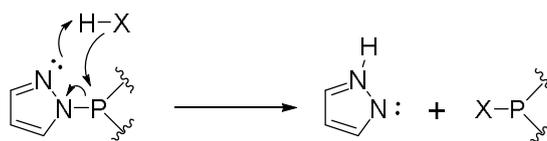


Schema 3.36: Verschiedene Syntheserouten zur Herstellung von P-N-gebundenen Azolylphosphinen (Az: Azolyl). Diese drei Routen sind nicht nur für die hier dargestellten Chlorophosphine anwendbar, sondern auch für entsprechende Chlorophosphinoxide und -sulfide.<sup>354</sup>

Bei der ersten Route erfolgt die P–N-Knüpfung, indem 1*H*-Azol mit einem Chlorophosphin reagiert. Als Hilfsbase wird Triethylamin eingesetzt, um den dabei entstehenden Chlorwasserstoff unter Bildung des Salzes Triethylammoniumchlorid abzufangen (Schema 3.36a).<sup>354-359</sup> Bei der zweiten Route wird von Kalium-Azolat ausgegangen, das unter Freisetzung von Kaliumchlorid zum Azolylphosphin reagiert. Als Lösungsmittel wird entweder Benzol oder Diethylether verwendet (Schema 3.36b).<sup>354-355</sup> Bei der dritten Route, welche im Schema 3.36c dargestellt ist, wird von TMS-Azolat ausgegangen, das sich leicht durch Reaktion von Hexamethyldisilazan (HMDS) mit 1*H*-Azol herstellen lässt.<sup>360-361</sup> Der Vorteil bei der letzten Route ist, dass das Nebenprodukt TMS–Cl, das während der Reaktion entsteht, aufgrund seines niedrigen Siedepunkts von ca. 57 °C durch Anlegen eines Vakuums leicht entfernt werden kann.

Die zu wählende Route zur Herstellung eines bestimmten Azolylphosphins kann von Fall zu Fall verschieden sein. So konnten beispielsweise FISCHER *et al.* Tris(2-pyrazolyl)phosphin (tpzp) erfolgreich nach Route (b) herstellen, nicht aber nach Route (c).<sup>355</sup> Für das Tris(2-pyrazolyl)phosphinoxid (tpzpo) wurde in der Literatur eine Synthese nach Route (b) beschrieben,<sup>355</sup> für Tris(2-triazolyl)phosphinoxid (ttzpo) eine nach Route (a),<sup>356</sup> und für Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)phosphinoxid (tpz\*po) sowohl eine nach Route (a) als auch eine nach Route (b).<sup>357, 359</sup>

Um Azolylphosphine herzustellen, sollte laut FISCHER *et al.* darauf geachtet werden, dass in der Reaktionslösung keine protischen Spezies wie HCl, H<sub>2</sub>O, MeOH enthalten sind, da diese zu P–N-Spaltungen führen können.<sup>355</sup> Ein von FISCHER *et al.* postulierter Mechanismus verdeutlicht den Ablauf einer solchen P–N-Spaltung. Er ist im Schema 3.37 dargestellt. Wenn in einer Lösung beispielsweise ein Azolylphosphin auf eine protische Spezies wie HX (mit X: Cl, OH und OMe) trifft, würde das basische N-Atom mit seinem freien Elektronenpaar elektrophil die protische Spezies angreifen und deren Proton abstrahieren. Im Gegenzug würde der Rest X der protischen Spezies wiederum nukleophil am P-Atom angreifen und dadurch die P–N-Bindung spalten.<sup>355</sup>

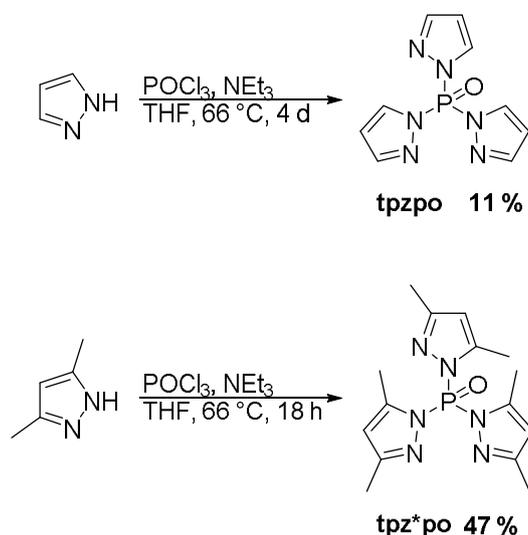


X: Cl, OH, OMe

**Schema 3.37: Spaltung der P-N-Bindung durch eine protische Spezies wie HX (X: Cl, OH oder OMe) am Beispiel eines Azolylphosphins.<sup>355</sup>**

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden drei Azolylphosphin-Liganden hergestellt, die zwei literaturbekannten Azolylphosphinoxide Tris(2-pyrazolyl)phosphinoxid (tpzpo)<sup>355</sup> und Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)phosphinoxid (tpz\*po)<sup>355, 359</sup> sowie ein bisher noch unbekanntes Azolylphosphinsulfid Tris(3,5-dimethyl-2-pyrazolyl)phosphinsulfid (tpz\*ps). Für die Synthese der beiden Phosphinoxide tpzpo und tpz\*po wurde die Route (a), für die des Phosphinsulfids tpz\*ps hingegen die Route (b) aus Schema 3.36 gewählt.

In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von TAZELAAR *et al.* wurden tpzpo und tpz\*po aus den entsprechenden Pyrazolen (1*H*-Pyrazol bzw. 1*H*-3,5-Dimethyl-pyrazol) und POCl<sub>3</sub> hergestellt.<sup>359</sup> Als Hilfsbase wurde Triethylamin und als Lösungsmittel THF verwendet (Schema 3.38).

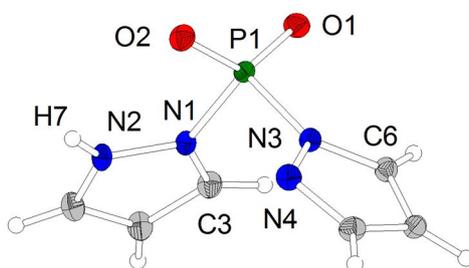


**Schema 3.38: Darstellung der beiden Phosphinoxide tpzpo und tpz\*po in Anlehnung an ein Syntheseprotokoll von TAZELAAR *et al.*<sup>359</sup>**

Um einen möglichst hohen Umsatz zu erzielen, wurde die Reaktionslösung bei beiden Reaktionen für viele Stunden bis Tage unter Rückfluss erhitzt. Der Fortschritt des

Umsatzes wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurde Triethylammoniumchlorid als Nebenprodukt abfiltriert und die Filtrate bis zur Trockene eingengt. Es blieb jeweils ein gelbes Öl übrig, aus dem sich durch mehrmaliges Digerieren mit Diethylether das Produkt als farbloser Feststoff herausbildete. Die Ausbeute von tpzpo betrug 11 % und die von tpz\*po 47 %.

Die von FISCHER *et al.* beschriebene Empfindlichkeit von Azolylphosphinen gegenüber protischen Spezies kann durch eigene Untersuchungen bestätigt werden. Auf der Suche nach geeigneten Digerierungslösungsmitteln für das ölige Rohprodukt von tpzpo wurden in Gegenwart von Luft Testversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln unternommen. Bei Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel bildeten sich nach einem Tag im Öl farblose Kristalle, die mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Die Analyse zeigte, dass es sich bei den gebildeten Kristallen um das noch unbekanntes Hydrolyseprodukt von tpzpo, nämlich Di(pyrazolyl)phosphinat (dpzpoo), handelt. Die Molekülstruktur von dpzpoo ist in Abb. 3.44 dargestellt. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift der Abbildung angegeben.



**Abb. 3.44:** Molekülstruktur von dpzpoo. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°): N1-N2 1.353(2), N3-N4 1.371(2), P1-N1 1.768(2), P1-N3 1.708(2), P1-O1 1.465(1), P1-O2 1.461(1), O1-P1-O2 128.2(1), O1-P1-N1 104.3(1), O1-P1-N3 106.5(1), N1-P1-O2 104.2(1), N1-P1-N3 100.7(1).

Das Phosphinat dpzpoo weist im Kristall eine zwitterionische, tetraedrische Struktur auf. Die negative Ladung dieses Zwitterions ist gleichmäßig über beide Sauerstoff-Atome O1 und O2 verteilt. Die beiden P-O-Bindungen sind mit  $\text{P1-O1} = 1.465(1) \text{ \AA}$  bzw.  $\text{P1-O2} = 1.461(1) \text{ \AA}$  nahezu gleich lang. Die positive Ladung ist hingegen nicht gleichmäßig verteilt, sondern auf demjenigen der beiden Pyrazol-Ringe lokalisiert, auf dem das Proton an das basische N2-Atom bindet (siehe Abb. 3.44). Aufgrund der Verteilung der positiven Ladung auf nur einem der beiden Pyrazol-Ringe ist es naheliegend, dass die

beiden Ringe strukturell verschieden sind. Dies äußert sich u. a. darin, dass die N–N-Bindungen der beiden Pyrazol-Ringe mit  $N1-N2 = 1.353(2) \text{ \AA}$  und  $N3-N4 = 1.371(2) \text{ \AA}$  unterschiedlich lang sind.

Die Kristallpackung von dpzpoo in Abb. 3.45 offenbart weitere interessante Details zum Hydrolyseprodukt von dpzpo. In Abb. 3.45 (a) ist zu erkennen, dass die Kristallstruktur aus Molekülpaaren aufgebaut ist, deren Paare jeweils über intermolekulares „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ miteinander verknüpft sind. Der interplanare Abstand zweier „*face-to-face*“ wechselwirkender Pyrazol-Ringe beträgt ca.  $3.45\text{--}3.63 \text{ \AA}$  und liegt im Wirkungsbereich langreichweitiger aromatischer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen.<sup>362</sup>

Ein einzelnes Molekülpaar wiederum ist aus zwei Molekülen aufgebaut, die eine „*head-to-tail*“-Anordnung aufweisen (Abb. 3.45b). Eine solche Anordnung für das Zwitterion ist im Kristall günstig, weil dadurch die repulsive Wechselwirkung zweier benachbarter POO-Einheiten vermindert wird. Die Verknüpfung der Moleküle innerhalb eines Molekülpaars erfolgt über zwei gleich lange Wasserstoffbrückenbindungen ( $H7\dots N4 = 1.901(28) \text{ \AA}$ ).

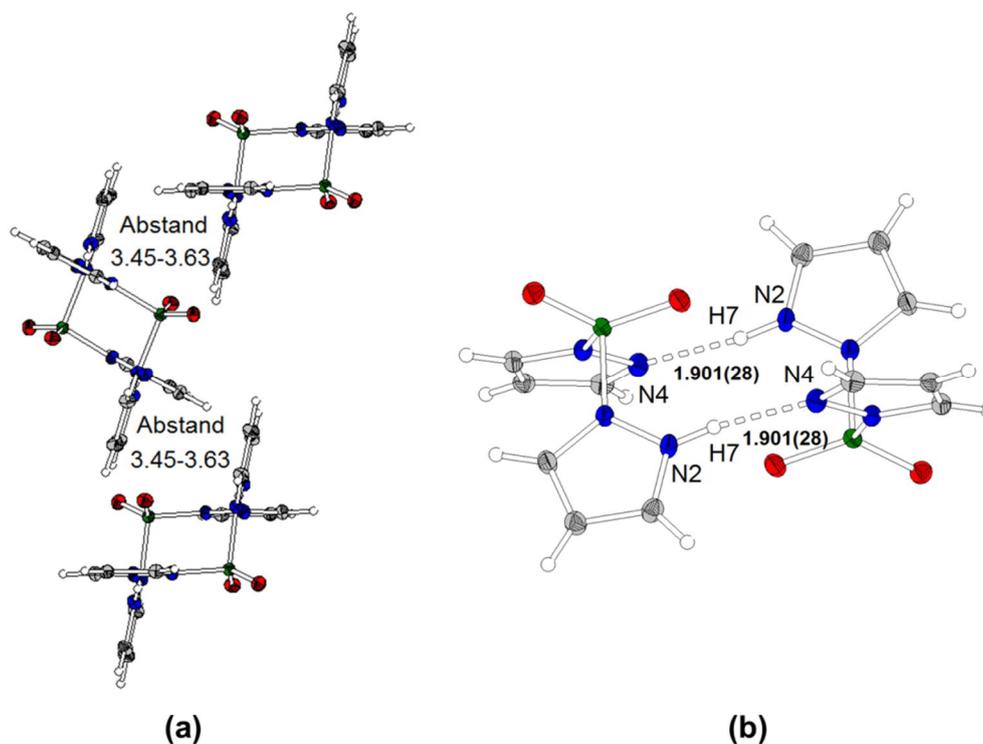
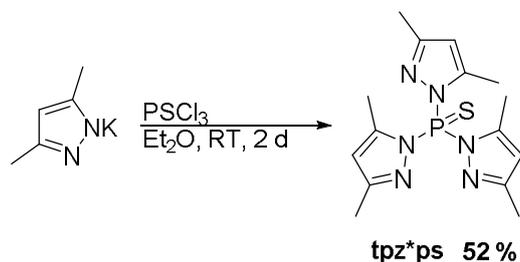


Abb. 3.45: Ausschnitt aus der Kristallpackung (a) und Molekülpaar (b) von dpzpoo.

Die neue Verbindung Phosphinsulfid  $\text{tpz}^*\text{ps}$  wurde in dieser Doktorarbeit hergestellt in Anlehnung an eine Vorschrift von FISCHER *et al.* zur Synthese von  $\text{tpzps}$ ,<sup>355</sup> indem  $\text{Kpz}^*$  mit  $\text{PSCl}_3$  in Diethylether umgesetzt wurde (Schema 3.39).



Schema 3.39: Erstmalige Darstellung des Pyrazolylphosphinsulfids  $\text{tpz}^*\text{ps}$ .

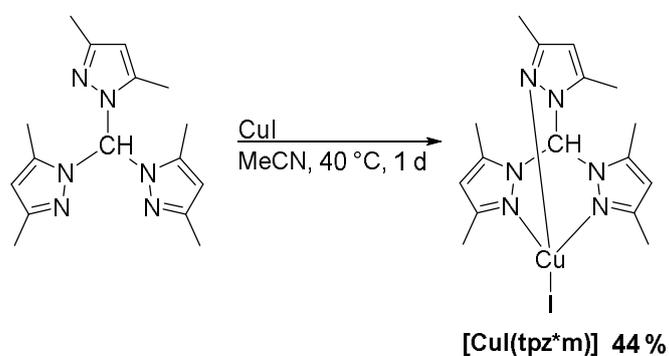
Das Ende der Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Das im Überschuss zugegebene  $\text{Kpz}^*$  und das während der Reaktion ausgefallene  $\text{KCl}$  wurde über Kieselgel abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 52 % erhalten.

### 3.3.3 Synthese der Cu(I)-Komplexe

#### 3.3.3.1 Cu(I)-Iodido-Komplex von tpz\*m

Es sind zahlreiche neutrale und kationische Cu(I)-Komplexe bekannt, bei denen der Ligand Tris(2-pyrazolyl)methan oder Derivate davon tripodal an ein Cu(I)-Zentrum koordinieren.<sup>363-371</sup> Jedoch ist das Emissionsverhalten dieser Komplexe noch nicht erforscht worden. Daher wird in dieser Arbeit das Emissionsverhalten dieser Komplexklasse exemplarisch am Komplex [CuI(tpz\*m)] untersucht.

Analog zur Literaturvorschrift von HALDÓN *et al.* wurde der Ligand tpz\*m in Acetonitril gelöst und mit CuI umgesetzt (Schema 3.40).<sup>370</sup> Das Produkt fiel als farbloser Feststoff aus, der nach 1 d Rühren durch Zentrifugieren abgetrennt wurde. Die Ausbeute des Produkts betrug 44 %. Im Zentrifugat bildeten sich nach 3 d Einkristalle, die kristallstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Analyse der Kristalle offenbarte, dass deren Elementarzelle mit einer bekannten Zelle übereinstimmte, die zum Komplex [CuI(tpz\*m)] gehörte.<sup>370</sup>



Schema 3.40: Darstellung des Cu(I)-Komplexes [CuI(tpz\*m)].<sup>370</sup>

Da für den Komplex [CuI(tpz\*pm)] bislang keine Atom-Zuordnungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale erfolgten, wurden in der Doktorarbeit mit Hilfe von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Abb. 3.46 und Abb. 3.47) und 2D-NMR-Spektren (Abb. 3.48 und Abb. 3.49) die Signale den Atomen zugeordnet.

# Ergebnisse und Diskussion

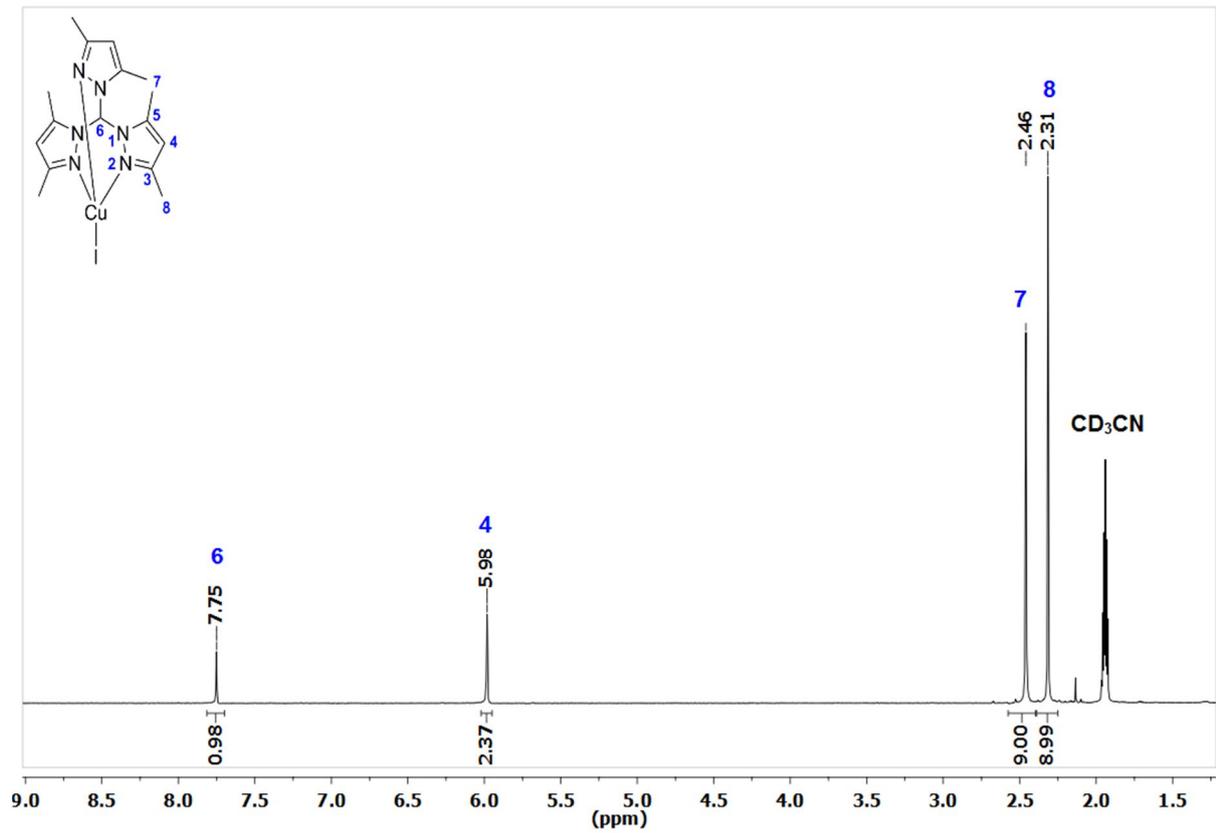


Abb. 3.46: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN, 300.1 MHz, 300 K) von [CuI(tpz\*m)].

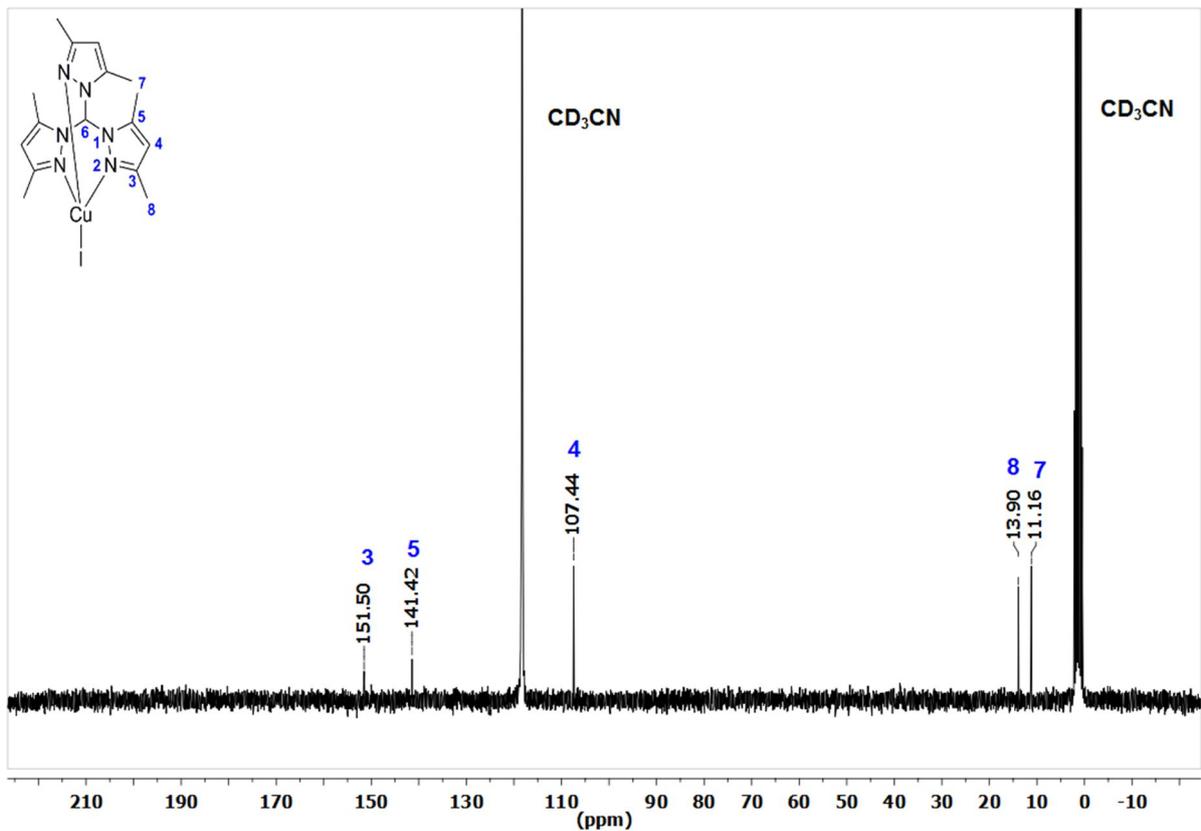


Abb. 3.47: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz, 300 K) von [CuI(tpz\*m)].

## Ergebnisse und Diskussion

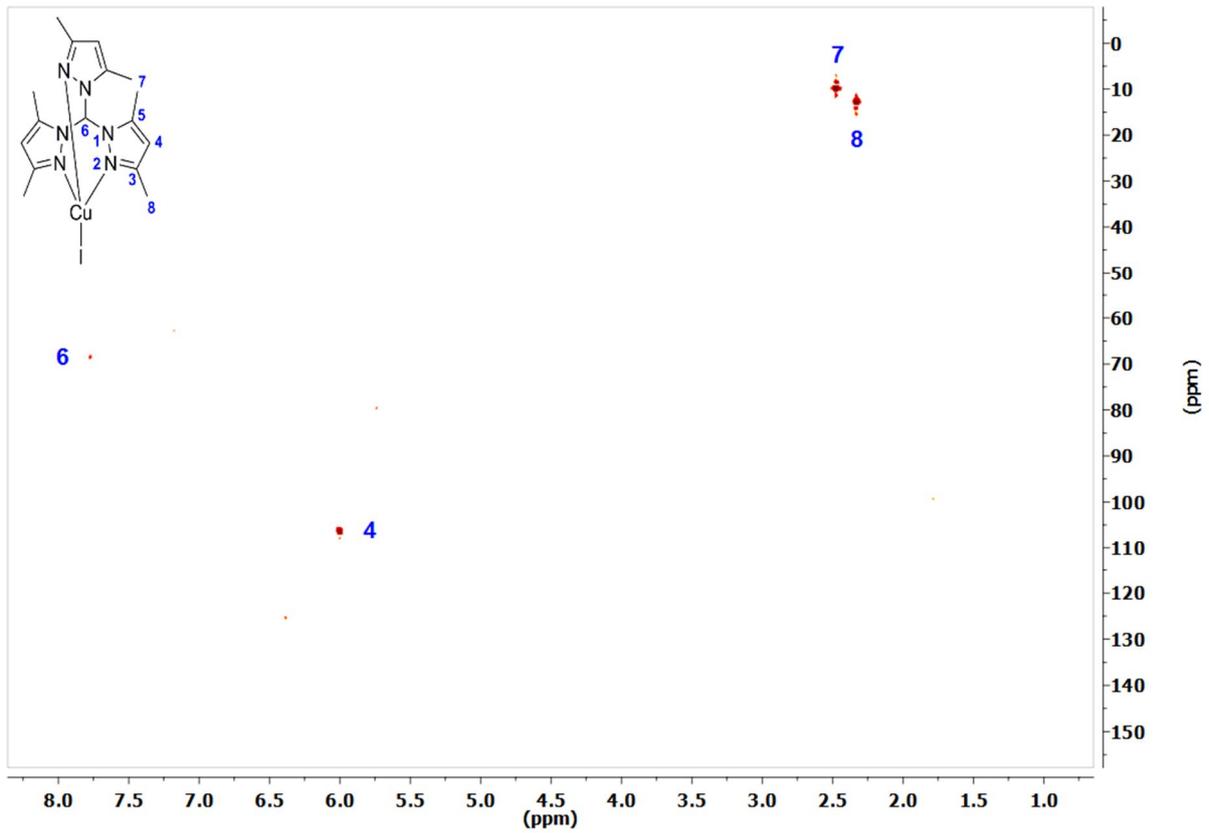


Abb. 3.48: HMQC-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN, 300.1 MHz, 75.5 MHz, 300 K) von [CuI(tpz\*m)].

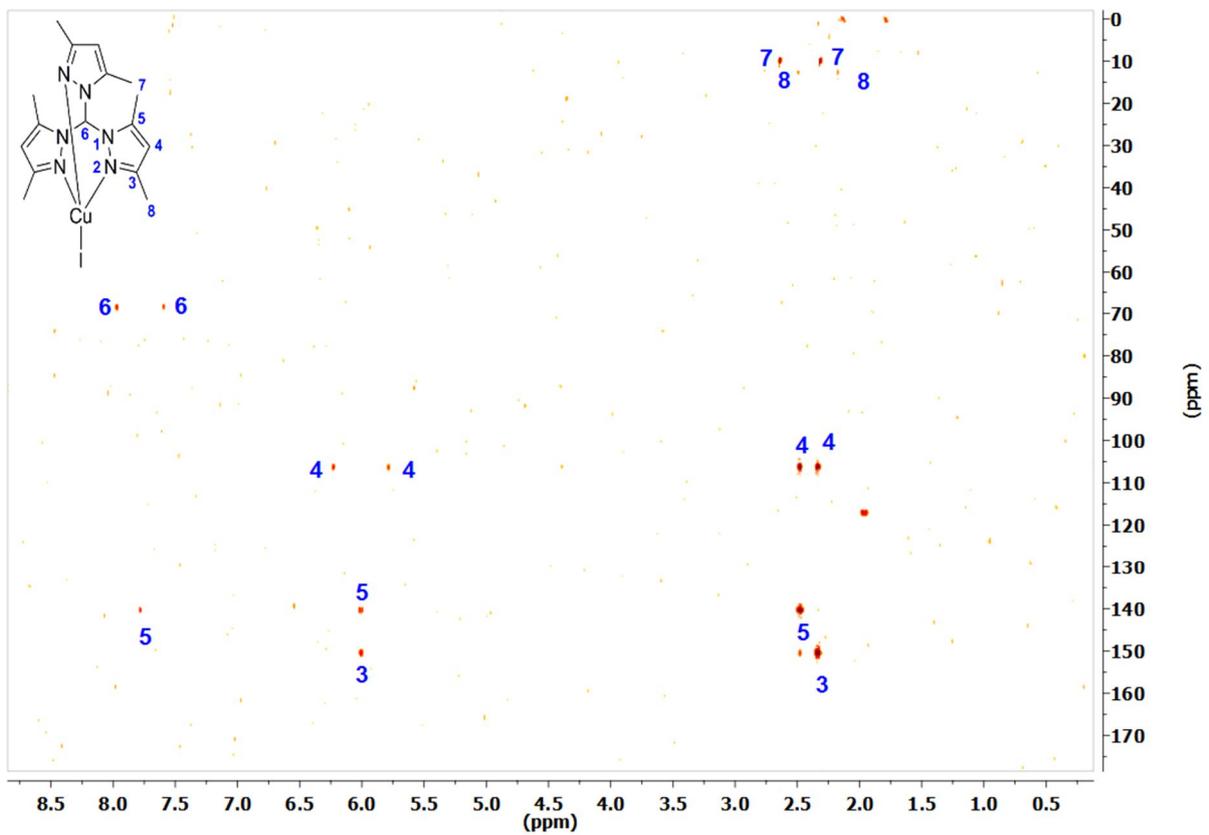


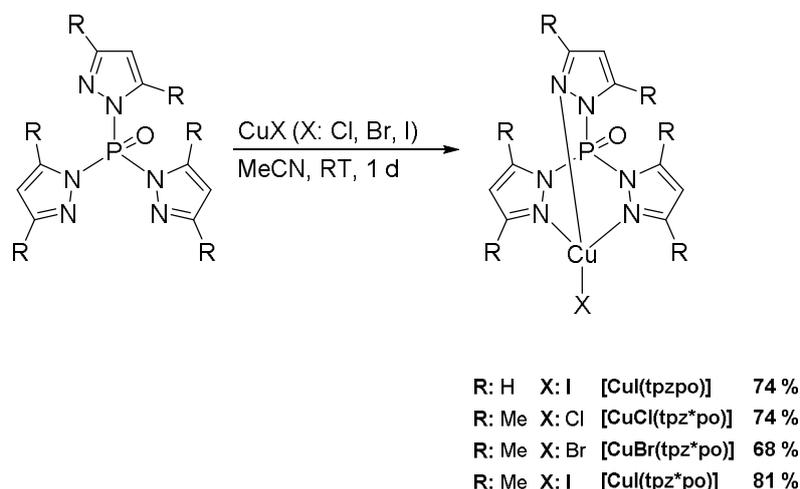
Abb. 3.49: HMBC-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN, 400.0 MHz, 100.6 MHz, 300 K) von [CuI(tpz\*m)].

Die Signale von H4/C4 und H6/C6 wurden mittels der Signalintegrale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und mittels HMQC-Spektrum zugeordnet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal von H4 weist ein Integral von „3“ auf, das von H6 eines von „1“. Die Atom-Zuordnung der übrigen Signale erfolgte mittels des HMBC-Spektrums (Abb. 3.49). Startpunkt der Auswertung war das Proton H6 an der Brücke des Liganden. Dieses weist zum Atom C5 eine starke  $^3\text{J}$ -Kopplung auf. Nach der Signal-Zuordnung von C5 ( $^{13}\text{C}$ : 141.4 ppm) gelang die Signal-Zuordnung der zu C5 benachbarten Methyl-Gruppe H7/C7 ( $^1\text{H}$ : 2.46 ppm;  $^{13}\text{C}$ : 11.2 ppm). Übrig blieben die Signale zu C3 ( $^{13}\text{C}$ : 151.5 ppm) und zu H8/C8 ( $^1\text{H}$ : 2.31 ppm;  $^{13}\text{C}$ : 13.9 ppm).

### 3.3.3.2 Cu(I)-Halogenido-Komplexe von tpz\*po

Die Anzahl an bekannten Verbindungen, bei denen Tris(2-pyrazolyl)phosphin-Liganden bzw. deren Oxide tripodartig an ein Metallion koordinieren, ist noch recht überschaubar. In der Literatur finden sich Komplexverbindungen mit den Metallionen Rhenium(I) oder Mangan(I),<sup>372</sup> Molybdän(0) oder Wolfram(0),<sup>373</sup> Zink(II),<sup>358</sup> Magnesium(II),<sup>374</sup> und Kupfer(I).<sup>358-359, 375</sup> Zu den Cu(I)-Verbindungen zählen ein neutraler Cu(I)-Chlorido-Komplex mit chiralem Pyrazolylphosphinoxid-Liganden, sowie kationische Cu(I)-Komplexe mit Pyrazolylphosphinoxid-Liganden und MeCN-, PPh<sub>3</sub>-, CO-Liganden.<sup>358-359, 375</sup>

Die vier Cu(I)-Komplexe [CuI(tpzpo)], [CuCl(tpz\*po)], [CuBr(tpz\*po)] und [CuI(tpz\*po)], die in dieser Arbeit untersucht worden sind, sind noch nicht literaturbekannt. Sie wurden hergestellt, indem Kupfer(I)halogenid CuX (X: Cl, Br und I) mit tpzpo bzw. tpz\*po im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 umgesetzt wurden (Schema 3.41). Die Produkte fielen während der Reaktion als farblose Feststoffe aus und konnten durch Zentrifugieren von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Die Ausbeute lag je nach Komplex zwischen 68 % und 81 %.



Schema 3.41: Übersicht über die in dieser Doktorarbeit hergestellten neuen Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit tpzpo- und tpz\*po-Liganden.

Der analytische Nachweis der neuen Cu(I)-Halogenido-Komplexe erfolgte mittels Elementar- und Kristallstrukturanalyse, ESI-HRMS sowie mittels NMR- und IR-Spektroskopie. Die Elementaranalyse der isolierten Feststoffe zeigte, dass die Feststoffe

die Bestandteile CuX und Tripod-Ligand im Verhältnis 1:1 enthalten. Die ESI-HRMS(+) detektierte mit der höchsten Intensität im Wesentlichen die Komplexfragmente  $[\text{tpz}^*\text{poCu}]^+$ ,  $[\text{tpz}^*\text{poCu}+\text{MeCN}]^+$  und  $[(\text{tpz}^*\text{po})_2\text{Cu}]^+$  bzw.  $[\text{tpzpoCu}]^+$ . Der an das Cu(I)-Atom gebundene Halogenido-Ligand spaltete sich bei diesen Fragmenten stets ab und wurde entweder nicht oder durch das Solvensmolekül MeCN ersetzt. Die IR-Spektren der vier Komplexe, aufgenommen im Bereich zwischen  $400$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$ , weisen kaum Unterschiede auf. Kupfer-Halogen-Streckschwingungen sind in diesem Wellenzahlenbereich nicht zu finden. Vermutlich liegen diese unterhalb von  $400\text{ cm}^{-1}$ . Darauf deuten jedenfalls quantenchemische Rechnungen hin, die solche Schwingungen im Bereich zwischen  $200\text{ cm}^{-1}$  und  $350\text{ cm}^{-1}$  erwarten. Wichtige Hinweise über die Art der Koordination der Liganden an das Cu(I)-Zentrum lieferten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe. Da diese nur einen einzigen Satz an  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen zeigten, und zwar drei  $^1\text{H}$ - und fünf  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei den Komplexen  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{po})]$  (X: Cl, Br, I) und drei  $^1\text{H}$ - und drei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale beim Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpzpo})]$ , deutet dies daraufhin, dass die Pyrazol-Ringe chemisch äquivalent sind. Dieser Koordinationstyp trifft gerade dann bei den Komplexen zu, wenn der Ligand tripodal an das Cu(I)-Zentrum koordiniert.

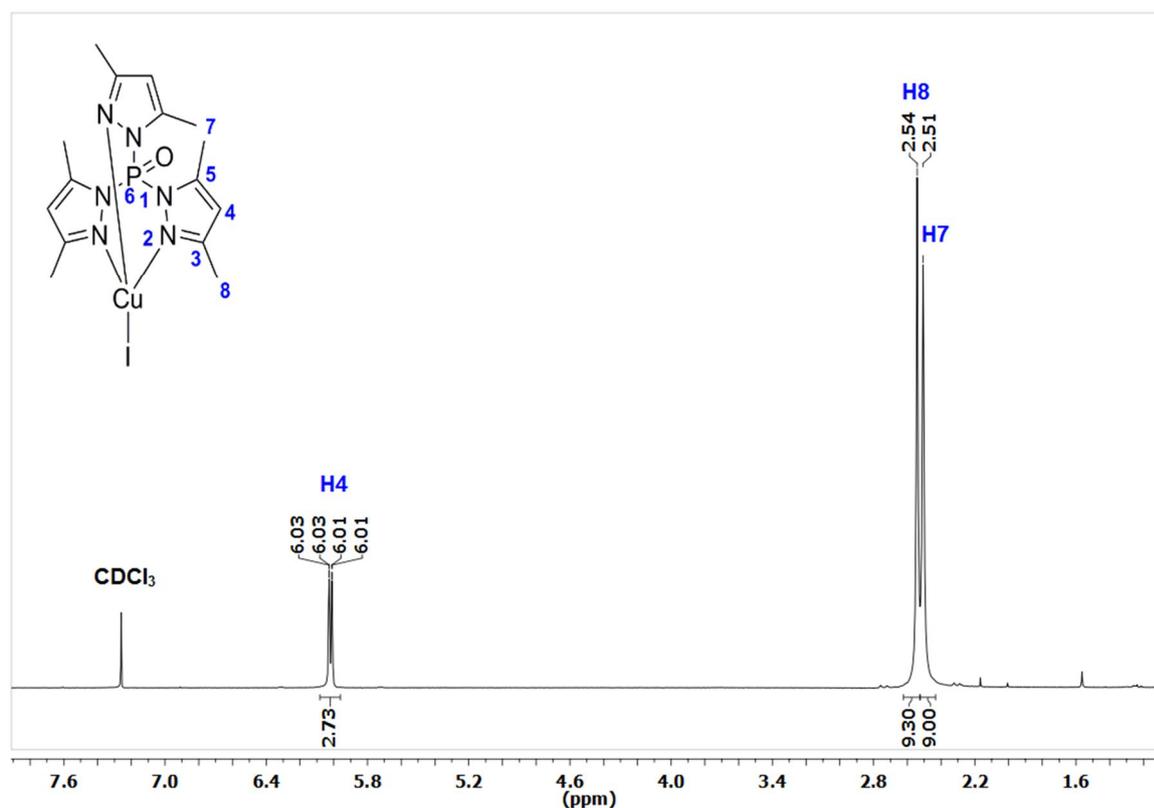


Abb. 3.50:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 300.1 MHz, 300 K) von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$ .

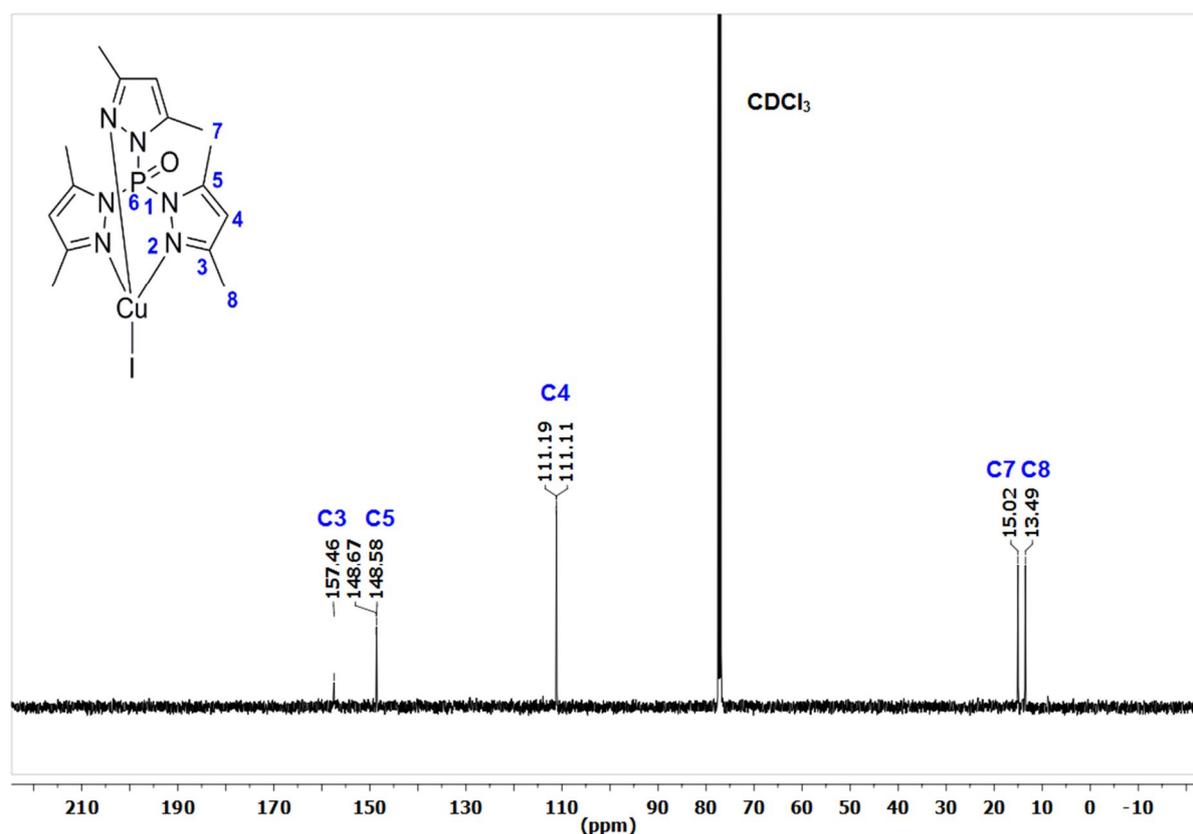
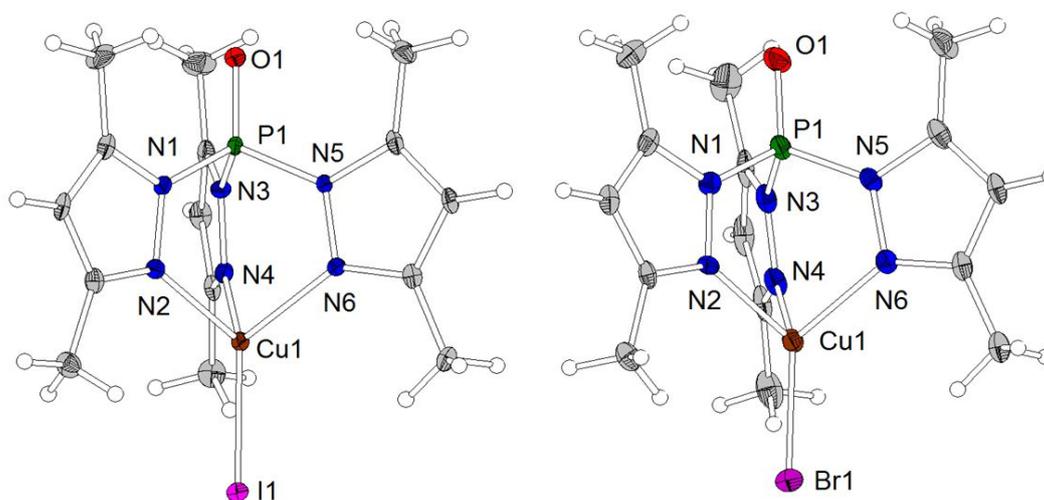


Abb. 3.51:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz, 300 K) von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$ .

Die Atom-Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale soll exemplarisch am Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$  diskutiert werden (Abb. 3.50 und Abb. 3.51). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal bei 6.02 ppm kann dem H4-Atom zugeordnet werden, da es das einzige aromatische  $^1\text{H}$ -NMR-Signal im Spektrum ist. Über das HMQC-Spektrum kann dann das an das H4-Atom gebundene C4-Atom zugeordnet werden. Die beiden Methyl-Gruppen H7/C7 und H8/C8 sowie die quartären Kohlenstoffatome C3 und C5 lassen sich mittels 2D-NMR-Methoden wie COSY, HMQC und HMBC nicht eindeutig den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen zuordnen. Die Atom-Zuordnung dieser Signale erfolgte daher mit Hilfe des Vergleichskomplexes  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$ , dessen Signal-Atom-Zuordnungen bekannt sind (siehe Kapitel 3.3.3.1). Bei der Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  kann festgestellt werden, dass das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des quartären C3-Atoms ( $^{13}\text{C}$ : 151.5 ppm) im Vergleich zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des quartären C5-Atoms ( $^{13}\text{C}$ : 141.4 ppm) um ca. 10 ppm tieffeldverschoben ist. Eine ähnlich große Differenz in der chemischen Verschiebung von 9 ppm kann auch bei den quartären  $^{13}\text{C}$ -Atomen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$  beobachtet werden. Daher ist anzunehmen, dass die quartären C-Atome von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  genau denen von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$  entsprechen und die Zuordnungen

C3 = 157.5 ppm und C5 = 148.7 ppm korrekt sein müssten. Über das HMBC-Spektrum folgt dann, dass das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei 15.0 ppm dem C7-Atom und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei 13.5 ppm dem C8-Atom zugeordnet werden kann. Mittels HMQC-Spektrum lassen sich schließlich die Protonen der Methyl-Gruppen H7 und H8 den  $^1\text{H}$ -Signalen zuordnen.

Eine der aussagekräftigsten Analysemethoden zur Strukturbeschreibung eines Komplexes stellt die Kristallstrukturanalyse dar. Von den Komplexen  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{po})]$  und  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$  wurden zum Messen geeignete Einkristalle erhalten, indem das Zentrifugat der Reaktionslösung 1 bis 3 Tage bei 4 °C gelagert worden war. Die farblosen Nadeln von  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{po})]$  kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe C 2/c mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle sowie 1.5 MeCN-Molekülen pro Formeleinheit, und die farblosen Blöcke von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$  in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle sowie 1 MeCN-Molekül pro Formeleinheit. In Abb. 3.52 sind die Molekülstrukturen der beiden Komplexe dargestellt und in der Tab. 3.11 ihre wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die beiden Komplexe zeigen jeweils verzerrt-tetraedrische Strukturen, bei denen der Ligand tpz\*po über die Atome N2, N4 und N6 tripodal an das Cu(I)-Zentrum koordiniert ist. Die Cu–N-Bindungslängen in beiden Molekülstrukturen liegen zwischen 2.059(3) Å und 2.102(3) Å. Die Cu1–I1-Bindung ist mit 2.479(1) Å etwas länger als die Cu1–Br1-Bindung mit 2.319(1) Å. Die Abwinklung des Halogenido-Liganden bezüglich der Cu1–P1-Achse fällt in beiden Molekülstrukturen mit ca. 5° (P1–Cu1–I1 = 177.3(0)° und P1–Cu1–Br1 = 175.1(0)°) äußerst gering aus.



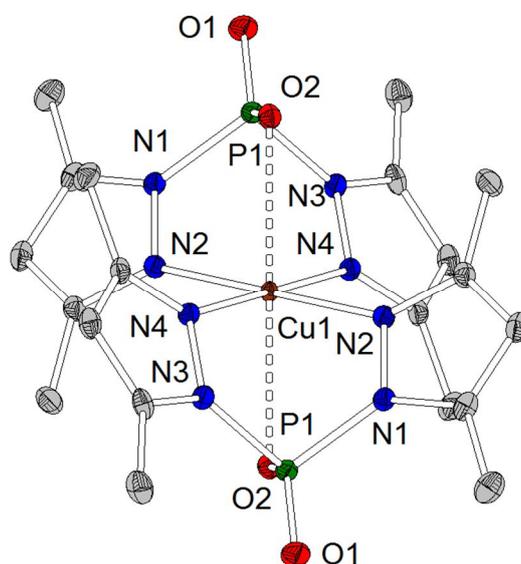
**Abb. 3.52:** Molekülstrukturen von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$  und  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{po})]$  (thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ohne Lösungsmittelmoleküle aus der Kristallstrukturanalyse.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe [CuI(tpz\*po)] und [CuBr(tpz\*po)] aus der Kristallstrukturanalyse.**

[CuI(tpz*po)]	[CuBr(tpz*po)]
Cu1–N2 2.092(2)	Cu1–N2 2.102(3)
Cu1–N4 2.087(2)	Cu1–N4 2.094(3)
Cu1–N6 2.073(2)	Cu1–N6 2.059(3)
Cu1–I1 2.479(1)	Cu1–Br1 2.319(1)
P1–Cu1–I1 177.3(0)	P1–Cu1–Br1 175.1(0)

Die Komplexe [CuI(tpzpo)] und [CuX(tpz\*po)] (X: Cl, Br, I) sind – wie ihre Liganden – sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Dies kann daran erkannt werden, dass sich in Gegenwart von Luft ihre Pulver bläulich verfärben. In gelöster Form oxidieren die Cu(I)-Komplexe noch schneller als im Pulver, was bei einem Kristallansatz von [CuCl(tpz\*po)] in Acetonitril auch geschehen ist. Trotz Schutzgasvorkehrungen fand sowohl eine Oxidation als auch eine Hydrolyse von [CuCl(tpz\*po)] statt. Mit einer Kristallstrukturanalyse von Einkristallen wurde dies bestätigt. Bei der durch Hydrolyse und Oxidation entstandenen Cu(II)-Spezies handelte es sich um den Komplex [Cu(dpz\*poo)<sub>2</sub>], dessen Molekülstruktur jedoch schon bekannt ist (Abb. 3.53).<sup>376</sup>

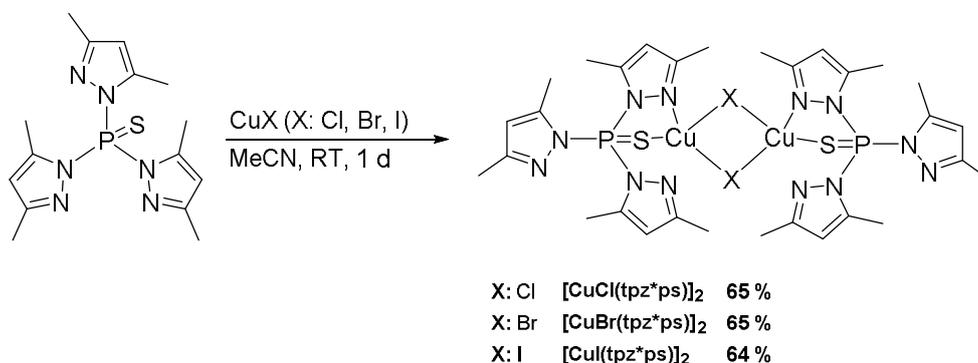


**Abb. 3.53: Molekülstruktur von [Cu(dpz\*poo)<sub>2</sub>]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°): Cu1–N2 2.008(2), Cu1–N4 2.008(2), Cu1–O2 2.514(1), P1–N1 1.735(2), P1–N3 1.731(2), P1–O1 1.459(2), P1–O2 1.477(2), N2–Cu1–N4 90.3 (1), N2–Cu1–O2 77.7(1), N1–P1–N3 98.6(1).**

Bei der in Abb. 3.53 dargestellten Molekülstruktur handelt es sich um einen verzerrt-oktaedrischen Cu(II)-Komplex, dessen Cu(II)-Zentrum von zwei Phosphinato-Liganden [dpz\**po*] koordiniert ist. Die beiden Liganden binden jeweils äquatorial über die Atome N2 und N4 an das Cu(II)-Zentrum sowie pseudo-axial über das Atom O2. Die Cu–N-Bindungslängen Cu1–N2 und Cu1–N4 betragen 2.008(2) Å, die Cu–O-Bindungslänge Cu1–O2 beträgt 2.514(1) Å. Die zwei Bisswinkel N2–Cu1–N4 mit 90.3(1)° verdeutlichen, dass die vier N-Atome N2, N2, N4, N4 quadratisch-planar an das Cu(II)-Zentrum binden.

### 3.3.3.3 Cu(I)-Halogenido-Komplexe von tpz\*ps

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden erstmals Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyrazolyl)phosphinsulfid-Liganden (tpz\*ps) isoliert und charakterisiert. Die Komplexe konnten hergestellt werden, indem tpz\*ps mit Kupfer(I)halogenid CuX (X: Cl, Br, I) im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 umgesetzt wurde (Schema 3.42). Die Ausbeute der Komplexe betrug zwischen 64 % und 65 %.



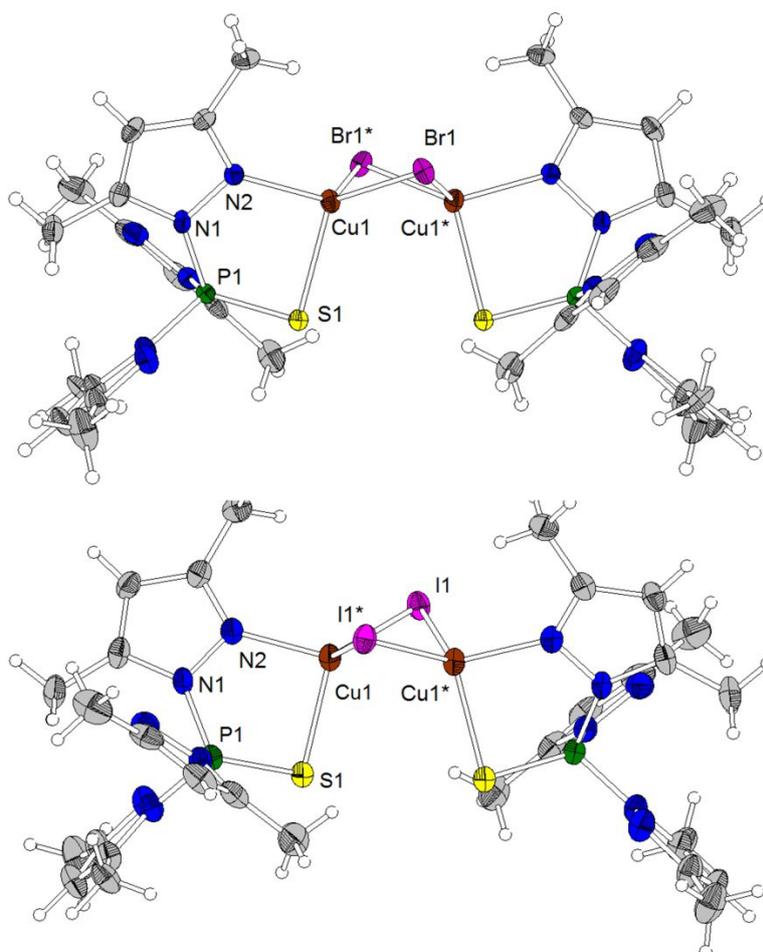
Schema 3.42: Darstellung der drei neuen Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit tpz\*ps-Liganden.

Einkristalle von [CuBr(tpz\*ps)]<sub>2</sub> und [CuI(tpz\*ps)]<sub>2</sub> für die Kristallstrukturanalyse konnten aus dem Zentrifugat der Reaktionslösungen nach wenigen Tagen Lagerung bei 4 °C erhalten werden. Die Molekülstrukturen von [CuBr(tpz\*ps)]<sub>2</sub> und [CuI(tpz\*ps)]<sub>2</sub> in Abb. 3.54 zeigen Dimere. Dies ist interessant, da die analogen Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit tpz\*po-Liganden monomer aufgebaut sind (siehe Abb. 3.52). Die Koordination von tpz\*ps an das Cu(I)-Zentrum erfolgt nicht tripodal wie bei den Cu(I)-Komplexen mit tpz\*po, sondern bidentat über das S1- und N2-Atom von tpz\*ps. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die zwei tpz\*ps-Liganden auf den

gegenüberliegenden Seiten des  $\{\text{Cu}_2\text{X}_2\}$ -Kerns *cis* zueinander stehen. Dies ist günstig, da so die repulsive Abstoßung der beiden Methyl-Gruppen, die in Abb. 3.54 in die Blattebene hinein- bzw. herauszeigen, umgangen werden kann.

Die Molekülstrukturen der beiden Dimere  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  und  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  lassen sich folgendermaßen beschreiben: Zwei verzerrt-tetraedrisch koordinierte Cu(I)-Zentren werden über zwei Halogenido-Liganden miteinander verknüpft und bilden mit diesen zusammen eine „butterfly“-artige Struktur. Die Bindungsabstände der Cu(I)-Zentren zu den  $\mu$ -verbrückten Halogenido-Liganden betragen im Komplex mit  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ -Kern 2.584(1) Å sowie 2.653 (1) Å und im Komplex mit  $\{\text{Cu}_2\text{Br}_2\}$ -Kern 2.423(1) Å sowie 2.516(1) Å. Die Cu(I)-Cu(I)-Bindungen von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  und  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  sind zwischen 2.58 – 2.59 Å lang und somit kürzer als die Summe ihrer VAN DER WAALS-Radien (2.80 Å).<sup>284</sup> Eine cuprophile Wechselwirkung zwischen beiden Cu(I)-Atomen kann daher ausgeschlossen werden. Die Bindungsabstände Cu1–N1 und Cu1\*–N1 betragen ca. 1.70 Å und der Bindungsabstand Cu1–S1 beträgt 2.43–2.45 Å. Der Winkel Cu1–X1–Cu1\* ist aufgrund des etwas kürzeren Cu1–Cu1\*-Abstands bei  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  mit 58.9(0)° etwas kleiner als der entsprechende Winkel bei  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  mit 63.3(0)°.

Obwohl vom Komplex  $[\text{CuCl}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  keine Kristallstruktur erhalten worden ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieser eine ähnliche Struktur wie seine Bromido- oder Iodido-Analoga aufweist. Dies lässt sich damit begründen, dass alle drei Komplexe mit  $\text{tpz}^*\text{ps}$ -Liganden ähnliche Stoffeigenschaften aufweisen, die sich von denen der Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{po})]$  (X: Cl, Br und I) mit tripodaler Koordination deutlich unterscheiden. Beispielsweise sind die Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{po})]$  (X: Cl, Br und I) in MeCN nahezu unlöslich, die Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  (X: Cl, Br und I) hingegen löslich. Auch in den Emissionseigenschaften unterscheiden sich die beiden Komplexklassen deutlich voneinander. Werden die Komplexe auf Flüssigstickstoff-Temperatur abgekühlt und mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) bestrahlt, zeigen alle Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{po})]$  eine blaue, alle Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  hingegen keine Lumineszenz.



**Abb. 3.54:** Molekülstrukturen von  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  und  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  ohne Lösungsmittelmoleküle (thermische Ellipsoide mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

**Tab. 3.12:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der beiden Komplexe  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  und  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$  aus der Kristallstrukturanalyse.

$\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{ps})_2$	$[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$
Cu1–Cu1* 2.575(1)	Cu1–Cu1* 2.593(1)
Cu1–I1 2.584(1)	Cu1–Br1 2.423(1)
Cu1–I1* 2.653 (1)	Cu1–Br1* 2.516(1)
Cu1–N2 2.029(3)	Cu1–N2 2.017(3)
Cu1–S1 2.446(1)	Cu1–S1 2.433(1)
P1–N1 1.695(3)	P1–N1 1.690(4)
P1–S1 1.920(1)	P1–S1 1.917(2)
Cu1–I1–Cu1* 58.9(0)	Cu1–Br1–Cu1* 63.3(0)
S1–Cu1–N2 90.4(1)	S1–Cu1–N2 91.1(1)
S1–Cu1–I1 115.1(0)	S1–Cu1–Br1 116.4(0)
S1–Cu1–I1* 111.4(0)	S1–Cu1–Br1* 108.7(0)
S1–P1–N1 113.1 (1)	S1–P1–N1 113.3(1)

\* beschreibt ein symmetrieäquivalentes Atom in der Dimer-Struktur.

### 3.3.4 Quantenchemische und photophysikalische Untersuchungen

#### 3.3.4.1 Cu(I)-Iodido-Komplex von tpz\*m - [CuI(tpz\*m)]

##### 3.3.4.1.1 Quantenchemische Rechnungen

Vom Komplex [CuI(tpz\*m)] sind *DFT*- und *TD-DFT*-Rechnungen durchgeführt worden, um mehr über den Grundzustand und den angeregten Zustand zu erfahren. Als Funktional wurde B3LYP verwendet und als Basissatz def2-SVP. Wie bereits erwähnt, erfolgt nach der Regel von KASHA die Emission entweder aus dem angeregten  $T_1$ -Zustand oder aus dem  $S_1$ -Zustand.<sup>77-78</sup> Da die Optimierung der  $S_1$ -Struktur im Vergleich zur  $T_1$ -Struktur deutlich aufwendiger ist, ist von [CuI(tpz\*m)] neben der  $S_0$ -Struktur nur die  $T_1$ -Struktur optimiert worden (Abb. 3.55). Ihre wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.13 aufgelistet.

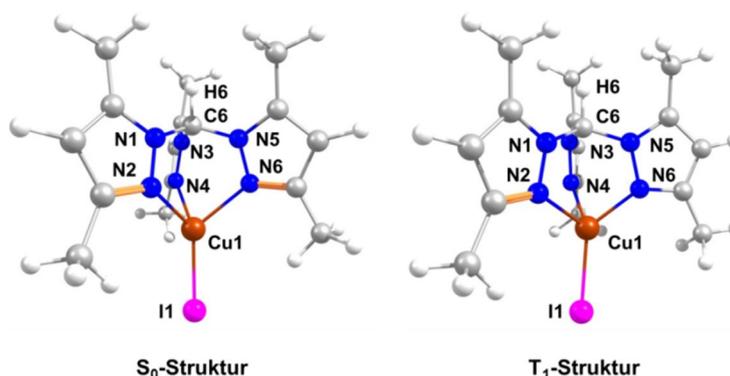


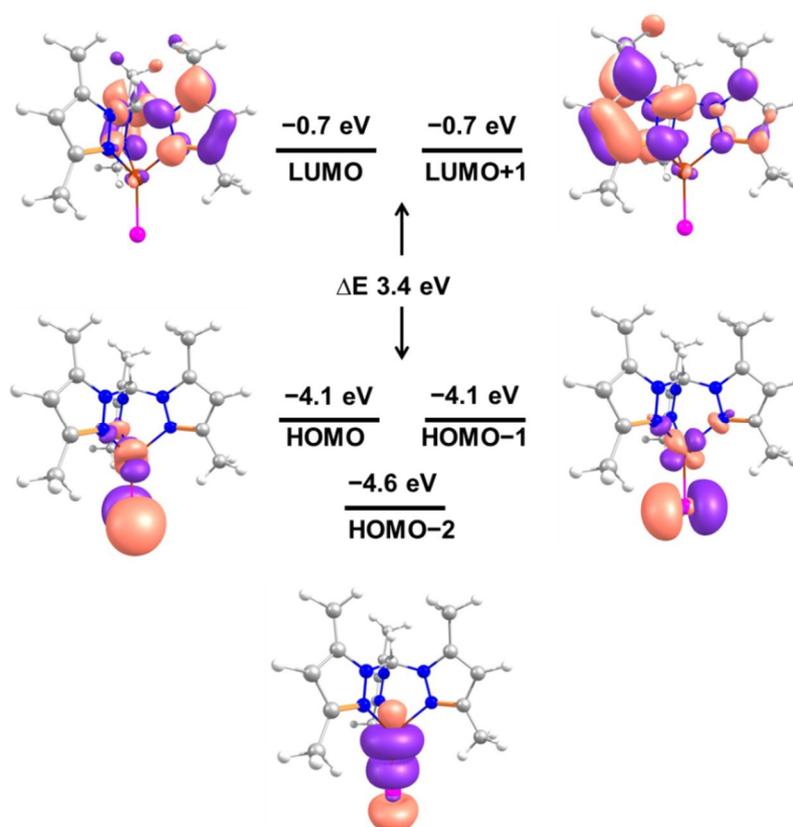
Abb. 3.55: Mittels *DFT*-Rechnungen (B3LYP/def2-SVP) optimierte  $S_0$ -Struktur und  $T_1$ -Struktur von [CuI(tpz\*m)].

Tab. 3.13: Überblick über die berechneten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der  $S_0$ - und  $T_1$ -Struktur von [CuI(tpz\*m)] mittels *DFT*-Rechnungen (B3LYP/def2-SVP).

	$S_0$	$T_1$
Cu1-N2	2.190	2.259
Cu1-N4	2.190	1.986
Cu1-N6	2.193	1.986
Cu1-I1	2.520	2.506
N2-Cu1-N4	84.4	88.2
N2-Cu1-N6	84.4	88.2
N4-Cu1-N6	84.5	88.6
I1-Cu1-C6	179.7	170.5

Der Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  weist ähnliche strukturelle Unterschiede zwischen der  $S_0$ - und der  $T_1$ -Struktur auf wie der Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$ . So beträgt beispielsweise der Winkel  $\text{I1-Cu1-C6}$  in der  $S_0$ -Struktur nahezu  $180^\circ$ , in der  $T_1$ -Struktur hingegen nur  $170.5^\circ$ . Das I1-Atom ist in der  $T_1$ -Struktur abgewinkelt, und zwar um ca.  $10^\circ$  bezüglich der  $\text{Cu1-C6}$ -Achse. Des Weiteren fällt auf, dass die drei  $\text{Cu1-N}$ -Bindungen von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  bei der  $T_1$ -Struktur im Vergleich zur  $S_0$ -Struktur unterschiedlich lang sind. Zwei der drei  $\text{Cu1-N}$ -Bindungen sind in der  $T_1$ -Struktur kürzer ( $T_1$ :  $\text{Cu1-N4} = 1.986 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1-N6} = 1.986 \text{ \AA}$ ;  $S_0$ :  $\text{Cu1-N4} = 2.190 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1-N6} = 2.190 \text{ \AA}$ ), eine hingegen länger als in der  $S_0$ -Struktur ( $T_1$ :  $\text{Cu1-N2} = 2.259 \text{ \AA}$ ;  $S_0$ :  $\text{Cu1-N2} = 2.190 \text{ \AA}$ ). Auch die  $\text{Cu1-I1}$ -Bindungslängen von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  unterscheiden sich in der  $S_0$ - und  $T_1$ -Struktur voneinander. Bei der  $T_1$ -Struktur ist die  $\text{Cu1-I1}$ -Bindung  $2.506 \text{ \AA}$  lang, bei der  $S_0$ -Struktur  $2.520 \text{ \AA}$ . Die  $\text{Cu1-I1}$ -Bindung im angeregten Zustand ist somit etwas kürzer als im Grundzustand.

Im Schema 3.43 ist ein Ausschnitt aus dem Energieniveauschema von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  mit zugehörigen Molekülorbitalen im Bereich der Grenzorbitale dargestellt.



**Schema 3.43:** Energieniveauschema von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  mit zugehörigen Molekülorbitalen (MOs) für den  $S_0$ -Zustand. Die Kontur-Werte der MOs betragen 0.04.

Das Schema zeigt, dass im Grundzustand sowohl HOMO und HOMO–1 als auch LUMO und LUMO+1 entartet sind. Die Energielücke zwischen diesen beiden jeweils entarteten Grenzorbitalen beträgt  $\Delta E = 3.4$  eV. HOMO und HOMO–1 sind hauptsächlich auf dem Cu-Atom (Anteil am MO: 46 %) und auf dem Iod-Atom (Anteil am MO: 45 %) lokalisiert; LUMO und LUMO+1 hingegen auf dem Tripod-Liganden, und zwar auf jeweils zwei der drei Pyrazol-Ringe.

Um herauszufinden, welcher Art die energetisch niedrigsten Übergänge bei Absorption und Emission sind, sind *TD-DFT*-Rechnungen gemacht worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.14 zusammengefasst. Sie zeigen, dass die fünf untersten spin-erlaubten Singulett-Übergänge ( $S_0 \rightarrow S_n$  mit  $n: 1-5$ ), die für die Beschreibung der energetisch niedrigsten Absorptionsbanden relevant sind, *(M+X)LCT*-Übergänge darstellen. Außerdem geht aus den MO-Hauptbeteiligungen in Tab. 3.14 hervor, dass der  $T_1$ -Zustand einen *(M+X)LCT*-Charakter aufweist. Daher kann der  $T_1$ -Zustand als *(M+X)LCT*-Zustand betrachtet werden.

**Tab. 3.14:** Auflistung einiger für die Absorption und Emission relevanter Übergänge beim Komplex [CuI(tpz\*m)]. Für die *TD-DFT*-Berechnungen (B3LYP/def2-SVP) wurden die optimierte  $S_0$ -Struktur (Absorption) sowie die optimierte  $T_1$ -Struktur (Emission) verwendet. Die für die Berechnung der Übergänge verwendete optimierte Struktur ist „fett“ markiert. Die Angaben in % geben an, wie hoch die Anteile dieser MO-Übergänge bei der Beschreibung des jeweiligen angeregten Zustands sind.

Art	Übergang	MO-Hauptbeteiligungen am Übergang	Klassifikation
Absorption	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO–1 $\rightarrow$ LUMO+1 (14 %) HOMO $\rightarrow$ LUMO (75 %)	<i>(M+X)LCT</i>
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO–1 $\rightarrow$ LUMO (17 %) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (73 %)	<i>(M+X)LCT</i>
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO–1 $\rightarrow$ LUMO (78 %) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (15 %)	<i>(M+X)LCT</i>
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO–1 $\rightarrow$ LUMO+1 (77 %) HOMO $\rightarrow$ LUMO (16 %)	<i>(M+X)LCT</i>
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO–2 $\rightarrow$ LUMO+1 (95 %)	<i>(M+X)LCT</i>
Emission	$S_0 \rightarrow T_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (92 %)	<i>(M+X)LCT</i>

### 3.3.4.1.2 Photophysikalische Messungen

Wird der Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  bei Raumtemperatur mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) bestrahlt, luminesziert dieser mit schwacher Intensität in blauer Farbe. MARKUS J. LEITL hat ein Pulver-Emissionsspektrum von diesem Komplex bei 300 K aufgenommen, das in Abb. 3.56 gezeigt ist. In dem Spektrum erkennt man eine sehr breite Bande, die unterhalb von 350 nm beginnt und bei ca. 600 nm endet. Das Maximum der Emissionsbande liegt im ultravioletten Bereich bei  $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ .

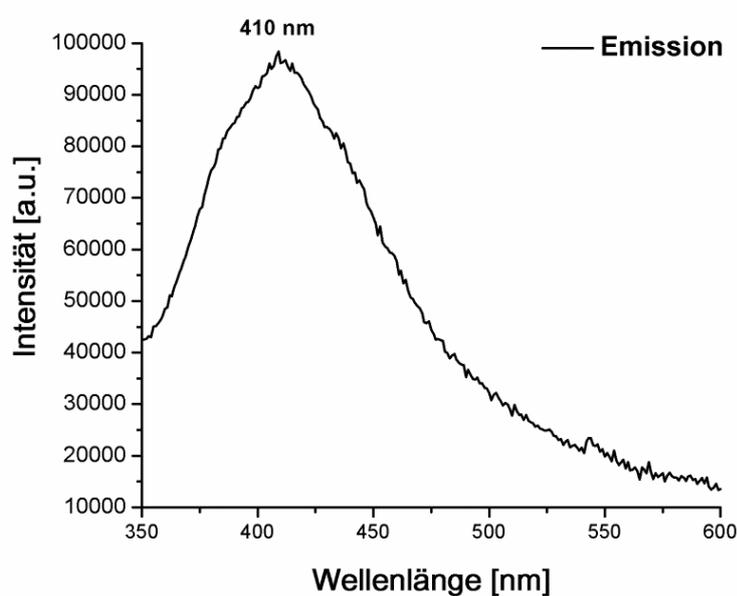


Abb. 3.56: Emissionsspektrum von  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  bei 300 K (Pulver).

### 3.3.4.2 Cu(I)-Halogenido-Komplexe von tpz\*po – [CuI(tpz\*po)], [CuBr(tpz\*po)] und [CuCl(tpz\*po)]

#### 3.3.4.2.1 Quantenchemische Rechnungen

Stellvertretend für die Komplexe der Serie [CuX(tpz\*po)] (X: Cl, Br, I) wurden quantenchemische Rechnungen am Komplex [CuI(tpz\*po)] durchgeführt. Startpunkt der Strukturoptimierung war die Molekülstruktur von [CuI(tpz\*po)] aus der Kristallstrukturanalyse. Als Funktional diente B3LYP<sup>175-177</sup> und als Basissatz def2-SVP.<sup>178-179</sup> Das Ergebnis der Strukturoptimierung ist in Abb. 3.57 dargestellt. Mittels Frequenzrechnung wurde bestätigt, dass diese Struktur ein energetisches Minimum auf der PES darstellt.

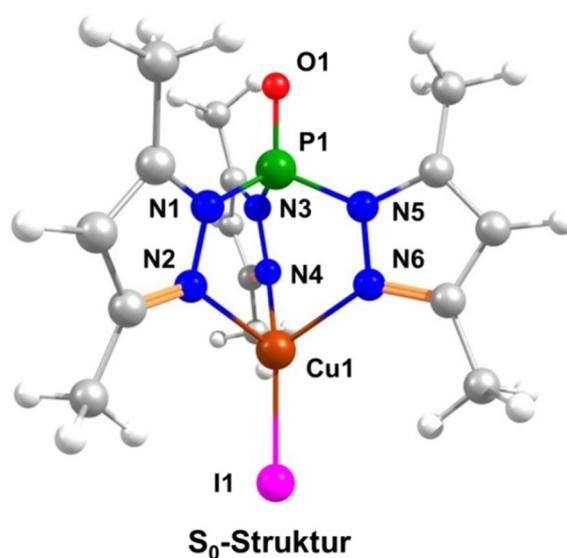
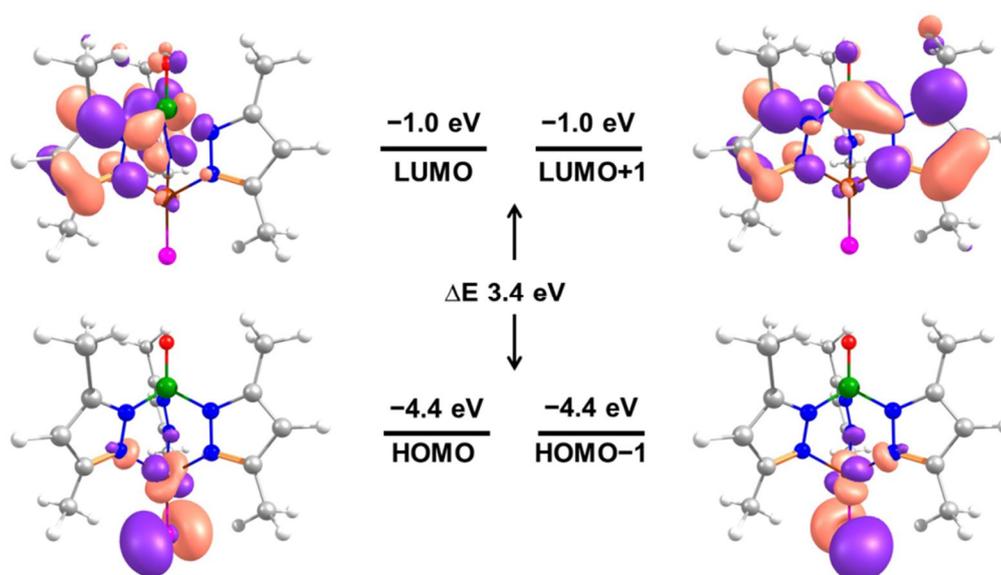


Abb. 3.57: Mittels DFT-Rechnung (B3LYP/def2-SVP) optimierte S<sub>0</sub>-Struktur von [CuI(tpz\*po)].

Im Schema 3.44 ist ein Ausschnitt aus dem Energieniveauschema von [CuI(tpz\*po)] mit zugehörigen Molekülorbitalen im Bereich der Grenzorbitale dargestellt. Dieses zeigt analog zu [CuI(tpz\*m)] zwei energetisch entartete besetzte Grenzorbitale HOMO und HOMO–1 sowie zwei energetisch entartete unbesetzte Grenzorbitale LUMO und LUMO+1. Die Energielücke zwischen beiden entarteten Grenzorbitalen beträgt  $\Delta E = 3.4$  eV.

Wie für Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tripod-Liganden typisch ist, sind die beiden besetzten Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 jeweils auf dem Cu-Atom (Anteil am MO: 43 %) und dem Iod-Atom (Anteil am MO: 48 %) lokalisiert, die beiden unbesetzten Grenzorbitale LUMO und LUMO+1 hingegen jeweils auf zwei der drei Ringe des Tripod-Liganden (Schema 3.44).



**Schema 3.44:** Energieniveauschema von [CuI(tpz\*po)] mit zugehörigen Molekülorbitalen (MOs). Berechnet wurden die MOs mit *DFT*-Methoden (B3LYP/def2-SVP). Ihre Kontur-Werte betragen 0.04.

### 3.3.4.2 Photophysikalische Messungen

Werden die Komplexe der Serie  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{po})]$  (X: Cl, Br und I) bei Raumtemperatur mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) bestrahlt, lumineszieren sie schwach bläulich. Kühlt man die Komplexe mit Flüssigstickstoff herab, nimmt die Intensität der blauen Lumineszenz zu. Photographien der Komplexe unter UV-Anregung bei tiefer Temperatur sind in Abb. 3.58 dargestellt.

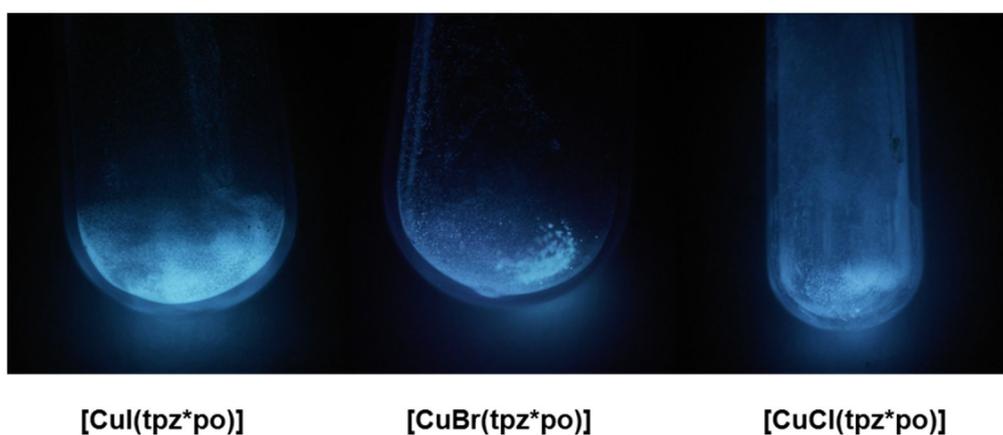


Abb. 3.58: Photographien der mit Flüssigstickstoff gekühlten lumineszierenden Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{po})]$  (X: Cl, Br und I) während Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ).

Es kann festgestellt werden, dass die Lumineszenzfarbe der drei Komplexe nahezu unabhängig vom Halogenido-Liganden ist. Dies ist überraschend, da bei allen anderen untersuchten Halogenido-Serien der Halogenido-Ligand auf die Lumineszenzfarbe einen bedeutenden Einfluss ausübte. Beispielsweise äußerte sich dies in der Serie  $[\text{CuX}(\text{tpya})]$  darin, dass  $[\text{CuI}(\text{tpya})]$  (X: I) grün,  $[\text{CuBr}(\text{tpya})]$  (X: Br) gelb und  $[\text{CuCl}(\text{tpya})]$  (X: Cl) rot lumineszierte. Warum diese Farbverschiebung in der Serie  $[\text{CuX}(\text{tpz}^*\text{po})]$  (X: Cl, Br, I) nicht zu beobachten ist, lässt sich ohne experimentelle Messungen nicht beantworten. Aufgrund der geringen Bedeutung dieser Komplexe als potenzielle Emittoren sind keine photophysikalischen Messungen erfolgt.



## 3.4 Kationische Cu(I)-Komplexe der Tris(2-pyridyl)- und Tris(2-pyrazolyl)-Liganden

### 3.4.1 Motivation und Zielsetzung

Wie im Kapitel 3.3 gezeigt worden ist, ist es möglich, blau emittierende Cu(I)-Komplexe mit elektronenreichen Tris(2-pyrazolyl)-Liganden herzustellen. Jedoch lumineszieren diese Komplexe, wie etwa  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  oder  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$ , nicht bei Raumtemperatur, sondern erst nach Abkühlung mit Flüssigstickstoff.

Um auch Cu(I)-Emitter zu erhalten, die bei Raumtemperatur eine blaue Lumineszenz zeigen, ist im letzten Projekt dieser Doktorarbeit ein anderes Konzept verfolgt worden. Wie in den Kapiteln 3.2 und 3.3 beschrieben, liegt das HOMO bei Cu(I)-Komplexen mit neutralen Tripod-Liganden mit erheblichem Anteil auf dem Cu-Atom. Wenn man Cu(I)-Komplexe mit geringerer Elektronendichte am Cu(I)-Atom erzeugen könnte, sollte sich das Emissionsmaximum dieser Emitter in den blauen Bereich des Spektrums verschieben lassen. Da Cu(I)-Komplexe mit geringerer Elektronendichte am Cu(I)-Atom durch Komplexe mit positiver Ladung erhalten werden sollten, sind im letzten Projekt dieser Arbeit kationische Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)- und Tris(2-pyrazolyl)-Liganden und verschiedenen Gegenionen G hergestellt und ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht worden (Abb. 3.59).

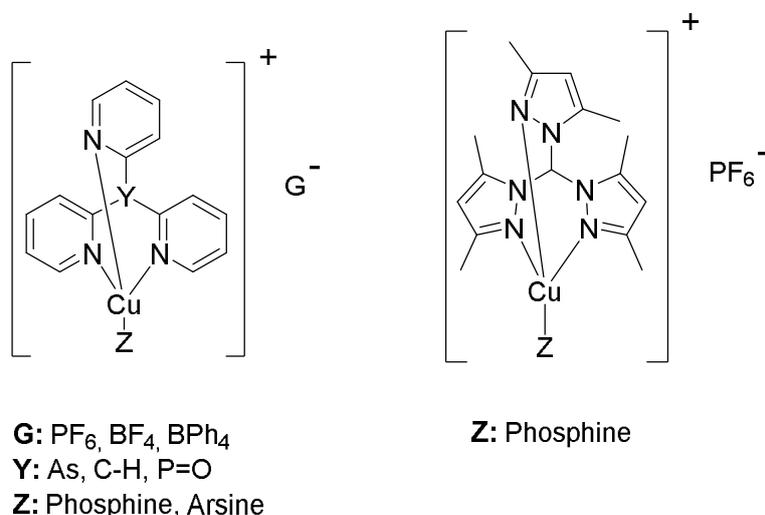
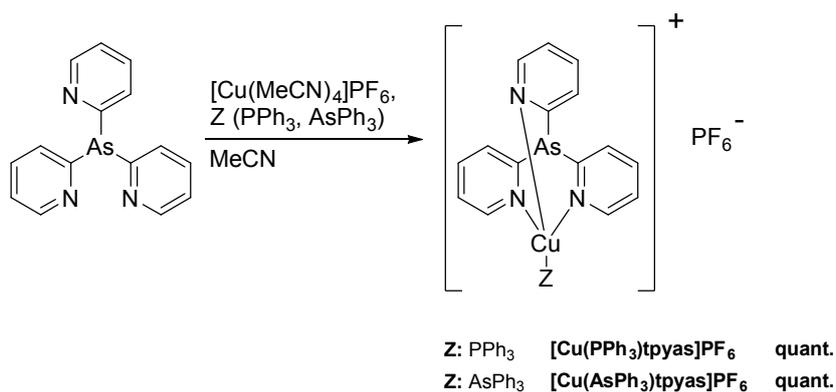


Abb. 3.59: Kationische Cu(I)-Komplexe mit verschiedenen Gegenionen.

### 3.4.2 Synthese der Cu(I)-Komplexsalze

#### 3.4.2.1 Cu(I)-Komplexsalze von tpyas

In diesem Kapitel soll die Synthese und Charakterisierung der beiden Cu(I)-Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  beschrieben werden. Ihre Synthese erfolgte in MeCN durch Umsetzung von tpyas mit  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  und  $\text{PPh}_3$  bzw.  $\text{AsPh}_3$  (Schema 3.45). Die Ausbeute der Komplexsalze war in beiden Fällen quantitativ. Die Löslichkeit der beiden Salze ist in MeCN hervorragend, in Chloroform, Aceton und DMSO hingegen mäßig. Während Bestrahlung der Komplexsalze mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) lumineszieren diese mit grün-blauer Farbe. Im Vergleich zu den Salzen, die in den späteren Kapiteln 3.4.2.2 und 3.4.2.3 vorgestellt werden, sind  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  luftempfindlich, was an der Grünverfärbung ihrer Pulver in Gegenwart von Luft erkennbar ist.



**Schema 3.45: Übersicht über die in dieser Doktorarbeit hergestellten, neuen Cu(I)-Komplexsalze mit tpyas-Liganden.**

Die Elementaranalyse der isolierten Pulver stimmte mit theoretischen Werten für die Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  überein. Im Falle von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  wurden im ESI-HRMS(+) die Fragmente  $[\text{tpyasCu}+\text{MeCN}]^+$  und  $[\text{tpyasCu}]^+$  detektiert, im ESI-HRMS(-) das  $\text{PF}_6^-$ -Anion. Im Falle von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  konnte im ESI-HRMS weder ein Komplexfragment, noch das  $\text{PF}_6^-$ -Anion dieses Salzes nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür bleibt ungeklärt. Die Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen sich bei beiden Salzen den entsprechenden Atomen zuordnen. In Abb. 3.60 und Abb. 3.61 sind solche Zuordnungen exemplarisch für  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  zu erkennen (blaue Ziffern geben Zuordnung an).

# Ergebnisse und Diskussion

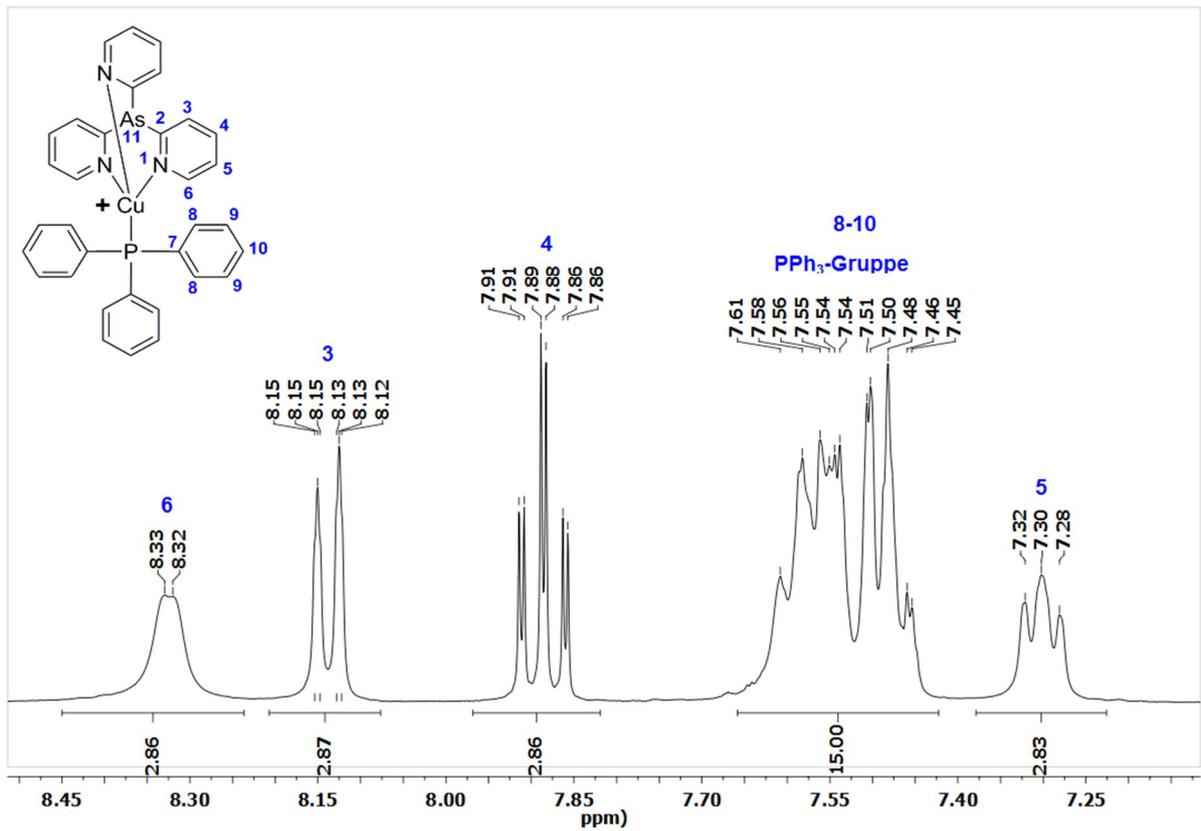


Abb. 3.60: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN, 300.1 MHz, 300 K) von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpyas]PF<sub>6</sub>.

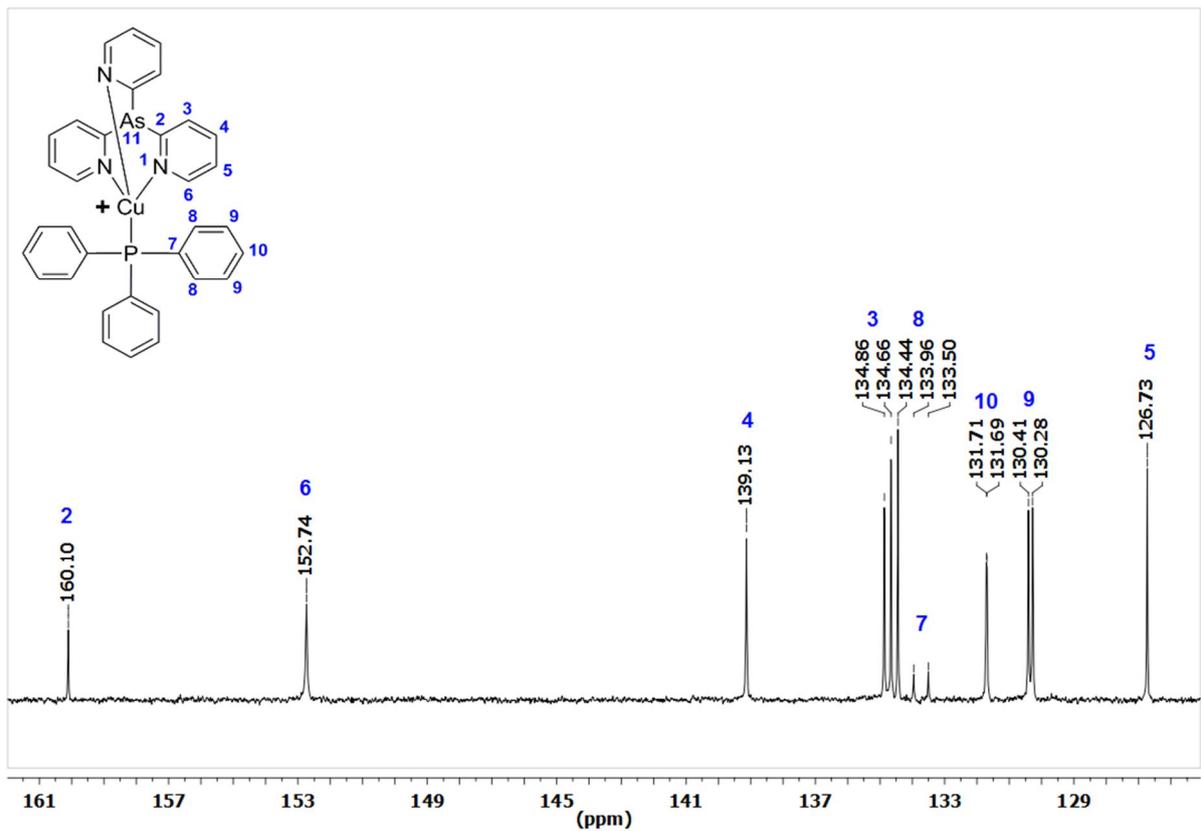
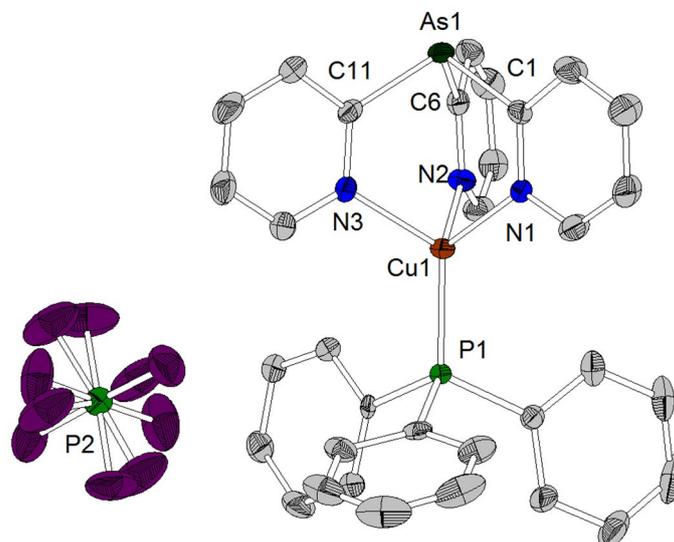


Abb. 3.61: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz, 300 K) von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpyas]PF<sub>6</sub>.

Einkristalle von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  wurden durch Überschichten einer chloroformhaltigen Lösung des Salzes mit *n*-Pentan erhalten. Die Molekülstruktur des Komplexes aus der Kristallstrukturanalyse ist in Abb. 3.62 dargestellt.



**Abb. 3.62:** Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  (thermische Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ein  $\text{CHCl}_3$ -Lösungsmittelmolekül ist aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel ( $^\circ$ ): Cu1–N1 2.055(4), Cu1–N2 2.073(4), Cu1–N3 2.078(4), Cu1–P1 2.188(1), Cu1–P2 6.547(2), As1–C1 1.980(6), As1–C6 1.971(5), As1–C11 1.972(5), P1–Cu1–N1 123.3(1), P1–Cu1–N2 118.8(1), P1–Cu1–N3 120.7(1), N1–Cu1–N2 95.6(2), N1–Cu1–N3 94.9(2), N2–Cu1–N3 97.4(2), As1–Cu1–P1 177.5(0).

Die Molekülstruktur zeigt einen Komplex, dessen Cu(I)-Zentrum von tpyas und  $\text{PPh}_3$  verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Im Gegensatz zur dimeren Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{tpyas})]_2$  (im Kristall) erfolgt die Koordination von tpyas an das Cu(I)-Zentrum tripodal. Die drei Cu–N-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 2.055(4)–2.078(4) Å und sind somit vergleichbar mit denen der neutralen Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden (siehe Kapitel 3.2.3.4). Die drei Bisswinkel N–Cu–N liegen im Bereich zwischen  $94.9(2)^\circ$  und  $97.4(2)^\circ$ . Die Abwinklung der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe bezüglich der Cu1–As1-Achse beträgt  $2.5^\circ$  ( $\text{As1–Cu1–P1} = 177.5(0)^\circ$ ).

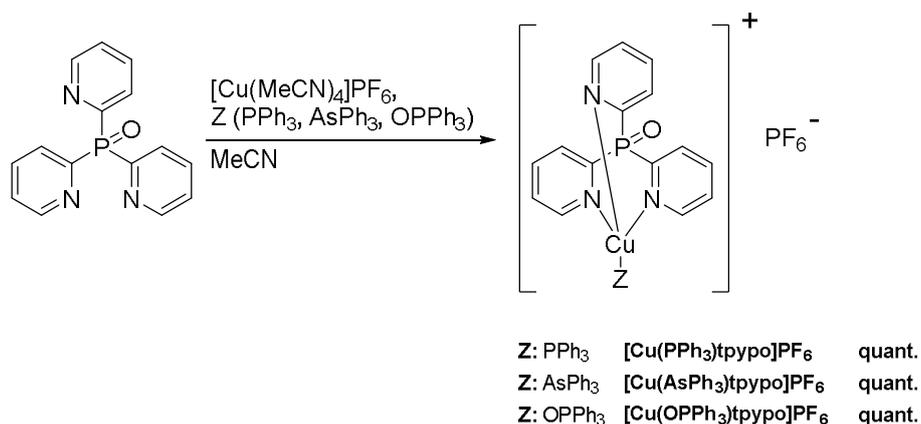
Da von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  mangels geeigneter Kristalle keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, wurde eine alternative Methode gewählt, um die tripodale Koordination des Liganden an das Cu(I)-Zentrum im Komplex nachzuweisen. Wie in den Kapiteln 3.2.3.1 bzw. Kapitel 3.2.3.3 für die Komplexe  $[\text{Cu}(\text{tpya})]_2$  bzw.  $[\text{Cu}(\text{tpyas})]$  beschrieben, lässt sich die Art der Koordination mit Hilfe der energiereichsten Pyridin-

Ring-Deformationsschwingung aufklären.<sup>300, 316-317</sup> Wenn sich die Schwingung vom Liganden hin zum Komplex um ca. 10 bis 15  $\text{cm}^{-1}$  in den höheren Wellenzahlenbereich verschiebt, kann eine tripodale Koordination des Liganden angenommen werden.<sup>300, 316-317</sup> Beim Komplexsalz  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  liegt diese Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 1578 \text{ cm}^{-1}$ , beim Liganden tpyas hingegen bei  $\tilde{\nu} = 1568 \text{ cm}^{-1}$ . Da sich die Wellenzahl um  $10 \text{ cm}^{-1}$  vom Liganden hin zum Komplexsalz verschiebt, ist anzunehmen, dass das  $\text{Cu}(\text{I})$ -Zentrum von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyas}]\text{PF}_6$  tripodal von tpyas koordiniert ist.

### 3.4.2.2 Cu(I)-Komplexsalze von tpyo

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden drei neue kationische Cu(I)-Komplexe mit tpyo als Liganden hergestellt (Schema 3.46). Zwei der drei Salze, nämlich  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyo}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyo}]\text{PF}_6$ , sind von ARTEM'EV *et al.* im Jahre 2015 in der Fachzeitschrift „*Polyhedron*“ publiziert worden.<sup>377</sup> Ein paar Monate früher sind diese Salze mitsamt Charakterisierung jedoch schon in einer von uns eingereichten Patentschrift erschienen (TIMO GNEUB, MARKUS J. LEITL, HARMUT YERSIN, JÖRG SUNDERMEYER, 09.11.2014).<sup>378</sup> Durch Umsetzung von  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  mit tpyo und  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  bzw.  $\text{OPPh}_3$  in MeCN konnten diese Komplexsalze erhalten werden. Die Ausbeute der Salze war stets quantitativ.

Die Pulver der drei Komplexsalze zeigen bei UV-Bestrahlung ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) eine sehr intensive Lumineszenz. Für das Salz  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyo}]\text{PF}_6$  liegt diese im grün-blauen, für  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyo}]\text{PF}_6$  im hellblauen und für  $[\text{Cu}(\text{OPPh}_3)\text{tpyo}]\text{PF}_6$  im gelb-grünen Farbbereich des Spektrums. Gegenüber Feuchtigkeit und Luft sind die drei Komplexsalze unempfindlich; selbst nach mehreren Wochen Lagerung in Gegenwart von Luft zeigen sie keinerlei sichtbare Veränderungen.



Schema 3.46: Übersicht über die in dieser Doktorarbeit hergestellten Komplexsalze mit tpyo-Liganden und  $\text{PF}_6$ -Gegenion.

Charakterisiert wurden die Salze mittels ESI-HRMS, NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse. Am Beispiel des Komplexsalzes  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpyo}]\text{PF}_6$  soll nun exemplarisch die Charakterisierung diskutiert werden.

Im ESI(+)-HRMS wurde als Basispeak das Fragment  $[\text{tpypoCu}]^+$  detektiert und mit einer Intensität von 6 % das Fragment  $[\text{tpypoCu}+\text{PPh}_3]^+$ . Im ESI(-)-HRMS konnte mit einer Intensität von 100 % das Gegenion  $[\text{PF}_6]^-$  detektiert werden. Damit sind bereits alle wesentlichen Bestandteile dieses Komplexsalzes mit Hilfe der Massenspektrometrie nachgewiesen worden. Durch eine Elementaranalyse konnte die elementare Zusammensetzung des Komplexsalzes bestätigt werden. Um zu überprüfen, ob der Ligand im isolierten Feststoff in freier oder in gebundener Form vorliegt, wurden die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des isolierten Stoffes mit denen des Liganden verglichen. Im Falle des isolierten Stoffes erkennt man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) drei Signale (Abb. 3.65), und zwar jeweils ein Signal für den  $^{31}\text{P}$ -Kern von  $\text{tpypo}$  (-8.22 ppm, d), von  $\text{PPh}_3$  (1.40-5.50 ppm, bs) und von  $[\text{PF}_6]^-$  (-143.68 ppm, sept). Da sich diese Signale in Gestalt und/oder chemischer Verschiebung von denen der freien Liganden  $\text{tpypo}$  und  $\text{PPh}_3$  ( $\text{tpypo}$ : +14.65 ppm, s;  $\text{PPh}_3$ : -7 ppm<sup>379</sup>, s) unterscheiden, kann daraus gefolgert werden, dass im isolierten Stoff beide Liganden an das Cu-Atom binden.

Eine genaue Untersuchung aller aufgenommenen Spektren für  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$ , auch der der 2D-NMR-Spektren, zeigt folgendes Bild: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind vier Signale zu erkennen (Abb. 3.63). Die drei Protonensignale im Bereich zwischen 8.05 und 8.60 ppm können den Atomen H3, H4 und H6 von  $\text{tpypo}$  zugeordnet werden. Das Signal H5 von  $\text{tpypo}$  liegt im Bereich zwischen 7.35 und 7.70 ppm und wird vom breiten Signal des  $\text{PPh}_3$ -Liganden überdeckt. Interessant ist, dass das Signal von H6 (8.23 ppm) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  nicht am weitesten tieffeldverschoben ist, sondern dasjenige von H3 (8.52 ppm). Die chemische Verschiebung des  $^1\text{H}$ -Signals H6 von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  stellt damit eine Ausnahme verglichen zu allen anderen Cu(I)- $\text{Tpypo}$ -Komplexen dieser Arbeit dar. Denn in der Serie  $[\text{CuX}(\text{tpypo})]$  (X: Cl, Br, und I) weisen beispielsweise alle H6-Protonen eine chemische Verschiebung von ca. 9.05 ppm auf, alle H3-Protonen hingegen nur eine von ca. 8.40 ppm. Bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen für C6 und C3 ändern sich hingegen die relativen chemischen Verschiebungen bei allen in dieser Doktorarbeit untersuchten Cu(I)- $\text{Tpypo}$ -Komplexe nicht. Beispielsweise liegen die Signale für C6 und C3 von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  bei 151.9 und 130.3 ppm (Abb. 3.64) und die entsprechenden von  $[\text{CuX}(\text{tpypo})]$  (X: Cl, Br, I) bei 151.2–151.4 ppm und 129.1 ppm. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  vermutlich ein

NMR-Effekt auftritt, der sehr stark die Resonanzsignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beeinflusst, jedoch nicht die im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Ein bekannter Effekt, der bei aromatischen Systemen auftritt, ist der sogenannte *Ringstromeffekt*. Durch diesen Effekt erfolgt oberhalb und innerhalb der aromatischen Ringebene eine Abschirmung (niedrigere chem. Verschiebung) und außerhalb der Ringebene eine Entschirmung (höhere chem. Verschiebung).<sup>333</sup> Möglicherweise ist genau dieser Effekt dafür verantwortlich, dass das H6-Proton bei  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  in erheblichem Maße abgeschirmt wird und somit das H6-Signal hochfeldverschoben wird. Da das H6-Proton hin zu den Phenyl-Gruppen des  $\text{PPh}_3$ -Liganden gerichtet ist, sollte sich dieser Effekt insbesondere bei diesem Proton bemerkbar machen. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von H3–H6 verschiedener Cu(I)-Komplexe mit tpypo-Liganden bestätigt, dass die Variabilität in der chemischen Verschiebung beim H6-Proton am größten ist.

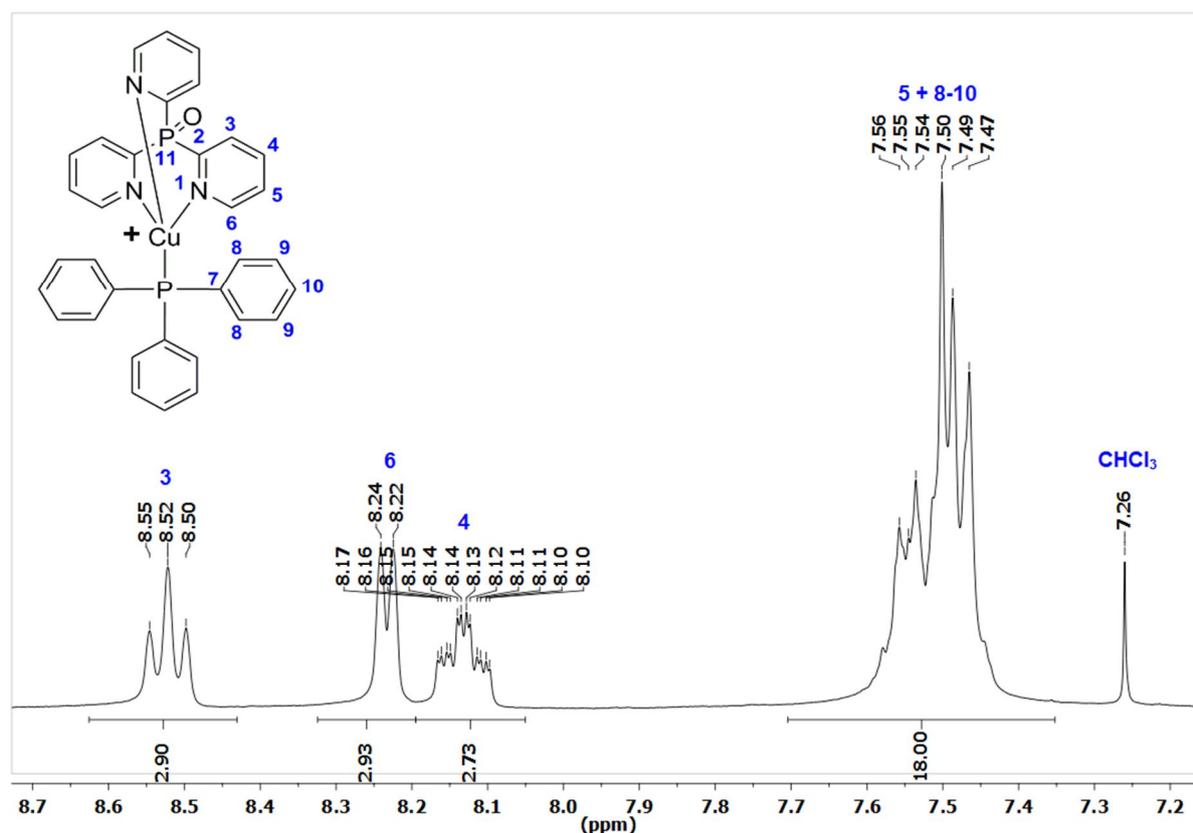


Abb. 3.63:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 300.1 MHz, 300 K) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$ .

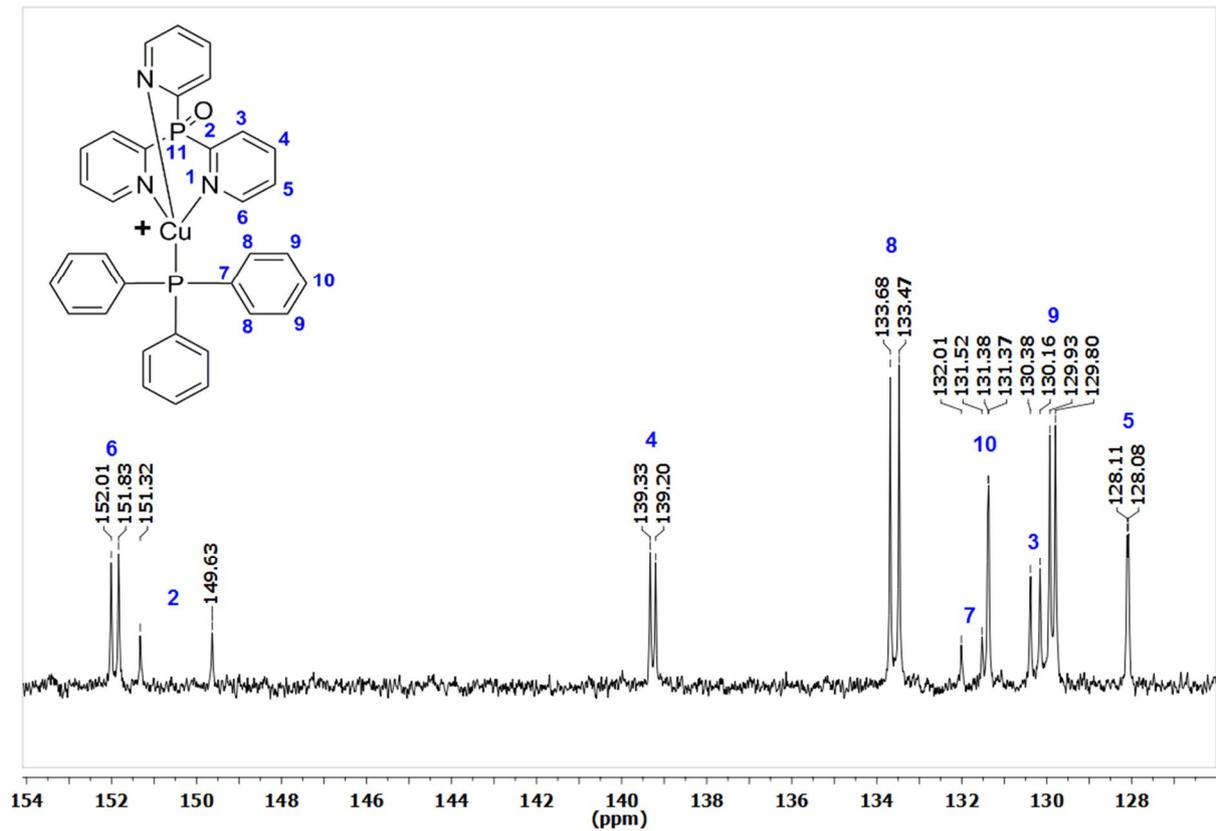


Abb. 3.64:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz, 300 K) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$ .

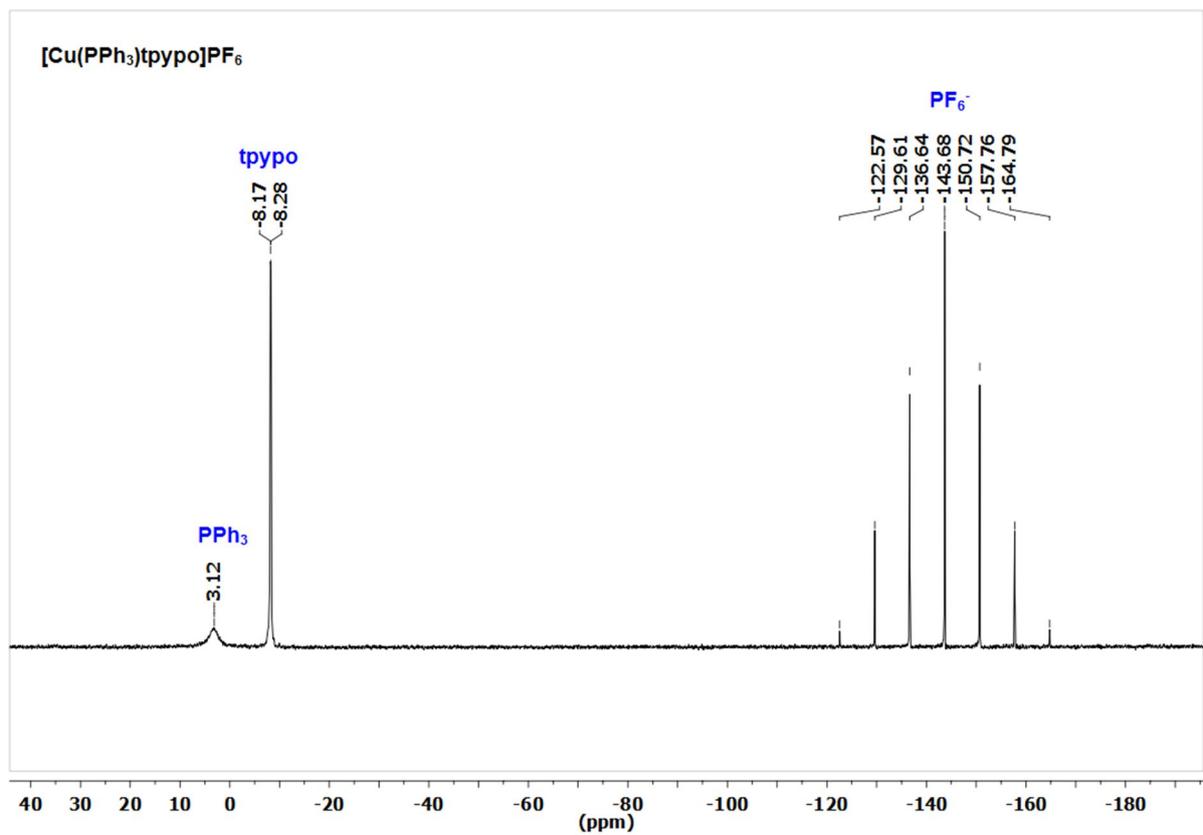
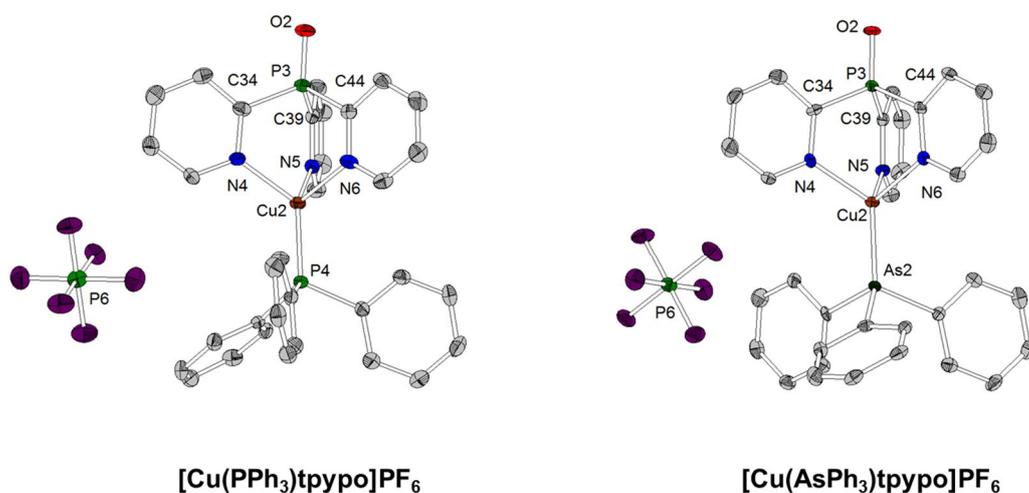


Abb. 3.65:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 101.3 MHz, 300 K) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$ .

Die Molekülstruktur der beiden Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  konnte durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt werden. Geeignete Einkristalle für die Analyse wurden durch Überschichten einer mit Komplexsalz gesättigten chloroformhaltigen Lösung mit *n*-Pentan erhalten. Beide Komplexsalze kristallisieren als farblose Kristallblöcke in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle aus, wobei eine Formeleinheit wiederum aus einem Salz und zwei fehlgeordneten Chloroform-Molekülen besteht. In Abb. 3.66 sind die Molekülstrukturen dieser beiden Salze dargestellt und in Tab. 3.15 ihre wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die Cu(I)-Zentren der Komplexkationen  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$  sind von den Liganden  $\text{PPh}_3$  bzw.  $\text{AsPh}_3$  und  $\text{tpypo}$  jeweils verzerrt-tetraedrisch umgeben. Die drei Cu–N-Bindungslängen eines jeden Komplexes unterscheiden sich etwas und liegen zwischen 2.039(3) Å und 2.085(3) Å. Die Cu2–As2-Bindung ist im Salz  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  mit 2.275(1) Å etwas länger als die entsprechende Cu2–P4-Bindung im Salz  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  mit 2.173(1) Å. Dies kann mit der Zunahme der Kovalenzradien von P (1.10 Å) nach As (1.21 Å) erklärt werden.<sup>83</sup> Die P–O-Bindungen sind mit 1.48 Å bei beiden Komplexsalzen jeweils gleich lang und entsprechen der Länge einer typischen P–O-Doppelbindung (P=O: 1.48 Å).<sup>83</sup> Die Bisswinkel N–Cu–N weisen bei beiden Komplexkationen einen Wert zwischen 94–96° auf. Die Abwinklung des Liganden  $\text{PPh}_3$  bzw.  $\text{AsPh}_3$  bezüglich der Cu2–P3-Achse beträgt ca. 6–7° ( $\text{P}3\text{--Cu}2\text{--P}4 = 173.3(0)^\circ$ ;  $\text{P}3\text{--Cu}2\text{--As}2 = 174.1(0)^\circ$ ).



**Abb. 3.66:** Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  (thermische Ellipsoide mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit) aus der Kristallstrukturanalyse.  $\text{CHCl}_3$ -Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

## Ergebnisse und Diskussion

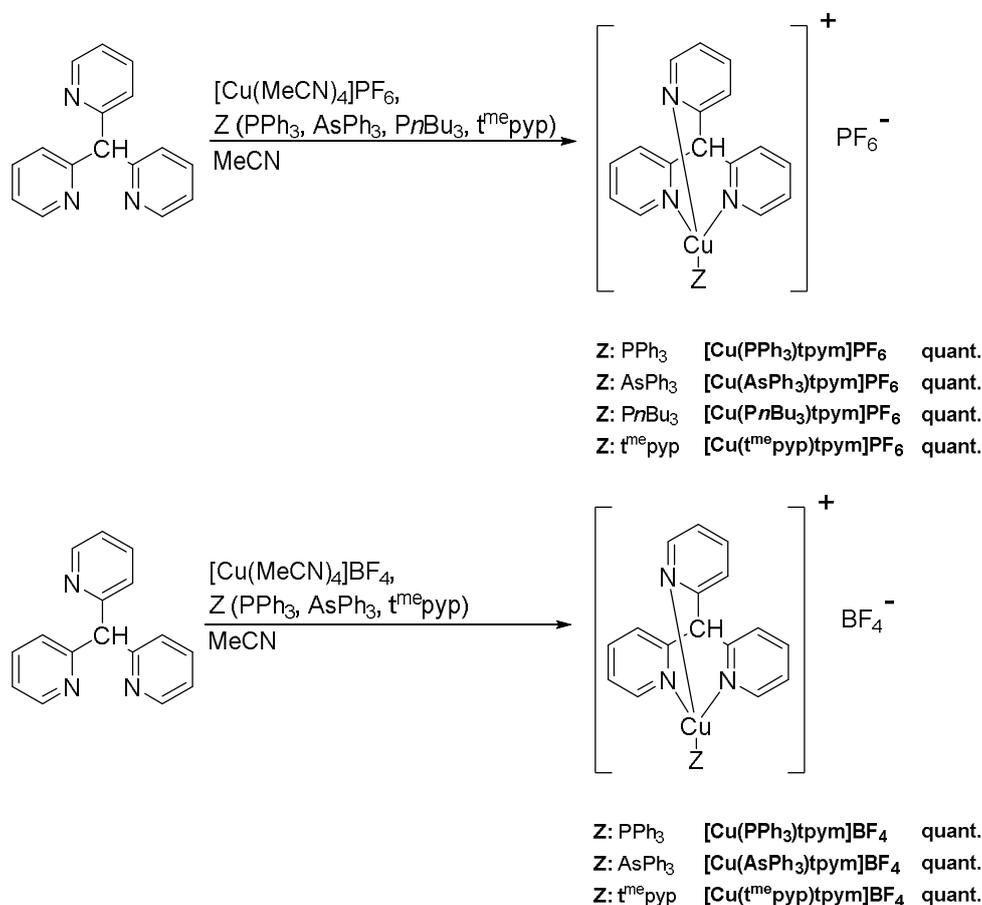
---

Tab. 3.15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexsalze [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> und [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> aus der Kristallstrukturanalyse.

[Cu(PPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub>	[Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub>
Cu2-N4 2.065(3)	Cu2-N4 2.046(3)
Cu2-N5 2.053(3)	Cu2-N5 2.069(3)
Cu2-N6 2.085(3)	Cu2-N6 2.039(3)
Cu2-P4 2.173(1)	Cu2-As2 2.275(1)
P3-O2 1.476(3)	P3-O2 1.478(2)
Cu2-P6 6.448(1)	Cu2-P6 6.379(1)
P4-Cu2-N4 124.3(1)	As2-Cu2-N4 124.0(1)
P4-Cu2-N5 125.8(1)	As2-Cu2-N5 114.7(1)
P4-Cu2-N6 115.1(1)	As2-Cu2-N6 123.0 (1)
N4-Cu2-N5 94.3 (1)	N4-Cu2-N5 96.5(1)
N4-Cu2-N6 94.7(1)	N4-Cu2-N6 96.1(1)
N5-Cu2-N6 95.8(1)	N5-Cu2-N6 96.5(1)
P3-Cu2-P4 173.3(0)	P3-Cu2-As2 174.1(0)

## 3.4.2.3 Cu(I)-Komplexsalze von tpym

Mit dem Liganden tpym wurden in dieser Arbeit zahlreiche neue Komplexsalze hergestellt. Um den Einfluss des Anions auf die Photophysik dieser Salze zu untersuchen, wurden – neben Salzen mit PF<sub>6</sub>-Anionen – auch solche mit BF<sub>4</sub>- und BPh<sub>4</sub>-Anionen hergestellt (Schema 3.47 und Schema 3.48). Die Salze aus Schema 3.47 konnten quantitativ durch direkte Umsetzung von [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> bzw. [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> mit tpym und Phosphin (PPh<sub>3</sub>, P*n*Bu<sub>3</sub> und t<sup>me</sup>pyp) bzw. Arsin (AsPh<sub>3</sub>) erhalten werden.

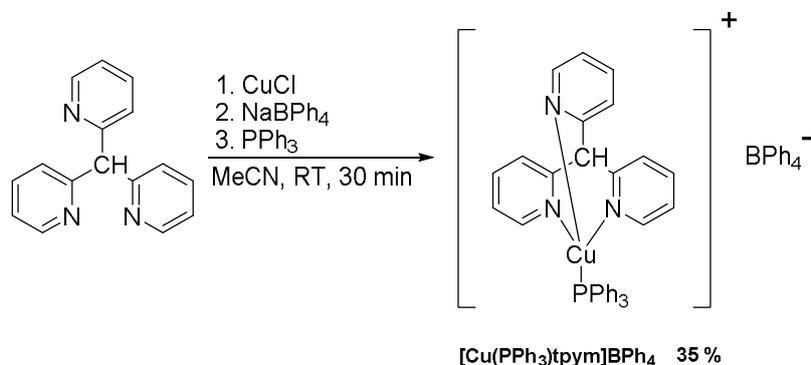


Schema 3.47: Übersicht über die in dieser Doktorarbeit hergestellten Komplexsalze mit tpym und PF<sub>6</sub>- bzw. BF<sub>4</sub>-Anion.

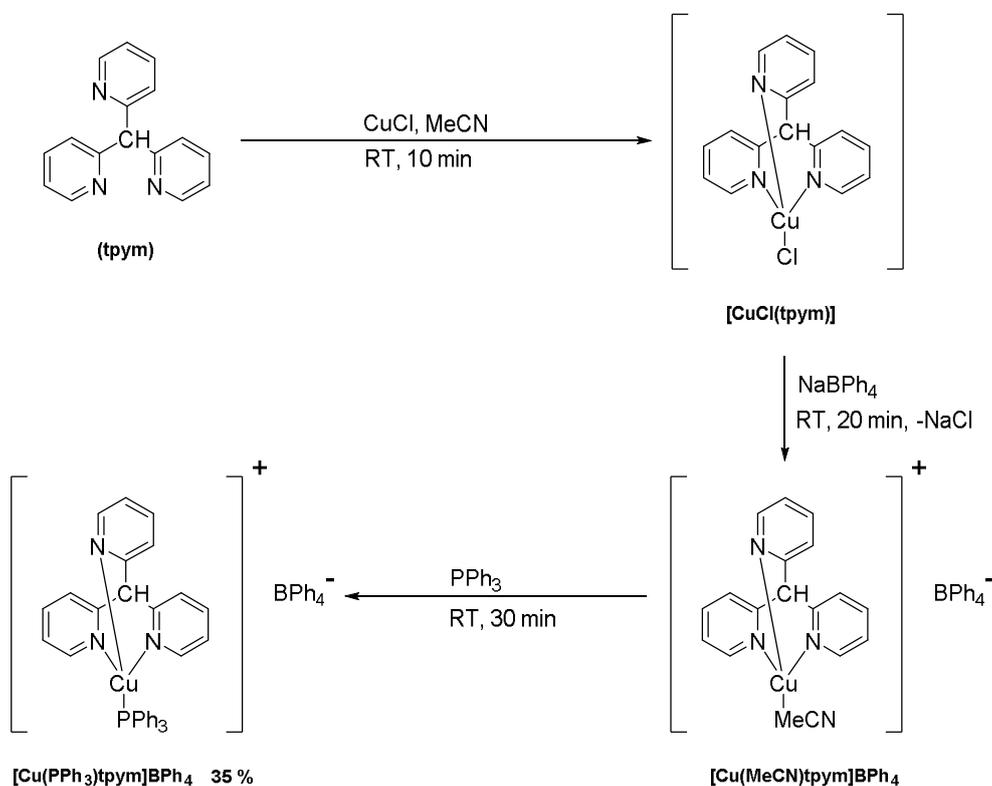
Das Komplexsalz [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub> wurde mit einer Ausbeute von 35 % über eine Salzmetathese-Reaktion hergestellt (Schema 3.48). Die Durchführung der Reaktion erfolgte in drei *in situ* Schritten (Schema 3.49). Im ersten Schritt wurde [CuCl(tpym)] aus CuCl und tpym in MeCN gebildet. Im zweiten Schritt bildete sich durch Zugabe von NaBPh<sub>4</sub> und unter NaCl-Freisetzung vermutlich [Cu(MeCN)(tpym)]BPh<sub>4</sub>. Und im dritten

## Ergebnisse und Diskussion

und letzten Schritt entstand durch Zugabe von  $\text{PPh}_3$  schließlich das Produkt  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$ .



Schema 3.48: Darstellung des Komplexsalzes  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$ .



Schema 3.49: Überblick über die einzelnen Teilschritte bei der Reaktion des Komplexsalzes  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$ .

Die Pulver der Komplexsalze mit tpym-Liganden zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) eine sehr intensive Lumineszenz von grün-blau bis tiefblau. Gegenüber Luft sind alle aufgeführten Salze stabil. Selbst nach mehreren Tagen Kontakt mit Luft zeigen sie keinerlei Zersetzungsanzeichen (beispielsweise Grün/Blau-Verfärbung der Pulver oder ausbleibende Lumineszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht).

Alle im Schema 3.47 und Schema 3.48 aufgelisteten Komplexsalze wurden mittels ESI-HRMS, Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Cu}(\text{t}^{\text{me}}\text{pyp})\text{tpym}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{P}n\text{Bu}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$  konnten zudem Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Geeignete Einkristalle für diese Analysen konnten durch Überschichten einer mit Salz gesättigten chloroformhaltigen Lösung mit *n*-Pentan erhalten werden. Eine ausführliche Diskussion der Kristallstrukturen erfolgt im Folgenden für die drei erstgenannten Komplexsalze der obigen Aufzählung (Abb. 3.67).

Obwohl sich die drei Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  oder  $\text{BPh}_4$ ) nur hinsichtlich ihres Gegenions G unterscheiden, wirkt sich dies auf ihre Kristallstruktur aus. Beispielsweise wird festgestellt, dass die Salze abhängig vom Gegenion G in unterschiedlichen Kristallsystemen auskristallisieren,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$  im monoklinen,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$  im triklinen und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$  im orthorhombischen Kristallsystem. Die Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$  zeigt im Vergleich zu denen von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$  und  $\text{BPh}_4$ ) eine hohe Symmetrie. Dies äußert sich in der Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$  darin, dass die einzelnen Atome der Pyridin- und Phenyl-Gruppen zueinander symmetrieäquivalent sind. In Tab. 3.16, in der die wichtigsten Bindungslängen und Winkel der Molekülstrukturen aufgelistet sind, sind die symmetrieäquivalenten Atome durch Sternchen \* und die daraus abgeleiteten Bindungslängen und -winkel durch Anführungsstriche “ gekennzeichnet.

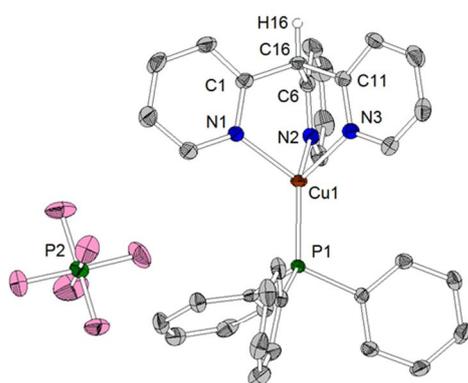
Die Cu(I)-Zentren der in Abb. 3.67 dargestellten Komplexsalze sind verzerrt tetraedrisch vom Phosphin-Liganden und von den drei N-Atomen des tpym-Liganden koordiniert. Die drei Cu–N-Bindungen weisen eine Länge zwischen 2.047(3) Å und 2.098(3) Å auf und die Cu–P-Bindungen eine zwischen 2.152(1) Å und 2.160(1) Å. Die Abwinklung des  $\text{PPh}_3$ -Liganden bezüglich der Cu1–C16-Achse ist bei den drei Salzen sehr unterschiedlich. Beim Salz  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$  wird keine Abwinklung der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe festgestellt ( $\text{P1–Cu1–C16} = 180(0)^\circ$ ), beim Salz  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$  eine geringe von 2–3° ( $\text{P1–Cu1–C16} = 177.6(0)^\circ$ ) und beim Salz  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$  eine von ca. 7–8° ( $\text{P1–Cu1–C16} = 172.6(1)^\circ$ ). Demnach sieht es so aus, dass die Abwinklung des  $\text{PPh}_3$ -Liganden bezüglich der Cu1–C16-Achse mit zunehmender Größe des Gegenions ( $\text{BF}_4 < \text{PF}_6 < \text{BPh}_4$ )

zunimmt. Ein Ausschnitt aus der Kristallpackung des Salzes  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$ , dessen Molekülstruktur die  $\text{PPh}_3$ -Abwinklung von ca.  $7^\circ$  aufweist, offenbart, dass die Abwinklung eine Folge der Wechselwirkung zwischen dem  $\text{PPh}_3$ -Liganden und dem  $\text{BPh}_4$ -Gegenion ist (Abb. 3.68). In Abb. 3.68 erkennt man, dass eine Phenyl-Gruppe des Gegenions  $\text{BPh}_4$  direkt auf den  $\text{PPh}_3$ -Liganden eines benachbarten Komplexes gerichtet ist. Um dieser sterischen Abstoßung auszuweichen, winkelt der  $\text{PPh}_3$ -Ligand in entgegengesetzte Richtung ab. Beim Komplexsalz  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$  ist die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen in allen Richtungen ausgeglichen. Eine Abwinklung des  $\text{PPh}_3$ -Liganden findet daher nicht statt (Abb. 3.69).

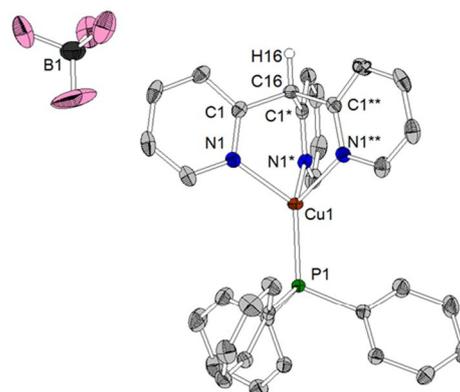
## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der drei Komplexsalze [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub>, [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> und [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub>.**

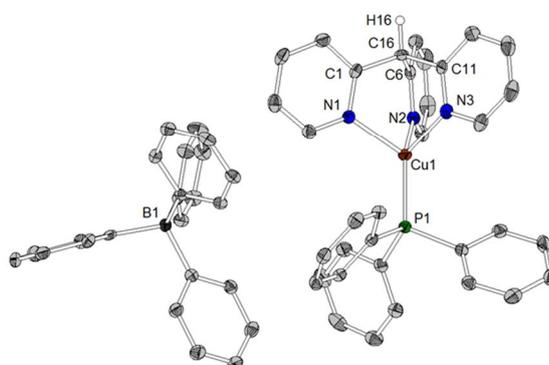
[Cu(PPh <sub>3</sub> )tpym]PF <sub>6</sub>	[Cu(PPh <sub>3</sub> )tpym]BF <sub>4</sub>	[Cu(PPh <sub>3</sub> )tpym]BPh <sub>4</sub>
Cu1–N1 2.047(3)	Cu1–N1 2.073(2)	Cu1–N1 2.056(3)
Cu1–N2 2.080(3)	Cu1–N1* ''	Cu1–N2 2.048(3)
Cu1–N3 2.075(3)	Cu1–N1** ''	Cu1–N3 2.098(3)
Cu1–P1 2.160(1)	Cu1–P1 2.158(1)	Cu1–P1 2.152(1)
Cu1–P2 6.488(0)	Cu1–B1 8.435(3)	Cu1–B1 7.341(4)
P1–Cu1–N1 124.9(1)	P1–Cu1–N1 125.3(1)	P1–Cu1–N1 132.1(1)
P1–Cu1–N2 123.4(1)	P1–Cu1–N1* ''	P1–Cu1–N2 120.3(1)
P1–Cu1–N3 127.5(1)	P1–Cu1–N1** ''	P1–Cu1–N3 121.3(1)
N1–Cu1–N2 89.6(1)	N1–Cu1–N1* 90.0(1)	N1–Cu1–N2 90.4(1)
N1–Cu1–N3 91.1(1)	N1–Cu1–N1** ''	N1–Cu1–N3 89.2(1)
N2–Cu1–N3 89.1(1)	N1*–Cu1–N1** ''	N2–Cu1–N3 92.3(1)
P1–Cu1–C16 177.6(0)	P1–Cu1–C16 180.0(0)	P1–Cu1–C16 172.6(1)



**[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub>**



**[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub>**



**[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub>**

**Abb. 3.67: Molekülstrukturen von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub>, [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> und [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub> (thermische Ellipsoide mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit) aus der Kristallstrukturanalyse. CHCl<sub>3</sub>-Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.**

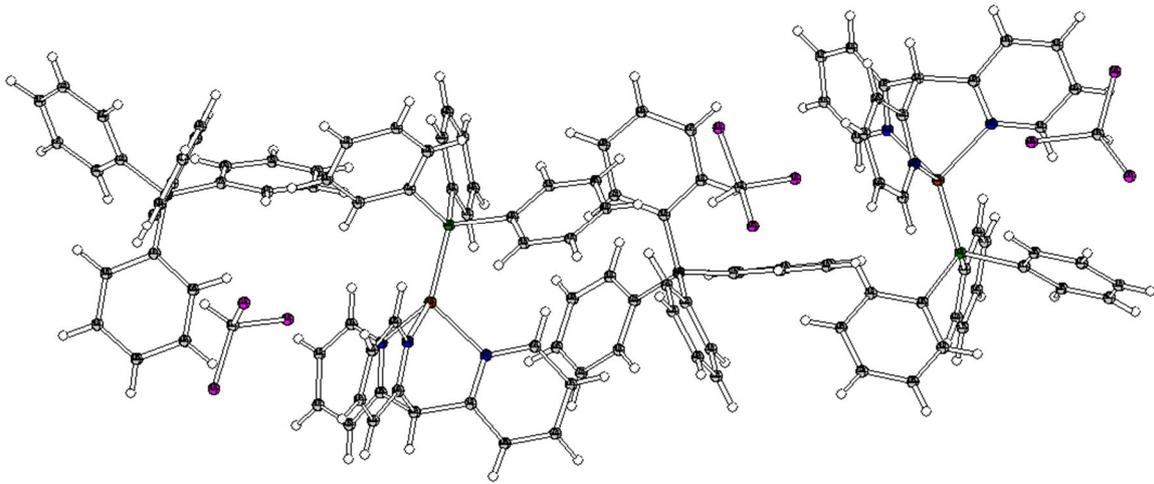


Abb. 3.68: Ausschnitt aus der Kristallpackung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub>. CHCl<sub>3</sub>-Lösungsmittelmoleküle sind in der Abbildung enthalten.

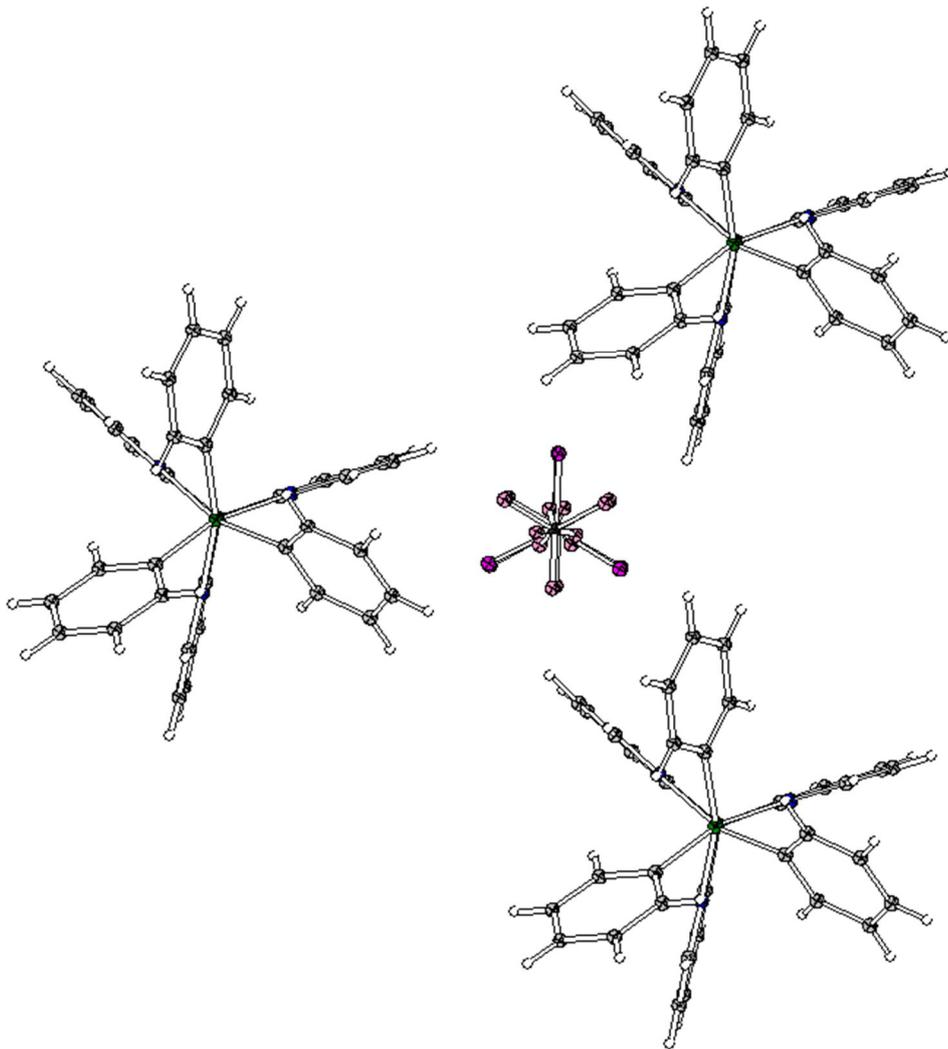
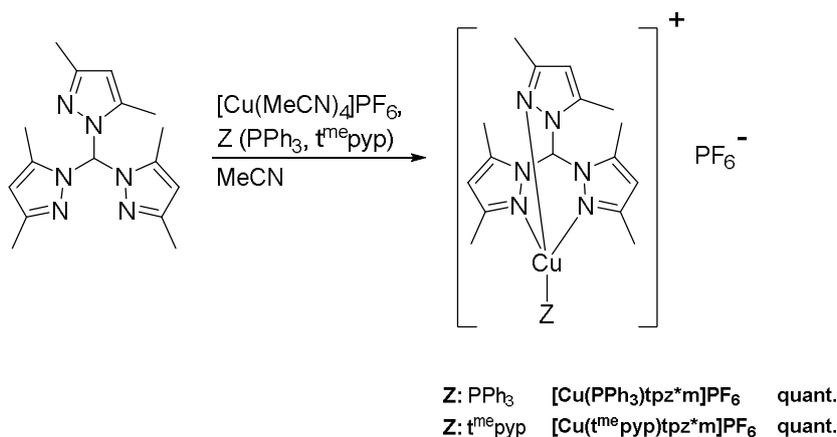


Abb. 3.69: Ausschnitt aus der Kristallpackung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub>. Das fehlgeordnete CHCl<sub>3</sub>-Lösungsmittelmolekül wird in der Abbildung von einem fehlgeordneten BF<sub>4</sub>-Anion überdeckt.

### 3.4.2.4 Cu(I)-Komplexsalz von tpz\*m

In der Literatur finden sich eine ganze Reihe an kationischen Cu(I)-Komplexen mit Tris(2-pyrazolyl)methan- und Phosphin-Liganden.<sup>379-382</sup> Zudem ist ein neutraler Cu(I)-Komplex mit Tris(2-pyrazolyl)methanid-Liganden bekannt.<sup>383</sup> Da einige dieser Verbindungen cytotoxische Aktivitäten aufweisen, werden sie in der Medizin als Alternative zu Pt(II)-Derivaten bei der Tumorbekämpfung getestet.<sup>382</sup>

Die beiden in dieser Doktorarbeit vorgestellten Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{m}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{t}^{\text{me}}\text{pyp})\text{tpz}^*\text{m}]\text{PF}_6$  sind in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Durch Umsetzung von  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  mit tpz\*m und Phosphin ( $\text{PPh}_3$  bzw.  $\text{t}^{\text{me}}\text{pyp}$ ) konnten sie in dieser Arbeit quantitativ erhalten werden (Schema 3.50). Bei Bestrahlung mit UV-Licht zeigen beide Komplexsalze keine Lumineszenz, auch nicht nach Abkühlung auf Flüssigstickstoff-Temperatur.



Schema 3.50: Übersicht über die in dieser Doktorarbeit hergestellten neuen kationischen Cu(I)-Komplexe mit tpz\*m-Liganden und  $\text{PF}_6^-$ -Anion.

### 3.4.3 Quantenchemische und photophysikalische Untersuchungen

#### 3.4.3.1 Cu(I)-Komplexsalze von tpyo - [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpyo]PF<sub>6</sub> und [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpyo]PF<sub>6</sub>

##### 3.4.3.1.1 Quantenchemische Rechnungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen zu [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpyo]<sup>+</sup> und [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpyo]<sup>+</sup> vorgestellt. Da sich ihre Ergebnisse nur unwesentlich voneinander unterscheiden, soll der Fokus der Diskussion auf dem Komplexkation [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpyo]<sup>+</sup> liegen.

Bei den quantenchemischen Berechnungen kamen *DFT*- und *TD-DFT*-Methoden zum Einsatz. Als Funktional diente B3LYP<sup>175-177</sup> und als Basissatz def2-SVP<sup>178-179</sup>. Für die Optimierung der S<sub>0</sub>- und T<sub>1</sub>-Struktur wurde *DFT* angewendet, für die Optimierung der S<sub>1</sub>-Struktur *TD-DFT*. Die Berechnung der Übergangsenergien erfolgte mittels *TD-DFT*-Methoden ausgehend von der optimierten S<sub>0</sub>- bzw. T<sub>1</sub>-Struktur (Absorption bzw. Emission). Bei beiden Komplexkationen erfüllten die Strukturoptimierungen für den S<sub>0</sub>-Zustand – trotz zahlreicher Optimierungsschritte – nicht die implementierten Standard-Konvergenzkriterien des Programms GAUSSIAN09. Daher wurde jeweils die energetisch niedrigste Struktur aus der Strukturoptimierung ausgewählt und als strukturoptimiert betrachtet. Eine Erklärung für das Nicht-Gelingen der Strukturoptimierungen könnte sein, dass die *PES* der Komplexe aufgrund ihrer frei-drehbaren PPh<sub>3</sub> bzw. AsPh<sub>3</sub>-Gruppen so flach ist, dass das Erreichen des strukturellen Energieminimums innerhalb der gewählten Konvergenzkriterien nicht möglich war. Im Optimierungsverfahren äußerte sich dies darin, dass eine sich wiederholende Divergenz zwischen Strukturen auftrat, deren Energien sich nur unwesentlich voneinander unterschieden hatten. Eine Frequenzrechnung der nicht vollständig optimierten S<sub>0</sub>-Strukturen wurde nicht durchgeführt. Von den T<sub>1</sub>- und S<sub>1</sub>-Strukturen, die allesamt die internen Konvergenzkriterien des Programms erfüllten, wurden hingegen Frequenzen berechnet. Im Falle der beiden T<sub>1</sub>-Strukturen traten bei den Berechnungen keine imaginären Moden auf, was bedeutet, dass die Strukturen Energieminima auf der *PES* darstellen. Bei den beiden S<sub>1</sub>-Strukturen hingegen wurde jeweils eine einzige imaginäre Mode ermittelt. Da die Wellenzahlen dieser Moden jedoch sehr klein waren (in Wellenzahlen

ausgedrückt:  $-9 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $-12 \text{ cm}^{-1}$ ), konnte angenommen werden, dass die  $S_1$ -Strukturen energetische Minima auf der *PES* darstellen.

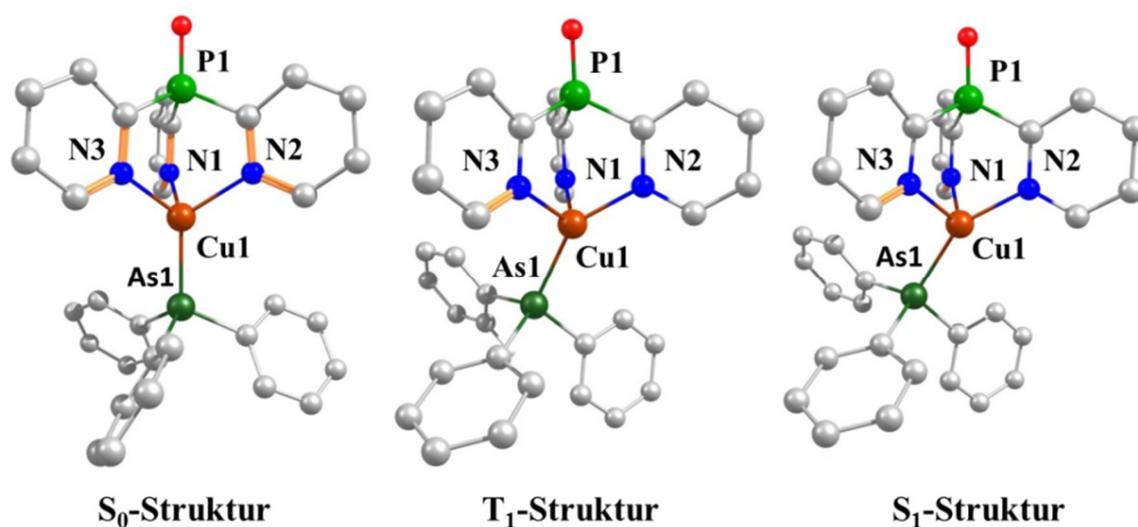


Abb. 3.70: Optimierte  $S_0$ -,  $T_1$ - und  $S_1$ -Strukturen von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$ . Für die Berechnungen wurden *DFT*- und *TD-DFT*-Methoden mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz def2-SVP verwendet. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome in den Strukturen weggelassen.

Tab. 3.17: Berechnete Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die  $S_0$ -,  $T_1$ -, und  $S_1$ -Strukturen von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$ .

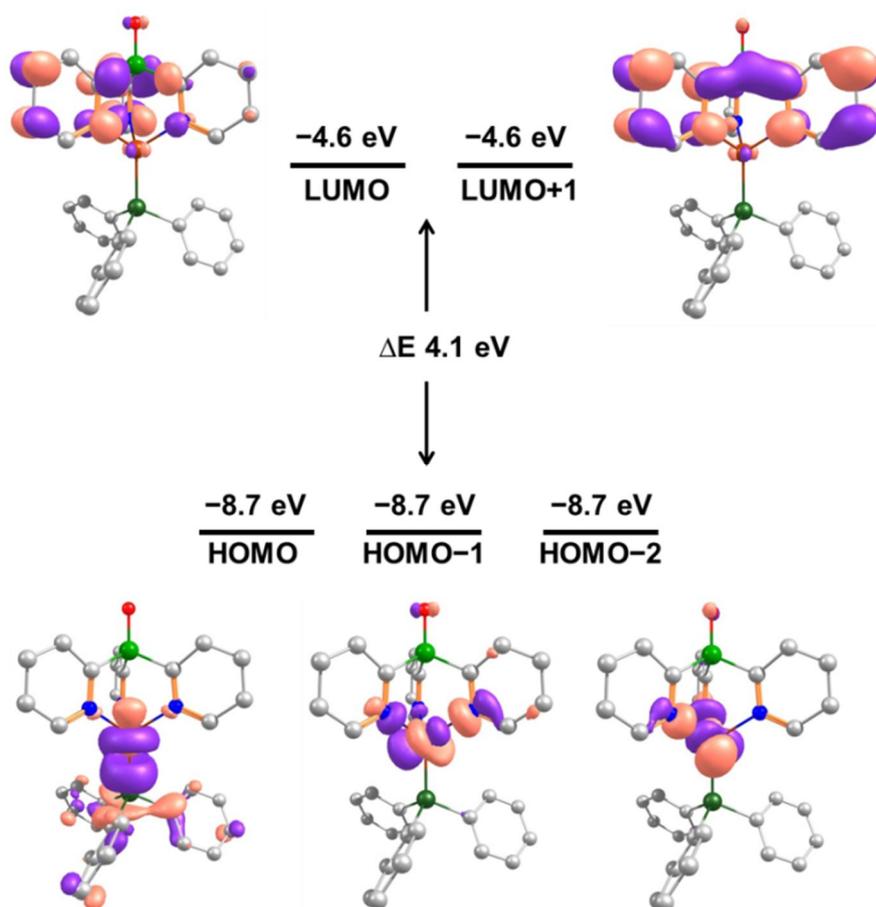
	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]^+$ $Z_{\text{Lig}}: \text{P1}$			$[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$ $Z_{\text{Lig}}: \text{As1}$		
	$S_0$	$T_1$	$S_1$	$S_0$	$T_1$	$S_1$
Cu1–N1	2.152	2.018	2.162	2.139	2.009	2.150
Cu1–N2	2.147	1.993	2.020	2.139	1.988	2.014
Cu1–N3	2.149	2.161	2.162	2.139	2.147	2.147
Cu1– $Z_{\text{Lig}}$	2.265	2.369	2.343	2.361	2.462	2.442
$Z_{\text{Lig}}$ –Cu1–N1	122.2	106.0	104.5	121.7	106.1	103.9
$Z_{\text{Lig}}$ –Cu1–N2	122.4	145.3	149.7	121.6	145.0	150.5
$Z_{\text{Lig}}$ –Cu1–N3	122.1	108.8	106.9	121.6	108.3	105.9
$Z_{\text{Lig}}$ –Cu1–P1	179.8	155.8	152.7	179.9	155.7	151.5

Beginnen soll die Diskussion mit einem Vergleich der drei optimierten Strukturen  $S_0$ ,  $T_1$  und  $S_1$  von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$  (Abb. 3.70). Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.17 zusammengefasst. Analog zum Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$  können auch beim Komplexation  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$  im Wesentlichen drei Unterschiede zwischen der  $S_0$ -Struktur und den beiden Strukturen  $T_1$  und  $S_1$  festgestellt werden:

Erstens winkelt in den Strukturen  $S_1$  und  $T_1$  im Vergleich zur Struktur  $S_0$  der monodentate Ligand  $\text{AsPh}_3$  mit seinem As1-Atom bezüglich der  $\text{Cu1-Z}_{\text{Lig}}$ -Achse ( $\text{Z}_{\text{Lig}}$ : As1) ab. In der  $S_1$ -Struktur ist diese Abwinklung mit  $\text{As1-Cu1-P1} = 151.5^\circ$  etwas stärker ausgeprägt als in der  $T_1$ -Struktur mit  $\text{As1-Cu1-P1} = 155.7^\circ$ . Zweitens sind die drei  $\text{Cu1-N}$ -Bindungslängen in den  $T_1$ - und  $S_1$ -Strukturen nicht mehr gleich lang wie in der  $S_0$ -Struktur ( $S_0$ :  $\text{Cu1-N1} = 2.139 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu1-N2} = 2.139 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu1-N3} = 2.139 \text{ \AA}$ ). In der  $T_1$ -Struktur werden zwei der drei  $\text{Cu1-N}$ -Bindungen kürzer und eine länger ( $T_1$ :  $\text{Cu1-N1} = 2.009 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu1-N2} = 1.988 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu1-N3} = 2.147 \text{ \AA}$ ). In der  $S_1$ -Struktur hingegen ist die Situation genau *vice versa* zur  $T_1$ -Struktur; hier werden zwei der drei  $\text{Cu1-N}$ -Bindungen länger und eine wird kürzer ( $S_1$ :  $\text{Cu1-N1} = 2.150 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu1-N2} = 2.014 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu1-N3} = 2.147 \text{ \AA}$ ). Und drittens ist die  $\text{Cu1-Z}_{\text{Lig}}$ -Bindung ( $\text{Z}_{\text{Lig}}$ : As1) in den Strukturen  $T_1$  und  $S_1$  etwas länger als in der  $S_0$ -Struktur ( $S_0$ :  $\text{Cu1-Z}_{\text{Lig}} = 2.361 \text{ \AA}$ ;  $T_1$ :  $\text{Cu1-Z}_{\text{Lig}} = 2.462 \text{ \AA}$ ;  $S_1$ :  $\text{Cu1-Z}_{\text{Lig}} = 2.442 \text{ \AA}$ ).

Als Ursache für das Auftreten der Strukturverzerrungen im angeregten Zustand kann genannt werden entweder die Änderung der Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand aufgrund des ausgeprägten *MLCT*-Charakters beim elektronischen Übergang<sup>133, 181-183</sup> oder der *JAHN-TELLER*-Effekt aufgrund des formalen  $d^9$ - $\text{Cu(II)}$ -Komplexes im angeregten Zustand (siehe Erläuterungen im Kapitel 3.1.4.1.1).<sup>184-185</sup>

Im Schema 3.51 ist das Energieniveauschema von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyp}]^+$  im Bereich der Grenzorbitale dargestellt. Es zeigt jeweils drei quasi entartete besetzte Grenzorbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 ( $E = -8.7 \text{ eV}$ ) und zwei entartete unbesetzte Grenzorbitale LUMO und LUMO+1 ( $E = -4.6 \text{ eV}$ ). Der Energieabstand zwischen besetzten und unbesetzten Grenzorbitalen beträgt  $\Delta E = 4.1 \text{ eV}$ . Die Grenzorbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 sind hauptsächlich auf dem Cu-Atom lokalisiert, die Grenzorbitale LUMO und LUMO+1 hingegen auf zwei der drei Pyridyl-Ringe des Tripod-Liganden.



Schema 3.51: Energieniveauschema von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$  mit zugehörigen Molekülorbitalen (MOs) für den Grundzustand. Die Kontur-Werte der MOs betragen 0.04. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome in den Strukturen weggelassen.

Um Hinweise über die Art der elektronischen Übergänge beim Komplexbildung  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$  zu erhalten, sind *TD-DFT*-Rechnungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 3.18 dargestellt. Sie zeigen, dass ausgehend von der  $S_0$ -Struktur die fünf energetisch-niedrigsten Übergänge hauptsächlich Übergänge zwischen den besetzten und unbesetzten Grenzorbitale darstellen und somit als *MLCT*-Übergänge klassifiziert werden können. Außerdem zeigen die Rechnungen, dass die Zustände  $T_1$  und  $S_1$  mit optimierten Strukturen durch einen  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ -Übergang entstanden sind, was bedeutet, dass diese Zustände einen hohen *MLCT*-Charakter aufweisen.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.18:** Auflistung einiger für die Absorption und Emission relevanter Übergänge beim Komplektion [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpyp]<sup>+</sup>. Für die *TD-DFT*-Berechnungen (B3LYP/def2-SVP) wurden die optimierte S<sub>0</sub>-Struktur (Absorption) sowie die optimierten T<sub>1</sub>- und S<sub>1</sub>-Strukturen (Emission) verwendet. Die für die Berechnung der Übergänge verwendete optimierte Struktur ist „fett“ markiert. Die Angaben in % geben an, wie hoch die Anteile dieser MO-Übergänge bei der Beschreibung des jeweiligen angeregten Zustands sind.

Art	Übergang	MO-Hauptbeteiligungen am Übergang	Klassifikation	
Absorption	<b>S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub></b>	HOMO-2 → LUMO (49 %)	<i>MLCT</i>	
		HOMO-1 → LUMO+1 (49 %)		
	<b>S<sub>0</sub> → S<sub>2</sub></b>	HOMO-2 → LUMO (23 %)		<i>MLCT</i>
		HOMO-2 → LUMO+1 (25 %)		
		HOMO-1 → LUMO (26 %)		
		HOMO-1 → LUMO+1 (22 %)		
	<b>S<sub>0</sub> → S<sub>3</sub></b>	HOMO-2 → LUMO (26 %)		<i>MLCT</i>
		HOMO-2 → LUMO+1 (23 %)		
		HOMO-1 → LUMO (23 %)		
		HOMO-1 → LUMO+1 (26 %)		
<b>S<sub>0</sub> → S<sub>4</sub></b>	HOMO → LUMO (95 %)	<i>MLCT</i>		
<b>S<sub>0</sub> → S<sub>5</sub></b>	HOMO → LUMO+1 (93 %)	<i>MLCT</i>		
Emission	<b>S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub></b>	HOMO → LUMO (95 %)	<i>MLCT</i>	
	<b>S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub></b>	HOMO → LUMO (97 %)	<i>MLCT</i>	

### 3.4.3.1.2 Photophysikalische Messungen

In diesem Kapitel werden die photophysikalischen Eigenschaften der Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  diskutiert. Da sich ihre Eigenschaften nicht grundlegend voneinander unterscheiden, soll der Schwerpunkt der Diskussion auf dem Salz  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  liegen.

In Abb. 3.71 sind die Pulver-Emissionsspektren von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  dargestellt, und zwar bei 50 K (rote Linie) und bei 300 K (schwarze Linie). Die Spektren zeigen jeweils eine breite und unstrukturierte Bande, was auf eine *Charge-Transfer*-Bande hindeutet.<sup>26, 105, 134-137, 190</sup> Quantenchemische Rechnungen legen nahe, dass es sich hierbei um *MLCT*-Banden handelt (siehe Tab. 3.18, Kapitel 3.4.3.1.1). Die Lumineszenz beider Salze ist sehr intensiv und blau. Die Emissionswellenlänge von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  beträgt  $\lambda_{\text{max}}(300\text{ K}) = 475\text{ nm}$  und die von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$   $\lambda_{\text{max}}(300\text{ K}) = 485\text{ nm}$ . Das Salz  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  weist von allen in dieser Arbeit untersuchten Cu(I)-Komplexen die höchste Photolumineszenz-Quantenausbeute auf. Sie beträgt je nach Temperatur  $\Phi_{\text{PL}}(77\text{ K}) = 85\%$  bzw.  $\Phi_{\text{PL}}(300\text{ K}) = 75\%$  (Tab. 3.19).

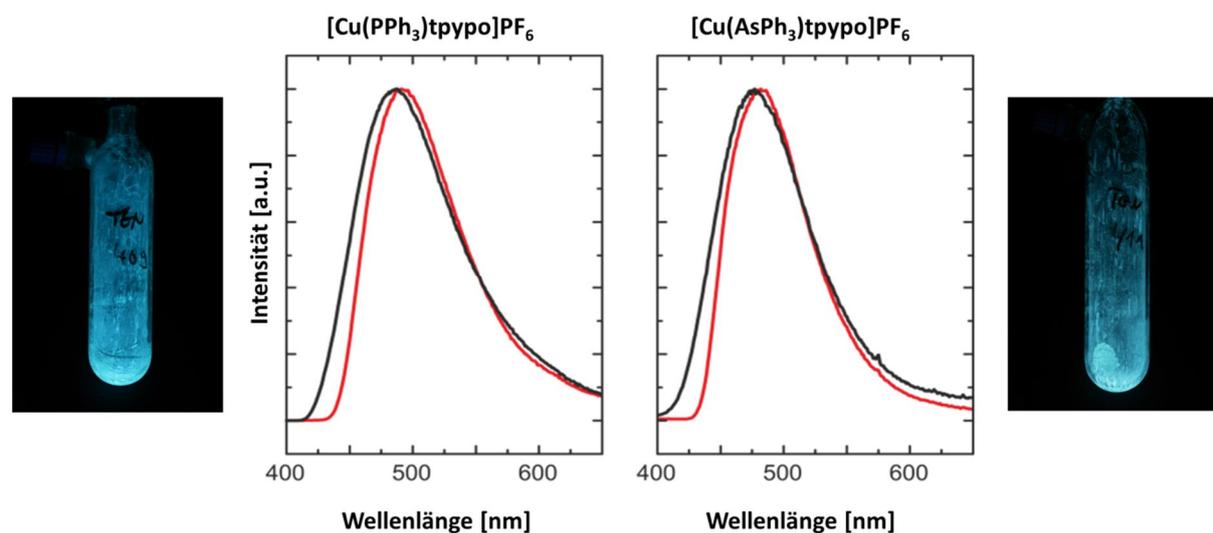


Abb. 3.71: Pulver-Emissionsspektren von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  aufgenommen bei 50 K (rote Linie) und 300 K (schwarze Linie). Die Proben sind mit  $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$  angeregt worden. Die Photographien der mit UV-Licht bestrahlten Pulverproben wurden bei Raumtemperatur gemacht.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.19: Photophysikalische Eigenschaften von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> und [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> bei 77 K und 300 K.  $\lambda_{\max}$  repräsentiert das Emissionsmaximum,  $\tau$  die Lebensdauer,  $\tau_r$  die radiative Lebensdauer,  $\Phi_{\text{PL}}$  die Quantenausbeute der Photolumineszenz,  $k_r$  die radiative Rate und  $k_{\text{nr}}$  die nicht-radiative Rate. Weiterhin gilt:  $k_r = \Phi_{\text{PL}}/\tau$ ,  $k_{\text{nr}} = (1 - \Phi_{\text{PL}})/\tau$  und  $\tau_r = 1/k_r$ .**

		[Cu(PPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub>	[Cu(AsPh <sub>3</sub> )tpypo]PF <sub>6</sub>
<b>Pulver</b>	$\lambda_{\max}$ (300 K) [nm]	485	475
<b>300 K</b>	$\tau$ (300 K) [ $\mu\text{s}$ ]	13	13
	$\tau_r$ (300 K) [ $\mu\text{s}$ ]	24	17
	$\Phi_{\text{PL}}$ (300 K) [%]	53	75
	$k_r$ (300 K) [ $10^4 \text{ s}^{-1}$ ]	4.1	5.8
	$k_{\text{nr}}$ (300 K) [ $10^4 \text{ s}^{-1}$ ]	3.6	1.9
	<b>Pulver</b>	$\lambda_{\max}$ (77 K) [nm]	490
<b>77 K</b>	$\tau$ (77 K) [ $\mu\text{s}$ ]	22	20
	$\tau_r$ (77 K) [ $\mu\text{s}$ ]	37	23
	$\Phi_{\text{PL}}$ (77 K) [%]	60	85
	$k_r$ (77 K) [ $10^4 \text{ s}^{-1}$ ]	2.7	4.3
	$k_{\text{nr}}$ (77 K) [ $10^4 \text{ s}^{-1}$ ]	1.8	0.8
	<b>PMMA</b>	$\lambda_{\max}$ (300 K) [nm]	510
<b>300 K</b>	$\Phi_{\text{PL}}$ (300 K) [%]	18	20

Als nächstes soll untersucht werden, ob [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> ein *TADF*-Emitter ( $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang), ein Phosphoreszenz-Emitter ( $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang), oder ein kombinierter *TADF*- und Phosphoreszenz-Emitter ( $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang und  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang) ist. Um dies zu klären, wurde die Lebensdauer  $\tau$  in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Durch Einsetzen von  $\tau(T)$  in die Fitfunktion von Gleichung 4 lassen sich verschiedene Größen berechnen,<sup>137, 190</sup> die zum größeren Verständnis der Photophysik von [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> beitragen.

$$\tau(T) = \frac{1 + e^{-\frac{\Delta E(\text{II-I})}{k_B T}} + e^{-\frac{\Delta E(\text{III-I})}{k_B T}} + e^{-\frac{\Delta E(S_1-I)}{k_B T}}}{\frac{1}{\tau(\text{I})} + \frac{1}{\tau(\text{II})} e^{-\frac{\Delta E(\text{II-I})}{k_B T}} + \frac{1}{\tau(\text{III})} e^{-\frac{\Delta E(\text{III-I})}{k_B T}} + \frac{1}{\tau(S_1)} e^{-\frac{\Delta E(S_1-I)}{k_B T}}}$$

**Gleichung 4:** Fitfunktion für die Lebensdauer  $\tau(T)$  in einem Vier-Zustands-System. I, II, III repräsentieren die drei Unterzustände des  $T_1$ -Zustands und  $S_1$  den  $S_1$ -Zustand.  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Es soll vereinfachend angenommen werden:  $\Delta E(S_1 - I) = \Delta E(S_1 - T_1)$  und  $\Delta E(\text{II-I}) = 0 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Fitfunktion von Gleichung 4 beschreibt die Gesamtlebensdauer  $\tau$  eines Ensembles von angeregten Emittlern in Abhängigkeit von den individuellen Lebensdauern vierer Zustände. Diese Zustände sind der  $S_1$ -Zustand und die drei  $T_1$ -Unterzustände I, II und III.

Der Besetzungsgrad der einzelnen Zustände wird durch die Temperatur  $T$  festgelegt und durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben.

Um die Unbekannten in Gleichung 4 möglichst genau zu bestimmen, sollten möglichst viele Messungen innerhalb eines großen Temperaturbereichs durchgeführt werden. Vom Pulver des Salzes  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  erfolgten circa 60 Messungen bei Temperaturen zwischen 1.6 K und 300 K (Abb. 3.72).

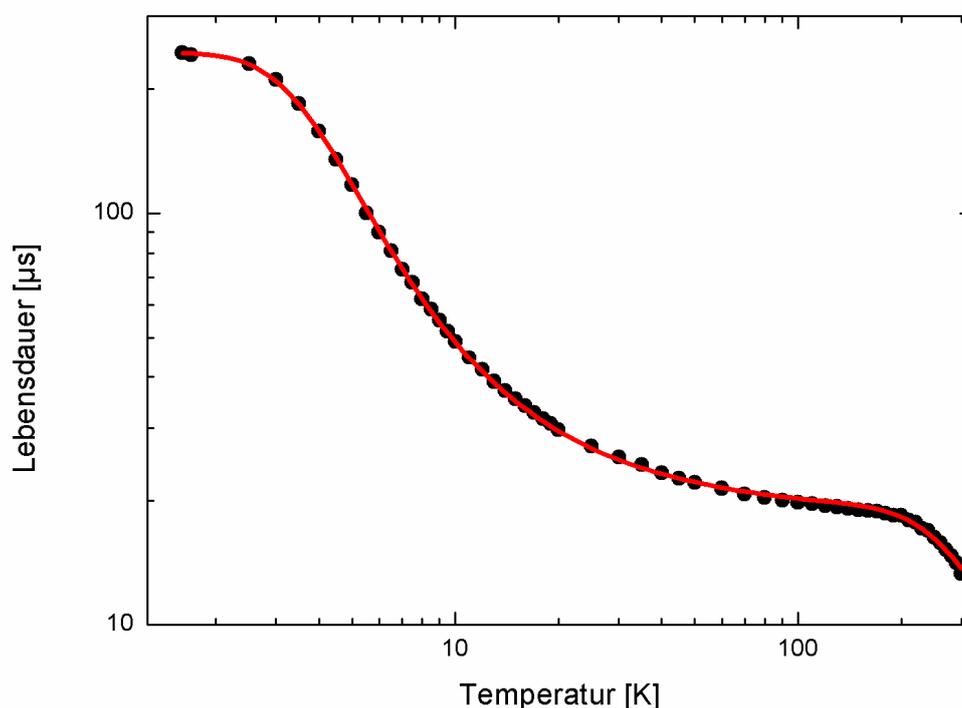


Abb. 3.72: Auftragung der Lebensdauern  $\tau$  des angeregten Zustands von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  gegen die Temperatur  $T$ . Die rote Linie repräsentiert die Fitfunktion nach Gleichung 4.

Bei  $T = 1.6$  K beträgt die Lebensdauer der angeregten Emitter  $\tau = 240 \mu\text{s}$ . Wird die Temperatur erhöht, nimmt  $\tau$  ab und erreicht bei 60 K ein Plateau. Die Lebensdauer innerhalb dieses Plateaus beträgt  $\tau = 20 \mu\text{s}$  und entspricht der  $T_1$ -Lebensdauer. Ab 200 K nimmt die Lebensdauer  $\tau$  wieder ab und erreicht bei 300 K mit  $\tau = 13 \mu\text{s}$  ein vorläufiges Minimum. Aus technischen Gründen konnten bei noch höheren Temperaturen keine Messungen mehr durchgeführt werden.

Um den in Abb. 3.72 dargestellten Kurvenverlauf nachzuvollziehen, muss berücksichtigt werden, dass der Besetzungsgrad der einzelnen angeregten Zustände von der zur

Verfügung stehenden thermischen Energie abhängt. Je größer diese ist, desto höher ist auch der Besetzungsgrad der energetisch höheren Zustände.

Bei einer Temperatur von 1.6 K sind die untersten Niveaus I und II des  $T_1$ -Zustands bereits vollständig besetzt. Da die Niveaus I und II energetisch sehr dicht beieinander liegen (vermutlich  $\Delta E(\text{II-I}) < 1 \text{ cm}^{-1}$ ), können sie als entartet angesehen werden. Wird die Entartung von I und II in Gleichung 4 berücksichtigt, erhält man für die individuellen Lebensdauern der Zustände  $\tau(\text{I}) = 240 \text{ }\mu\text{s}$  und  $\tau(\text{II}) = 240 \text{ }\mu\text{s}$ . Wird die Temperatur von 1.6 K schrittweise erhöht, erfolgt ab einer bestimmten Temperatur eine Besetzung des dritten  $T_1$ -Niveaus III. Den Beginn der Besetzung von III kann im Kuvverlauf am deutlichen Abfall der Lebensdauer  $\tau$  erkannt werden. Je höher der Besetzungsgrad von III ist, desto kürzer wird  $\tau$ . Der Grund für die Abnahme von  $\tau$  ist, dass energetisch höhere  $T_1$ -Unterniveaus durch effektivere Kopplung mit höherliegenden  $^1\text{MLCT}$ -Zuständen im Allgemeinen höhere Singulett-Anteile aufweisen und dadurch der Übergang  $\text{III} \rightarrow \text{S}_0$  erlaubter wird als die Übergänge  $\text{I} \rightarrow \text{S}_0$  oder  $\text{II} \rightarrow \text{S}_0$ .<sup>27</sup> Die individuelle Lebensdauer von III kann nach Gleichung 4 mit  $\tau(\text{III}) = 6 \text{ }\mu\text{s}$  berechnet werden. Bei ca. 180 K ist die Besetzung von III am größten und die Lebensdauer mit  $\tau = 20 \text{ }\mu\text{s}$  vorerst am kleinsten. Eine weitere Abnahme von  $\tau$  erfolgt erst wieder, wenn der  $\text{S}_1$ -Zustand populierte wird. Die Population des  $\text{S}_1$ -Zustands tritt bei ca. 180 K ein, was am zweiten deutlichen Abfall der Kurve in Abb. 3.72 zu erkennen ist. Bei 300 K nimmt die Lebensdauer  $\tau$  in der Messreihe ihren vorläufig niedrigsten Wert von  $\tau = 13 \text{ }\mu\text{s}$  an. Die individuelle Lebensdauer des  $\text{S}_1$ -Zustands wird über Gleichung 4 bestimmt und beträgt  $\tau(\text{S}_1) = 400 \text{ ns}$  ( $\pm 200 \text{ ns}$ ).

Neben den intrinsischen Lebensdauern  $\tau(\text{I})$ ,  $\tau(\text{II})$ ,  $\tau(\text{III})$  und  $\tau(\text{S}_1)$  können mit Gleichung 4 weitere Informationen über die photophysikalischen Eigenschaften von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  erhalten werden. Hierzu zählen u. a. die Nullfeldaufspaltung  $ZFS = \Delta E(\text{III-I})$  sowie die Energiedifferenz  $\Delta E(\text{S}_1-T_1)$ . Für  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  beträgt die  $ZFS$  ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$ , was für einen Cu(I)-Komplex relativ groß ist. Bei  $TADF$ -Cu(I)-Emitttern liegt die  $ZFS$  meist bei  $< 2 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>26-27, 56, 107, 348</sup> Die über Gleichung 4 erhaltene Energiedifferenz  $\Delta E(\text{S}_1-T_1)$  beträgt  $\Delta E(\text{S}_1-T_1) = 780 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 120 \text{ cm}^{-1}$ ) und stimmt gut mit  $\Delta E(\text{S}_1-T_1) = 550 \text{ cm}^{-1}$  (B3LYP/def2-SVP) aus quantenchemischen Berechnungen überein.

Die Anteile der Triplett-Intensität  $I(T_1)$  und der Singulett-Intensität an der Gesamtemissionsintensität  $I_{Ges}$  können über Gleichung 5 und Gleichung 6 bestimmt werden. Es soll angenommen werden, dass  $\Phi_{PL}(T_1)$  und  $\Phi_{PL}(S_1)$  nicht von der Temperatur abhängen und die Population der Zustände  $T_1$  und  $S_1$  über eine Boltzmann-Verteilung (schnelle Gleichgewichtseinstellung) erfolgt.<sup>56</sup>

$$\frac{I(T_1)}{I_{Ges}} = \left[ 1 + \frac{\Phi_{PL}(S_1)\tau(T_1)}{3\Phi_{PL}(T_1)\tau(S_1)} e^{-\Delta E(S_1-T_1)/k_B T} \right]^{-1}$$

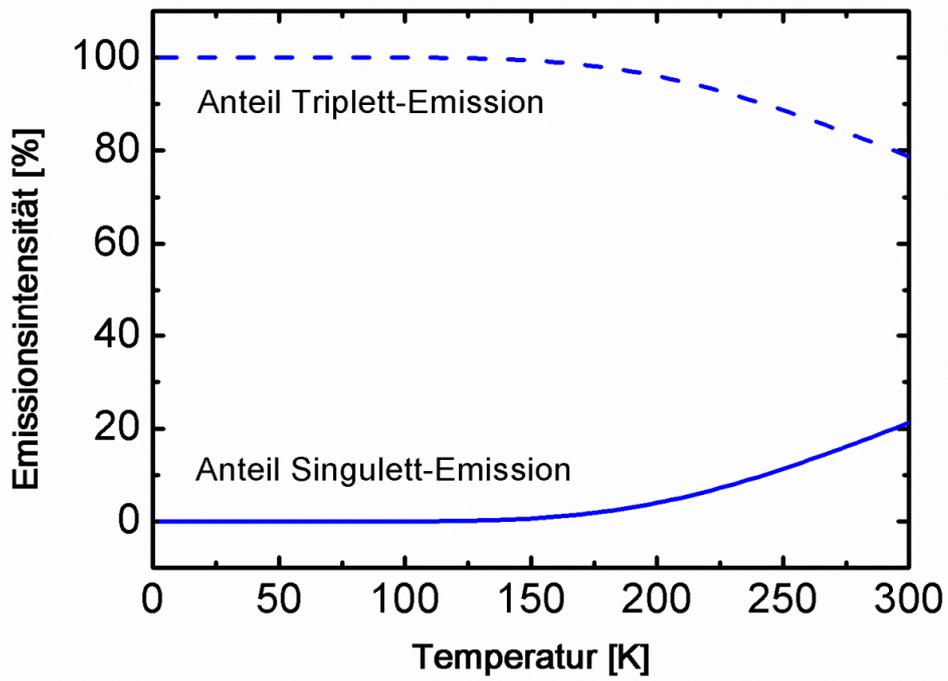
**Gleichung 5: Anteil der  $T_1$ -Emission an der Intensität der Gesamtemission.**  $I(T_1)$  bezeichnet die Triplett-Intensität an der Emission,  $I_{Ges}$  die Gesamtemissionsintensität,  $\Phi_{PL}(S_1)$  die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Singulett-Emission,  $\Phi_{PL}(T_1)$  die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Triplett-Emission,  $\tau(T_1)$  die  $T_1$ -Lebensdauer,  $\tau(S_1)$  die  $S_1$ -Lebensdauer,  $\Delta E(S_1-T_1)$  die Energielücke zwischen dem  $S_1$ - und dem  $T_1$ -Zustand,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.<sup>56</sup>

$$\frac{I(S_1)}{I_{Ges}} = 1 - \left[ 1 + \frac{\Phi_{PL}(S_1)\tau(T_1)}{3\Phi_{PL}(T_1)\tau(S_1)} e^{-\Delta E(S_1-T_1)/k_B T} \right]^{-1}$$

**Gleichung 6: Anteil der  $S_1$ -Emission an der Intensität der Gesamtemission.** Anteil der  $T_1$ -Emission an der Intensität der Gesamtemission.  $I(S_1)$  bezeichnet die Triplett-Intensität an der Emission,  $I_{Ges}$  die Gesamtemissionsintensität,  $\Phi_{PL}(S_1)$  die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Singulett-Emission,  $\Phi_{PL}(T_1)$  die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Triplett-Emission,  $\tau(T_1)$  die  $T_1$ -Lebensdauer,  $\tau(S_1)$  die  $S_1$ -Lebensdauer,  $\Delta E(S_1-T_1)$  die Energielücke zwischen dem  $S_1$ - und dem  $T_1$ -Zustand,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.<sup>56</sup>

Nimmt man an, dass die Emission bei  $T = 77$  K aus dem  $T_1$ -Zustand erfolgt, gilt  $\tau(T_1) = \tau(77 \text{ K}) = 20 \text{ } \mu\text{s}$  und  $\Phi_{PL}(T_1) = \Phi_{PL}(77 \text{ K}) = 0.85$ . Die Lebensdauer  $\tau(S_1) = 400 \text{ ns}$  ( $\pm 200 \text{ ns}$ ) und die Energiedifferenz  $\Delta E(S_1-T_1) = 780 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 120 \text{ cm}^{-1}$ ) konnten über Gleichung 4 erhalten werden. Die Quantenausbeute  $\Phi_{PL}(S_1)$  lässt sich berechnen über  $\Phi_{PL}(S_1) = k_r(S_1)/(k_r(S_1) + k_{nr}(S_1)) = 0.58$ , wobei  $k_r(S_1) = k_r(S_1+T_1) - k_r(T_1) = k_r(300 \text{ K}) - k_r(77 \text{ K})$  und  $k_{nr}(S_1) = k_{nr}(S_1+T_1) - k_{nr}(T_1) = k_{nr}(300 \text{ K}) - k_{nr}(77 \text{ K})$  ist.

Setzt man in Gleichung 5 und Gleichung 6 die Werte  $\tau(T_1) = 0.85$ ,  $\tau(S_1) = 400 \text{ ns}$ ,  $\Phi_{PL}(T_1) = 0.85$ ,  $\Phi_{PL}(S_1) = 0.58$  und  $\Delta E(S_1-T_1) = 780 \text{ cm}^{-1}$  ein und trägt  $I(T_1)$  bzw.  $I(S_1)$  gegen die Temperatur auf, gelangt man zum Ergebnis, dass bei 300 K die Intensität an der Emission aus ca. 80 % Triplett-Anteil und ca. 20 % Singulett-Anteil besteht. Im Gesamten handelt es sich bei  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  somit um einen kombinierten *TADF*- und Phosphoreszenz-Emitter mit erhöhtem Phosphoreszenz-Anteil (Schema 3.52).



Schema 3.52: Anteile der Triplett- und Singulett-Emission an der Gesamtemissionsintensität in Abhängigkeit von der Temperatur von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpyo}]\text{PF}_6$ .

### 3.4.3.2 Cu(I)-Komplexsalze von tpym – [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub>, [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> und [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub>

#### 3.4.3.2.1 Quantenchemische Rechnungen

In diesem Kapitel wird der kationische Komplex [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]<sup>+</sup> quantenchemisch untersucht, um im nachfolgenden Kapitel 3.4.3.2 die Photophysik der drei Komplexsalze [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub>, [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> und [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub> zu verstehen. Zu diesem Zweck sind *DFT*- und *TD-DFT*-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP<sup>175-177</sup> sowie dem Basissatz def2-SVP<sup>178-179</sup> durchgeführt worden. Ausgehend von den Atomkoordinaten aus einer Kristallstruktur sind Strukturoptimierungen für den Grundzustand (S<sub>0</sub>) und für die beiden ersten angeregten Zustände (T<sub>1</sub> und S<sub>1</sub>) erfolgt. Im Gegensatz zur S<sub>0</sub>- und T<sub>1</sub>-Struktur, die mit *DFT*-Methoden optimiert worden sind, ist die Struktur des S<sub>1</sub>-Zustands mit *TD-DFT*-Methoden optimiert worden. Um herauszufinden, ob die optimierten Strukturen energetische Minima auf der Potentialhyperfläche (*PES*) darstellen, sind Frequenzrechnungen durchgeführt worden. Da für die Schwingungen der optimierten Strukturen keine imaginären Moden aufgetreten sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Strukturen für den jeweiligen Zustand energetische Minima darstellen.

Die optimierten Strukturen des S<sub>0</sub>-, T<sub>1</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustands sollen nun miteinander verglichen werden. Im Grundzustand weist die Struktur von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]<sup>+</sup> eine gestaffelte Konformation auf. Die drei Phenyl-Gruppen des PPh<sub>3</sub>-Liganden und die drei Pyridyl-Gruppen des Tripod-Liganden sind so ausgerichtet, dass sie jeweils auf Lücke stehen. Die drei Cu1–N-Bindungen sind gleich lang und betragen ca. 2.14 Å. Das P1-Atom hat einen Abstand zum Cu1-Atom von 2.24 Å und befindet sich genau auf der Cu1–C16-Achse (P1–Cu1–C16 ≈ 180°). Im Grundzustand ist der PPh<sub>3</sub>-Ligand nicht abgewinkelt. Im T<sub>1</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand verzerrt sich die Struktur des Komplexes. Strukturell äußert sich dies darin, dass zum einen die drei Cu1–N-Bindungen nicht mehr gleich lang sind und zum anderen der PPh<sub>3</sub>-Ligand bezüglich der Cu1–C16-Achse abgewinkelt ist (Abb. 3.73 und Tab. 3.20).

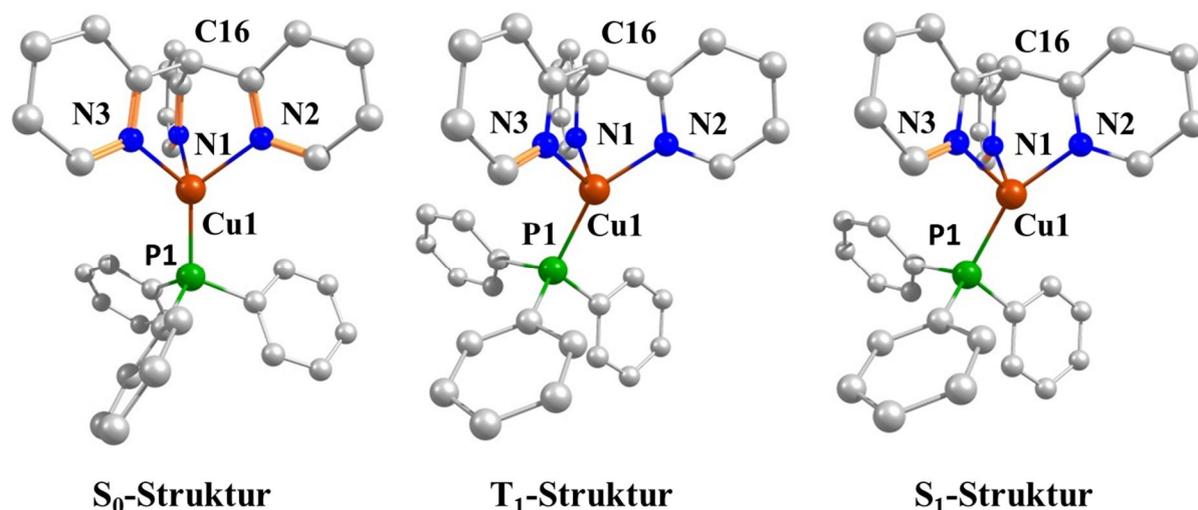


Abb. 3.73: Optimierte  $S_0$ ,  $T_1$ - und  $S_1$ -Strukturen von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]^+$ . Für die Berechnungen sind *DFT*- und *TD-DFT*-Methoden mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz def2-SVP verwendet worden. Aus Übersichtsgründen sind die H-Atome in den Strukturen nicht dargestellt.

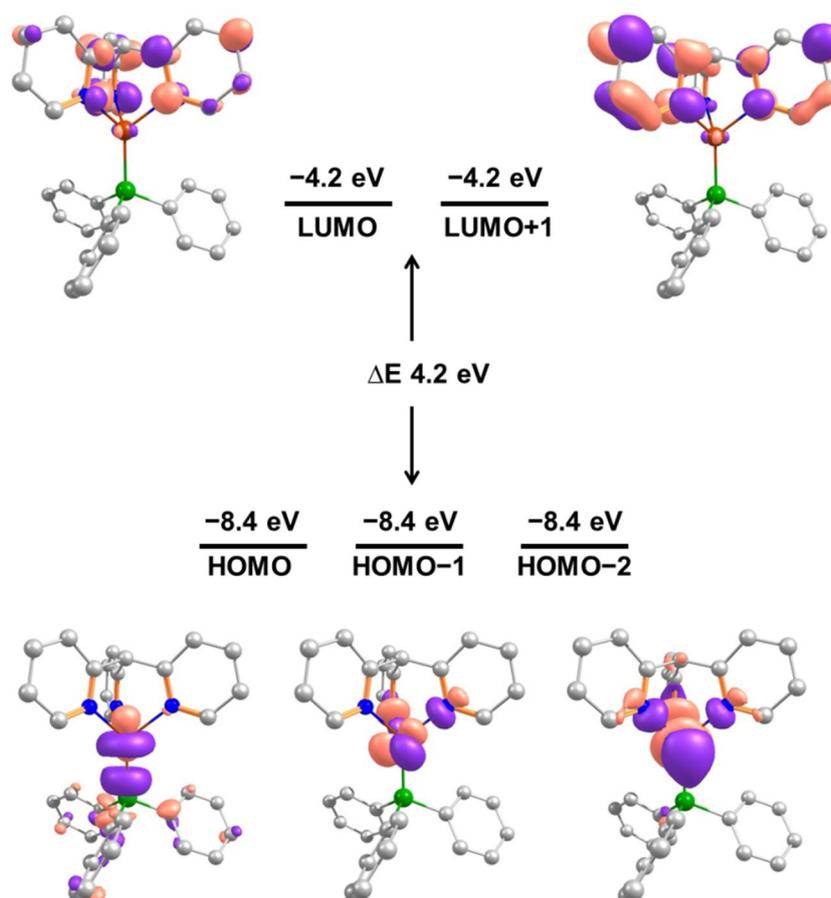
Tab. 3.20: Berechnete Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für die  $S_0$ ,  $T_1$ - und  $S_1$ -Struktur von dem Komplexkation  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]^+$ .

	$S_0$	$T_1$	$S_1$
Cu1–N1	2.137	2.000	2.149
Cu1–N2	2.137	1.965	1.986
Cu1–N3	2.139	2.167	2.149
Cu1–P1	2.242	2.356	2.339
P1–Cu1–N1	125.9	108.4	106.4
P1–Cu1–N2	125.9	150.0	154.8
P1–Cu1–N3	126.4	110.3	107.8
N1–Cu1–N2	88.9	89.2	90.0
N1–Cu1–N3	88.9	97.4	93.2
N2–Cu1–N3	88.9	90.5	89.8
P1–Cu1–C16	179.7	153.8	149.7

Im Vergleich zur  $S_0$ -Struktur sind in der  $T_1$ -Struktur zwei der drei Cu1–N-Bindungen kürzer (Cu1–N1 = 2.000  $\text{\AA}$ ; Cu1–N2 = 1.965  $\text{\AA}$ ) und eine länger (Cu1–N3 = 2.167  $\text{\AA}$ ). Bei der  $S_1$ -Struktur sind die Änderungen in den Cu1–N-Bindungslängen genau umgekehrt zur  $T_1$ -Struktur, wobei zwei der drei Cu1–N-Bindungen länger werden (Cu1–N1 = 2.149  $\text{\AA}$ ; Cu1–N3 = 2.149  $\text{\AA}$ ) und eine kürzer wird (Cu1–N2 = 1.986  $\text{\AA}$ ). Die Abwinklung der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe beträgt bei der  $T_1$ -Struktur  $26^\circ$  (P1–Cu1–C16 =  $153.8^\circ$ ) und bei der  $S_1$ -Struktur  $30^\circ$  (P1–Cu1–C16 =  $149.7^\circ$ ). Zuletzt kann noch festgestellt werden, dass die Cu1–P1-Bindungslänge in den Strukturen  $T_1$  und  $S_1$  im Vergleich zur

$S_0$ -Struktur länger ist. Bei der  $T_1$ -Struktur beträgt die Bindung  $\text{Cu1-P1} = 2.356 \text{ \AA}$  und bei der  $S_1$ -Struktur  $\text{Cu1-P1} = 2.339 \text{ \AA}$  (zum Vergleich bei der  $S_0$ -Struktur:  $\text{Cu1-P1} = 2.242 \text{ \AA}$ ). Interessanterweise konnten solche Verzerrungen, wie sie hier beim berechneten Komplexkation  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]^+$  aufgetreten sind, auch beim berechneten Komplexkation  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$  und beim Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpypo})]$  festgestellt werden (siehe Kapitel 3.2.4.2.1).

Im Schema 3.53 ist das Energieniveauschema von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]^+$  im Bereich der Grenzorbitale dargestellt. Analog zu  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]^+$  zeigt es drei quasi entartete besetzte Grenzorbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2, sowie zwei entartete unbesetzte Grenzorbitale LUMO und LUMO+1. Das HOMO ist hauptsächlich auf dem Cu-Atom (Anteil am MO: 50 %) und P-Atom (Anteil am MO: 15 %) lokalisiert, HOMO-1 und HOMO-2 auf dem Cu-Atom (Anteil am MO: 68 %) und den N-Atomen (9 bis 13 %), und LUMO und LUMO+1 jeweils auf zwei der drei Pyridyl-Ringe des Tripod-Liganden.



**Schema 3.53: Energieniveauschema von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]^+$  im Bereich der Grenzorbitale mit zugehörigen Molekülorbitalen (MOs) für den Grundzustand. Die Kontur-Werte der MOs betragen 0.04.**

Um herauszufinden, durch welche elektronischen Übergänge die  $T_1$ - und  $S_1$ -Struktur hervorgegangen sind, sind *TD-DFT*-Rechnungen mit den optimierten  $T_1$ - und  $S_1$ -Strukturen durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 3.21 zusammengefasst. Aus den Prozentwerten der MO-Hauptbeteiligungen von 96 bis 98 % für die Übergänge  $S_0 \rightarrow T_1$  und  $S_0 \rightarrow S_1$  geht hervor, dass die beiden Zustände  $T_1$  und  $S_1$  für ihre optimierten Strukturen quantenchemisch durch einen HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang beschrieben werden können.

**Tab. 3.21: Auflistung einiger für die Absorption und Emission relevanter Übergänge beim Komplektion [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]<sup>+</sup>. Für die *TD-DFT*-Berechnungen (B3LYP/def2-SVP) wurden die optimierte  $S_0$ -Struktur (Absorption) sowie die optimierten  $T_1$ - und  $S_1$ -Strukturen (Emission) verwendet. Die für die Berechnung der Übergänge verwendete optimierte Struktur ist „fett“ markiert. Die Angaben in % geben an, wie hoch die Anteile dieser MO-Übergänge bei der Beschreibung des jeweiligen angeregten Zustands sind.**

Art	Übergang	MO-Hauptbeteiligungen am Übergang	Klassifikation
Absorption	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (40 %)	<i>MLCT</i>
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (46 %)	
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (36 %)	
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (40 %)	
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (9 %)	
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (9 %)	
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (10 %)	
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (43 %)	
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (37 %)	
		HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (8 %)	
$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (88 %)	<i>MLCT</i>	
$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (91 %)	<i>MLCT</i>	
Emission	$S_0 \rightarrow T_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96 %)	<i>MLCT</i>
	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98 %)	<i>MLCT</i>

### 3.4.3.2.2 *Photophysikalische Messungen*

In diesem Kapitel sollen wichtige photophysikalische Eigenschaften der Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  und  $\text{BPh}_4$ ) diskutiert werden. Das Hauptaugenmerk der Diskussion betrifft die Frage, welchen Einfluss das Gegenion G auf die Photophysik der Komplexsalze in unterschiedlichen Umgebungen (Lösung, PMMA und Pulver) hat. Die photophysikalischen Messungen hat MARKUS J. LEITL durchgeführt.

Die Absorptionsspektren der drei oben genannten Komplexsalze sind in Abb. 3.74 dargestellt. Ihre Spektren weisen einige Gemeinsamkeiten auf. So sind in allen drei Spektren unterhalb von 280 nm jeweils drei Banden sichtbar, deren Maxima bei 229 nm, 248 nm und ca. 260 nm liegen. Mit Hilfe von Vergleichsspektren können diese Banden dem  $\text{PPh}_3$ -Liganden sowie dem  $\text{tpym}$ -Liganden zugeordnet werden und stellen  $\pi\pi^*$ -Übergänge dar. Zwischen 280 nm und 375 nm ist im Spektrum bei allen Komplexsalzen eine weitere Bande zu erkennen, jedoch mit weitaus geringerer Intensität. Da diese Bande sehr breit und unstrukturiert ist, handelt es sich hierbei vermutlich um eine oder mehrere *MLCT*-Banden.<sup>345</sup> Diese Interpretation wird durch *TD-DFT*-Rechnungen gestützt, die energetisch niedrigliegende *MLCT*-Übergänge vorhersagen (Tab. 3.21, Kapitel 3.4.3.2.1). Die Gemeinsamkeiten in den Absorptionsspektren der drei Komplexsalze lassen sich damit erklären, dass sich die drei Salze nur in ihrem Gegenion G (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  und  $\text{BPh}_4$ ) unterscheiden; die Komplexkation ist stets gleich. Die Unterschiede im Bereich zwischen 230 nm und 280 nm im Absorptionsspektrum von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$  im Vergleich zu  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$  lassen sich damit erklären, dass die aromatischen Phenyl-Gruppen des  $\text{BPh}_4$ -Anions in diesem Bereich des Spektrums ebenfalls eine Absorption aufweisen. Die Literatur gibt an, dass die Absorptionsmaxima beim  $\text{BPh}_4$ -Anion bei  $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  liegen.<sup>384</sup>

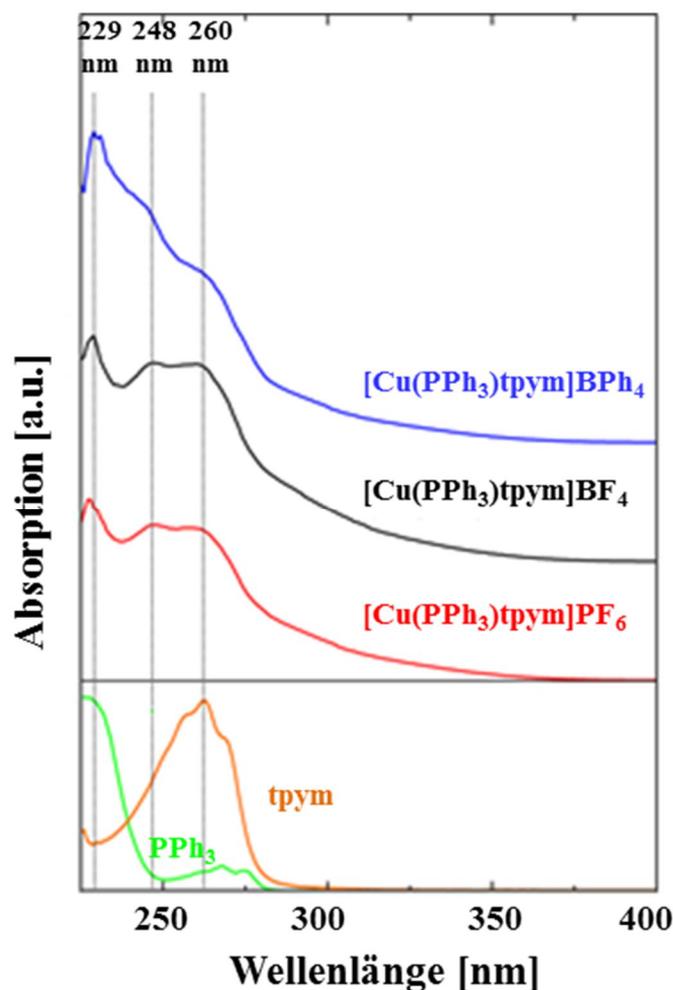


Abb. 3.74: In Dichlormethan aufgenommene Absorptionsspektren der drei Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  und  $\text{BPh}_4$ ) und der Liganden  $\text{tpym}$  sowie  $\text{PPh}_3$  bei 300 K. Das Absorptionsspektrum von  $\text{PPh}_3$  ist unter gleichen Bedingungen wie die Salze und  $\text{tpym}$  aufgenommen worden, jedoch in  $\text{MeCN}$ .<sup>385</sup>

Die Emissionsspektren (Lösung, PMMA-Matrix und Pulver) der drei Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  und  $\text{BPh}_4$ ) sind bei 300 K aufgenommen worden. Gelöst in Dichlormethan emittiert keines der drei Salze. Eingebettet in PMMA-Matrix zeigen alle drei Salze eine sehr breite und strukturlose Emissionsbande zwischen 350 nm und 700 nm (Abb. 3.75). In Übereinstimmung mit Ergebnissen aus *TD-DFT*-Rechnungen (siehe Tab. 3.21, Kapitel 3.4.3.1.1) handelt es sich hierbei um eine *MLCT*-Bande.<sup>26, 105, 134-137</sup> Beim Vergleich der PMMA-Spektren der drei Komplexsalze kann festgestellt werden, dass ihre Emissionsbanden nahezu deckungsgleich sind und das Emissionsmaximum jeweils bei  $\lambda_{\text{max}} = 470$  nm liegt. Weiterhin stellt man fest, dass die Photolumineszenz-Quantenausbeute der drei Salze mit  $\Phi_{\text{PL}} = 7\%$  ebenfalls gleich ist (Tab. 3.22). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass in PMMA-Matrix die Gegenionen der Komplexkationen keinen nennenswerten Einfluss auf das Emissionsverhalten des Komplexsalzes haben.

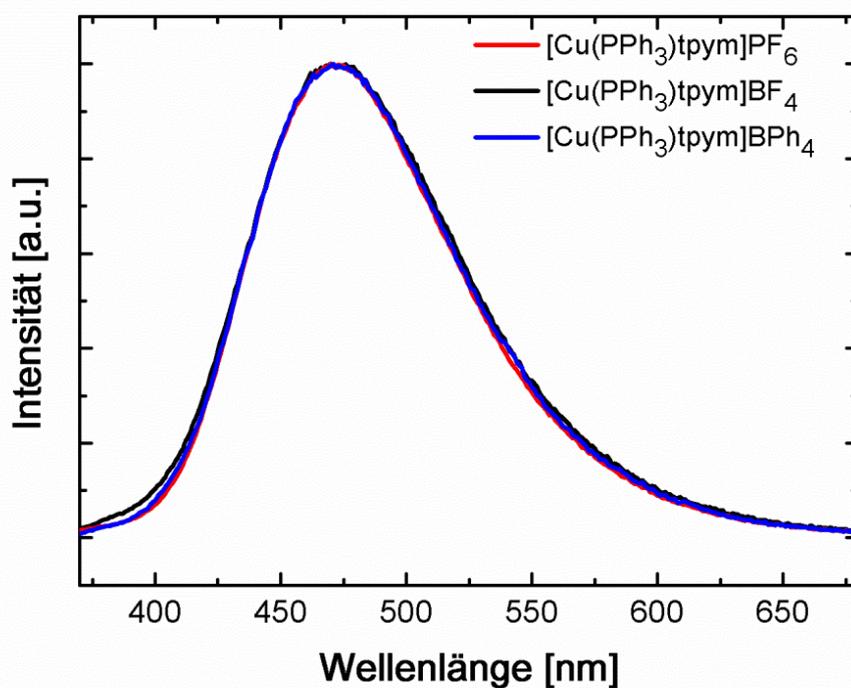


Abb. 3.75: Bei 300 K aufgenommene PMMA-Emissionsspektren der drei Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  und  $\text{BPh}_4$ ). Die Salze sind bei  $\lambda_{\text{exc}} = 350$  nm angeregt worden.

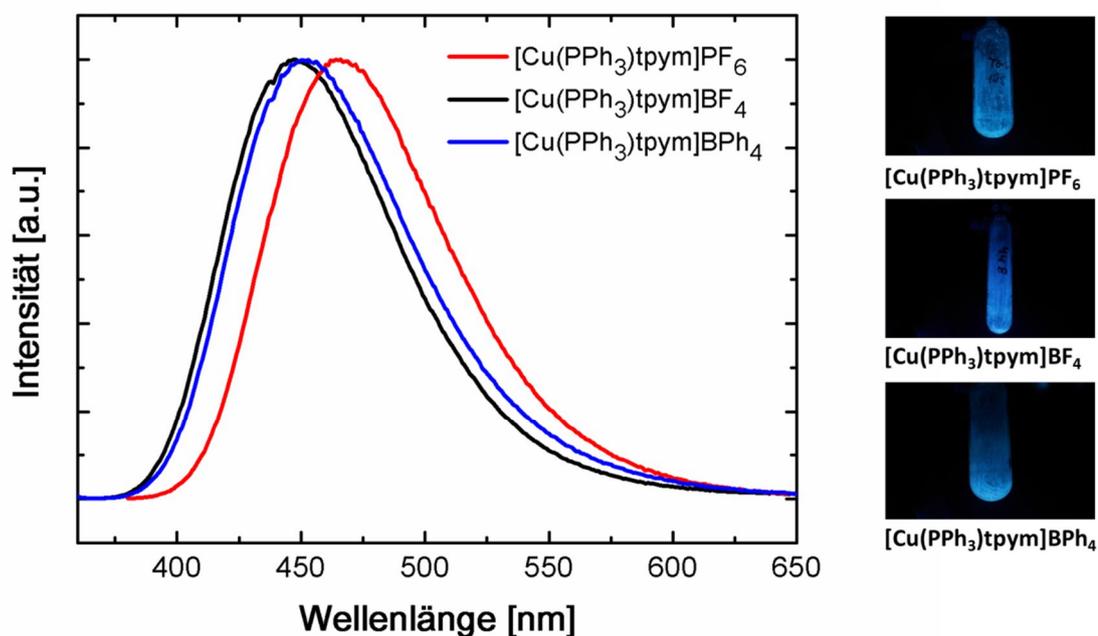


Abb. 3.76: Bei 300 K aufgenommene Pulver-Emissionsspektren (Anregungswellenlänge:  $\lambda_{\text{exc}} = 350$  nm) der drei Komplexsalze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  und  $\text{BPh}_4$ ) sowie Photographien der lumineszierenden Pulver während Bestrahlung mit UV-Licht.<sup>385</sup>

Die Pulver-Emissionsspektren der drei Salze sind in Abb. 3.76 dargestellt. Im Vergleich zu den PMMA-Emissionsspektren sind ihre Emissionsbanden zueinander verschoben. Abhängig vom Gegenion G des Komplexsalzes liegen die Emissionsmaxima dieser Banden bei  $\lambda_{\max} = 466 \text{ nm}$  (G: PF<sub>6</sub>),  $\lambda_{\max} = 449 \text{ nm}$  (G: BF<sub>4</sub>) und  $\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$  (G: BPh<sub>4</sub>). Auch die Photolumineszenz-Quantenausbeuten der drei Salze unterscheiden sich im Pulver. Sie betragen  $\Phi_{\text{PL}} = 43 \%$  (G: PF<sub>6</sub>),  $\Phi_{\text{PL}} = 19 \%$  (G: BF<sub>4</sub>) und  $\Phi_{\text{PL}} = 7 \%$  (G: BPh<sub>4</sub>) (siehe Tab. 3.22). Eine mögliche Erklärung für dieses photophysikalische Verhalten soll im nächsten Abschnitt gegeben werden.

Wie schon im Kapitel 3.1.4.1.2 beschrieben, hängen die Emissionseigenschaften eines Emitters stark von der Rigidität seiner Umgebung ab. Je geringer die Rigidität der Umgebung für ein Emittermolekül ist, desto mehr kann es sich nach elektronischer Anregung verzerren. Dies wirkt sich auf die Emissionseigenschaften des Emitters aus. Zum einen wird der energetische Abstand zum Grundzustand geringer, wodurch die Emissionsmaxima der Banden in den langwelligen Bereich verschoben werden (Rotverschiebung).<sup>26-27, 57-58, 103</sup> Und zum anderen nimmt die Photolumineszenz-Quantenausbeute des Emitters ab, da der FRANCK-CONDON-Faktor zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand größer wird.<sup>346-347</sup> Die Rigidität der Umgebung für die einzelnen Emittermoleküle nimmt im Allgemeinen in folgender Reihenfolge zu: Gasphase < Lösung < PMMA < Pulver.

In fluider Lösung ist die Rigidität der Umgebung für die Komplexsalze [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]G (G: PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub> und BPh<sub>4</sub>) am kleinsten. Daher ist auch die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Salze mit  $\Phi_{\text{PL}} \ll 1 \%$  sehr gering. In PMMA-Matrix ist die Rigidität der Umgebung für die Salze deutlich höher. Die Verzerrung der Komplexmoleküle im angeregten Zustand ist daher weniger stark ausgeprägt als in der fluiden Lösung. Da die Gegenionen in PMMA-Matrix aufgrund ihres räumlichen Abstands zum Kation nur äußerst schwach mit diesem wechselwirken, ist deren Einfluss auf die Verzerrungen des Komplexkations im angeregten Zustand unbedeutend. Daraus folgt, dass die Emissionseigenschaften der Komplexsalze, wie  $\lambda_{\max}$  oder  $\Phi_{\text{PL}}$ , nahezu unabhängig von der Art der anwesenden Gegenionen G sind. Bei den photophysikalischen Messungen äußert sich dies darin, dass bei allen Salzen [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]G (G: PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub> und BPh<sub>4</sub>)

## Ergebnisse und Diskussion

unabhängig vom Gegenion G die Emissionswellenlänge  $\lambda_{\max}$  und die Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$  gleich sind ( $\Phi_{\text{PL}} = 7\%$  und  $\lambda_{\max} = 470\text{ nm}$ ) (Tab. 3.22).

Im Pulver oder Kristall ist die Rigidität der Umgebung für die Komplexmoleküle groß. Die Moleküle weisen eine gewisse Ordnung auf, die von den Gegenionen G mitbestimmt wird. Dies kann anhand von Kristallstrukturanalysen der drei Salze  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  und  $\text{BPh}_4$ ) verdeutlicht werden. Je nach Gegenion G kristallisieren die drei Komplexsalze in unterschiedlichen Kristallsystemen aus, das Salz  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$  im monoklinen,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$  im trigonalen und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$  im orthorhombischen Kristallsystem (Kapitel 3.4.2.3). Das Resultat ist, dass sich auch die Emissionseigenschaften in Abhängigkeit vom Gegenion G unterscheiden. Abhängig vom Gegenion G betragen  $\Phi_{\text{PL}} = 43\%$  und  $\lambda_{\max} = 466\text{ nm}$  (G:  $\text{PF}_6$ ),  $\Phi_{\text{PL}} = 19\%$  und  $\lambda_{\max} = 449\text{ nm}$  (G:  $\text{BF}_4$ ),  $\Phi_{\text{PL}} = 7\%$  und  $\lambda_{\max} = 452\text{ nm}$  (G:  $\text{BPh}_4$ ) bei 300 K (Tab. 3.22).

**Tab. 3.22: Photophysikalische Daten zu  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{G}$  (G:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  und  $\text{BPh}_4$ )<sub>4</sub> bei 77 K und 300 K.  $\lambda_{\max}$  repräsentiert die Wellenlänge am Maximum der Emissionsbande,  $\tau$  die Abklingzeit und  $\Phi_{\text{PL}}$  die Photolumineszenz-Quantenausbeute. Das Sternchen \* bedeutet, dass die Abklingzeit  $\tau$  ein nicht-monoexponentielles Verhalten aufweist.<sup>385</sup>**

		$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BF}_4$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$
<b>Pulver</b>	$\lambda_{\max}$ (300 K) [nm]	466	449	452
	$\tau$ (300 K) [ $\mu\text{s}$ ]	14	7.5*	5.4*
	$\Phi_{\text{PL}}$ (300 K) [%]	43	19	7
	$k_r$ (300 K) [ $10^4\text{ s}^{-1}$ ]	3.1	2.5	1.3
	$k_{\text{nr}}$ (300 K) [ $10^4\text{ s}^{-1}$ ]	4.1	11	17
	$\lambda_{\max}$ (77 K) [nm]	478	462	462
	$\tau$ (77 K) [ $\mu\text{s}$ ]	26	19*	25*
	$\Phi_{\text{PL}}$ (77 K) [%]	71	36	67
	$k_r$ (77 K) [ $10^4\text{ s}^{-1}$ ]	2.7	1.9	2.7
	$k_{\text{nr}}$ (77 K) [ $10^4\text{ s}^{-1}$ ]	1.1	3.4	1.3
<b>PMMA</b>	$\lambda_{\max}$ (300 K) [nm]	470	470	470
	$\Phi_{\text{PL}}$ (300 K) [%]	7	7	7

## 4 Ausblick

In dieser Doktorarbeit wurden Cu(I)-Komplexe mit verschiedenen Tripod-Liganden hergestellt und ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Bei den verwendeten Tripod-Liganden handelte es sich meist um die einfachsten Vertreter ihrer Ligandenklasse. Die daraus synthetisierten Cu(I)-Emitter lassen sich daher als Modellverbindungen betrachten, um deren photophysikalische Eigenschaften zu studieren. Als Emitter zeigen vor allem die neutralen und kationischen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden großes Potenzial. So erreicht beispielsweise die Photolumineszenz-Quantenausbeute des Komplexsalzes  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  einen Wert von  $\Phi_{\text{PL}} = 75\%$ . Auch die Lebensdauer seines angeregten Zustands ist mit  $\tau = 13\ \mu\text{s}$  relativ kurz. Darüber hinaus lässt sich das gesamte sichtbare Farbspektrum von rot bis blau mit den Komplexen dieser Ligandenklasse abdecken. Je nach Anforderung könnte die Emissionsfarbe noch genauer eingestellt werden („Farbtuning“), indem bspw. der monodentate oder tripodale Ligand durch elektronenschiebende Gruppen (EDGs) oder elektronenziehende Gruppen (EWGs) elektronenreicher oder -ärmer gemacht wird (Abb. 4.1). Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen lässt sich bereits vor der Synthese abschätzen, welche Substituenten oder Gruppen geeignet sind, um den gewünschten Farbeffekt zu erzielen.

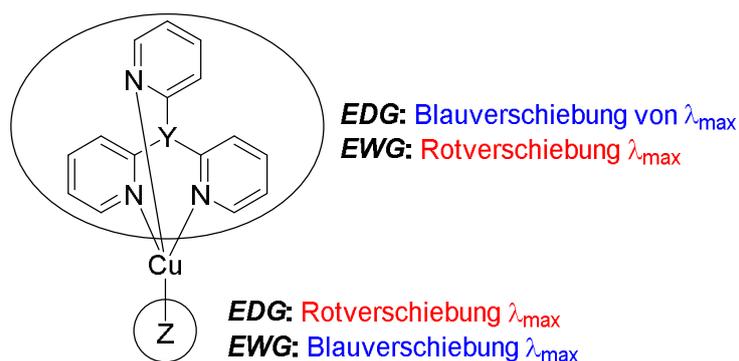


Abb. 4.1: Farbtuning bei Cu(I)-Komplexen mit Tris(2-pyridyl)-Liganden.

Neben der Möglichkeit, die Farbe der Lumineszenz einzustellen, ist es für einen Emitter wichtig, eine möglichst hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$  zu erzielen. Allgemein gilt: Je weniger sich die Struktur des Komplexes nach elektronischer Anregung verzerrt, desto höher ist  $\Phi_{\text{PL}}$ . Eine geringe Verzerrung der Molekülstruktur

wird bei Cu(I)-Komplexen gewöhnlich durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden erreicht. Beispielsweise würde – gemäß quantenchemischer Rechnung – bei den Cu(I)-Komplexen mit Tris(2-pyridyl)-Liganden die Verwendung von PMe<sub>3</sub> anstelle von PPh<sub>3</sub> dazu führen, dass die Abwinklung des monodentaten Liganden um 13° reduziert werden würde, wodurch die Φ<sub>PL</sub> dieser Emitterklasse bedeutend zunehmen könnte (Abb. 4.2).

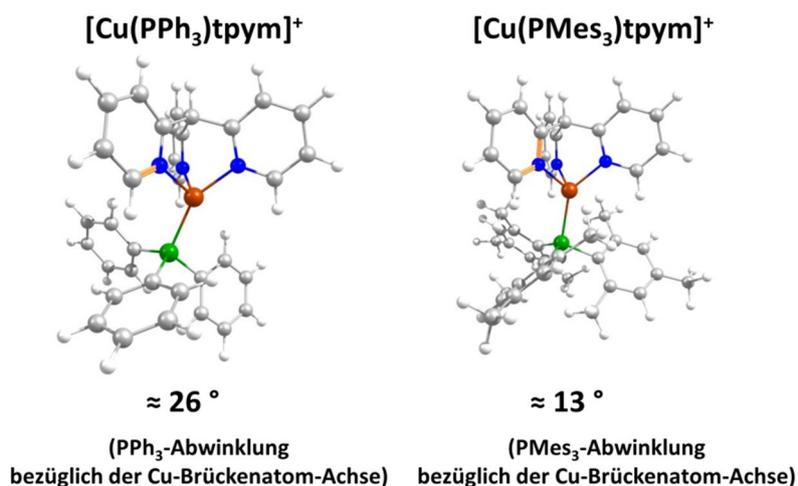


Abb. 4.2: Optimierte T<sub>1</sub>-Struktur (B3LYP/def2-SVP) von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]<sup>+</sup> und [Cu(PMe<sub>3</sub>)tpym]<sup>+</sup>.

Eine weitere Möglichkeit, um die Strukturverzerrungen nach elektronischer Anregung zu minimieren, besteht gemäß Rechnungen in der Verwendung weicher monodentater Liganden. Je weicher der monodentate Ligand ist, desto geringer ist seine Abwinklung in der T<sub>1</sub>-Struktur (Abb. 4.3).

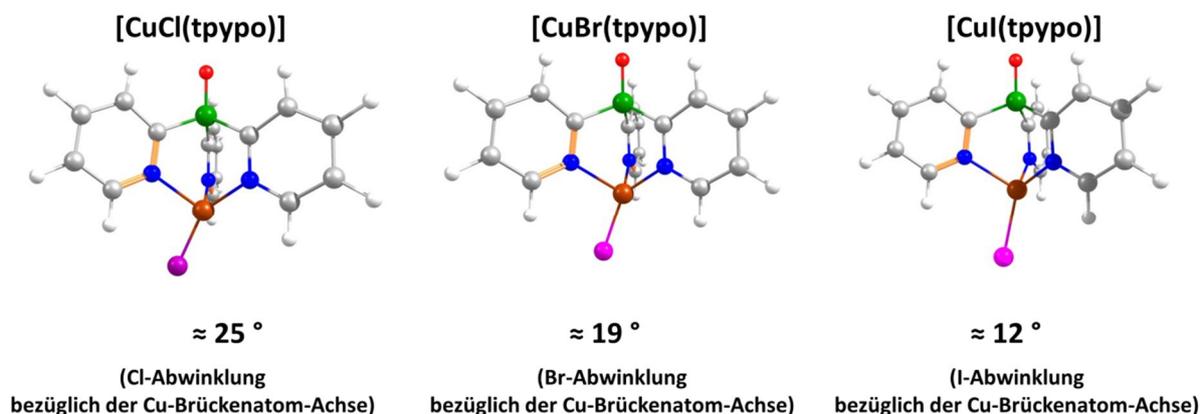


Abb. 4.3: Optimierte T<sub>1</sub>-Struktur (B3LYP/def2-SVP) von [CuCl(tpypo)] (links), [CuBr(tpypo)] (Mitte) und [CuI(tpypo)] (rechts).

Beim Komplex [CuCl(tpyo)] ist die Abwinklung des Halogenido-Liganden mit  $\approx 25^\circ$  am größten, gefolgt von [CuBr(tpyo)] mit  $\approx 19^\circ$  und [CuI(tpyo)] mit  $\approx 12^\circ$ . Interessant ist, dass beim Komplex [Cu(SPh)tpym] mit dem sehr weichen Thiophenolato-Liganden keine weitere Abwinklung in der  $T_1$ -Struktur im Vergleich zur  $S_0$ -Struktur erfolgt. In beiden Strukturen beträgt sie ca.  $13^\circ$  (Abb. 4.4). Als potenzieller Emmitter könnte dieser Komplex daher sehr interessant sein.

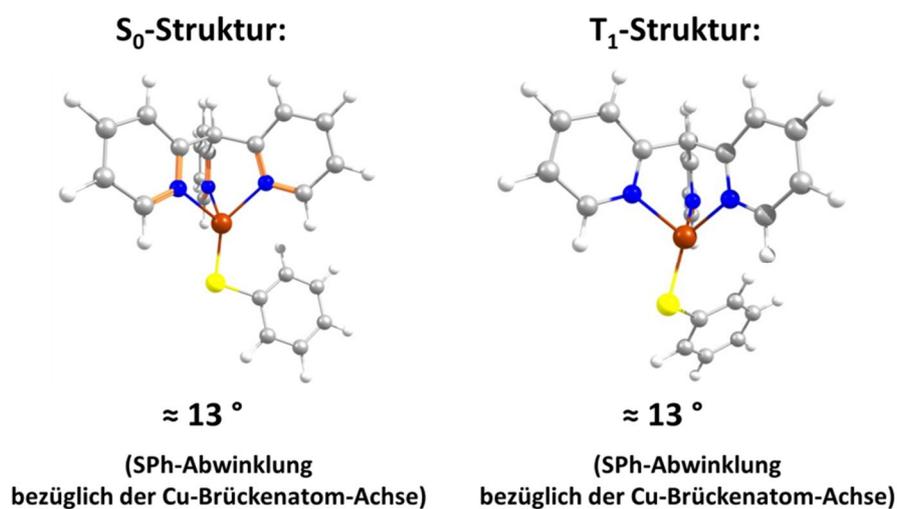


Abb. 4.4: Optimierte  $S_0$ - und  $T_1$ -Struktur (B3LYP/def2-SVP) von [Cu(SPh)tpym].



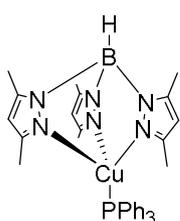
## 5 Zusammenfassung

### 5.1 Allgemeine Zusammenfassung

In den letzten Jahren sind die photophysikalischen Eigenschaften von lumineszierenden Cu(I)-Komplexen sehr intensiv untersucht worden, da solche Komplexe eine attraktive günstige Alternative zu Pt(II)- oder Ir(III)-Komplexen als Emitter in organischen Leuchtdioden (*organic light-emitting diodes*, kurz *OLEDs*) darstellen. Vor allem mononukleare Cu(I)-Komplexe mit bidentaten N<sup>N</sup>- bzw. P<sup>P</sup>-Liganden, dinukleare halogenido-verbrückte Cu(I)-Komplexe oder trigonal-planare Cu(I)-Komplexe stehen im Fokus der Forschung. Von diesen Komplex-Typen ist bekannt, dass sich ihre Struktur nach elektronischer Anregung ändert. Die Strukturverzerrungen wirken sich jedoch negativ auf die Eigenschaften dieser Emitter aus, beispielsweise auf deren Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$ , die durch Verzerrungen im angeregten Zustand signifikant geringer wird. Aus diesem Grund sollte die Struktur von Cu(I)-Emittern so rigide wie möglich sein. Dies kann erreicht werden, indem sterisch anspruchsvolle Liganden verwendet werden.

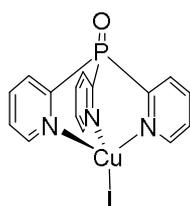
Mit der Verwendung von Tripod-Liganden, die das Cu(I)-Zentrum wie ein Skorpionat-Ligand dreizählig koordinieren, ist in dieser Doktorarbeit ein neues Konzept verfolgt worden, um Cu(I)-Komplexe rigider zu machen. Da solche Cu(I)-Tripod-Komplexe erst unzureichend auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht worden sind, sind in dieser Doktorarbeit mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen sowie photophysikalischen Messungen die Grundlagen dieser neuen Emitter-Klasse erforscht worden.

(Kapitel 3.1)



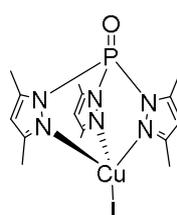
Neutrale Cu(I)-Komplexe mit Azoylborato-Liganden

(Kapitel 3.2)



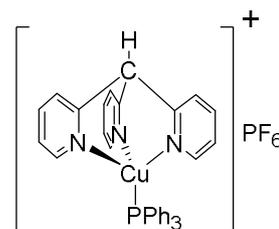
Neutrale Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden

(Kapitel 3.3)



Neutrale Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyrazolyl)-Liganden

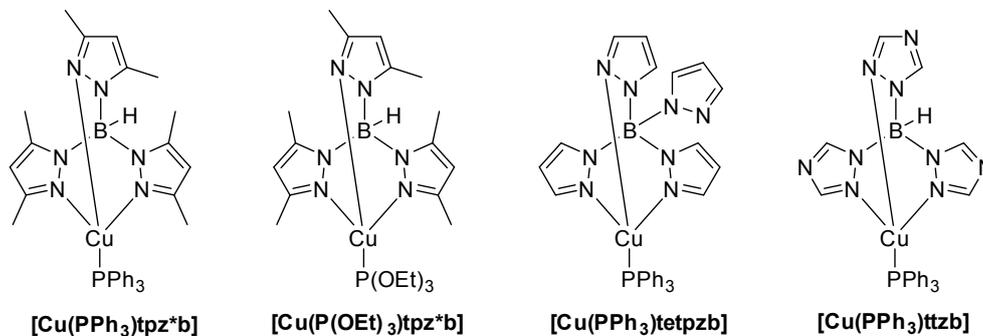
(Kapitel 3.4)



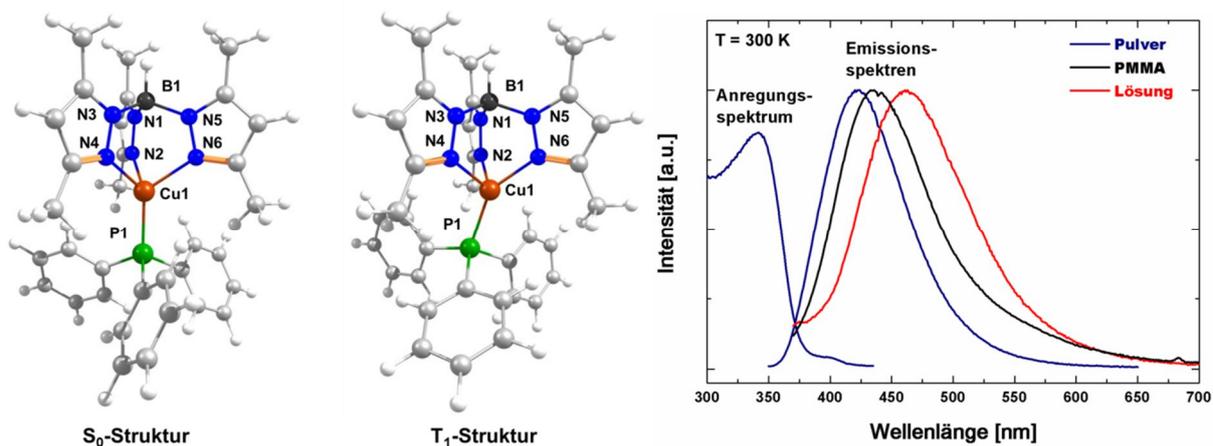
Cu(I)-Komplexsalze mit Tris(2-pyridyl)- und Tris(2-pyrazolyl)-Liganden

## Zusammenfassung

Im Kapitel 3.1 wurden vier Cu(I)-Phosphin-Komplexe mit elektronenreichen, anionischen Azolylborato-Liganden vorgestellt und der Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  exemplarisch mit quantenchemischen Rechnungen sowie photophysikalischen Messungen untersucht.

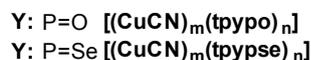
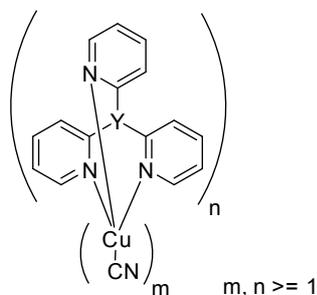
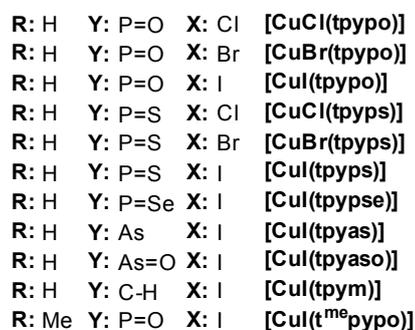
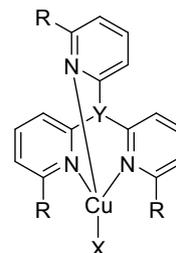
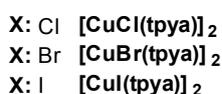
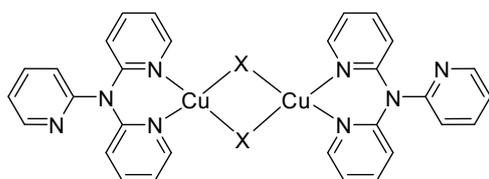


Im Anregungsspektrum und in den Emissionsspektren von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  ist jeweils eine sehr breite und strukturlose Bande zu erkennen. In Übereinstimmung mit Ergebnissen aus *DFT*- und *TD-DFT*-Rechnungen handelt es sich hierbei um eine *MLCT*-Bande. Die Emissionswellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  ist stark abhängig von der Umgebung der Komplexe. Sie verschiebt sich von  $\lambda_{\text{max}} = 423$  nm im Pulver, über  $\lambda_{\text{max}} = 436$  nm dotiert in PMMA-Matrix nach  $\lambda_{\text{max}} = 463$  nm gelöst in Dichlormethan. Dieses Verhalten kann durch Verzerrungen der Molekülstruktur nach elektronischer Anregung erklärt werden. Diese sind in Lösungen am ausgeprägtesten und werden im Pulver besonders eingeschränkt. Je mehr sich die Struktur im angeregten Zustand von der des Grundzustands unterscheidet, desto mehr wird der angeregte Zustand stabilisiert und desto weiter in den langwelligen Bereich wird  $\lambda_{\text{max}}$  verschoben. Die Photolumineszenz-Quantenausbeute von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  ist gering und beträgt  $\Phi_{\text{PL}} = 2\%$  (Pulver, 300 K).

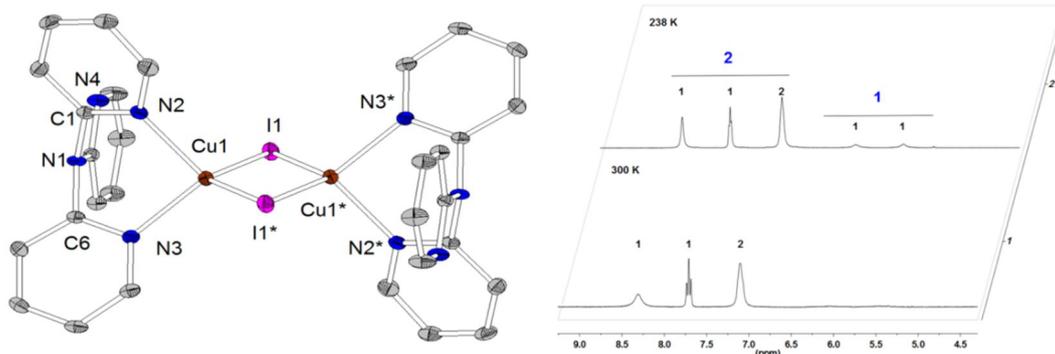


## Zusammenfassung

Um die Emission in den längeren Wellenlängenbereich zu verschieben, wurden Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit elektronenarmen Tris(2-pyridyl)-Liganden hergestellt und ihre photophysikalischen sowie quantenchemischen Eigenschaften untersucht (Kapitel 3.2). Die verwendeten Tripod-Liganden (mit Ausnahme von  $t^{\text{me}}\text{pypo}$ ) unterschieden sich nur hinsichtlich ihrer Brückeneinheit Y (Y: N, P, As, P=O, P=S, P=Se, As=O und C-H).

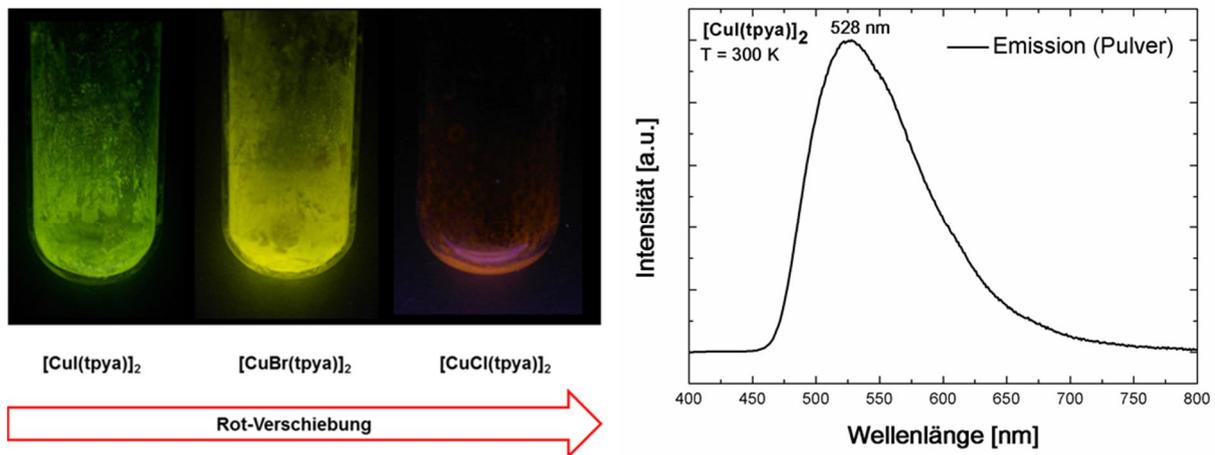


Die Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)amin-Liganden bilden keine Tripod-Komplexe, sondern X-verbrückte Dimere  $[\text{CuX}(\text{tpya})]_2$ . Vom Komplex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, die für den  $\{\text{Cu}_2\text{X}_2\}$ -Kern eine „diamantoid“ Struktur zweier kantenverknüpfter Tetraeder zeigt. In Lösung finden beim Komplex dynamische Ligand-Austauschprozesse statt, was durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen nachgewiesen werden konnte.

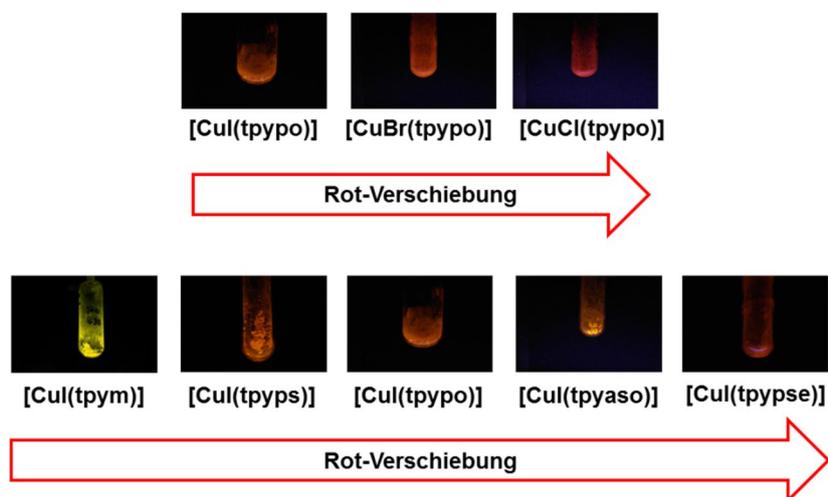


## Zusammenfassung

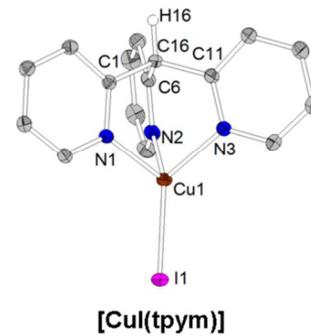
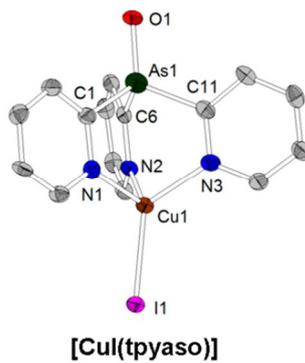
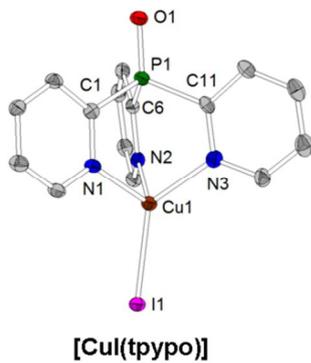
Bei Raumtemperatur zeigen Pulverproben der Komplexe  $[\text{CuX}(\text{tpya})]_2$  in Abhängigkeit vom Halogenido-Liganden eine Lumineszenz von grün (X: I) über gelb (X: Br) nach rot (X: Cl). Für  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  beträgt das Emissionsmaximum  $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$  und die Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}} = 26 \%$ .



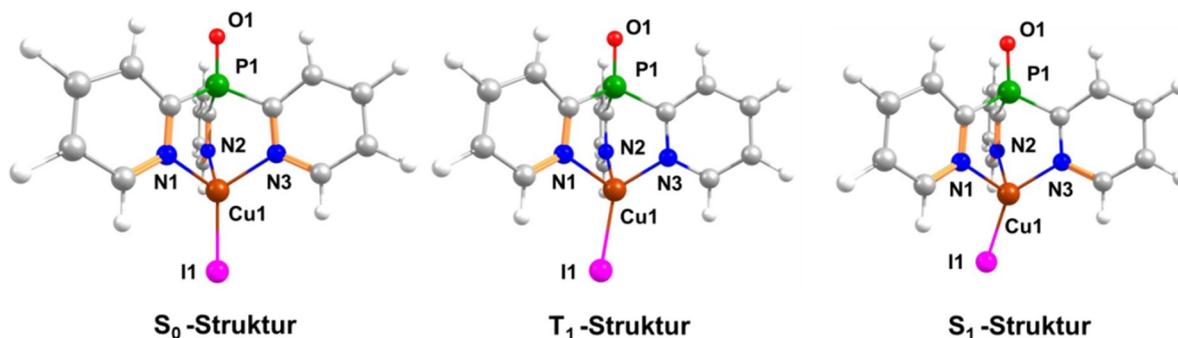
In dieser Doktorarbeit besonders intensiv untersucht wurden die mononuklearen Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden. Bei 300 K zeigen Pulver-Proben dieser Komplexe eine Lumineszenz von gelb ( $[\text{CuI}(\text{tpym})]$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{PL}} = 28 \%$ ) bis tiefrot ( $[\text{CuCl}(\text{tpypo})]$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{PL}} = 8 \%$ ).



Die Molekülstrukturen dieser Komplexe (erhalten aus der Kristallstrukturanalyse) zeigen jeweils eine Abwinklung des Halogenido-Liganden bezüglich der Cu-Y<sub>Brücke</sub>-Achse (Y<sub>Brücke</sub>: P, As, C). Dieser Effekt ist auf Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen im Kristall zurückzuführen.



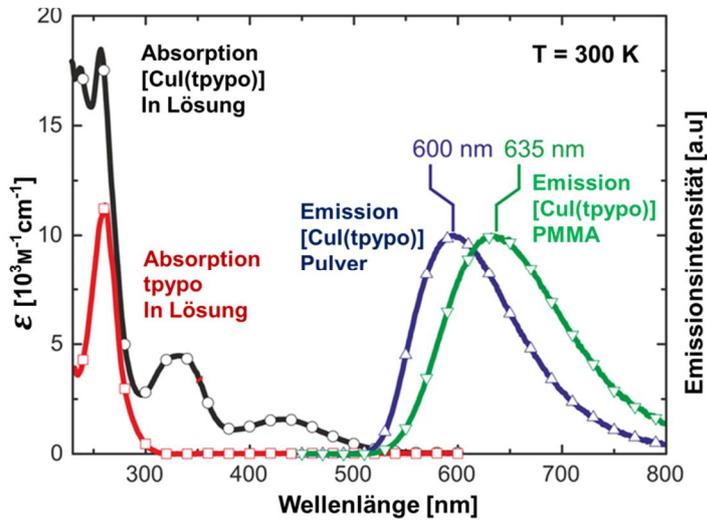
Am Beispiel des repräsentativen Komplexes [CuI(tpypo)] werden nun die wichtigsten quantenchemischen und photophysikalischen Aspekte diskutiert. Strukturoptimierungen für den  $S_0$ -,  $T_1$ - und  $S_1$ -Zustand mittels *DFT*- und *TD-DFT*-Methoden (B3LYP/def2-TZVPP) zeigen, dass sich die Molekülstruktur des Komplexes im angeregten Zustand ändert.



Im Vergleich zur  $S_0$ -Struktur können bei den  $T_1$ - und  $S_1$ -Strukturen drei wesentliche Unterschiede festgestellt werden: Erstens winkelt der monodentate Iodido-Ligand I1 bezüglich der Cu(I)-P1-Achse ab. Zweitens wird die Cu1-I1-Bindung kürzer. Und drittens ändern sich die drei Cu1-N-Bindungslängen, und zwar asymmetrisch. In der  $T_1$ -Struktur sind zwei der drei Cu1-N-Bindungen kürzer und eine länger als in der  $S_0$ -Struktur. In der  $S_1$ -Struktur sind die strukturellen Unterschiede *vice versa* zur  $T_1$ -Struktur, was bedeutet, dass zwei Cu1-N-Bindungen kürzer werden und die andere länger als in der  $S_0$ -Struktur. Die Ursache für das Auftreten der Strukturverzerrungen im angeregten Zustand ist, *TD-DFT*-Rechnungen zufolge, eine Änderung der Elektronendichteverteilung in den Zuständen  $T_1$  und  $S_1$  aufgrund des ausgeprägten ( $M+X$ )-*LCT*-Charakters beim Übergang. Formal handelt es sich im angeregten Zustand um einen  $d^9$ -Cu(II)-Komplex, der eine JAHN-TELLER-Verzerrung zeigt.

## Zusammenfassung

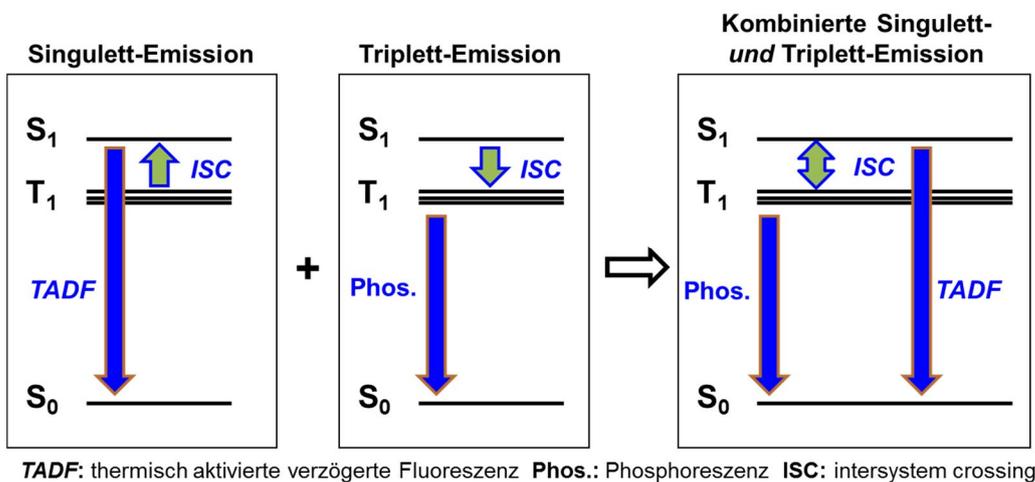
Das Absorptionsspektrum von [CuI(tpyo)] zeigt drei Banden, eine schmale  $\pi\pi^*$ -Bande (230 nm–300 nm) und zwei breite, strukturlose ( $M+X$ )-LCT-Banden (300 nm–500 nm). In allen untersuchten Medien weist das Emissionsspektrum von [CuI(tpyo)] eine einzige breite ( $M+X$ )-LCT-Bande auf.



### Pulver-Daten

	77 K	300 K
$\lambda_{\max}$	610 nm	600 nm
$\tau$	24 $\mu\text{s}$	4 $\mu\text{s}$
$\tau_r$	38 $\mu\text{s}$	20 $\mu\text{s}$
$\Phi_{\text{PL}}$	63 %	20 %
$k_r$	$3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{nr}}$	$2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$20 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

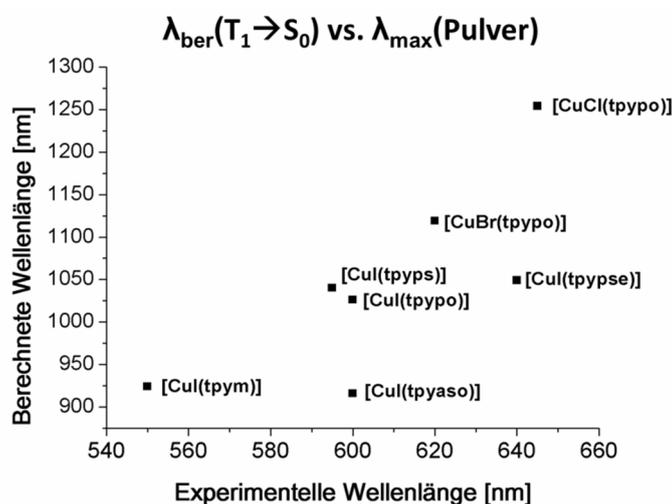
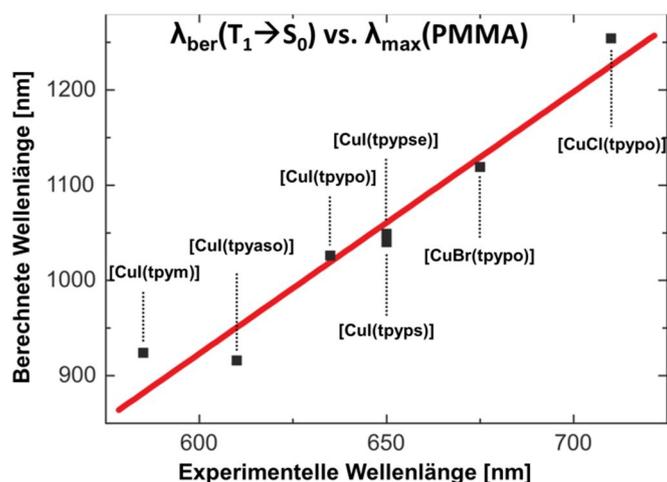
Der Komplex [CuI(tpyo)] offenbart ein interessantes photophysikalisches Emissionsverhalten. Obwohl [CuI(tpyo)] eine Blauverschiebung von  $\lambda_{\max}$  um 10 nm bei Erwärmung von 77 K nach 300 K aufweist, was ein Indiz für eine *thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)* ist, ist die Zunahme der radiativen Rate mit  $k_r(300 \text{ K})/k_r(77 \text{ K}) = 1.5$  sehr klein im Vergleich zu anderen *TADF*-Emittlern. Dies deutet darauf hin, dass [CuI(tpyo)] bei 300 K neben *TADF* auch Phosphoreszenz zeigt, im Gesamten also eine „kombinierte Singulett- und Triplett-Emission“.



## Zusammenfassung

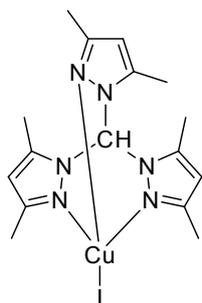
Darüber hinaus weist [CuI(tpypo)] für einen Cu(I)-Emitter eine sehr effektive Spin-Bahn-Kopplung (*SOC*) auf. Dies wird deutlich an der relativ großen Nullfeldaufspaltung (*ZFS*) von ca.  $8\text{ cm}^{-1}$  und an der kurzen  $T_1$ -Lebensdauer von  $\tau = 24\text{ }\mu\text{s}$  bzw. radiativen Lebensdauer von  $\tau_r = 38\text{ }\mu\text{s}$ .

Im letzten Teil von Kapitel 3.2 wurden die mit *TD-DFT*-Methoden berechneten Übergangsenergien verschiedener Cu(I)-Tripod-Komplexe  $\lambda_{\text{ber}}(T_1 \rightarrow S_0)$  (B3LYP/def2-TZVPP) mit experimentell bestimmten Emissionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}(\text{Pulver})$  bzw.  $\lambda_{\text{max}}(\text{PMMA})$  verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass  $\lambda_{\text{ber}}(T_1 \rightarrow S_0)$  sehr gut mit  $\lambda_{\text{max}}(\text{PMMA})$  korreliert, nicht hingegen mit  $\lambda_{\text{max}}(\text{Pulver})$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass die quantenchemischen Rechnungen (entsprechen der Gasphase) keine intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigen, die sich im Pulver ereignen. Im Gegensatz hierzu sind Wechselwirkungen bei Molekülen, die in PMMA-Matrix dotiert sind, aufgrund der räumlichen Trennung dieser Moleküle nicht relevant.

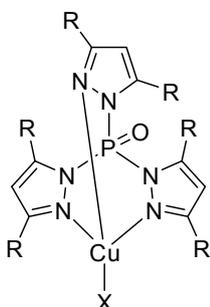


## Zusammenfassung

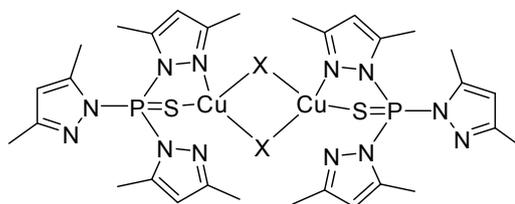
Um blau lumineszierende Cu(I)-Emitter zu erhalten, wurde der Komplex [CuI(tpz\*m)] sowie neue Cu(I)-Halogenido-Komplexe mit elektronenreichen Tris(2-pyrazolyl)-phosphinoxid- bzw. -phosphinsulfid-Liganden hergestellt (Kapitel 3.3).



[CuI(tpz\*m)]

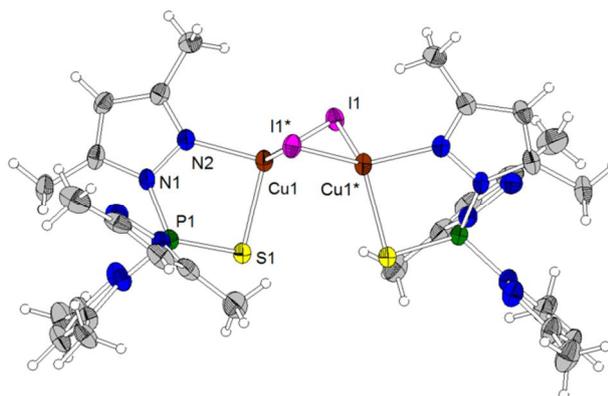
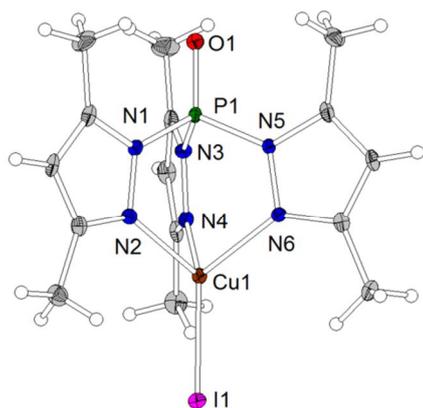


R: H X: I [CuI(tpzpo)]  
 R: Me X: Cl [CuCl(tpz\*po)]  
 R: Me X: Br [CuBr(tpz\*po)]  
 R: Me X: I [CuI(tpz\*po)]



X: Cl [CuCl(tpz\*ps)]<sub>2</sub>  
 X: Br [CuBr(tpz\*ps)]<sub>2</sub>  
 X: I [CuI(tpz\*ps)]<sub>2</sub>

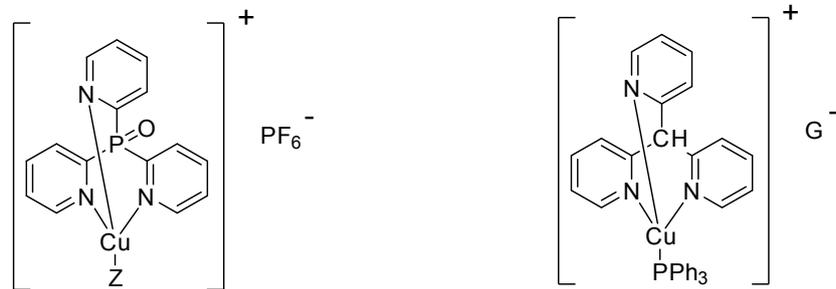
Die Methan- und Phosphinoxid-Liganden bilden mononukleare, tripodal koordinierte Cu(I)-Komplexe, die bei Raumtemperatur keine sichtbare Emission unter UV-Anregung zeigen. Werden diese Komplexe jedoch auf T = 77 K abgekühlt, zeigen sie eine schwach bläuliche Lumineszenz. Im Gegensatz zu diesen Liganden, bildet der Phosphinsulfid-Ligand dinukleare Cu(I)-Komplexe, die keinerlei Lumineszenz zeigen.



Im Kapitel 3.4 wurde ein anderes Konzept verfolgt, um blaue Cu(I)-Tripod-Emitter zu erzeugen. Statt neutraler Cu(I)-Komplexe mit elektronenreichen Tripod-Liganden wurden kationische Cu(I)-Komplexe untersucht. Die hergestellten Komplexsalze mit

## Zusammenfassung

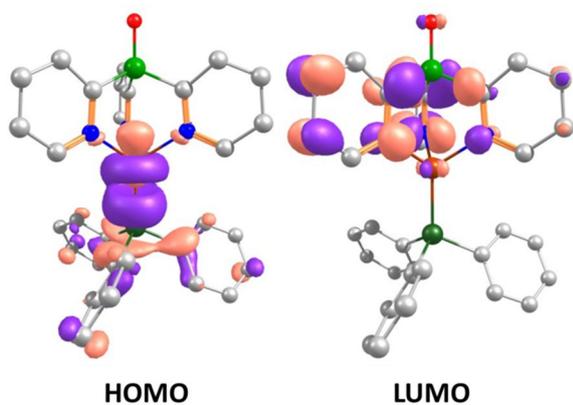
Tris(2-pyridyl)-Liganden lumineszieren bei Raumtemperatur nicht nur blau, sondern zeigen auch sehr hohe Quantenausbeuten  $\Phi_{\text{PL}}$  von bis zu 75 %.



Z: PPh<sub>3</sub>    [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub>  
 Z: AsPh<sub>3</sub>    [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub>

G: PF<sub>6</sub>    [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub>  
 G: BF<sub>4</sub>    [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub>  
 G: BPh<sub>4</sub>    [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub>

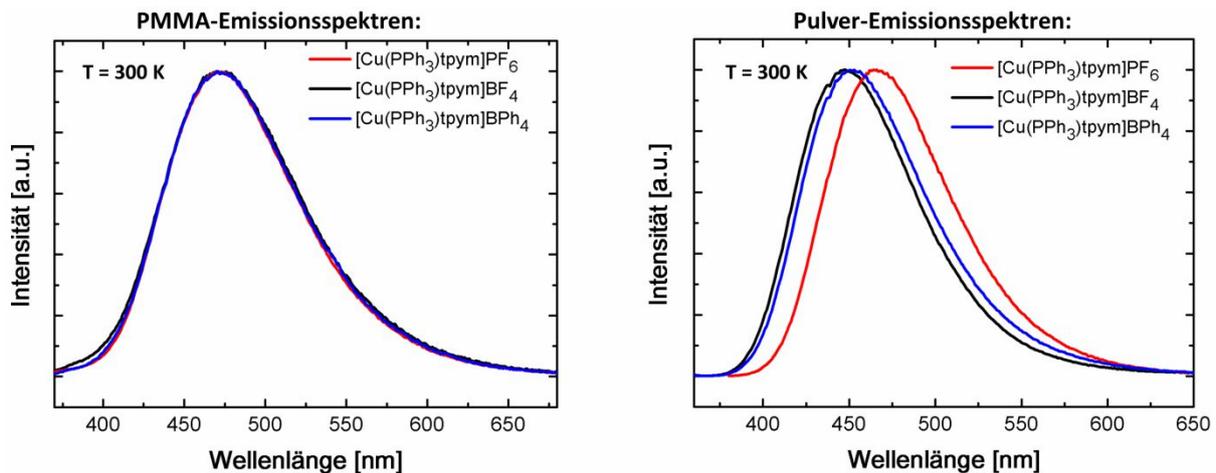
Von allen untersuchten Verbindungen dieser Arbeit zeigt das Pulver von [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> die höchste Photolumineszenz-Quantenausbeute mit  $\Phi_{\text{PL}}$  (300 K) = 75 %. Das Emissionsmaximum liegt bei  $\lambda_{\text{max}}$  (300 K) = 475 nm und damit im blauen Bereich des Spektrums. Analog zum neutralen Cu(I)-Komplex [CuI(tpypo)] handelt es sich beim Komplexsalz [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> um einen „kombinierten Singulett- und Triplett-Emitter“. Das HOMO von [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]<sup>+</sup> ist hauptsächlich auf dem Cu-Atom lokalisiert, das LUMO hingegen auf zwei der drei Pyridin-Ringe des Tripod-Liganden. Sowohl der T<sub>1</sub>- als auch der S<sub>1</sub>-Zustand sind *MLCT*-Zustände, was durch *TD-DFT*-Rechnungen (B3LYP/def2-SVP) nachgewiesen werden konnte.



	<u>Pulver-Daten</u>	
	77 K	300 K
$\lambda_{\text{max}}$	480 nm	475 nm
$\tau$	20 $\mu\text{s}$	13 $\mu\text{s}$
$\tau_r$	23 $\mu\text{s}$	17 $\mu\text{s}$
$\Phi_{\text{PL}}$	85 %	75 %
$k_r$	$4.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$5.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{nr}}$	$0.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$1.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

In Abhängigkeit vom Gegenion G wurden die Emissionseigenschaften der drei tiefblau emittierenden Komplexsalze [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]G (G: PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub> und BPh<sub>4</sub>) untersucht. Dabei

ist festgestellt worden, dass in PMMA-Matrix die Gegenionen keinen Einfluss auf das Emissionsverhalten des Komplexsalzes haben, im Pulver hingegen einen sehr starken. Dies ist insbesondere an  $\Phi_{\text{PL}}$  und  $\lambda_{\text{max}}$  zu erkennen. In PMMA-Matrix betragen  $\Phi_{\text{PL}}$  und  $\lambda_{\text{max}}$  unabhängig vom Gegenion G des Komplexsalzes  $\Phi_{\text{PL}} = 7 \%$  und  $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ , im Pulver jedoch abhängig vom Gegenion G des Salzes  $\Phi_{\text{PL}} = 43 \%$  und  $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$  (G:  $\text{PF}_6$ ),  $\Phi_{\text{PL}} = 19 \%$  und  $\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ nm}$  (G:  $\text{BF}_4$ ),  $\Phi_{\text{PL}} = 7 \%$  und  $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$  (G:  $\text{BPh}_4$ ).



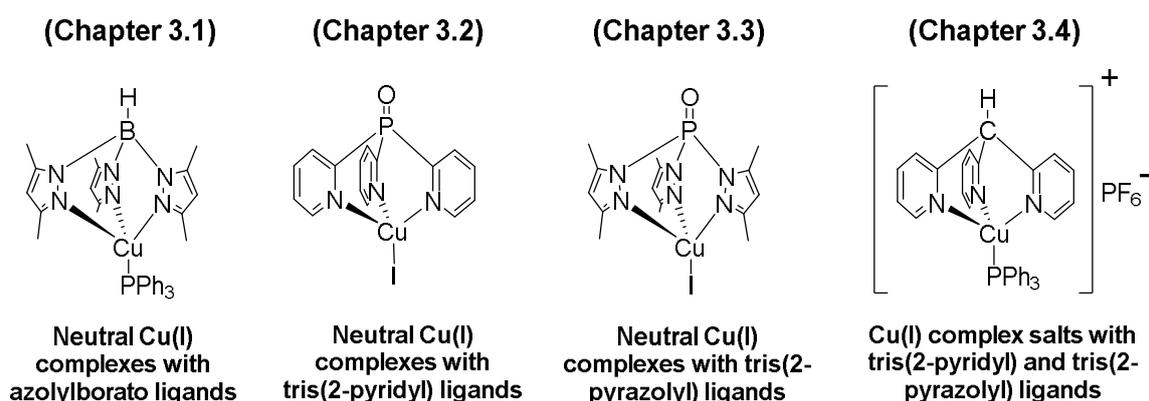
### Fazit:

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von Cu(I)-Komplexen mit Tripod-Liganden hat zu zahlreichen Ergebnissen und neuen Erkenntnissen geführt. Insbesondere die neutralen und kationischen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden zeigen großes Potenzial als Emitter in elektrolumineszenten Zellen, wie zum Beispiel in *OLEDs*. Dafür können folgende Gründe genannt werden: Die untersuchte Klasse an Liganden ermöglicht es, dass die Emissionsfarbe das gesamte Farbspektrum von dunkelrot bis tiefblau abdeckt. Außerdem kann die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Emitter mit bis zu  $\Phi_{\text{PL}} = 75 \%$  sehr hoch werden. Und darüber hinaus ist die Lebensdauer für den angeregten Zustand der Komplexe aufgrund der „kombinierten Singulett- und Triplett-Emission“ kurz. Um die Cu(I)-Tripod-Emitter weiter zu verbessern, müsste die strukturelle Verzerrung nach elektronischer Anregung reduziert werden. Eine Möglichkeit bestünde darin, sterisch anspruchsvolle Liganden oder weiche monodentate Liganden zu verwenden.

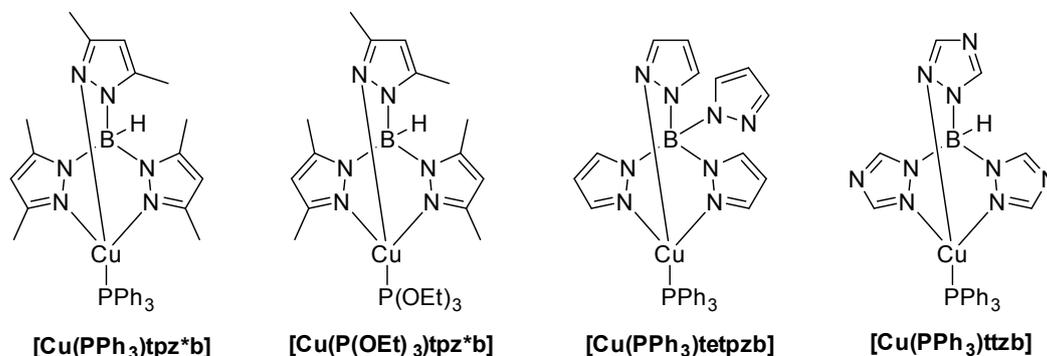
## 5.2 General Summary

In recent years, the photophysical properties of luminescent Cu(I) complexes have been studied intensely since such complexes can be an attractive low cost alternative to cost intensive Pt(II) or Ir(III) complexes as emitters in *organic light-emitting diodes (OLEDs)*. Especially mononuclear Cu(I) complexes with bidentate N^N or P^P ligands, dinuclear halide-bridged Cu(I) complexes as well as trigonal planar Cu(I) complexes have been in the focus of research. It is known of these types of complexes that their structure changes after electronic excitation. However, such structural distortions have negative effects on the properties of these emitters, for example, on the photoluminescence quantum yield  $\Phi_{\text{PL}}$  which is significantly reduced by excited state distortions. Therefore, Cu(I) emitters should be designed to be as rigid as possible. This can be achieved by using bulky ligands.

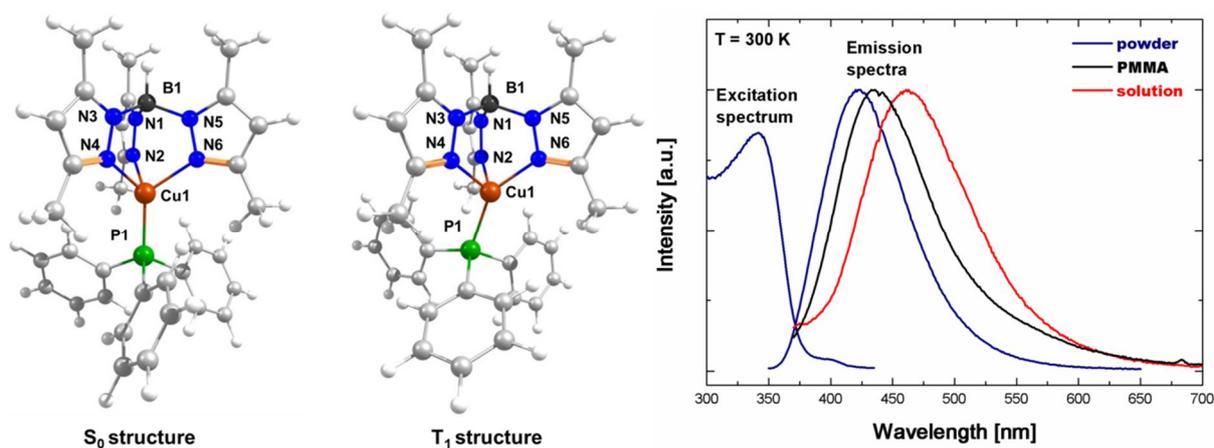
With the use of tripodal ligands, which coordinate tridentate to the Cu(I) center like a scorpionate ligand, a new approach has been pursued in this thesis in order to make rigid Cu(I) complexes. Since the photophysical properties of Cu(I) complexes with tripodal ligands have been only insufficiently investigated until now, the fundamental properties of this new emitter class is explored in detail in this work by using quantum chemical calculations and photophysical measurements.



In chapter 3.1, four Cu(I) phosphine complexes with electron-rich anionic azolyborato ligands were presented and, exemplarily, the complex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  was investigated by quantum chemical calculations and photophysical measurements.

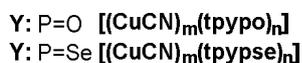
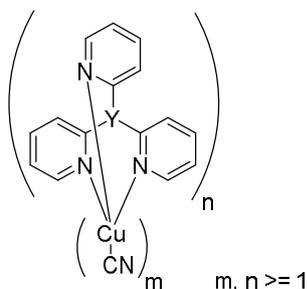
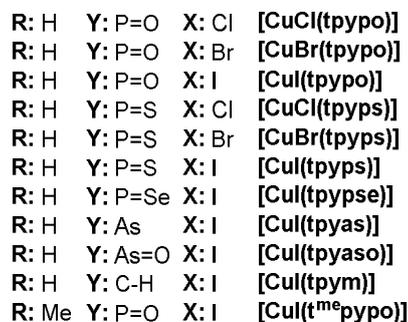
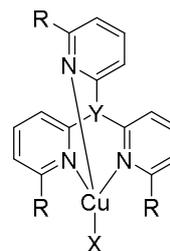
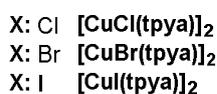
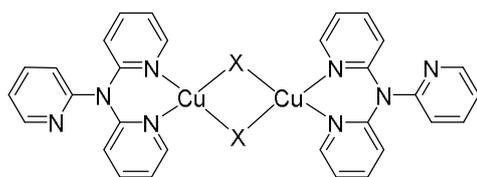


The excitation and emission spectra of  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  show broad and unstructured bands. In agreement with results from *DFT* and *TD-DFT* calculations, these are assigned as *MLCT* bands. The emission wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  strongly depends on the surrounding environment. It shifts from  $\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$  in powder to  $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$  for the complex doped into PMMA matrix to  $\lambda_{\text{max}} = 463 \text{ nm}$  for the complex dissolved in dilute dichloromethane solution. This behavior can be explained by the occurrence of molecular distortions on excitation. These distortions are particularly pronounced in soft environments like e. g. fluid solution but are largely suppressed in the rigid powder matrix. The more the structure of the emissive excited state is different from the structure of the ground state, the more the excited state is stabilized and the more  $\lambda_{\text{max}}$  is shifted towards the longer wavelength region. The quantum yield of  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{b}]$  is low and amounts to  $\Phi_{\text{PL}} = 2 \%$  (powder, 300 K).

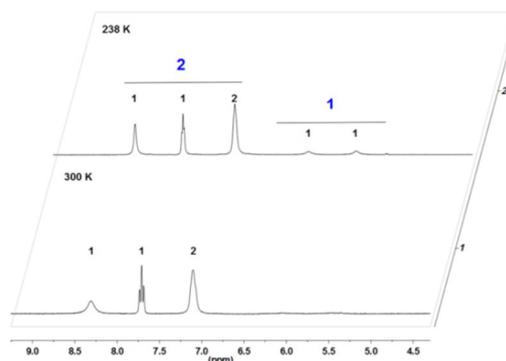
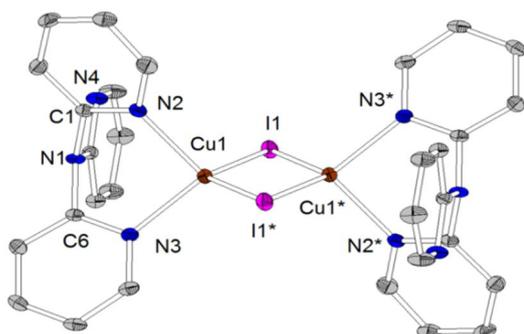


## Zusammenfassung

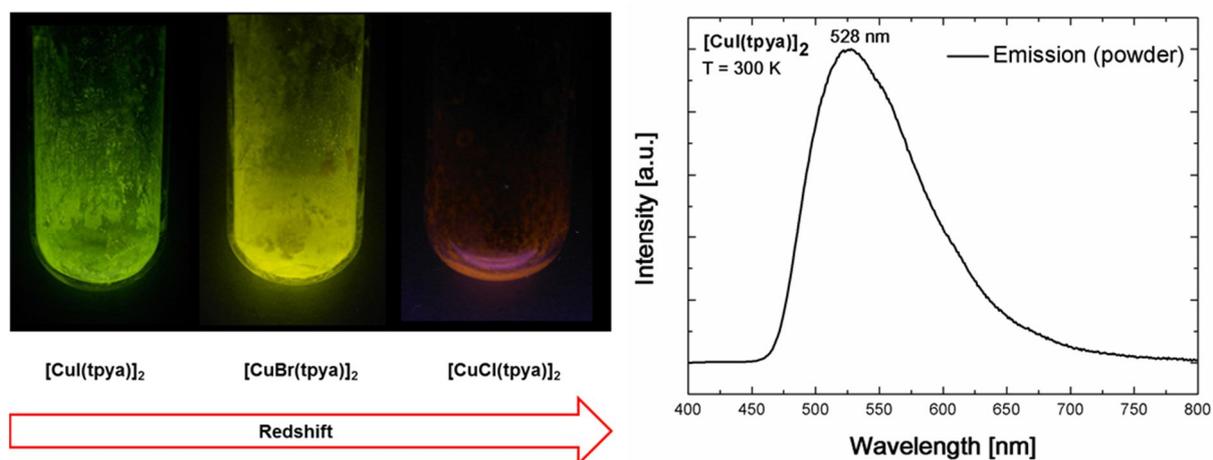
To shift the emission towards the longer wavelength range, Cu(I) halide complexes with electron-poor tris(2-pyridyl) ligands were synthesized and their photophysical and quantum chemical properties investigated (chapter 3.2). Herby, the tripodal ligands used (with the exception of  $t^{\text{me}}\text{pypo}$ ) differed only with respect to their bridge unit Y (Y: N, P, As, P=O, P=S, P=Se, As=O und C-H).



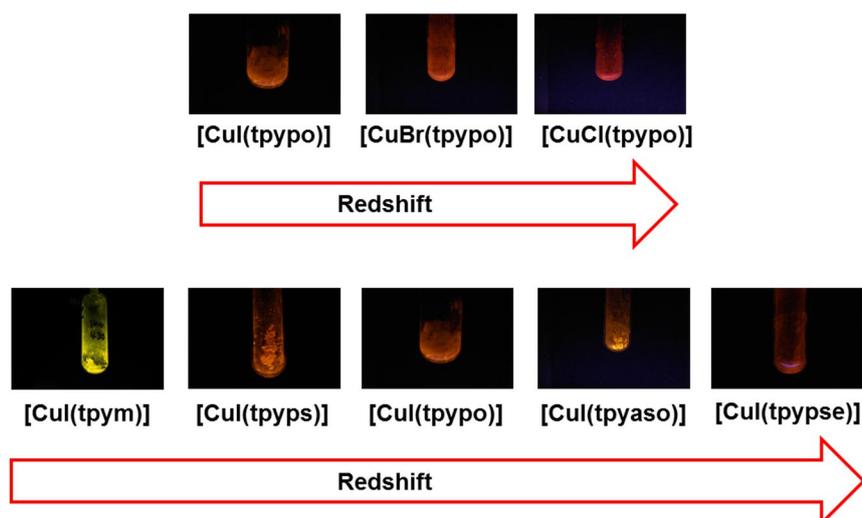
The Cu(I) halide complexes with tris(2-pyridyl)amine ligands do not form tripodally coordinated complexes, but X-bridged dimers  $[\text{CuX}(\text{tpya})]_2$ . A crystal structure analysis of the complex  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  has been carried out which shows a “diamond” structure of two edge-sharing tetrahedra for the  $\{\text{Cu}_2\text{X}_2\}$ -core. In solution, the complex shows dynamic ligand exchange processes which has been proven by  $^1\text{H}$  NMR spectra at different temperatures.



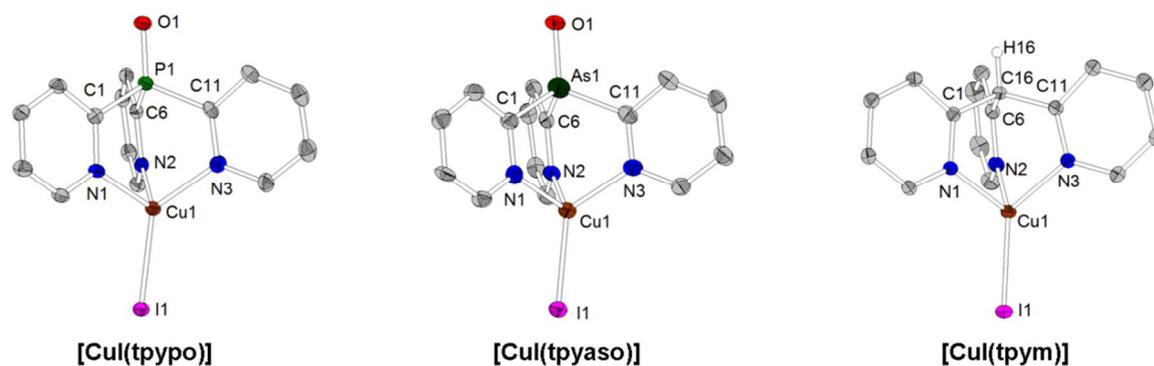
At ambient temperature, powder samples of the complexes  $[\text{CuX}(\text{tpya})]_2$  exhibit green (X: I), yellow (X: Br), and red (X: Cl) luminescence, respectively, depending on the halide ligand. For  $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$  the emission peaks at  $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$  and the emission quantum yield amounts to  $\Phi_{\text{PL}} = 26 \%$ .



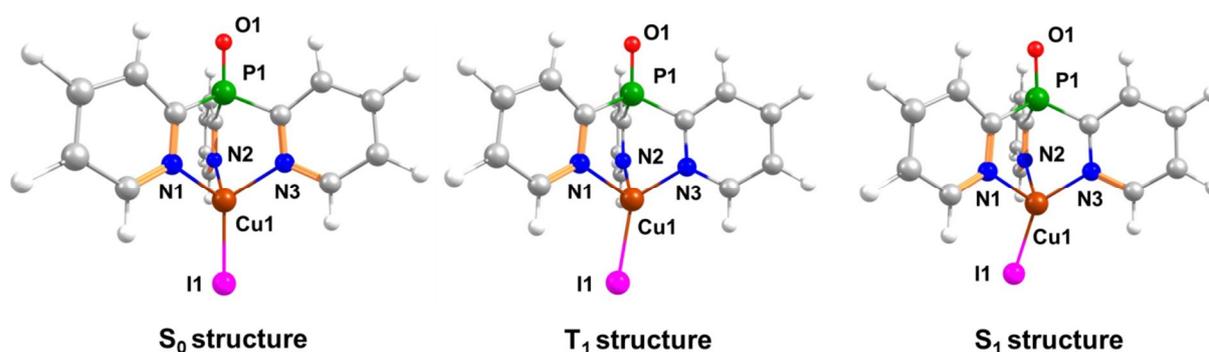
Particular attention was attributed to mononuclear Cu(I) halide complexes with tris(2-pyridyl) ligands in this thesis. Powder samples of these complexes exhibit luminescence ranging from yellow ( $[\text{CuI}(\text{tpym})]$ :  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{PL}} = 28 \%$ ) to dark red ( $[\text{CuCl}(\text{tpypo})]$ :  $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{PL}} = 8 \%$ ) at  $300 \text{ K}$ .



The molecular structures of these complexes (obtained from crystal structure analysis) show that the halide ligand is bent away from the  $\text{Cu}-\text{Y}_{\text{Bridge}}$  axis ( $\text{Y}_{\text{Bridge}}$ : P, As, C). This effect can be attributed to interactions with neighboring molecules in the crystal.

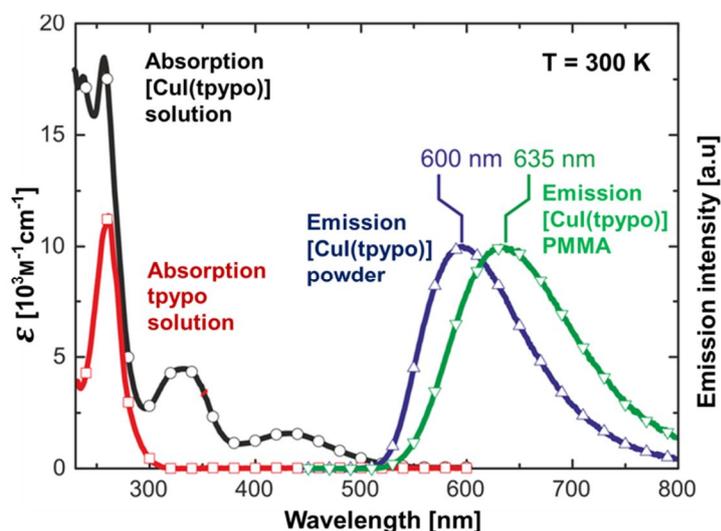


The most important quantum chemical and photophysical aspects will be discussed on the example of the representative complex [CuI(tpypo)]. Structural optimizations for the  $S_0$ ,  $T_1$ , and  $S_1$  state using *DFT* and *TD-DFT* methods (B3LYP/def2-TZVPP) show that the molecular structure of the complex changes in the excited state.



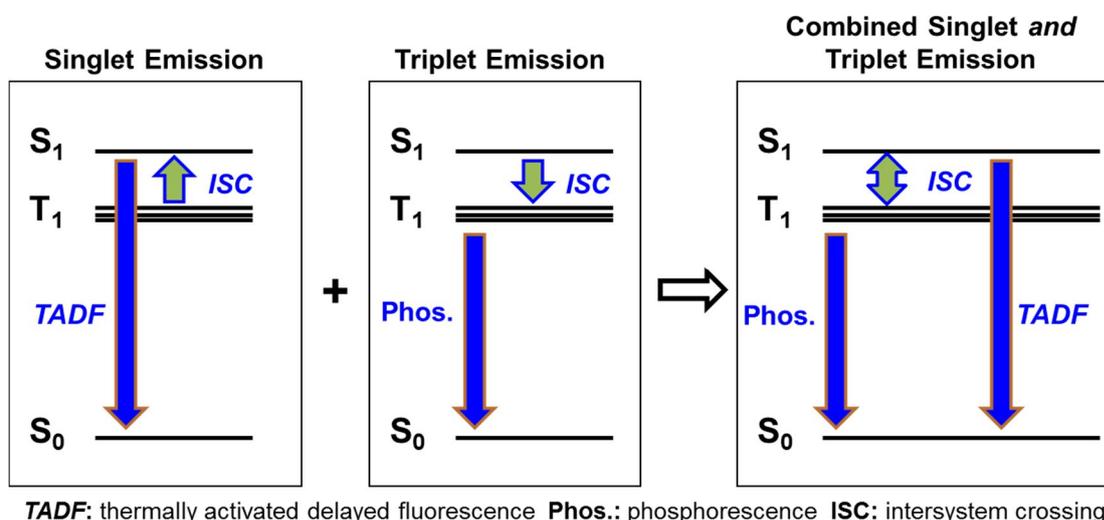
In comparison to the  $S_0$  structure three essential differences can be observed in the  $T_1$  and  $S_1$  structures: First, the monodentate iodide ligand bends away from the Cu(I)-P1 axis. Second, the Cu1-I1 bond becomes shorter. Third, the three Cu1-N bond lengths change asymmetrically. In the  $T_1$  structure two of the three Cu1-N bonds are shorter and one bond is longer than in the  $S_0$  structure. In the  $S_1$  structure the structural differences are *vice versa* compared to the  $T_1$  structure, meaning that two Cu-N bonds are shorter and the other Cu-N bond is longer than in the  $S_0$  geometry. According to *TD-DFT* calculations, the reason for the occurrence of excited state structure distortions is a change in the electron density distribution in the  $S_1$  and  $T_1$  states due to the pronounced  $(M+X)LCT$  character of the transition. Formally, the excited state represents a Cu(II) complex with a  $d^9$  electron configuration which shows a JAHN-TELLER distortion.

The absorption spectrum of [CuI(tpyo)] shows three bands, a narrow  $\pi\pi^*$  band (230 nm–300 nm) as well as two broad and structureless ( $M+X$ )LCT bands (300 nm–500 nm). In all investigated matrix environments, the emission spectrum of [CuI(tpyo)] exhibits only one broad and unstructured ( $M+X$ )LCT band.



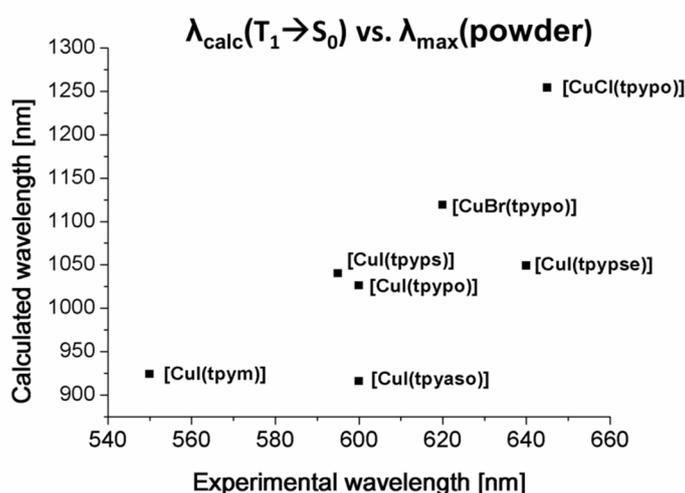
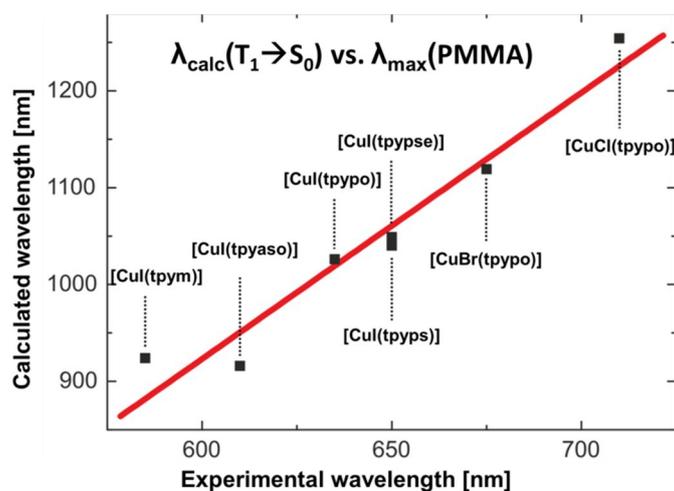
Powder data		
	77 K	300 K
$\lambda_{\max}$	610 nm	600 nm
$\tau$	24 $\mu\text{s}$	4 $\mu\text{s}$
$\tau_r$	38 $\mu\text{s}$	20 $\mu\text{s}$
$\Phi_{\text{PL}}$	63 %	20 %
$k_r$	$3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{nr}}$	$2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$20 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

The complex [CuI(tpyo)] shows an interesting photophysical emission behavior. Although [CuI(tpyo)] shows a blueshift of  $\lambda_{\max}$  of 10 nm on heating from 77 K to 300 K, which is typically an indication that a *thermally activated delayed fluorescence (TADF)* occurs, the increase of the radiative rate with  $k_r(300 \text{ K})/k_r(77 \text{ K}) = 1.5$  is very small compared to other *TADF* emitters. This suggests that [CuI(tpyo)] exhibits both *TADF* and phosphorescence at 300 K, resulting in a combined singlet and triplet emission.



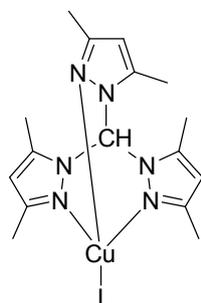
Furthermore, [CuI(tpypo)] exhibits very effective spin-orbit coupling (*SOC*) for a Cu(I) complex. This is represented by the relatively large zero field splitting (*ZFS*) of the three triplet substates of approximately  $8\text{ cm}^{-1}$  and by the short  $T_1$  decay time amounting to only  $\tau = 24\ \mu\text{s}$ , which corresponds to a radiative decay time of  $\tau_r = 38\ \mu\text{s}$ .

In the last part of chapter 3.2, transition energies of various tripodally coordinated Cu(I) complexes obtained by *TD-DFT* calculations  $\lambda_{\text{calc}}(T_1 \rightarrow S_0)$  (B3LYP/def2-TZVPP) were compared to the experimentally determined emission maxima  $\lambda_{\text{max}}(\text{powder})$  and  $\lambda_{\text{max}}(\text{PMMA})$ , respectively. It was found that  $\lambda_{\text{calc}}(T_1 \rightarrow S_0)$  correlates very well with  $\lambda_{\text{max}}(\text{PMMA})$ , but not with  $\lambda_{\text{max}}(\text{powder})$ . This is attributed to the fact that the quantum chemical calculations (corresponding to gas phase) do not take into account intermolecular interactions that occur in the powder phase. In contrast, for molecules doped into PMMA these interactions are not relevant due to the spatial separation of the molecules.

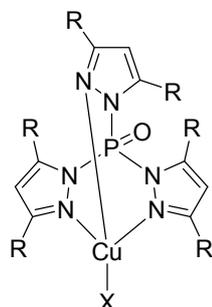


## Zusammenfassung

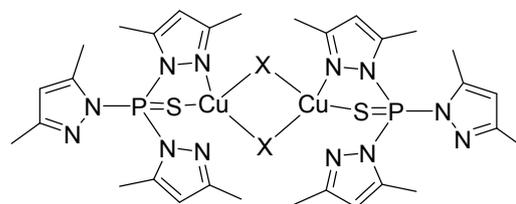
To obtain Cu(I) emitters which exhibit blue emission, the complex  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$  as well as new Cu(I) halide complexes with tris(2-pyrazolyl)phosphine oxide or -phosphine sulfide ligands were synthesized (chapter 3.3).



**$[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{m})]$**

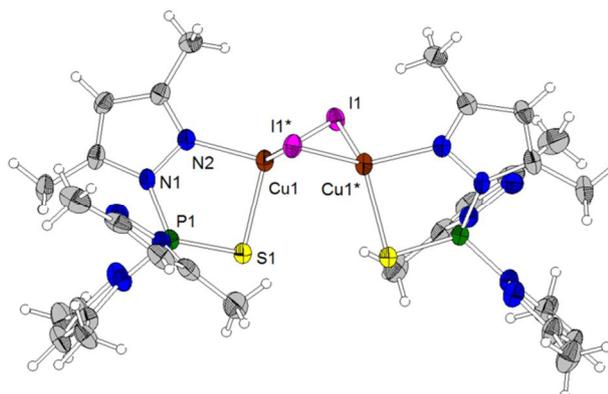
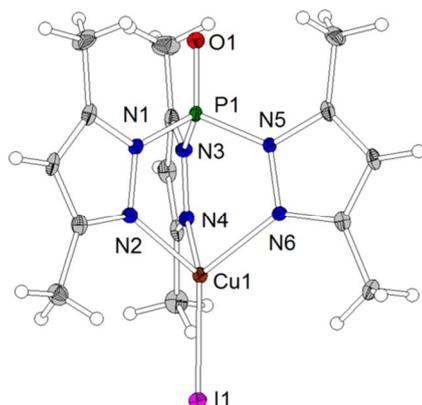


**R: H X: I  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$   
 R: Me X: Cl  $[\text{CuCl}(\text{tpz}^*\text{po})]$   
 R: Me X: Br  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{po})]$   
 R: Me X: I  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{po})]$**



**X: Cl  $[\text{CuCl}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$   
 X: Br  $[\text{CuBr}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$   
 X: I  $[\text{CuI}(\text{tpz}^*\text{ps})]_2$**

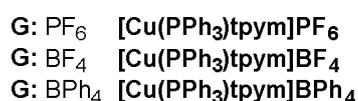
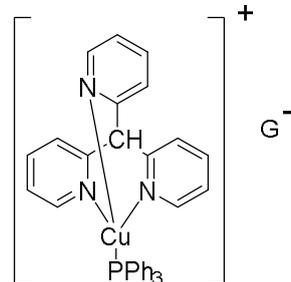
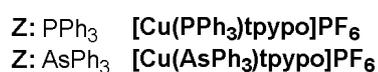
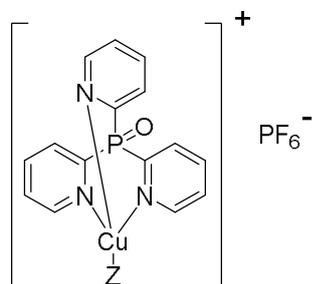
The methane and phosphine oxide ligands form mononuclear, tripodally coordinated Cu(I) complexes which show no visible emission under UV excitation at ambient temperature. However, when cooling to  $T = 77\text{ K}$ , they exhibit pale bluish luminescence. In contrast, the phosphine sulfide ligand forms dinuclear Cu(I) complexes which show no luminescence.



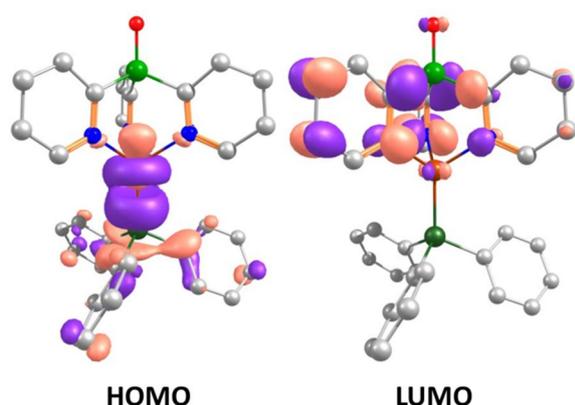
In chapter 3.4, another concept was pursued to obtain tripodally coordinated Cu(I) emitters which exhibit blue luminescence. Instead of neutral Cu(I) complexes with electron-rich tripodal ligands, cationic Cu(I) complexes were investigated. The

## Zusammenfassung

synthesized complex salts with tris(2-pyridyl) ligands exhibit blue luminescence at room temperature, with very high quantum yields  $\Phi_{\text{PL}}$  amounting to 75 %.



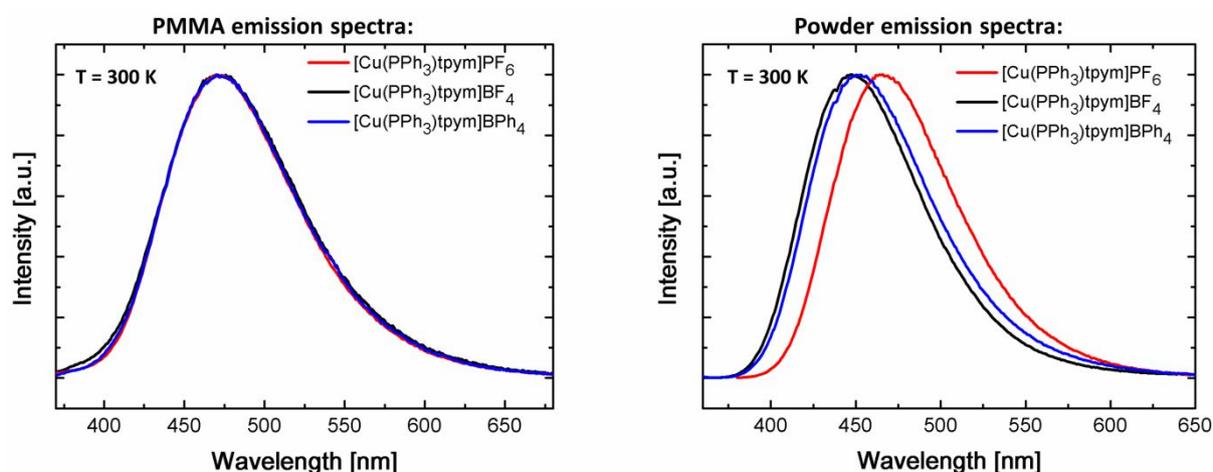
Of all compounds studied in this thesis the powder of [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> shows the highest photoluminescence quantum yield with  $\Phi_{\text{PL}}$  (300 K) = 75 %. The emission peaks at  $\lambda_{\text{max}}$  (300 K) = 475 nm and, consequently, is located in the blue range of the spectrum. In analogy to the neutral Cu(I) complex [Cu(tpypo)] the complex salt [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> is a combined singlet *and* triplet emitter. For [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]<sup>+</sup>, the HOMO is mainly localized on the Cu atom, whereas the LUMO is mainly distributed over two of the three pyridine moieties of the tripod ligand. Both the T<sub>1</sub> and S<sub>1</sub> states are *MLCT* states which are shown by *TD-DFT* calculations (B3LYP/def2-SVP).



	<u>Powder data</u>	
	77 K	300 K
$\lambda_{\text{max}}$	480 nm	475 nm
$\tau$	20 $\mu\text{s}$	13 $\mu\text{s}$
$\tau_r$	23 $\mu\text{s}$	17 $\mu\text{s}$
$\Phi_{\text{PL}}$	85 %	75 %
$k_r$	$4.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$5.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{nr}}$	$0.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$1.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

The emission properties of the three deep blue-emitting complex salts [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]G (G: PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub> und BPh<sub>4</sub>) have been investigated in dependence of the counter ion G. It was

found that for the compounds doped into PMMA matrix the counter ions have no impact on the emission behavior of the salts. In contrast, the counter ions have a strong impact on the emission properties of the powders. This is particularly displayed in  $\Phi_{\text{PL}}$  and  $\lambda_{\text{max}}$ . Independent of the counter ion G of the complex salts,  $\Phi_{\text{PL}}$  amounts to 7 % and  $\lambda_{\text{max}}$  amounts to 470 nm in PMMA matrix. In the powder phase, however, depending on the counter ion G of the salt,  $\Phi_{\text{PL}}$  and  $\lambda_{\text{max}}$  amount to  $\Phi_{\text{PL}} = 43 \%$  and  $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$  (G:  $\text{PF}_6$ ),  $\Phi_{\text{PL}} = 19 \%$  and  $\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ nm}$  (G:  $\text{BF}_4$ ),  $\Phi_{\text{PL}} = 7 \%$  and  $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$  (G:  $\text{BPh}_4$ ), respectively.



### Conclusion:

The investigation of the photophysical properties of Cu(I) complexes with tripodal ligands has led to numerous results and new insights. Specifically, it was found that the neutral and cationic Cu(I) complexes with tris(2-pyridyl) ligands exhibit great potential for the application as emitters in electroluminescent devices, such as *OLEDs*, for the following reasons: The investigated class of ligands allows tuning the emission color over the entire visible spectrum from the dark red to the deep blue. Furthermore, the emission quantum yields of the emitters can be large reaching values as high as  $\Phi_{\text{PL}} = 75 \%$ . In addition, the decay time of the complexes is short which can be attributed to a combined singlet *and* triplet emission. In order to further improve the tripodally coordinated Cu(I) emitters, the structural distortions under excitation should be reduced. One possibility consists in using bulkier or softer monodentate ligands.





## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen mit hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Stoffen wurden in ausgeheizten SCHLENK-Apparaturen durchgeführt, die vorher im Feinvakuum getrocknet und nach dem Abkühlen mit Stickstoff (N<sub>2</sub> 5.0, Fa. AIR LIQUID) befüllt wurden. Der verwendete Stickstoff wurde zuvor über eine mit SOLVONA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na) gefüllten Trockensäule von Wasserspuren befreit. Der Vakuum-Rechen war mit einer Drehschieberpumpe der Fa. VACUUMBRAND verbunden. Der maximal zur Verfügung stehende Enddruck entsprach ca. 5·10<sup>-2</sup> mbar. Das Abwiegen sowie die Lagerung von luftempfindlichen Substanzen erfolgte in *Gloveboxen* der Fa. BRAUN (Typ MB 150 B-G bzw. Lab Master 130) unter Stickstoffatmosphäre (N<sub>2</sub> 5.0, Fa. AIR LIQUID bzw. PRAXAIR). Die verwendeten Lösungsmittel in den Reaktionen wurden nach Standardmethoden unter Inertgasatmosphäre absolutiert<sup>386</sup> und in Säulen über Aluminiumoxid/Molekularsieb 4 Å/ R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CD<sub>3</sub>CN) hingegen wurden über Molekularsieb (3 Å/ 4 Å) getrocknet.

### 6.2 Ausgangsverbindungen

Chemikalien wurden – sofern nicht anders erwähnt – von den Firmen ACROS, SIGMA-ALDRICH, FLUKA, MERCK oder ALFA AESAR bezogen. Lithiumorganyle wurden von der Fa. ROCKWOOD LITHIUM zur Verfügung gestellt.

Folgende Ausgangsstoffe sind in dieser Doktorarbeit nach Literaturvorschriften dargestellt, aber nicht explizit im Kapitel 6.6 aufgeführt worden:

CuCl,<sup>387</sup> CuI<sup>388</sup> und [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>.<sup>389</sup>

Folgende Ausgangsstoffe sind von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt worden:

CuBr, [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>, K[tpz\*b].

## 6.3 Analytik

### 6.3.1 Elementaranalyse

Die Bestimmung des C-, H-, N-, und S-Gehalts der Proben wurde in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Dies geschah durch Verbrennungsanalyse mittels eines CHN-Rapid Elementaranalysators der Fa. HERAEUS oder eines CHN/S vario MICROcube der Fa. ELEMENTAR. Die Ergebnisse der Analyse sind in Gewichtsprozent (wt%) angegeben.

### 6.3.2 Kernresonanzspektroskopie

Alle NMR-Spektren dieser Arbeit wurden an den Geräten BRUKER DPX 250, BRUKER AVANCE 300, BRUKER DRX 400, BRUKER DRX 500 oder BRUKER AVANCE 500 aufgenommen. Messungen an den Hochfeldgeräten (BRUKER DRX 400, BRUKER DRX 500 oder BRUKER AVANCE 500) erfolgten durch die Service-Mitarbeiter CORNELIA MISCHKE oder GERT HÄDE der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, fanden die Messungen bei Raumtemperatur (300 K) statt. Alle aufgeführten  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt. Die chemischen Verschiebungen der Signale in  $\delta$  sind in *parts per million* (ppm) angegeben, und zwar relativ zum Signal von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), Trichlorfluormethan ( $^{19}\text{F}$ ) oder 85%iger Phosphorsäure ( $^{31}\text{P}$ ). Die Kalibration der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte anhand von Restsignalen der deuterierten Lösungsmittel (Tab. 3.4),<sup>390</sup> die der  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erfolgte extern.

**Tab. 6.1: Verwendete Lösungsmittel und ihre chemischen Verschiebungen (relativ zu Tetramethylsilan).**

	$\text{CDCl}_3$	$\text{DMSO-d}_6$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$^1\text{H}$ / ppm	7.26	2.50	1.94	7.16
$^{13}\text{C}$ / ppm	77.16	39.52	118.26	128.06

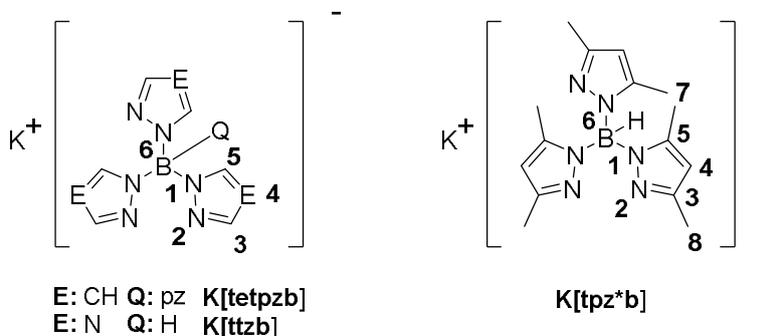
Die exakte Atom-Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale erfolgte mit Hilfe von 2D-Experimenten (COSY, HMQC und HMBC). Die Kopplungen zwischen zwei Kernen X und Y

## Experimenteller Teil

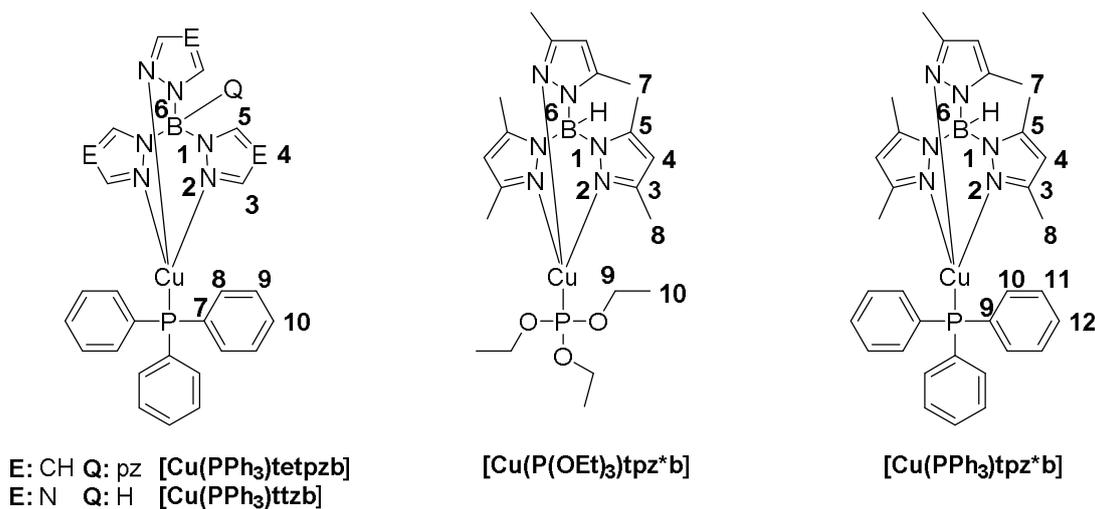
(Angabe als Kern oder als Nummer) mit dem Kernspin  $\frac{1}{2}$  über  $n$  Bindungen hinweg werden durch eine Kopplungskonstante der Form  ${}^nJ_{XY}$  (Einheit Hz) angegeben. Für die Multiplizität der einzelnen Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett, sept (Septett), m (Multipllett), br (breites Signal), dd (Dublett eines Dubletts), ddd (Dublett eines Dubletts eines Dubletts) und dddd (Dublett eines Dubletts eines Dubletts eines Dubletts).

Folgende Atom-Nummerierungen wurden für die Atom-Zuordnung der Signale bei den im Kapitel 6.6 synthetisierten Verbindungen gewählt:

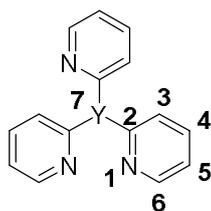
### Kapitel 6.7:



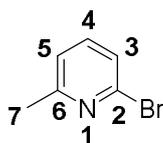
### Kapitel 6.8:



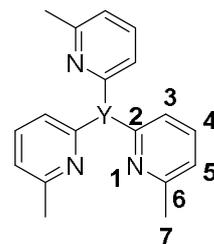
**Kapitel 6.9:**



Y: N tpya  
 Y: P tpyP  
 Y: As tpyas  
 Y: P=O tpyPO  
 Y: P=S tpyPS  
 Y: P=Se tpyPSe  
 Y: C-H tpyM

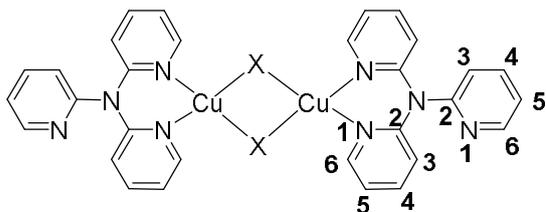


2-Brom-picolin

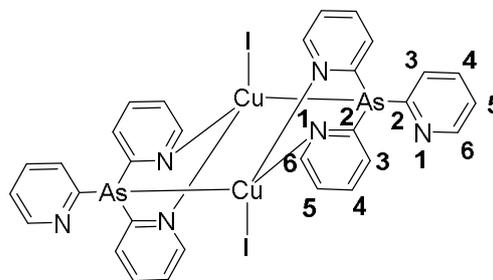


Y: P t<sup>me</sup>pyP  
 Y: P=O t<sup>me</sup>pyPO

**Kapitel 6.10:**

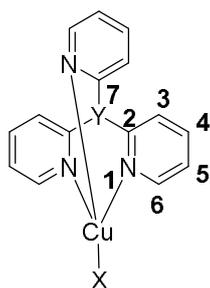


X: Cl [CuCl(tpya)]<sub>2</sub>  
 X: Br [CuBr(tpya)]<sub>2</sub>  
 X: I [CuI(tpya)]<sub>2</sub>

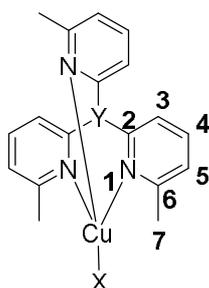


[CuI(tpyas)]<sub>2</sub>

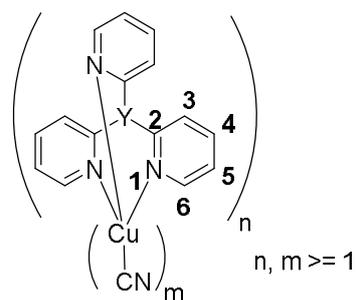
**Kapitel 6.11 und Kapitel 6.12:**



Y: P=O X: Cl [CuCl(tpypo)]  
 Y: P=O X: Br [CuBr(tpypo)]  
 Y: P=O X: I [CuI(tpypo)]  
 Y: P=S X: Cl [CuCl(tpyps)]  
 Y: P=S X: Br [CuBr(tpyps)]  
 Y: P=S X: I [CuI(tpyps)]  
 Y: P=Se X: I [CuI(tpypse)]  
 Y: As=O X: I [CuI(tpyasO)]  
 Y: C-H X: I [CuI(tpyM)]

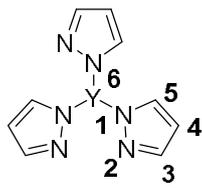


Y: P=O X: I [CuI(t<sup>me</sup>pypo)]

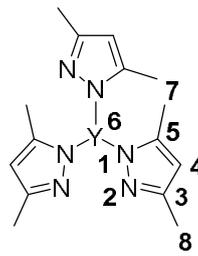


Y: P=O [(CuCN)<sub>m</sub>(tpypo)<sub>n</sub>]  
 Y: P=Se [(CuCN)<sub>m</sub>(tpypse)<sub>n</sub>]

Kapitel 6.13:

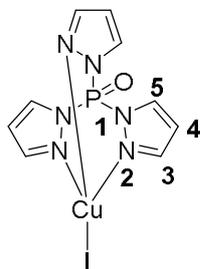


Y: C-H tpzm  
Y: P=O tpzpo

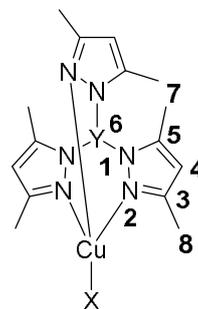


Y: C-H tpz\*m  
Y: P=O tpz\*po  
Y: P=S tpz\*ps

Kapitel 6.14 und Kapitel 6.15:

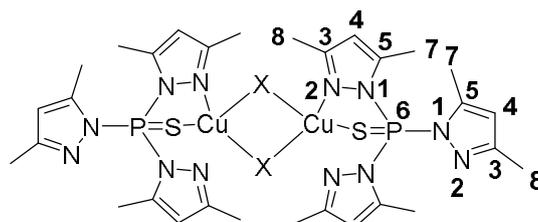


[CuI(tpzpo)]



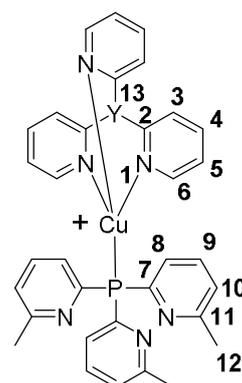
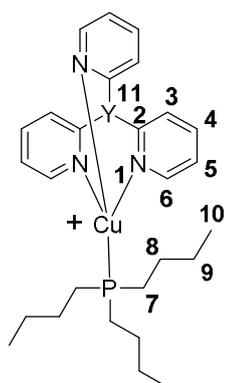
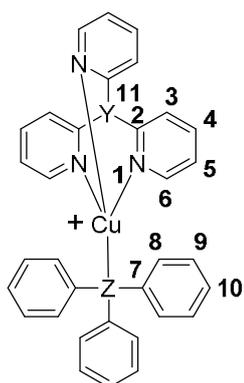
Y: C-H X: I [CuI(tpz\*m)]  
Y: P=O X: Cl [CuCl(tpz\*po)]  
Y: P=O X: Br [CuBr(tpz\*po)]  
Y: P=O X: I [CuI(tpz\*po)]

Kapitel 6.16:



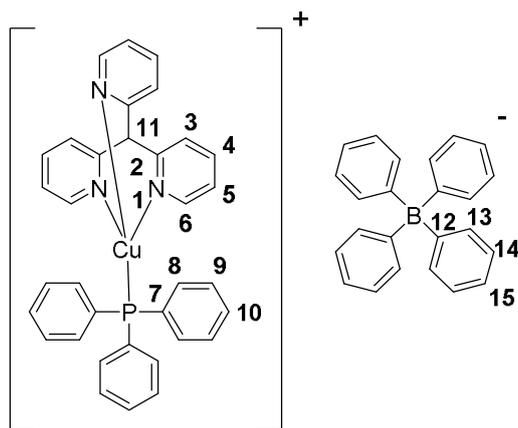
Y: P=S X: Cl [CuCl(tpz\*ps)]<sub>2</sub>  
Y: P=S X: Br [CuBr(tpz\*ps)]<sub>2</sub>  
Y: P=S X: I [CuI(tpz\*ps)]<sub>2</sub>

Kapitel 6.17 und Kapitel 6.18:



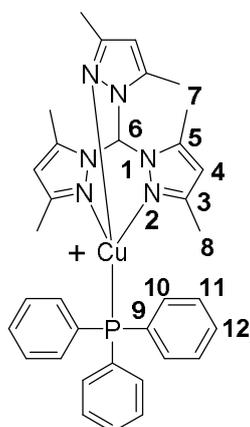
- Y: P=O Z: P [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpyo]<sup>+</sup>  
 Y: P=O Z: As [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpyo]<sup>+</sup>  
 Y: P=O Z: P=O [Cu(OPPh<sub>3</sub>)tpyo]<sup>+</sup>  
 Y: C-H Z: P [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]<sup>+</sup>  
 Y: C-H Z: As [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpym]<sup>+</sup>  
 Y: As Z: P [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpyas]<sup>+</sup>  
 Y: As Z: As [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpyas]<sup>+</sup>

Kapitel 6.19:

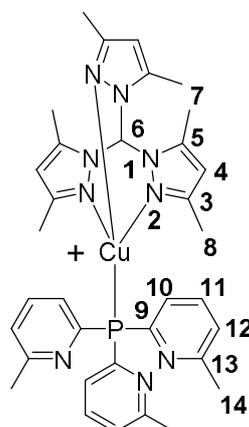


[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub>

Kapitel 6.20:



[Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz<sup>\*</sup>m]<sup>+</sup>



[Cu(t<sup>me</sup>pyp)tpz<sup>\*</sup>m]<sup>+</sup>

### 6.3.3 Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden von Pulvern an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Typs *Alpha-P* (Fa. BRUKER) bei Raumtemperatur aufgenommen. Ihre Auswertung erfolgte mit dem Programm OPUS 6.5.<sup>391</sup> Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  (Einheit  $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Intensitäten der Banden werden mit folgenden Abkürzungen charakterisiert: ss = sehr stark (0-50 % Transmission), s = stark (50-70 % Transmission), m = mittel (70-90 % Transmission), w = wenig (90-100 % Transmission).

### 6.3.4 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der ESI-Massenspektren erfolgte mit einem LTQ-FT-Spektrometer der Fa. THERMO FISCHER SCIENTIFIC in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Als Lösungsmittel wurde entweder Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol verwendet. Die Molekülmassen der detektierten Molekülfragmente wurden als Verhältnis der Masse zur Ladung ( $m/z$ ) angegeben. Der eindeutige Nachweis eines detektierten Molekülfragments zu einer bestimmten Summenformel erfolgte in Kombination von Molekülmasse (drei/vier Nachkommastellen) und charakteristischer Isotopenverteilung. Bei der Charakterisierung der Verbindungen ist jeweils nur dasjenige Signal eines Molekülfragments aufgeführt, dessen Isotopenverteilung die größte natürliche Häufigkeit aufweist.

### 6.3.5 Kristallstrukturanalytik

Die Datensammlung für die Bestimmung der Kristallstrukturen von Einkristallen erfolgte durch DR. K. HARMS, M. MARSCH oder R. RIEDEL in der zentralen Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg. Die Aufnahme der Einkristall-Röntgendiffraktogramme wurde entweder an einem Flächendetektorsystem (IPDS-II bzw. IPDS 2T, Fa. STOE) oder an einem „fixed chi“ Flächendetektordiffraktometersystem des Typs D8 Quest der Fa. BRUKER mit Photon 100

CMOS-Detektor durchgeführt. Bei den STOE IPDS-II- und IPDS 2T-Systemen diene als Strahlungsquelle eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm) und bei dem D8 Quest-System eine *Microfocus Source* der Fa. INCOATEC (Mo-K $\alpha$ -Strahlung). Die Sammlung, Indizierung und Integration der Reflexe erfolgten entweder mit dem STOE IPDS Software-Paket (X-Area)<sup>392</sup> oder mit dem BRUKER Software-Paket (*BRUKER instrument service, APEX2, SAINT*)<sup>393</sup>. Dies geschah entweder durch die interne Serviceabteilung oder durch LARS H. FINGER aus der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programmpaket WinGX<sup>394</sup> durch LARS H. FINGER. In sehr schwierigen Fällen erfolgte dies auch mit Unterstützung durch DR. K. HARMS. Zur Lösung der Strukturen wurden die Programme SIR-92<sup>395</sup>, SIR-97<sup>396</sup>, SIR-2011<sup>397</sup> oder SHELXS-97<sup>398</sup> verwendet, zur Verfeinerung der Strukturen die Programme SHELXL-97, SHELXL2013 oder SHELXL-2014,<sup>398-400</sup> und zur Überprüfung und Validierung der Strukturen das Programm PLATON<sup>401</sup>. Absorptionskorrekturen erfolgten entweder mit WinGX (*multi-scan*<sup>402</sup> oder *analytical*<sup>403</sup>) oder mit der APEX2-Software (*multi-scan*).<sup>393</sup> Zur graphischen Darstellung der Molekülstrukturen bzw. Kristallstrukturen wurde das Programm DIAMOND 3.0 benutzt.<sup>404</sup> In allen Abbildungen mit Oktandendarstellung der Atome (mit Ausnahme des H-Atoms) sind die Auslenkungsellipsoide für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den abgebildeten Molekülstrukturen lediglich nur solche H-Atome dargestellt, die zum Verständnis beitragen. Auf Solvensmoleküle sowie auf fehlgeordnete Gruppen mit geringerer Besetzung ist in den Abbildungen meist verzichtet worden. Die Daten sowie Molekülstrukturen aus der Kristallstrukturanalyse sind im Anhang zu finden.

## 6.4 Quantenchemische Rechnungen

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN09 A durchgeführt.<sup>405</sup> Als Rechenmethoden kamen entweder *DFT*- oder *TD-DFT* zum Einsatz. Als Funktional diene B3LYP<sup>175-177</sup> und als Basissatz def2-SVP oder def2-TZVPP.<sup>178-179</sup> Die Auswertung der quantenchemischen Daten erfolgte mittels CHEMCRAFT 1.7,<sup>406</sup> CHEMISIAN 2.2,<sup>407</sup> und GAUSSSUM.<sup>408</sup>

## 6.5 Photophysikalische Messungen

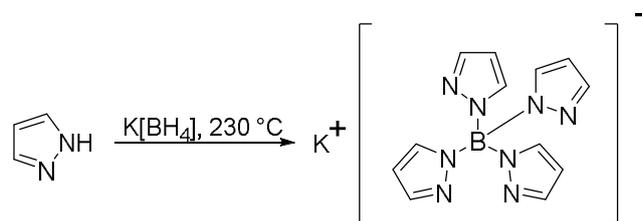
Alle photophysikalischen Messungen wurden von MARKUS J. LEITL aus der Arbeitsgruppe von PROF. DR. HARTMUT YERSIN (Universität Regensburg) durchgeführt. Absorptionsspektren wurden an einem Varian Cary 300 *double beam* Spektrometer, Emissionsspektren an einem Fluorolog 3-22 (Horiba Jobin Yvon) Spektrophotometer mit gekühltem Photomultiplier (RCA C7164R) aufgenommen. Für Messungen der Abklingzeit  $\tau$  wurde ebenfalls der Photomultiplier (RCA C7164R) benutzt, jedoch in Kombination mit einer FAST ComTec multichannel scaler PCI-Karte (zeitliche Auflösung von 250 ps). Als Anregungsquelle für die Messungen der Abklingzeit  $\tau$  wurde ein gepulster Diodenlaser (Picobrite PB-375L) mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$  und einer Pulsbreite von  $< 100 \text{ ps}$  verwendet. Die Messungen der Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PL}}$  bei 300 K und bei 77 K erfolgten an einem Hamamatsu Photonics (C9920-02) System. Für die temperaturabhängigen Messungen der Abklingzeiten in einem Temperaturbereich zwischen 1.6 und 300 K wurde ein Helium-Kryostat (Cryovac Konti Cryostat IT) mit kontrolliertem Gasfluss und Heizung verwendet. Dotierungen von Proben in eine Polymethylmethacrylat (PMMA)-Matrix wurden durchgeführt, in dem zunächst der Komplex ( $< 1 \text{ wt\%}$ ) zusammen mit dem Polymer in Aceton gelöst und anschließend auf eine Quarzglas-Platte durch Rotationsbeschichtung (*spin-coating*) aufgetragen wurde. Alle Lösungsmittel wurden zusammen mit den darin gelösten Komplexen in einer Küvette unmittelbar vor der Messung durch mindestens fünf *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast.

## 6.6 Anmerkungen zur Synthese

Bei jeder Darstellung stehen als Subskript in „(.../...)“ wichtige Anmerkungen. Wenn die Verbindung erstmals in dieser Doktorarbeit hergestellt worden ist, ist dies mit „neu“ gekennzeichnet. Hat die Verbindung bereits existiert, ist dies mit „bekannt“ und einer Referenz deutlich gemacht. Auf der rechten Seite des Schrägstrichs „/“ stehen detailliertere Anmerkungen, die den Eigenanteil an der Darstellung und Charakterisierung der Verbindung kenntlich machen. Wenn Verbindungen aus dieser Arbeit bereits publiziert worden sind, ist dies an „veröffentl. in ...“ zu erkennen.

## 6.7 Synthese der Azolyborat-Salze

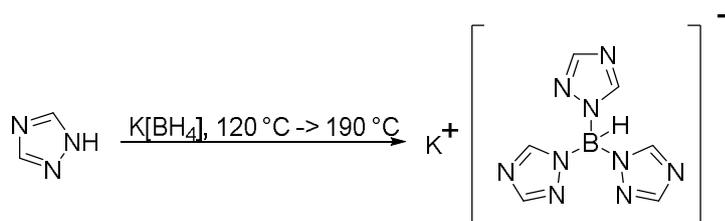
### 6.7.1 Darstellung von K[tetpz<sub>b</sub>] (bekannt, Refs. 155, 162)



K[BH<sub>4</sub>] (2.00 g, 37 mmol, 1.0 eq) und 1*H*-Pyrazol (12.59 g, 185 mmol, 5.0 eq) wurden zusammengegeben und in einem Metallbad auf 130 °C erhitzt. In der Schmelze kam es zur Gasentwicklung. Nach 1 h wurde die Temperatur der Schmelze für 2 d auf 230 °C erhöht. Nach Abkühlung auf 180 °C bis 200 °C wurde Toluol (30 mL) zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Zunächst wurde die Lösung klar, bei weiterem Abkühlen fiel ein Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und mit heißem Toluol (40 mL) sowie Et<sub>2</sub>O (20 mL) gewaschen. Um den Umsatz zum höchstsubstituierten Borat zu ermitteln, wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Da im Spektrum noch niedersubstituierte Borate zu erkennen waren, wurde das Rohprodukt mit zusätzlichem 1*H*-Pyrazol (5.04 g, 74 mmol, 2.0 eq) vermischt und 1 d bei 230 °C erhitzt. Als keine Gasentwicklung mehr auftrat, wurde die Schmelze auf 170 °C abgekühlt und mit Toluol (30 mL) versetzt. Beim Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Dieser wurde mit Toluol (50 mL) und Et<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4.71 g (15 mmol, 41 %). **Elementaranalyse:** C 45.12, H 4.33, N 34.93 % (für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>BKN<sub>8</sub> (318.19 g/mol) werden erwartet: C 45.30, H 3.80, N 35.22 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 7.56 (s, 4H, H3), 7.15-7.20 (br, 4H, H5), 6.17 (s, 4H, H4). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 140.8 (q, <sup>3</sup>J<sub>CB</sub> = 3.3 Hz, C3), 135.2 (q, <sup>2</sup>J<sub>CB</sub> = 3.4 Hz, C5), 104.6 (q, <sup>3</sup>J<sub>CB</sub> = 1.7 Hz, C4). **HRMS** (ESI<sup>-</sup>, MeOH): *m/z* (%) = 279.1286 (100, [tetpz<sub>b</sub>]<sup>-</sup> benötigt 279.1286).

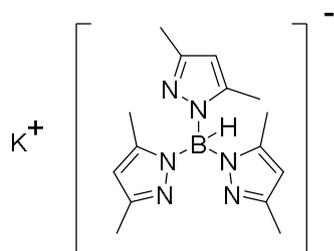
### 6.7.2 Darstellung von K[ttzb] (bekannt, Ref. 163)



K[BH<sub>4</sub>] (1.52 g, 28 mmol, 1.0 eq) und 1H-1,2,4-Triazol (7.79 g, 113 mmol, 4.0 eq) wurden zusammengegeben und in einem Metallbad auf 120 °C erhitzt. Dabei kam es zur Gasentwicklung. Als sich die Gasentwicklung abschwächte, wurde die Temperatur der Schmelze erst auf 160 °C, dann auf 190 °C erhöht. Nach 4.5 h Rühren hörte die Gasentwicklung auf und die Schmelze wurde auf Raumtemperatur gebracht. Nach Zugabe von EtOH (40 mL) wurde das Reaktionsgemisch 15 min gerührt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit Et<sub>2</sub>O (60 mL) gewaschen. Aus dem Filtrat fiel nach kurzer Zeit ein farbloser Feststoff aus, der abgetrennt und mit dem zuvor ausgefallenen Feststoff vereinigt wurde. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 4.34 g (17 mmol, 61 %). **Elementaranalyse:** C 28.02, H 2.70, N 47.67 % (für C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>BKN<sub>9</sub> (255.09 g/mol) werden erwartet: C 28.25, H 2.77, N 49.42 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.13 (s, 3H, H5), 7.14 (s, 3H, H3), 4.77 (bd, 1H, H6). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.7 (C3) 147.3 (C5). **HRMS** (ESI<sup>-</sup>, MeOH): *m/z* (%) = 216.0925 (100, [ttzb]<sup>-</sup> benötigt 216.0924).

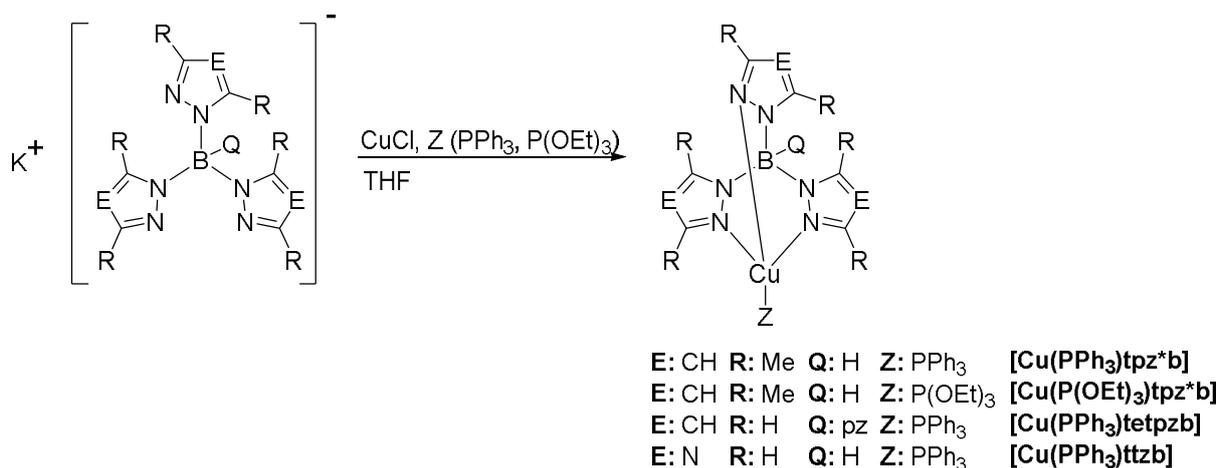
### 6.7.3 Darstellung von K[tpz\*b] (bekannt, Ref. 152)



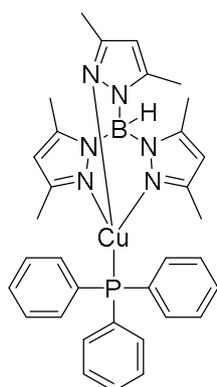
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 5.61 (s, 3H, H4), 3.50-5.40 (br, 1H, H6), 2.19 (s, 9H, H7), 2.10 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 147.0 (C3), 144.2 (C5), 104.4 (C4), 13.8 (C8), 13.0 (C7).

## 6.8 Synthese der Cu(I)-Komplexe mit Azolyborato-Liganden

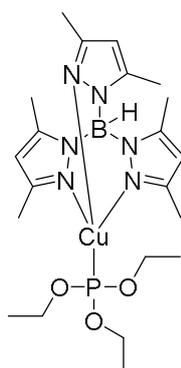
### Allgemeine Synthesevorschrift



Die hier beschriebenen Synthesen wurden mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. In THF wurden zunächst PPh<sub>3</sub> bzw. P(OEt)<sub>3</sub> gelöst und anschließend CuCl zugegeben. Nach 1-15 min kräftigem Rühren wurde die Lösung mit K[tpz\*b], K[tetpzb], oder K[ttzb] versetzt. Die Suspension wurde einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen und die Salze über eine Fritte abgetrennt. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand entweder in THF umkristallisiert oder mit THF bzw. Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt erhalten.

**6.8.1 Darstellung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpz\*b] (bekannt, Ref. 170/ Synth. modif.)**


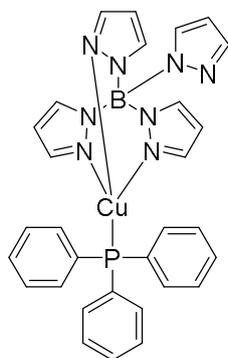
Hergestellt aus PPh<sub>3</sub> (1.58 g, 6.0 mmol, 1.0 eq), CuCl (0.60 g, 6.0 mmol, 1.0 eq) und K[tpz\*b] (2.03 g, 6.0 mmol, 1.0 eq) in THF (60 mL) bei einer Reaktionsdauer von 2.5 h. Aufgenommen wurde der Rückstand mit Dichlormethan (100 mL), das Rohprodukt wurde in THF (10 mL) umkristallisiert; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 315 mg (0.5 mmol, 8 %). **Elementaranalyse:** C 63.36, H 6.03, N 13.36 % (für C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>BCuN<sub>6</sub>P (623.03 g/mol) werden erwartet: C 63.62, H 5.99, N 13.49 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 7.80-7.90 (m, 6H, PPh<sub>3</sub>), 6.90-7.05 (m, 9H, PPh<sub>3</sub>), 5.72 (s, 3H, H4), 4.25-5.60 (bs, 1H, H6), 2.36 (s, 9H, H7), 1.93 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 147.5 (s, C3), 143.2 (s, C5), 135.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 31.6 Hz, C9), 134.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.2 Hz, C10), 129.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz, C12), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.7 Hz, C11), 104.8 (s, C4), 14.4 (s, C8), 12.8 (s, C7). **HRMS** (ESI+, Dichlormethan): *m/z* (%) = 623.2300 (3, [tpz\*bCuPPh<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> benötigt 623.2300).

**6.8.2 Darstellung von [Cu(P(OEt)<sub>3</sub>)tpz\*b] (neu)**


Hergestellt aus P(OEt)<sub>3</sub> (0.52 mL, 3.0 mmol, 1.0 eq), CuCl (0.30 g, 3.0 mmol, 1.0 eq) und K[tpz\*b] (1.02 g, 3.0 mmol, 1.0 eq) in THF (20 mL) bei einer Reaktionsdauer von 2 h. Aufgenommen wurde der Rückstand mit Dichlormethan (50 mL), das Rohprodukt wurde mit THF (3 mL) sowie 2 x mit Et<sub>2</sub>O (2 mL) gewaschen; farbloses Pulver.

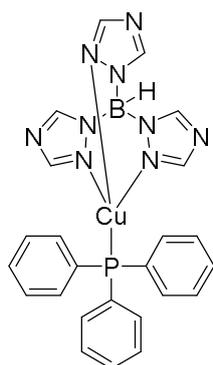
**Ausbeute:** 295 mg (0.56 mmol, 19 %). **Elementaranalyse:** C 47.53, H 7.09, N 15.69 % (für  $C_{21}H_{37}BCuN_6O_3P$  (526.90 g/mol) werden erwartet: C 47.87, H 7.08, N 15.95 %).  **$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.74 (s, 3H, H4), 4.30-5.60 (br, 1H, H6), 4.05 (dq,  $^3J_{9P}$  = 14.3 Hz,  $^3J_{910}$  = 7.1 Hz, 6H, H9), 2.37 (s, 9H, H8), 2.35 (s, 9H, H7), 1.11 (t,  $^3J_{109}$  = 7.1 Hz, 9H, H10).  **$^{13}C\{^1H\}$**  (75.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 147.2 (s, C3), 143.1 (s, C5), 104.5 (s, C4), 59.8 (d,  $^1J_{CP}$  = 5.0 Hz, C9), 16.6 (d,  $^2J_{CP}$  = 6.9 Hz C10), 14.3 (s, C8), 12.7 (s, C7).  **$^{31}P\{^1H\}$**  (121.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -0.57. **HRMS** (ESI+, Dichlormethan):  $m/z$  (%) = 549.1946 (100,  $[tpz^*bCuP(OEt)_3+Na]^+$  benötigt 549.1950).

### 6.8.3 Darstellung von $[Cu(PPh_3)tetpz b]$ (bekannt, Ref. 171/ Analytik, XRD-Messung)



Hergestellt aus  $PPh_3$  (0.53 g, 2.0 mmol, 1.0 eq),  $CuCl$  (0.20 g, 2.0 mmol, 1.0 eq) und  $K[tetpz b]$  (0.65 g, 2.0 mmol, 1.0 eq) in THF (20 mL) bei einer Reaktionsdauer von 4 h. Aufgenommen wurde der Rückstand mit Dichlormethan (50 mL), das Rohprodukt wurde mit  $Et_2O$  (10 mL) gewaschen; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 600 mg (1.0 mmol, 50 %). **Elementaranalyse:** C 57.96, H 4.55, N 17.16 % (für  $C_{30}H_{27}BCuN_8P$  (604.93 g/mol) werden erwartet: C 59.57, H 4.50, N 18.52 %).  **$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.45-7.60 (bs, 19H,  $PPh_3+H5$ ), 7.40-7.44 (bs, 4H, H3), 6.23-6.30 (bs, 4H, H4).  **$^{13}C\{^1H\}$**  (75.5 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 140.7 (bs, C3), 134.3 (bs, C5), 133.6 (d,  $^1J_{CP}$  = 34.1 Hz, C7), 133.2 (d,  $^2J_{CP}$  = 16.3 Hz, C8), 130.2 (d,  $^4J_{CP}$  = 1.4 Hz, C10), 129.0 (d,  $^3J_{CP}$  = 9.6 Hz, C9), 105.0 (s, C4). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 627.1378 (35,  $[tetpz bCuPPh_3+Na]^+$  benötigt 627.1381). **XRD-Analyse:** vorhanden.

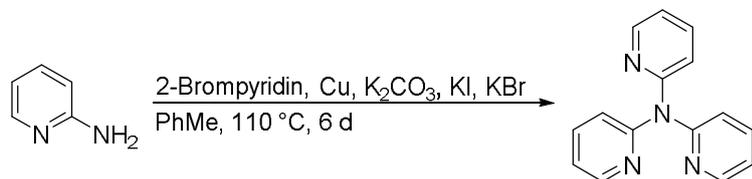
6.8.4 Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{ttzb}]$  (bekannt, Ref. 173/ Synth. modif.)



Hergestellt aus  $\text{PPh}_3$  (0.40 g, 1.5 mmol, 1.0 eq),  $\text{CuCl}$  (0.15 g, 1.5 mmol, 1.0 eq) und  $\text{K}[\text{ttzb}]$  (0.39 g, 1.5 mmol, 1.0 eq) in THF (20 mL) bei einer Reaktionsdauer von 5 h. Aufgenommen wurde der Rückstand mit Dichlormethan (50 mL), das Rohprodukt wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) gewaschen; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 704 mg (1.3 mmol, 87 %). **Elementaranalyse:** C 52.25, H 4.26, N 18.71 % (für  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BCuN}_9\text{P}$  (541.83 g/mol) werden erwartet: C 53.20, H 4.09, N 23.27 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.66 (s, 3H, H3/H5), 7.76 (s, 3H, H3/H5), 7.35-7.67 (bs, 15H,  $\text{PPh}_3$ ), 4.40-5.20 (bs, 1H, H6).

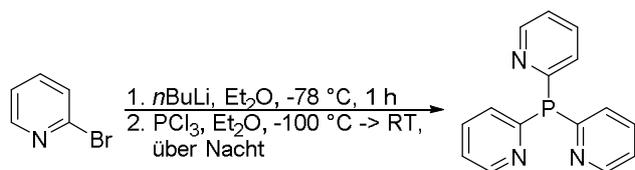
## 6.9 Synthese der Tris(2-pyridyl)-Liganden

### 6.9.1 Darstellung von tpya (bekannt, Ref. 202/ dargestellt in Ref. 192, Synth. angelehnt an Ref. 202)



2-Aminopyridin (0.89 g, 9.5 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (15 mL) gelöst und unter Rühren mit 2-Brompyridin (1.85 mL, 19.4 mmol, 2.0 eq), Kaliumcarbonat (2.18 g, 15.8 mmol, 2.0 eq), Kupfer (0.48 g, 7.6 mmol, 0.8 eq) sowie einer Spatelspitze Kaliumiodid und Kaliumbromid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das dunkelgrüne Reaktionsgemisch über eine Silicagel-Filtersäule filtriert und die Säule mit heißem Ethanol gespült. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und überschüssiges 2-Brompyridin durch Umkondensation von braunem Rückstand befreit. Der Rückstand wurde anschließend nochmals über eine Filtersäule gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde das Produkt als hellbrauner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 0.51 g (2.1 mmol, 21 %). **Elementaranalyse:** C 69.93, H 4.89, N 21.28 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (248.29 g/mol) werden erwartet: C 72.56, H 4.87, N 22.57 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.28 (bs, 3H, H6), 7.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, 3H, H4), 7.11 (dd, 3H, H5), 7.02 (d, 3H, H3). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 157.0 (C2), 148.2 (C6), 137.9 (C4), 119.4 (C5), 118.5 (C3). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3052 (w), 3005 (w), 2963 (w), 1586 (m), 1562 (m), 1470 (s), 1427 (s), 1330 (s), 1279 (s), 1258 (m), 1159 (m), 1092 (m), 1050 (m), 1018 (m), 984 (m), 957 (m), 876 (w), 799 (m), 776 (s), 741 (s), 656 (m), 616 (m), 540 (m), 512 (s), 409 (m). **HRMS** (ESI+, MeOH): m/z (%) = 249.1137 (100, [tpya+H]<sup>+</sup> benötigt 249.1135).

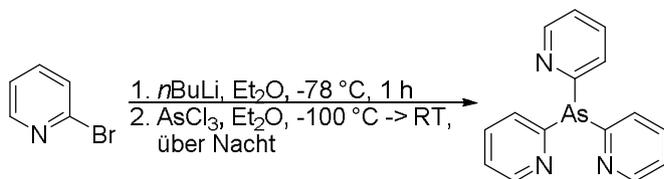
**6.9.2 Darstellung von tpyP** (bekannt, Refs. 207, 209-210, 230)


2-Bromopyridin (15 mL, 156.4 mmol, 3.0 eq) wurde in Et<sub>2</sub>O (360 mL) gelöst. Nach Abkühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  wurde zügig *n*BuLi (2.55M in *n*-Hexan, 63 mL, 160.7 mmol, 3.1 eq) zugegeben. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung dunkelrot. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung wieder 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf  $-100^\circ\text{C}$  heruntergekühlt und frisch destilliertes Phosphortrichlorid (4.5 mL, 51.6 mmol, 1.0 eq), welches in Et<sub>2</sub>O (150 mL) gelöst war, bei konstanter Temperatur zugetropft (5-10 mmol/h). Beim Rühren über Nacht erwärmte sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung bräunlich und es fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach Zugabe von 2M HCl-Lösung (100 mL) ging der Niederschlag in Lösung. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase viermal mit 2M HCl-Lösung (20 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mittels einer gesättigten NaOH-Lösung alkalisch (pH = 8-10) gemacht. Es fiel ein Feststoff aus, der abfiltriert und viermal mit entgastem Eiswasser (20 mL) gewaschen wurde. Nach Trocknen im Feinvakuum konnte als Rohprodukt ein gelbbraunes Pulver erhalten werden. Das Rohprodukt lässt sich in sauerstofffreier Atmosphäre mit entgasten Isopropanol waschen oder in Isopropanol umkristallisieren, wobei das Produkt als farbloses Pulver isoliert werden kann.

**Ausbeute:** 8.31 g (31.3 mmol, 61 %). **Elementaranalyse:** C 67.90, H 4.80, N 15.42 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>P (265.26 g/mol) werden erwartet: C 67.92, H 4.56, N 15.84 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.6 Hz, 3H, H6), 7.75 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 1.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.9 Hz, 3H, H4), 7.36 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.1 Hz, <sup>5</sup>J<sub>5P</sub> = 1.1 Hz, 3H, H5), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>35</sub> = 1.1 Hz, 3H, H3). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 161.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 4.7 Hz, C2), 150.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, C6), 136.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C4), 128.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.1 Hz, C3), 123.1 (C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) =  $-1.68$ . **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1570 (m), 1559 (m), 1449 (m), 1421 (m), 1413 (m), 1283 (m), 1277 (m), 1198 (w), 1147 (m), 1085 (m), 1045 (m), 987 (m), 961 (w), 772 (s), 764 (s), 742 (s), 722 (m), 618 (w), 546 (w), 512 (m), 503 (s), 495 (s), 426 (m),

406 (m), 395 (m). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 288.0658 (100, [tpyp+Na]<sup>+</sup> benötigt 288.0661), 266.0843 (20, [tpyp+H]<sup>+</sup> benötigt 266.0842).

**6.9.3 Darstellung von tpyas** (bekannt, Refs. 195, 205, 214/ Synth. angelehnt an Ref. 214, NMR-Analytik detaillierter, XRD-Messung, veröffentl. in Refs. 344, 378)

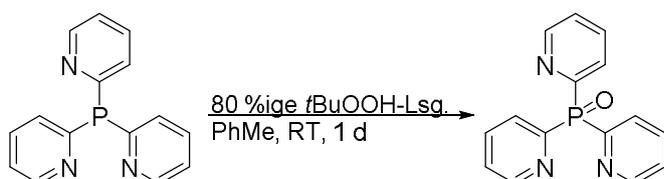


2-Bromopyridin (10.93 g, 69.2 mmol, 3.9 eq) wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL) gelöst. Nach Abkühlung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde  $n\text{BuLi}$  (2.55M in  $n$ -Hexan, 28 mL, 71.4 mmol, 4.0 eq) zügig zugegeben. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung dunkelrot. Diese wurde 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung wieder 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und in  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) gelöstes Arsentrichlorid (1.5 mL, 17.9 mmol, 1.0 eq) bei konstanter Temperatur zugetropft (5-10 mmol/h). Über Nacht erwärmte sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung dunkelgrün und es fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach Zugabe von 2M HCl (25 mL) ging der Niederschlag in Lösung. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase dreimal mit 2M HCl-Lösung (25 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit einer gesättigten NaOH-Lösung alkalisch (pH = 8-10) gemacht. Dabei fiel ein Feststoff aus, der abfiltriert und zweimal mit Eiswasser (10 mL) gewaschen wurde. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde ein farbloses Pulver erhalten. Einkristalle von tpyas konnten aus einer gesättigten Aceton-Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden.

**Ausbeute:** 1.13 g (3.7 mmol, 21 %). **Elementaranalyse:** C 58.05, H 3.99, N 13.51 % (für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{AsN}_3$  (309.20 g/mol) werden erwartet: C 58.27, H 3.91, N 13.59 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.66 (ddd,  $^3J_{65} = 4.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{64} = 1.8\text{ Hz}$ ,  $^5J_{63} = 1.0\text{ Hz}$ , 3H, H6), 7.73 (ddd,  $^3J_{43} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^3J_{45} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{46} = 1.9\text{ Hz}$ , 3H, H4), 7.35 (ddd,  $^3J_{54} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^3J_{56} = 4.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{53} = 1.2\text{ Hz}$ , 3H, H5), 7.29 (ddd,  $^3J_{34} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{35} = 1.1\text{ Hz}$ ,  $^5J_{36} = 1.1\text{ Hz}$ , 3H, H3). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 165.3 (C2), 150.2 (C6), 136.2 (C4), 128.8 (C3), 123.1 (C5). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3038 (m), 1568 (s), 1556 (s), 1445 (s), 1418 (s),

1281 (m), 1150 (m), 1112 (m), 1104 (m), 1082 (m), 1043 (m), 988 (s), 755 (ss), 743 (s), 696 (m), 618 (m), 485 (s), 469 (s), 449 (m), 396 (s). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 332.0139 (100, [tpyas+Na]<sup>+</sup> benötigt 332.0139), 310.0317 (36, [tpyas+H]<sup>+</sup> benötigt 310.0320). **XRD-Analyse**: vorhanden.

#### 6.9.4 Darstellung von tpyo (bekannt, Refs. 195, 218/ Synth. modifiziert, NMR-Analytik detaillierter, veröffentl. in Refs. 344, 378)

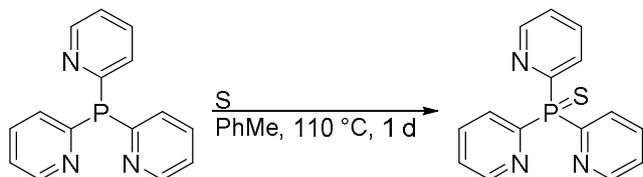


Tpy (375 mg, 1.4 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (30 mL) gelöst. Nach Zugabe von *t*BuOOH-Lösung (80 % in DTBP, 2.0 mL, 16 mmol, 11 eq) wurde die Reaktionslösung 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestimmt. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mit Isopropanol (10 mL) digeriert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

**Ausbeute**: 372 mg (1.3 mmol, 94 %). **Elementaranalyse**: C 63.81, H 4.35, N 14.98 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>OP (281.25 g/mol) werden erwartet: C 64.06, H 4.30, N 14.94 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.77 (bs, 3H, H6), 8.18 (bs, 3H, H3), 7.79 (bs, 3H, H4), 7.36 (bs, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 154.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 133.0 Hz, C2), 150.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 19.3 Hz, C6), 136.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.4 Hz, C4), 128.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.0 Hz, C3), 126.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.3 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 14.65. **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.74 (dd, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.7 Hz, 3H, H6), 7.90-8.03 (m, 6H, H4/H3), 7.54-7.61 (m, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 154.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 132.2 Hz, C2), 150.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 18.9 Hz, C6), 136.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.2 Hz, C4), 128.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.4 Hz, C3), 126.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 16.43. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3044 (m), 1573 (m), 1454 (m), 1419 (m), 1281 (m), 1242 (w), 1209 (s), 1145 (m), 1125 (m), 1086 (m), 1043 (m), 989 (s), 788 (m), 780 (m), 769 (m), 749 (s), 737 (s), 619 (w), 542 (ss), 502 (s), 458 (m), 445 (s), 400 (m). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 282.0789 (100, [tpyo+H]<sup>+</sup> benötigt 282.0791), 304.0611 (18, [tpyo+Na]<sup>+</sup> benötigt 304.0610). **XRD-Analyse**: vorhanden.

**6.9.5 Darstellung von tpyps** (bekannt, Refs. 195, 241/ Synth. angelehnt an Refs. 195, 241,

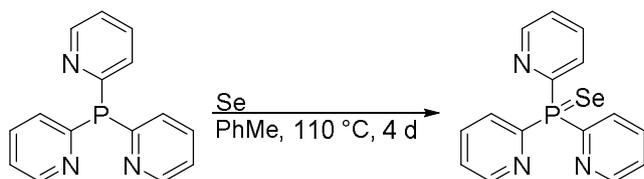
NMR-Analytik detaillierter, veröffentl. in Refs. 344, 378)



Tpyyp (1.01 g, 3.80 mmol, 1.0 eq) wurde in entgastem Toluol (20 mL) gelöst und die Reaktionslösung mit Schwefel (134 mg, 4.17 mmol, 1.1 eq) versetzt. Die Suspension wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension auf Raumtemperatur gebracht und der Überschuss an Schwefel in der Reaktionslösung anschließend über einen Spritzenfilter entfernt. Das Filtrat wurde eingeeengt und der Rückstand in Ethanol umkristallisiert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als hellbeiger Feststoff erhalten.

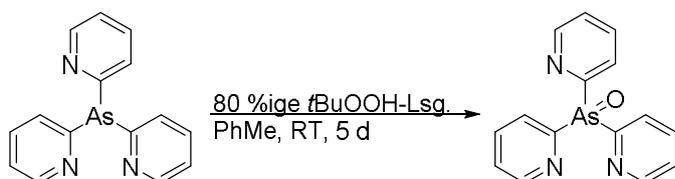
**Ausbeute:** 517 mg (1.74 mmol, 46 %). **Elementaranalyse:** C 60.59, H 4.13, N 14.04, S 10.74 % (für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SP}$  (297.32 g/mol) werden erwartet: C 60.60, H 4.07, N 14.13, S 10.78 %).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.69 (d,  $^3J_{65} = 4.7$  Hz, 3H, H6), 8.03-8.11 (m, 3H, H3), 7.98 (dddd,  $^3J_{43} = 7.7$  Hz,  $^3J_{45} = 7.7$  Hz,  $^4J_{4P} = 4.7$  Hz,  $^4J_{46} = 1.7$  Hz, 3H, H4), 7.55 (dddd,  $^3J_{54} = 7.6$  Hz,  $^3J_{56} = 4.5$  Hz,  $^5J_{5P} = 3.0$  Hz,  $^4J_{53} = 1.3$  Hz, 3H, H5).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 155.0 (d,  $^1J_{CP} = 115.2$  Hz, C2), 149.8 (d,  $^3J_{CP} = 19.3$  Hz, C6), 136.7 (d,  $^3J_{CP} = 9.8$  Hz, C4), 128.4 (d,  $^2J_{CP} = 24.7$  Hz, C3), 125.5 (d,  $^4J_{CP} = 3.2$  Hz, C5).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.9 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 35.17. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3037 (w), 1570 (m), 1448 (m), 1418 (m), 1279 (m), 1235 (w), 1161 (w), 1151 (m), 1131 (m), 1085 (m), 1043 (m), 986 (m), 773 (m), 739 (s), 730 (s), 651 (s), 613 (m), 516 (s), 473 (m), 438 (m), 395 (m). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 320.0380 (100, [tpyyp+Na] $^+$  benötigt 320.0382), 298.0560 (25, [tpyyp+H] $^+$  benötigt 298.0562).

### 6.9.6 Darstellung von tppse (bekannt, Ref. 241/ Synth. angelehnt an Ref. 241, NMR-Analytik detaillierter, veröffentl. in Refs. 344, 378)



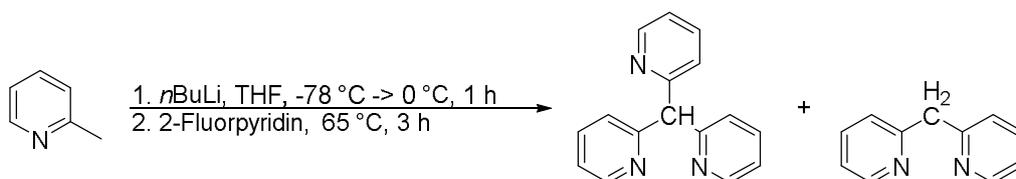
Tpyp (300 mg, 1.14 mmol, 1.0 eq) wurde in entgastem Toluol (15 mL) gelöst und die Reaktionslösung mit grauem Selen (90 mg, 1.14 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Suspension wurde 4 d unter Rückfluss erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension auf Raumtemperatur gebracht und der geringfügige Überschuss an Selen über einen Spritzenfilter abgetrennt. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) digeriert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als beige-farbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 185 mg (0.54 mmol, 47 %). **Elementaranalyse:** C 52.55, H 3.67, N 12.01 % (für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SeP}$  (344.21 g/mol) werden erwartet: C 52.34, H 3.51, N 12.21 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.71 (ddd,  $^3J_{65} = 4.7$  Hz,  $^4J_{64} = 1.7$  Hz, 3H, H6), 8.33 (ddd,  $^3J_{34} = 7.8$  Hz,  $^3J_{3\text{P}} = 6.7$  Hz, 6H, H3), 7.80 (dddd,  $^3J_{43} = 7.8$  Hz,  $^3J_{45} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4\text{P}} = 4.6$  Hz,  $^4J_{46} = 1.8$  Hz, 6H, H4), 7.34 (dddd,  $^3J_{54} = 7.8$  Hz,  $^3J_{56} = 4.6$  Hz,  $^5J_{5\text{P}} = 3.1$  Hz,  $^4J_{53} = 1.2$  Hz, 3H, H5).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 154.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 106.0$  Hz, C2), 150.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 19.0$  Hz, C6), 136.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz, C4), 129.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 26.1$  Hz, C3), 125.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.2$  Hz, C5).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 30.54.  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.65-8.72 (m, 3H, H6), 8.11 (ddd,  $^3J_{34} = 7.6$  Hz,  $^3J_{3\text{P}} = 6.4$  Hz, 3H, H3), 7.99 (dddd,  $^3J_{43} = 7.8$  Hz,  $^3J_{45} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4\text{P}} = 4.8$  Hz,  $^4J_{46} = 1.7$  Hz, 3H, H4), 7.54 (dddd,  $^3J_{54} = 7.8$  Hz,  $^3J_{56} = 4.6$  Hz,  $^5J_{5\text{P}} = 3.2$  Hz,  $^4J_{53} = 1.3$  Hz, 3H, H5).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 154.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 106.5$  Hz, C2), 149.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 19.1$  Hz, C6), 136.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz, C4), 128.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 25.6$  Hz, C3), 125.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.2$  Hz, C5).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 30.58. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 1570 (m), 1451 (m), 1422 (s), 1287 (m), 1127 (m), 1086 (m), 1052 (m), 988 (s), 906 (m), 770 (a), 738 (a), 730 (m), 715 (m), 619 (w), 560 (ss), 502 (ss), 449 (s), 396 (m). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 367.9826 (100, [tpypse+Na] $^+$  benötigt 367.9827), 346.0010 (34, [tpypse+H] $^+$  benötigt 346.0007).

**6.9.7 Darstellung von tpyaso** (neu/veröffentl. in Refs. 344, 378)


Tpyas (57 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (15 mL) gelöst. Nach Zugabe von *t*BuOOH-Lösung (80 % in DTBP, 0.12 mL, 0.96 mmol, 5.3 eq) wurde die Reaktionslösung 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 51 mg (0.16 mmol, 89 %). **Elementaranalyse:** C 55.04, H 3.83, N 12.51 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>AsO (325.20 g/mol) werden erwartet: C 55.40, H 3.72, N 12.92 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.74 (d,  $^3J_{65} = 4.5$  Hz, 3H, H<sub>6</sub>), 7.92-8.10 (m, 6H, H<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>), 7.55-7.66 (m, 3H, H<sub>5</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 157.6 (C<sub>2</sub>), 150.8 (C<sub>6</sub>), 137.3 (C<sub>4</sub>), 128.1 (C<sub>3</sub>), 126.3 (C<sub>5</sub>). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3037 (m), 1566 (s), 1449 (s), 1418 (ss), 1282 (m), 1154 (m), 1120 (m), 1083 (m), 1038 (m), 987 (m), 899 (s), 777 (s), 765 (s), 707 (m), 613 (m), 470 (s), 399 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 326.0273 (100, [tpyaso+H]<sup>+</sup> benötigt 326.0269).

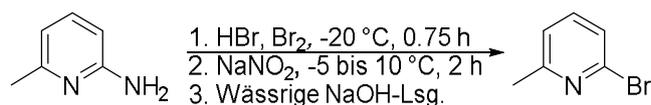
**6.9.8 Darstellung von tpym** (bekannt, Ref. 245)


2-Picolin (6.05 g, 65.0 mmol, 1.0 eq) wurde in THF (125 mL) gelöst und die Lösung auf -78 °C heruntergekühlt. Es wurde *n*BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 30 mL, 75.0 mmol, 4.0 eq) zugetropft und die Reaktionslösung langsam auf 0 °C erwärmt. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wurde 2-Fluorpyridin (10.2 mL, 118.9 mmol, 1.8 eq) zugegeben und die Suspension 3 h bei 65 °C erhitzt. Danach wurde die Mischung über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und mit Wasser (150 mL) versetzt. Die Mischung wurde dreimal mit EtOAc (50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten Kochsalzlösung (150 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> (wasserfrei) wurde das Lösungsmittel

unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $220\text{ }^\circ\text{C}$ ). Das Nebenprodukt dpym wurde als gelbliches Öl erhalten, das Produkt tpym als brauner Feststoff.

**Ausbeute:** 1.33 g (9.1 mmol, 8.3 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.58 (ddd,  $^3J_{65} = 4.9$  Hz,  $^4J_{64} = 1.7$  Hz,  $^5J_{63} = 0.8$  Hz, 3H, H6), 7.62 (ddd,  $^3J_{43} = 7.7$  Hz,  $^3J_{45} = 7.7$  Hz,  $^4J_{46} = 1.8$  Hz, 3H, H4), 7.31 (d,  $^3J_{34} = 7.9$  Hz, 3H, H3), 7.14 (ddd,  $^3J_{54} = 7.5$  Hz,  $^3J_{56} = 4.9$  Hz,  $^4J_{53} = 1.0$  Hz, 3H, H5), 5.99 (s, 1H, H7).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 161.3 (C2), 149.6 (C6), 136.6 (C4), 124.3 (C3), 121.8 (C5), 64.3 (C7). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 248.1186 (100, [tpym+H]<sup>+</sup> benötigt 248.1182), 270.1009 (93, [tpym+Na]<sup>+</sup> benötigt 270.1002).

### 6.9.9 Darstellung von 2-Brom-6-picolin (bekannt, Refs. 233, 236-237)

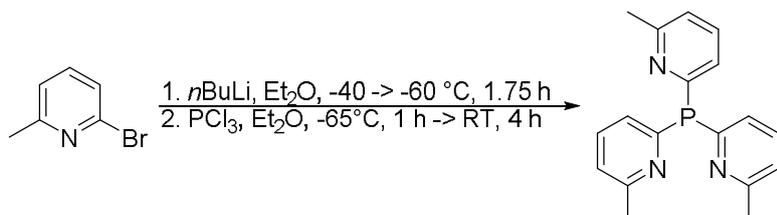


2-Amino-6-picolin (60 g, 0.38 mol, 3.0 eq) wurde bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt und mit einer HBr-Lösung (48 % in Wasser, 700 mL) versetzt. Zu der gelbbraunen Lösung wurde über einen Zeitraum von 45 min Brom (80 mL, 1.56 mol, 1.0 eq) getropft. Dabei fiel aus der gelbroten Suspension ein farbloser Feststoff aus. Die Suspension wurde 5 min bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Über einen Zeitraum von 30 min wurde eine  $\text{NaNO}_2$ -Lösung (101 g  $\text{NaNO}_2$  gelöst in 200 mL Wasser) zu der Suspension getropft. Es kam zur Gasentwicklung und die Lösung verfärbte sich dunkelrot. Die Reaktionslösung wurde 1.5 h bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde eine NaOH-Lösung (700 g NaOH gelöst in 1.1 L Wasser, 600 mL) bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Die Lösung verfärbte sich gelb und es fiel ein roter Bodensatz aus. Die wässrige Lösung wurde 2 x mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 L) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über einen Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde über eine fraktionierte Destillation (90 mbar,  $150\text{ }^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses bis leicht gelbliches Öl erhalten.

**Ausbeute:** 46.89 g (0.27 mmol, 71 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.41 (dd, 1H, H4), 7.26 (d, 1H, H3), 7.08 (d, 1H, H5), 2.51 (s, 3H, H7).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

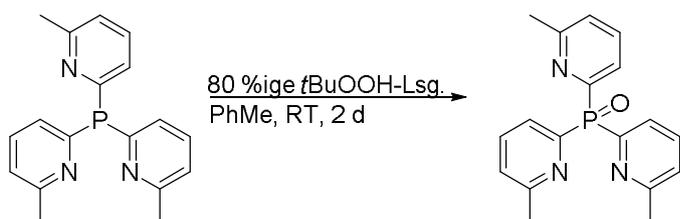
(ppm) = 160.1 (C6), 141.4 (C2), 138.6 (C4), 125.1 (C3), 122.2 (C5), 24.2 (C7). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 171.9758 (100, [M+H]<sup>+</sup> benötigt 171.9756), 193.9578 (30, [M+Na]<sup>+</sup> benötigt 193.9576).

**6.9.10 Darstellung von t<sup>me</sup>pyp** (bekannt, Refs. 215, 221/ HRMS, NMR-Analytik, veröffentl. in Ref. 378)



*n*BuLi (2.6M in *n*-Hexan, 35.5 mL, 92.3 mmol, 3.8 eq) wurde bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Et<sub>2</sub>O (95 mL) vorgelegt und zügig mit 2-Brom-6-methyl-pyridin (13 g, 75.6 mmol, 3.2 eq) versetzt. Dabei verfärbte sich die Lösung erst gelblich, dann rot. Die Reaktionslösung wurde auf  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt und bei konstant gehaltener Temperatur 1.75 h gerührt. Dann wurde zur Reaktionslösung in Et<sub>2</sub>O (30 mL) gelöstes, frisch destilliertes Phosphortrichlorid (2.1 mL, 24.0 mmol, 1.0 eq) zugetropft. Die rotbraune Suspension wurde 1 h im Temperaturbereich zwischen  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Kältebad wurde entfernt und die Suspension weitere 4 h gerührt. Nach Zugabe einer 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (100 mL) löste sich der Niederschlag auf. Die wässrige Phase wurde separiert und mit einer 2M NaOH-Lösung auf pH = 8-10 gebracht. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit entgastem Wasser (50 mL) gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde mit *n*-Pentan digeriert und abfiltriert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde ein hellbeiger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4.97 g (16.2 mmol, 68 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.45 (ddd, , <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, 3H, H4), 6.97-7.07 (m, 6H, H3/H5), 2.54 (s, 9H, H7). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 161.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 4.7 Hz, C2), 159.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, C6), 136.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.4 Hz, C4), 126.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14.1 Hz, C3), 122.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 0.6 Hz, C5), 24.7 (s, C7). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) =  $-2.46$ . **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 308.1311 (100, [t<sup>me</sup>pyp+H]<sup>+</sup> benötigt 308.1311), 330.1134 (8, [t<sup>me</sup>pyp+Na]<sup>+</sup> benötigt 330.1131).

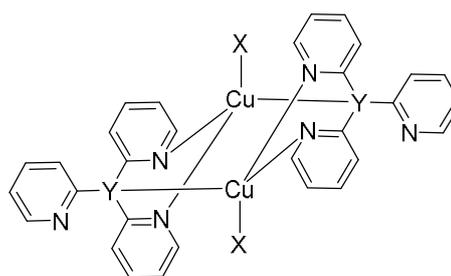
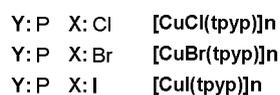
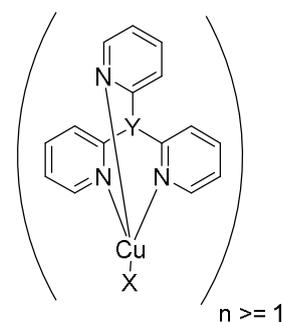
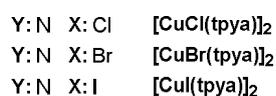
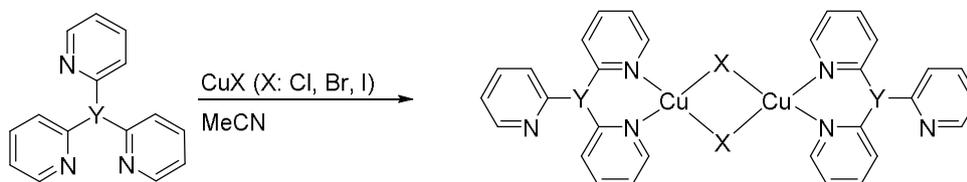
**6.9.11 Darstellung von t<sup>me</sup>pypo** (bekannt, Ref. 221/ Synth. modifiziert, NMR-, IR-Analytik)


Zunächst wurde t<sup>me</sup>pypo (2.00 g, 6.5 mmol, 1.0 eq) in Toluol (60 mL) gelöst. Nach Zugabe von tBuOOH-Lösung (80 % in DTBP, 8.0 mL, 63.9 mmol, 9.8 eq) wurde die Reaktionslösung 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde über <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestimmt. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt in Isopropanol (20 mL) bei 80 °C umkristallisiert. Über Nacht fiel bei –20 °C ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit Isopropanol (5 mL) gewaschen wurde. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingengt und bei –20 °C über Nacht gelagert. Der über Nacht ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit der ersten Fraktion vereinigt. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 1.02 g (3.15 mmol, 48 %). **Elementaranalyse:** C 66.24, H 5.49, N 12.80 % (für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>OP (323.34 g/mol) werden erwartet: C 66.86, H 5.61, N 13.00 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3P</sub> = 6.6 Hz, 3H, H3), 7.62 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.5 Hz, 3H, H4), 7.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.8 Hz, 3H, H5), 2.54 (s, 9H, H7). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 159.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 19.0 Hz, C6), 154.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 132.0 Hz, C2), 135.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, C4), 126.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.5 Hz, C3), 125.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.3 Hz, C5), 24.8 (s, C7). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 16.96. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1580 (m), 1477 (w), 1443 (m), 1346 (w), 1256 (w), 1204 (m), 1157 (m), 1083 (m), 1021 (m), 981 (w), 914 (w), 871 (w), 798 (m), 737 (m), 684 (m), 618 (w), 580 (m), 555 (m), 491 (m), 413 (m). **HRMS** (ESI+, MeOH): *m/z* (%) = 346.1085 (100, [t<sup>me</sup>pypo+Na]<sup>+</sup> benötigt 346.1080), 324.1259 (36, [t<sup>me</sup>pypo+H]<sup>+</sup> benötigt 324.1260).

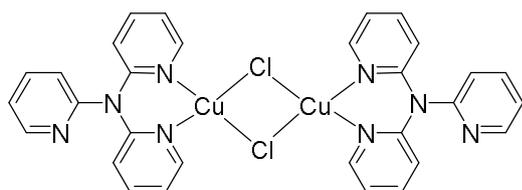
## 6.10 Synthese der dinuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden

### Allgemeine Synthesevorschrift



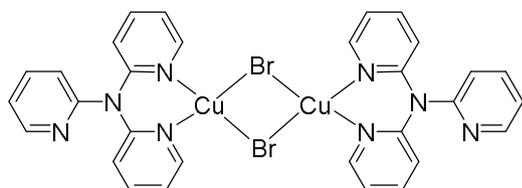
Die hier beschriebenen Synthesen wurden mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Der Ligand Tris(2-pyridyl)amin (tpya), Tris(2-pyridyl)phosphin (tpyp) bzw. Tris(2-pyridyl)arsin (tpyas) wurde in einer minimalen Menge an MeCN gelöst und mit CuCl, CuBr oder CuI versetzt. Nach einiger Zeit Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abzentrifugiert. Nach Trocknen im Feinvakuum konnte das Produkt rein erhalten werden.

### 6.10.1 Darstellung von $[\text{CuCl}(\text{tpya})]_2$ (neu/ dargestellt. in Ref. 192)



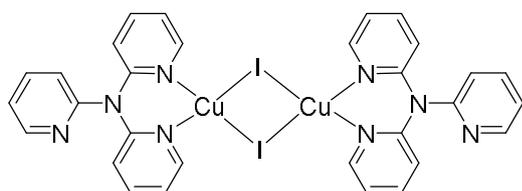
Hergestellt aus CuCl (32 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) und tpya (80 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) in MeCN (3 mL) nach 12 h Rühren; gelbes Pulver. **Ausbeute:** 98 mg (0.14 mmol, 88 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.10-8.50 (bs, 3H, H6), 7.70-8.00 (bs, 3H, H4), 6.95-7.45 (bs, 6H, H5/H3). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 352.0616 (13, [tpyaCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 352.0618).

### 6.10.2 Darstellung von $[\text{CuBr}(\text{tpya})]_2$ (neu/ dargestellt. in Ref. 192)



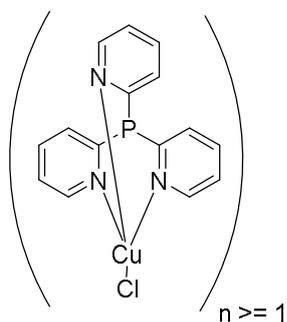
Hergestellt aus CuBr (46 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) und tpya (80 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) in MeCN (3 mL) nach 12 h Rühren; kanariengelbes Pulver. **Ausbeute:** 112 mg (0.14 mmol, 89 %). **Elementaranalyse:** C 45.78, H 3.03, N 14.38 % (für C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>8</sub> (783.48 g/mol) werden erwartet: C 45.99, H 3.09, N 14.30 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.17-8.47 (bs, 3H, H6), 7.74-7.90 (bs, 3H, H4), 7.01-7.33 (bs, 6H, H3/H5). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1584 (m), 1562 (m), 1465 (s), 1457 (s), 1425 (s), 1318 (s), 1282 (m), 1266 (m), 1219 (w), 1157 (m), 1148 (m), 1096 (w), 1048 (w), 1016 (w), 989 (m), 967 (w), 950 (w), 936 (w), 886 (w), 794 (m), 782 (m), 770 (s), 756 (s), 659 (m), 644 (m), 629 (m), 619 (m), 507 (m), 498 (m), 486 (m), 425 (m), 405 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 352.0616 (5, [tpyaCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 352.0618).

### 6.10.3 Darstellung von $[\text{CuI}(\text{tpya})]_2$ (neu/ dargestellt. in Ref. 192)

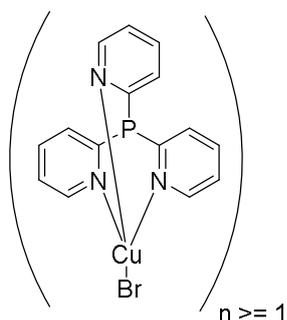


Hergestellt aus CuI (61 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) und tpya (80 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) in MeCN (5 mL) nach 12 h Rühren; neongelbes Pulver. **Ausbeute:** 112 mg (0.15 mmol, 94 %). **Elementaranalyse:** C 40.71, H 2.76, N 12.71 % (für C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>8</sub> (877.48 g/mol) werden erwartet: C 41.06, H 2,76, N 12,77 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.20-8.55 (bs, 3H, H6), 7.75-7.98 (bs, 3H, H4), 7.05-7.40 (bs, 6H, H3/H5). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1583 (m), 1569 (m), 1465 (m), 1456 (m), 1431 (m), 1419 (m), 1323 (w), 1305 (m), 1276 (m), 1265 (m), 1216 (w), 1144 (w), 1099 (w), 1047 (w), 1015 (w), 987 (w), 961 (w), 947 (w), 936 (w), 795 (w), 776 (m), 768 (m), 755 (m), 740 (m), 656 (w), 645 (m), 627 (w), 618 (m), 555 (w), 509 (w), 499 (w), 485 (m), 428 (m), 417 (w), 408 (m), 390 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 352.0615 (100, tpyaCu+MeCN)<sup>+</sup> benötigt 352.0618), 311.0352 (12, [tpyaCu]<sup>+</sup> benötigt 311.0352). **XRD-Analyse:** vorhanden.

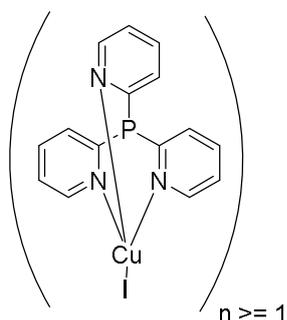
### 6.10.4 Darstellung von [CuCl(tpyp)]<sub>n</sub> (bekannt, Ref. 315/ MS- und CHN-Analytik)



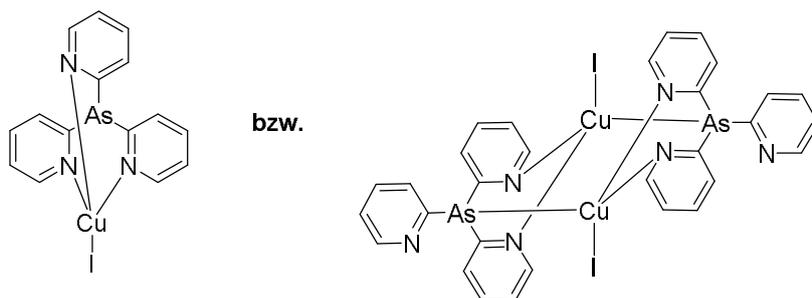
Hergestellt aus CuCl (38 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq) und tpyp (100 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL) nach 1 d Rühren; hellbeiges Pulver. **Ausbeute:** 101 mg (0.28 mmol, 74 %). **Elementaranalyse:** C 49.46, H 3.32, N 11.54 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>PCuCl (364.25 g/mol) werden erwartet: C 49.05, H 3.44, N 11.83 %). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 328.0068 (1, [tpypCu]<sup>+</sup> benötigt 328.0059).

**6.10.5 Darstellung von [CuBr(tpyp)]<sub>n</sub>** (neu/angelehnt an Ref. 315)


Hergestellt aus CuBr (54 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq) und tpyp (100 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL) nach 1 d Rühren; beiges Pulver. **Ausbeute:** 121 mg (0.30 mmol, 79 %). **Elementaranalyse:** C 44.08, H 2.96, N 10.28 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>PCuBr (408.71 g/mol) werden erwartet: C 44.46, H 3.14, N 10.87 %). **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 328.0060 (7, [tpypCu]<sup>+</sup> benötigt 328.0059).

**6.10.6 Darstellung von [CuI(tpyp)]<sub>n</sub>** (neu/angelehnt an Ref. 315)


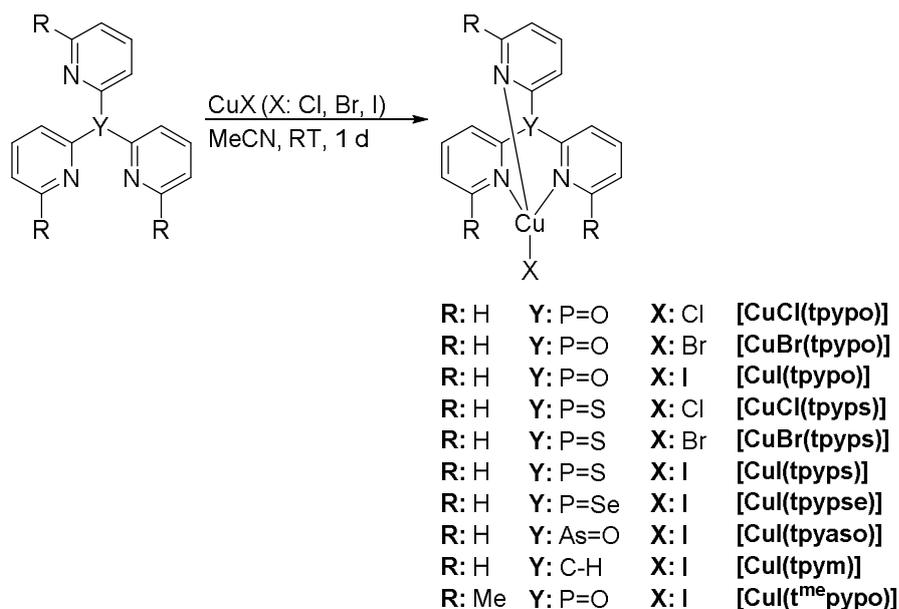
Hergestellt aus CuI (80 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq) und tpyp (111 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL) nach 1 d Rühren; gelbes Pulver. **Ausbeute:** 161 mg (0.35 mmol, 83 %). **Elementaranalyse:** C 39.54, H 2.65, N 9.22 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>PCuI (455.71 g/mol) werden erwartet: C 39.27, H 2.78, N 9.42 %). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 369.0328 (100, [tpypCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 369.0325), 328.0065 (9, [tpypCu]<sup>+</sup> benötigt 328.0059).

6.10.7 Darstellung von  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]$  bzw.  $[\text{CuI}(\text{tpyas})]_2$  (neu)


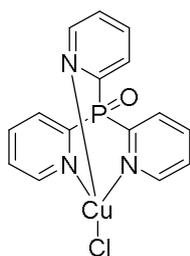
Hergestellt aus  $\text{CuI}$  (63 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq) und tpyas (101 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL) nach 24 h Rühren; gelbes Pulver. **Ausbeute:** 118 mg (0.12 mmol, 73 %). **Elementaranalyse:** C 33.27, H 2.30, N 7.77 % (für  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{As}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$  (999.30 g/mol) werden erwartet: C 36.06, H 2.42, N 8.41 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.08 (ddd,  $^3J_{65} = 5.1$  Hz,  $^4J_{64} = 1.8$  Hz,  $^5J_{63} = 0.9$  Hz, 3H, H6), 7.90 (d,  $^3J_{34} = 7.6$  Hz, 3H, H3), 7.70 (ddd,  $^3J_{43} = 7.6$  Hz,  $^3J_{45} = 7.6$  Hz,  $^4J_{46} = 1.8$  Hz, 3H, H4), 7.34 (ddd,  $^3J_{54} = 7.6$  Hz,  $^3J_{56} = 5.1$  Hz,  $^4J_{53} = 1.3$  Hz, 3H, H5).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 158.4 (C2), 152.1 (C6), 136.4 (C4), 132.6 (C3), 125.2 (C5).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.81 (ddd,  $^3J_{65} = 5.0$  Hz,  $^5J_{63} = 0.9$  Hz, 3H, H6), 8.12 (d,  $^3J_{34} = 7.6$  Hz, 3H, H3), 7.93 (ddd,  $^3J_{43} = 7.7$  Hz,  $^3J_{45} = 7.7$  Hz,  $^4J_{46} = 1.8$  Hz, 3H, H4), 7.56 (ddd,  $^3J_{54} = 7.6$  Hz,  $^3J_{56} = 5.1$  Hz,  $^4J_{53} = 1.3$  Hz, 3H, H5).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 158.3 (C2), 150.7 (C6), 137.3 (C4), 133.3 (C3), 125.5 (C5). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3055 (w), 1578 (s), 1557 (m), 1448 (s), 1417 (s), 1269 (w), 1250 (m), 1213 (w), 1156 (w), 1139 (m), 1085 (m), 1064 (m), 1040 (m), 1006 (w), 988 (m), 893 (w), 774 (w), 754 (ss), 740 (m), 653 (m), 637 (w), 618 (m), 489 (m), 475 (m), 455 (w), 401 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 412.9803 (100,  $[\text{tpyasCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 412.9803), 371.9539 (48,  $[\text{tpyasCu}]^+$  benötigt 371.9538). **XRD-Analyse:** vorhanden.

## 6.11 Synthese der mononuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden

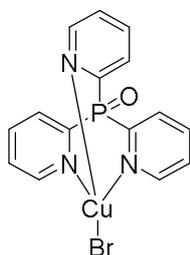
### Allgemeine Synthesevorschrift



Die hier beschriebenen Synthesen wurden mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Der Ligand Tris(2-pyridyl)phosphinoxid (tpypo), Tris(2-pyridyl)phosphinsulfid (tpyps), Tris(2-pyridyl)phosphinselenid (tpypse), Tris(2-pyridyl)arsinoxid (tpyaso), Tris(2-pyridyl)methan (tpym) oder Tris(6-methyl-2-pyridyl)phosphinoxid (t<sup>me</sup>pypo) wurde in einer minimalen Menge an MeCN gelöst und mit CuCl, CuBr oder CuI versetzt. Nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abzentrifugiert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt rein erhalten. Das Zentrifugat wurde zur Herstellung von Einkristallen verwendet. Nach wenigen Tagen Lagerung bei 4 °C konnten die Einkristalle erhalten werden.

**6.11.1 Darstellung von [CuCl(tpypo)]** (neu/veröffentl. in Refs. 344, 378)


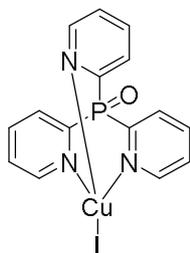
Hergestellt aus CuCl (35 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq) und tpypo (100 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq) in MeCN (5 mL); orange-rotes Pulver. **Ausbeute:** 59 mg (0.16 mmol, 44 %). **Elementaranalyse:** C 46.75, H 3.16, N 10.81 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>POCuCl (380.25 g/mol) werden erwartet: C 47.38, H 3.18, N 11.05 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.00-9.06 (m, 3H, H6), 8.39 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3P</sub> = 6.6 Hz, 3H, H3), 7.95 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 3.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.6 Hz, 3H, H4), 7.52 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 5.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>5P</sub> = 1.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.4 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 151.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, C6), 150.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 130.1 Hz, C2), 137.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, C4), 129.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.4 Hz, C3), 126.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -9.79. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1578 (w), 1434 (m), 1341 (w), 1275 (w), 1221 (m), 1143 (m), 1079 (w), 1050 (w), 1003 (w), 914 (w), 876 (w), 829 (w), 780 (m), 740 (m), 682 (w), 641 (w), 538 (ss), 455 (m), 410 (m), 303 (w), 282 (w), 266 (m), 253 (m), 190 (m), 148 (w), 137 (w), 120 (m), 104 (m), 73 (s), 60 (m), 52 (m), 38 (s). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 385.0276 (100, [tpypoCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 385.0274). **XRD-Analyse:** vorhanden.

**6.11.2 Darstellung von [CuBr(tpypo)]** (neu/veröffentl. in Refs. 344, 378)


Hergestellt aus CuBr (51 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq) und tpypo (100 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq) in MeCN (5 mL); orangefarbenes Pulver. **Ausbeute:** 71 mg (0.17 mmol, 47 %). **Elementaranalyse:** C 42.25, H 2.82, N 9.74 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>POCuBr (424.70 g/mol) werden erwartet: C 42.42, H 2.85, N 9.89 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.9 Hz, 3H, H6), 8.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3P</sub> = 6.8 Hz, 3H, H3), 7.96 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub>

= 7.8 Hz,  $^3J_{45} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4P} = 3.9$  Hz,  $^4J_{46} = 1.5$  Hz 3H, H4), 7.46-7.57 (m, 3H, H5).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 151.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.7$  Hz, C6), 150.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 130.0$  Hz, C2), 137.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.9$  Hz, C4), 129.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.4$  Hz, C3), 126.8 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, C5).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -9.29. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 1579 (w), 1435 (m), 1325 (w), 1275 (w), 1223 (m), 1144 (m), 1080 (w), 1049 (w), 1004 (w), 914 (w), 878 (w), 829 (w), 779 (m), 741 (s), 687 (w), 642 (w), 538 (ss), 454 (m), 411 (m), 304 (m), 278 (w), 254 (m), 207 (m), 191 (s), 150 (m), 124 (m), 106 (m), 59 (ss), 54 (ss), 40 (ss). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 385.0273 (100, [tpypoCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 385.0274). **XRD-Analyse**: vorhanden.

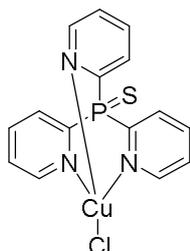
### 6.11.3 Darstellung von [CuI(tpypo)] (neu/veröffentl. in Refs. 344, 378)



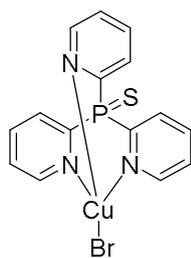
Hergestellt aus CuI (72 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq) und tpypo (106 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL); orangefarbenes Pulver. **Ausbeute**: 84 mg (0.18 mmol, 47 %). **Elementaranalyse**: C 38.10, H 2.53, N 8.81 % (für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{POCuI}$  (471.71 g/mol) werden erwartet: C 38.19, H 2.56, N 8.91 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.05 (ddd,  $^3J_{65} = 5.0$  Hz,  $^4J_{64} = 1.5$  Hz, 3H, H6), 8.40 (dddd,  $^3J_{34} = 7.7$  Hz,  $^3J_{3P} = 6.6$  Hz, 3H, H3), 7.97 (dddd,  $^3J_{43} = 7.8$  Hz,  $^3J_{45} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4P} = 3.8$  Hz,  $^4J_{46} = 1.6$  Hz, 3H, H4), 7.54 (dddd,  $^3J_{54} = 7.9$  Hz,  $^3J_{56} = 5.0$  Hz,  $^5J_{5P} = 2.0$  Hz,  $^4J_{53} = 1.4$  Hz, 3H, H5).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 152.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.4$  Hz, C6), 150.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 129.8$  Hz, C2), 137.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, C4), 129.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.4$  Hz, C3), 126.8 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, C5).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -8.08.  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.81 (d,  $^3J_{65} = 4.8$  Hz, 3H, H6), 8.36 (dd, 3H, H3), 8.19 (dddd,  $^3J_{43} = 7.7$  Hz,  $^3J_{45} = 7.7$  Hz,  $^4J_{4P} = 3.8$  Hz,  $^4J_{46} = 1.4$  Hz, 3H, H4), 7.72-7.82 (m, 3H, H5).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 151.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.1$  Hz, C6), 149.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 127.9$  Hz, C2), 138.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.5$  Hz, C4), 129.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.2$  Hz, C3), 127.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz, C5).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (161.9 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -7.62. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3046 (m), 1578 (m), 1444 (m), 1430 (m), 1413 (m), 1282 (m), 1250 (m), 1220 (s), 1139 (m), 1125 (m), 1080 (m), 1038 (m), 1005 (m), 777 (m), 748 (s),

732 (s), 638 (w), 540 (ss), 451 (m), 409 (m), 303 (m), 277 (w), 253 (s), 190 (s), 152 (m), 120 (w), 98 (m), 69 (m), 63 (m), 43 (s), 37 (ss). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 385.0272 (100, [tpypoCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 385.0274), 344.0012 (8, [tpypoCu]<sup>+</sup> benötigt 344.0009). **XRD-Analyse**: vorhanden.

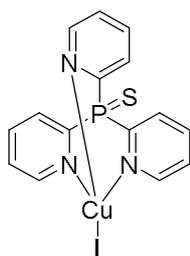
#### 6.11.4 Darstellung von [CuCl(tpyps)] (neu/veröffentl. in Refs. 344, 378)



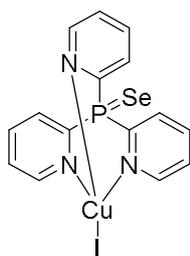
Hergestellt aus CuCl (33 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) und tpyps (100 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL); rotes Pulver. **Ausbeute**: 89 mg (0.22 mmol, 65 %). **Elementaranalyse**: C 44.56, H 3.27, N 10.36, S 7.67 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>PSCuCl (396.31 g/mol) werden erwartet: C 45.46, H 3.05, N 10.60, S 8.09 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 9.00-9.06 (m, 3H, H6), 8.73 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>3P</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.9 Hz, 3H, H3), 7.95 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.50 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 4.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>5P</sub> = 2.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.3 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 150.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.5 Hz, C6), 150.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 108.3 Hz, C2), 137.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.6 Hz, C4), 129.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24.6 Hz, C3), 126.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 9.10. **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.7 Hz, 3H, H6), 8.55 (dd, 3H, H3), 8.19 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.75 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>5P</sub> = 2.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.2 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 150.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.7 Hz, C6), 150.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 108.0 Hz, C2), 138.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.8 Hz, C4), 129.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24.3 Hz, C3), 127.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.71. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1574 (m), 1439 (m), 1426 (m), 1279 (m), 1245 (w), 1152 (w), 1127 (m), 1080 (m), 1045 (m), 1002 (m), 771 (m), 739 (s), 727 (m), 661 (s), 634 (m), 518 (ss), 435 (m), 408 (m), 382 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 401.0049 (100, [tpypsCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 401.0046), 359.9784 (2, [tpypsCu]<sup>+</sup> benötigt 359.9780). **XRD-Analyse**: vorhanden.

**6.11.5 Darstellung von [CuBr(tpyps)]** (neu/ veröffentl. in Refs. 344, 378)


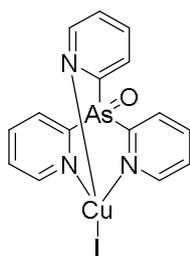
Hergestellt aus CuBr (49 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) und tpyps (100 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL); tiefrotes Pulver. **Ausbeute:** 99 mg (0.22 mmol, 65 %). **Elementaranalyse:** C 40.52, H 2.87, N 9.50, S 6.89 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>PSCuBr (440.77 g/mol) werden erwartet: C 40.88, H 2.74, N 9.53, S 7.27 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.00-9.06 (m, 3H, H6), 8.74 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>3P</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.8 Hz, 3H, H3), 7.95 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.51 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 4.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>5P</sub> = 2.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.3 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 151.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.2 Hz, C6), 150.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 108.2 Hz, C2), 137.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, C4), 129.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24.6 Hz, C3), 126.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.67. **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.78-8.85 (m, 3H, H6), 8.65 (dd, 3H, H3), 8.21 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.77 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 4.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>5P</sub> = 2.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.3 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 150.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.4 Hz, C6), 149.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 107.4 Hz, C2), 138.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, C4), 129.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24.5 Hz, C3), 127.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 11.96. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1574 (m), 1440 (m), 1426 (m), 1279 (m), 1153 (w), 1126 (m), 1081 (m), 1044 (m), 1003 (m), 771 (m), 739 (s), 726 (m), 661 (s), 634 (m), 518 (ss), 436 (m), 408 (m), 382 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 401.0042 (100, [tpypsCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 401.0046). **XRD-Analyse:** vorhanden.

**6.11.6 Darstellung von [CuI(tpyps)]** (neu/ veröffentl. in Refs. 344, 378)


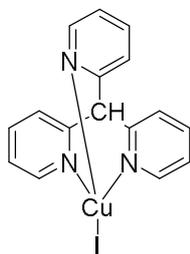
Hergestellt aus CuI (66 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq) und tpyps (104 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL); orange-rotes Pulver. **Ausbeute:** 97 mg (0.20 mmol, 57 %). **Elementaranalyse:** C 36.77, H 2.47, N 8.60, S 6.62 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>PSCuI (487.77 g/mol) werden erwartet: C 36.94, H 2.48, N 8.61, S 6.57 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.06 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>64</sub> = 1.7 Hz, 3H, H6), 8.71-8.79 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>3P</sub> = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.7 Hz, 3H, H3), 7.96 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.52 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 5.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>5P</sub> = 2.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.3 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 151.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.0 Hz, C6), 150.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 107.9 Hz, C2), 137.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, C4), 129.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24.6 Hz, C3), 126.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.47. **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.9 Hz, 3H, H6), 8.68 (dd, 3H, H3), 8.23 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>46</sub> = 1.6 Hz, 3H, H4), 7.79 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 4.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>5P</sub> = 2.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.2 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 150.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz, C6), 149.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 107.5 Hz, C2), 138.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, C4), 129.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24.3 Hz, C3), 127.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 12.36. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1574 (m), 1442 (m), 1425 (m), 1364 (w), 1277 (w), 1245 (w), 1150 (w), 1126 (w), 1080 (w), 1045 (w), 1004 (m), 906 (w), 786 (m), 771 (m), 740 (s), 725 (m), 664 (s), 635 (m), 518 (ss), 445 (w), 434 (w), 413 (m), 384 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 401.0048 (100, [tpypsCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 401.0046), 359.9786 (2, [tpypsCu]<sup>+</sup> benötigt 359.9780). **XRD-Analyse:** vorhanden.

**6.11.7 Darstellung von [CuI(tpypse)]** (neu/ veröffentl. in Refs. 344, 378)


Hergestellt aus CuI (56 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) und tpypse (101 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL); orange-rotes Pulver. **Ausbeute:** 25 mg (0.05 mmol, 17 %). **Elementaranalyse:** C 33.52, H 2.35, N 7.69 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>PSeCuI (534.67 g/mol) werden erwartet: C 33.70, H 2.26, N 7.86 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.03-9.09 (m, 3H, H6), 8.89 (ddd, 3H, H3), 7.96 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.51 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 4.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>5P</sub> = 2.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.3 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 151.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz, C6), 148.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 97.4 Hz, C2), 137.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz, C4), 130.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 27.0 Hz, C3), 126.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 12.07. **<sup>1</sup>H-NMR** (500.2 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.8 Hz, 3H, H6), 8.79 (dd, 3H, H3), 8.23 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.6 Hz, 3H, H4), 7.78 (dddd, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 150.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz, C6), 147.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 97.2 Hz, C2), 138.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.6 Hz, C4), 130.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 26.5 Hz, C3), 127.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.71. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1573 (m), 1441 (m), 1423 (m), 1363 (w), 1277 (m), 1244 (w), 1150 (w), 1121 (w), 1079 (m), 1046 (m), 1003 (m), 905 (w), 784 (m), 770 (m), 739 (m), 719 (m), 665 (w), 635 (w), 576 (ss), 513 (ss), 441 (w), 427 (m), 411 (m). **HRMS** (ESI+, Dichlormethan): *m/z* (%) = 367.9825 (100, [tpypse+Na]<sup>+</sup> benötigt 367.9827), 407.9227 (18, [tpypseCu]<sup>+</sup> benötigt 407.9224). **XRD-Analyse:** vorhanden.

**6.11.8 Darstellung von [CuI(tpyaso)]** (neu/veröffentl. in Refs. 344, 378)


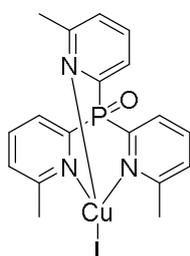
Hergestellt aus CuI (30 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) und tpyaso (51 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL); gelbes Pulver. **Ausbeute:** 49 mg (0.10 mmol, 62 %). **Elementaranalyse:** C 34.79, H 2.35, N 8.09 % (für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>AsOCuI (515.65 g/mol) werden erwartet: C 34.94, H 2.35, N 8.15 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 9.06 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 5.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>63</sub> = 0.9 Hz, 3H, H6), 8.28 (dd, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.7 Hz, 3H, H3), 7.99 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.56 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.3 Hz, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 154.6 (C2), 152.5 (C6), 138.1 (C4), 128.0 (C3), 127.2 (C5). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.9 Hz, 3H, H6), 8.15-8.24 (m, 3H, H3/H4), 7.71-7.82 (m, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 154.7 (C2), 151.2 (C6), 139.0 (C4), 128.0 (C3), 127.5 (C5). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3046 (w), 1577 (m), 1556 (w), 1444 (m), 1429 (m), 1414 (m), 1371 (w), 1270 (w), 1242 (w), 1154 (w), 1140 (w), 1117 (w), 1043 (m), 1004 (m), 914 (s), 796 (m), 770 (s), 761 (s), 706 (w), 634 (w), 479 (ss), 410 (s). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 428.9750 (93, [tpyasoCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 428.9752), 387.9489 (9, [tpyasoCu]<sup>+</sup> benötigt 387.9487). **XRD-Analyse:** vorhanden.

**6.11.9 Darstellung von [CuI(tpym)]** (neu/veröffentl. in Refs. 344, 378)


Hergestellt aus CuI (39 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) und tpym (50 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) in MeCN (15 mL); hellgelbes Pulver. **Ausbeute:** 64 mg (0.15 mmol, 75 %). **Elementaranalyse:** C 43.81, H 2.96, N 9.68 % (für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>CuIN<sub>3</sub> (437.75 g/mol) werden erwartet: C 43.90, H 2.99, N 9.60 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.83 (d, 3H,

H6), 7.64-7.74 (m, 3H, H4), 7.55 (d, 3H, H3), 7.20-7.25 (m, 3H, H5), 5.57 (s, 1H, H7).  $^{13}\text{C}\{\text{^1H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 154.1 (C2), 150.8 (C6), 137.7 (C4), 124.6 (C3), 123.4 (C5), 60.0 (C7). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 1592 (w), 1466 (w), 1434 (m), 1347 (w), 1187 (w), 1155 (w), 1083 (w), 1054 (w), 1013 (w), 960 (w), 914 (w), 878 (w), 832 (m), 782 (m), 751 (m), 692 (w), 645 (w), 616 (m), 553 (m), 500 (w), 464 (w), 418 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 351.0664 (100,  $[\text{tpymCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 351.0665), 436.9448 (2,  $[\text{tpymCu}]^+$  benötigt 436.9445). **XRD-Analyse:** vorhanden.

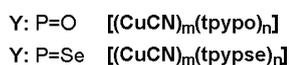
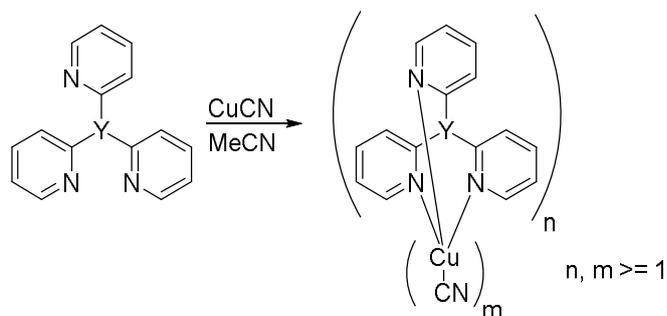
### 6.11.10 Darstellung von $[\text{CuI}(\text{t}^{\text{me}}\text{pypo})]$ (neu)



Hergestellt aus  $\text{CuI}$  (30 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) und  $\text{t}^{\text{me}}\text{pypo}$  (50 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) in MeCN (15 mL); orangefarbenes Pulver. **Ausbeute:** 63 mg (0.12 mmol, 75 %). **Elementaranalyse:** C 41.31, H 3.40, N 7.99 % (für  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CuIN}_3\text{OP}$  (513.79 g/mol) werden erwartet: C 42.08, H 3.53, N 8.18 %).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.26 (dd, 3H, H3), 7.82 (ddd,  $^3J_{43} = 7.8$  Hz,  $^3J_{45} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4P} = 3.9$  Hz, 3H, H4), 7.36 (d,  $^3J_{54} = 7.9$  Hz, 3H, H5), 3.19 (s, 9H, H7).  $^{13}\text{C}\{\text{^1H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 162.7 (d,  $^3J_{CP} = 14.7$  Hz, C6), 151.8 (d,  $^1J_{CP} = 129.3$  Hz, C2), 137.1 (d,  $^3J_{CP} = 10.6$  Hz, C4), 128.0 (d,  $^4J_{CP} = 2.9$  Hz, C5), 126.8 (d,  $^2J_{CP} = 18.2$  Hz, C3), 28.2 (s, C7).  $^{31}\text{P}\{\text{^1H}\}$  (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -3.86. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 1590 (m), 1552 (w), 1473 (w), 1442 (m), 1382 (w), 1260 (w), 1215 (m), 1162 (m), 1091 (w), 997 (w), 916 (w), 870 (m), 829 (w), 796 (m), 738 (m), 695 (m), 617 (w), 586 (m), 552 (m), 486 (s), 401 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 386.0489 (100,  $[\text{t}^{\text{me}}\text{pypoCu}]^+$  benötigt 386.0478), 427.0762 (30,  $[\text{t}^{\text{me}}\text{pypoCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 427.0744). **XRD-Analyse:** vorhanden.

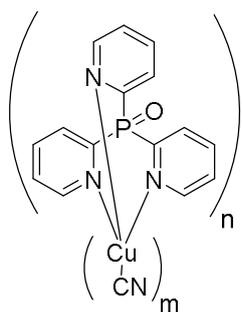
## 6.12 Synthese der multinuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden

### Allgemeine Synthesevorschrift

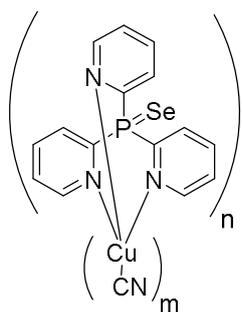


Die hier beschriebenen Synthesen wurden mit getrockneten und entgasteten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Der Ligand Tris(2-pyridyl)phosphinoxid (tpyo) bzw. Tris(2-pyridyl)phosphinselenid (tpypse) wurde in einer minimalen Menge an MeCN gelöst und mit CuCN versetzt. Nach einigen Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abzentrifugiert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt rein erhalten.

### 6.12.1 Darstellung von $[(\text{CuCN})_m(\text{tpyo})_n]$ (neu)



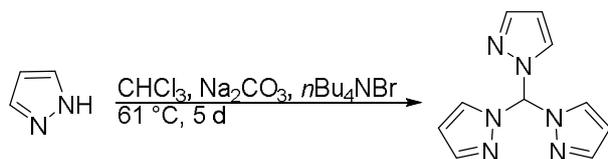
Hergestellt aus CuCN (48 mg, 0.54 mmol, 3.0 eq) und tpyo (100 mg, 0.36 mmol, 2.0 eq) in MeCN (10 mL) nach 2 d Rühren; gelbes Pulver. **Elementaranalyse:** C 46.06, H 2.94, N 14.86 % (für 3 CuCN + 2 tpyo (831.20 g/mol) werden erwartet: C 47.69, H 2.91, N 15.17 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.03 (dd, 3H, H6), 8.36 (ddd,  $^3J_{34} = 7.7$  Hz,  $^3J_{3\text{P}} = 6.7$  Hz, 3H, H3), 7.98 (dddd,  $^3J_{43} = 7.8$  Hz,  $^3J_{45} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4\text{P}} = 3.7$  Hz,  $^4J_{46} = 1.6$  Hz, 3H, H4), 7.50-7.61 (m, 3H, H5).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 152.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.7$  Hz, C6), 150.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 129.2$  Hz, C2), 137.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, C4), 129.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.1$  Hz, C3), 127.0 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz, C5).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -9.36. **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 344.0012 (100,  $[\text{tpyoCu}]^+$  benötigt 344.0009), 371.0124 (15,  $[\text{tpyoCuCN+H}]^+$  benötigt 371.0118). **XRD-Analyse:** vorhanden.

6.12.2 Darstellung von  $[(\text{CuCN})_m(\text{tpypse})_n]$  (neu)


Hergestellt aus CuCN (20 mg, 0.22 mmol, 3.0 eq) und tpypse (50 mg, 0.15 mmol, 2.0 eq) in MeCN (7 mL) nach 1 d Rühren; hellgelbes Pulver. **Elementaranalyse:** C 33.24, H 1.88, N 13.77 % (für 7 CuCN + 2 tpypse (1315.38 g/mol) werden erwartet: C 33.79, H 1.84, N 13.84 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.03 (dd,  $^3J_{65} = 4.9$  Hz, 3H, H6), 8.86 (dd, 3H, H3), 7.98 (dddd,  $^3J_{43} = 7.8$  Hz,  $^3J_{45} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4P} = 4.2$  Hz,  $^4J_{46} = 1.7$  Hz, 3H, H4), 7.53 (dddd, 3H,  $^3J_{54} = 7.6$  Hz,  $^3J_{56} = 4.8$  Hz,  $^5J_{5P} = 2.4$  Hz,  $^4J_{53} = 1.2$  Hz, H5).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.88 (d,  $^3J_{65} = 4.8$  Hz, 3H, H6), 8.77 (dd, 3H, H3), 8.26 (dddd,  $^3J_{43} = 7.9$  Hz,  $^3J_{45} = 7.9$  Hz,  $^4J_{4P} = 4.2$  Hz,  $^4J_{46} = 1.5$  Hz, 3H, H4), 7.75-7.84 (m, 3H, H5).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 151.5 (C6), 139.3 (d,  $^3J_{CP} = 11.6$  Hz, C4), 130.6 (C3), 127.5 (C5). **Hinw.:** Das Kohlenstoffatom C2 von tpypse konnte nicht aufgelöst werden. Die erwartete Dublettstruktur der Signale ist nicht erkennbar.  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.18. **HRMS** (ESI+, MeOH):  $m/z$  (%) = 407.9224 (100,  $[\text{tpypseCu}]^+$  benötigt 407.9224), 456.9156 (13,  $[\text{tpypseCuCN}+\text{Na}]^+$  benötigt 456.9152). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 448.9489 (100,  $[\text{tpypseCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 448.9489), 752.9158 (50,  $[(\text{tpypse})_2\text{Cu}]^+$  benötigt 752.9162).

## 6.13 Synthese der Tris(2-pyrazolyl)-Liganden

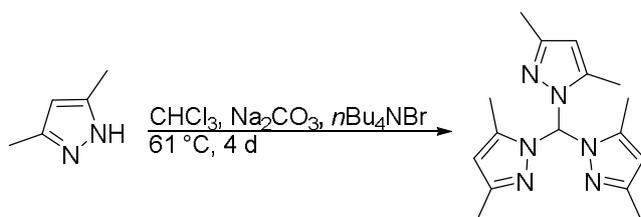
### 6.13.1 Darstellung von tpzm (bekannt, Ref. 353)



Zu einem Gemisch bestehend aus 1*H*-Pyrazol (20.0 g, 294 mmol, 1.0 eq) und Tetra-*n*-Butylammoniumbromid (4.7 g, 15 mmol, 0.05 eq) wurde Wasser (300 mL) gegeben. Anschließend wurde in kleinen Portionen Natriumcarbonat (187 g, 1764 mmol, 6.0 eq) in das Gemisch zugegeben. Nach Zugabe von Chloroform (150 mL) wurde die farblose Suspension 5 d unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und das Filtrat mit Et<sub>2</sub>O (500 mL) sowie Wasser (300 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 200 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Kochsalzlösung (200 mL) gewaschen, unter Zusatz von Aktivkohle filtriert und über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Zum Entfernen von überschüssigem 1*H*-Pyrazol wurde das Rohprodukt im Feinvakuum sublimiert. Nach Sublimation wurde das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 9.01 (42 mmol, 43 %). **Elementaranalyse:** C 55.85, H 5.06, N 36.85 % (für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub> (214.23 g/mol) werden erwartet: C 56.07, H 4.71, N 39.23 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.58 (s, 1H, H6), 7.70 (d, 3H, H5), 7.64 (d, 3H, H3), 6.39 (t, 3H, H4). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 142.3 (C3), 130.8 (C5), 108.0 (C4), 83.7 (C6). **HRMS** (ESI+, MeOH): *m/z* (%) = 237.0860 (100, [tpzm+Na]<sup>+</sup> benötigt 237.0859).

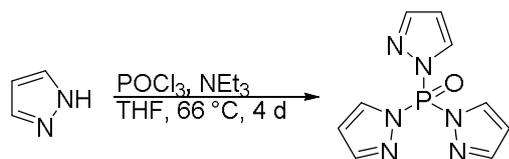
### 6.13.2 Darstellung von tpz\*m (bekannt, Ref. 353)



Zu einem Gemisch bestehend aus 3,5-Dimethylpyrazol (30.0 g, 312 mmol, 1.0 eq) und Tetra-*n*-Butylammoniumbromid (5.02 g, 16 mmol, 0.05 eq) wurde Wasser (300 mL) zugegeben. Anschließend wurde zur Lösung in Portionen Natriumcarbonat (258 g, 2434 mmol, 7.8 eq) gegeben. Nach Zugabe von Chloroform (150 mL) wurde die Suspension 4 d unter Rückfluss erhitzt. Dabei verfärbte sie sich orange-gelb. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde zunächst der Niederschlag abgetrennt. Anschließend wurde die organische Phase des Filtrats separiert, dreimal mit Wasser (50 mL) ausgeschüttelt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt wurde, wurde als Rohprodukt ein orange-gelber Feststoff erhalten. Überschüssiges 3,5-Dimethylpyrazol wurde im Feinvakuum bei 80 °C durch Sublimation entfernt. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt über eine kurze Säule mit Dichlormethan als Laufmittel filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orange-gelber Feststoff erhalten.

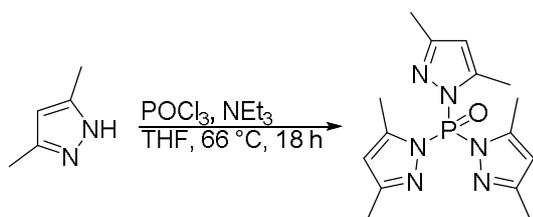
**Ausbeute:** 8.27 (27.7 mmol, 27 %). **Elementaranalyse:** C 63.35, H 7.49, N 27.36 % (für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub> (298.39 g/mol) werden erwartet: C 64.40, H 7.43, N 28.16 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.09 (s, 1H, H6), 5.93 (s, 3H, H4), 2.10 (s, 9H, H8), 1.98 (s, 9H, H7). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 149.1 (C3), 142.0 (C5), 108.2 (C4), 81.2 (C6), 13.7 (H8), 10.9 (H7). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 2958 (w), 2924 (w), 2870 (w), 1559 (m), 1450 (m), 1412 (m), 1378 (m), 1321 (s), 1253 (m), 1141 (w), 1107 (w), 1027 (m), 978 (m), 861 (m), 823 (m), 785 (m), 701 (m), 666 (w), 631 (w), 589 (w), 478 (w), 444 (w), 402 (w). **HRMS** (ESI+, MeOH): *m/z* (%) = 321.1795 (100, [tpz\*m+Na]<sup>+</sup> benötigt 321.1798).

### 6.13.3 Darstellung von tpzpo (bekannt, Ref. 355/ Synth. angelehnt an Ref. 359, NMR-Analytik detaillierter, IR-Analytik)



1H-Pyrazol (1.49 g, 21.9 mmol, 4.0 eq) und Triethylamin (3.4 mL, 24.5 mmol, 1.0 eq) wurden bei Raumtemperatur in THF (10 mL) gelöst und nach Abkühlung auf 0 °C mit einer Lösung, bestehend aus Phosphoroxotrichlorid (0.5 mL, 5.5 mmol, 1.0 eq) in THF (5 mL), tropfenweise versetzt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Die Suspension wurde 4 d unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurde ein gelb-orangefarbenes Öl erhalten, das mit Et<sub>2</sub>O digeriert wurde. Aus dem Öl bildete sich ein farbloser Feststoff, der abgetrennt und mit Et<sub>2</sub>O gewaschen wurde. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

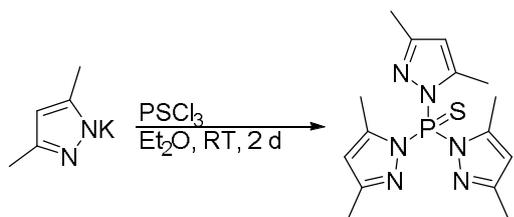
**Ausbeute:** 146 mg (0.59 mmol, 11 %). **Elementaranalyse:** C 43.19, H 3.92, N 33.29 % (für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>6</sub>OP (248.19 g/mol) werden erwartet: C 43.56, H 3.66, N 33.86 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 7.97 (dd, 3H, <sup>4</sup>J<sub>3P</sub> = 3.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 1.4 Hz, H3), 7.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 2.8 Hz, 3H, H5), 6.61 (ddd, 3H, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 3.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 3.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 1.6 Hz, H4). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 148.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.7 Hz, C3), 137.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.7 Hz, C5), 111.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.8 Hz, C4). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -15.63. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3114 (m), 1529 (m), 1401 (s), 1371 (m), 1316 (s), 1286 (ss), 1165 (ss), 1156 (ss), 1099 (w), 1064 (ss), 1019 (ss), 929 (m), 908 (m), 864 (w), 772 (s), 754 (ss), 652 (m), 603 (ss), 573 (ss), 485 (ss). **HRMS** (ESI+, MeOH): *m/z* (%) = 271.0466 (100, [tpzpo+Na]<sup>+</sup> benötigt 271.0468).

**6.13.4 Darstellung von tpz\*po (bekannt, Ref. 359)**


Eine Lösung bestehend aus Phosphorylchlorid (0.5 mL, 5.5 mmol, 1.0 eq) und THF (8 mL) wurde bei 0 °C zu einer Lösung bestehend aus 3,5-Dimethylpyrazol (1.47 g, 15.3 mmol, 2.8 eq), Triethylamin (2.2 mL, 15.9 mmol, 2.9 eq) und THF (20 mL) getropft. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Die Suspension wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde das Öl mit Pentan digeriert. Es bildete sich daraus ein farbloser Feststoff, der bei 45 °C im Feinvakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 861 mg (2.6 mmol, 47 %). **Elementaranalyse:** C 55.06, H 6.65, N 24.49 % (für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub>OP (332.35 g/mol) werden erwartet: C 54.21, H 6.37, N 25.29 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 6.22 (dd, 3H, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 3.9 Hz, H4), 2.13 (s, 9H, H7), 2.10 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 154.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.8 Hz, C3), 147.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.0 Hz, C5), 111.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.8 Hz, C4), 13.4 (s, C8), 11.6 (s, C7). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = -11.39. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 2923 (m), 2853 (m), 1578 (s), 1459 (m), 1408 (m), 1373 (m), 1284 (ss), 1177 (s), 1141 (s), 1081 (m), 1041 (m), 1021 (m), 961 (s), 847 (m), 806 (m), 795 (m), 766 (s), 752 (m), 634 (m), 594 (ss), 583 (ss), 563 (ss), 504 (s), 486 (m), 457 (m), 441 (m), 411 (m). **HRMS** (ESI+, MeOH): *m/z* (%) = 355.1405 (100, [tpz\*po+Na]<sup>+</sup> benötigt 355.1407).

**6.13.5 Darstellung von tpz\*ps** (neu/ CAS schon vorhanden)

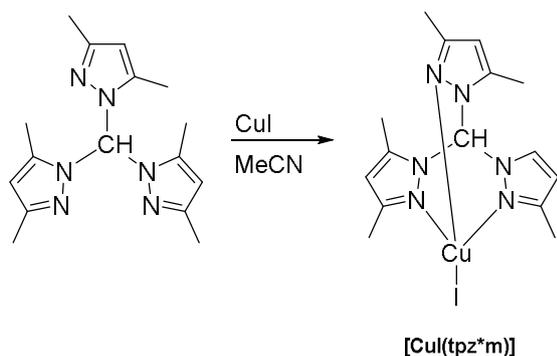


Eine Suspension bestehend aus Kpz\* (7.88 g, 58.7 mmol, 5.9 eq) und Et<sub>2</sub>O (60 mL) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung bestehend aus Thiophosphoryltrichlorid (1.0 mmol, 9.9 mmol, 1.0 eq) und Et<sub>2</sub>O (60 mL) getropft. Die Suspension wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde nochmals über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Feststoff bei 40 °C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 1.78 g (5.1 mmol, 52 %). **Elementaranalyse:** C 51.63, H 6.20, N 23.81, S 8.74 % (für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub>PS (348.41 g/mol) werden erwartet: C 51.71, H 6.08, N 24.12, S 9.20 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.01 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 3.2 Hz, H4), 2.26 (s, 9H, H7), 2.18 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 153.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.8 Hz, C3), 148.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7 Hz, C5), 111.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.8 Hz, C4), 14.0 (s, C8), 13.5 (s, C7). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 6.24 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 3.0 Hz, H4), 2.14 (s, 9H, H7), 2.10 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 153.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 16.0 Hz, C3), 147.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.6 Hz, C5), 111.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, C4), 13.4 (s, C8), 12.8 (s, C7). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 37.00. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3105 (w), 2960 (w), 2924 (w), 1574 (s), 1458 (m), 1439 (m), 1405 (m), 1370 (w), 1310 (m), 1280 (s), 1163 (m), 1151 (s), 1134 (s), 1076 (m), 1037 (m), 1020 (m), 961 (s), 848 (w), 822 (m), 801 (s), 773 (ss), 759 (s), 710 (ss), 624 (w), 586 (m), 565 (ss), 535 (ss), 473 (m), 463 (m), 442 (m), 383 (w). **HRMS** (ESI+, MeOH): *m/z* (%) = 371.1173 (100, [tpz\*ps+Na]<sup>+</sup> benötigt 371.1178).

## 6.14 Synthese eines mononuklearen Cu(I)-Komplexes mit Tris(2-pyrazolyl)methan-Liganden

### 6.14.1 Darstellung von [CuI(tpz\*m)] (bekannt, Ref. 370/ HRMS, IR-Analytik, NMR-Signalzuordnung)

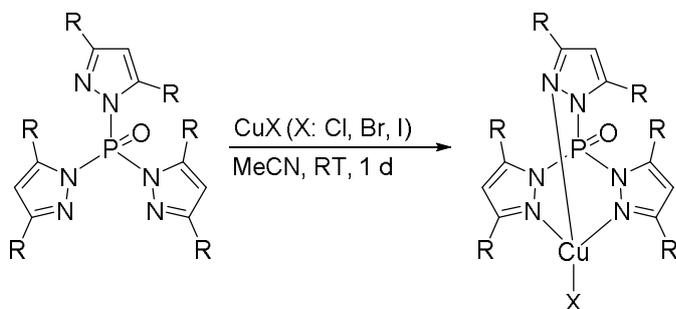


In MeCN (10 mL) wurde tpz\*m (100 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) gelöst und mit CuI (64 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 d bei 40 °C gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 72 mg (0.15 mmol, 44 %). **Elementaranalyse:** C 39.07, H 4.42, N 17.16 % (für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>CuIN<sub>6</sub> (488.84 g/mol) werden erwartet: C 39.31, H 4.54, N 17.19 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 7.75 (s, 1H, H6), 5.98 (s, 3H, H4), 2.46 (s, 9H, H7), 2.31 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 151.5 (C3), 141.4 (C5), 107.4 (C4), 69.8 (C6), 13.9 (H8), 11.2 (H7). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3092 (w), 2950 (w), 2916 (w), 1645 (w), 1562 (m), 1463 (m), 1413 (m), 1387 (m), 1303 (m), 1240 (m), 1157 (w), 1098 (w), 1034 (m), 976 (w), 898 (w), 848 (m), 824 (m), 795 (w), 699 (m), 627 (w), 476 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 402.1454 (100, [tpz\*mCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 402.1462).

## 6.15 Synthese der mononuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyrazolyl)phosphinoxid-Liganden

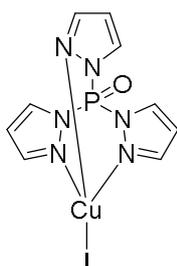
### Allgemeine Synthesevorschrift



R: H	X: I	[CuI(tpzpo)]
R: Me	X: Cl	[CuCl(tpz*po)]
R: Me	X: Br	[CuBr(tpz*po)]
R: Me	X: I	[CuI(tpz*po)]

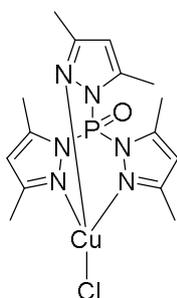
Die hier beschriebenen Synthesen wurden mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Der Ligand tpzpo bzw. tpz\*po wurde in MeCN gelöst und die Lösung mit CuCl, CuBr oder CuI versetzt. Nach mehreren Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abzentrifugiert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt erhalten.

### 6.15.1 Darstellung von [CuI(tpzpo)]<sup>(neu)</sup>



Hergestellt aus CuI (66 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq) und tpzpo (95 mg, 0.38 mmol, 1.1 eq) in MeCN (8 mL) nach 18 h Rühren; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 114 mg (0.26 mmol, 74 %). **Elementaranalyse:** C 21.27, H 2.61, N 16.13 % (für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>CuIN<sub>6</sub>OP (438.64 g/mol) werden erwartet: C 24.64, H 2.07, N 19.16 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 7.98 (dd, 3H, <sup>4</sup>J<sub>3P</sub> = 3.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 1.4 Hz, H3), 7.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 2.8 Hz, 3H, H5), 6.58 - 6.65 (m, 3H, H4). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 148.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.7 Hz, C3), 137.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.6 Hz, C5), 111.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.9 Hz, C4). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -13.32. **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 271.0467 (100, [tpzpo+Na]<sup>+</sup> benötigt 271.0468), 352.0131 (10, [tpzpoCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 352.0131).

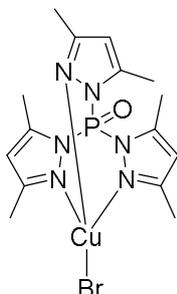
### 6.15.2 Darstellung von [CuCl(tpz\*po)]<sup>(neu)</sup>



Hergestellt aus CuCl (25 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) und tpz\*po (83 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) in MeCN (4 mL) nach 17 h Rühren; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 73 mg (0.17 mmol, 74 %). **Elementaranalyse:** C 37.44, H 4.34, N 17.41 % (für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ClCuN<sub>6</sub>OP (431.34 g/mol) werden erwartet: C 41.77, H 4.91, N 19.48 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 6.18 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 4.5 Hz, H4), 2.38 (s, 9H, H7), 2.24 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 150.9 (C5), 111.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.8 Hz, C4), 13.9 (s, C8), 13.1 (s, C7). **Hinw.:** Das Kohlenstoffatom C3 konnte nicht aufgelöst werden. **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -15.02. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1574 (s), 1477 (w), 1458 (m), 1435 (m), 1409 (m), 1398 (m), 1369 (m), 1306 (s), 1275 (s), 1168 (s), 1147 (s), 1094 (m), 1033 (m), 973 (m), 817 (s), 762 (m), 657 (w), 623 (m), 583 (ss), 516 (m),

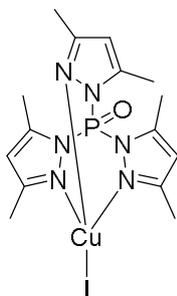
448 (s), 405 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 436.1066 (100, [tpz\*poCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 436.1070), 395.0842 (5, [tpz\*poCu]<sup>+</sup> benötigt 395.0805).

### 6.15.3 Darstellung von [CuBr(tpz\*po)]<sup>(neu)</sup>



Hergestellt aus CuBr (27 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) und tpz\*po (62 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) in MeCN (4 mL) nach 16 h Rühren; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 63 mg (0.13 mmol, 68 %). **Elementaranalyse:** C 35.22, H 4.18, N 16.42 % (für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>BrCuN<sub>6</sub>OP (475.80 g/mol) werden erwartet: C 37.87, H 4.45, N 17.66 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  (ppm) = 6.17 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>AP</sub> = 4.4 Hz, H4), 2.36 (s, 9H, H7), 2.24 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  (ppm) = 156.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.5 Hz, C3), 150.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.9 Hz, C5), 111.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz, C4), 13.9 (s, C8), 13.0 (s, C7). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  (ppm) = -14.68. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1574 (s), 1457 (m), 1434 (m), 1408 (m), 1375 (m), 1307 (s), 1274 (ss), 1168 (s), 1146 (s), 1093 (m), 1032 (m), 973 (s), 845 (w), 816 (s), 762 (m), 657 (w), 623 (m), 582 (ss), 515 (m), 447 (s). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 436.1074 (100, [tpz\*poCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 436.1070), 727.2335 (21, [(tpz\*po)<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup> benötigt 727.2330). **XRD-Analyse:** vorhanden.

### 6.15.4 Darstellung von [CuI(tpz\*po)]<sup>(neu)</sup>



Hergestellt aus CuI (49 mg, 0.26 mmol, 1.0 eq) und tpz\*po (86 mg, 0.26 mmol, 1.0 eq) in MeCN (4 mL) nach 14 h Rühren; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 109 mg (0.21 mmol, 81 %). **Elementaranalyse:** C 34.39, H 4.08, N 16.00 % (für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>CuIN<sub>6</sub>OP (522.80 g/mol)

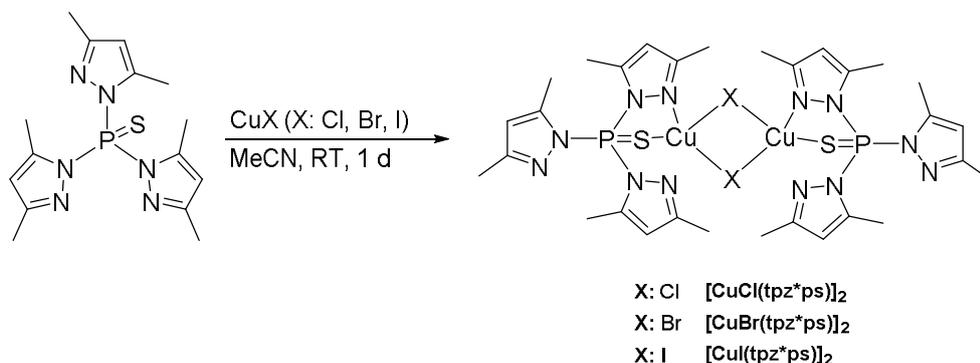
## Experimenteller Teil

---

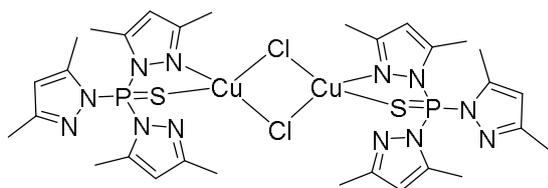
werden erwartet: C 34.46, H 4.05, N 16.08 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.02 (d, 3H, H4), 2.54 (s, 9H, H7), 2.51 (s, 9H, H8).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 157.5 (C3), 148.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz, C5), 111.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz, C4), 15.0 (C8), 13.5 (C7).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -15.63.  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.32 (d, 3H,  $^4J_{\text{AP}} = 4.5$  Hz, H4), 2.43 (s, 9H, H7), 2.33 (s, 9H, H8).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 156.0 (C3), 148.8 (C5), 110.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.9$  Hz, C4), 13.9 (s, C8), 12.6 (s, C7). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 436.1095 (45,  $[\text{tpz}^*\text{poCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 436.1070), 395.0810 (3,  $[\text{tpz}^*\text{poCu}]^+$  benötigt 395.0816). **XRD-Analyse**: vorhanden.

## 6.16 Synthese der dinuklearen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyrazolyl)phosphinsulfid-Liganden

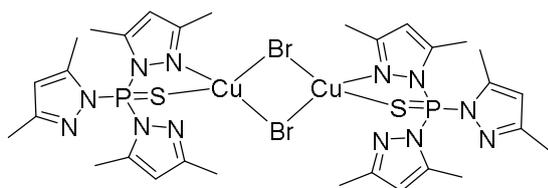
### Allgemeine Synthesevorschrift



Die hier beschriebenen Synthesen wurden mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Der Ligand tpz\*ps wurde in MeCN gelöst und die Lösung mit CuCl, CuBr oder CuI versetzt. Nach mehreren Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abzentrifugiert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt erhalten.

**6.16.1 Darstellung von [CuCl(tpz\*ps)]<sub>2</sub> (neu)**


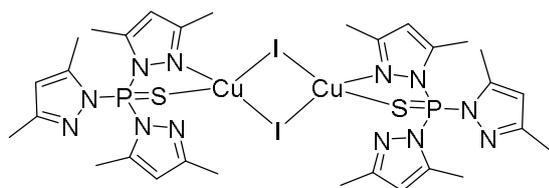
Hergestellt aus CuCl (25 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq) und tpz\*ps (81 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq) in MeCN (4 mL) nach 17 h Rühren; farbloses bis leicht gelbes Pulver. **Ausbeute:** 69 mg (0.075 mmol, 65 %). **Elementaranalyse:** C 40.20, H 4.80, N 18.65 % (für C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (894.80 g/mol) werden erwartet: C 40.27, H 4.73, N 18.78 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 6.19 (s, 3H, H4), 2.20 (s, 9H, H7), 2.14 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 155.7 (C3), 149.6 (C5), 113.3 (C4), 13.8 (s, C8), 13.6 (s, C7). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 37.07. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1574 (m), 1458 (w), 1432 (w), 1405 (m), 1378 (w), 1314 (w), 1283 (m), 1146 (m), 1108 (m), 1077 (m), 1038 (m), 1020 (m), 979 (w), 958 (m), 851 (w), 826 (m), 807 (m), 762 (s), 701 (s), 655 (w), 621 (w), 587 (m), 563 (s), 546 (s), 487 (w), 463 (m), 449 (m), 408 (w), 389 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 452.0844 (100, [tpz\*psCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 452.0842), 759.1878 (70, [(tpz\*ps)<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup> benötigt 759.1863), 411.0578 (4, [tpz\*psCu]<sup>+</sup> benötigt 411.0577).

**6.16.2 Darstellung von [CuBr(tpz\*ps)]<sub>2</sub> (neu)**


Hergestellt aus CuBr (33 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq) und tpz\*ps (80 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq) in MeCN (4 mL) nach 18 h Rühren; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 74 mg (0.075 mmol, 65 %). **Elementaranalyse:** C 36.28, H 4.32, N 16.84 % (für C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (983.72 g/mol) werden erwartet: C 36.63, H 4.30, N 17.09 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 6.21 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>AP</sub> = 3.3 Hz, H4), 2.20 (s, 9H, H7), 2.16 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 155.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.4 Hz, C3), 149.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.0 Hz, C5), 113.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6 Hz, C4), 13.9 (s, C8), 13.6 (s, C7). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 37.05. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1574 (m), 1458 (w), 1431 (w), 1405 (m), 1377 (w), 1313 (w), 1283 (m), 1158 (m), 1146 (s), 1107 (m), 1077 (m),

1037 (m), 1021 (m), 979 (w), 958 (m), 846 (w), 818 (m), 808 (m), 761 (s), 700 (s), 655 (w), 621 (w), 587 (m), 563 (s), 547 (s), 486 (m), 462 (s), 450 (m), 388 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 759.1895 (100, [(tpz\*ps)<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup> benötigt 759.1863), 452.0851 (29, [tpz\*psCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 452.0842), 411.0584 (2, [tpz\*psCu]<sup>+</sup> benötigt 411.0577). **XRD-Analyse:** vorhanden.

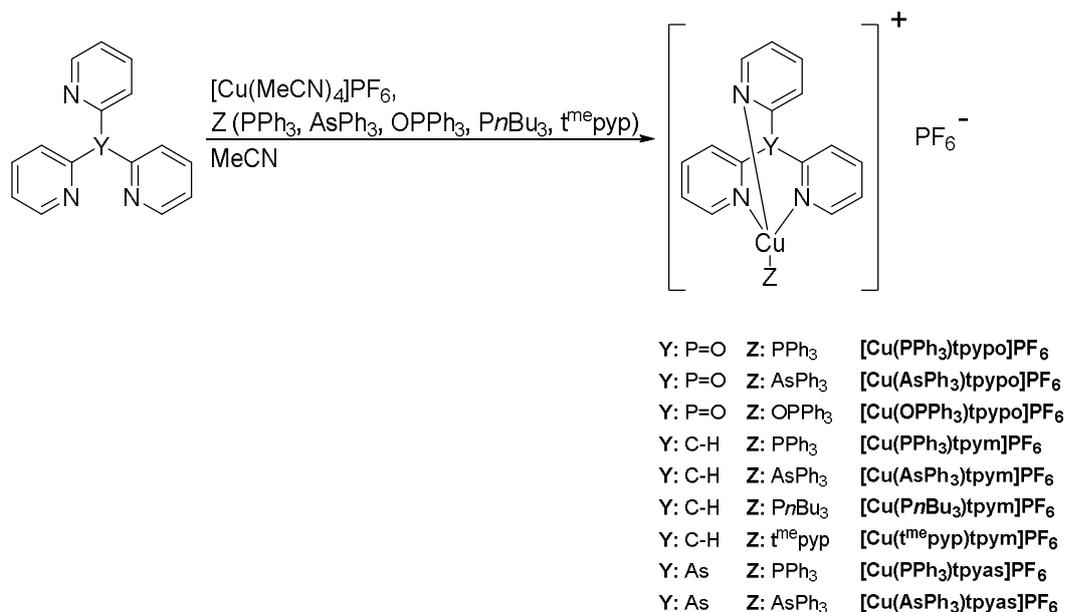
### 6.16.3 Darstellung von [CuI(tpz\*ps)]<sub>2</sub> (neu)



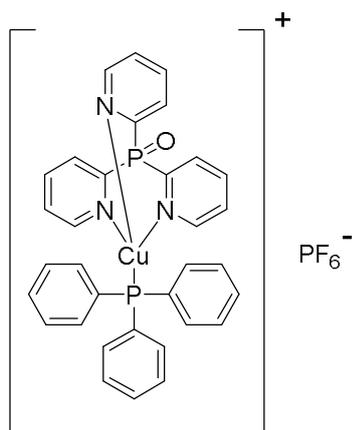
Hergestellt aus CuI (41 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq) und tpz\*ps (74 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq) in MeCN (4 mL) nach 24 h Rühren; farbloses Pulver. **Ausbeute:** 73 mg (0.07 mmol, 64 %). **Elementaranalyse:** C 33.36, H 3.95, N 15.38, S 5.84 % (für C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, (1077.72 g/mol) werden erwartet: C 33.43, H 3.93, N 15.60, S 5.95 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.28 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 2.7 Hz, H4), 2.15 (s, 9H, H7), 2.12 (s, 9H, H8). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 153.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.0 Hz, C3), 147.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, C5), 111.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.1 Hz, C4), 13.3 (s, C8), 12.6 (s, C7). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 35.98. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1574 (m), 1465 (w), 1406 (m), 1377 (w), 1286 (s), 1148 (s), 1079 (m), 1031 (m), 961 (m), 825 (m), 759 (s), 700 (s), 589 (m), 552 (ss), 488 (w), 455 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 452.0841 (100, [tpz\*psCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 452.0842). **XRD-Analyse:** vorhanden.

## 6.17 Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden und PF<sub>6</sub>-Gegenion

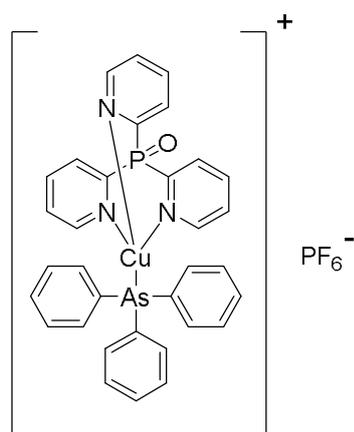
### Allgemeine Synthesevorschrift



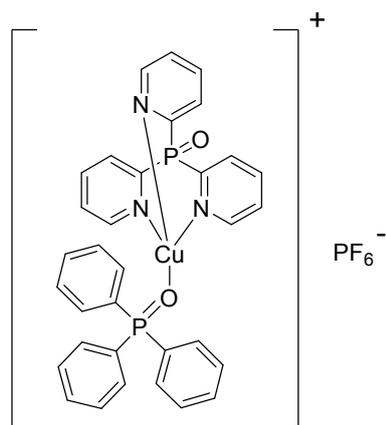
Die folgenden Synthesen wurden mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Kupfersalz [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> wurde in MeCN gelöst und die Reaktionslösung mit Tris(2-pyridyl)phosphinoxid (tpypo), Tris(2-pyridyl)methan (tpym) oder Tris(2-pyridyl)arsin (tpyas) versetzt. Nach 10 min Rühren wurde zur Lösung Phosphin (PPh<sub>3</sub>, P*n*Bu<sub>3</sub>), Phosphinoxid (OPPh<sub>3</sub>) oder Arsin (AsPh<sub>3</sub>) zugegeben. Nach einigen Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung vollständig eingengt. Der Rückstand wurde 2 x mit Et<sub>2</sub>O (10 mL) digeriert und anschließend im Feinvakuum getrocknet. Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung des Produkts in Chloroform durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden.

**6.17.1 Darstellung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> (neu/ veröffentl. in Ref. 378)**


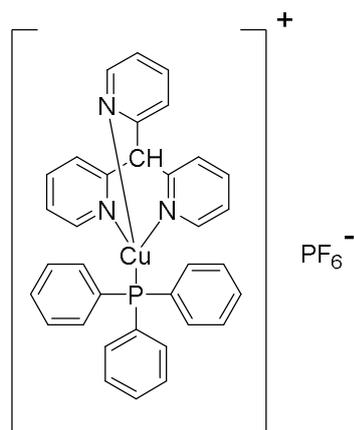
Hergestellt aus [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (67 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq), tpypo (50 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) und PPh<sub>3</sub> (47 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) in MeCN (5 mL) nach 18 h Rühren; blaugelbes Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 52.94, H 3.64, N 5.33 % (für C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>OP<sub>3</sub> (752.06 g/mol) werden erwartet: C 52.70, H 3.62, N 5.59 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.52 (dd, 3H, H3), 8.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.9 Hz, 3H, H6), 8.13 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.4 Hz, 3H, H4), 7.35-7.65 (m, 18H, PPh<sub>3</sub> + H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 151.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.3 Hz, C6), 150.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 127.7 Hz, C2), 139.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.5 Hz, C4), 133.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15.8 Hz, C8), 131.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 37.0 Hz, C7), 131.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 0.8 Hz, C10), 130.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.2 Hz, C3), 129.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, C9), 128.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.40-5.50 (bs, PPh<sub>3</sub>), -8.22 (d, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 10.3 Hz, tpypo), -143.68 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 712 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.44 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3P</sub> = 6.9 Hz, 3H, H3), 8.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.7 Hz, 3H, H6), 8.13 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.6 Hz, 3H, H4), 7.52-7.77 (m, 9H, PPh<sub>3</sub>), 7.41-7.52 (m, 9H, PPh<sub>3</sub> + H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 153.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.3 Hz, C6), 151.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 127.3 Hz, C2), 140.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.5 Hz, C4), 134.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.0 Hz, C8), 133.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 35.9 Hz, C7), 131.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz, C10), 130.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.6 Hz, C3), 130.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.1 Hz, C9), 128.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -2.00 - 10.00 (bs, PPh<sub>3</sub>), -7.50 (s, tpypo), -142.94 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1783 (w), 1580 (w), 1482 (w), 1435 (m), 1285 (w), 1228 (m), 1153 (w), 1092 (m), 10512 (w), 1004 (w), 828 (ss), 747 (s), 698 (s), 639 (w), 543 (ss), 508 (s), 460 (m), 420 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 344.0009 (100, [tpypoCu]<sup>+</sup> benötigt 344.0009), 606.0913 (6, [tpypoCuPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> benötigt 606.0920). **HRMS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 144.9647 (100, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> benötigt 144.9647). **XRD-Analyse:** vorhanden.

6.17.2 Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpypo}]\text{PF}_6$  (neu/veröffentl. in Ref. 378)


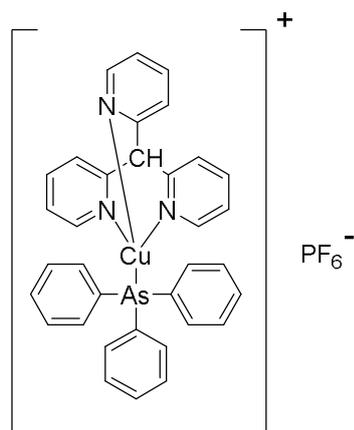
Hergestellt aus  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  (67 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq), tpypo (50 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) und  $\text{AsPh}_3$  (55 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) in MeCN (5 mL) nach 20 h Rühren; graues Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 49.87, H 3.40, N 5.31 % (für  $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{AsCuF}_6\text{N}_3\text{OP}_2$  (796.00 g/mol) werden erwartet: C 49.79, H 3.42, N 5.28 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.58-8.69 (m, 3H, H6), 8.41 (dd, 3H, H3), 8.13 (dddd,  $^3J_{43} = 7.8$  Hz,  $^3J_{45} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4P} = 3.7$  Hz,  $^4J_{46} = 1.4$  Hz, 3H, H4), 7.55-7.65 (m, 3H H5), 7.35-7.52 (m, 15H,  $\text{PPh}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 152.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.6$  Hz, C6), 151.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 125.1$  Hz, C2), 139.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz, C4), 134.3 (s, C8), 130.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17.4$  Hz, C3), 130.5 (s, C7), 130.5 (s, C10), 130.2 (s, C9), 128.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, C5).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = -8.39 (s, tpypo), -142.94 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 2017 (w), 1581 (m), 1483 (w), 1453 (w), 1433 (m), 1315 (w), 1285 (w), 1250 (w), 1226 (m), 1187 (w), 1168 (w), 1168 (m), 1150 (w), 1132 (w), 1088 (w), 1078 (w), 1052 (w), 1005 (m), 926 (w), 873 (m), 828 (ss), 772 (s), 745 (ss), 698 (s), 670 (w), 638 (w), 616 (w), 543 (ss), 477 (s), 454 (m), 437 (w), 409 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 385.0271 (100,  $[\text{tpypoCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 385.0274), 650.0397 (2,  $[\text{tpypoCuAsPh}_3]^+$  benötigt 650.0398). **HRMS** (ESI-, MeCN):  $m/z$  (%) = 144.9647 (97,  $[\text{PF}_6]^-$  benötigt 144.9647). **XRD-Analyse:** vorhanden.

**6.17.3 Darstellung von [Cu(OPPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> (neu/veröffentl. in Ref. 378)**


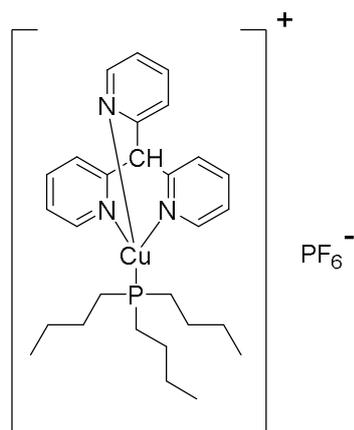
Hergestellt aus [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (67 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq), tpypo (50 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) und OPPh<sub>3</sub> (50 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) in MeCN (5 mL) nach 21 h Rühren; hellgelbes Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 50.82, H 3.62, N 6.17 % (für C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub> (768.06 g/mol) werden erwartet: C 51.61, H 3.54, N 5.47). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.80 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>64</sub> = 1.4 Hz, 3H, H6), 8.36 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3P</sub> = 6.7 Hz, 3H, H3), 8.12 (dddd, 3H, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> = 3.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.6 Hz, H4), 7.55-7.72 (m, 12H, OPPh<sub>3</sub> + H5), 7.46-7.55 (m, 6H, OPPh<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 151.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.4 Hz, C6), 151.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 128.3 Hz, C2), 139.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.6 Hz, C4), 134.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 103.1 Hz, C7), 133.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, C10), 132.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.7 Hz, C9), 130.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.6 Hz, C3), 129.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.8 Hz, C8), 128.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 27.75 (s, OPPh<sub>3</sub>), -9.14 (s, tpypo), -142.91 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1581 (w), 1433 (m), 1293 (w), 1232 (m), 1153 (m), 1119 (m), 1005 (w), 913 (w), 834 (ss), 781 (m), 746 (m), 724 (m), 693 (m), 641 (m), 538 (ss), 453 (m), 406 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 385.0268 (100, [tpypoCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 385.0274). **HRMS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 144.9647 (100, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> benötigt 144.9647).

**6.17.4 Darstellung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub> (neu/ veröffentl. in Refs. 378, 385)**


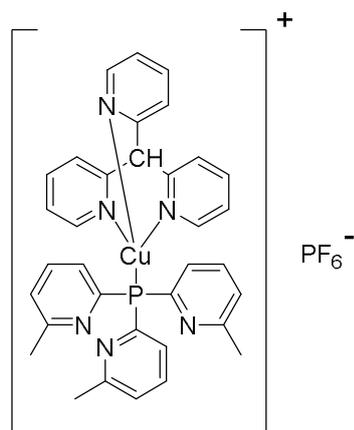
Hergestellt aus [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (75 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq), tpym (50 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) und PPh<sub>3</sub> (53 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL) nach 15 h Rühren; graues Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 56.46, H 3.84, N 5.68 % (für C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (718.10 g/mol) werden erwartet: C 56.87, H 3.93, N 5.85 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.8 Hz, 3H, H3), 8.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>64</sub> = 1.0 Hz, 3H, H6), 7.82 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.8 Hz, 3H, H4), 7.42-7.64 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.15 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.1 Hz, 3H, H5), 6.46 (s, 1H, H11). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 155.1 (s, C2), 149.7 (s, C6), 139.6 (s, C4), 133.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.2 Hz, C8), 133.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 36.4 Hz, C7), 130.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.2 Hz, C10), 129.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, C9), 127.2 (s, C3), 123.6 (s, C5), 57.6 (s, C11). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.00-8.00 (bs, PPh<sub>3</sub>), -143.52 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 713 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1597 (m), 1573 (w), 1473 (w), 1438 (m), 1351 (w), 1305 (w), 1161 (w), 1161 (w), 1096 (w), 1059 (w), 1018 (w), 910 (w), 834 (ss), 783 (m), 750 (m), 696 (m), 648 (w), 619 (m), 556 (m), 529 (m), 501 (m), 423 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 351.0664 (100, [tpymCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 351.0665), 572.1309 (15, [tpymCuPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> benötigt 572.1311), 310.0404 (6, [tpymCu]<sup>+</sup> benötigt 310.0400). **HRMS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 144.9647 (100, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> benötigt 144.9647). **XRD-Analyse:** vorhanden.

6.17.5 Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{AsPh}_3)\text{tpym}]\text{PF}_6$  (neu/veröffentl. in Ref. 378)


Hergestellt aus  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  (75 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq), tpym (50 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) und  $\text{AsPh}_3$  (62 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL) nach 24 h Rühren; graues Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 53.26, H 3.62, N 5.16 % (für  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{AsCuF}_6\text{N}_3\text{P}$  (762.05 g/mol) werden erwartet: C 53.59, H 3.70, N 5.51 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.38 (d,  $^3J_{65} = 4.9$  Hz, 3H, H6), 7.82-8.00 (m, 6H, H3/H4), 7.40-7.60 (m, 15H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.30 (ddd, 3H,  $^3J_{56} = 5.1$  Hz,  $^4J_{53} = 1.7$  Hz, H5), 6.18 (s, 1H, H11).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 155.4 (s, C2), 151.2 (s, C6), 140.5 (s, C4), 137.0 (s, C7), 134.1 (s, C8), 130.9 (s, C10), 130.3 (s, C9), 127.0 (s, C3), 124.8 (s, C5), 58.6 (s, C11).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = -139.09 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 1597 (w), 1473 (w), 1438 (m), 1349 (w), 1161 (w), 1079 (w), 1018 (w), 911 (w), 834 (ss), 782 (m), 738 (m), 693 (m), 649 (w), 618 (m), 555 (m), 465 (m), 419 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 351.0659 (100,  $[\text{tpymCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 351.0665), 310.0398 (10,  $[\text{tpymCu}]^+$  benötigt 310.0400), 616.0788 (1,  $[\text{tpymCuAsPh}_3]^+$  benötigt 616.0790). **HRMS** (ESI-, MeCN):  $m/z$  (%) = 144.9647 (100,  $[\text{PF}_6]^-$  benötigt 144.9647). **XRD-Analyse:** vorhanden.

**6.17.6 Darstellung von [Cu(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub> (neu/veröffentl. in Ref. 378)**


Hergestellt aus [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (113 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq), tpym (75 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) und P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> (1.0 mL, 0.41 mmol, 1.4 eq) in MeCN (7 mL) nach 24 h Rühren; blassgelbes Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 51.57, H 6.22, N 6.42 % (für C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (658.13 g/mol) werden erwartet: C 51.10, H 6.13, N 6.38 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.60 (dd, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>64</sub> = 0.8 Hz, 3H, H6), 7.92 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.7 Hz, 3H, H3), 7.40 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.1 Hz, 3H, H5), 6.10 (s, 1H, H11), 1.85-1.93 (m, 6H, C7), 1.59-1.70 (m, 6H, C8), 1.43-1.53 (m, 6H, C9), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>109</sub> = 7.3 Hz, 9H, C10). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 155.6 (s, C2), 151.6 (s, C6), 140.4 (s, C4), 126.7 (s, C3), 124.7 (s, C5), 58.8 (s, C11), 28.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.3 Hz, C8), 26.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 21.7 Hz, C7), 25.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.6 Hz, C9), 14.0 (s, C10). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -4.00 - -12.00 (bs, P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>), -140.74 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1596 (s), 1574 (s), 1530 (s), 1481 (s), 1469 (s), 1437 (s), 1407 (s), 1330 (s), 1232 (s), 1095 (s), 1057 (s), 1013 (s), 998 (s), 907 (s), 876 (s), 836 (s), 779 (s), 755 (s), 739 (s), 689 (s), 646 (s), 618 (s), 557 (s), 528 (s), 505 (s), 467 (s), 451 (s), 438 (s), 422 (s), 397 (s). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 512 (100, [tpymCuP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 310 (92, [tpymCu+MeCN]<sup>+</sup>), 1 (1, [tpymCu]<sup>+</sup>). **HRMS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 144.9646 (100, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> benötigt 144.9647). **XRD-Analyse:** vorhanden.

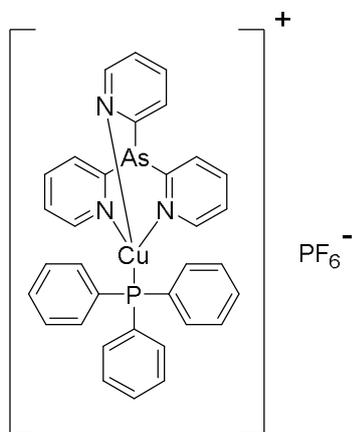
**6.17.7 Darstellung von [Cu(t<sup>me</sup>pyp)tpym]PF<sub>6</sub> (neu/ veröffentl. in Ref. 378)**


Das Kupfersalz [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (75 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) wurde in MeCN (6 mL) gelöst und die Reaktionslösung mit tpym (50 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 10 min Rühren wurde zu der klaren Lösung t<sup>me</sup>pyp (62 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Dabei fiel ein Feststoff aus. Nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur wurde der Feststoff abzentrifugiert, mit Et<sub>2</sub>O (6 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es konnte ein beigefarbenes Pulver erhalten werden. Einkristalle konnten nach 3 d Lagern bei RT aus dem Zentrifugat erhalten werden.

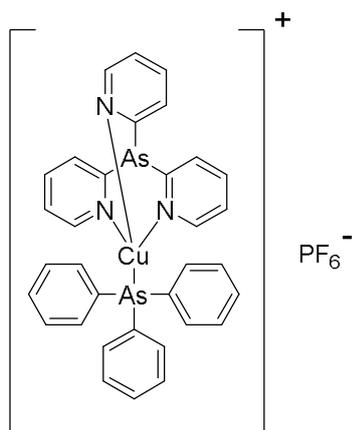
**Ausbeute:** 120 mg (0.16 mmol, 80 %). **Elementaranalyse:** C 52.96, H 3.94, N 10.84 % (für C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (763.15 g/mol) werden erwartet: C 53.51, H 4.09, N 11.01 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 9.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.6 Hz, 3H, H6), 7.90 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.8 Hz, 3H, H4), 7.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.8 Hz, 3H, H3), 7.69 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>910</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>98</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9P</sub> = 3.0 Hz, 3H, H9), 7.30-7.50 (m, 6H, H5/H10), 7.18 (d, 3H, H8) 6.11 (s, 1H, H13), 2.61 (s, 9H, H12). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 160.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 17.1 Hz, C11), 155.4 (s, C2), 152.5 (s, C6), 140.4 (s, C4), 138.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.2 Hz, C9), 126.8 (d, J<sub>CP</sub> = 17.0 Hz, C8), 126.6 (s, C3), 125.1 (s, C10), 124.4 (s, C5), 58.6 (s, C13), 24.5 (s, C12). **Hinw.:** Das quartäre Kohlenstoffatom C7 von t<sup>me</sup>pyp konnte nicht aufgelöst werden. **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -143.42 (sept, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). **Hinw.:** Das Signal für t<sup>me</sup>pyp konnte nicht aufgelöst werden. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1597 (m), 1574 (m), 1557 (m), 1474 (m), 1443 (m), 1356 (w), 1247 (w), 1176 (w), 1156 (w), 1092 (w), 1058 (w), 1013 (w), 981 (w), 914 (w), 879 (w), 854 (w), 837 (ss), 790 (s), 783 (s), 762 (s), 739 (m), 674 (w), 644 (w), 619 (m), 575 (m), 556 (s), 502 (w), 479 (m), 460 (s), 422 (m), 383 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 370.0519 (100, [Cut<sup>me</sup>pyp]<sup>+</sup> benötigt 370.0529), 617.1623 (15, [tpymCut<sup>me</sup>pyp]<sup>+</sup> benötigt 617.1638), 351.0663 (10,

[tpymCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 351.0665). **HRMS** (ESI<sup>-</sup>, MeCN): *m/z* (%) = 144.9646 (100, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> benötigt 144.9647). **XRD-Analyse**: vorhanden.

### 6.17.8 Darstellung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpyas]PF<sub>6</sub> (neu)



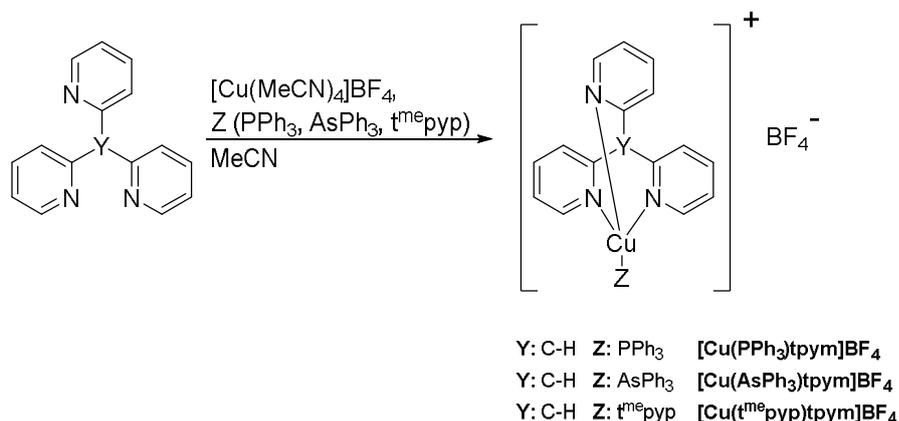
Hergestellt aus [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (60 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq), tpyas (50 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) und PPh<sub>3</sub> (42 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) in MeCN (6 mL) nach 16 h Rühren; beigefarbenes Pulver. **Ausbeute**: quantitativ. **Elementaranalyse**: C 50.42, H 3.40, N 5.27 % (für C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>AsCuF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (780.01 g/mol) werden erwartet: C 50.82, H 3.49, N 5.39 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.32 (d, <sup>4</sup>J<sub>64</sub> = 1.5 Hz, 3H, H6), 8.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.6 Hz, 3H, H3), 7.89 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.42-7.70 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.30 (dd, 3H, H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 160.1 (C2), 152.7 (C6), 139.1 (C4), 134.9 (C3), 134.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.0 Hz, C8), 133.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 34.2 Hz, C7), 131.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz, C10), 130.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.7 Hz, C9), 126.7 (C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -47.82 (s, PPh<sub>3</sub>), -142.92 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 707 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). **HRMS** (ESI<sup>+</sup>, MeCN): *m/z* (%) = 634.0042 (7, [tpyasCuPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> benötigt 634.0049). **HRMS** (ESI<sup>-</sup>, MeCN): *m/z* (%) = 144.9646 (100, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> benötigt 144.9647). **XRD-Analyse**: vorhanden.

**6.17.9 Darstellung von [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpyas]PF<sub>6</sub> (neu/veröffentl. in Ref. 378)**


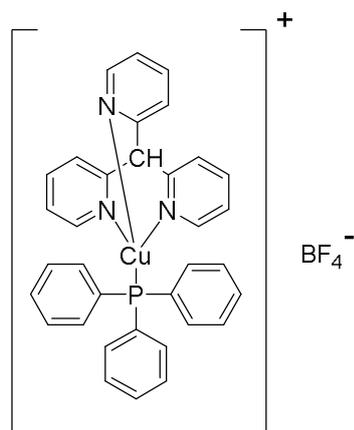
Hergestellt aus [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (60 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq), tpyas (50 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) und AsPh<sub>3</sub> (50 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq) in MeCN (7 mL) nach 24 h Rühren; hellgelbes Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 47.58, H 3.27, N 5.00 % (für C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>As<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>P (823.95 g/mol) werden erwartet: C 48.11, H 3.30, N 5.10 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.57 (s, 3H, H6), 8.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.7 Hz, 3H, H3), 7.89 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.6 Hz, 3H, H4), 7.34-7.55 (m, 18H, AsPh<sub>3</sub> + H5). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 160.0 (C2), 152.2 (C6), 138.9 (C4), 134.8 (C3), 134.3 (C8), 130.6 (C10), 130.6 (C7), 130.3 (C9), 126.7 (C5). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -142.92 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1578 (w), 1480 (w), 1427 (m), 1279 (w), 1161 (w), 1077 (w), 1051 (w), 1008 (w), 906 (w), 832 (ss), 766 (m), 738 (s), 695 (m), 555 (m), 475 (m), 414 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 412.9806 (100, [tpyasCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 412.9803), 371.9529 (92, [tpyasCu]<sup>+</sup> benötigt 371.9538). **HRMS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 144.9646 (100, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> benötigt 144.9647).

## 6.18 Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyridyl)-Liganden und BF<sub>4</sub>-Gegenion

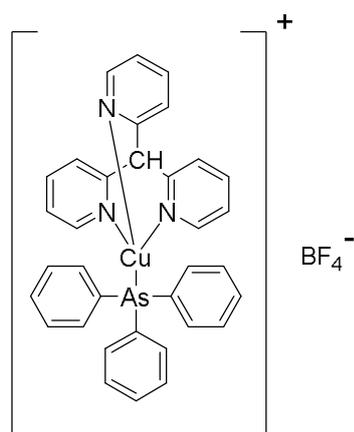
### Allgemeine Synthesevorschrift



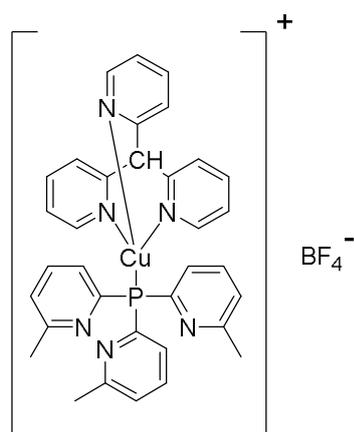
Die folgenden Synthesen wurden mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Kupfersalz [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> wurde in MeCN gelöst und die Reaktionslösung mit Tris(2-pyridyl)phosphinoxid (tpypo) oder Tris(2-pyridyl)methan (tpym) versetzt. Nach 10 min Rühren wurde zur Lösung Phosphin (PPh<sub>3</sub>) oder Arsin (AsPh<sub>3</sub>) zugegeben. Nach einigen Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung vollständig eingeeengt. Der Rückstand wurde 2 x mit Et<sub>2</sub>O (10 mL) digeriert und im Feinvakuum getrocknet. Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung des Produkts in Chloroform durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden.

**6.18.1 Darstellung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> (neu/ veröffentl. in Refs. 378, 385)**


Hergestellt aus [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (64 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq), tpym (50 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) und PPh<sub>3</sub> (53 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL) nach 19 h Rühren; beige-farbenes Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 60.60, H 4.41, N 6.40 % (für C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>BCuF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>P (659.94 g/mol) werden erwartet: C 61.88, H 4.28, N 6.37 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.18-8.23 (m, 3H, H6), 7.85-7.97 (m, 6H, H3/H4), 7.40-7.70 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.25 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.4 Hz, 3H, H5), 6.21 (s, 1H, H11). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 155.5 (s, C2), 151.3 (s, C6), 140.6 (s, C4), 134.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.2 Hz, C8), 134.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 36.8 Hz, C7), 131.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.2 Hz, C10), 130.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, C9), 126.9 (s, C3), 124.8 (s, C5), 58.6 (s, C11). **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -150.97 (s, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1597 (m), 1574 (w), 1473 (m), 1438 (m), 1355 (w), 1303 (w), 1287 (w), 1158 (w), 1097 (m), 1053 (s), 1021 (m), 1001 (m), 967 (w), 910 (w), 881 (w), 850 (w), 784 (m), 759 (m), 744 (m), 706 (m), 691 (s), 647 (m), 619 (m), 528 (s), 500 (s), 434 (w), 420 (m). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 351.0656 (100, [tpymCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 351.0665), 572.1288 (48, [tpymCuPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> benötigt 572.1311), 310.0393 (6, [tpymCu]<sup>+</sup> benötigt 310.0400). **HRMS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 87.0034 (100, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> benötigt 87.0035). **XRD-Analyse:** vorhanden.

**6.18.2 Darstellung von [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> (neu/veröffentl. in Ref. 378)**


Hergestellt aus [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (64 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq), tpym (50 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) und AsPh<sub>3</sub> (62 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) in MeCN (5 mL) nach 24 h Rühren; beige-farbenes Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 57.43, H 3.97, N 5.99 % (für C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>BCuF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>As (703.89 g/mol) werden erwartet: C 58.02, H 4.01, N 5.97 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.8 Hz, 3H, H6), 7.84-7.96 (m, 6H, H3/H4), 7.40-7.58 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.31 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.7 Hz, 3H, H5), 6.17 (s, 1H, H11). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 155.4 (s, C2), 151.1 (s, C6), 140.5 (s, C4), 137.4 (s, C8), 134.2 (s, C7), 130.7 (s, C10), 130.3 (s, C9), 126.9 (s, C3), 124.8 (s, C5), 58.6 (s, C11). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1597 (m), 1574 (w), 1470 (w), 1440 (m), 1349 (w), 1306 (w), 1284 (w), 1181 (w), 1161 (w), 1076 (m), 1058 (m), 1022 (m), 997 (m), 911 (w), 847 (w), 783 (w), 762 (m), 741 (s), 695 (m), 672 (w), 646 (w), 620 (m), 520 (w), 505 (w), 485 (m), 468 (m), 454 (w), 422 (m), 399 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 351.0661 (10, [tpymCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 351.0665), 616.0776 (1, [tpymCuAsPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> benötigt 616.0790), 310.0397 (1, [tpymCu]<sup>+</sup> benötigt 310.0400). **HRMS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 87.0034 (100, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> benötigt 87.0035).

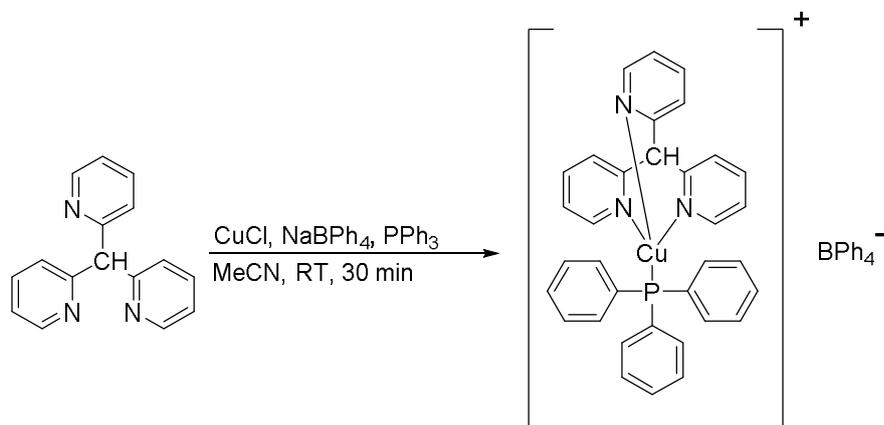
**6.18.3 Darstellung von [Cu(t<sup>me</sup>pyp)tpym]BF<sub>4</sub> (neu/ veröffentl. in Ref. 378)**


Das Kupfersalz [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (64 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) wurde in MeCN (8 mL) gelöst und die Reaktionslösung mit tpym (50 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 10 min Rühren wurde zur farblosen Lösung t<sup>me</sup>pyp (62 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Dabei fiel ein Feststoff aus. Nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur wurde der Feststoff abzentrifugiert, mit MeCN (5 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als ein blassgelbes Pulver erhalten werden.

**Ausbeute:** 127 mg (0.18 mmol, 90 %). **Elementaranalyse:** C 57.01, H 4.33, N 11.83 % (für C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>BCuF<sub>4</sub>N<sub>6</sub>P (704.99 g/mol) werden erwartet: C 57.93, H 4.43, N 11.92 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 9.22 (bs, 3H, H6), 7.90 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>46</sub> = 1.7 Hz, 3H, H4), 7.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 7.7 Hz, 3H, H3), 7.70 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>910</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>98</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9P</sub> = 3.0 Hz, 3H, H9), 7.30-7.42 (m, 6H, H5/H10), 7.19 (bs, 3H, H8) 6.11 (s, 1H, H13), 2.62 (s, 9H, H12). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 152.4 (s, C6), 140.4 (s, C4), 138.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.2 Hz, C9), 126.6 (s, C3), 125.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C10), 124.4 (s, C5), 58.5 (s, C13), 24.6 (s, C12). **Hinw.:** Das Kohlenstoffatome C2, C7, C8, C11 konnten nicht aufgelöst werden. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1596 (m), 1580 (m), 1558 (w), 1475 (w), 1444 (m), 1377 (w), 1359 (w), 1285 (w), 1250 (w), 1178 (w), 1155 (w), 1141 (w), 1091 (m), 1054 (s), 1020 (m), 998 (m), 915 (w), 850 (w), 792 (m), 783 (m), 763 (m), 740 (m), 675 (w), 644 (w), 620 (m), 584 (m), 565 (w), 547 (w), 520 (w), 501 (w), 473 (m), 420 (m), 380 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 370.0526 (100, [Cut<sup>me</sup>pyp]<sup>+</sup> benötigt 370.0529), 617.1642 (33, [tpymCut<sup>me</sup>pyp]<sup>+</sup> benötigt 617.1638), 351.0672 (6, [tpymCu+MeCN]<sup>+</sup> benötigt 351.0665). **HRMS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 87.0034 (100, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> benötigt 87.0035).

## 6.19 Synthese eines kationischen Cu(I)-Komplexes mit Tris(2-pyridyl)-Liganden und BPh<sub>4</sub>-Gegenion

### 6.19.1 Darstellung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub> (neu/veröffentl. in Refs. 378, 385)



Die Synthese wurde mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Tpym (50 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) wurde in MeCN (5 mL) gelöst und die Lösung mit CuCl (20 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Es fiel ein orangefarbener Feststoff aus, der durch Zugabe von MeCN (45 mL) zurück in Lösung gebracht wurde. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann mit NaBPh<sub>4</sub> (70 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Es fiel ein feiner Niederschlag aus, der nach 20 min Rühren abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit PPh<sub>3</sub> (53 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 30 min Rühren wurde die Reaktionslösung vollständig eingeeengt und der Rückstand 2 x mit Et<sub>2</sub>O (20 mL) digeriert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als beigefarbener Feststoff erhalten. Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung des Produkts in Chloroform durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden.

**Ausbeute:** 61 mg (0.07 mmol, 35 %). **Elementaranalyse:** C 77.60, H 5.44, N 4.62 % (für C<sub>58</sub>H<sub>48</sub>BCuN<sub>3</sub>P (892.37 g/mol) werden erwartet: C 78.07, H 5.42, N 4.71 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (500.2 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> = 4.9 Hz, 3H, H6), 7.81-7.90 (m, 6H, H3/H4), 7.40-7.70 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.25-7.33 (m, 8H, H13), 7.21 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>53</sub> = 1.7 Hz, 3H, H5), 6.96 (t, 8H, H14), 6.81 (t, 4H, H15), 6.16 (s, 1H, H11). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 164.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CB</sub> = 49 Hz, C12), 155.4 (s, C2), 151.4 (s, C6), 140.6 (s, C4), 136.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CB</sub> = 1.1 Hz, C13), 134.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.7 Hz, C8), 131.6 (bs, C10), 130.2 (d,

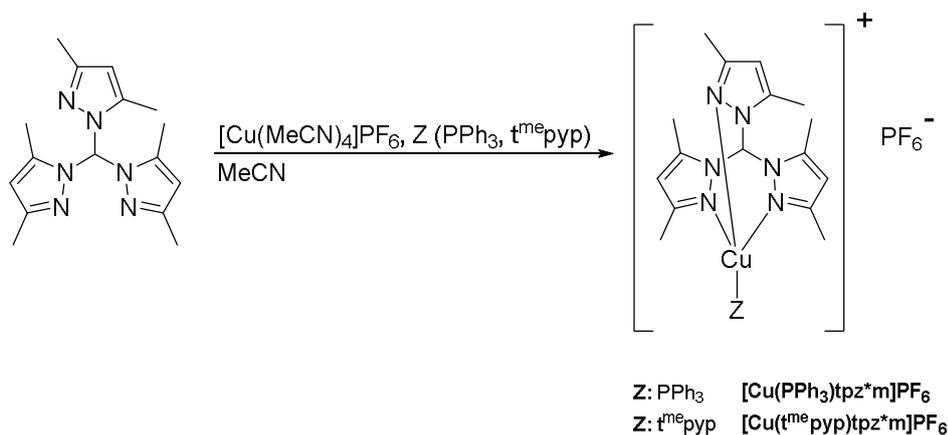
## Experimenteller Teil

---

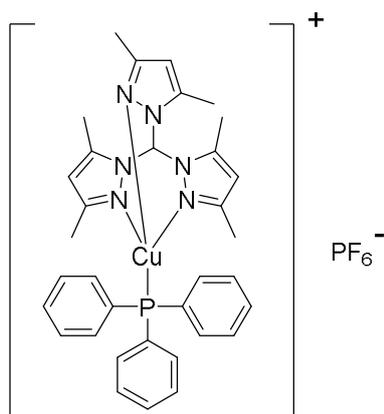
$^3J_{CP} = 9.7$  Hz, C9), 126.9 (s, C3), 126.5 (q,  $^3J_{CB} = 2.7$  Hz, C14), 124.9 (s, C5), 122.7 (s, C15), 58.8 (s, C11). **Hinw.:** Das quartäre Kohlenstoffatom C7 von  $PPh_3$  konnte nicht aufgelöst werden. **IR (ATR)**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ : 1594 (m), 1573 (m), 1499 (m), 1466 (m), 1435 (m), 1364 (m), 1326 (m), 1302 (m), 1264 (m), 1228 (m), 1204 (m), 1179 (m), 1158 (m), 1118 (m), 1094 (m), 1069 (m), 1031 (m), 996 (m), 955 (m), 936 (m), 843 (m), 813 (m), 801 (w), 782 (m), 744 (m), 732 (s), 706 (s), 693 (s), 645 (m), 611 (m), 542 (w), 529 (s), 494 (m), 469 (m), 439 (w), 619 (m), 406 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 351.0657 (100,  $[\text{tpymCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 351.0665), 572.1294 (40,  $[\text{tpymCuPPh}_3]^+$  benötigt 572.1311), 310.0396 (2,  $[\text{tpymCu}]^+$  benötigt 310.0400). **HRMS** (ESI-, MeCN):  $m/z$  (%) = 319.1663 (100,  $[\text{BPh}_4]^-$  benötigt 319.1668). **XRD-Analyse:** vorhanden.

## 6.20 Synthese der kationischen Cu(I)-Komplexe mit Tris(2-pyrazolyl)-Liganden und PF<sub>6</sub>-Gegenion

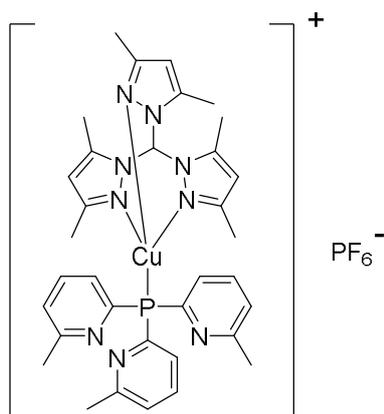
### Allgemeine Synthesevorschrift



Die hier beschriebenen Synthesen wurden mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Kupfersalz [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> wurde in MeCN gelöst und mit tpz<sup>\*</sup>m versetzt. Die hellgelbe Lösung wurde 5 min gerührt und mit PPh<sub>3</sub> oder t<sup>me</sup>ppy versetzt. Nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung vollständig eingeeengt und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (10 mL) digeriert. Nach Trocknen des Feststoffs im Feinvakuum konnte das Produkt erhalten werden.

6.20.1 Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpz}^*\text{m}]\text{PF}_6$  (neu)


Hergestellt aus  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  (93 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq), tpz\*m (75 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) und  $\text{PPh}_3$  (66 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL); farbloses Pulver. **Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 52.42, H 4.83, N 10.76 % (für  $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{CuF}_6\text{N}_6\text{P}_2$  (769.20 g/mol) werden erwartet: C 53.09, H 4.85, N 10.93 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.98 (s, 1H, H6), 7.35-7.60 (m, 15H,  $\text{PPh}_3$ ), 5.95 (s, 3H, H4), 2.62 (s, 9H, H7), 1.76 (s, 9H, H8).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 151.4 (s, C3), 141.2 (s, C5), 138.9 (d, C10), 133.9 (d,  $^2J_{10\text{P}} = 15.6$  Hz, C10), 132.9 (d,  $^1J_{9\text{P}} = 38.1$  Hz, C9), 130.9 (d,  $^4J_{12\text{P}} = 1.5$  Hz, C12), 129.3 (d,  $^3J_{11\text{P}} = 10.0$  Hz, C11), 107.4 (s, C4), 68.0 (s, C6), 13.8 (s, C8), 11.0 (s, C7).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.22 (s), -143.89 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 706$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 1567 (w), 1479 (w), 1436 (w), 1416 (w), 1392 (w), 1306 (w), 1252 (w), 1184 (w), 1096 (w), 1037 (w), 998 (w), 979 (w), 902 (w), 836 (s), 747 (m), 703 (m), 630 (w), 557 (m), 528 (m), 506 (m), 482 (w), 429 (w), 410 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 623.2092 (100,  $[\text{tpz}^*\text{mCuPPh}_3]^+$  benötigt 623.2108), 402.1456 (98,  $[\text{tpz}^*\text{mCu}+\text{MeCN}]^+$  benötigt 402.1462), 361.1196 (6,  $[\text{tpz}^*\text{mCu}]^+$  benötigt 361.1196). **HRMS** (ESI-, MeCN):  $m/z$  (%) = 144.9646 (100,  $[\text{PF}_6]^-$  benötigt 144.9647).

6.20.2 Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{t}^{\text{me}}\text{pyp})\text{tpz}^*\text{m}]\text{PF}_6$  (neu)


Hergestellt aus  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  (62 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq),  $\text{tpzm}^*$  (50 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) und  $\text{t}^{\text{me}}\text{pyp}$  (52 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) in MeCN (8 mL); orange-gelbes Pulver.

**Ausbeute:** quantitativ. **Elementaranalyse:** C 49.74, H 4.99, N 14.91 % (für  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{CuF}_6\text{N}_9\text{P}_2$  (814.24 g/mol) werden erwartet: C 50.15, H 4.95, N 15.48 %).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.86 (s, 1H, H6), 7.67 (ddd, 3H,  $^3J_{1110} = 7.7$  Hz,  $^3J_{1112} = 7.6$  Hz, H11) 7.18-7.45 (m, 6H, H10/H11), 6.02 (s, 3H, H4), 2.53 (s, 9H, H7), 2.46 (s, 9H, H14), 2.02 (s, 9H, H8).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 160.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 18.5$  Hz, C13), 152.5 (s, C3), 142.3 (s, C5), 137.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz, C11), 127.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17.1$  Hz, C10), 125.0 (s, C12), 107.7 (s, C4), 68.7 (s, C6), 24.6 (s, C14), 13.9 (s, C8), 11.3 (s, C7).

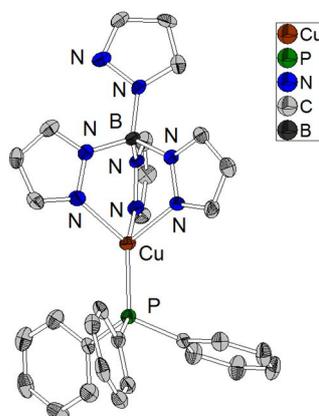
**Hinw.:** Das quartäre Kohlenstoffatom C9 von  $\text{t}^{\text{me}}\text{pyp}$  konnte nicht aufgelöst werden.  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.00-12.00 (br,  $\text{t}^{\text{me}}\text{pyp}$ ), -144.91 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 706$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ : 1632 (w), 1615 (w), 1593 (w), 1563 (m), 1499 (m), 1460 (m), 1443 (s), 1412 (m), 1394 (m), 1307 (m), 1251 (m), 1205 (m), 1178 (m), 1160 (m), 1118 (m), 1070 (m), 1038 (m), 979 (m), 936 (m), 905 (m), 838 (ss), 800 (s), 784 (s), 737 (m), 706 (s), 633 (m), 612 (m), 576 (m), 556 (s), 493 (m), 481 (m), 463 (m), 451 (m), 421 (w). **HRMS** (ESI+, MeCN):  $m/z$  (%) = 370.0530 (100,  $[\text{Cu}\text{t}^{\text{me}}\text{pyp}]^+$  benötigt 370.0529), 321.1804 (38,  $[\text{tpz}^*\text{m}+\text{Na}]^+$  benötigt 321.1798), 668.2406 (29,  $[\text{tpz}^*\text{m}\text{Cu}\text{t}^{\text{me}}\text{pyp}]^+$  benötigt 668.2435), 361.1191 (29,  $[\text{tpz}^*\text{m}\text{Cu}]^+$  benötigt 361.1196). **HRMS** (ESI-, MeCN):  $m/z$  (%) = 144.9646 (100,  $[\text{PF}_6]^-$  benötigt 144.9647).



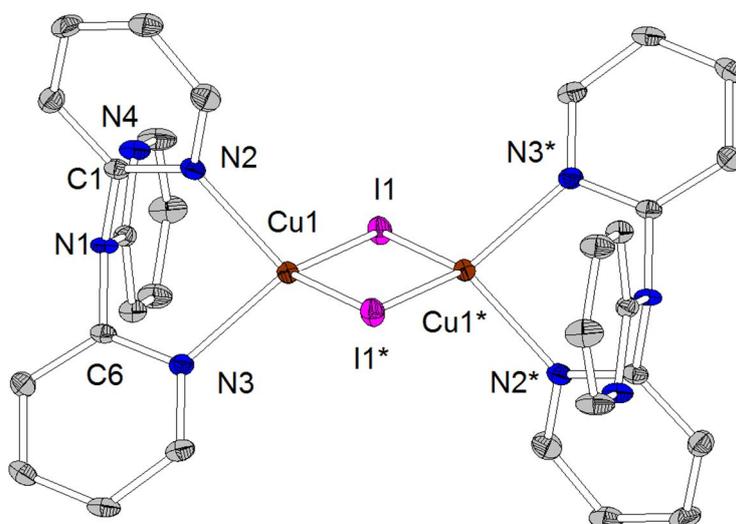


# 7 Kristallographischer Anhang

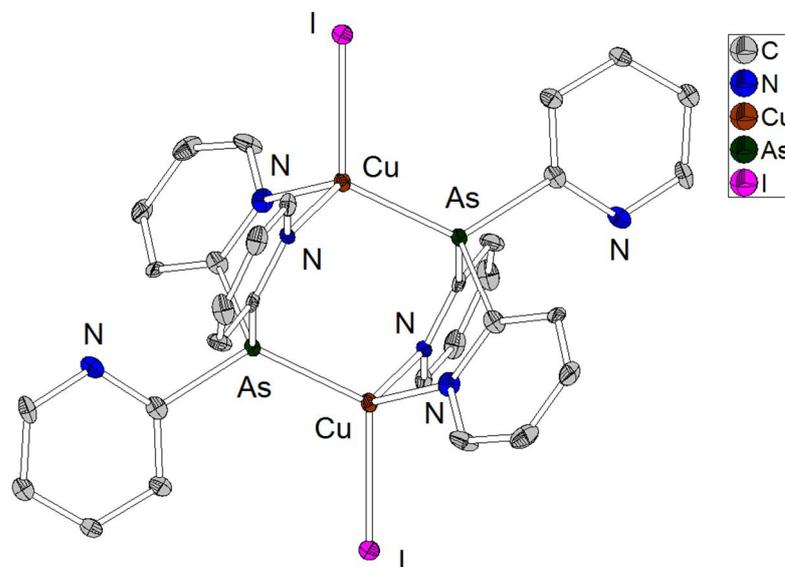
## 7.1.1 [Cu(PPh<sub>3</sub>)tetzpb] · DMSO



Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn300		Anzahl Reflexe	45234
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	13407 [R(int) = 0.0905]
Kristallgröße	0.37 x 0.10 x 0.07 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	triklin		beobachtete Reflexe	5183 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Z = 4	verwendete Reflexe	13407
Zellkonstanten	a = 8.8697(5) Å	α = 87.444(5)°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 16.5496(9) Å	β = 82.100(5)°	max./min. Transmission	1.0104 und 0.7992
	c = 22.0966(13) Å	γ = 88.513(5)°	max./min. Restelektronendichte	0.863 und -0.514 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	3208.9(3) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	11950 Reflexe von Theta 1.2 bis 26.3°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>33</sub> BCuN <sub>8</sub> OPS		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	683.04 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.414 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	13407 / 0 / 815
Abs.-koeffizient	0.836 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.645
F(000)	1416		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0751
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0383
Kommentar von Lars H. Finger	Platon-CheckCif, liefert B-Alerts wegen zusätzlicher (Pseudo)symmetrie und der geringen Anzahl an Reflexen mit I>2σ(I). Die Struktur kann durch die ausschließliche Berücksichtigung der Unterstrukturreflexe bei der Indizierung mit einer halbierten Elementarzelle gelöst und verfeinert werden (in diesem Fall reicht die Reflexzahl aus). In dieser ist jedoch das DMSO-Molekül fehlgeordnet. Da die Überstrukturreflexe deutlich erkennbar sind und in diesem Fall keine Fehlordnung vorliegt, ist die präsentierte Lösung nach Aussage von Dr. Harms zu bevorzugen.			

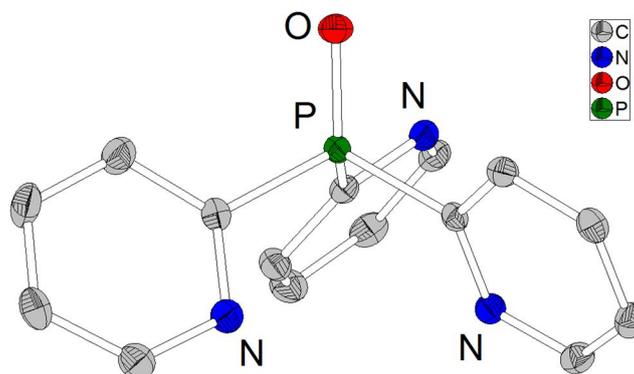
7.1.2 [CuI(tpya)]<sub>2</sub>


Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgb33_0m		Anzahl Reflexe	9157
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb		unabhängige Reflexe	3264 [R(int) = 0.0360]
Kristallgröße	0.31 x 0.17 x 0.14 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.5 %
Kristallsystem	triklin		beobachtete Reflexe	3083 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Z = 2	verwendete Reflexe	3264
Zellkonstanten	a = 8.4951(6) Å	α = 93.619(3)°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 9.4908(7) Å	β = 103.365(3)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.5228
	c = 9.5082(7) Å	γ = 91.555(2)°	max./min. Restelektronendichte	1.061 und -1.190 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	743.66(9) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	9157 Reflexe von Theta 2.5 bis 27.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> CuI <sub>4</sub> N <sub>4</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	438.73 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.959 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	3264 / 0 / 190
Abs.-koeffizient	3.541 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.075
F(000)	424		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0712
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0258
Kommentar von Lars H. Finger				

7.1.3 [CuI(tpyas)]<sub>2</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub>


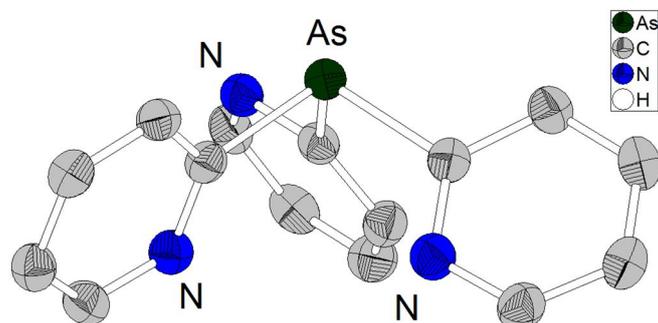
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv45f5		Anzahl Reflexe	3947
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos		unabhängige Reflexe	3947 [R(int) = -(hklf5)]
Kristallgröße	0.193 x 0.138 x 0.064 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	95.0 %
Kristallsystem	triklin		beobachtete Reflexe	3666 [I > 2σ(I)]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Z = 1	verwendete Reflexe	3947
Zellkonstanten	a = 8.6167(14) Å	α = 88.437(7)°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 9.0560(16) Å	β = 74.290(6)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.5954
	c = 13.394(2) Å	γ = 87.948(5)°	max./min. Restelektronendichte	0.869 und -0.907 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1005.4(3) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	3432 Reflexe von Theta 2.7 bis 29.6°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>6</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	1238.01 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	2.045 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	3947 / 0 / 215
Abs.-koeffizient	4.658 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.141
F(000)	592		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0962
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0391
Kommentar von Lars H. Finger	Als nicht-merohedrischer Zwillings integriert und verfeinert. Geringe Completeness (95%) vermutlich wegen TWINABS (Ref.: G. Lyubartseva, S. Parkin, U. P. Mallik and H. K. Jeon, <i>Acta Cryst.</i> <b>2012</b> , E68, m888).			

## 7.1.4 tpyo



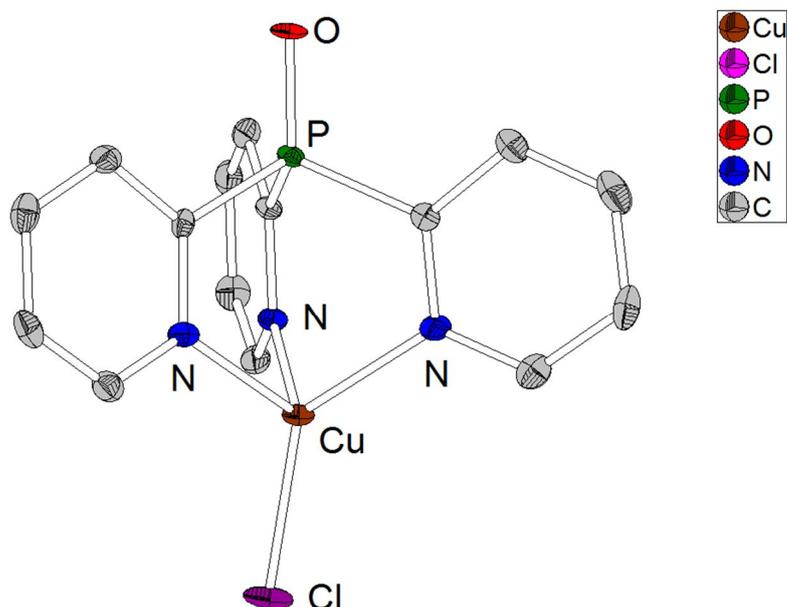
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn365_0m		Anzahl Reflexe	8362
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	2747 [R(int) = 0.0261]
Kristallgröße	0.23 x 0.20 x 0.18 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.7 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	2346 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4	verwendete Reflexe	2747
Zellkonstanten	a = 9.0411(10) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 9.1140(8) Å	β = 100.445(4)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6924
	c = 16.0048(16) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.374 und -0.375 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1297.0(2) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	2854 Reflexe von Theta 10.1 bis 26.7°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OP		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	281.25 g/mol		verwendete Programme	SHELXL-97 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.440 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	2747 / 0 / 181
Abs.-koeffizient	0.210 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.051
F(000)	584		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0843
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0322
Kommentar von Lars H. Finger	bereits literaturbekannt. (Ref.: R. J. Bowen, M. A. Fernandes, P. W. Gitari, M. Layh, <i>Acta Cryst.</i> <b>2004</b> , C60, o258-o260).			

## 7.1.5 tpyas



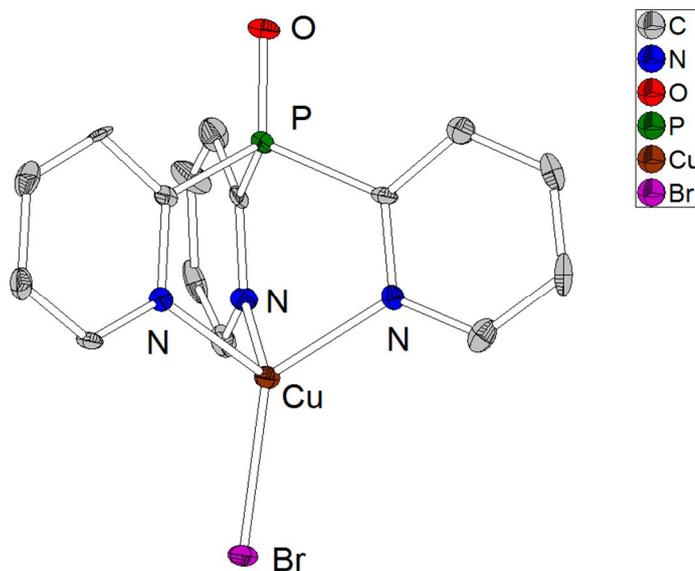
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv109		Anzahl Reflexe	8036
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	2763 [R(int) = 0.0433]
Kristallgröße	0.230 x 0.230 x 0.220 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	2318 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4	verwendete Reflexe	2763
Zellkonstanten	a = 9.1529(9) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 9.1102(6) Å	β = 100.982(8)°	max./min. Transmission	0.7453 und 0.4643
	c = 16.0342(16) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.464 und -0.304 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1312.5(2) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	4379 Reflexe von Theta 2.3 bis 2.2°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> AsN <sub>3</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	309.20 g/mol		verwendete Programme	SHELXS-97 SHELXL-2014 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.565 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	2763 / 0 / 172
Abs.-koeffizient	2.578 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.965
F(000)	624		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0666
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0254
Kommentar von Lars H. Finger				

## 7.1.6 [CuCl(tpypo)] · 0.5 MeCN



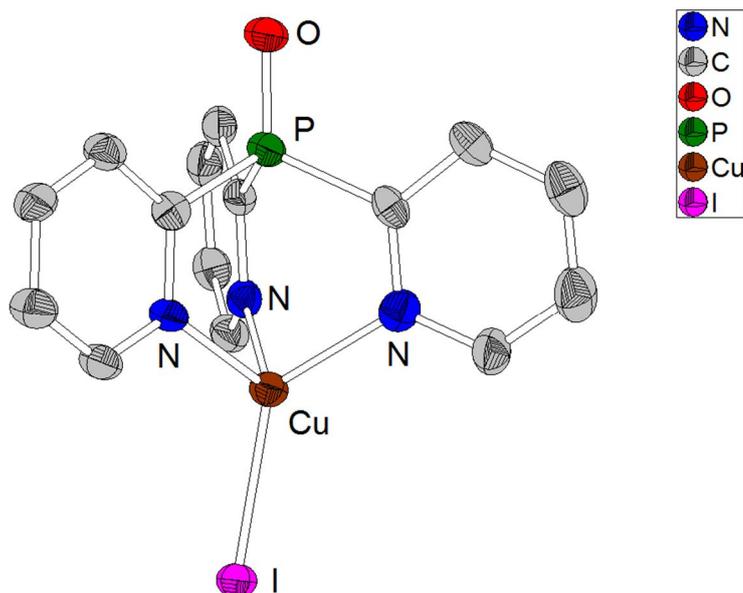
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn355		Anzahl Reflexe	25305
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot		unabhängige Reflexe	7307 [R(int) = 0.0891]
Kristallgröße	0.660 x 0.260 x 0.190 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.8 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	5432 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Pbca	Z = 16	verwendete Reflexe	7307
Zellkonstanten	a = 8.4558(6) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 27.6843(13) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.414
	c = 28.3435(16) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	1.752 und -1.633 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	6635.0(7) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	7307 Reflexe von Theta 2.6 bis 27.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>13.50</sub> ClCuN <sub>3.50</sub> OP		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	400.76 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.605 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	7307 / 0 / 425
Abs.-koeffizient	1.582 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.037
F(000)	3248		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1677
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0658
Kommentar von Lars H. Finger				

## 7.1.7 [CuBr(tpypo)] · 0.75 MeCN



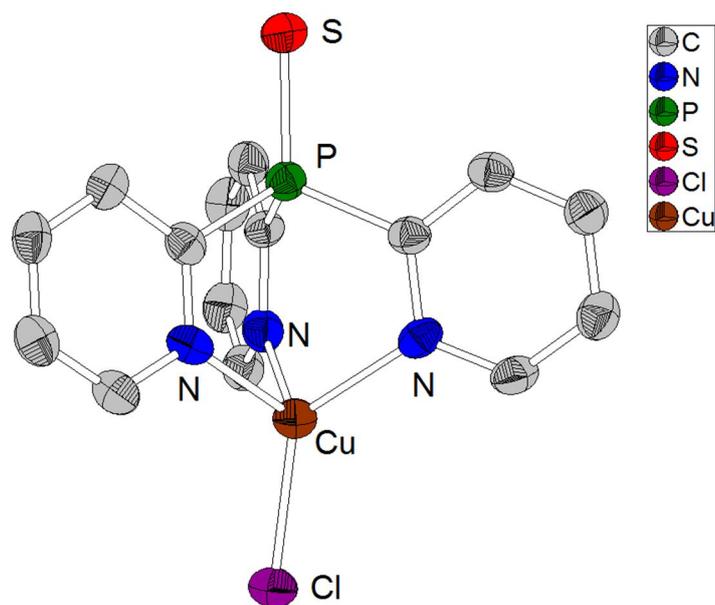
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn356		Anzahl Reflexe	21656
Habitus, Farbe	nadelförmig, orangefarbig		unabhängige Reflexe	7647 [R(int) = 0.1277]
Kristallgröße	0.450 x 0.190 x 0.130 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	4427 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 8	verwendete Reflexe	7647
Zellkonstanten	a = 8.5684(10) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 28.964(3) Å	β = 106.175(5)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.5766
	c = 14.501(2) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.820 und -0.772 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	3456.3(7) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	7651 Reflexe von Theta 2.0 bis 27.2°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>16.50</sub> H <sub>14.25</sub> BrCuN <sub>3.75</sub> OP		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	455.49 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.751 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	7647 / 0 / 429
Abs.-koeffizient	3.679 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.031
F(000)	1812		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1068
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0610
Kommentar von Lars H. Finger	MeCN fehlgeordnet. C33 C34 N8 und C6 C26 C20 wurden mit <i>EADP constraints</i> behandelt, da sonst <i>A-Alerts</i> aufgrund von <i>ADP-ratio</i> bzw. <i>NPD</i> .			

## 7.1.8 [CuI(tpypo)] · 0.75 MeCN



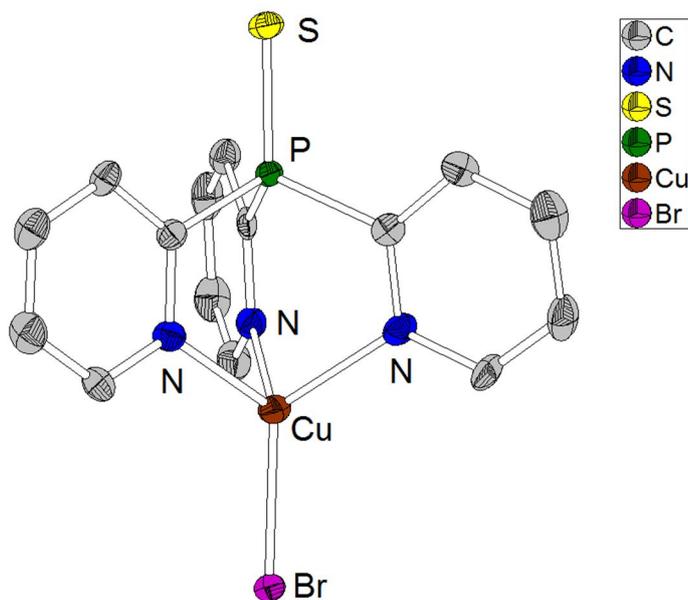
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn343		Anzahl Reflexe	33130
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot		unabhängige Reflexe	7632 [R(int) = 0.0768]
Kristallgröße	0.210 x 0.040 x 0.040 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	4265 [I > 2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 8	verwendete Reflexe	7632
Zellkonstanten	a = 8.6959(3) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	Analytical
	b = 29.6332(11) Å	β = 105.894(3)°	max./min. Transmission	0.9041 und 0.6549
	c = 14.5579(6) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.804 und -0.768 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	3608.0(2) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	direct/ difmap
Bestimmung der Zelle	17620 Reflexe von Theta 2 bis 27.1°		Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Summenformel	C <sub>16.50</sub> H <sub>14.25</sub> CuI <sub>N<sub>3.75</sub></sub> OP		Behandlung der Protonen	geom, constr
Molekulargewicht	502.48 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.850 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	7632 / 0 / 453
Abs.-koeffizient	3.021 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor (Goof)	0.689
F(000)	1956		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0492
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0300
Kommentar von Lars H. Finger	MeCN Molekül 2 (C33 C34 N8) über Inversionszentrum fehlgeordnet. Halbes Molekül pro asym. Einheit.			

## 7.1.9 [CuCl(tpyps)] · 1.5 MeCN



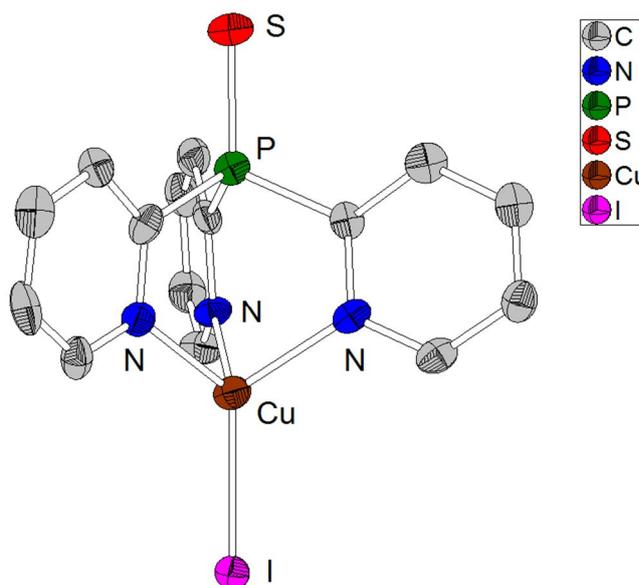
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv54		Anzahl Reflexe	13790
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot		unabhängige Reflexe	4187 [R(int) = 0.1005]
Kristallgröße	0.250 x 0.040 x 0.040 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	1823 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Pccn	Z = 8	verwendete Reflexe	4187
Zellkonstanten	a = 15.0776(12) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 30.280(2) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.8917 und 0.8576
	c = 8.6832(4) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.467 und -0.544 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	3964.3(4) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	4472 Reflexe von Theta 1.5 bis 25.9°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16.50</sub> ClCuN <sub>4.50</sub> PS		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	457.88 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.534 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	4187 / 0 / 243
Abs.-koeffizient	1.434 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.715
F(000)	1864		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0703
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0417
Kommentar von Lars H. Finger	Schlechte Streuung. Daher zu wenig <i>unique reflections</i> , woraus der zu geringe <i>GOOF</i> resultiert.			

## 7.1.10 [CuBr(tpyps)] · 2.5 MeCN



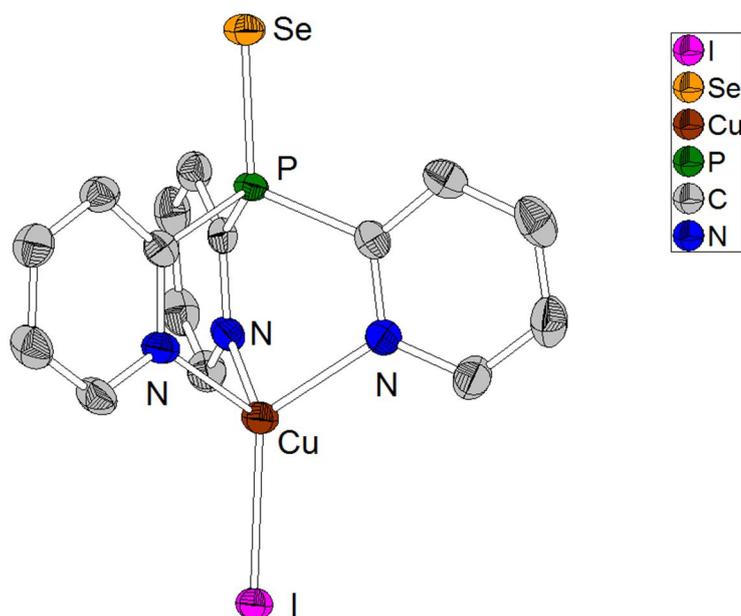
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv55		Anzahl Reflexe	17036
Habitus, Farbe	plättchenförmig, orangefarbig		unabhängige Reflexe	4804 [R(int) = 0.0599]
Kristallgröße	0.200 x 0.130 x 0.050 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	3562 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /a	Z = 4	verwendete Reflexe	4804
Zellkonstanten	a = 8.5838(3) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 15.2046(7) Å	β = 103.386(3)°	max./min. Transmission	0.7337 und 0.6731
	c = 17.8716(6) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.763 und -0.840 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	2269.11(15) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	11724 Reflexe von Theta 1.8 bis 27.2°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>19.50</sub> BrCuN <sub>5.50</sub> PS		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	543.39 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.591 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4804 / 0 / 283
Abs.-koeffizient	2.904 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.085
F(000)	1092		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1196
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0522
Kommentar von Lars H. Finger	Über Inversionszentrum fehlgeordnetes MeCN.			

## 7.1.11 [CuI(tpyps)] · 0.33 MeCN



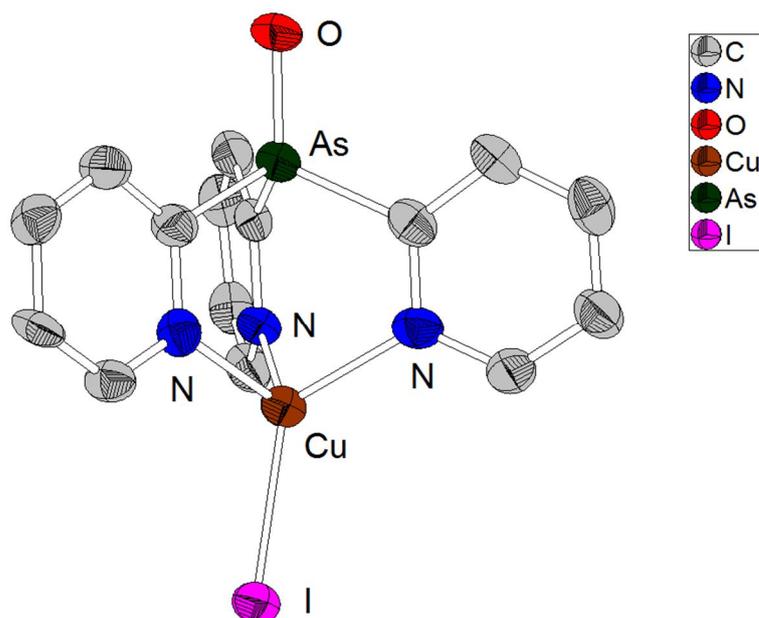
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	TGV40		Anzahl Reflexe	18930
Habitus, Farbe	blockförmig, orangefarbig		unabhängige Reflexe	10265 [R(int) = 0.0583]
Kristallgröße	0.310 x 0.280 x 0.180 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	6869 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Pc2 <sub>1</sub> b	Z = 4	verwendete Reflexe	10265
Zellkonstanten	a = 13.2413(5) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 15.7217(6) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.4993 und 0.4067
	c = 25.7987(11) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	1.097 und -0.665 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	5370.7(4) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	11285 Reflexe von Theta 1.5 bis 27.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>39</sub> Cu <sub>3</sub> I <sub>3</sub> N <sub>10</sub> P <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	1504.35 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.860 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	10265 / 1 / 623
Abs.-koeffizient	3.152 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.747
F(000)	2920		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0822
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0376
Kommentar von Lars H. Finger				

## 7.1.12 [CuI(tpypse)] · 2.5 MeCN



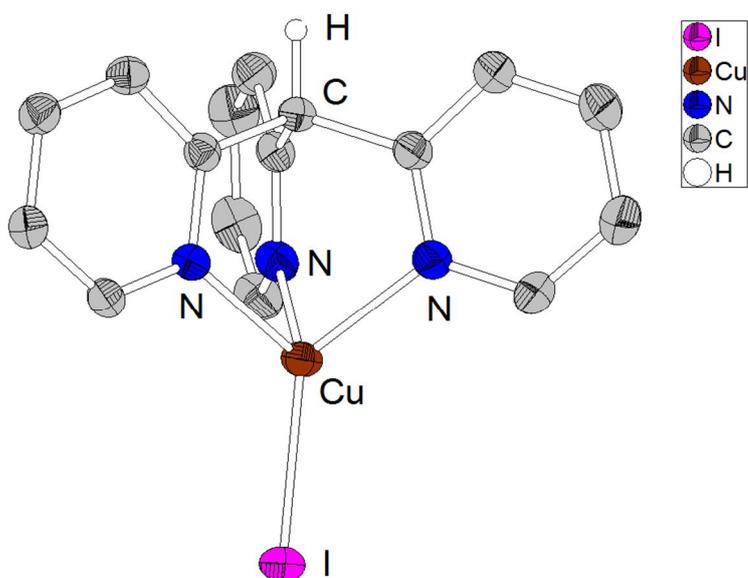
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv41		Anzahl Reflexe	13242
Habitus, Farbe	nadelförmig, orangefarbig		unabhängige Reflexe	5056 [R(int) = 0.0437]
Kristallgröße	0.440 x 0.110 x 0.040 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	3816 [I > 2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /a	Z = 4	verwendete Reflexe	5056
Zellkonstanten	a = 8.7685(3) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 15.6075(5) Å	β = 104.011(3)°	max./min. Transmission	0.6916 und 0.4536
	c = 18.0144(8) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.996 und -0.836 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	2392.00(16) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	11076 Reflexe von Theta 1.8 bis 27.2°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>19.50</sub> CuIN <sub>5.50</sub> PSe		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	637.28 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.770 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	5056 / 0 / 284
Abs.-koeffizient	3.809 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.865
F(000)	1236		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0613
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0298
Kommentar von Lars H. Finger	MeCN-Molekül 3 (C20 C21 N6) über Inversionszentrum fehlgeordnet.			

## 7.1.13 [CuI(tpyaso)] · 0.75 MeCN

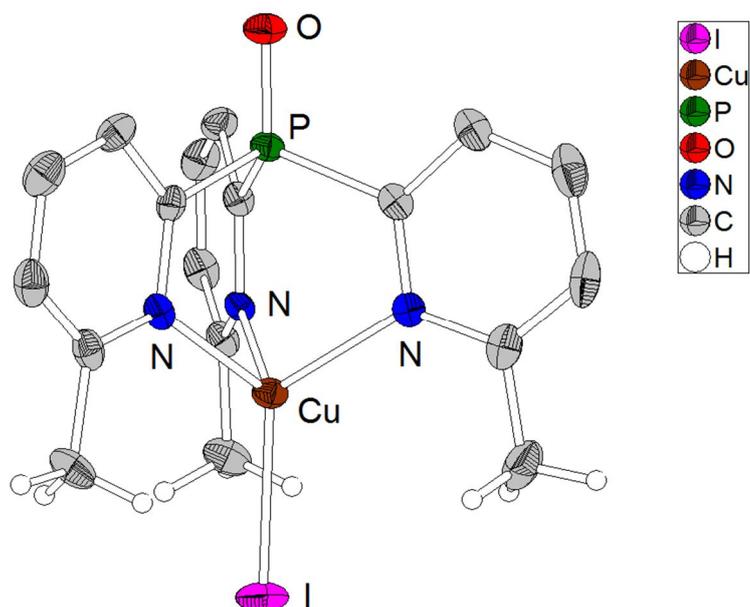


Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv58		Anzahl Reflexe	35607
Habitus, Farbe	nadelförmig, gelb		unabhängige Reflexe	35607 [R(int) = -(hklf5)]
Kristallgröße	0.280 x 0.050 x 0.040 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	16911 [I > 2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 8	verwendete Reflexe	35607
Zellkonstanten	a = 8.7081(4) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	Integration
	b = 29.7666(14) Å	β = 105.559(4)°	max./min. Transmission	0.8350 und 0.5068
	c = 14.5936(9) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	2.330 und -1.379 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	3644.2(3) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	direct/ difmap
Bestimmung der Zelle	16373 Reflexe von Theta 2.5 bis 27.2°		Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Summenformel	C <sub>16.50</sub> H <sub>14.25</sub> AsCuI <sub>3.75</sub> O		Behandlung der Protonen	geom, constr
Molekulargewicht	546.43 g/mol		verwendete Programme	SIR97
berechnete Dichte	1.992 Mg/m <sup>3</sup>			SHELXL-2014
Abs.-koeffizient	4.705 mm <sup>-1</sup>		Daten / restraints / Parameter	35607 / 0 / 454
F(000)	2100		Gütefaktor (Goof)	0.764
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1465
Kommentar von Lars H. Finger	Nicht-merohedrischer Zwilling. Zu geringer GOOF beruht vermutlich auf geringer Reflexzahl bzw. schlechter Streuung.		R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0580

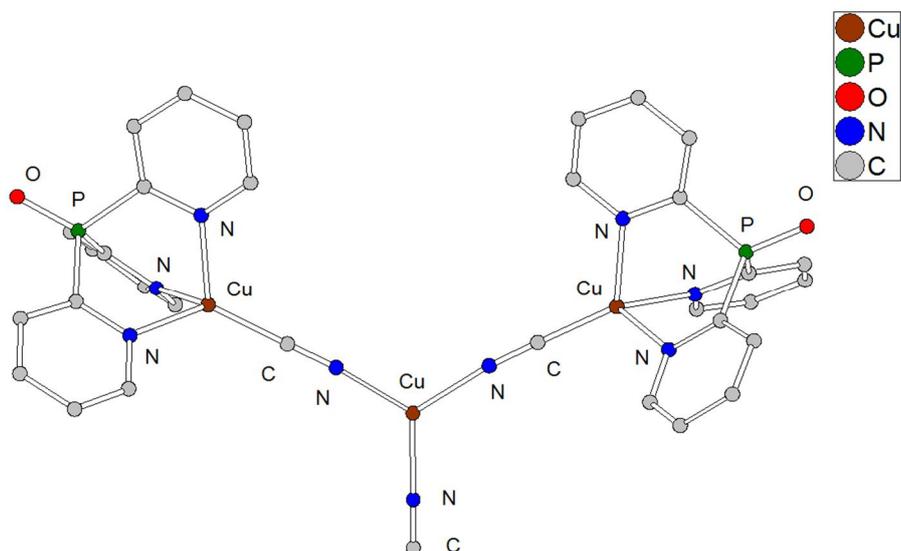
## 7.1.14 [CuI(tpym)]



Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn430		Anzahl Reflexe	47871
Habitus, Farbe	plättchenförmig, gelb		unabhängige Reflexe	6720 [R(int) = 0.1108]
Kristallgröße	0.490 x 0.250 x 0.100 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	5801 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 8	verwendete Reflexe	6720
Zellkonstanten	a = 14.7528(4) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 13.4193(3) Å	β = 90.266(2)°	max./min. Transmission	0.5605 und 0.2865
	c = 16.0010(4) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.534 und -0.906 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	3167.72(14) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	49953 Reflexe von Theta 1.3 bis 27.2°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> CuIN <sub>3</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	437.73 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.836 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	6720 / 0 / 379
Abs.-koeffizient	3.324 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.098
F(000)	1696		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0745
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0274
Kommentar von Lars H. Finger	<i>B-Alert zu additional (Pseudo)symmetry "C". Pseudosymmetrie, die sich auch in einem partiellen C- (und F-) Superlattice wiederfindet. Lösung in C2/c möglich, liefert jedoch R(int) von 0.19 und zwei fehlgeordnete Pyridyl-Ringe. Daher ist das Modell in P21/n zu bevorzugen.</i>			

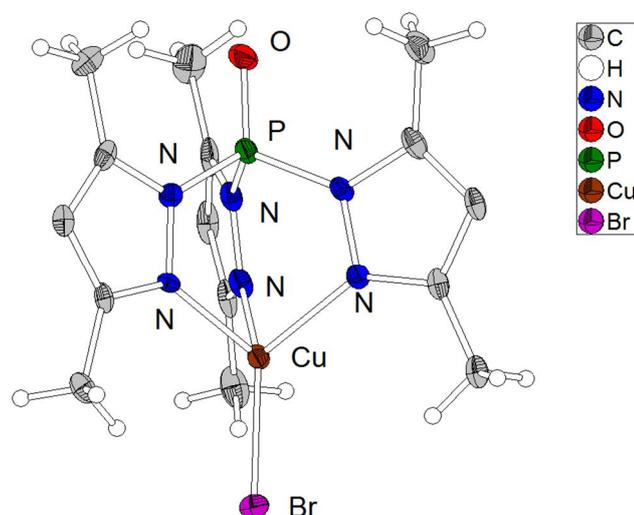
7.1.15 [CuI(t<sup>me</sup>pypo)]


Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn429		Anzahl Reflexe	13832
Habitus, Farbe	plättchenförmig, gelb		unabhängige Reflexe	3986 [R(int) = 0.0581]
Kristallgröße	0.200 x 0.120 x 0.060 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	3343 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4	verwendete Reflexe	3986
Zellkonstanten	a = 13.7147(5) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 8.2314(4) Å	β = 107.099(3)°	max./min. Transmission	0.7351 und 0.6669
	c = 17.4322(6) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.907 und -0.617 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1880.95(13) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	13840 Reflexe von Theta 1.6 bis 27.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> CuIN <sub>3</sub> OP		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	513.76 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2013 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.814 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	3986 / 0 / 229
Abs.-koeffizient	2.898 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.306
F(000)	1008		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0804
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0344
Kommentar von Lars H. Finger				

7.1.16  $[(\text{CuCN})_3(\text{tpyp})_2] \cdot 2 \text{ MeCN}$  (in MeCN kristallisiert)


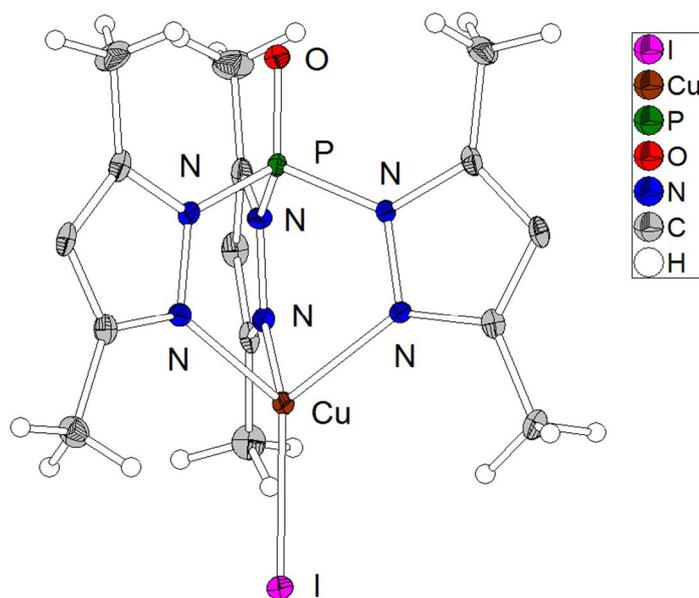
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71073 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn362new		Anzahl Reflexe	9517
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb		unabhängige Reflexe	3756 [R(int) = 0.0255]
Kristallgröße	0.45 x 0.27 x 0.19 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	3574 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Fdd2	Z = 8	verwendete Reflexe	3756
Zellkonstanten	a = 27.1473(8) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 33.0974(12) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6438
	c = 8.5649(3) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.350 und -0.249 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	7695.6(4) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	3756 Reflexe von Theta 2.5 bis 27.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F2</i>
Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>30</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>11</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	913.28 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.577 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	3756 / 1 / 251
Abs.-koeffizient	1.776 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.079
F(000)	3696		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0570
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0235
Kommentar von Lars H. Finger	<i>B-alerts</i> voraussichtlich nicht zu ändern. Evtl. sind sie mit stärkeren <i>restraints</i> in den Griff zu bekommen.			

## 7.1.17 [CuBr(tpz\*po)] · 1.5 MeCN



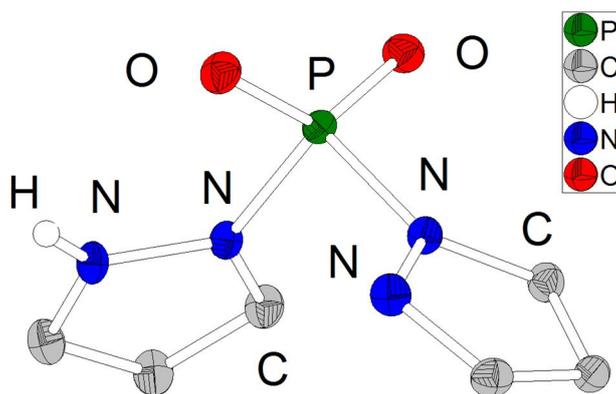
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv101		Anzahl Reflexe	29280
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos		unabhängige Reflexe	4893 [R(int) = 0.1183]
Kristallgröße	0.41 x 0.07 x 0.03 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	3491 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	C2/c	Z = 8	verwendete Reflexe	4893
Zellkonstanten	a = 24.046(5) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 15.284(3) Å	β = 111.790(5)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.5958
	c = 13.334(2) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.515 und -0.467 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	4550.2(15) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	5022 Reflexe von Theta 2.0 bis 27.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>25.50</sub> BrCuN <sub>7.50</sub> OP		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	537.38 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.569 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4893 / 3 / 316
Abs.-koeffizient	2.812 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.025
F(000)	2184		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0763
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0425
Kommentar von Lars H. Finger	Pro asym. Einheit liegen 1.5 Äquivalente Acetonitril vor, die über drei Positionen fehlgeordnet sind. Zwei dieser Positionen sind außerdem über eine zweizählige Drehachse fehlgeordnet. Einzelne Bindungslängen im MeCN-Molekül wurden über <i>DFIX</i> Kommandos <i>restrained</i> .			

## 7.1.18 [CuI(tpz\*po)] · MeCN

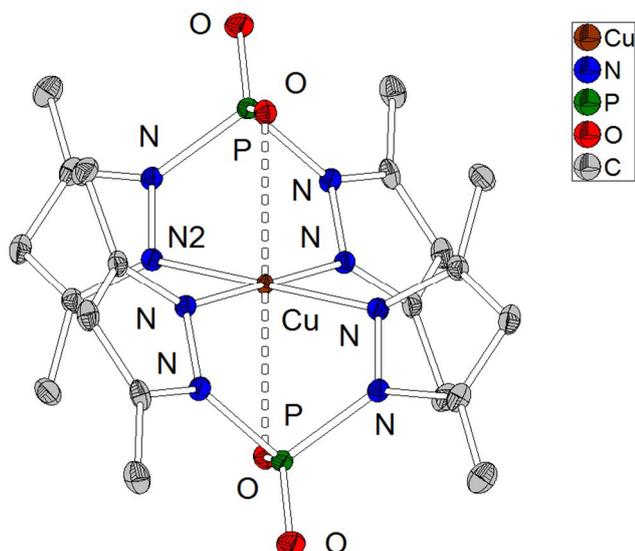


Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv99		Anzahl Reflexe	35711
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	3966 [R(int) = 0.0682]
Kristallgröße	0.43 x 0.19 x 0.17 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	3581 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 4	verwendete Reflexe	3966
Zellkonstanten	a = 7.749(2) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 21.684(5) Å	β = 90.192(9)°	max./min. Transmission	0.7453 und 0.5329
	c = 13.125(3) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.995 und -0.569 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	2205.5(10) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	4369 Reflexe von Theta 5.6 bis 25.2°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> CuIN <sub>7</sub> OP		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	563.84 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.698 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	3966 / 0 / 260
Abs.-koeffizient	2.485 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.047
F(000)	1120		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0653
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0260
Kommentar von Lars H. Finger				

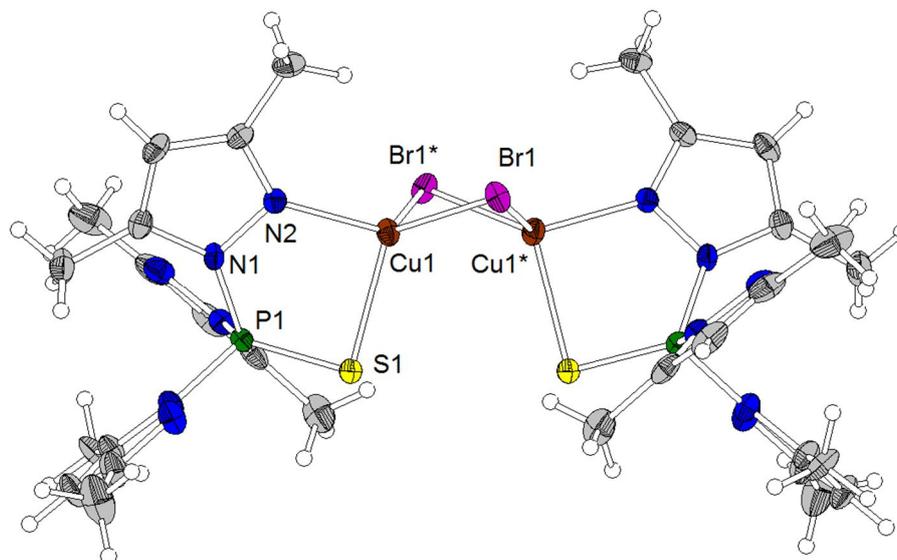
## 7.1.19 dpz\*po



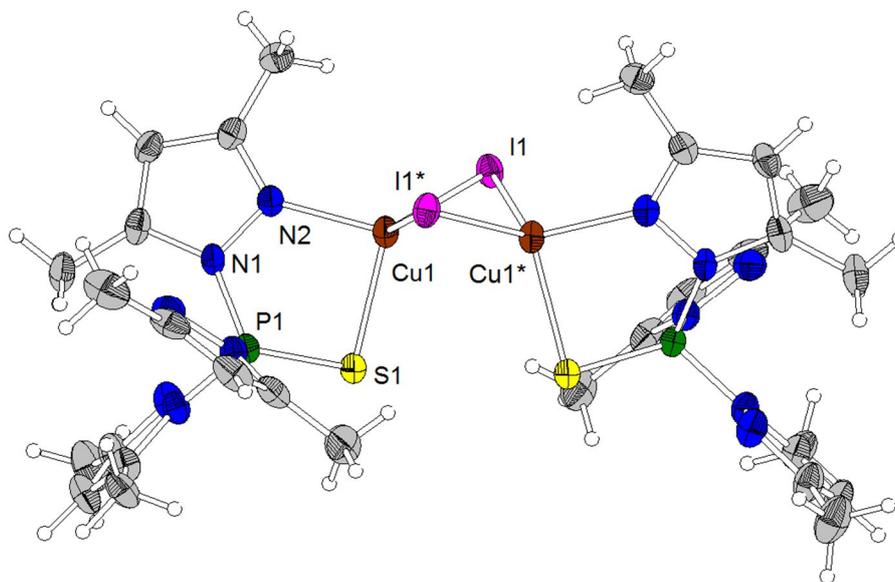
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71073 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv92a		Anzahl Reflexe	10812
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	1765 [R(int) = 0.0478]
Kristallgröße	0.350 x 0.240 x 0.180 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.7 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	1602 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4	verwendete Reflexe	1765
Zellkonstanten	a = 9.8418(9) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 11.1183(8) Å	β = 99.247(4)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6406
	c = 7.3227(6) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.458 und -0.416 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	790.87(11) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	134 Reflexe von Theta 3.3 bis 28.3°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P		Behandlung der Protonen	mixed, mixed
Molekulargewicht	198.13 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2013 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.664 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	1765 / 0 / 122
Abs.-koeffizient	0.317 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.116
F(000)	408		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0921
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0362
Kommentar von Lars H. Finger				

7.1.20 [Cu(dpz\*po)<sub>2</sub>]


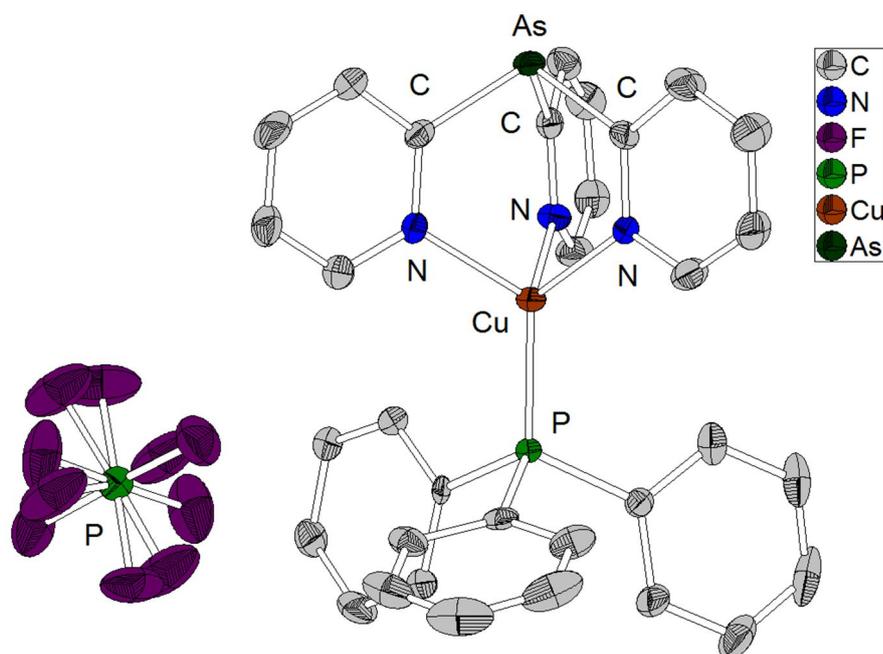
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71073 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv88_0m		Anzahl Reflexe	13659
Habitus, Farbe	blockförmig, hellblau		unabhängige Reflexe	2657 [R(int) = 0.0418]
Kristallgröße	0.24 x 0.19 x 0.14 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	2299 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 2	verwendete Reflexe	2657
Zellkonstanten	a = 7.7870(10) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 17.709(2) Å	β = 95.694(5)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6685
	c = 8.7459(13) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.506 und -0.406 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1200.1(3) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	2657 Reflexe von Theta 3.4 bis 27.7°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	569.98 g/mol		verwendete Programme	SIR92 SHELXL-97 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.577 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	2657 / 0 / 164
Abs.-koeffizient	1.089 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.203
F(000)	590		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0957
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0308
Kommentar von Lars H. Finger	bereits literaturbekannt			

7.1.21 [CuBr(tpz\*ps)]<sub>2</sub>


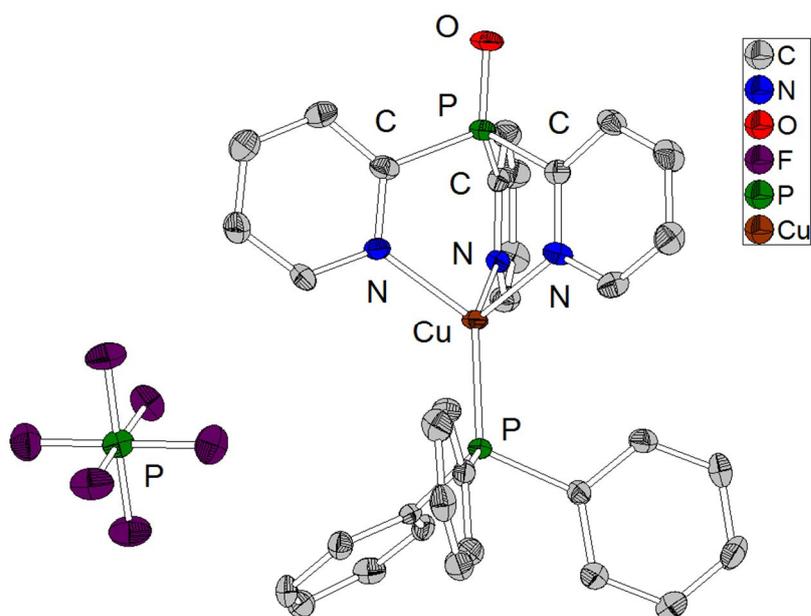
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71073 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	298(2) K
Bezeichnung	tgv102		Anzahl Reflexe	20994
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	4333 [R(int) = 0.0910]
Kristallgröße	0.450 x 0.360 x 0.310 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	4262 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Fdd2	Z = 16	verwendete Reflexe	4333
Zellkonstanten	a = 20.7400(8) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 29.6985(11) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.7122 und 0.4350
	c = 13.2401(5) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.535 und -0.849 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	8155.2(5) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	42254 Reflexe von Theta 2.0 bis 27.2°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> BrCu <sub>6</sub> PS		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	491.86 g/mol		verwendete Programme	SIR2011 SHELXL-2014 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.602 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4333 / 1 / 232
Abs.-koeffizient	3.223 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.034
F(000)	3968		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0787
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0312
Kommentar von Lars H. Finger	Bei der Integration/ Indizierung wird nur ein Teil der Reflexe (ca. 50%) indiziert, der Rest lässt sich nicht ordentlich indizieren. Dennoch wird eine Vollständigkeit von 100% erreicht.			

7.1.22 [CuI(tpz\*ps)]<sub>2</sub>


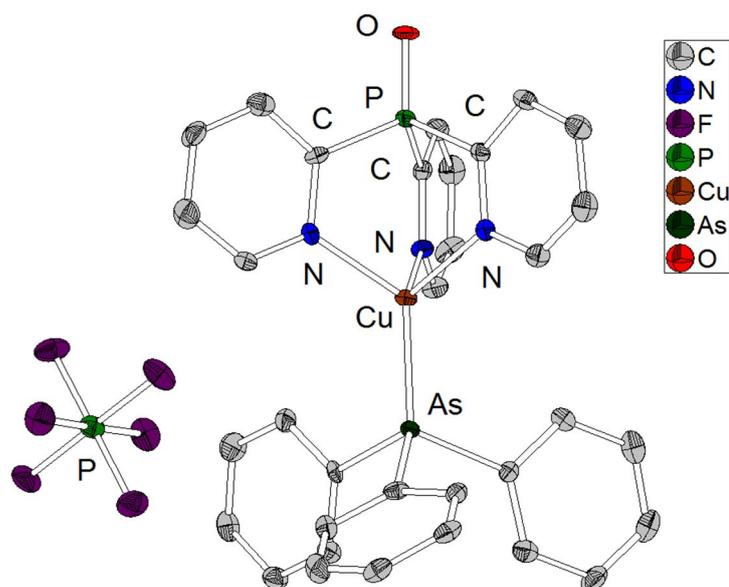
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgv79a		Anzahl Reflexe	17770
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	4482 [R(int) = 0.0346]
Kristallgröße	0.26 x 0.21 x 0.15 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	4267 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Fdd2	Z = 16	verwendete Reflexe	4482
Zellkonstanten	a = 21.0009(7) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 30.1898(11) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.6587 und 0.4945
	c = 13.3392(7) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.621 und -0.496 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	8457.2(6) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	16814 Reflexe von Theta 1.4 bis 27.2°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> CuIN <sub>6</sub> PS		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	538.85 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.693 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	4482 / 1 / 232
Abs.-koeffizient	2.678 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.996
F(000)	4256		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0586
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0240
Kommentar von Lars H. Finger				

7.1.23 [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpyas]PF<sub>6</sub> · CHCl<sub>3</sub>


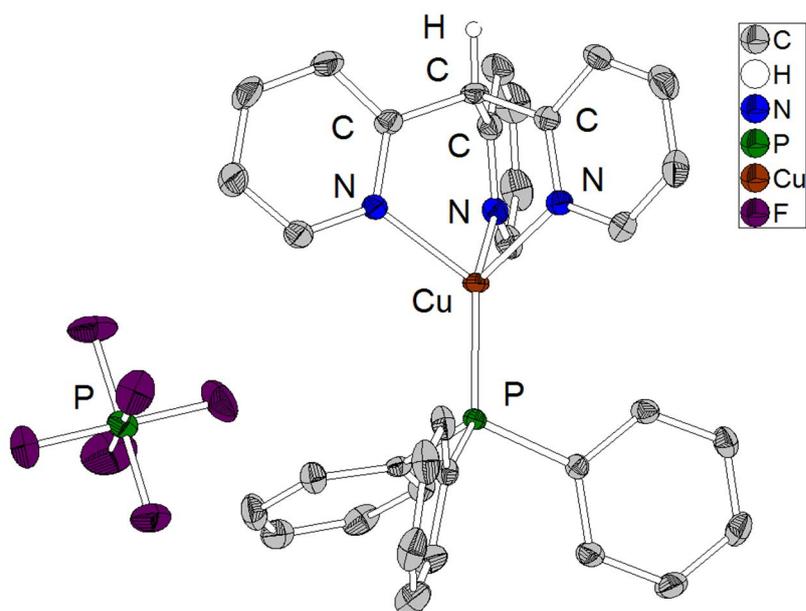
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71073 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	115(2) K
Bezeichnung	TGN475		Anzahl Reflexe	26522
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos		unabhängige Reflexe	8034 [R(int) = 0.0512]
Kristallgröße	0.455 x 0.159 x 0.070 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.8 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	6924 [I > 2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	Z = 2	verwendete Reflexe	8034
Zellkonstanten	a = 8.5576(4) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 19.0028(10) Å	β = 99.702(2)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6471
	c = 11.3590(6) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.728 und -0.387 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1820.76(16) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	119 Reflexe von Theta 2.5 bis 19.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> AsCl <sub>3</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	899.34 g/mol		verwendete Programme	ShelXS-97 SHELXL-2014 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.640 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	8034 / 1 / 471
Abs.-koeffizient	1.871 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.041
F(000)	900		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0758
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0350
Kommentar von Lars H. Finger				

7.1.24 [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub>


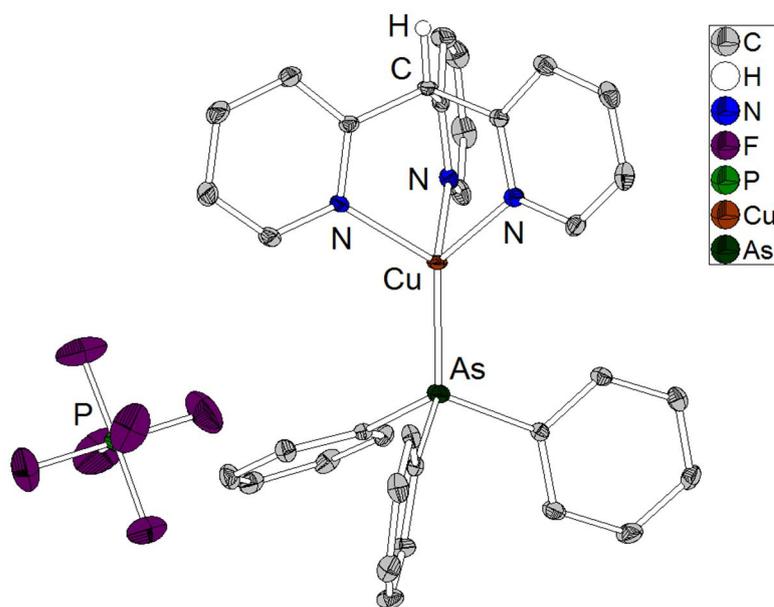
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn409		Anzahl Reflexe	75789
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	18260 [R(int) = 0.0860]
Kristallgröße	0.390 x 0.200 x 0.130 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	14688 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 8	verwendete Reflexe	18260
Zellkonstanten	a = 23.4261(16) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 15.0644(10) Å	β = 93.844(2)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6367
	c = 23.4236(15) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.965 und -0.913 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	8247.6(9) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	9968 Reflexe von Theta 2.3 bis 27.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>6</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>3</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	990.76 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014/7 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.596 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	18260 / 61 / 1066
Abs.-koeffizient	1.096 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.024
F(000)	3984		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1102
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0493
Kommentar von Lars H. Finger	Pseudomerohedrischer Zwilling mit <i>BASF</i> ca. 0.48. F-Atome über <i>eadp constrained</i> , genauso Chloroform-Moleküle ( <i>ebenso same</i> ).			

7.1.25 [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub>


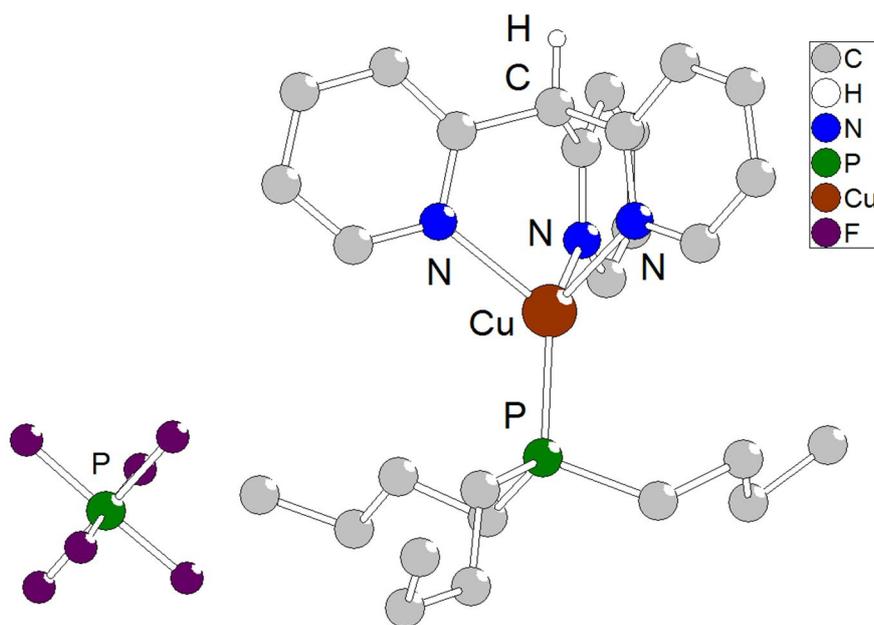
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn411		Anzahl Reflexe	150509
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	18536 [R(int) = 0.1198]
Kristallgröße	0.210 x 0.190 x 0.130 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	14642 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 8	verwendete Reflexe	18536
Zellkonstanten	a = 23.5975(13) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 15.0545(7) Å	β = 94.026(2)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6642
	c = 23.6115(13) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.627 und -0.495 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	8367.3(8) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	173 Reflexe von Theta 2.9 bis 17.8°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> AsCl <sub>6</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>2</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	1034.71 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014/7 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.643 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	18536 / 127 / 1076
Abs.-koeffizient	1.827 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.009
F(000)	4128		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0743
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0401
Kommentar von Lars H. Finger	Pseudomerohedrischer Zwilling mit <i>BASF</i> ca. 0.4. Moleküle um C69a+b und C70 - C73 über <i>SAME restrained</i> . Moleküle um C70 - c73 und C69a/b zusätzlich über <i>eadp constrained</i> .			

7.1.26 [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub> · CHCl<sub>3</sub>


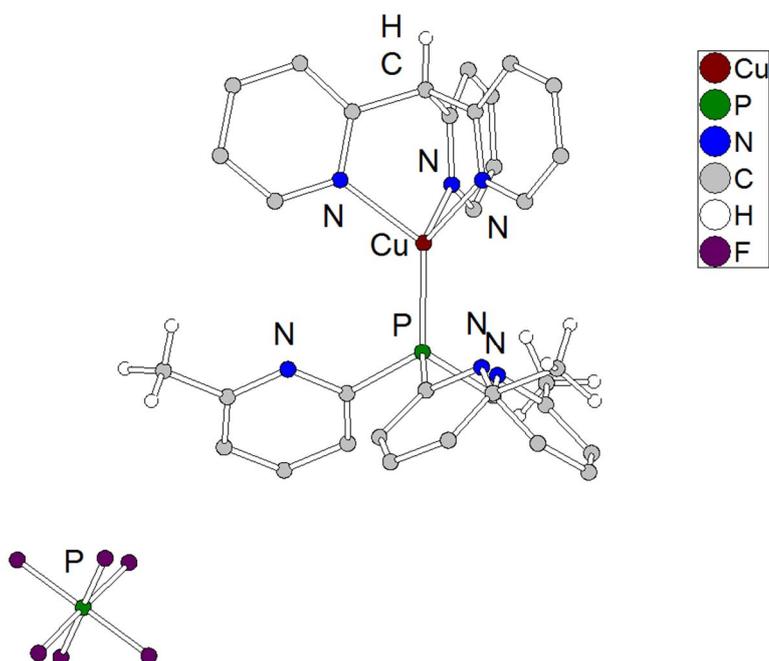
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn428		Anzahl Reflexe	26555
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos		unabhängige Reflexe	7884 [R(int) = 0.0370]
Kristallgröße	0.220 x 0.180 x 0.090 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	7265 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	Z = 2	verwendete Reflexe	7884
Zellkonstanten	a = 8.5970(3) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 18.9423(8) Å	β = 107.200(1)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6938
	c = 11.5950(5) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.456 und -0.476 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1803.77(13) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	148 Reflexe von Theta 3.6 bis 24.1°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	837.44 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014/7 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.542 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	7884 / 25 / 506
Abs.-koeffizient	0.978 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.030
F(000)	848		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0643
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0290
Kommentar von Lars H. Finger	<i>C-Alert: low data/parameter ratio: berechnet aus berechneter reflexanzahl 4105. Einige F-Atome mit isor-restraints verfeinert.</i>			

7.1.27 [Cu(AsPh<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub> · CHCl<sub>3</sub>


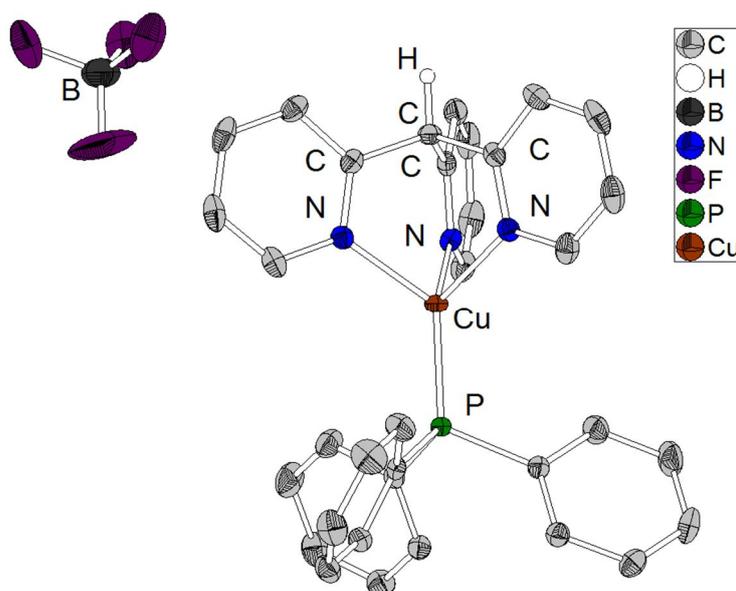
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71073 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn439		Anzahl Reflexe	55128
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	8710 [R(int) = 0.0332]
Kristallgröße	0.322 x 0.285 x 0.156 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	8222 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	Z = 2	verwendete Reflexe	8710
Zellkonstanten	a = 8.6252(4) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 18.9346(8) Å	β = 108.000(2)°	max./min. Transmission	0.7456 und 0.6630
	c = 11.7180(5) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.502 und -0.460 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1820.06(14) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	182 Reflexe von Theta 6.1 bis 25.7°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> AsCl <sub>3</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> P		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	881.39 g/mol		verwendete Programme	SIR-92 SHELXL-2014 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.608 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	8710 / 1 / 476
Abs.-koeffizient	1.828 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.038
F(000)	884		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0546
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0232
Kommentar von Lars H. Finger				

7.1.28 [Cu(PnBu<sub>3</sub>)tpym]PF<sub>6</sub> · CHCl<sub>3</sub>


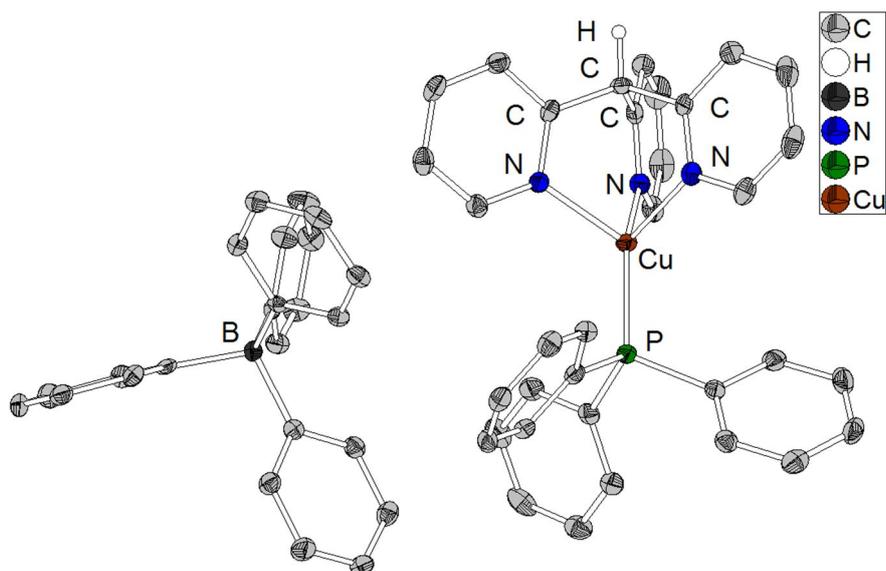
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71073 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	240(2) K
Bezeichnung	tgn488		Anzahl Reflexe	80116
Habitus, Farbe	blockförmig, braun		unabhängige Reflexe	9187 [R(int) = 0.0977]
Kristallgröße	0.368 x 0.221 x 0.056 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	4655 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 4	verwendete Reflexe	9187
Zellkonstanten	a = 15.768(3) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 11.119(2) Å	β = 95.535(7)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6479
	c = 23.717(5) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	1.138 und -0.501 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	4138.8(14) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	120 Reflexe von Theta 2.6 bis 18.4°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> Cl <sub>3.60</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	798.66 g/mol		verwendete Programme	SIR2011 SHELXL-2014 Ortep BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.282 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	9187 / 41 / 519
Abs.-koeffizient	0.886 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.179
F(000)	1641		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.3599
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.1139
Kommentar von Lars H. Finger	Die starke Fehlordnung sowie die hohe Messtemperatur (240 K) führen zu suboptimalen Strukturparametern, sehr hohen R-Werten, und sehr hohen Standardabweichungen.			

7.1.29 [Cu(t<sup>me</sup>pyp)tpym]PF<sub>6</sub> · 0.5 MeCN


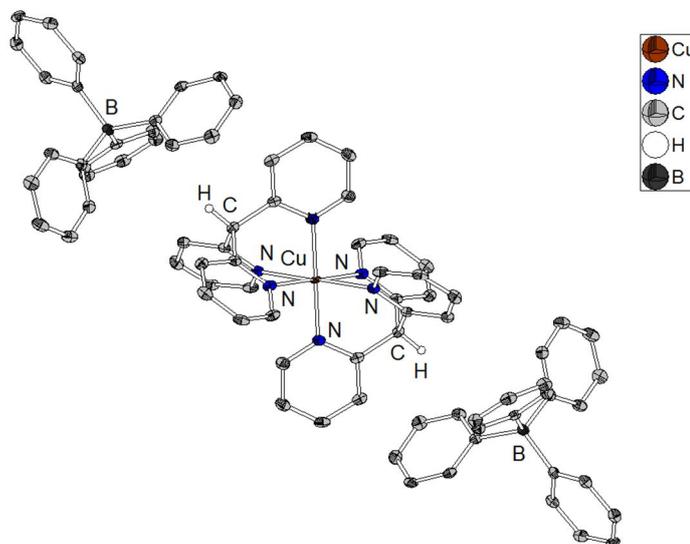
Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71073 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn442		Anzahl Reflexe	4795
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	2483 [R(int) = 0.0241]
Kristallgröße	0.226 x 0.184 x 0.091 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	97.2 %
Kristallsystem	trigonal		beobachtete Reflexe	1934 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	R $\bar{3}$	Z = 6	verwendete Reflexe	2483
Zellkonstanten	a = 11.9033(13) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 11.9033 Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6783
	c = 42.7640(52) Å	γ = 120°	max./min. Restelektronendichte	0.508 und -0.651 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	5247.4(10) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	3162 Reflexe von Theta 2.8 bis 27.0°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>32.50</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>6.50</sub> P <sub>2</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	783.65 g/mol		verwendete Programme	SIR92 SHELXL-2013 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.488 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	2483 / 3 / 154
Abs.-koeffizient	0.784 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.023
F(000)	2406		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0973
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0394
Kommentar von Lars H. Finger	Zwei stark abweichende Reflexe über <i>OMIT</i> herausgelöscht. MeCN über Inversionszentrum fehlgeordnet und mit <i>Dfix/ dang/ eadp re/constrained</i> .			

7.1.30 [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BF<sub>4</sub> · 0.5 CHCl<sub>3</sub>


Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn448		Anzahl Reflexe	28280
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos		unabhängige Reflexe	2458 [R(int) = 0.1142]
Kristallgröße	0.291 x 0.043 x 0.041 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.1 %
Kristallsystem	trigonal		beobachtete Reflexe	1742 [I > 2σ(I)]
Raumgruppe	R $\bar{3}c$	Z = 12	verwendete Reflexe	2458
Zellkonstanten	a = 12.8635(6) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 12.8635 Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.7456 und 0.6837
	c = 67.361(3) Å	γ = 120°	max./min. Restelektronendichte	0.940 und -0.389 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	9652.9(10) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	117 Reflexe von Theta 4.1 bis 19.7°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>34.50</sub> H <sub>28.50</sub> BCl <sub>1.50</sub> CuF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> P		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	719.60 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014/7 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.485 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	2458 / 6 / 150
Abs.-koeffizient	0.907 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.037
F(000)	4404		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0958
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383
Kommentar von Lars H. Finger	F2 über <i>ISOR 0.02 0.02 restrained</i> .			

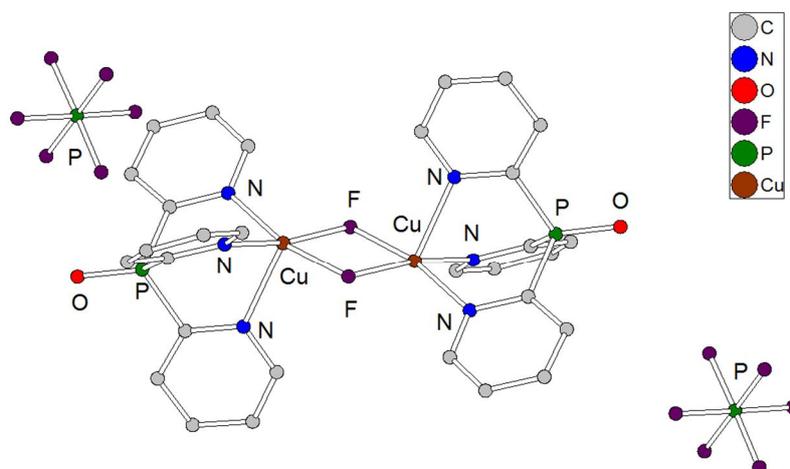
7.1.31 [Cu(PPh<sub>3</sub>)tpym]BPh<sub>4</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub>


Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn459		Anzahl Reflexe	54250
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos		unabhängige Reflexe	11572 [R(int) = 0.0406]
Kristallgröße	0.319 x 0.267 x 0.064 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	9836 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>	Z = 4	verwendete Reflexe	11572
Zellkonstanten	a = 19.4837(7) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 11.1499(4) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.7456 und 0.6812
	c = 24.6713(9) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.310 und -0.260 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	5359.6(3) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	9967 Reflexe von Theta 2.7 bis 26.6°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> BCl <sub>6</sub> CuN <sub>3</sub> P		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	1131.05 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014/7 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.402 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	11572 / 1 / 649
Abs.-koeffizient	0.780 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.069
F(000)	2328		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0662
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0294
Kommentar von Lars H. Finger				

7.1.32  $[\text{Cu}(\text{tpym})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ 


Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn458		Anzahl Reflexe	38435
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos		unabhängige Reflexe	7430 [R(int) = 0.0931]
Kristallgröße	0.098 x 0.093 x 0.058 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	5289 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Pbca	Z = 4	verwendete Reflexe	7430
Zellkonstanten	a = 16.8383(7) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 18.0912(6) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6897
	c = 22.0674(9) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.588 und -0.477 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	6722.3(5) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	119 Reflexe von Theta 4.0 bis 18.6°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>68</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> CuN <sub>6</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	1435.28 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.418 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / restraints / Parameter	7430 / 0 / 439
Abs.-koeffizient	0.617 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.013
F(000)	2972		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1257
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0490
Kommentar von Lars H. Finger				

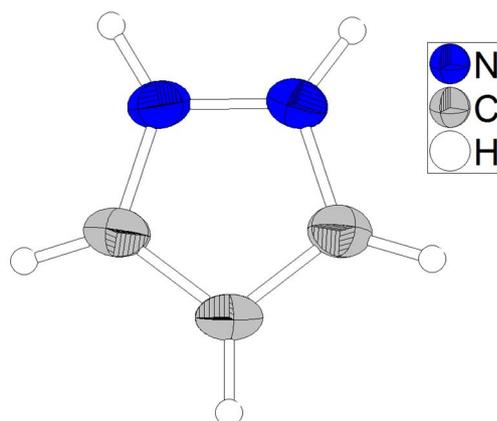
Kristallisation: Die Kristalle wurden erhalten durch Überschichten einer mit  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{tpym}]\text{BPh}_4$  gesättigten chloroformhaltigen Lösung mit *n*-Pentan in Gegenwart von Spuren an Luft.

7.1.33 [CuF(tpypo)]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>


Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn413		Anzahl Reflexe	14772
Habitus, Farbe	plättchenförmig, gelb-blau		unabhängige Reflexe	4001 [R(int) = 0.0660]
Kristallgröße	0.250 x 0.060 x 0.040 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	99.9 %
Kristallsystem	monoklin		beobachtete Reflexe	2890 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 2	verwendete Reflexe	4001
Zellkonstanten	a = 10.4480(10) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 12.6833(11) Å	β = 94.290(3)°	max./min. Transmission	0.7455 und 0.6320
	c = 13.7639(12) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.555 und -0.954 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	1818.8(3) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	3789 Reflexe von Theta 2.5 bis 26.8°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	1017.51 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2013 Ortep-3 BRUKER D8 Quest software
berechnete Dichte	1.858 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4001 / 0 / 262
Abs.-koeffizient	1.458 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.119
F(000)	1012		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1301
Diffraktometertyp	D8 Quest (Bruker AXS Inc.)		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0422
Kommentar von Lars H. Finger				

Kristallisation: Die Kristalle wurden erhalten durch Überschichten einer mit [Cu(OPPh<sub>3</sub>)tpypo]PF<sub>6</sub> gesättigten chloroformhaltigen Lösung mit *n*-Pentan in Gegenwart von Spuren an Luft.

## 7.1.34 1H-Pyrazol



Kristallzüchter	Timo Gneuß		Wellenlänge	0.71069 Å
Lösung, Verfeinerung	Lars H. Finger		Temperatur	100(2) K
Bezeichnung	tgn305		Anzahl Reflexe	2392
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos		unabhängige Reflexe	755 [R(int) = 0.0700]
Kristallgröße	0.41 x 0.11 x 0.08 mm <sup>3</sup>		Vollständigkeit bis Theta 25.00°	100.0 %
Kristallsystem	orthorhombisch		beobachtete Reflexe	485 [I>2σ(I)]
Raumgruppe	Pnca	Z = 8	verwendete Reflexe	755
Zellkonstanten	a = 6.8110(8) Å	α = 90°	Absorptionskorrektur	<i>Multiscan</i>
	b = 8.2490(10) Å	β = 90°	max./min. Transmission	0.9931 und 0.9655
	c = 12.581(2) Å	γ = 90°	max./min. Restelektronendichte	0.174 und -0.206 e/Å <sup>-3</sup>
Volumen	706.85(17) Å <sup>3</sup>		Strukturlösung	<i>direct/ difmap</i>
Bestimmung der Zelle	1545 Reflexe von Theta 3.0 bis 26.8°		Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		Behandlung der Protonen	<i>geom, constr</i>
Molekulargewicht	68.08 g/mol		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014/7 Ortep-3 STOE IPDS2 software
berechnete Dichte	1.280 Mg/m <sup>3</sup>		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	755 / 0 / 53
Abs.-koeffizient	0.086 mm <sup>-1</sup>		Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	1.093
F(000)	288		R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1619
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2		R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0615
Kommentar von Lars H. Finger	H-Atome wurden bzgl. ihrer Auslenkungsparameter den Parent-N-Atomen angepasst.			

## 8 Literaturverzeichnis

- (1) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- (2) <http://www.lgoledlight.com/index.do> (**08.09.2015**).
- (3) <http://www.osram-oled.com/oled/en/> (**08.09.2015**).
- (4) <http://www.elektronikpraxis.vogel.de/opto/articles/423186/> (**08.09.2015**).
- (5) <http://www.hwk-ff.de/beratung/innovation-technologie/technologietransfer/osram-baut-leuchtdioden-produktion-in-regensburg-auf.html> (**08.09.2015**).
- (6) <http://www.displaysearch.com/cps/rde/xchg/displaysearch/hs.xsl/index.asp> (**08.09.2015**).
- (7) [http://www.wts.de/de/docs/20140127\\_WTS\\_OLED\\_Studie\\_Final.pdf](http://www.wts.de/de/docs/20140127_WTS_OLED_Studie_Final.pdf) (**08.09.2015**).
- (8) <http://www.oled-info.com/ubi-sees-oled-lighting-market-growing-82-million-2015-47-billion-2020> (**08.09.2015**).
- (9) <http://www.osram-oled.com/media/resource/HIRES/335717/335789/einfhrung-in-die-oled-technologie.pdf>.
- (10) D. Volz, M. Wallesch, C. Flechon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1988-2011.
- (11) S. Kappaun, C. Slugovc, E. List, *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1527-1547.
- (12) H. J. Round, *Elect. World* **1907**, *49*, 309.
- (13) O. V. Lossev, *Phil. Mag. Ser.* **1928**, *6*, 1024-1044.
- (14) N. Zheludev, *Nature Photon.* **2007**, *1*, 189-192.
- (15) G. Destriau, *J. Chim. Phys.* **1936**, *33*, 587-625.
- (16) M.-A. De Paoli, W. A. Gazotti, *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 410-424.
- (17) J. H. Park, S. H. Lee, J. S. Kim, A. K. Kwon, H. L. Park, S. D. Han, *J. Lumin.* **2007**, *126*, 566-570.
- (18) H. Kobayashi, K. Ohmi, K. Ichino, T. Kunimoto, *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 11-14.
- (19) H. Takashima, K. Shimada, N. Miura, T. Katsumata, Y. Inaguma, K. Ueda, M. Itoh, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3699-3702.
- (20) A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys. PCB* **1953**, *50*, 64-68.
- (21) A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys. PCB* **1953**, *50*, 261-263.
- (22) M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043.
- (23) W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229-231.
- (24) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- (25) M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, *403*, 750-753.
- (26) R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293-8301.
- (27) H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622-2652.
- (28) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234-238.
- (29) H. Yersin (Editor), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- (30) H. Yersin, *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*, in "Transition Metal and Rare Earth Compounds", H. Yersin (Editor), Springer, Berlin Heidelberg, **2004**, Vol. 241, Seiten 1-26.

- (31) G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, *357*, 477-479.
- (32) W. A. MacDonald, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 4-10.
- (33) U. Betz, M. Kharrazi Olsson, J. Marthy, M. F. Escolá, F. Atamny, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200*, 5751-5759.
- (34) M. A. Martínez, J. Herrero, M. T. Gutiérrez, *Thin Solid Films* **1995**, *269*, 80-84.
- (35) V. Teixeira, H. N. Cui, L. J. Meng, E. Fortunato, R. Martins, *Thin Solid Films* **2002**, *420-421*, 70-75.
- (36) M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 76-86.
- (37) T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S35.
- (38) C. Nie, F. Li, J. Wu, Q. Zeng, P. C. Ooi, C. P. Veeramalai, T. Guo, *Vacuum* **2015**, *121*, 70-74.
- (39) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.
- (40) Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2943-2970.
- (41) A. Chaskar, H.-F. Chen, K.-T. Wong, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3876-3895.
- (42) V. Bulović, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 455-460.
- (43) P. E. Burrows, V. Bulović, G. Gu, V. Kozlov, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Thin Solid Films* **1998**, *331*, 101-105.
- (44) S. R. Forrest, P. E. Burrows, V. Bulovic, V. Kozlov, Z. Shen, M. E. Thompson, *Mater. Lett.* **1998**, *34*, 103-110.
- (45) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610-3616.
- (46) W. Brütting, C. Adachi (Editoren), *Physics of Organic Semiconductors*, 2. Auflage, Wiley-VCH, **2012**.
- (47) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151-154.
- (48) P.-T. Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380-395.
- (49) C.-L. Ho, H. Li, W.-Y. Wong, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 261-285.
- (50) J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J. A. G. Williams, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2401-2425.
- (51) C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4418-4441.
- (52) J. A. G. Williams, S. Develay, D. L. Rochester, L. Murphy, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596-2611.
- (53) T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290-9299.
- (54) M. Wallesch, D. Volz, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6578-6590.
- (55) F. Dumur, *Org. Electron.* **2015**, *21*, 27-39.
- (56) M. J. Leidl, F.-R. Kühle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11823-11836.
- (57) D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopfer, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2292-2305.
- (58) C. L. Linfoot, M. J. Leidl, P. Richardson, A. F. Rausch, O. Chepelin, F. J. White, H. Yersin, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10854-10861.
- (59) S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Tanaka, S. Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. Zhang, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 330-336.
- (60) A. Chihaya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 060101-060111.
- (61) O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2006**, *137*, 811-824.

- (62) D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 336-347.
- (63) R. A. Marcus, P. Siders, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 622-630.
- (64) M. Malagoli, J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 13-17.
- (65) J. Pacansky, R. J. Waltman, H. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 55-59.
- (66) K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5551-5556.
- (67) H. Yersin (Editor), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, Seiten 1-38.
- (68) H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, *Organometallic Emitters for OLEDs: Triplet Harvesting, Singlet Harvesting, Case Structures, and Trends*, in "Physics of Organic Semiconductors", W. Brütting, C. Adachi (Editoren), Wiley-VCH Verlag, **2012**, Seiten 371-424.
- (69) H. Yersin, *Proc. SPIE* **2004**, 5214, 124-132.
- (70) J. W. Verhoeven, *Journal*, 1996, **68**, 2223.
- (71) T. Sato, M. Uejima, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 870-878.
- (72) K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1233-1271.
- (73) N. C. Giebink, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 235215.
- (74) H. Yersin (Editor), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, Seite 5.
- (75) T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9813-9822.
- (76) G. Kenichi, K. Yuichiro, S. Hiroyuki, A. Chihaya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, L937.
- (77) M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14-19.
- (78) N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, 1. Auflage, University Science Books, **2010**.
- (79) [http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat\\_Fak\\_IV/Physikalische\\_Chemie/Yersin/SiHa.pdf](http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Yersin/SiHa.pdf) (**05.09.2015**).
- (80) M. Kleinschmidt, C. van Wüllen, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **2015**, 142, 094301.
- (81) G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 450, 292-296.
- (82) K.-C. Tang, K. L. Liu, I. C. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 386, 437-441.
- (83) Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**, Seite 99.
- (84) N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 113-124.
- (85) N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 280, 69-115.
- (86) P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3625-3648.
- (87) P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5121-5132.
- (88) O. Horváth, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135-136, 303-324.
- (89) C. Kütal, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 213-252.
- (90) D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 243-266.
- (91) K. Tsuge, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 204-208.
- (92) V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 323-334.
- (93) V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, W. K.-M. Fung, C.-R. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 17-41.

- (94) X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang, C.-Z. Lu, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3910-3920.
- (95) M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348-10351.
- (96) S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 542-551.
- (97) Z. Liu, J. Qiu, F. Wei, J. Wang, X. Liu, M. G. Helander, S. Rodney, Z. Wang, Z. Bian, Z. Lu, M. E. Thompson, C. Huang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2368-2373.
- (98) A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1992-2001.
- (99) A. Wada, Q. Zhang, T. Yasuda, I. Takasu, S. Enomoto, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5340-5342.
- (100) Q. Zhang, J. Ding, Y. Cheng, L. Wang, Z. Xie, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2983-2990.
- (101) Q. Zhang, T. Komino, S. Huang, S. Matsunami, K. Goushi, C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2327-2336.
- (102) Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 432-436.
- (103) D. M. Zink, D. Volz, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flügge, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4471-4486.
- (104) J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499-9508.
- (105) R. Czerwieniec, K. Kowalski, H. Yersin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9826-9830.
- (106) C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894-1904.
- (107) H. Yersin, M. J. Leitl, R. Czerwieniec, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2014**, *9183*, 22-21.
- (108) A. Bossi, A. F. Rausch, M. J. Leitl, R. Czerwieniec, M. T. Whited, P. I. Djurovich, H. Yersin, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12403-12415.
- (109) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055-3066.
- (110) Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638-655.
- (111) R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8300-8334.
- (112) R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8178-8211.
- (113) G. M. Farinola, R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3467-3482.
- (114) T. Hu, L. He, L. Duan, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4206-4215.
- (115) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304-4312.
- (116) Y. You, S. Y. Park, *Dalton Trans.* **2009**, 1267-1282.
- (117) D. Volz, Y. Chen, M. Wallesch, R. Liu, C. Fléchon, D. M. Zink, J. Friedrichs, H. Flügge, R. Steininger, J. Göttlicher, C. Heske, L. Weinhardt, S. Bräse, F. So, T. Baumann, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2538-2543.
- (118) M. Wallesch, D. Volz, C. Fléchon, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, *Proc. SPIE* **2014**, *9183*, 918309-918311.
- (119) A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185-2193.
- (120) A. Robertazzi, A. Magistrato, P. de Hoog, P. Carloni, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5873-5881.

- (121) A. Lavie-Cambot, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D. M. Bassani, N. D. McClenaghan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2572-2584.
- (122) L.-Y. Zou, M.-S. Ma, Z.-L. Zhang, H. Li, Y.-X. Cheng, A.-M. Ren, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2627-2638.
- (123) M. G. Fraser, H. van der Salm, S. A. Cameron, A. G. Blackman, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2980-2992.
- (124) G. Accorsi, N. Armaroli, B. Delavaux-Nicot, A. Kaeser, M. Holler, J.-F. Nierengarten, A. Degli Esposti, *J. Mol. Struct. Theochem* **2010**, *962*, 7-14.
- (125) O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Seguy, J. Navarro, P. Destruel, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 3077-3079.
- (126) R. Venkateswaran, M. S. Balakrishna, S. M. Mobin, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6535-6541.
- (127) J. Yuasa, M. Dan, T. Kawai, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16096-16101.
- (128) I. Andres-Tome, J. Fyson, F. Baiao Dias, A. P. Monkman, G. Iacobellis, P. Coppo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8669-8674.
- (129) S.-M. Kuang, D. G. Cuttell, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3313-3322.
- (130) K. Saito, T. Arai, N. Takahashi, T. Tsukuda, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2006**, 4444-4448.
- (131) D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff, K. V. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 83-92.
- (132) Z. A. Siddique, Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Nozaki, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6366-6378.
- (133) V. Kalsani, M. Schmittel, A. Listorti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2061-2067.
- (134) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, J. W. Aronson, R. Haiges, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Organometallics* **2012**, *31*, 7983-7993.
- (135) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, B. L. Conley, R. Haiges, M. T. Whited, T. J. Williams, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7176-7179.
- (136) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6696-6698.
- (137) M. J. Leitzl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16032-16038.
- (138) K. J. Lotito, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3690-3692.
- (139) M. Osawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801-1803.
- (140) T. S. Teets, D. V. Partyka, A. J. Esswein, J. B. Updegraff, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6218-6220.
- (141) M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa, M. Yashima, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8369-8378.
- (142) K. Tsuge, Y. Chishina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Coord. Chem. Rev.*
- (143) H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9667-9675.
- (144) P. Aslanidis, P. J. Cox, S. Divanidis, A. C. Tsipis, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6875-6886.
- (145) D. Volz, M. Wallesch, S. L. Grage, J. Göttlicher, R. Steininger, D. Batchelor, T. Vitova, A. S. Ulrich, C. Heske, L. Weinhardt, T. Baumann, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7837-7847.
- (146) H. Xu, C.-H. Zhu, C. Xue, Y.-C. Gao, R.-Y. Huang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 948-952.

- (147) P. P. Mazzeo, L. Maini, A. Petrolati, V. Fattori, K. Shankland, D. Braga, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9448-9455.
- (148) A. Acosta, J. I. Zink, J. Cheon, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 427-432.
- (149) V. Pawlowski, G. Knör, C. Lennartz, A. Vogler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 3167-3171.
- (150) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842-1844.
- (151) J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3148-3158.
- (152) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288-6294.
- (153) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4948-4952.
- (154) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3904-3905.
- (155) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3170-3177.
- (156) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3165-3170.
- (157) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943-980.
- (158) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- (159) C. Pettinari, *La Chimica e l'Industria* **2004**, 10, 94-100.
- (160) S. Trofimenko, *J. Chem. Educ.* **2005**, 82, 1715.
- (161) S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 17-22.
- (162) S. Trofimenko, J. R. Long, T. Nappier, S. G. Shore, *Poly(1-pyrazolyl)borates, Their Transition-Metal Complexes, and Pyrazaboles*, in "Inorganic Syntheses", R. W. Parry (Editor), John Wiley & Sons, **1970**, Vol. 12, Seiten 99-109.
- (163) G. G. Lobbia, F. Bonati, P. Ceccih, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1991**, 21, 1141-1151.
- (164) S. Trofimenko, *The Coordination Chemistry of Pyrazole-Derived Ligands*, in "Prog. Inorg. Chem.", John Wiley & Sons, **2007**, Seiten 115-210.
- (165) W. Ternes, *Biochemie der Elemente: Anorganische Chemie biologischer Prozesse*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2013**.
- (166) M. M. Díaz-Requejo, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Organometallics* **1998**, 17, 3051-3057.
- (167) M. M. Díaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, F. Prieto, P. J. Pérez, *Organometallics* **1999**, 18, 2601-2609.
- (168) M. M. Díaz-Requejo, A. Caballero, T. R. Belderraín, M. C. Nicasio, S. Trofimenko, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 978-983.
- (169) K. W. Yang, Y. Q. Yin, D. S. Jin, *Chi. Chem. Lett.* **1994**, 5, 341-342.
- (170) G. G. Lobbia, C. Pettinari, F. Marchetti, B. Bovio, P. Cecchi, *Polyhedron* **1996**, 15, 881-890.
- (171) G. G. Lobbia, J. V. Hanna, M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2004**, 951-958.
- (172) N. Kitajima, T. Koda, Y. Morooka, *Chem. Lett.* **1988**, 17, 347-350.
- (173) G. G. Lobbia, M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2333-2340.
- (174) G. G. Lobbia, S. Calogero, B. Bovio, P. Cecchi, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 440, 27-40.
- (175) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- (176) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- (177) B. Miehlisch, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200-206.
- (178) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297-3305.
- (179) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571-2577.

- (180) A. Jesser, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1-17.
- (181) D. R. McMillin, K. M. McNett, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1201-1220.
- (182) M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 782-791.
- (183) M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2285-2290.
- (184) R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter, **2007**, Seiten 423-425.
- (185) H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1937**, *161*, 220-235.
- (186) R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter, **2007**, Seiten 395-403.
- (187) U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 5. Auflage, Teubner, **2006**, Seiten 122-124.
- (188) K. Fujisawa, K. Fujita, T. Takahashi, N. Kitajima, Y. Moro-oka, Y. Matsunaga, Y. Miyashita, K.-i. Okamoto, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1188-1190.
- (189) N. Kitajima, K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Morooka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9232-9233.
- (190) T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 399-404.
- (191) C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 11. Auflage, Oldenbourg, **1996**.
- (192) M. Fritz, *Synthese und Charakterisierung von Cu(I)-Komplexen als Emittermaterial in organischen Leuchtdioden*, Bachelorarbeit, Uni Marburg, **2013**. (betreut von Timo Gneuß)
- (193) G. L. C. La Bastide, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **1927**, *30*, 664.
- (194) J. P. Wibaut, G. L. C. la Bastide, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1933**, *52*, 493-498.
- (195) F. G. Mann, J. Watson, *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 502-531.
- (196) W. R. McWhinnie, G. C. Kulasingam, J. C. Draper, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1199-1203.
- (197) J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433-1456.
- (198) H. B. Goodbrand, N.-X. Hu, *J. Org. Chem.* **1998**, *64*, 670-674.
- (199) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558-5607.
- (200) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400-5449.
- (201) E. Sperotto, G. P. M. van Klink, G. van Koten, J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10338-10351.
- (202) N. Nagao, K. Egashira, D. Mogi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1171-1172.
- (203) H. Szelke, H. Wadepohl, M. Abu-Youssef, R. Krämer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 251-260.
- (204) A. Tiili, F. Monnier, M. Taillefer, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6408-6410.
- (205) W. C. Davies, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1944**, 276-283.
- (206) H. Gilman, W. A. Gregory, S. M. Spatz, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 1788-1791.
- (207) E. Plazek, R. Tyka, *Zeszyty Nauk. Politech. Wroclaw., Chem.* **1957**, *4*, 79-81.
- (208) J. P. Wibaut, A. P. de Jonge, H. G. P. van der Voort, P. P. H. L. Otto, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1951**, *70*, 1054-1066.
- (209) K. Kurtev, D. Ribola, R. A. Jones, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 55-58.
- (210) F. R. Keene, M. R. Snow, P. J. Stephenson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2040-2045.
- (211) G. R. Newkome, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2067-2089.
- (212) A. M. Kluwer, I. Ahmad, J. N. H. Reek, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2999-3001.
- (213) B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2424-2427.

- (214) R. K. Boggess, D. A. Zatzko, *J. Coord. Chem.* **1975**, *4*, 217-224.
- (215) Y. Uchida, N. Echikawa, S. Oae, *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 409-413.
- (216) J. G. Woollard-Shore, J. P. Holland, M. W. Jones, J. R. Dilworth, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1576-1585.
- (217) H. J. Jakobsen, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *34*, 245-256.
- (218) F. R. Keene, P. J. Stephenson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 217-220.
- (219) J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 53-66.
- (220) Y. Uchida, M. Kawai, H. Masauji, S. Oae, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 421-426.
- (221) Y. Uchida, K. M. R. Kajita, Y. Kawasaki, S. Oae, *Heteroat. Chem.* **1997**, *8*, 439-449.
- (222) A. Steiner, D. Stalke, *Organometallics* **1995**, *14*, 2422-2429.
- (223) J. A. Casares, P. Espinet, R. Hernando, G. Iturbe, F. Villafañe, D. D. Ellis, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 44-49.
- (224) Y. Uchida, M. Matsumoto, H. Kawamura, *Heteroat. Chem.* **2003**, *14*, 72-81.
- (225) S. F. Malysheva, A. V. Artem'ev, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 1307-1308.
- (226) S. F. Malysheva, A. O. Korocheva, N. A. Belogorlova, A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *Dokl. Chem.* **2012**, *445*, 164-165.
- (227) B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, *Mendeleev Commun.* **2012**, *22*, 187-188.
- (228) B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 411-414.
- (229) S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, T. E. Glotova, I. A. Ushakov, S. I. Verkhoturova, A. O. Korocheva, B. A. Trofimov, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 639-643.
- (230) J. Döring, *Neue katalytische Bleichaktivatoren auf Basis von Mangan-Chelatkomplexen* Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2013**. (Neue katalytische Bleichaktivatoren auf Basis von Mangan-Chelatkomplexen )
- (231) F. R. Keene, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst.* **1988**, *C44*, 757-758.
- (232) H. Mazhar-UI, H. A. Tayim, J. Ahmed, W. Horne, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1985**, *15*, 561-571.
- (233) L. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 231-232.
- (234) F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2574-2577.
- (235) K. G. Cunningham, G. T. Newbold, F. S. Spring, J. Stark, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2091-2094.
- (236) U. S. Schubert, C. Eschbaumer, M. Heller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3373-3376.
- (237) A. B. Mandal, J. K. Augustine, A. Quattropani, A. Bombrun, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6033-6036.
- (238) T. Laue, A. Plagens, *Namens- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, Teubner, **2006**.
- (239) E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 712-713.
- (240) H. J. Jakobsen, J. A. A. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *33*, 474-486.
- (241) A. N. Kharat, A. Bakhoda, T. Hajjashrafi, A. Abbasi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 2341-2347.
- (242) E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 5. Auflage Auflage, Berlin, **2002**.
- (243) A. Mustafa, M. M. Sidky, S. M. A. D. Zayed, W. M. Abdo, *Monatsh. Chem.* **1967**, *98*, 310-314.
- (244) V. Krishnan, A. Datta, S. V. L. Narayana, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1977**, *13*, 517-522.

- (245) A. Maleckis, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6618-6625.
- (246) H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 695-698.
- (247) H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 693-695.
- (248) G. Dyker, O. Muth, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 4319-4322.
- (249) W. Yang, H. Schmider, Q. Wu, Y.-s. Zhang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2397-2404.
- (250) H. Martínez-García, D. Morales, J. Pérez, M. Puerto, I. del Río, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5821-5834.
- (251) M. A. Gonzalez, M. A. Yim, S. Cheng, A. Moyes, A. J. Hobbs, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 601-608.
- (252) C. J. Sumby, B. A. Leita, B. Moubaraki, K. S. Murray, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1142-1154.
- (253) S. Wang, W. He, W. Huang, *Acta Cryst.* **2011**, *67*, m78.
- (254) N. Nagao, *Meiji Daigaku Kagaku Gijutsu Kenkyusho Nenpo* **1999**, *41*, 5.
- (255) E. Kucharski, W. McWhinnie, A. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 2647-2650.
- (256) Y. Terasaki, T. Fujihara, A. Nagasawa, S. Kaizaki, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, m854-m856.
- (257) Y. Yamaguchi-Terasaki, T. Fujihara, A. Nagasawa, S. Kaizaki, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, 73-75.
- (258) J. Perez, D. Morales, L. A. Garcia-Escudero, H. Martinez-Garcia, D. Miguel, P. Bernad, *Dalton Trans.* **2009**, 375-382.
- (259) P. A. Anderson, F. R. Keene, E. Horn, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 523-533.
- (260) Y.-S. Xie, X.-T. Liu, J.-X. Yang, H. Jiang, Q.-L. Liu, C.-X. Du, Y. Zhu, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 2139-2149.
- (261) Y. Xie, X. Liu, J. Ni, H. Jiang, Q. Liu, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 650-651.
- (262) Y. Xie, J. Ni, H. Jiang, Q. Liu, *J. Mol. Struct.* **2004**, *687*, 73-78.
- (263) Y. Xie, X. Liu, J. Ni, H. Jiang, Q. Liu, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 800-800.
- (264) P. L. Dedert, J. S. Thompson, J. A. Ibers, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 969-977.
- (265) P. L. Dedert, T. Sorrell, T. J. Marks, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3506-3517.
- (266) R. S. Rarig, L. Bewley, E. Burkholder, J. Zubieta, *Indian J. Chem. A* **2003**, *42*, 2235-2249.
- (267) P. A. Anderson, F. R. Keene, J. M. Gulbis, E. R. T. Tiekink, *Journal*, 1993, **206**, 275.
- (268) D. Boys, C. Escobar, W. Zamudio, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 1118-1120.
- (269) K. Mosny, S. de Gala, R. Crabtree, *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 595-599.
- (270) J. Ni, Y. Xie, X. Liu, Q. Liu, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 315-316.
- (271) W.-y. Yang, L. Chen, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 507-515.
- (272) A. Vogler, H. Kunkely, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *213*, 143-182.
- (273) I. Bertini, P. Turano, A. J. Vila, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2833-2932.
- (274) R. C. Holz, B. Bennett, G. Chen, L.-J. Ming, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6329-6335.
- (275) J. H. Satcher, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3371-3373.
- (276) G. A. Bowmaker, P. C. Healy, D. L. Kepert, J. D. Kildea, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1639-1644.

- (277) J. C. Dyason, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1950-1957.
- (278) P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1917-1927.
- (279) P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2531-2539.
- (280) P.-C. Huang, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 460-464.
- (281) N. P. Rath, J. L. Maxwell, E. M. Holt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2449-2453.
- (282) J.-B. Li, R. Wang, M. Liu, M.-H. Wu, Q.-H. Jin, Z.-F. Li, H.-Q. Tang, J.-Z. Xiang, M.-S. Guo, G. Song, *Polyhedron* **2014**, *70*, 65-70.
- (283) Donald J. Darensbourg, W.-Z. Lee, M. J. Adams, Jason C. Yarbrough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2811-2822.
- (284) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- (285) C.-M. Che, Z. Mao, V. M. Miskowski, M.-C. Tse, C.-K. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4250-4254.
- (286) C.-M. Che, Z. Mao, V. M. Miskowski, M.-C. Tse, C.-K. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4084-4088.
- (287) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187-2189.
- (288) S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2741-2760.
- (289) F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077-7083.
- (290) J.-M. Poblet, M. Benard, *Chem. Commun.* **1998**, 1179-1180.
- (291) S. Dinda, A. G. Samuelson, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3032-3042.
- (292) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11-21.
- (293) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
- (294) F. Balzano, A. Cuzzola, P. Diversi, F. Ghiotto, G. Uccello-Barretta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5556-5562.
- (295) P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512-4557.
- (296) P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456.
- (297) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391-400.
- (298) J. Muñiz, C. Wang, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 368-377.
- (299) M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2117-2132.
- (300) R. Gregorzik, J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1575-1581.
- (301) F.-W. Lee, M. Chi-Wang Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 191-200.
- (302) A. Nematı Kharat, B. Tamaddoni Jahromi, A. Bakhoda, *Transition Met. Chem.* **2012**, *37*, 63-69.
- (303) W. Huber, R. Linder, J. Niesel, U. Schatzschneider, B. Spingler, P. C. Kunz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3140-3146.
- (304) C.-Y. Kuo, Y.-S. Fuh, J.-Y. Shiue, S. Joyce Yu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 260-267.
- (305) T. Astley, H. Headlam, M. A. Hitchman, F. R. Keene, J. Pilbrow, H. Stratemeier, E. R. T. Tiekink, Y. C. Zhong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3809-3818.
- (306) M. D. Le Page, B. O. Patrick, S. J. Rettig, B. R. James, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *425*, 198-210.
- (307) K. R. Adam, P. A. Anderson, T. Astley, I. M. Atkinson, J. M. Charnock, C. D. Garner, J. M. Gulbis, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 519-530.

- (308) A. Bakhoda, N. Safari, V. Amani, H. R. Khavasi, M. Gheidi, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2950-2956.
- (309) R. P. Schutte, S. J. Rettig, A. M. Joshi, B. R. James, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5809-5817.
- (310) S. A. Saucedo Anaya, A. Hagenbach, U. Abram, *Polyhedron* **2008**, *27*, 3587-3592.
- (311) Y. Xie, C.-L. Lee, Y. Yang, S. J. Rettig, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 751-762.
- (312) G. Zhang, J. Zhao, G. Raudaschl-Sieber, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1737-1746.
- (313) K. Wajda, F. Pruchnik, T. Lis, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *40*, 207-211.
- (314) C. J. L. Lock, M. A. Turner, *Acta Cryst.* **1987**, *C43*, 2096-2099.
- (315) H. Schmidbaur, Y. Inoguchi, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1980**, *35*, 1329-1334.
- (316) G. Anderegg, E. Hubmann, N. G. Podder, F. Wenk, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 123-140.
- (317) M. M. da Mota, J. Rodgers, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2036-2044.
- (318) M. Driess, F. Franke, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2661-2668.
- (319) T. Zhang, C. Chen, Y. Qin, X. Meng, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 72-74.
- (320) T.-L. Zhang, K.-L. Wang, S. W. Ng, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m3494-m3495.
- (321) O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, C. Larraz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2009**, *64b*, 1525-1534.
- (322) P. J. Arnold, S. C. Davies, J. R. Dilworth, M. C. Durrant, D. V. Griffiths, D. L. Hughes, R. L. Richards, P. C. Sharpe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 736-746.
- (323) M. Kodera, Y. Kajita, Y. Tachi, K. Kano, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1193-1203.
- (324) R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6615-6629.
- (325) M. Kodera, Y. Tachi, T. Kita, H. Kobushi, Y. Sumi, K. Kano, M. Shiro, M. Koikawa, T. Tokii, M. Ohba, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 226-234.
- (326) P. Arnold, S. C. Davies, J. R. Dilworth, M. C. Durrant, D. V. Griffiths, D. L. Hughes, R. L. Richards, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 43-45.
- (327) P. J. Arnold, S. C. Davies, M. C. Durrant, D. V. Griffiths, D. L. Hughes, P. C. Sharpe, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 143-149.
- (328) T. Astley, P. J. Ellis, H. C. Freeman, M. A. Hitchman, F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 595-601.
- (329) Y. Kajita, Y. Tachi, Y. Hitomi, T. Nakagawa, Y. Kishima, M. Kodera, C. S. Letko, T. B. Rauchfuss, *Tris(2-picolinyl)methane and its copper(I) complex*, in "Inorganic Syntheses", T. B. Rauchfuss (Editor), John Wiley & Sons, **2010**, Vol. 35, Seiten 74-77.
- (330) C. S. Letko, T. B. Rauchfuss, X. Zhou, D. L. Gray, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4511-4520.
- (331) A. Santoro, C. Sambaglio, P. C. McGowan, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1060-1069.
- (332) M. A. Beswick, C. J. Belle, M. K. Davies, M. A. Halcrow, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 2619-2620.
- (333) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2., erweiterte und verbesserte Auflage Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.
- (334) S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Thieme Verlag, **2011**, Seiten 160-163.

- (335) K. Al-Farhan, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1992**, *22*, 687-689.
- (336) P. W. Coddington, K. A. Kerr, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 3785-3787.
- (337) J.-H. Yu, J.-Q. Xu, Q.-X. Yang, L.-Y. Pan, T.-G. Wang, C.-H. Lü, T.-H. Ma, *J. Mol. Struct.* **2003**, *658*, 1-7.
- (338) J.-T. Liu, S. W. Ng, *Acta Cryst.* **2006**, *62*, m2005-m2007.
- (339) J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 839-844.
- (340) H. Mao, C. Zhang, C. Xu, H. Zhang, X. Shen, B. Wu, Y. Zhu, Q. Wu, H. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1934-1942.
- (341) M.-W. Hong, L. Song, Y. Zhao, L.-S. Qin, C.-Y. Wang, H.-S. Shi, J.-Y. Guo, X.-D. Tao, K.-Y. Shu, W.-X. Chai, *J. Cluster Sci.* **2014**, *25*, 1627-1640.
- (342) J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, 3. Auflage, Teubner Verlag, **2006**.
- (343) F. Weinhold, C. R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2001**, *2*, 91-104.
- (344) T. Gneuß, M. J. Leitl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8506-8520.
- (345) N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, 1. Auflage, University Science Books, **2010**, Seite 248.
- (346) G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1187-1203.
- (347) W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 440-447.
- (348) R. Czerwieniec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4322-4327.
- (349) M. J. Leitl, Persönliche Mitteilung.
- (350) W. Hückel, H. Bretschneider, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1937**, *70*, 2024-2026.
- (351) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5118-5126.
- (352) F. De Angelis, A. Gambacorta, R. Nicoletti, *Synthesis* **1976**, *1976*, 798-800.
- (353) D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 120-128.
- (354) S. Fischer, L. K. Peterson, J. F. Nixon, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3981-3985.
- (355) S. Fischer, J. Hoyano, L. K. Peterson, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2710-2714.
- (356) A. Kraszewski, J. Stawiński, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2935-2936.
- (357) V. S. Joshi, V. K. Kale, K. M. Sathe, A. Sarkar, S. S. Tavale, C. G. Suresh, *Organometallics* **1991**, *10*, 2898-2902.
- (358) C. J. Tokar, P. B. Kettler, W. B. Tolman, *Organometallics* **1992**, *11*, 2737-2739.
- (359) C. G. J. Tazelaar, V. Lyaskovskyy, T. v. Dijk, D. L. J. Broere, L. A. Kofschoten, R. O. H. Khier, M. Lutz, J. C. Sloopweg, K. Lammertsma, *Organometallics* **2012**, *31*, 3308-3315.
- (360) D. H. O'Brien, C.-P. Hsung, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 185-193.
- (361) V. N. Torocheshnikov, N. M. Sergeev, N. A. Viktorov, G. S. Goldin, V. G. Poddubny, A. N. Koltsova, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 347-352.
- (362) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- (363) W. Kaim, C. Titze, T. Schurr, M. Sieger, M. Lawson, J. Jordanov, D. Rojas, A. M. García, J. Manzur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2568-2574.
- (364) K. Fujisawa, T. Ono, Y. Ishikawa, N. Amir, Y. Miyashita, K.-i. Okamoto, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1698-1713.
- (365) P. Rodríguez, E. Álvarez, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Organometallics* **2007**, *26*, 6661-6668.
- (366) M. Kujime, C. Izumi, M. Tomura, M. Hada, H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6088-6098.
- (367) F. Paulat, N. Lehnert, Y. Ishikawa, K.-i. Okamoto, K. Fujisawa, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 901-915.

- (368) K. E. Miller, L. M. Schopp, K. N. Nesseth, C. Moore, A. L. Rheingold, C. J. A. Daley, *Acta Cryst.* **2009**, E65, m1354-m1355.
- (369) M. M. Kimani, J. L. Brumaghim, D. VanDerveer, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9200-9211.
- (370) E. Haldón, E. Álvarez, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8298-8306.
- (371) M. M. Kimani, C. A. Bayse, B. S. Stadelman, J. L. Brumaghim, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 11685-11687.
- (372) J. Hoyano, L. K. Peterson, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 2697-2705.
- (373) H. B. Davis, J. K. Hoyano, P. Y. Leung, L. K. Peterson, B. Wolstenholme, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 151-158.
- (374) A. K. Bartholomew, L. M. Guard, N. Hazari, E. D. Luzik, *Aust. J. Chem.* **2013**, 66, 1455-1458.
- (375) C. G. J. Tazelaar, V. Lyaskovskyy, I. M. van Doorn, X. Schaapkens, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 1836-1842.
- (376) S. Folkert, C. D. Bryan, A. W. Cordes, P. Tharmaraj, V. Chandrasekhar, *Acta Cryst.* **1995**, C51, 863-865.
- (377) A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, V. A. Shagun, S. F. Malysheva, V. I. Smirnov, T. N. Borodina, B. A. Trofimov, *Polyhedron* **2015**, 90, 1-6.
- (378) T. Gneuß, J. Sundermeyer, M. J. Leidl, H. Yersin, *Metallkomplexverbindungen mit Tripod-Liganden für verbessertes Singulett-Harvesting durch kombinierte Singulett- und Triplett-Emission für OLEDs und andere optoelektronische Vorrichtungen*, DE 10 2014 116314.1, **09.11.2014**.
- (379) I.-Y. Choi, S.-Y. Ahn, J.-B. Seo, K.-M. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, 25, 1065-1067.
- (380) D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Rev. Roum. Chim.* **2003**, 47, 1037-1046.
- (381) K. Fujisawa, Y. Noguchi, Y. Miyashita, K.-i. Okamoto, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10607-10623.
- (382) M. Porchia, A. Dolmella, V. Gandin, C. Marzano, M. Pellei, V. Peruzzo, F. Refosco, C. Santini, F. Tisato, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 59, 218-226.
- (383) I. Krummenacher, H. Ruedger, F. Breher, *Dalton Trans.* **2006**, 1073-1081.
- (384) B. G. Ramsey, *Electronic Spectra of Organometalloids*, in "Spectroscopy in Inorganic Chemistry", C. N. R. Rao, J. R. Ferraro (Editoren), Elsevier, **1971**, Vol. 2, Seite 233.
- (385) T. Gneuß, M. J. Leidl, L. H. Finger, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 20045-20055.
- (386) W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals* 4. Auflage, Elsevier, **1996**.
- (387) R. N. Keller, H. D. Wycoff, in "Inorganic Syntheses", McGraw-Hill, **1946**, Vol. 2, Seiten 1-4.
- (388) G. B. Kauffman, L. Y. Fang, N. Viswanathan, G. Townsend, *Purification of Copper (I) Iodide*, in "Inorganic Syntheses", S. L. Holt (Editor), **1983**, Vol. 22, Seiten 101-103.
- (389) G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumbliss, *Tetrakis(Acetonitrile)Copper(I) Hexafluorophosphate*, in "Inorganic Syntheses", D. F. Shriver (Editor), John Wiley & Sons, **1979**, Vol. 19, Seiten 90-92.
- (390) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- (391) Bruker Optics, *OPUS 6.5*, Ettlingen, **2009**.
- (392) Stoe & Cie, *IPDS software*, Darmstadt, Deutschland, **2011**.

- (393) Bruker AXS, *Bruker software*, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- (394) L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- (395) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- (396) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119.
- (397) M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 357-361.
- (398) G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- (399) <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/> (**08.07.2015**).
- (400) T. Gruene, H. W. Hahn, A. V. Luebben, F. Meilleur, G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 462-466.
- (401) A. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148-155.
- (402) R. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33-38.
- (403) N. W. Alcock, in "Crystallographic Computing", F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber (Editoren), Munksgaard, Copenhagen, **1970**, Seiten 271-276.
- (404) K. Brandenburg, H. Putz, Crystal Impact, *Diamond* **3**, Bonn, Germany, **2012**.
- (405) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Wallingford, USA, **2009**.
- (406) G. A. Zhurko, *Chemcraft 1.7*.
- (407) L. Skripnikov, *Chemissian 2.2*.
- (408) N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839-845.