

**Nahinfrarote und Zirkular Polarisierte Lumineszenz
von Donor-Kupfer(I)-Akzeptorkomplexen**

Dissertation

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

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

vorgelegt von

M. Sc. André Muthig

Geb. am 01.08.1993 in Bad Neustadt a.d.Saale

Dortmund, 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am: 09.08.2022

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Gutachter: Prof. Dr. Guido Clever
3. Gutachterin: Prof. Dr. Katja Heinze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Andreas Steffen
2. Prüfer: Prof. Dr. Guido Clever

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Claus Czeslik

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 27.10.2022

„In this phial is caught the light of Eärendil's star, [...]

May it be a light to you in dark places, when all other lights go out.“

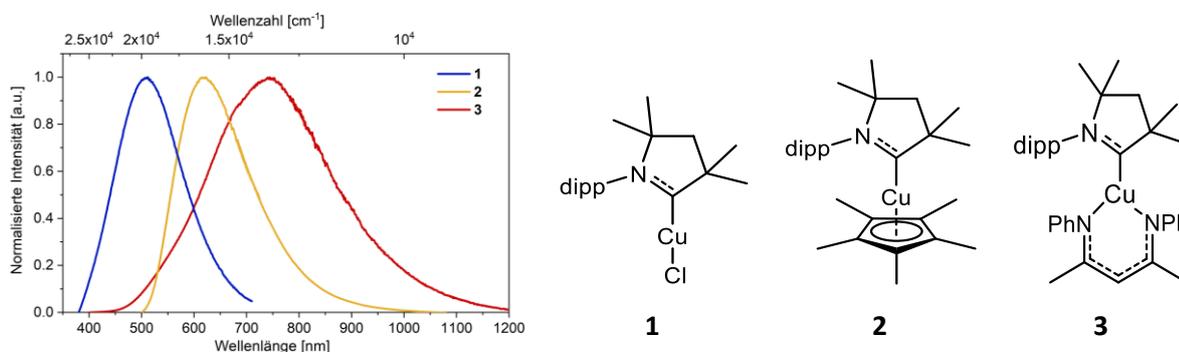
Galadriel zu Frodo

The Lord of the Rings, von J.R.R. Tolkien

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Andreas Steffen in der Zeit von September 2018 bis Juli 2022 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

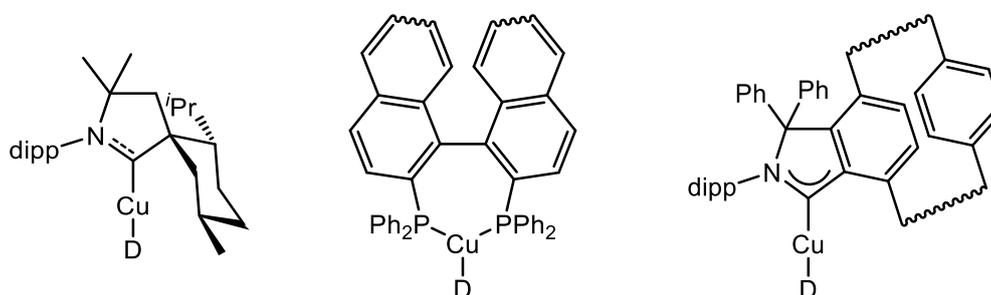
Kurzzusammenfassung

Das Design molekularer Emitter, die effiziente nahinfrarote (NIR) und zirkular polarisierte Lumineszenz (CPL) ermöglichen, sind zwei moderne Herausforderungen, zu denen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Ansätze untersucht wurden. Im NIR-Bereich sind Pt(II)-Komplexe derzeitiger Stand der Technik, da sie hohe Photolumineszenzquantenausbeuten von bis zu 0.5 und strahlende Ratenkonstanten $k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$ erreichen können. Die effiziente Phosphoreszenz hängt mit der hohen Spin-Bahn-Kopplung (SOC) zusammen, die in Schwermetallkomplexen Singulettzustände mit Triplettzuständen koppelt. Solche Werte bilden aber selbst für Pt(II)-Komplexe die Ausnahme, da der Übergang zu niederenergetischer Emission in der Regel mit einer drastischen Zunahme der nichtstrahlenden Prozesse und dem Abfallen der k_r einhergeht. Ferner ist die Phosphoreszenz auf $k_r \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ limitiert, wodurch eine weitere Optimierung erschwert wird. In jüngerer Zeit sind mit dem Aufkommen der linearen D-M-A-Komplexe ($M = \text{Au(I)}, \text{Ag(I)}, \text{Cu(I)}$) Materialien gefunden worden, die im blauen-orangenem Bereich bereits kompetitiv mit phosphoreszierenden ÜM-Komplexen sind. Diese zeigen verzögerte Fluoreszenz (TADF), einen alternativen, vielversprechenden Emissionsmechanismus, der nicht die Limitierung der Phosphoreszenz erfährt und in Einzelfällen sogar $k_r > 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ermöglicht. Das Design der linearen D-M-A-Materialien führt dazu, dass niederenergetische Zustände hohen LLCT-Charakter haben, in denen bereits leichtere Kerne, wie vergleichsweise nachhaltiges Kupfer, für eine ausreichende SOC sorgen.



Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der trigonalen bzw. Halbsandwich-Geometrie auf die Emissionswellenlänge von D-Cu-A-Komplexen untersucht, um eine Rotverschiebung im Vergleich zu den Komplexen mit linearer Geometrie zu erzielen. In beiden Geometrien zeigen die Komplexe schwache Phosphoreszenz im orangen bis NIR-Bereich. In Kooperation mit der Gruppe von Prof. Pflaum der JMU Würzburg konnte der Beweis erbracht werden, dass einer der trigonalen Komplexe als Einzelphotonenquelle nutzbar ist. Dies ist eine wichtige Voraussetzung dafür, die Komplexe als Emitter in Anwendungen wie Quantenkryptographie einzusetzen. Die Untersuchungen, die an den Halbsandwichkomplexe durchgeführt wurden, stellen die erste umfassende photophysikalische Studie für Halbsandwichkomplexe von Kupfer(I) dar. Darüber hinaus konnte erstmals die Molekülstruktur eines Kupfer(I)-indenylnkomplexes durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall beschrieben werden.

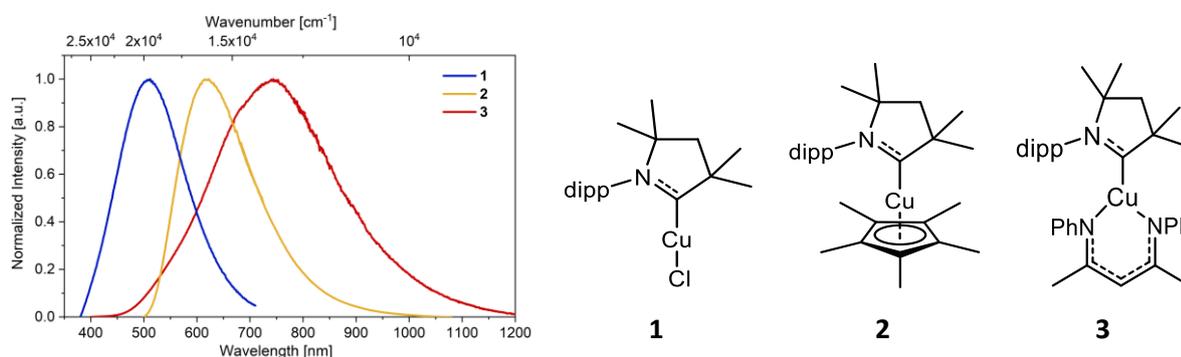
Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit das Dilemma adressiert, das sich aus dem Wunsch nach effizienten CPL-Emittern, also gleichzeitig hohen k_r und hohen Dissymmetrien der Emission ($g_{lum,max} = \pm 2$), ergibt. Letztere sind vor allem für Komplexe der Lanthanide ($g_{lum} > 1$) und des Cr(III) ($g_{lum} \approx 0.2$) bekannt, die jedoch langsame Emissionsprozesse ($k_r \ll 100 \text{ s}^{-1}$) aufweisen. Die Kombination von k_r und g_{lum} verdeutlicht, dass pro Molekül weniger als zehn zirkular polarisierte Photonen pro Sekunde erzeugt werden, womit Nachteile wie Effizienzverluste in OLEDs bzw. ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei Bildgebungsverfahren einhergehen. Umgekehrt bieten gute Emittter, welche $k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$ aufweisen, nur sehr kleine Dissymmetrien von $g_{lum} \ll 0.1$. Es gilt daher, anwendungsbezogen eine Balance zwischen beiden Wünschen zu finden. Gleichzeitig lohnt es sich, bei diversen Emittterklassen das Ausmaß an zirkularer Polarisation der Emission zu prüfen.



Bisher sind Informationen zu chiroptischen Eigenschaften von Kupfer(I)-Komplexen sehr limitiert und von ÜM-basierten TADF Emittern keine bekannt. In dieser Arbeit wurde deshalb die Erforschung der chiroptischen Eigenschaften von D-Cu-A-Materialien angegangen. Die verwendeten, chiralen Struktur motive für D-Cu-A-Materialien, sind literaturbekannt, kommerziell verfügbar oder wurden im Rahmen dieser Arbeit selbst synthetisiert. Für Komplexe, die den menthylbasierten CAAC^{Ment}-Liganden als chiralen Akzeptor tragen, wurden erste rudimentäre Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen dem Ausmaß des Zirkulardichroismus (CD) und den Winkeln der Grundzustandsstruktur aufgezeigt. Mit Werten von $g_{abs} < 2 \cdot 10^{-4}$ zeigen diese Komplexe allerdings nur wenig CD. Für eine der Verbindungen wurde, in rigider Matrix, $g_{lum} = 3 \cdot 10^{-3}$ gefunden. In Verbindung mit der $k_r \approx 7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ stellt dieser Komplex einen vielversprechenden Kandidaten für CPOLEDs dar. Komplexe des chiralen Akzeptors BINAP zeigen ebenfalls TADF mit hohen k_r bis zu $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und g_{lum} bis zu 10^{-2} . In Kooperation mit der Gruppe von Prof. Pflaum gelang der Beweis, dass sich einer der Komplexe als Emitttermaterial in einer CPOLED eignet. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde ein Patent angemeldet. Ferner wurden durch das Einführen eines Paracyclophanmotivs am hocheffizienten Rotemitter [Cu(CAAC)(Cbz)] erste Schritte zu kombinierten CPL- und NIR-Emittern unternommen. Vorläufige TD/DFT-Rechnungen versprechen $g_{lum} \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Da die orange bis NIR-Emission der resultierenden Komplexe gleichzeitig mit k_r von bis zu $19 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ einhergeht und es sich somit um die schnellsten bekannten Kupfer(I)-basierten Emittter dieses Spektralbereichs handelt, wurde eine Erfindungsmeldung angezeigt.

Abstract

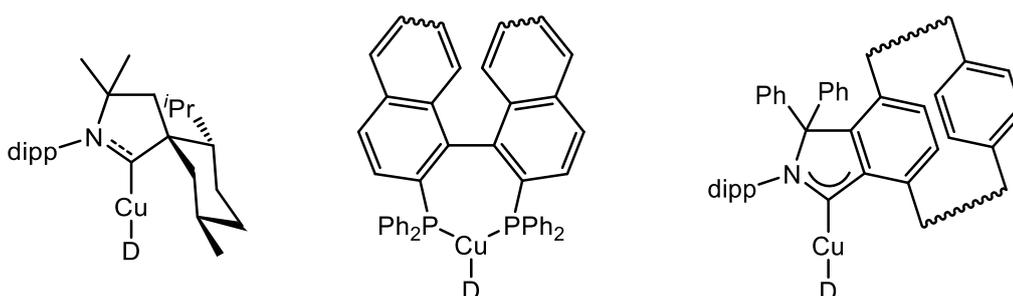
The design of molecular emitters that enable efficient near-infrared (NIR) and circularly polarised luminescence (CPL) are two modern challenges for which different approaches were investigated in this work. In the NIR range, Pt(II) complexes are currently state of the art, as they can achieve high photoluminescence quantum yields of up to 0.5 and radiative rate constants $k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$. The efficient phosphorescence is related to the high spin-orbit coupling (SOC) that couples singlet states with triplet states in heavy metal complexes. However, such values are the exception even for Pt(II) complexes, since the transition to low-energy emission is usually accompanied by a drastic increase in the non-radiative processes and a drop in the k_r . Furthermore, phosphorescence is limited to $k_r \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$, which makes further optimisation difficult. More recently, with the advent of the linear D-M-A complexes ($M = \text{Au(I)}, \text{Ag(I)}, \text{Cu(I)}$) materials have been found that are already competitive with phosphorescent transition metal complexes in the blue-orange region. These show delayed fluorescence (TADF), an alternative, promising emission mechanism that does not experience the limitation of phosphorescence and in individual cases even allows $k_r > 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. The design of the linear D-M-A materials leads to low-energy states having high LLCT character, in which already lighter nuclei, such as comparatively sustainable copper, provide sufficient SOC.



In this work, the influence of trigonal or half-sandwich geometry on the emission wavelength of D-Cu-A complexes was investigated to obtain a red shift compared to the complexes with linear geometry. In both geometries, the complexes show weak phosphorescence in the orange to NIR range. In cooperation with Prof. Pflaum's group at JMU Würzburg, it was possible to prove that one of the trigonal complexes can be used as a single photon source. This is an important prerequisite for using the complexes as emitters in applications such as quantum cryptography. The investigations carried out on the half-sandwich complexes represent the first comprehensive photophysical study for half-sandwich complexes of copper(I). In addition, the molecular structure of a copper(I)-indenyl complex could be determined for the first time by X-ray diffraction experiments on a single crystal.

Furthermore, the dilemma arising from the desire for efficient CPL emitters, i.e. simultaneously high k_r and high dissymmetries of the emission ($g_{\text{lum,max}} = \pm 2$), was addressed in this work. The

latter are mainly known for complexes of lanthanides ($g_{\text{lum}} > 1$) and Cr^{III} ($g_{\text{lum}} \approx 0.2$), which, however, exhibit slow emission processes ($k_r \ll 100 \text{ s}^{-1}$). The combination of k_r and g_{lum} makes it clear that fewer than ten circularly polarised photons are produced per molecule per second, which is associated with disadvantages such as efficiency losses in OLEDs or a poor signal-to-noise ratio in imaging processes. Conversely, good emitters, which have $k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$, offer only very small dissymmetries of $g_{\text{lum}} \ll 0.1$. It is therefore important to find a balance between both desires depending on the application. At the same time, it is worthwhile to check the extent of circular polarisation of the emission for various emitter classes.



So far, information on chiroptical properties of copper(I) complexes is very limited and none is known from transition metal-based TADF emitters. In this work, therefore, the investigation of the chiroptical properties of D-Cu-A materials was addressed. The chiral structural motifs used for D-Cu-A materials are known from the literature, are commercially available or were synthesised within the scope of this work. For complexes bearing the menthyl-based $\text{CAAC}^{\text{Ment}}$ ligand as chiral acceptor, first rudimentary structure-property relationships between the extent of circular dichroism (CD) and the angles of the ground state structure have been revealed. However, with values of $g_{\text{abs}} < 2 \cdot 10^{-4}$, these complexes show little CD. For one of the compounds, $g_{\text{lum}} = -3 \cdot 10^{-3}$ was found, in rigid matrix. In combination with the $k_r \approx 7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, this complex represents a promising candidate for CPOLEDs. Complexes of the chiral acceptor BINAP also show TADF with high k_r up to $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ and g_{lum} up to 10^{-2} . In cooperation with Prof. Pflaum's group, proof was obtained that one of the complexes is suitable as an emitter material in a CPOLED. Based on these results, a patent was filed. Furthermore, first steps towards combined CPL and NIR emitters were taken by introducing a paracyclophanyl motif on the highly efficient red emitter $[\text{Cu}(\text{CAArC})(\text{Cbz})]$. Preliminary TD/DFT calculations promise $g_{\text{lum}} \approx 2 \cdot 10^{-3}$. As the orange to NIR emission of the resulting complexes simultaneously show k_r of up to $19 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, making them the fastest known copper(I)-based emitters in this spectral range, an invention disclosure was filed.

Vollständige Publikationsliste

Auszüge dieser Arbeit wurden in Fachjournalen, Vorträgen bzw. im Rahmen einer Patentanmeldung bereits veröffentlicht. Im Folgenden findet sich die vollständige Publikationsliste:

„Approaches to NIR Emission with Copper(I) caac Complexes“

A. M. T. Muthig, M. Gernert A. Steffen, *13. Tag der Chemie*, Dortmund **2020**, Vortrag 6V.

„Kupferkomplexe als zirkular polarisierte Emitter in OLEDs“

A. Steffen, A. M. T. Muthig, J. Pflaum, T. H. Ferschke, M. Rödel, Patentanmeldung, DE 10 2021 128 889.4, **2021**.

„Synthesis and Photophysical Studies of Copper(I) CAAC Half-Sandwich Complexes as a Highly Modifiable Class of Emitters“

A. M. T. Muthig, J. Wieland, S. Koop, C. Lenczyk, F. Kerner, B. Hupp, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2022**, eingereicht.

„Trigonal Copper(I) Complexes with Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene Ligands on their Way to Near-IR Triplet Emission“

A. M. T. Muthig, M. Krumrein, J. Wieland, M. Gernert, F. Kerner, J. Pflaum, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2022**, eingereicht.

„Mechano-Stimulus and Environment Dependent Circularly Polarized TADF in Chiral Copper(I) Complexes and their Application in OLEDs“

A. M. T. Muthig, C. Lenczyk, B. Ewald, T. Ferschke, M. Rödel, J. Pflaum, A. Steffen, *Adv. Mater.* **2022**, eingereicht.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	Et	Ethyl
AC	<i>avoided crossing</i> , vermiedene Kreuzung	FCWD	<i>Franck-Condon-weighted density of states</i> , nach Franck-Condon-Faktoren gewichtete Zustandsdichte
acac	Acetylacetonat	et al.	(lat.) <i>et alii</i> , und andere
Äq.	Äquivalent/e	GC/MS	Gaschromatographie/ Massenspektrometrie
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	HMDS	Hexamethyldisilazid
^tBu	<i>tert</i> -Butyl (1,1-Dimethylethyl)	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , Höchstes besetztes Molekülorbital
c	Konzentration	HPLC	Hochleistungsflüssigkeits- chromatographie
CAAC	zyklisches Alkylaminocarben	IDipp	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)- imidazol-2-yliden
CAArC	zyklisches Aminoarylcarben	IC	<i>Internal Conversion</i> , Interne Konversion
Cbz	Carbazolat	ILCT	Interligand Ladungstransfer
*Cbz	1-Methyl-1,2,3,10-tetrahydro- cyclopenta[<i>a</i>]carbazolat	iPC	[2.2]isoindoliophanylbasierendes Carben
CD	Zirkulardichroismus	(R)ISC	<i>(reverse) Intersystem Crossing</i> , (Rück-)Interkombination
CI	<i>conical intersection</i> , konische Durchschneidung	k	Ratenkonstante
CMA	Carben-Metall-Amid	LC	Ligandenzentriert
Cp	Cyclopentadienyl	LLCT	Ligand-zu-Ligand Ladungstransfer
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
CPL	Zirkular polarisierte Lumineszenz	MAC	Amidoaminocarben
CT	<i>Charge Transfer</i> , Ladungstransfer	MC	<i>metal centered</i> , metallzentriert
d	Dublett	mCP	9-(3-Carbazol-9-ylphenyl)carbazol
D	Donor	Me	Methyl
D	Dipolstärke	Ment	(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2-Isopropyl-5- methylcyclohexanyl
DAC	Diamidoaminocarben	Mes	Mesityl
DBM	Dibenzoylmethanat	MLCT	Metall-zu-Ligand Ladungstransfer
DCM	Dichlormethan	MMLCT	Metall-Metall- zu-Ligand Ladungstransfer
DET	Dexter-Energietransfer	MMW	Metall-Metall-Wechselwirkungen
DFT	Dichtefunktionaltheorie		
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl		
DPAC	9,9-Diphenyl-9,10- dihydroacridinat		
EL	Elektrolumineszenz		
EQE	Externe Quanteneffizienz		
ESI	<i>electronic supporting information</i> , weiterführende Informationen		

MR	Multiresonanz	Tipp	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
∇	Nabla-Operator	TSCT	<i>through-space charge transfer</i> , Durch-den-Raum Ladungstransfer
n.d.	nicht detektiert	UV	Ultraviolett
nacnac	<i>N,N</i> -Diphenyldiketiminat	ÜM	Übergangsmetall
NIR	Nah-Infrarot	<i>vide infra</i>	(lat.) siehe unten
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben	<i>vide supra</i>	(lat.) siehe oben
NMR	Kernspinresonanz	Vis	<i>Visible light</i> , sichtbares Licht
OLED	Organometallische Licht emittierende Diode	VR	Vibrationsrelaxation
QC	Quantenchemisch	Z_{eff}	Effektive Kernladung
PES	<i>potential energy surface</i> , Potentialhyperfläche	ZFS	<i>zero-field splitting</i> , Nullfeldaufspaltung
Ph	Phenyl		
PL	Photolumineszenz		
PMMA	Polymethylmethacrylat		
ⁱPr	<i>iso</i> -Propyl		
PyNHC	pyridinbasiertes NHC		
PZN	Phenoxazinyll		
PzNHC	pyrazinbasiertes NHC		
R	Rotationsstärke		
RT	Raumtemperatur		
s	Singulett		
S₀	Singulett Grundzustand		
S_n	n-ter Singulett angeregter Zustand		
sept	Septett		
SOC	Spin-Bahn-Kopplung		
SVC	Spin-Vibronische-Kopplung		
T_m	m-ter Triplett angeregter Zustand		
TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i> , Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz		
TD	<i>time dependent</i> , zeitabhängig		
THF	Tetrahydrofuran		
Tf	Triflat (Trifluormethansulfonat)		
TICT	<i>twisted intramolecular charge transfer</i> , Verdrehter intramolekularer Ladungstransfer		

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Relevanz spinverbotener Prozesse.....	2
1.1.1. Interkombination	4
1.1.2. Phosphoreszenz.....	10
1.1.3. TADF	13
1.2. Grundlagen zirkular polarisierter Lumineszenz	15
1.3. Kriterien für molekulare NIR- und CPL-Emitter.....	20
1.3.1. Phosphoreszenz ausgehend metallzentrierter Übergänge	21
1.3.2. Phosphoreszenz ausgehend von 4d- und 5d-Übergangsmetallkomplexen	23
1.3.3. TADF-Emitter.....	27
1.3.3.1. Organische TADF-Emitter.....	27
1.3.3.2. Metallorganische TADF-Emitter	30
1.3.3.3. Kupfer(I)-TADF-Emitter.....	33
1.3. Zielsetzung	37
2. Ergebnisse und Diskussion.....	39
2.1. Trigonale Kupfer(I)-komplexe mit CAAC-Liganden auf ihrem Weg zu NIR Triplet Emission.....	39
2.1.1. Einleitung.....	39
2.1.2. Synthese und Charakterisierung.....	42
2.1.3. Photophysikalische Eigenschaften und DFT/TD-DFT-Studien	47
2.1.4. Zusammenfassung	54
2.2. Synthese und photophysikalische Untersuchungen von Kupfer(I)-CAAC-Halbsandwichkomplexen als hochgradig modifizierbare Emitterklasse	55
2.2.1. Einleitung.....	55
2.2.2. Synthese und Charakterisierung.....	57
2.2.3. Photophysikalische Eigenschaften.....	62
2.2.4. Zusammenfassung	71

2.3.	Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften chiraler [Cu(Amid)(CAAC)]-Komplexe	72
2.3.1.	Einleitung.....	72
2.3.2.	Synthese und Strukturelle Untersuchung.....	74
2.3.3.	Photophysikalische und Chiroptische Eigenschaften.....	78
2.3.4.	Zusammenfassung	89
2.4.	CPL und TADF von Kupfer(I)-komplexen mit dem C ₂ -symmetrischen Akzeptorliganden BINAP	90
2.4.1.	Einleitung.....	90
2.4.2.	Synthese und Charakterisierung.....	91
2.4.3.	Photophysikalische und Chiroptische Eigenschaften	95
2.4.4.	Elektrolumineszenzstudien	110
2.4.5.	Zusammenfassung	114
2.5.	Synthese und Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von Kupfer(I)-komplexen mit dem neuen chiralen [2.2]isoindolinophanyl-basierten Carbenliganden (iPC)	115
2.5.1.	Einleitung.....	115
2.5.2.	Synthese und Charakterisierung.....	116
2.5.3.	Photophysikalische Eigenschaften.....	124
2.5.4.	Zusammenfassung	140
3.	Experimenteller Teil	141
3.1.	Grundlagen des Analytischen Arbeitens	141
3.2.	Präparative Synthesen	145
4.	Literaturverzeichnis.....	177
5.	Anhang	188

1. Einleitung

Die Verwendung von nah-infrarotem (NIR) Licht ist für eine Vielzahl von Anwendungen von Bedeutung, die Sensoren, thermische^[1] und biologische^[2,3] Bildgebungsverfahren, Nahrungsmittel^[4] und Währungssicherheit^[5] umfassen.^[3,6,7] Auch im Bereich der Informationstechnik, in welchem die Autofluoreszenz^[8,9] von, und Dämpfung^[10] in, Glasfaserkabeln die Qualität des Datentransports beeinträchtigen, ist Licht im NIR-Bereich ein wertvolles Werkzeug. Darüber hinaus ist zirkular polarisierte Lumineszenz (CPL) interessant für viele der genannten Felder^[11] und ferner auch bei Anwendungen wie chiroptischen Schaltern^[12], Spintronik^[13] und 3D-Displays^{[14],[15,16]}. Wegen der Überlappungen der möglichen Anwendungsfelder, in denen der Einsatz von NIR-Licht bzw. von CPL sinnvoll ist, ist die Kombination, also CPL im NIR-Bereich zu nutzen, denkbar bzw. sinnvoll.

Ein generelles Problem bei Erzeugung von NIR-Licht mit molekularen Emitttern ist, dass im Vergleich zur Erzeugung von höherenergetischem Licht, die strahlende Ratenkonstante k_r kleiner ist, während die Ratenkonstante für nichtstrahlende Prozesse k_{nr} steigt. Im Laufe des nächsten Unterkapitels wird erläutert, wodurch diese Herausforderung zustande kommen und welche Möglichkeiten bestehen, strahlende Prozesse gegenüber nichtstrahlenden kompetitiv zu halten. Ein einseitiges Erhöhen von k_r steht allerdings im Widerspruch mit dem Wunsch nach einem möglichst hohen Anteil zirkularer Polarisation in der erzeugten Emission. Um diesen Zusammenhang nachzuvollziehen zu können, werden weiterhin die Grundlagen der Erzeugung von CPL mit molekularen Emitttern betrachtet. Im letzten Unterkapitel dieser Einleitung werden Designkriterien von, sowie der aktuelle Stand der Forschung an, molekularen Emitttermaterialien bezüglich ihrer Fähigkeit, CPL im NIR-Bereich zu emittieren, umrissen.

1.1. Relevanz spinverbotener Prozesse

Im Regelfall ergibt sich die Farbe der Emission eines Luminophors aus der Energiedifferenz zwischen seinem Singulettgrundzustand S_0 und dem niedrigsten angeregten Singulettzustand S_1 , oder dem niedrigsten angeregten Triplettzustand T_1 . Wie im Jablonski Diagramm in Abb. 1.1 zu sehen, unterscheidet man je nachdem, ob die Emission eines Photons dabei aus dem Übergang zwischen $S_1 \rightarrow S_0$ resultiert oder aus $T_1 \rightarrow S_0$ nach Fluoreszenz (F) oder Phosphoreszenz (P).^[17]

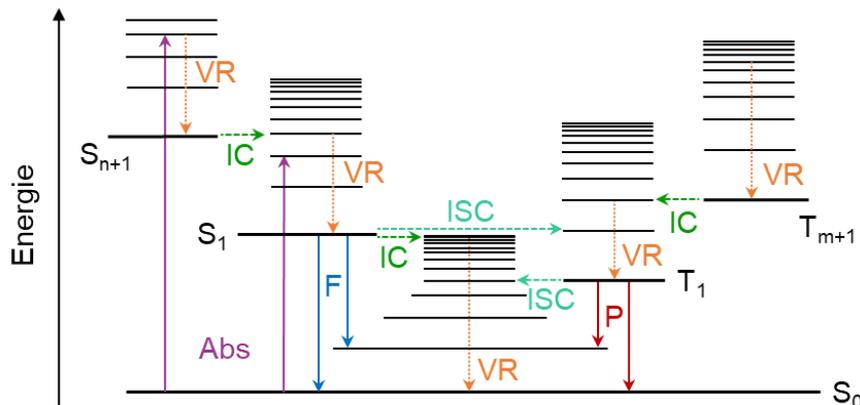


Abbildung 1.1: Ausschnitt aus dem Jablonski-Diagramm eines Systems mit Grundzustand S_0 , zur Darstellung der Übergänge Absorption (Abs), Fluoreszenz (F), Phosphoreszenz (P), Interne Konversion (IC), Interkombination (ISC) und Vibrationsrelaxation (VR) zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen und deren Vibrationsniveaus. Erstellt in Anlehnung an Montalti *et al.*^[17].

Die angeregten Zustände S_n und T_m , mit $n, m \geq 1$, werden beispielsweise nach Absorption (A) eines Photons passender Energie oder nach Ladungsträgerrekombination in elektrisch betriebenen Bauteilen populiert. Zuzufolge der Kasha-Regel, zerfallen im Anschluss die höher angeregten Zustände S_{n+1} schnell zum niedrigsten Vibrationsniveau des niedrigsten angeregten Singulettzustands S_1 .^[18] Dieser schnelle Zerfall erfolgt durch interne Konversion (engl. internal conversion, IC) und Vibrationsrelaxation (VR), welche jeweils innerhalb sehr kurzer Zeit von $10^{-11} - 10^{-9}$ s bzw. $10^{-14} - 10^{-12}$ s erfolgen und somit die schnellsten Prozesse sind. Die IC von S_1 zu S_0 ist bei großem energetischem Abstand zwischen den beiden Zuständen gehemmt und Fluoreszenz wird kompetitiv ($10^{-9} - 10^{-6}$ s). Alternativ ist ein Zerfall von S_n zu T_m via Interkombination (engl. intersystem crossing, ISC) möglich. Analog dem Zerfall angeregter S_{n+1} zerfallen auch die höher angeregten Zustände T_{m+1} via schneller IC und VR, wodurch schnell der niedrigste angeregte Triplettzustand T_1 bevölkert wird. Auch Phosphoreszenz kann bei großem energetischem Abstand zwischen T_1 und S_0 gegenüber der nichtstrahlenden ISC kompetitiv sein.^[17]

ISC ist besonders wichtig, wenn angeregte Zustände durch Ladungsträgerrekombination in elektrisch betriebenen Bauteilen erzeugt werden, denn lassen sich T_m und S_n nicht ineinander

1. Einleitung

überführen, ist, *vide infra*, starker Effizienzverlust die Folge.^[19] Zwei denkbare und später diskutierte Emissionsmechanismen, die alle in elektrisch betriebenen Bauteil eingebrachten Exzitonen nutzen, Phosphoreszenz und thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz (engl. thermally activated delayed fluorescence, TADF).

Bei beiden Emissionsmechanismen kann eine Rotverschiebung durch das Absenken der Energiedifferenz zwischen dem Singulettgrundzustand S_0 und den niedrigsten angeregten Zuständen erreicht werden. Für molekulare Emittler, haben sich dafür Strategien, wie die Erweiterung ihrer π -Systeme, das Einführen von push-pull-Effekten und die Substitution niedriger mit höheren Homologen, etabliert.^[20] Gleichzeitig zur Rotverschiebung kommt es aber zu einem Abfallen der k_r , was ein erstes Problem für NIR-Emitter darstellt. Als zweites gilt, dass nichtstrahlende Prozesse häufiger werden, wodurch k_{nr} überproportional steigt. Wie oben genannt, ist Fluoreszenz kompetitiv bei großen $\Delta E(S_1-S_0)$, wohingegen nichtstrahlende IC von $S_1 \rightarrow S_0$ bei kleinerem $\Delta E(S_1-S_0)$ dominiert. Ein analoges Verhalten wird bei Phosphoreszenz und ISC von $T_1 \rightarrow S_0$ gefunden, wodurch letztere bei kleinen $\Delta E(T_1-S_0)$ überwiegt, *vide infra*.

Die jeweiligen Desaktivierungsprozesse ausgehend von S_1 und T_1 ergeben ein komplexes Zusammenspiel zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Prozessen. Unter Ausschluss von Photoreaktionen wird mit Formel (1) das Verhältnis der beiden, die Quantenausbeute ϕ , eingeführt.

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

Da für beide erwähnten strahlenden Prozesse Phosphoreszenz und TADF „chronologisch“ zunächst der nichtstrahlende Prozesse ISC relevant ist, soll zunächst dieser betrachtet werden.

1.1.1. Interkombination

Die Ladungsträgerrekombination in elektrisch betriebenen Bauteilen ist ein statistischer Prozess und erzeugt Exzitonen im Verhältnis von 25% S_n und 75% T_m .^[21] Dieser Sachverhalt kann anhand der in Abb. 1.2 gezeigten möglichen Anordnung zweier Elektronen, nach Rekombination, nachvollzogen werden. Vereinfachend wird ein System mit nur zwei Wellenfunktionen ϕ_i und ϕ_j angenommen. Das Verteilen zweier Elektronen, als Teilchen mit Spin $\pm 1/2$, auf die zwei Wellenfunktionen ergibt die vier dargestellten Möglichkeiten, mit Spinquantenzahl $S = 0; 1$ und magnetischer Quantenzahl $m_s = 0; \pm 1$.

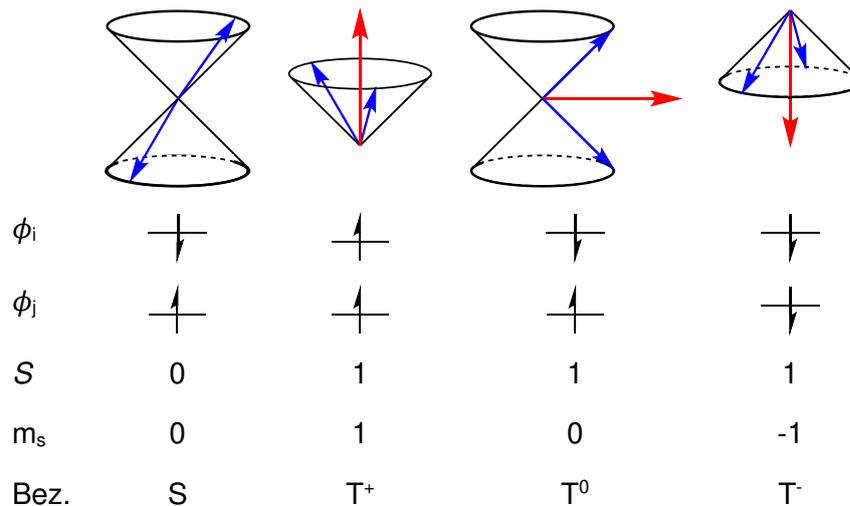


Abbildung 1.2: Vektorielle Darstellung der Einzelspins von Elektronen in Singulett- und Tripletzuständen mit zugehöriger Spinquantenzahl S und magnetische Quantenzahl m_s , erstellt in Anlehnung an Turro *et al.*^[22] Dargestellt ist die Präzession der beiden Spinvektoren der einzelnen Elektronen (blauer Pfeil) um die magnetische z-Achse. Der Gesamtspinvektor ergibt sich aus der Addition der beiden Anteile.

Wenn keine Pfade zur Kopplung der Triplet- und Singulettzustände zur Verfügung stehen, würde die Energie, welche zur Erzeugung der 75% T_m aufgewendet wird, als Wärme im Bauteil verloren gehen. Die Umwandlung von S_n und T_m ineinander bzw. T_1 in S_0 sind dementsprechend sehr relevante Prozesse, welche in modernen Emittermaterialien möglich sein müssen. Diese Prozesse, also ISC und Phosphoreszenz, bei denen sich die Spinmultiplizität ändert, sind allerdings nach den Spinauswahlregel für elektronische Übergänge verboten. Es ergeben sich jedoch nach Störungstheorie höherer Ordnung mehrere Mechanismen, wie diese möglich werden. Die direkte Kopplung von Spin- und Orbitalbahndrehimpuls (engl. spin-orbit coupling, SOC), Spin-vibronische Kopplung (engl. spin-vibronic coupling, SVC) und konische Durchschneidungen (engl. conical intersection, CI), welche bei Geometrieänderungen auftreten, können zum Multiplizitätswechsel beitragen.

Der wichtigste Beitrag ist zumeist direkte SOC, welche eine Mischung bzw. Störung der S_n und T_m mit- bzw. durcheinander bedeutet und durch die Wechselwirkung von Spin- und

1. Einleitung

Bahndrehimpuls eines Elektrons ausgelöst wird. Die Ratenkonstante k_{ISC} für den Übergang von einem initialen Zustand Ψ_i zu einem finalem Ψ_f mittels ISC wird durch Fermis goldene Regel (2) wiedergegeben.^[22]

$$k_{ISC}(i \rightarrow f) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \langle \Psi_i | \hat{H}_{SO} | \Psi_f \rangle^2 \sum_n \langle \theta_{i,0} | \theta_{f,n} \rangle^2 \quad (2)$$

Es lassen sich drei Hauptkriterien identifizieren, die die k_{ISC} beeinflussen: 1) der Hamiltonian \hat{H}_{SO} für direkte SOC, 2) die Beschaffenheit der am Übergang zwischen den beiden Zuständen Ψ_i und Ψ_f beteiligten Orbitale, und 3) die nach Franck-Condon-Faktoren gewichtete Zustandsdichte (engl. Franck-Condon-weighted density of states, FCWD), welche der letzte Term ist.

Der Hamiltonian der SOC \hat{H}_{SO}^{eff} hängt, wie in Formel (3) zu sehen, von der effektiven Kernladung Z_I^{eff} , die auf ein Elektron i wirkt, dem Abstand r_{iI} zwischen Kern I und Elektron i , sowie dem Elektronenspinimpuls \hat{s}_i und dem Bahndrehimpuls \hat{l}_i ab.^[23]

$$\hat{H}_{SO}^{eff} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_I \sum_i \frac{Z_I^{eff}}{r_{iI}^3} \hat{l}_i \hat{s}_i = \sum_i \hat{l}_i \hat{s}_i \xi_c \quad (3)$$

Die Elektronenmasse m_e , die Lichtgeschwindigkeit c und die elementspezifischen Parameter lassen sich zur SOC-Konstante ξ_c zusammenfassen. Diese steigt mit zunehmender Ordnungszahl und erklärt, warum starke SOC gewöhnlich mit Schwermetallkomplexen z.B. des Ir oder Pt verbunden wird. Allerdings sollte nicht vernachlässigt werden, dass dieser „Schweratomeffekt“ besonders zutage tritt, wenn der Abstand r_{iI} besonders klein wird, was der Fall ist, wenn bei Übergängen besonders viel Orbitalbeteiligung des Schweratoms auftritt.

Die Abhängigkeit des Integrals $\langle \Psi_i | \hat{H}_{SO} | \Psi_f \rangle$ von der Beschaffenheit der beteiligten Orbitale ist durch die El-Sayed-Regel beschrieben. Dieses zufolge kann eine Änderung des Elektronenspins \hat{s} nur bei gleichzeitiger Änderung des Bahndrehimpulses \hat{l} auftreten, um die Gesamtdrehimpulserhaltung zu befolgen. Die Regeln wurden von El-Sayed erstmalig für aromatische, stickstoffhaltige Heterozyklen beschrieben,^[24] lassen sich aber auch auf andere Systeme, wie organometallische Verbindungen übertragen.^[25] Die Anwendung der El-Sayed-Regel soll anhand der elektronischen Übergänge zwischen den niederenergetischen Zuständen von Aceton (Abb. 1.3) erklärt werden. Ein direkter Übergang des angeregten S_1 mit $^1n, \pi^*$ -Charakter (mitte) zum T_1 mit $^3n, \pi^*$ -Charakter (links) ist aufgrund fehlendem Orbitalwechsels nicht möglich. Dahingegen kann der Übergang zum T_2 mit $^3\pi, \pi^*$ -Charakter (rechts) erfolgen, da sich gleichzeitig Spin- und Bahndrehimpuls ändern. Dies erklärt, wie in Carbonylverbindungen, hier Aceton, trotz Abwesenheit eines Schweratoms, Multiplizitätswechsel möglich sind.^[26]

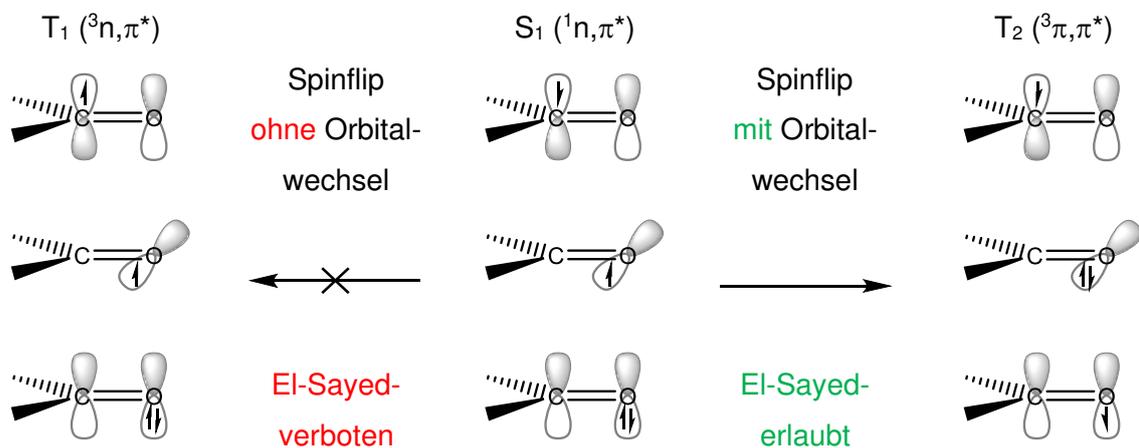


Abbildung 1.3: Veranschaulichung der El-Sayed-Regeln am Beispiel des Acetonmoleküls. Gezeigt sind für die für die Übergänge zwischen den Zuständen T_1 , S_1 und T_2 beteiligten Orbitale sowie deren Elektronenbesetzung.

Für NIR-Emitter ist der letzte Term der Gleichung (2), die FCWD besonders wichtig, da sich aus dieser das sogenannte Energielückengesetz (engl. energy gap law, EGL) für geschachtelte Potentialkurven, welches auch als Siebrand-Regel bezeichnet wird, ableitet.^[24,27–29]

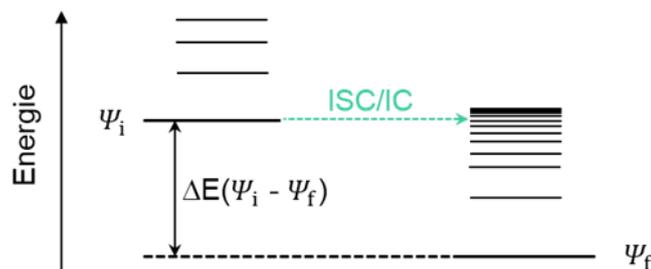


Abbildung 1.4: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Zustandsdichten der an einem strahlungslosen Übergang, wie der Interkombination (ISC) oder der Internen Konversion (IC) beteiligten Zustände Ψ_i und Ψ_f .

Auch wenn die Zustandsdichte, wie in Abbildung 1.4 zu sehen, bei einem nichtstrahlenden Übergang zwischen den beiden Zuständen Ψ_i und Ψ_f bei abnehmender Energielücke $\Delta E(\Psi_i - \Psi_f)$ sinkt, steigt das Überlappungsintegral der vibratorischen Wellenfunktionen, und somit insgesamt die FCWD, womit auch die k_{ISC} größer wird. Dies führt einerseits dazu, dass die S_n und T_m ineinander überführt werden können, aber daraus wird auch ein Problem beim Gang zu niederenergetischeren Emittern ersichtlich. Die $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ kann, bei Ausschluss von Photoreaktionen und anderen Quenchprozessen, als Hauptkomponente für die k_{nr} bei Triplettemittern aufgefasst werden. Das EGL gilt parallel auch für Fluorophore. Hier kann $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$ als Hauptkomponente für die k_{nr} angesehen werden und zur Berechnung via Formel (2) wird der Hamiltonian \hat{H}_{IC} , welcher als Störoperator die Kern- und Elektronenbewegung koppelt.^[30]

1. Einleitung

In der Literatur wird die Zunahme des nichtstrahlenden Zerfalls beim Gang zu niederenergetischeren Emittlern oftmals auf das EGL reduziert. Tatsächlich gilt es aber nur strikt im Fall der schwachen Kopplung. Der Fall von schwacher Kopplung, bzw. geschachtelte Potentialtöpfe liegen bei starren Molekülen vor, deren angeregte Zustände gegenüber dem elektronischen Grundzustand nur wenig strukturelle Verzerrung durchlaufen, also eine kleine Reorganisationsenergie λ_R besitzen. Wie sich λ_R auf die Potentialtöpfe bzw. die FCWD auswirkt ist in Abb. 1.5 bzw. der Formel (4), mit Boltzmann-Konstante k_B und Temperatur T , gezeigt.^[23,29]

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

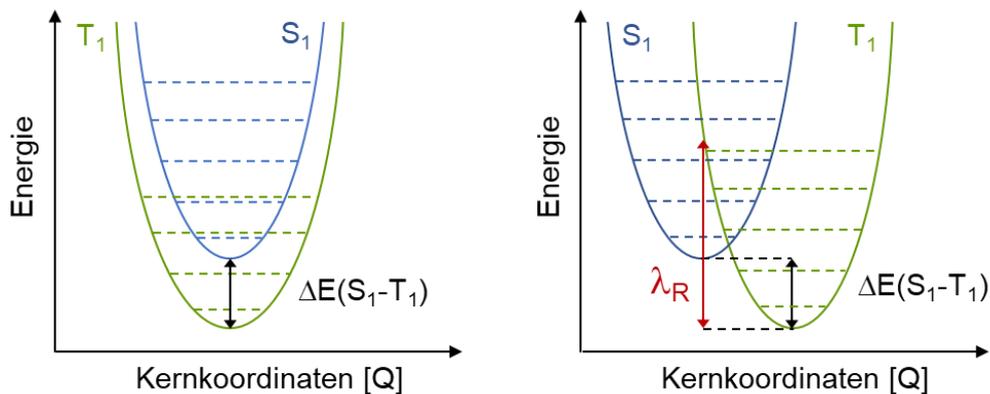


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung von schwacher (links) und starker (rechts) Kopplung. Erstellt in Anlehnung an Penfold *et al.*^[23]

Bei schwacher Kopplung folgt die FCWD einer exponentiellen Abhängigkeit vom energetischen Abstand zwischen den Potentialen. Im Fall von starker Kopplung, also bei angeregten Emittermolekülen, welche große strukturelle Veränderungen ihrer Molekülstruktur gegenüber dem Grundzustand durchlaufen, ist der Potentialtopf ihrer angeregten Zustände stark entlang der Kernkoordinate Q verschoben. Dies tritt beispielsweise in Ladungstransfer- (engl. charge transfer, CT-)Übergängen auf. In einem solchem Fall kann es zur Ausbildung einer Kreuzung der Potentialkurven (engl. Potential Energy Surface, PES) kommen. Die k_{ISC} hat dann eine Gaußsche Abhängigkeit von $(\Delta E + \lambda)$, was durchaus in Fällen mündet, bei denen k_{ISC} mit kleinerem ΔE , also beim Gang zu niederenergetischer Emission, absinkt.^[31]

Neben direkter SOC, existieren noch weitere, nicht zu vernachlässigende Mechanismen, die S_n - und T_m -Zustände miteinander koppeln, aber auch bei kleiner werdenden ΔE zwischen niedrigen angeregten Zuständen und S_0 für zunehmenden nichtstrahlenden Zerfall sorgen können. Sowohl SVC als auch CI setzen Molekülschwingungen, also das Besetzen höher liegender Vibrationsniveaus, das bei Raumtemperatur (RT) möglich ist, voraus.

SVC sind für die Molekülschwingungen von Ketonen und einfachen Aromaten einfach und anschaulich zu beschreiben.^[32] Für größere Systeme wird die Untersuchung aufgrund der Vielzahl an möglichen Molekülschwingungen beliebig kompliziert, weswegen sich hier wieder auf Aceton als Beispiel beschränkt werden soll. Anhand Abb. 1.6 kann erklärt werden, wie in Aceton, trotz Fehlen eines Schweratoms, ein El-Sayed-verbotener Übergang zwischen dem S_1 mit $1\pi, \pi^*$ -Charakter und dem T_1 mit $3\pi, \pi^*$ -Charakter möglich werden kann.

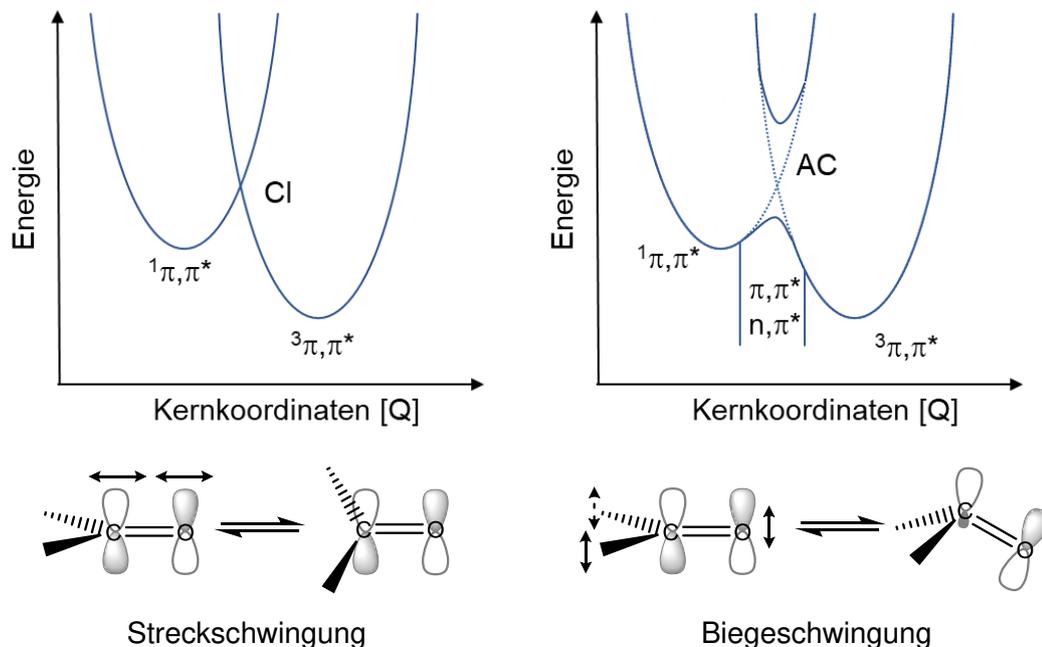


Abbildung 1.6: Veranschaulichung der Auswirkung verschiedener Molekülschwingungen auf das ISC zwischen elektronischen Zuständen am Beispiel des Acetonmoleküls. Gezeigt sind die Streckschwingung, durch die sich eine konische Durchschneidung (CI) zwischen $1\pi, \pi^*$ - und $3\pi, \pi^*$ -Zustand ausbildet, sowie die Biegeschwingung, durch die der $3\pi, \pi^*$ einmischen kann und sich eine vermiedene Kreuzung (AC) ausbildet. Erstellt in Anlehnung an Turro *et al.* und Klessinger *et al.*^[22,33]

Gezeigt sind die den Zuständen zugehörigen Potentiale entlang zweier spezifischer Molekülschwingungen, also struktureller Verzerrung der Molekülgeometrie des Acetonmoleküls. Dabei ist der Übergang $1\pi, \pi^* \rightarrow 3\pi, \pi^*$ in Aceton über die Biegeschwingung (Abb. 1.6, links) möglich, da durch diese das π -Orbital am Kohlenstoffatom der π -Bindung sp^n -Hybridcharakter erhält. Durch diesen Charakter ist das Einmischen eines energetisch höherer n, π^* -Zustände möglich und der Übergang wird mehr El-Sayed-erlaubt. Man spricht hier von der Ausbildung einer vermiedenen Kreuzung (engl. avoided crossing, AC). Der Mischungskoeffizient λ_m zwischen zwei Zuständen ist gegeben durch Formel (5):

$$\lambda_m = \left| \frac{\langle n, \pi^* | H | \pi, \pi^* \rangle^2}{E(\pi, \pi^*) - E(n, \pi^*)} \right| \quad (5)$$

Es fällt auf, dass die Mischung erster Ordnung zweier Zustände Ψ_i und Ψ_f bei kleinerem $\Delta E[(\Psi_i) - (\Psi_f)]$ zwischen den Zuständen zunimmt.^[34] Energetisch nahe, höher gelegene

1. Einleitung

Zustände passender Symmetrie helfen also beim ISC durch Beimischen. Diese Tatsache hilft beim Design von Emittermaterialien. Es können bewusst Verbindungen bzw. Substituenten ausgewählt werden, um Zustände einzuführen oder deren energetische Lage zu verändern. Diese helfen dann bei der Tripletternte, um die 25% erzeugten Singulettexzitonen in Triplets umzuwandeln, die dann via Phosphoreszenz genutzt werden können. Umgekehrt helfen die passenden Zustände auch dabei, das Rück-ISC (RISC) zu ermöglichen, wobei die Emittermoleküle von ihrem angeregten T_1 in den energetisch nahe liegenden S_1 überführt werden, was die Singuletternte bzw. TADF ermöglicht.

Hier ist allerdings auch vorstellbar, dass höherenergetische Zustände nichtstrahlende Prozesse zum Grundzustand vermitteln, was für NIR-Emitter eine weitere Erhöhung der k_{nr} bedeuten kann. Durch das energetische Absenken des S_1 bzw. T_1 , mithilfe etablierter Strategien, werden auch die höheren S_{n+1} - bzw. T_{m+1} -Zustände abgesenkt. Daraufhin wird λ_m größer und die strahlenden Zustände nichtstrahlend via einer AC in den S_0 überführt.

Im Gegensatz zur Biegeschwingung findet bei der Streckschwingung (Abb. 1.6, rechts) keine Rehybridisierung statt, die beiden Potentiale kreuzen sich und bilden eine CI aus. Beim Durchlaufen einer CI gibt es eine Wahrscheinlichkeit, dass energetisch höhere Zustände nichtstrahlend in niedrigere "trichtern". Eine semiklassische Beschreibung solcher Schnittpunkte ist durch das Landau-Zener-Modell möglich. Die Wahrscheinlichkeit p_{12} während eines Durchgangs durch einen Kreuzungspunkt, also einer Molekülgeometrie und -energie, bei der zwei Zustände ununterscheidbar sind, im Ursprungszustand zu verbleiben, ist durch Gleichung (6) gegeben.^[30]

$$p_{12} = \left(\frac{-4\pi^2 V_{12}^2}{h\nu |s_1 - s_2|} \right) \quad (6)$$

Enthalten sind der elektronische Kopplungsterm V_{12} am Kreuzungspunkt, die Planckkonstante h , die Kerngeschwindigkeit ν (nicht Frequenz ν) mit der der Kreuzungspunkt angenähert wird, und $|s_1 - s_2|$ ist der Unterschied der Steigungen der beiden PES. Umso unterschiedlicher die Steigung, umso eher verbleibt das System im ursprünglichen Zustand. Der elektronische Kopplungsterm V_{12} ist sehr klein bei Übergängen zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizitäten. CI sind also eher relevant für IC, haben aber durchaus auch Relevanz für ISC. Bei Kreuzungen werden die Franck-Condon-Faktoren groß, da Amplituden der Vibrationswellenfunktionen energetisch höherer angeregter Vibrationsniveaus an den Rändern groß sind. Vibrationsniveaus der Zustände, die energetisch nahe der Durchschneidung liegen, werden deshalb einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag haben. Dieser Aspekt führt auch bei organischen Molekülen, die nur wenig operativer SOC aufweisen, dazu, dass ISC via CI ein effektiver Weg ist, Triplets, die z.B. in elektrisch betriebenen Bauteilen erzeugt werden, nichtstrahlend in den S_0 -Zustand zu überführen.^[35]

Obwohl die Wahrscheinlichkeit, einen Zustandswechsel via CI zu durchlaufen, nicht direkt von der Energielücke $\Delta E[(\Psi_i)-(\Psi_f)]$ abhängig ist, führt das Auftreten dieser Kreuzungen dennoch potenziell zur Zunahme der nichtstrahlenden Ratenkonstante k_{nr} . Bei energetisch nahen PES, wie sie in NIR-Emittern vorliegen, werden CI häufiger durchlaufen und nichtstrahlender Zerfall wird, auch bei flexiblen Systemen, die die Siebrand-Regel umgehen, wahrscheinlicher.^[36]

Zusammenfassend wird nichtstrahlender Zerfall bei Absenken der strahlenden Zustände begünstigt, was einen fundamentalen Widerspruch gegen die Existenz effizienter NIR-Emitter darstellt. Es kann sich lohnen, die Mechanismen, die im Einzelfall die angeregten Zustände nichtstrahlend in den S_0 -Zustand überführen, zu identifizieren und durch Variation des Moleküldesigns gezielt zu reduzieren. Dies ist aber z.T. sehr kompliziert und bietet synthetische Herausforderungen. Eine hohe strahlende Ratenkonstante k_r ist für Emittermoleküle generell sinnvoll, aber in Anbetracht der Zunahme nichtstrahlender Prozesse beim Gang zu NIR-Emittern wird die Maximierung der k_r noch wichtiger, um die steigende nichtstrahlende Ratenkonstante k_{nr} zu kompensieren.

Nach der Betrachtung, welche Prozesse zur effizienten Population strahlender Zustände beitragen und welche Herausforderungen sich dabei für das Design effizienter NIR-Emitter ergeben, werden nun strahlende Prozesse und deren Abhängigkeit von der Emissionsenergie betrachtet.

1.1.2. Phosphoreszenz

Phosphoreszenz ist ebenso wie ISC ein spinverbotener Prozess zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität. Allerdings sorgt SOC für die Aufhebung der reinen Multiplizitäten durch Einmischen weiterer energetisch höher liegender Zustände unterschiedlicher Multiplizität. Wie in Abb. 1.7 gezeigt kommt es dabei sowohl zur Beimischung von Singulettzuständen zu T_1 , als auch zur Beimischung angeregter Triplettzustände zu S_0 .

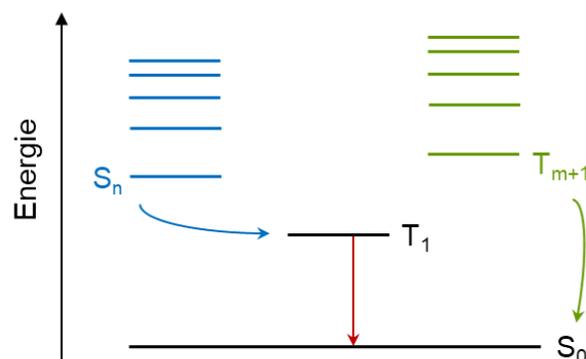


Abbildung 1.7: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung des Beimischens angeregter S_n - bzw. T_{m+1} -Zustände zu den T_1 - bzw. S_0 -Zuständen.

1. Einleitung

Die strahlende Ratenkonstante der Phosphoreszenz k_P ist gegeben durch Formel (7), welche sich in drei Terme unterteilt.^[37]

$$k_P = \underbrace{\frac{4e^2}{3c^2\hbar^4} (\Delta E(T_m - S_0))^3}_{1} \cdot \underbrace{\left| \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle}{\Delta E(S_n - T_1)} \langle S_0 | \sum_n \vec{M} | S_n \rangle \right.}_{2} + \underbrace{\left. \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_m \rangle}{\Delta E(T_m - S_0)} \langle T_m | \sum_m \vec{M} | T_1 \rangle \right|^2}_{3} \quad (7)$$

Term 1 gibt die Beziehung zwischen k_P und der kleineren Energielücke $\Delta E(T_1-S_0)$ an. Mit sinkender Energie fällt dieser Term exponentiell ab. Daran wird eine weitere Herausforderung nebst der Unterdrückung nichtstrahlender Prozesse erkennbar: damit k_P kompetitiv mit nichtstrahlenden Ratenkonstante k_{nr} bleibt, müssen die Beiträge der anderen Terme 2 und 3 groß sein. Der zweite Term gibt die angesprochene Beimischung angeregter Singulettzustände S_n an T_1 an und der dritte den Anteil der Beimischung angeregter Triplettzustände T_m an S_0 . Beide Terme enthalten jeweils den Mischungskoeffizient λ_m der sich störenden Zustände, welcher dem Bruch entspricht, sowie das Übergangsdipolmoment \vec{M} der Übergänge der jeweils störenden Zustände S_n bzw. T_m zu den gestörten S_0 bzw. T_1 . Der Mischungskoeffizienten λ_m ist wiederum abhängig vom Integral der direkten SOC $\langle \psi_i | \hat{H}_{SO} | \psi_f \rangle$ und der Energiedifferenz $\Delta E(S_n-T_1)$ bzw. $\Delta E(T_m-S_0)$. Je größer die direkte SOC und je kleiner die Energiedifferenz, desto größer ist die Beimischung der jeweiligen Zustände.

Durch das Beimischen werden die „reinen“ Multiplizitäten des S_0 - und T_1 -Zustands aufgehoben und es können in der Folge große Übergangsdipolmomente \vec{M} auswahlerelaubter Übergänge zwischen angeregten Zuständen $S_n \rightarrow S_0$ bzw. $T_m \rightarrow T_1$ ausgenutzt werden. Es wird dabei Intensität aus den spinerlaubten $S_n \rightarrow S_0$ - bzw. $T_m \rightarrow T_1$ -Übergängen an den $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang „entliehen“. Dabei sind besonders diejenigen S_n - bzw. T_m -Zustände relevant, die eine passende Beschaffenheit der Orbitale gegenüber dem S_0 bzw. dem T_1 aufweisen. Anders als beim Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität ist hier aber Orbitalüberlapp wichtig, da keine Änderung des Spins nötig ist und somit auch der Bahndrehimpuls erhalten bleiben muss. Das Beimischen höherer Zustände ermöglicht z.T. eine hohe Oszillatorstärke f für den $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang und kann den exponentiellen Abfall der k_P beim Gang zu niederenergetischer Emission in Term 1 abfedern.

Wie erwähnt steigt der Beimischungskoeffizient λ_m , mit größerer operativer SOC, welche wiederum für den strahlenden Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ analog der für ISC diskutierten Faktoren zustande kommt. Besonders interessant ist dabei die Abhängigkeit des Hamiltonian \hat{H}_{SO} von den Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ_c der beteiligten Atome. Die großen SOC-Konstanten schwerer Atome kommen besonders zur Geltung, wenn deren Orbitale am Übergang beteiligt

sind. Dies ist z.B. der Fall, wenn angeregte Zustände MLCT-Charakter aufweisen und es sich um schwere Metalle, wie Ir^{III}, Pt^{II}, Au^I oder Os^{II} handelt.

Die Verwendung von Komplexen dieser schweren Übergangsmetalle für Triplettemission bietet einen weiteren Vorteil, der aus der Verfügbarkeit ihrer d-Orbitale hervorgeht. Durch die Vielzahl an energetisch naheliegenden d-Orbitalen ergeben sich eine Vielzahl möglicher Zustände, welche alle potenziell zum Stören der niederenergetischen Zustände geeignet sind. Die enorme Zustandsdichte kann am Beispiel eines oktaedrischen Ir^{III} Komplexes veranschaulicht werden. Es ergeben sich, nur bei Beteiligung der 5d-Metallorbitale und der Grenzorbitale der Liganden, bereits 18 S_n- und 54 T_m-Zustände, welche energetisch nahebeieinanderliegen. Diese Metall-zu-Ligand Ladungstransfer- (MLCT-), Ligand-zu-Ligand Ladungstransfer- (LLCT-) oder Interligand Ladungstransfer- (ILCT-)Zustände können, bei richtigem Design, sogar große Mischungskoeffizienten λ_m von bis zu 0.1 erreichen und so von der hohen Ratenkonstante der spinerlaubten Fluoreszenz k_F profitieren. Selbst ohne einen einzelnen Beitrag dieser Größe, führt allein aufgrund der großen Anzahl an Zuständen die Summation über kleinere Beiträge zur effektiven Aufhebung der „reinen“ Multiplizität des T₁ bzw. S₀.^[38] Auch hier sind die Zustände mit ³MLCT-(d, π^*)-Charakter relevanter, da diese besonders effizient mit anderen ^{1,3}MLCT-Zuständen mischen können.^[39] Das Resultat ist, dass übergangsmetallbasierte Triplettemitter durchaus Phosphoreszenzratenkonstanten $k_P > 10^5 \text{ s}^{-1}$ realisieren. Auch im roten und NIR-Bereich sind Systeme bekannt, bei denen k_P kompetitiv mit der nichtstrahlenden Ratenkonstante k_{nr} ist, also beide Raten dieselbe Größenordnung aufweisen.^[40] Viele heute eingesetzten NIR-Emitter basieren deshalb auf Komplexen dieser Metalle. Im Vergleich dazu bieten typische organische Triplettemitter $k_P \approx 10^{-1} - 10^2 \text{ s}^{-1}$.^[38]

Gegen die Verwendung von Iridium, Platin und anderen seltenen Übergangsmetallen als Lumineszenzquellen spricht allerdings die Tatsache, dass die Verwendung dieser Elemente nicht nachhaltig ist.^[41] Weiterhin, kann mit zunehmender SOC die k_P von Schwermetallemittern nicht unbegrenzt gesteigert werden. Die Limitierung auf $k_P \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ wird empirisch auf die Nullfeldaufspaltung (engl. zero-field splitting, ZFS) der Triplettniveaus des T₁-Zustands zurückgeführt. Die drei Triplettsubniveaus der Abb. 1.2 sind eigentlich entartet, spalten aber aufgrund der ZFS, welche ebenfalls mit SOC zunimmt auf. Es bildet sich eine Boltzmann-Verteilung über die Triplettsubniveaus aus, wobei der energetisch höchste, welcher bei hoher ZFS am seltensten besetzt ist, derjenige Zustand mit der größten k_P ist. Der reduzierte „schnelle“ Beitrag führt zu einem Stagnieren der gesamten k_P des Systems. Dieses Verhalten der Triplettsubniveaus wurde für oktaedrischen Ir^{III}-Komplexe gefunden und wird für alle oktaedrischen Übergangsmetalle und auch für quadratisch planare Komplexe, z.B. des Pt^{II}), angenommen.^[39] Ein alternativer Emissionsmechanismus, bei dem das Nutzen seltener Elemente nicht notwendig ist und mit dem die strahlende Ratenkonstante k_r gegenüber Phosphoreszenz gesteigert werden kann, ist TADF.

1.1.3. TADF

TADF etabliert sich zunehmend als relevanter Emissionsmechanismus, seit Adachi^[42], Yersin^[39] und andere, diesen als möglichen strahlenden Mechanismus in optoelektronischen Bauteilen vorgeschlagen haben. Da es sich beim strahlenden Prozess um Fluoreszenz und somit formell nicht um einen verbotenen Übergang handelt, sind keine seltenen bzw. teuren Schwerelemente, wie Iridium oder Platin, nötig.

Bei Raumtemperatur (RT) sind energetisch höher liegende Vibrationsniveaus (des T_1) gemäß einer Boltzmann-Verteilung thermisch besetzt. Wie im Jablonski-Diagramm von Abb. 1.8 zu erkennen, kann es aus diesen Niveaus zu einem Rück-ISC (RISC) kommen. Die Population des S_1 kann dann von schneller, da spinerlaubter, verzögerter Fluoreszenz, gefolgt sein.

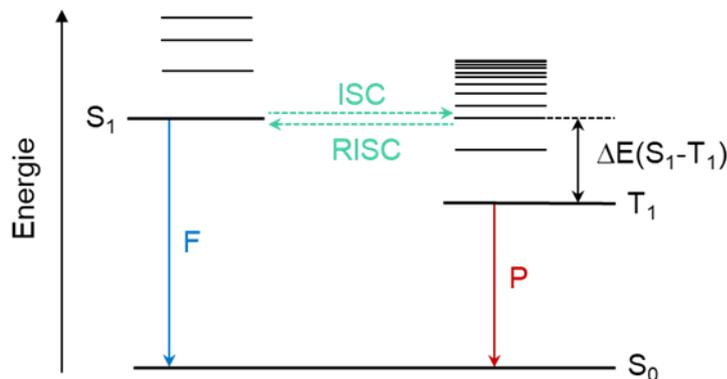


Abbildung 1.8: Ausschnitt aus einem Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung des TADF-Prozesses bei dem es nach Rück-Interkombination (RISC) $T_1 \rightarrow S_1$ statt zu Phosphoreszenz (P) zu verzögerter Fluoreszenz (F) kommt. Erstellt in Anlehnung an Yersin *et al.*^[43]

Damit es zu einer Besetzung des S_1 -Zustands kommen kann, gilt neben den für den ISC-Prozess beschriebenen Faktoren vor allem ein kleines $\Delta E(S_1-T_1)$ als relevant. Dabei werden für einen effizienten RISC-Prozess gewöhnlich Werte $\Delta E(S_1-T_1) < 3000 \text{ cm}^{-1}$ ($= 0.37 \text{ eV}$) angegeben. Die Relevanz der kleinen Energielücke kann bei Betrachtung der strahlenden Ratenkonstante für TADF k_{TADF} in Gleichung (8) erkannt werden.^[44]

$$k_{\text{TADF}} = \frac{k_p + k_f \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}{3 + \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]} \quad (8)$$

$$k_r(S_1) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3 h c^3} \langle S_1 | \hat{M} | S_0 \rangle^2 \quad (9)$$

Beispielsweise würde bei RT und kleinen $\Delta E(S_1-T_1) < 750 \text{ cm}^{-1}$ der Exponentialterm von (8), welcher die Fluoreszenzratenkonstante k_f wertet, durchaus Werte > 0.1 annehmen. Setzt man voraus, dass $k_f \gg k_p$, wobei erstere in organischen Molekülen durchaus um den Faktor 10^6

größer sein kann, erkennt man, wie die k_{TADF} auch durch kleine Exponentialterme <0.1 um Faktor $>10^4$ gesteigert werden kann.

Ferner geht aus Formel (9) die exponentielle Abhängigkeit von k_{F} von der Emissionsenergie hervor. Analog zu Phosphoreszenzemitern, *vide supra*, folgt daraus, dass Emitter im niederenergetischen, wie dem NIR-Bereich, nur dann eine hohe strahlende Ratenkonstante aufweisen können, wenn die anderen Faktoren in Formel 8 und 10, wie z.B. das Übergangsdipolmoment \vec{M} des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs groß oder die Energielücke $\Delta E(S_1-T_1)$ klein ist.^[45] Letzteres lässt sich beispielsweise über zunehmende räumliche Trennung der Donor- und Akzeptororbitale in D-A Systemen, oder durch zunehmende Torsionswinkel γ zwischen den Ligandenebenen bzw. Grenzorbitalen realisieren. Theoretisch lässt sich so $\Delta E(S_1-T_1)$ beliebig verringern und der RISC-Prozess verbessern. Allerdings hängt auch das Übergangsdipolmoment $\langle S_1 | \hat{M} | S_0 \rangle$ vom räumlichen Überlapp ab. Dabei führt eine zunehmende räumliche Trennung dazu, dass die Oszillatorstärke des Übergangs $S_1 \rightarrow S_0$ abfällt. Das Resultat wäre, dass die Fluoreszenz unwahrscheinlicher bzw. k_{F} kleiner wird. Das Design effizienter TADF-Emitter erfordert somit sorgfältiges Vorgehen, um ein Gleichgewicht zwischen steigender k_{RISC} und sinkender k_{F} bei sinkendem $\Delta E(S_1-T_1)$ zu finden.^[43]

Eine weitere Herausforderung beim Design effizienter TADF-Emitter geht aus der Tatsache hervor, dass es sich bei diesen zumeist um D-A Systeme handelt, deren niedrigste angeregte Zustände ^1CT - bzw. ^3CT -Charakter aufweisen und der Übergang zwischen diesen Zuständen El-Sayed verboten ist. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Wichtigkeit weiterer angeregter CT, π, π^* und n, π^* Zustände die in die niedrigen CT-Zustände einmischen und so das RISC erleichtern.^[46,47] Auch hier erscheint das Inkorporieren von Übergangsmetallen, um die verfügbare Menge an niederenergetischen Zuständen zu erhöhen, sinnvoll. In der Tat konnte bereits mit Übergangsmetallbasierten TADF-Emittern $k_{\text{TADF}} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden. Im Vergleich dazu sind rein organische TADF-Emitter fast immer beschränkt auf $k_{\text{r}} < 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.^[19] Für die Erhöhung der k_{TADF} gegenüber organischen Molekülen sind dabei neben der Erhöhung der Zustandsdichte, weitere Faktoren plausibel. Durch die effektive Aufhebung der reinen Spinmultiplizität, wobei auch die Beteiligung der Metallorbitale beiträgt, wird einerseits k_{P} in Formel (8) erhöht. Andererseits wird aber vor allem k_{RISC} und somit die Population des S_1 verbessert.

Aufgrund dessen, dass sowohl k_{F} als auch k_{P} beim Gang zu bathochromer Emission kleiner werden, gleichzeitig aber k_{nr} überproportional steigt, müssen Systeme gefunden werden deren intrinsische k_{r} mit k_{nr} kompetitiv ist. Wie gezeigt wurde, ergibt sich ein hohes k_{r} auch aus dem Übergangsdipolmoment \vec{M} . Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, wird ein hohes \vec{M} , welches aus dem elektronischen Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ hervorgeht, aber das Ausmaß an zirkularer Polarisation in der Emission verringern.

1.2. Grundlagen zirkular polarisierter Lumineszenz

Um die Natur der zirkularen Polarisation elektromagnetischer Strahlung zu verstehen, helfen zwei Ansätze. Der erste ist das Auffassen der zirkular polarisierten Lichtwellen als Superposition zweier zueinander orthogonaler und um den Phasenfaktor $\pi/2$ versetzter linear polarisierter Lichtwellen.^[48]

$$\vec{E} = \vec{E}_{0x} \cos(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t) + \vec{E}_{0y} \cos(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t) \quad (10)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_{0x} \cos(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t) + \vec{E}_{0y} \cos\left(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (11)$$

Jeder Term in den Gleichungen (10) und (11) steht hier für den elektrischen Teil einer linear polarisierten Lichtwelle die sich entlang der Ausbreitungsrichtung \vec{z} , in der Zeit t , mit Amplitudenvektor \vec{E}_{0i} , Wellenvektor \vec{k} und Kreisfrequenz ω ausbreiten. Die Superposition der sich in x- und y-Ebenen ausbreitenden Wellen in (10) erzeugt eine um 45° verdrehte, aber weiterhin, linear polarisierte Welle. Die Superposition der Terme in (11) allerdings führt dazu, dass die Maxima des einen Terms stets mit den Nullstellen des anderen zusammenfallen. Es entsteht eine zirkular polarisierte Welle, deren elektronischer Feldvektor \vec{E} in der x-y-Ebene rotiert. Dieser Ansatz hilft gleichzeitig beim Verständnis der elliptisch polarisierten Strahlung. Sollten die Amplituden $E_{0x} \neq E_{0y}$ sein, bzw. würde der Versatz um einen Betrag $\neq \pi/2$ erfolgen, so würde sich bei der Projektion der Rotation beim Blick entlang der Ausbreitungsrichtung der Lichtwellen eine Ellipse ergeben, und nicht wie bei zirkularer Polarisation ein Kreis.^[48,49]

Mit dem zweiten Ansatz lässt sich die zirkulare Polarisation von elektromagnetischer Strahlung mit Hilfe der Natur ihrer Quanten, der Photonen erläutern. Photonen weisen einen Spin $S = \pm 1$ auf.^[50] Bei Translation durch den Raum mit Lichtgeschwindigkeit ergeben diese Spinzustände die Helizität des Photons. Diese „Drehrichtung“, welche dem Vorzeichen des Spins entspricht, ist analog zu helikalen Molekülen, eine Form der Chiralität. Man spricht auch von links- bzw. rechtsdrehender Strahlung oder von respektiver Händigkeit.^[51]

Die Entstehung bzw. auch die Vernichtung von Photonen definierten Spins wird verständlich bei Beachtung der Drehimpulserhaltung und Betrachtung der Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $J_i = J_f \neq 0$ für elektronische Übergänge. In Abb. 1.9 sind als Beispiel die atomaren Übergänge zwischen s- und p-Orbitalen dargestellt. Nach Auswahlregeln sind nur diejenigen Übergänge erlaubt, bei denen es zu einer Änderung der Quantenzahl $m_l = \pm 1$ kommt. Die Drehimpulserhaltung erklärt, dass bei den jeweiligen Übergängen, nur solche Photonen erzeugt werden, die mit ihrem Spin $S = \pm 1$, die Änderung von m_l ausgleichen.^[52]

Liegt keine Bevorzugung der Population eines der beiden Quantenzustände über den anderen vor, werden Photonen beider Händigkeit statistisch zu gleichen Teilen erzeugt. Makroskopisch resultiert daraus, bei Superposition aller emittierter Quanten, unpolarisiertes

Licht. Um elliptisch, oder sogar zirkular, polarisiertes Licht zu erhalten, benötigt es einen Überschuss Photonen mit entweder Spin +1 oder -1. Eine Diskriminierung der Quantenzustände kommt gegebenenfalls durch die Asymmetrie eines Emittormoleküls zustande, welche eine Feinstruktur mit energetisch separierten m_l -Niveaus erzeugt.^[52]

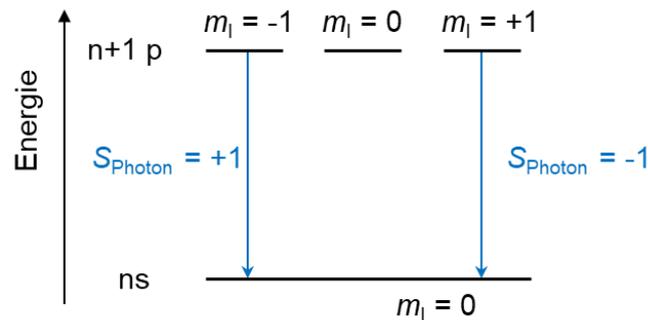


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung eines atomaren Übergangs zwischen einem p- und einem s-Orbital, aus dem Photonen mit Spin ± 1 resultieren. Erstellt in Anlehnung an Zimmermann *et al.*^[52]

Ob es bei einem Übergang $\Psi_i \rightarrow \Psi_f$ in einem molekularen Emitter zu einer angesprochenen Diskriminierung, also präferierte Absorption bzw. Emission elektromagnetischer Wellen mit Spin +1 oder -1, kommt, hängt von den magnetischen und elektronischen Übergangsdipolmomenten und deren Orientierung zueinander ab.^[53,54] Um diese mit experimentellen Daten in Bezug setzen zu können, werden die Rotationsstärke R und Dipolstärke D eingeführt. Aus der Quantenmechanik ergibt sich die Rotationsstärke R als Skalarprodukt des realen Vektors des elektrischen Übergangsdipolmoments $|\vec{\mu}|$ und dem imaginären Vektor des magnetischen Übergangsdipolmoments $|\vec{m}|$, wobei θ den Winkel zwischen den beiden Vektoren beschreibt (Formel (12)). Die Dipolstärke D , welche angibt wie sehr ein Übergang insgesamt erlaubt ist, ergibt sich aus der Summe der Quadrate der Übergangsdipolmomente (Formel (13)).^[53,55]

$$R = |\vec{\mu}| |\vec{m}| \cos \theta \quad (12)$$

$$D = |\vec{\mu}|^2 + |\vec{m}|^2 \quad (13)$$

Die Rotationsstärke R und die Dipolstärke D lassen sich, wie in Formel (14) und (15) zu sehen, mit dem Unterschied bzw. der Summe zwischen der Intensität des linksdrehenden Lichts I_L und der des rechtsdrehenden I_R , in Bezug setzen, welche experimentell zugänglich sind.^[56]

$$I_L - I_R = \frac{16\nu^3 \rho(\nu)}{3 \hbar^4 c^3} R \quad (14)$$

$$I_L + I_R = \frac{16\nu^3 \rho(\nu)}{3 \hbar^4 c^3} D \quad (15)$$

Dabei ist ν die Frequenz des Lichts, \hbar die reduzierte Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und $\rho(\nu)$ ein Gauss-Filter. Für Absorptionprozesse sind analog die

1. Einleitung

zugehörigen Rotations- und Dipolstärken indirekt durch die, den Übergängen zugehörigen, Banden in den Zirkulardichroismus- (engl. circular dichroism, CD) bzw. den UV/Vis-Spektren zugänglich über die Gleichungen (16) bzw. (17).^[57]

$$\varepsilon_L - \varepsilon_R = \frac{16\pi^2 N_{AV} \rho(\nu)}{3 (2303) \hbar c} R \quad (16)$$

$$\varepsilon_L + \varepsilon_R = \frac{8\pi^2 N_{AV} \rho(\nu)}{3 (2303) \hbar c} D \quad (17)$$

Um die Diskriminierung von Photonen unterschiedlicher Händigkeit bei den Emissions- bzw. Absorptionsprozessen von verschiedenen Molekülen vergleichen zu können, werden die Dissymmetriefaktoren g definiert als:

$$g_{\text{lum}} = 2 \frac{\Delta I}{I} = 2 \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} \quad (18)$$

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_R}{\frac{1}{2}(\varepsilon_L + \varepsilon_R)} \quad (19)$$

Der Überschuss der Intensität des emittierten linksdrehenden Lichts I_L über der des rechtsdrehenden I_R in der Gesamtintensität I ergibt den Dissymmetriefaktor der Emission g_{lum} (Formel (18)). Analog wird für die Absorption mit g_{abs} die Extinktion des linksdrehenden Lichts ε_L mit der des rechtsdrehenden Lichts in Zusammenhang gesetzt (Formel (19)). Aus diesen Ausdrücken wird ersichtlich, dass die Dissymmetriefaktoren g Werte zwischen -2 bis 2 annehmen können, wobei die maximalen Beträge jeweils zu ausschließlich links- bzw. rechtsdrehendem Licht korrespondieren.

Für die Dissymmetriefaktoren g ergeben sich die Abhängigkeit von R und D bzw. $|\vec{\mu}|$ und $|\vec{m}|$ wie in Gleichung (20) zu sehen.

$$g = \frac{4R}{D} = \frac{4 \cdot |\vec{\mu}| |\vec{m}| \cos(\theta)}{|\vec{\mu}|^2 + |\vec{m}|^2} \quad (20)$$

Der Betrag von $|g|$ wird maximal, wenn $|\vec{\mu}|$ und $|\vec{m}|$ gleichgroß sind und der Winkel $\theta = 0^\circ$ oder 180° ist. Der Winkel θ ist für Moleküle achiraler Punktgruppen immer 90° weshalb auch $R = g = 0$ gilt.^[58] Das Auftreten von CPL oder CD ist deshalb in besonderer Weise mit chiralen Molekülen bzw. Molekülen in chiraler Umgebung verbunden. Erwähnenswert ist hier, dass $|\vec{m}|$, als imaginärer Vektor, bei Spiegelung, also dem Gang von einem Enantiomer zum anderen, nicht das Vorzeichen wechselt, der reale Vektor $|\vec{\mu}|$ aber schon. Deshalb liefern Enantiomere dieselben Beträge $|g|$ mit zueinander gegensätzlichen Vorzeichen.

Das Dilemma, welches sich beim Wunsch nach Emittiermaterialien, bei denen die Kombination aus hohen strahlenden Ratenkonstanten k_r und hohen Werten der Emissionsdissymmetrie g_{lum} ergibt, wird ersichtlich, wenn man betrachtet, wie das elektronische Übergangsdipolmoment μ

und das magnetische Übergangsdipolmoment m beim Übergang zwischen zwei Zuständen Ψ_i und Ψ_f zustande kommen. In Gleichungen (21) und (22) ist gegeben, wie nach zeitabhängiger Störungstheorie μ und m vom Positionsoperator der Elektronen \hat{r} abhängen.^[54]

$$\mu = ea_0 \langle \Psi_i | \hat{r} | \Psi_f \rangle \quad (21)$$

$$m = -i\mu_B \langle \Psi_i | \hat{r} \cdot \hat{\nabla} | \Psi_f \rangle \quad (22)$$

Dabei ist e die Elementarladung eines Elektrons, a_0 der Bohrsche Radius, und μ_B das Bohrsche Magneton, i die imaginäre Einheit und $\hat{\nabla}$ der Nablaoperator. Selbst bei Molekülen, deren Übergänge gleichermaßen elektronisch und magnetisch erlaubt sind, also in CGS Einheiten $\langle \Psi_i | \hat{r} | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i | \hat{r} \cdot \hat{\nabla} | \Psi_f \rangle \approx 1$ kann $|\overline{m}|$ im Nenner der Formel (20) oft vernachlässigt werden. Dies ergibt sich aus dem Verhältnis der Parameter $ea_0/\mu_B \approx 274$, womit $|\overline{m}|^2 \ll |\overline{\mu}|^2$. Die Signifikanz von $|\overline{m}|$ für die Dipolstärke D ist dann $1.3 \cdot 10^{-5}$ im Vergleich zu der von $|\overline{\mu}|$.^[54] Für den beschriebenen Fall, gleichermaßen elektronisch und magnetisch erlaubter Übergänge, ergibt sich mit $\cos(\theta) = 1$ ein Wert für $g = 0.015$, was einem Verhältnis von 67 rechtsdrehenden zu 68 linksdrehenden Photonen entsprechen würde, die von einem Emittormolekül statistisch abgestrahlt bzw. absorbiert würden.

Aus der Vernachlässigung von $|\overline{m}|^2$ im Nenner der Formel (20) ergibt sich theoretisch ein inverser Zusammenhang zwischen Emissionsdissymmetrie g_{lum} und strahlender Ratenkonstante k_r .^[56] Hohe k_r und hohe Werte von g_{lum} schließen sich also aus. Da molekulare Emitter dennoch wertvoll sind, um den Aufbau von Bauteilen einfach zu halten, ist es sinnvoll, Strategien zur Verbesserung von g_{lum} der Emitter zu betrachten. Das Verringern von μ , ist zwar nicht zielführend, um effiziente Emitter zu erhalten, da dies zu kleineren k_r führt, soll hier aber dennoch angesprochen werden, um aufzuzeigen, dass dieses Vorgehen in z.T. sehr hohen Werten des g_{lum} mündet. Als Beispiele lassen sich hier Cr^{III} - oder Seltenerdmetallkomplexe, mit g_{lum} bis 0.2 bzw. 1.38, anführen, deren elektronische verbotenen strahlenden Übergänge kleine μ aufweisen.^[59] Als weitere Strategie gilt das Erhöhen von m , da dieses annähernd linear mit g steigt. Dieses Vorgehen ist, aufgrund beschränkter Molekülgröße, nur sehr limitiert möglich. In jüngeren Veröffentlichungen zu großen Helicenen bzw. konischen Molekülen wird von Übergängen mit relativ großen $|\overline{m}|$ berichtet. Diese erreichen Werte von ca. $10 \mu_B$ im Vergleich zu Werten von $0.1 - 1 \mu_B$, die für kleinere Molekülen typisch sind.^[58] Diese großen Werte werden durch den größeren Abstand der sich beim $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang relokalisierenden Elektronenwolken vom Molekülmittelpunkt erreicht, wodurch der Positionsoperator \hat{r} relativ große Koordinatenwerte annimmt.^[57,60-62]

Beide Strategien sind nicht besonders vielversprechend, was durch das folgende Rechenbeispiel verdeutlicht wird. Mit dem größten, in einem Molekül jemals gemessenen $|\overline{m}| \approx 10 \mu_B$ ^[58], also in CGS Einheiten $|\overline{m}| = 9.3 \cdot 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$, wird für maximales $g_{lum} = 2$ und

1. Einleitung

$\cos \theta = 1$, ein identisch großes $|\vec{\mu}| = 9.3 \cdot 10^{-20}$ esu·cm benötigt. Es ergibt sich bei 500 nm eine Oszillatorstärke $f = 1.6 \cdot 10^{-4}$ und somit eine maximale strahlende Ratenkonstante $k_r = 5 \cdot 10^4$ s⁻¹. Wird diese Emission zu 750 nm, in den NIR-Bereich, verschoben, fällt f auf $1.1 \cdot 10^{-4}$ ab, womit sich eine maximale $k_r = 1 \cdot 10^4$ s⁻¹ ergibt.^[30,63] Es lässt sich erkennen, dass selbst bei optimalen, idealisierten Bedingungen die maximale k_r eines Emitters, der $g_{\text{lum}} = \pm 2$ aufweist, nicht mit der im NIR-Bereich zu erwartenden $k_{\text{nr}} > 10^5$ s⁻¹, kompetitiv sein kann.

Da sich, in molekularen Emittlern, hohe Werte des g_{lum} und der k_r ausschließen, ist anwendungsbezogen abzuwägen, wie die Werte zu balancieren sind. Um verschiedene Emittler miteinander vergleichen zu können, werden Effizienzindex der CPL als „Leuchtkraft“ bzw. „Lichtstärke“ der CPL eingeführt. In der Literatur wurden dafür die Λ_{CPL} ^[56] und B_{CPL} ^[59,64] definiert, welche wie in den Gleichungen (23) und (24) zu sehen sich aus Emissionsdissymmetrie g_{lum} der Photolumineszenzquantenausbeuten (engl. photoluminescence quantum yield, PLQY) ϕ und der Oszillatorstärke f bzw. dem Extinktionskoeffizient ε von Absorptionsprozessen ergeben.

$$\Lambda_{\text{CPL}} = f \cdot \phi_{\text{lum}} \cdot \frac{g_{\text{lum}}}{2} \quad (23)$$

$$B_{\text{CPL}} = \varepsilon \cdot \phi_{\text{lum}} \cdot \frac{g_{\text{lum}}}{2} \quad (24)$$

Danach sollte, falls die Fähigkeit eines molekularen Emitters, eine bevorzugte Händigkeit der emittierten Photonen erzeugen zu können, als zusätzlicher Informationsgehalt genutzt werden soll, ein Emittler drei Kriterien erfüllen. Diese können am Beispiel Bildgebung aufgezeigt werden. Das erste ist das Vermögen Photonen, also einen Anregungspuls, zu absorbieren, wofür die Oszillatorstärke f bzw. der Extinktionskoeffizient ε bei einer definierten Anregungswellenlänge relevant ist. Das zweite Kriterium ist, wie wahrscheinlich das Molekül diesen Anregungspuls in eine Antwort umarbeiten kann. Besonders herausfordernd ist dies, *vide supra*, im NIR-Bereich, in dem v.a. nichtstrahlender Zerfall die PLQY ϕ senkt. Das letzte Kriterium gibt an, wie viele der Photonen aus der Gesamtzahl an resultierenden Photonen tatsächlich zirkular polarisiert sind.

Besonders hohe B_{CPL} liefern die erwähnten Cr^{III}- und Seltenerdmetallkomplexe, deren verbotene d-d*- und f-f*-Emissionsprozesse mit Werten >100 verbunden sind, und so andere Emittler mit B_{CPL} zwischen 0.1 und 10 weit überragen.^[59]

Es fällt auf, dass in der Literatur die Menge zirkular polarisierter Photonen pro Zeitintervall keine Beachtung findet. Diese Menge könnte dadurch erhöht werden, dass über eine höhere Konzentration an Emittlermolekülen mehr der eingestrahlenen Photonen absorbiert werden und somit auch mehr Signal am Detektor ankommt. Dieses Vorgehen führt aber zu diversen

Problemen, von Quenching bei zu hoher Konzentration über ökonomische oder, bei Biosensing, zu toxikologischen. Gerade in Anbetracht des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis, welches die Detektion der Polarisation von Photonen allgemein erschwert, wäre das Einbeziehen, wie viel Signal ein einzelnes Emittermolekül pro Sekunde generieren kann, wünschenswert. Dazu müsste B_{CPL} auch einen molekülspezifischen Parameter, wie die Oszillatorstärke f für den strahlenden Übergang, oder für TADF-Emitter besser geeignet: die strahlende Ratenkonstante k_r , enthalten und nicht nur die aus k_r und k_{nr} verrechnete PLQY ϕ . Vereinfacht ergibt sich die idealisierte Menge an zirkular polarisierten Photonen, die von einem einzelnen Emittermolekül pro Sekunde emittiert wird, durch die Ratenkonstante der CPL k_{CPL} :

$$k_{CPL} = k_r \cdot \frac{|g_{lum}|}{2} \quad (25)$$

Beispielsweise resultiert für einen Eu^{III} -Komplex, mit einer der höchsten bekannten Emissionsdissymmetrien $g_{lum} = -1.0$, aufgrund der geringen strahlenden Ratenkonstante $k_r = 1.7 \text{ s}^{-1}$, eine kleine $k_{CPL} < 1$, also weniger als ein zirkular polarisiertes Photon, das pro Sekunde pro Emittermolekül erzeugt wird.^[65] Dagegen liefert ein Emitter, der k_r von 10^5 s^{-1} aufweist, wobei realistisch g_{lum} auf 0.002 abfällt, ca. 100 zirkular polarisierte Photonen pro Sekunde. Dies lässt sich mit dem Zusammenhängen zwischen $k_r \sim \mu^2$ und $g \sim 1/\mu$ erklären. Es ergibt sich für die Summe aus $g_{lum} \cdot k_r \sim \mu$, womit auch k_{CPL} mit steigenden μ steigt. Auch wenn bei einer Emitterklasse mit hoher k_r , welche geeignet ist, die im NIR-Bereich steigende nichtstrahlende Ratenkonstante k_{nr} auszugleichen, keine hohen $g_{lum} > 0.1$ zu erwarten sind, kann es sich also lohnen diese zu untersuchen.

1.3. Kriterien für molekulare NIR- und CPL-Emitter

Die vielversprechendsten molekularen Emitterklassen werden im folgenden Unterkapitel auf ihr Vermögen, effiziente NIR- bzw. zirkular polarisierte Emission zu zeigen, vorgestellt. Wichtige Kriterien für NIR-Emitter umfassen dabei die Quantenausbeute ϕ bzw. bei Emittieren, die bereits in OLEDs getestet wurden, die externe Quanteneffizienz (engl. external quantum efficiency, EQE). Für beide sind die strahlenden Ratenkonstanten k_r relevant.

Für CPL-Emitter ist es sinnvoll, neben den Dissymmetriefaktoren ihrer Emission g_{lum} , die „Leuchtkraft“ der CPL B_{CPL} und die Ratenkonstante für zirkular polarisierte Photonen k_{CPL} zu betrachten. Da aber gerade bei Übergangsmetallverbindungen die notwendige Enantiomerentrennung (-anreicherung) herausfordernd sein kann,^[66] wird deshalb auch auf Kriterien, wie die Möglichkeit Chiralität über simple Struktur motive einzuführen, eingegangen. Die Frage, inwieweit diese strukturellen Motive mit denen kombiniert werden können, die eine NIR-Emission ermöglichen, wird ebenfalls beleuchtet werden.

1.3.1. Phosphoreszenz ausgehend metallzentrierter Übergänge

Wie erwähnt, können für elektronisch verbotene, aber magnetisch erlaubte Übergänge, hohe Dissymmetrien erreicht werden. Dabei fallen gleichzeitig bei Absorptionsprozessen die Extinktionskoeffizienten ε bzw. bei Emissionsprozessen die strahlenden Ratenkonstanten k_r ab. Beispiele für solche Übergänge sind die d-d*- bzw. f-f*-Übergänge in Übergangsmetall-, bzw. Lanthanoid- und Actinoidkomplexen.^[67,68] Bemerkenswert ist hier der höchste jemals gemessene Wert für $g_{\text{lum}} = 1.38$, der bei dem Eu^{III}-Komplex **1** für dessen Phosphoreszenz gefunden wurde. Der hohe Wert ergibt sich für den strahlenden ${}^5D^0 \rightarrow {}^7F^1$ Übergang, welcher elektronisch Dipol-verboten und magnetisch Dipol-erlaubt ist.^[69] Wie in Abb. 1.10 zusehen, lässt sich die Chiralität sehr einfach durch *ex-chiral-Pool*-Liganden einführen. Die Liganden des angesprochenen Eu^{III}-Komplex **1** leiten sich beispielsweise von (1*S*,4*S*)-Campher ab. Oft finden sich auch Aminosäurederivate, wie bei dem gezeigten Yb^{III}-Komplex **2** wieder.^[70]

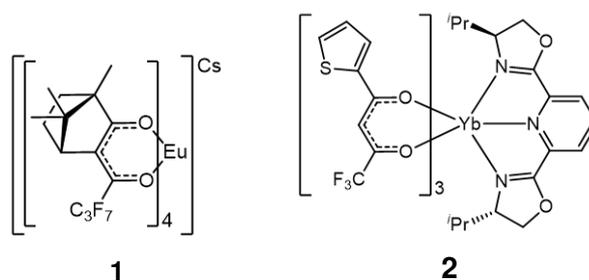


Abbildung 1.10: Ausgewählte Beispiele chiraler phosphoreszierender Europium(III)- und Ytterbium(III)-Komplexe.

Die Emissionsfarbe von Lanthaniden ist von den Elementen sowie ihrer Oxidationsstufen abhängig. Dies hängt damit zusammen, dass die 4f-Orbitale relativ kernnahe sind und Lanthanidenkomplexe deshalb nur wenig kovalente Anteile in der Bindung zu ihren Liganden aufweisen. Diese Inertheit gegenüber der Ligandensphäre führt dazu, dass durch Variation der Letzteren wenig Einfluss auf die energetische Lage der Orbitale und deren Übergänge genommen werden kann. Dies stellt eine nachteilhafte Limitierung dar, da so die photophysikalischen Eigenschaften nur wenig flexibel sind. Es sind aber durchaus Komplexe unter den Lanthanoiden zu finden, die im roten und NIR-Bereich emittieren, wie es für den Übergang ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, von Yb^{III}-Komplexen gefunden wird. Bemerkenswert ist, dass durch Deuterierung oder Fluorierung von C-H-Bindungen der Lanthanidkomplexen, nichtstrahlende Prozesse unterdrückt werden können. Dies führte in einigen Beispielen bereits dazu, dass die niedrigen Photolumineszenzquantenausbeuten (engl. photoluminescence quantum yield, PLQY) von Yb^{III}-Komplexen von 0.02-0.05 auf 0.2-0.25 gesteigert werden konnte.^[71] Obwohl in chiralen Yb^{III}-Komplexe der strahlende ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ -Übergang bisher nur mit g_{lum} bis 0.1 und QY < 0.01 verbunden ist, stellen die Komplexe eine bemerkenswerte Luminophorklasse dar.^[70,72]

Auch bei elektronisch verbotenen und magnetisch erlaubten d-d*-Übergängen lassen sich hohe Dissymmetrien finden. Als vielversprechende Kandidaten gelten dabei oktaedrische Cr^{III}-Komplexe, deren Phosphoreszenz sich aus den ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ - und ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ -Übergängen ergibt. Eine Herausforderung für das Design besteht darin, dass die 2E - und 2T_1 -Dublettzustände gegenüber dem 4T_2 -Quartettzustand energetisch abgesenkt werden müssen.^[73] Dies lässt sich erreichen, indem mit tridentaten, beispielsweise pyridinbasierten, Starkfeldliganden eine nahezu ideale oktaedrische Ligandenumgebung um das Cr^{III}-Zentrum eingeführt wird.^[74] Zwei Beispiele für Cr^{III}-Komplexe mit solchen Liganden sind in Abb. 1.11 gezeigt.

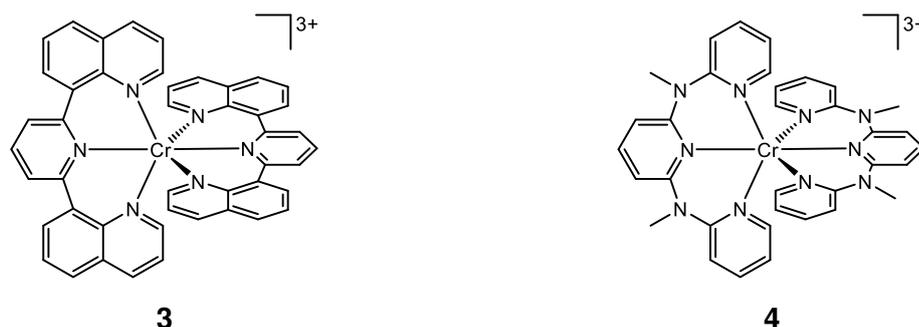


Abbildung 1.11: Ausgewählte Beispiele chiraler phosphoreszierender Chrom(III)- Komplexe

Anders als bei oktaedrischen Komplexen mit bidentaten Liganden, *vide infra*, lässt sich Chiralität bei den gezeigten Cr^{III}-Komplexen nicht direkt am Metallzentrum einführen. Allerdings sorgt die Koordination der gezeigten tridentaten Liganden für helikale Chiralität der Komplexe. Nach Koordination der Liganden entstehen die kinetisch stabilen (*P, P*)- und (*M, M*)-Enantiomere, welche direkt durch enantiodifferenzierende Säulenchromatographie voneinander getrennt werden können.^[74,75]

Die Limitierung des Emitterdesigns auf oktaedrische Komplexe mit Starkfeldliganden führt analog zu den f-f*-Übergängen zur Limitierung des Wellenlängenbereichs, in dem Cr^{III}-Komplexe emittieren. Die beiden erwähnten strahlenden Übergänge liegen aber tatsächlich zwischen 650–800 nm, also im roten bzw. NIR-Bereich. Zu vielversprechenden Kandidaten für diverse Lumineszenzanwendungen werden sie auch, weil auch in diesen Komplexen nichtstrahlende Prozesse bereits durch Deuterierung von C-H-Bindungen unterdrückt werden konnten. PLQY ϕ konnten so in Beispiel von Cr^{III}-Komplex **4** von $\phi = 0.11$ auf bis zu $\phi = 0.3$ erhöht werden.^[76] Gleichzeitig versprechen Cr^{III}-Komplexe Emissionsdissymmetrien bis zu $g_{\text{lum}} = 0.2$, wie sie bei Analoga des Cr^{III}-Komplexes **3** gefunden wurden.^[77] Auch **4** erreicht einen ähnlich hohe Wert von $g_{\text{lum}} = 0.093$.^[75]

Trotz hoher g_{lum} Werte, der Emission im NIR, bei der die Möglichkeit besteht, nichtstrahlende Prozesse zu unterdrücken, und der einfach einzuführenden Chiralität, sorgt der verbotene Charakter der Emission für die eingeschränkten Anwendungsmöglichkeiten der Cr^{III}- und Seltenerdmetallkomplexe. Für die B_{CPL} ergeben sich für Cr^{III}-Komplexe z.T. sehr vielversprechende Werte über $400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und für Eu^{III}-Komplexe sogar über $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[59]

1. Einleitung

Diese hohen Werte ergeben sich aber durch den Antenneneffekt, mit welchem sich nur ε für höherenergetische Strahlung, nicht aber k_r des strahlenden Prozesses, steigern lässt. Dahingegen ergeben sich für die Emissionsprozesse der Eu^{III} - und Cr^{III} -Komplexe, die die größten Dissymmetrien zeigen, $k_{\text{CPL}} < 20 \text{ s}^{-1}$. Als Beispiel lässt sich der Eu^{III} -Komplex **1** anführen, dessen Übergänge die mit $g_{\text{lum}} > 1$ verbunden sind, $k_r < 10 \text{ s}^{-1}$ aufweisen.^[65] Auch bei Cr^{III} -Komplex **3** findet sich für den (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$)-Übergang $g_{\text{lum}} = 0.2$ und $k_r = 10 \text{ s}^{-1}$, sowie für den ${}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ -Übergang für und $g_{\text{lum}} = 0.1$ und $k_r = 35 \text{ s}^{-1}$.^[77]

Gerade die niedrigen k_r der Emittmaterialien, deren Lumineszenz auf elektronisch verbotenen, aber magnetisch erlaubten Übergängen beruhen, führt zu anwendungsbezogenen Problemen, wie schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis oder Effizienzverluste in einer OLED.^[78] Für diese Anwendungen werden deshalb in der Folge alternative Emittmaterialien betrachtet.

1.3.2. Phosphoreszenz ausgehend von 4d- und 5d-Übergangsmetallkomplexen

Insbesondere Iridium(III)- und Platin(II)-komplexe sind für ihre effiziente bzw. schnelle Phosphoreszenz bekannt. Deshalb werden sie auch kommerziell als Emittmaterialien in Displays eingesetzt.^[79,80] Als wichtiges Designkriterium gilt es, metallzentrierte d-d*- und ligandenzentrierte (LC) Übergänge zu destabilisieren, da diese mit kleinen k_r verbunden sind und angeregte Zustände zügig nichtstrahlend in den Grundzustand S_0 überführen.^[81] Die richtige Auswahl der Liganden führt zu energetisch niedrigen Zuständen, die ${}^3\text{MLCT}$ -Charakter aufweisen. Starke SOC durch den Schweratomeffekt und die große Zustandsdichte, *vide supra*, führt zur effektiven Aufhebung der reinen Multiplizitäten und die Auswahlregeln für die spinverbotene Phosphoreszenz werden aufgeweicht.

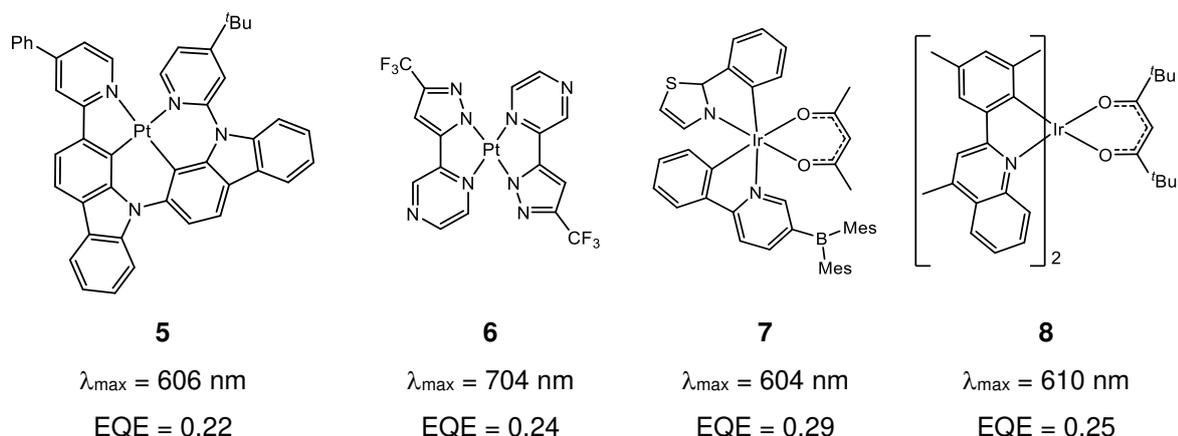


Abbildung 1.12: Ausgewählte Beispiele phosphoreszierender Platin(II)- und Iridium(III)-Komplexe.

Anders als bei den zuvor betrachteten Seltenerd- und Cr^{III} -Komplexen, lässt sich die Emissionswellenlänge der 4d- und 5d-Übergangsmetallemitter einfacher beeinflussen. Niederenergetische Emission kann durch etablierte Veränderungen an den Liganden, wie das

Einführen höherer Homologe, Vergrößerung der π -Systeme und Einführen von Push-Pull-Systemen, erreicht werden.^[82,83] Tatsächlich lassen sich mit den genannten Strategien Ir^{III}-Komplexe, die im Wellenlängenbereich über 700 nm emittieren, realisieren. Gleichzeitig gibt es auch Beispiele, deren strahlende Ratenkonstante k_r ($> 10^5 \text{ s}^{-1}$) kompetitiv mit der nichtstrahlenden Ratenkonstante k_{nr} (10^5 - 10^6 s^{-1}) ist.^[84] Auch für Pt^{II}-Emitter sind $k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$ im NIR-Bereich möglich. Im Vergleich zu Ir^{III} lassen sich aber leicht erhöhte k_{nr} feststellen, weshalb bei Emittlern mit Emissionsmaximum $\lambda_{\text{max}} > 700 \text{ nm}$ nur selten PLQY $\phi > 0.3$ gefunden werden.^[85] Dieser Umstand lässt sich durch den zunehmenden ³LC-Charakter der strahlenden Übergänge erklären. Dieser wird durch die oben genannten Strategien ebenfalls eingeführt und wirkt sich bei Pt^{II}-Komplexen stärker aus als bei Ir^{III}-Komplexen.^[39] Erwähnenswert ist deshalb eine weitere Strategie mit der die Emission von Pt^{II}-Komplexen energetisch abgesenkt werden kann. Es handelt sich dabei um das Ausnutzen von Metall-Metall Wechselwirkungen die in quadratisch-planaren Komplexen mit d⁸-Elektronenkonfiguration zugänglich sind.^[45] Die eingeführten Metall-Metall-Wechselwirkungen (MMW) führen dazu, dass die niederenergetischen Übergänge ³MMLCT-Charakter erhalten. Gleichzeitig, wenn diese MMW sich erst im angeregten Zustand ausbilden, kommt es zu starker Kopplung der Potentialflächen, vgl. Abb. 1.5, und es können so nichtstrahlende Prozesse unterdrückt werden.^[86] Die so reduzierte k_{nr} , zusammen mit der hohen k_r , führen dazu, dass Pt^{II}-Komplexe, die MMW aufweisen, nebst den effizienten Ir^{III}-Komplexen heute als die führenden Materialien für NIR-Anwendungen gelten. Einige herausragende Beispiele sind in Abb. 1.12 gezeigt. Tatsächlich lassen sich im orangeroten und sogar im NIR-Bereich OLEDs mit EQE $> 20\%$ realisieren.^[80]

Um neben der effizienten roten bzw. NIR-Emission auch die Herausforderung hoher Emissionsdissymmetrie anzugehen, müssen Komplexe betrachtet werden, die Chiralität aufweisen, bzw. sich enantiomerenangereichert erhalten lassen. Pseudo-oktaedrische Strukturen, welche Komplexe der d⁶-Metalle mit drei zweizähligen Liganden bilden, sind intrinsisch, also auch bei Verwendung achiraler Liganden, chiral. Die Δ - und Λ -Enantiomere dieser Komplexe können z.T. direkt voneinander getrennt werden und die Umwandlung ineinander ist kinetisch gehemmt.^[87] Bei komplexen Salzen bietet sich zur Enantiomerenanreicherung das Einführen chiraler Anionen und anschließende fraktionierte Kristallisation an, und bei Neutralverbindungen lassen sich via enantiodifferenzierender Säulenchromatographie, Enantiomere voneinander trennen. Enantiomerenreine oder -angereicherte Verbindungen sind durch stereoselektive Synthese, beispielsweise durch den Einsatz chiraler Auxiliare, oder durch andere Methoden der asymmetrischen Induktion, auch direkt zugänglich.^[88] Um diese teilweise herausfordernden oder langwierigen Prozesse zu umgehen, ist es sinnvoll, Chiralität mittels simpler chiraler Liganden einzuführen, die durch *ex-chiral-Pool*-Synthese direkt enantiomerenangereichert erhalten werden können.

1. Einleitung

Allerdings bieten oktaedrische 4d/5d-Übergangsmetallkomplexe selten Emissionsdissymmetrien $g_{\text{lum}} > 3 \cdot 10^{-3}$ und meistens $g_{\text{lum}} < 1 \cdot 10^{-3}$.^[89,90] An dieser Stelle wird sich deshalb auf ein Beispiel beschränkt, anhand dessen gezeigt werden kann, wie für oktaedrische Übergangsmetallkomplexe die Λ - und Δ -Konfigurationen durch simple *ex-chiral-Pool*-Liganden eingefroren werden können. Das gewählte [Ru(bipy)₃]²⁺-Analoga **9** (Abb. 1.13) ist dabei gleichzeitig interessant, weil dessen Emission im orange-roten Bereich liegt. Durch die axial-chiralen (S)-binaphthylbasierten Substituenten wird im **9** das Einfrieren der Λ -Konfiguration erreicht.^[91] Die Phosphoreszenz des Komplexes ist in Dichlormethan (DCM) mit einem $g_{\text{lum}} = 1.8 \cdot 10^{-3}$ und einer guten $k_{\text{CPL}} \approx 240 \text{ s}^{-1}$ verbunden.

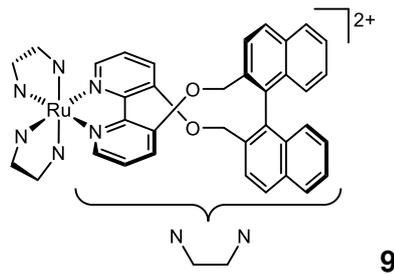


Abbildung 1.13: Veranschaulichung des Einfrierens der Λ -Konfiguration eines phosphoreszierenden Ruthenium(II)-Komplexes **9** durch ein simples chirales Strukturmotiv.

Vielversprechender, in Bezug auf höhere Emissionsdissymmetrien sind Pt^{II}-Komplexe.^[90] Im Gegensatz zu oktaedrischen Komplexen weist die quadratisch-planare Struktur der Pt^{II}-Komplexe, welche aufgrund der d⁸-Elektronenkonfiguration bevorzugt ist, keine intrinsische Chiralität auf. Letztere muss deshalb über die Liganden eingeführt werden. In Abbildung 1.14 sind mit den Pt^{II}-Komplexen **10-13** Beispiele gezeigt, die häufig verwendete helikale Motive enthalten. Durch die elongierten π -Systeme der helikalen Struktur motive, nehmen die niederenergetischen Übergänge der Platinahelicenen straken ³LC-Charakter an. Das Absinken der k_r ($< 10^4 \text{ s}^{-1}$) und der PLQY ϕ (< 0.15) sind die Folge.^[90,92]

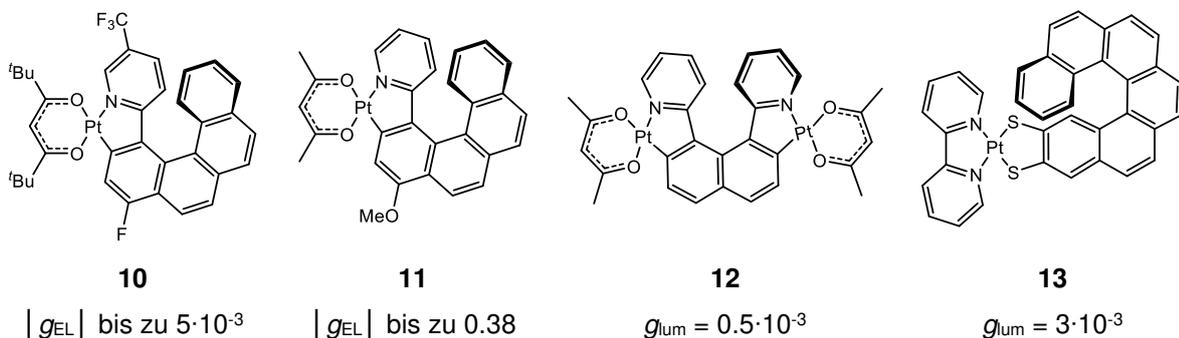


Abbildung 1.14: Zusammenstellung ausgewählter Platinahelicenenkomplexe und ihre zugehörigen Emissionsdissymmetriefaktoren.

Dennoch sind Platinahelicene z.T. hohen Emissionsdissymmetrie ($g_{\text{lum}} > 3 \cdot 10^{-3}$) bemerkenswert.^[93] Einige Komplexe wurden bereits in CPOLEDs eingesetzt, wobei z.B. die

Enantiomere von Pt^{II}-Komplex **11** via Elektrolumineszenz (EL) einen Dissymmetriefaktor $g_{EL} = 0.22$ bzw. $-g_{EL} = 0.38$ zeigen. Diese Komplexe stellen gleichzeitig Beispiele dar, bei denen die Emissionsdissymmetrie der EL stark gegenüber der der Photolumineszenz (PL) ($g_{lum} = \pm 1 \cdot 10^{-2}$) erhöht ist. Zusammen mit dem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 7,800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ergeben sich für die EL gute $B_{CPL} \approx 140 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, gegenüber der PL deren $B_{CPL} \approx 5$ ist. Für die Ratenkonstante der CPL k_{CPL} ergeben sich sogar für die EL erstaunliche $k_{CPL} = 905 \text{ s}^{-1}$ und für die PL $k_{CPL} = 31 \text{ s}^{-1}$.^[94] Für gewöhnlich liegen g_{EL} und g_{lum} aber in derselben Größenordnung.^[90]

Bei den gezeigten Beispielen liegt die Emissionsfarbe von Pt^{II} bereits im orange-roten Bereich. Dennoch ist der hohe Anteil von ³LC in den Emissionsprozessen von Nachteil für die Effizienz. Auch hier ist das Einführen von MMW denkbar, lässt sich aber nur schwierig mit dem Einführen chiraler, gewöhnlich sterisch anspruchsvoller, Strukturelemente kombinieren. Vielversprechende Beispiele, wie Chiralität dennoch eingeführt werden kann, sind in Abb. 1.15 gezeigt.^[95] Gleichzeitig bietet die Betrachtung dieser Komplexe einen Einblick in die generelle Größe des magnetischen Übergangsdipolmomentes m , welches in der Literatur nur selten berechnet wird. Die Pt-Pt-Bindung der Komplexe **14** und **15** kann als Achse angesehen werden, die den Komplexen axiale Chiralität verleiht. Die gezeigten (*R*)-Enantiomere lassen sich entweder durch enantiodifferenzierende Säulenchromatographie (**14**) oder direkt durch Einbringen der axial chiralen (*R*)-binaphtylbasierten Substituenten erhalten.^[95] Die, durch die verbrückenden Liganden eingefrorenen MMW, führen auch bei diesen Platin(II)-komplexen dazu, dass die niederenergetischen Übergänge ³MMLCT-Charakter erhalten, durch den die hohe operative SOC für hohe Werte $k_r \approx 2.3 \cdot 10^5$ sorgt, wobei $g_{lum} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ etwas gegenüber der Platinahelizene abfällt.

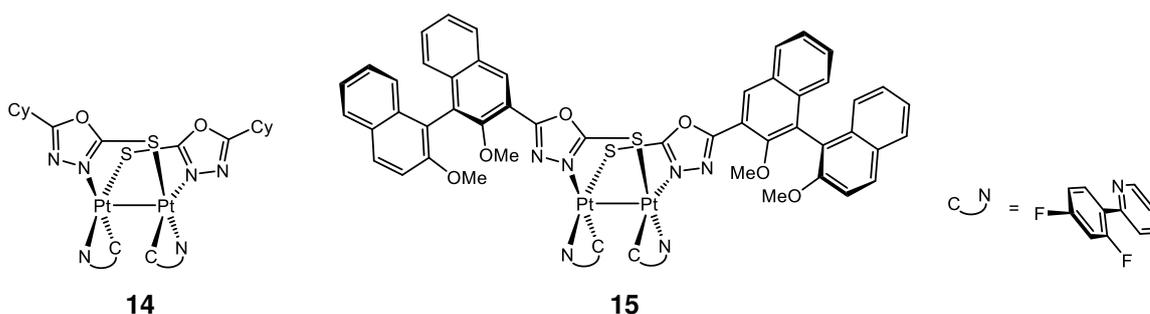


Abbildung 1.15: Ausgewählte Beispiele von axial chiralen Pt^{II}-Komplexen. Gezeigt sind die Enantiomere, welche (*R*)-Konfiguration bzgl. der Pt-Pt-Achse aufweisen.

Für die Komplexe **14** und **15** wurden elektronische Übergangsdipolmomente $|\vec{\mu}| \approx 246 \cdot 10^{-20} \text{ esu}\cdot\text{cm}$ bzw. $|\vec{\mu}| \approx 241 \cdot 10^{-20} \text{ esu}\cdot\text{cm}$, sowie magnetische Übergangsdipolmomente $|\vec{m}| \approx 0.28 \cdot 10^{-20} \text{ erg}\cdot\text{G}^{-1}$ ($= 0.30 \mu_B$) bzw. $|\vec{m}| \approx 0.44 \cdot 10^{-20} \text{ erg}\cdot\text{G}^{-1}$ ($= 0.47 \mu_B$) berechnet. Zusammen mit den Winkeln $\theta \approx 25^\circ$ bzw. $\theta \approx 56^\circ$ für **14** und **15** wurden Werte für $g_{lum} = 3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$ bestimmt, welche gut mit experimentellen Werten ($g_{lum} \approx 2.4 \cdot 10^{-3}$) übereinstimmen. Auch diese Komplexe zeigen Emissionsmaxima $\lambda_{max} > 600 \text{ nm}$. In der rigiden Matrix 9-(3-

1. Einleitung

Carbazol-9-ylphenyl)carbazol (mCP) wurden für **15** eine PLQY $\phi = 0.80$, eine Lebenszeit $\tau = 3.4 \mu\text{s}$ und ein $g_{\text{lum}} = 2.2 \cdot 10^{-3}$ bestimmt.^[95] Es ergibt sich $k_{\text{CPL}} = 258 \text{ s}^{-1}$ bzw. zusammen mit $\varepsilon \approx 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ die $B_{\text{CPL}} \approx 4.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, was einen guten Startpunkt für weitere Forschung darstellt. Um aber Schwermetallkomplexe, die seltene und nicht-nachhaltige Elemente enthalten, in Lumineszenzanwendungen zu ersetzen, lohnt sich die Betrachtung anderer, nachhaltigerer Emittermaterialien. TADF als Emissionsmechanismus ermöglicht die Verwendung dieser Materialien in elektrisch betriebenen Bauteilen.

1.3.3. TADF-Emitter

1.3.3.1. Organische TADF-Emitter

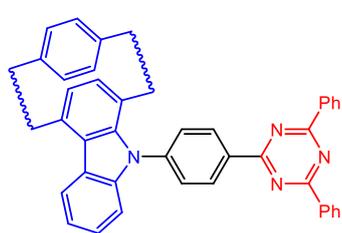
Wie unter 1.1.3. aufgezeigt, muss beim Design von TADF-Emittern ein Gleichgewicht zwischen einer kleinen Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ und einem erlaubten $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang gefunden werden. Ersteres ist ein wichtiger Parameter für einen effizienten RISC-Prozess und wird durch die räumliche Trennung der Grenzorbitale ermöglicht. Gleichzeitig führt diese Separierung aber zu einem stärker verbotenen $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang. Um ein solches Gleichgewicht und damit TADF-Emitter zu erhalten, haben sich innerhalb des letzten Jahrzehnts zwei Struktur motive etabliert, die als Ladungstransfer (CT) und Multiresonanz (MR) bezeichnet werden.^[96,97]

CT-basierte Strategien beruhen auf der Verwendung von Donor-Akzeptor (D-A)-Systemen, wodurch sich eine Räumliche Trennung des HOMO und des LUMO realisieren lässt. Diese Trennung lässt sich weiter verstärken und wird nach Art der Realisierung des CT als „Verdrehter intramolekularer Ladungstransfer (engl. twisted intramolecular charge transfer, TICT)“ oder als „Durch-den-Raum Ladungstransfer (engl. through-space charge transfer, TSCT)“ bezeichnet.^[98] Bei TICT-Emittern, vgl. Abb. 1.16 sorgt der sterische Anspruch von Akzeptor oder Donor für eine Verdrehung dieser Substituenten zueinander. Dadurch wird das HOMO und das LUMO vollständig an unterschiedlichen Molekülteilen lokalisiert, also räumlich voneinander getrennt. Ein geringer Überlapp an einer, zumeist arylischen, Brücke sorgt im Designmotiv für den Erhalt ausreichender Oszillatorstärke des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs.^[97]

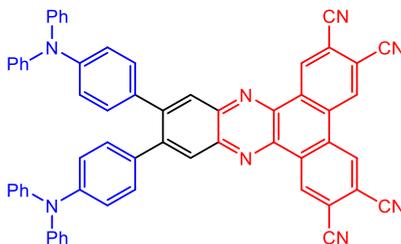
Um TSCT zu realisieren, werden die zumeist planaren, aromatischen Akzeptor- und Donorsubstituenten, wie in Abb. 1.16 zu sehen, kovalent an rigiden Linkern oder Polymeren angebracht, sodass diese planar und in räumlicher Nähe zueinander liegen. Diese Anordnung führt dazu, dass Dipol-Dipol-Wechselwirkungen für effiziente Fluoreszenz sorgen können, ohne dabei durch großen Orbitalüberlapp die Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ übermäßig zu erhöhen.^[99] MR-Emitter basieren, im Gegensatz zu den CT-Emittern, nicht auf einem D-A-Motiv, sondern auf erweiterten π -Systemen (vgl. Abb. 1.16), in denen das HOMO an

elektronenreichen, und das LUMO an elektronenarmen Heteroatomen lokalisiert sind.^[96] Zumeist finden sich hier Stickstoff- und Boratome als entsprechende elektronenreiche und -arme Elemente wieder.

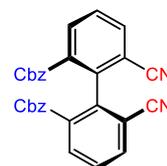
TICT



16

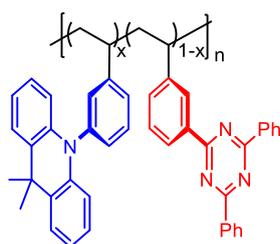


17

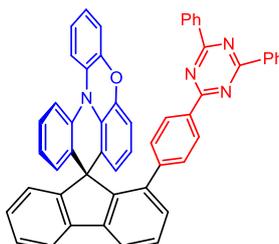


18

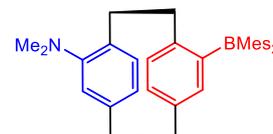
TSCT



19

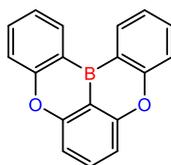


20

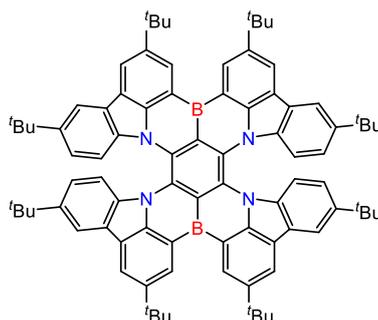


21

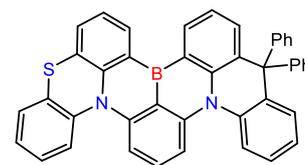
MR



22



23



24

Abbildung 1.16: Ausgewählte Beispiele für TADF-Emitter basierend auf TICT-, TSCT- oder MR-Strukturmotiven. Donor- und Akzeptoreinheiten sind jeweils in blau bzw. rot gekennzeichnet. (Cbz = Carbazolat)

Um eine Rotverschiebung der Emission in TADF-Emittern zu generieren, werden den Designmotiven entsprechend Veränderungen vorgenommen. Die richtige Auswahl bzw. Anzahl starker Donoren und Akzeptoren, wobei für erstere hauptsächlich aromatische Amine und für letztere vor allem Ketone, Borane, Nitrile, Sulfone zum Einsatz kommen, führen in CT-Emittern zu einer Rotverschiebung der Emission. Auch MR-Emittern wurden bereits durch Einführen von Donor- und Akzeptorsubstituenten zu niederenergetischer Emission gebracht, aber zumeist werden hier Strategien zur Erweiterung der π -System verfolgt.^[100]

Organische TADF-Emitter können durchaus im roten Emissionbereich mit phosphoreszierenden Übergangsmetallkomplexen kompetitiv sein und wurden bereits für kommerzielle OLEDs vorgeschlagen.^[101] Im orangen Emissionsbereich sind die EQE bis zu 0.20 möglich und vergleichbar mit denen von Ir^{III}- und Pt^{II}-Emittern.^[80,102] Allerdings sind Emitter

1. Einleitung

mit Emissionsmaxima $\lambda_{\max} > 700$ nm selten, wobei durchaus von organischen TADF-Emittern berichtet wurde die eine $\text{EQE} > 0.10$ zeigen.^[103] Ein vielversprechendes Beispiel ist hier der TICT-TADF-Emitter **17** (Abb. 1.16), für welchen bei $\lambda_{\max} = 734$ nm eine $\text{EQE} = 0.13$ ermittelt wurde.^[104]

Die Herausforderung beim Design effizienter NIR-TADF-Emitter kann in den zunehmenden nichtstrahlenden Zerfallsprozessen gesehen werden, was an einer exponentiell steigenden nichtstrahlenden Ratenkonstante k_{nr} erkennbar ist.^[105] Als Beispiel sei hier auf eine von Notsuka *et al.* durchgeführte Untersuchung zum Vergleich der $k_{\text{ISC}} (T_1 \rightarrow S_0)$ und k_{RISC} verschiedener CT-TADF-Emitter, wobei in letzteren $k_{\text{ISC}} (T_1 \rightarrow S_0) \approx k_{\text{nr}}$ gilt, hingewiesen. Es wurde festgestellt, dass die k_{nr} sehr stark dem EGL folgt und bereits Werte von etwa 10^6 s^{-1} bei Emissionswellenlängen von 540 nm annimmt, womit sie mit der $k_{\text{RISC}} < 10^6 \text{ s}^{-1}$ kompetitiv wird. Im Vergleich dazu ist $k_{\text{nr}} \approx 4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ bei Emittern die bei 440 nm emittieren um über zwei Zehnerpotenzen kleiner.^[106]

Eine zukünftige Herausforderung für das Design effizienter NIR-Emitter wird also sein, nichtstrahlende Zerfallsprozesse weiter zu minimieren. Sehr vielversprechend sind dabei Arbeiten von Zhang *et al.* die mit den MR-TADF-Emitter **23** bei einem Emissionsmaximum $\lambda_{\max} = 686$ nm eine $\text{PLQY } \phi = 1$ gefunden haben.^[107]

Ebenfalls lassen sich Arbeiten zum Angehen der Herausforderung hoher Emissionsdissymmetrien von organischen TADF-Emittern finden. Für CT-Komplexe ist dabei vor allem das Ausnutzen planarer oder axialer Chiralitätselemente, wie beispielsweise dem [2.2]Paracyclophanyl- (PCP-)Motiv in TICT-Emitter **16** und TSCT-Emitter **21**, aber auch Binaphthylmotive, bemerkenswert.^[108] Da es sich bei MR-TADF-Emittern um erweiterte π -Systeme handelt, wurde hier vor allem an Strukturmotiven geforscht, die helikale Chiralität aufweisen.^[109] Für die grüne TADF des planar chiralen, [2.2]paracyclophanyl-basierten TSCT-Emitter **21** wurde beispielsweise ein Emissionsdissymmetriefaktor $g_{\text{lum}} = 4.2 \cdot 10^{-3}$, verbunden mit einer TADF-Ratenkonstante $k_{\text{TADF}} = 8.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, berichtet.^[110] Ebenfalls mit großen Emissionsdissymmetrien und $k_{\text{TADF}} = 7.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ verbunden ist die blaue TADF der TICT-Verbindung **18**. Für die PL ihrer Enantiomere wird $g_{\text{lum}} = -4.5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4.8 \cdot 10^{-3}$ und für die EL sogar eine Elektrolumineszenzdissymmetrie $g_{\text{EL}} = -1.2 \cdot 10^{-2}$ bzw. $1.4 \cdot 10^{-2}$ gefunden.^[111] MR-Emitter, wie das gezeigte Beispiel des helikal chiralen MR-TADF-Emitters **24**, sind bisher auf Werte von $g_{\text{lum}} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ beschränkt.^[109] Mit dem für dieses Molekül gefundenen g_{EL} von bis zu $3.7 \cdot 10^{-3}$ und der $k_{\text{TADF}} = 8.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, ist dies aber dennoch ein bemerkenswerte Grundlage für weitere Forschung. Zum Vergleich mit anderen Emittermaterialien ergeben sich für organische TADF-Emitter $k_{\text{CPL}} \approx 200 \text{ s}^{-1}$ bzw. für die EL des TICT-Emitters **18** sogar $k_{\text{CPL}} \approx 520 \text{ s}^{-1}$ die allerdings bisher beschränkt sind auf den blau bis grünen Bereich. Da beim Gang zur niederenergetischen Emission die Molekülgröße gerade der MR-TADF-Emitter zunehmen

muss, sollte vor allem mit diesen, analog zu fluoreszierenden Helicenen mit elongierten π -Systemen, es auch möglich sein, größere Emissionsdissymmetrien zu erreichen.^[57,60–62]

Trotz der vielversprechenden bisherigen Ergebnisse wird bei organischen TADF-Emittern der RISC-Prozess zumeist über die kleine Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ ermöglicht und eine unzureichend hohe k_{RISC} aufgrund fehlender SOC ist ein anhaltendes Problem.^[112] Die kleine operative SOC führt dann dazu, dass einerseits die strahlende Ratenkonstante k_r nur selten Werte $> 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ annimmt,^[19] und andererseits dazu, dass der Emissionsprozess mit einem relativ hohen elektronischem Dipolmoment μ verbunden ist. Letzteres führt dazu, dass die Emissionsdissymmetrie selten Werte von $g_{\text{lum}} > 10^{-3}$ annimmt. Wie eine höhere SOC in TADF-Emitter eingebracht werden könnte, wird im folgenden Kapitel, bei der Betrachtung metallorganischer TADF-Emitter, aufgezeigt.

1.3.3.2. Metallorganische TADF-Emitter

Die größere SOC, welche aufgrund der Metallbeteiligung in metallorganischen TADF-Emittern, *vide supra*, für größere k_{RISC} sorgt, kann auch dazu beitragen, dass der S_1 -Zustand mehr Triplettcharakter aufweist und so der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ stärker verboten wird.^[19] Letzterer sollte aufgrund seines verringerten elektronischen Übergangsdipolmoment μ mit einer größeren Emissionsdissymmetrie verbunden sein, auch ohne, dass k_r dabei abfällt. Wie sich die stärkere SOC, welche ein magnetischer Effekt ist,^[23] auf das magnetische Übergangsdipolmoment m auswirkt, ist aufgrund der mangelnden Datenlage unklar. Tatsächlich sind bisher keine metallorganischen TADF-Emitter auf die Dissymmetrie ihrer Emission untersucht worden. Die bekannten erforschten metallorganischen TADF-Emitter lassen sich den CT-TADF-Emittern zuordnen und chirale Strukturelemente sollten analog zu diesen einführbar sein.

TADF-Emitter lassen sich auf Basis von Komplexen der d^{10} - und d^0 -Metalle, hier vor allem Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I),^[113] aber auch Zink(II),^[114] Wolfram(VI)^[115] und Zirkonium(IV)^[116], und auf Basis von Komplexen der d^8 -Metalle Gold(III),^[117] Palladium(II)^[113] und Platin(II)^[118] erhalten. Um eine möglichst hohe Rückinterkombinationsrate k_{RISC} zu realisieren, ist auch bei diesen Emittern eine kleine Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$ wichtig. Es gilt aber auch, beim Design darauf zu achten, dass ausreichend Metallbeteiligung an den niederenergetischen CT-Übergängen vorhanden ist. Bei Komplexen, die auf d^0 - und d^8 -Metallen basieren, bietet es sich an, Donorliganden einzuführen, durch welche niederenergetische Übergänge LMCT-Charakter erhalten. Bei d^{10} -Metallkomplexen lassen sich durch Akzeptorliganden, MLCT-Zustände einzuführen. Werden darüber hinaus Akzeptor- und Donorliganden an einem Metallzentrum kombiniert, lässt sich auch via niederenergetischer LLCT-Übergänge TADF erhalten, wobei das Metallzentrum als elektronische Brücke analog zu den Arylbrücken von TICT-TADF-Emittern agiert. Weiterhin lassen sich in der Literatur mehrere Beispiele für

1. Einleitung

metallorganischen Emitter finden, deren TADF ihren Ursprung in ILCT-Zuständen hat. In einem solchen Design dient das Metall zusätzlich als Anker, der die organischen Liganden in einer für TADF förderlichen Geometrie festhält. Beispiele zu den einzelnen Komplexgruppen sind in Abb. 1.17 gezeigt.

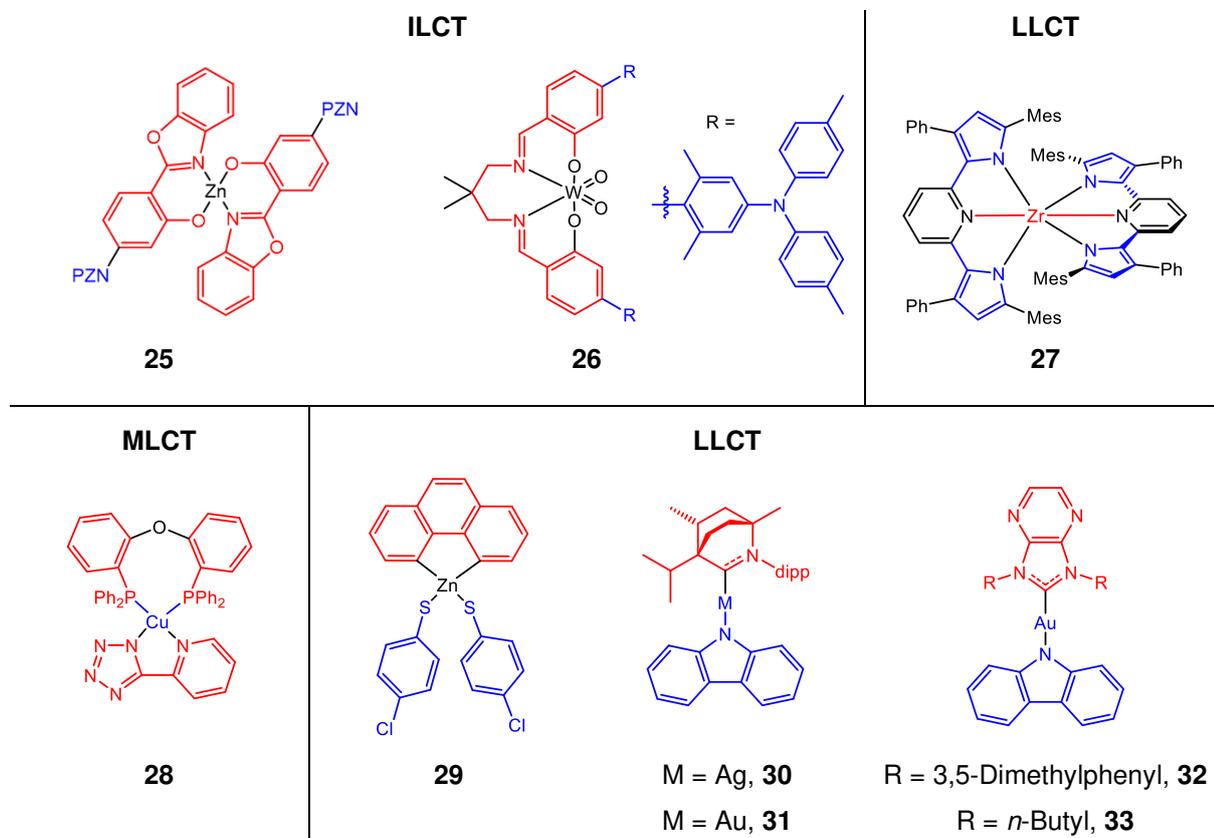


Abbildung 1.17: Ausgewählte organometallische TADF-Emitter. Donor- und Akzeptorteile die an den für die Emissionsprozess relevanten CT-Zuständen beteiligt sind, sind rot, bzw. blau hervorgehoben. (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, PZN = Phenoxazyl)

Gerade bei ILCT-Zuständen besteht allerdings die Gefahr, dass die Metallorbitale nicht ausreichend an den Grenzorbitalen beteiligt sind. Die k_{RISC} , und somit auch die strahlende Ratenkonstante k_r , ist dann aufgrund der geringen SOC, die die leichten Atome der organischen Liganden vermitteln, minimiert. Als Beispiele lassen sich hier die Zn^{II} -, W^{VI} - und diverse d^8 -Emitter anführen. Bei ersteren führt die Stellung des Zinks im Periodensystem dazu, dass die 3d-Orbitale inert sind und nur gering zu den Grenzorbitalen beitragen.^[119] Typischerweise liegen die k_{RISC} auch, wie in Zn^{II} -Komplex **25**, im Bereich $< 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ trotz kleiner Energiedifferenz $\Delta E(\text{S}_1\text{-T}_1) < 500 \text{ cm}^{-1}$.^[120] Trotz hoher SOC-Konstante des Wolframs^[17] und kleinem $\Delta E(\text{S}_1\text{-T}_1) \approx 750 \text{ cm}^{-1}$ werden im Falle des gezeigten W^{VI} -TADF-Emitter **26**, aufgrund geringer Metallorbitalbeteiligung, nur $k_{\text{RISC}} \approx 4.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ erreicht.^[115] Auch für diverse d^8 -Emitter, mit tri- oder tetradentaten Liganden ist ein Abfallen der k_r zu beobachten, wenn der ILCT-Charakter der angeregten Zustände zunimmt.^[113,117]

Im Vergleich dazu lassen sich für den Zr^{IV} -Komplex **27**, dessen niederenergetische Zustände LMCT-Charakter aufweisen, $k_{RISC} = 2.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ finden, trotz einer großen $\Delta E(S_1-T_1) \approx 1640 \text{ cm}^{-1}$.^[116] Auch die MLCT-Zustände des Kupfer(I)-komplexes **28** führen zu $k_{RISC} = 2.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Die $\Delta E(S_1-T_1)$ ist für diesen Komplex nicht bestimmt worden, es sind aber von vergleichbaren Komplexen Werte zwischen $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ bekannt.^[121,122]

Beim Gang von LMCT- bzw. MLCT- zu LLCT-Zuständen kann, aufgrund der größeren räumlichen Trennung von Donor- und Akzeptororbitalen, $\Delta E(S_1-T_1)$ weiter minimiert werden. Die Gefahr, durch abnehmende Beteiligung der Metallorbitale k_{RISC} zu verringern, ist hier weniger stark. Dies zeigt sich beispielsweise dadurch, dass mit diesem Design bereits die strahlende Ratenkonstante k_r von Zn^{II} -Emittlern, trotz inerte 3d-Orbitale, etwa um den Faktor 2 auf $3.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ des Zn^{II} -Komplexes **29** verbessert werden konnte.^[114]

Werden Elemente mit weniger inerten d-Orbitalen ausgewählt, kann die Metallbeteiligung zusätzlich gesteigert werden. Tatsächlich gelten heute LLCT-basierte Münzmetallkomplexe als vielversprechendste metallorganische TADF-Emitter. Mit diesen konnten bereits Komplexe realisiert werden, die $k_r > 1.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ zeigen, was zu den höchsten Werte zählt, die für molekulare organometallischen Triplettemittlern bisher gefunden wurden. In Abb. 1.17 sind Silber(I)- bzw. Gold(I)-komplexe **30-33** dargestellt, die momentan die größten strahlenden Ratenkonstanten k_r zeigen. Die TADF des Ag(I)-Komplex **30** in Toluol ist mit $k_r = 1.64 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und Emissionsmaxima $\lambda_{max} = 526 \text{ nm}$ und die der beiden Au^I-Komplexe **32** und **33** mit $k_r = 1.75 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $2.54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei $\lambda_{max} = 510$ bzw. 520 nm verbunden.^[123,124]

Das Strukturmotiv, das diese außerordentlichen k_r ermöglicht, besteht aus linearen Ag^I -, Au^I - aber auch Cu^I -Komplexen, bei denen die nur geringe Beteiligung der Metallorbitale offensichtlich für hohe k_{RISC} und Fluoreszenzraten k_F ausreicht. Dabei kommt dem Carben als starkem σ -Donor die Bedeutung zu, die lineare Koordination des Metalls zu stabilisieren und gleichzeitig, durch das freie, niederenergetische π -Orbital am N-C(-N)-Fragment, als Chromophor zu agieren.

Eine Rotverschiebung der Emission solcher Carben-Metall-Amid- (CMA-)Materialien ist durch die Verwendung stärkerer Donor- bzw. π -Akzeptorliganden möglich, aber, ebenso wie die Dissymmetrie ihrer Emission, bisher nicht ausreichend erforscht.^[125,126] Generell sollten sich d^{10} - (aber auch d^0)-Metallkomplexe zur Erzeugung von NIR-Emission eignen, da diese Elektronenkonfiguration keinen nichtstrahlende Zerfall via $d-d^*$ -Übergängen ermöglicht.^[127,128] Ferner führt die Ladungstrennung in angeregten LLCT-Zuständen von d^{10} -Metallen nur zu geringer formeller Oxidation des Metallzentrums. Die angeregten Zustände sind dann in geringerem Maße Verzerrungen unterworfen, was wiederum ebenfalls nichtstrahlende Prozesse minimiert. Diese Verzerrungen gelten als Hauptursache für nichtstrahlenden Zerfall in d^{10} -Systemen und sind für tetraedrische und trigonale Systeme (Jahn-Verzerrung) bzw. für

1. Einleitung

lineare Systeme (Renner-Verzerrung) bekannt.^[129] Verzerrungen führen zu hohen Franck-Condon-Faktoren, also großen Übergangswahrscheinlichkeiten, zwischen Vibrationsniveaus des T₁-Zustands und des Grundzustands.^[128] Gerade bei kleinen Energielücken, *vide supra*, sollten die Verzerrungen für effizienten nichtstrahlenden Zerfall sorgen und sind deshalb ein besonderes Problem beim Design von NIR-Emittern.

Die Tatsache, dass lineare Münzmetallkomplexe trotz geringer formeller Oxidation in ihren angeregten Zuständen für effiziente TADF sorgen, lockt zur Erforschung, inwieweit diese zur Erzeugung von NIR-Emission fähig sind. Auch ist es interessant herauszufinden, wie ausgeprägt die Dissymmetrien ihrer Übergänge sind. Neben Ag^I- und Au^I-Komplexen sind dabei Cu^I-Komplexe kostengünstige Alternativen, die aber durchaus, trotz geringerer SOC-Konstante, mit den hohen strahlenden Ratenkonstanten der Komplexen ihrer höheren Homologen mithalten können. Dies wird im nächsten Unterkapitel aufgezeigt.

1.3.3.3. Kupfer(I)-TADF-Emitter

Kupfer(I)-Komplexe gelten von allen 3d-Elementen bzw. von den in der Erdkruste häufig vorkommenden Elementen als am interessantesten für Lumineszenzanwendungen. Das niedrige Oxidationspotential Cu^I/Cu^{II} führt dazu, dass niedrige angeregte Zustände MLCT-Charakter bzw. effektive Metallorbitalbeteiligung erhalten.^[128] Letztere führt dann zu effizienter SOC, trotz der im Vergleich zu Gold kleineren SOC-Konstante $\xi(\text{Cu}) = 857 \text{ cm}^{-1}$, ($\xi(\text{Au}) = 5104 \text{ cm}^{-1}$).^[17] Eine schnelle Population des T₁-Zustandes und Depopulation via Phosphoreszenz^[130] oder RISC mit Population des S₁-Zustandes sind die Folge.^[131,132]

Wie bereits bei den höheren Homologen gelten auch bei Kupfer(I)-emittern die linearkoordinierten CMA-Komplexe als am vielversprechendsten. Seit dem ersten Aufkommen der [Cu(Amid)(Carben)]-Komplexe vor fünf Jahren, die als Carben das zyklische Alkylaminocarben (engl. cyclic alkyl amino carbene, CAAC) und als Donor Carbazolat (Cbz) enthielten,^[133] ist die strukturelle Vielfalt, vor allem auf Seiten des Carbens stark gestiegen. In Abb.1.18 ist eine Auswahl der heute bekannten kupferbasierten CMA-Komplexe gezeigt.

Genauso wie die adamantyl- und menthylbasierten CAAC^{Ad} und CAAC^{Ment} handelt es sich bei den Monoamidocarbenen (MACs), den Diamidocarbenen (DACs), den zyklischen Aminoarylcarbenen (engl. cyclic amino aryl carbenes, CAACs), den pyridinbasierten 1,2,3-Triazolylidenen, den 1,3-Thiazolincarbenen, den pyridinbasierten *N*-heterozyklischen Carbenen (PyNHCs) und den pyrazinbasierten NHCs (PzNHCs) jeweils um starke σ -Donor- und π -Akzeptorliganden.^[126,133–139] Die Carbene stabilisieren einerseits durch ihre Donoreigenschaften die für den LLCT förderliche lineare Koordination des Kupfer(I)-zentrums

und andererseits sorgen die Akzeptoreigenschaften dafür, dass die Carbene als Chromophoreinheit agieren können.

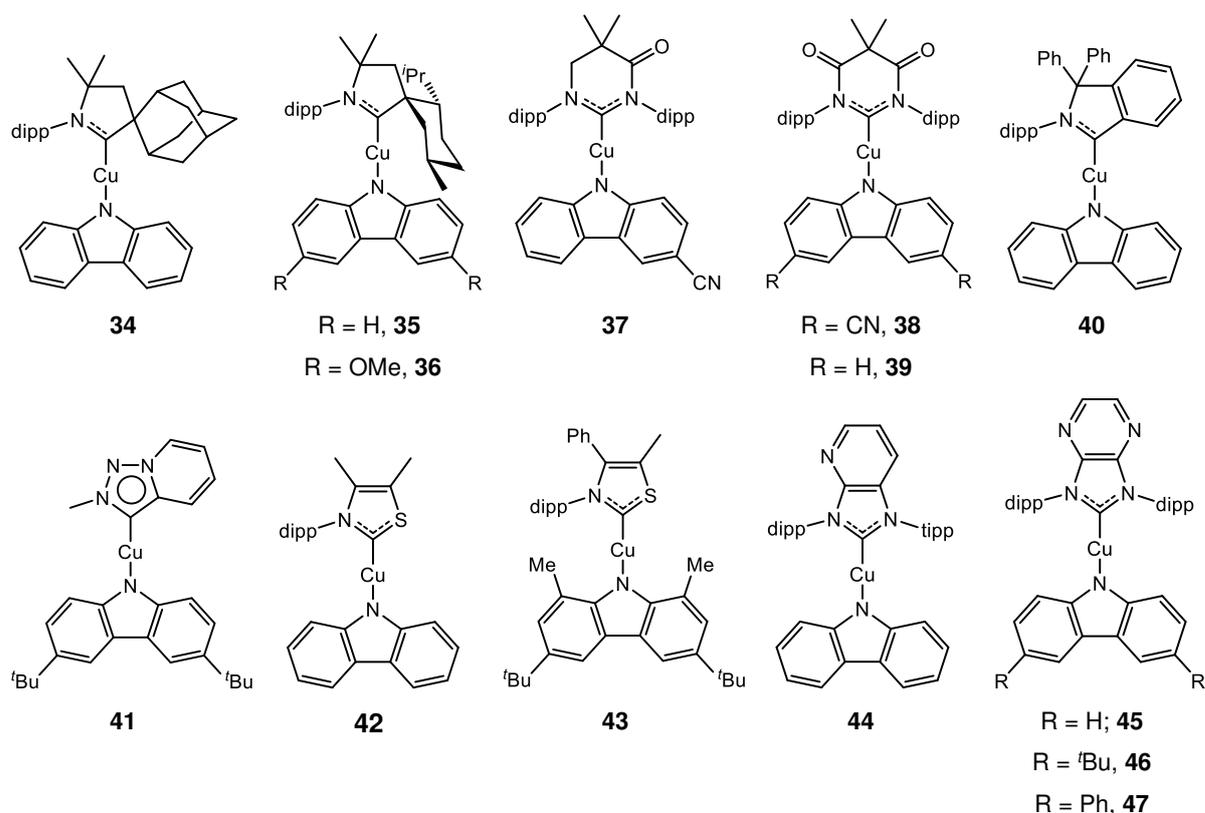


Abbildung 1.18: Strukturen ausgewählter bekannter kupferbasierter CMA-TADF-Emitter des Typs [Cu(Carben)(^{R1}Cbz^{R2})]. (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, tipp = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl)

Nebst der Variation der Carbene wurden bisher auch die Cbz-Liganden durch andere substituierte Carbazolate (^{R1}Cbz^{R2}) und weiter arylische Amide ersetzt worden. Als Beispiele für letztere sind in Abb. 1.19 die Phenoxazinyl- (PZN-) **48** bzw. 9,9-Diphenyl-9,10-dihydroacridinat- (DPAC-)Komplexe **49** gezeigt.^[125,140]

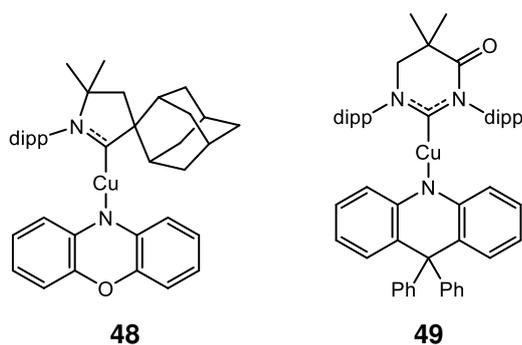


Abbildung 1.19: Strukturen ausgewählter bekannter kupferbasierter CMA-TADF-Emitter des Typs [Cu(Amid)(Carben)]. (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl)

Wie in Tabelle 1.1 zu sehen, können mit diesen kupferbasierten, linearen CMA-Materialien strahlende Ratenkonstanten von bis zu $k_r = 2.2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ realisiert werden. Es ist dabei bemerkenswert, dass Carben-Metall-Amide (CMA), trotz unterschiedlicher SOC-Konstanten

1. Einleitung

der Metalle Kupfer und Gold, k_r in derselben Größenordnung $> 10^6 \text{ s}^{-1}$ ermöglichen. Auf diesen Umstand soll deshalb hier kurz eingegangen werden. Die größerer Kristallfeldaufspaltung des Golds ergibt bei gleichen Liganden energetisch höhere angeregte Zustände S_n und T_m mit $n, m > 1$, die dann weniger stark den niederenergetischen Zuständen beimischen. Gleichzeitig führt der kleinere Atomradius des Kupfers, verglichen mit den höheren Homologen, zu einer stärkeren Kopplung zwischen den niederenergetischen ^1CT - und ^3CT -Zuständen mit LE-Zuständen. Diese Mischung ist, nach den Regeln von El-Sayed, hilfreich um den RISC-Prozess zwischen ^3CT - und ^1CT -Zustand zu verbessern.^[141] Weiterhin ist in Komplexen der höheren Homologe die d-Orbitalbeteiligung an Grenzorbitale kleiner und der Schweratomeffekt weniger ausgeprägt. Insgesamt ergibt sich, dass die direkte SOC zwischen ^1CT - und ^3CT -Zuständen in der Reihe $\text{CMA}(\text{Cu}) > \text{CMA}(\text{Au}) > \text{CMA}(\text{Ag})$ abnimmt.^[142]

Tabelle 1.1: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten bekannter kupferbasierter CMA-TADF-Emitter. (mCP = 19-(3-Carbazol-9-ylphenyl)carbazol, PMMA = Polymethylmethacrylat, PS = Polystyrol)

Verbindung	Medium (Gew.-%)	λ_{max}	τ	ϕ	$k_r [10^5 \text{ s}^{-1}]$	$k_{\text{nr}} [10^5 \text{ s}^{-1}]$	Referenz
34	MeTHF	510	2.3	0.68	3.0	1.7	[134]
35	PS (1)	474	2.8	1.0	3.5	≤ 0.04	[134]
36	PS (1)	518	2.3	1.0	4.4	≤ 0.04	[134]
37	PS (1)	468	1.3	1.0	7.7	≤ 0.05	[136]
38	PS (1)	548	1.2	0.78	6.5	1.8	[136]
39	PS (1)	704	0.19	0.03	1.6	51	[136]
40	PMMA(10)	638	0.40	0.27	6.8	18	[126]
41	Festkörper	539	1.0	0.40	4.0	6.0	[137]
42	Toluol	507	0.36	0.41	11	16	[138]
43	Toluol	554	0.76	0.76	10	3.2	[138]
	PMMA (5)	509	1.2	0.86	7.2	1.2	
44	mCP (2)	470	0.47	0.52	11	10	[139]
45	mCP (2)	567	0.41	0.88	22	2.9	[139]
46	mCP (2)	581	0.37	0.66	18	9.2	[139]
47	mCP (2)	568	0.36	0.76	21	6.6	[139]
48	PS (5)	614	..b	..b	..b	..b	[125]
49	PS(5)	609	0.42	0.24	5.7	18	[140]

b) nicht ermittelt

In Bezug auf NIR-Emission sind darüber hinaus zwei Komplexe besonders bemerkenswert: Der Komplex $[\text{Cu}(\text{CAArC})(\text{Cbz})]$ (**40**) emittiert in Polymethylmethacrylat (PMMA) bei einem Emissionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 638 \text{ nm}$ mit einer strahlende Ratenkonstante $k_r = 6.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und weist eine für den roten Emissionsbereich beachtliche PLQY $\phi = 0.27$ auf.^[126] Mit dem Komplex $[\text{Cu}(\text{dpac})(\text{MAC})]$ (**49**), der in Polystyrol (PS) ein $\lambda_{\text{max}} = 609 \text{ nm}$ und eine $k_r = 5.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ zeigt, konnte eine OLED mit EQE $> 20\%$ realisiert werden.^[140]

Wie für CT-TADF-Emitter erwartet, ist eine Rotverschiebung durch die Verwendung stärkerer Donor- bzw. Akzeptorliganden möglich und liefert, wie in Tabelle 1.1 zusehen, durchaus

Komplexe mit $\lambda_{\max} > 600$ nm. Gleichzeitig fällt dabei auf, dass bei zunehmender Rotverschiebung die nichtstrahlende Ratenkonstante k_{nr} überhandnimmt. Tatsächlich ist die Verbindung [Cu(Cbz)(DAC)] (**39**) der einzige bekannte lineare Kupfer(I)-komplexe mit $\lambda_{\max} > 700$ nm, wobei dessen PLQY ϕ in PS bereits auf 0.03 abfällt. Auch wenn aufgrund des LLCT-Charakters die Metallorbitalbeteiligung in CMA-Komplexen, und damit einhergehend auch die formale Oxidation, klein ist, ist letztere nicht zu vernachlässigen, und Kanäle für nichtstrahlenden Zerfall können nicht vollständig ausgeschlossen werden. Wie bereits aufgezeigt wurde, ist es nicht sinnvoll, die Beteiligung der d-Orbitale weiter zu verringern. Stattdessen lassen sich andere Strategien, wie beispielsweise das Einführen sterisch anspruchsvoller Liganden oder den Gang zu anderen Koordinationsgeometrien erwägen.^[129,143]

Auch in Bezug auf die chiroptischen Eigenschaften ist der Verzicht auf den Beitrag der Metallorbitale zum $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang nicht sinnvoll. Durch die Erhöhung des Triplettcharakter werden diesen Übergang stärker verboten und es werden das elektrische Übergangsdipolmoment μ und damit die Fluoreszenzratenkonstante k_F verringert, ohne dabei notwendigerweise die Ratenkonstante der TADF k_{TADF} zu schmälern. Bei gleichzeitigem Ausgleich durch die Erhöhung der RISC-Rate k_{RISC} , die in linearen Kupferkomplexen durchaus $> 10^7$ s⁻¹ annimmt, sollte die Emissionsdissymmetrie g_{lum} dann größer sein können als bei rein organischen TADF-Emittern.

Von chiroptischen Untersuchungen an Kupfer(I)-TADF-Emittern wurde bisher allerdings noch nicht berichtet, wie es auch allgemein für Übergangsmetallbasierte TADF-Emitter der Fall ist. Insgesamt sind Informationen zu Kupfer(I)-emittern auf wenige Beispiele phosphoreszierender Komplexe, wie der Reihe von [Cu(CAAC^{Ment})(Halogenid)]-,^[144,145] [2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- (BINAP-)Komplexe,^[146,147] chirale [Cu₄I₄(L)₄]-Cluster,^[148] und [Cu(Phenantrolin)₂]⁺-Analoga,^[149] deren g_{lum} bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ reicht, beschränkt.

Gerade weil das magnetische Übergangsdipolmoment m und der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten θ elektronischer Übergänge schwer vorhersehbar sind, sollte es sich lohnen, weitere Untersuchungen an Kupfer(I)-komplexen anzustellen. Denn zusammenfassend erfüllen diese mit ihrer auf LLCT-basierten TADF die Voraussetzungen, um beide moderne Herausforderungen, das Design effizienter NIR- und CPL-Emitter, anzugehen. Für die Rotverschiebung ihrer Emission bieten sie hohe strahlende Ratenkonstanten k_r bei gleichzeitig minimierten strukturellen Verzerrungen, um in Konkurrenz zu etablierten Ir^{III}- und Pt^{II}-Komplexen zu treten. Gleichzeitig sollte der, aufgrund von Kupfer-d-orbitalbeteiligung, stärker verbotene strahlende Übergang, bei potenziell höherer k_r stärker ausgeprägte CPL zeigen als organische TADF-Emitter.

1.3. Zielsetzung

Das Design molekularer NIR- und CPL-Emitter sind zwei moderne Herausforderungen, zu denen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Ansätze untersucht werden. Kupfer(I)-komplexe sind vielversprechende Kandidaten um zumindest eine dieser Herausforderungen, das Design effizienter NIR-Emitter, anzugehen, sodass diese in Konkurrenz zu etablierten Platin(II)- und Iridium(III)-komplexen treten können. Im Rahmen dieses Promotionsprojekts werden deshalb neue lumineszierende Kupfer(I)-komplexe synthetisiert und auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Der Fokus liegt dabei auf einkernigen Donor-Kupfer(I)-Akzeptorsystemen, in denen angeregte Zustände einen hohen MLCT- bzw. LLCT-Charakter aufweisen sollen. Der Beitrag von Kupfer-d-orbitalen zu den Grenzorbitalen führt in solchen Systemen zu einer hohen SOC und ermöglicht effiziente Phosphoreszenz bzw. TADF.

Zu Beginn dieses Promotionsprojektes im Jahr 2018 waren Rotemitter, basierend auf dem Carben-Kupfer(I)-strukturmotiv sehr limitiert und Emitter roter TADF nicht vorhanden. Durch das Erforschen alternativer Struktur motive lässt sich aufklären, ob diese TADF oder zumindest effiziente Phosphoreszenz im NIR-Bereich ermöglichen.

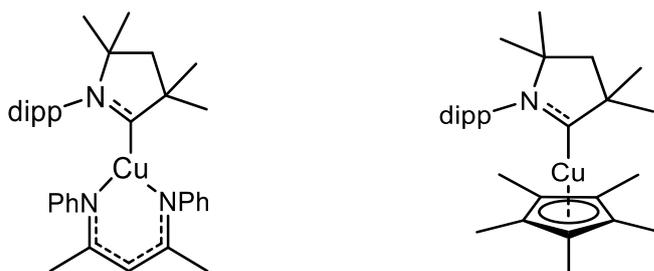


Abbildung 1.20: Ausgewählte kupfer(I)-basierte, trigonale (links) und Halbsandwichkomplexe (rechts), welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und untersucht werden. (dipp = 2,4-Di-*iso*-propylphenyl)

Auf der Grundlage von Vorarbeiten von Dr. Markus Gernert^[150] sowie meiner Masterarbeit^[151] wurden dafür einerseits bidentate Liganden und andererseits Cyclopentadienylliganden ausgewählt, um so trigonale und Halbsandwichkomplexe zu erhalten. Durch die, gegenüber der linearen Koordination, veränderte Struktur um das Metallzentrum und durch die erhöhte Elektronendichte, die das Metallfragment erfährt, kann eine Rotverschiebung der Emission erreicht werden. Gleichzeitig können durch Variation der Substituenten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgestellt werden, die das Verhalten der Rotverschiebung vor allem in Bezug auf die Ratenkonstanten für strahlende bzw. nichtstrahlende Prozesse k_r und k_{nr} aufzeigen. Auch soll die Einsatzfähigkeit der erhaltenen NIR-Emitter im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Jens Pflaum in einer der zukunftsgerichteten Anwendungen, den nicht-klassischen Lichtquellen, die wichtige Funktionseinheiten in der quantenbasierten Kommunikation darstellen, bewiesen werden.

Um zu untersuchen, ob die für den NIR-Bereich interessanten linearen Donor-Kupfer-Akzeptorkomplexe auch dazu geeignet sind, die zweite moderne Herausforderung, das Design effizienter CPL-Emitter, anzugehen, wird eine Auswahl dieser synthetisiert und auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht. Einerseits bietet sich dabei das Akzeptorcarben $\text{CAAC}^{\text{Ment}}$ an, welches *ex-chiral-Pool* direkt enantiomerenangereichert zugänglich ist. Andererseits ist die Synthese chiraler Carbazole bekannt. Beide chiralen Elemente bieten sich zur Synthese enantiomerenangereicherter kupferbasierter CMA-Komplexe an. Diese eignen sich, um eine erste Struktur-Eigenschaftsbeziehung zwischen Substitutionsmustern, vor allem des Donorliganden, und den chiroptischen Eigenschaften dieser Klasse zu erstellen.

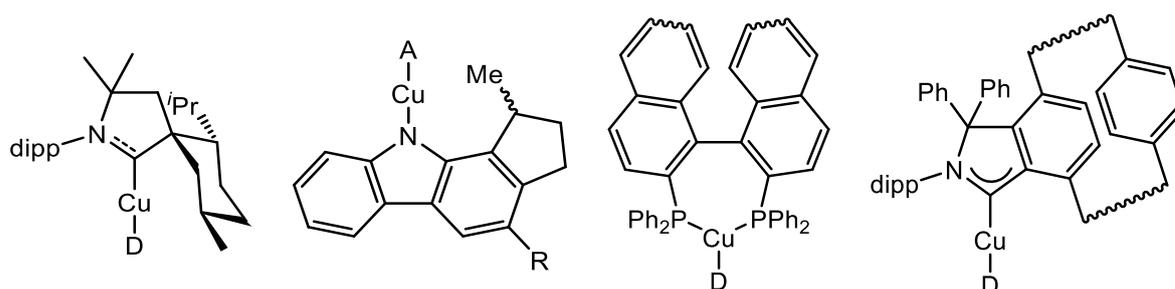


Abbildung 1.21: Chirale Strukturmodule bekannter bzw. im Rahmen dieser Arbeit zu synthetisierender Donor-(D)-Kupfer(I)-Akzeptor-(A-)Komplexe (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, R = H/Me)

Mit dem Aufkommen kupferbasierter CMA-Komplexe, die vielversprechende TADF im roten Spektralbereich zeigen, bietet es sich an, zu untersuchen, inwieweit eine Kombination aus NIR- und CPL-Emission mit dieser Verbindungsklasse möglich ist. Dies wird anhand des CAAC-Motivs untersucht, da an diesem die Einführung des vielversprechenden [2.2]Paracyclophan- (PCP-)Motivs, also planarer Chiralität, denkbar ist.

Ferner ist, neben dem PCP-Motiv, das Binaphtylmotiv eines der vielversprechendsten Strukturmodule um (axiale) Chiralität einzuführen. Es sind bereits phosphoreszierende BINAP-Cu-Komplexe bekannt, deren Dissymmetriefaktoren der Emission g_{lum} bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ betragen. In letzteren agiert BINAP vor allem als strukturgebendes Element, wobei es auch als ein zu den Carbenen alternativer Akzeptor fungieren können sollte. Bei Verwendung eines starken Donorliganden sollte dann ebenfalls TADF als Emissionsprozess ermöglicht werden. Im Rahmen dieses Promotionsprojektes wird auch auf die Frage eingegangen, wie sich der Wechsel des Emissionsprozess auf die Emissionsdissymmetrie auswirkt.

Die resultierenden chiralen Komplexe werden im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Jens Pflaum auf ihre Eignung in elektronisch betriebenen Anwendungen untersucht, indem sie als Emittermaterial für CPOLEDs eingesetzt werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Trigonale Kupfer(I)-komplexe mit CAAC-Liganden auf ihrem Weg zu NIR Triplet Emission

Einige Aspekte dieses Unterkapitels (Synthese und Charakterisierung der trigonalen Cu-CAAC^{Me}-Verbindungen sowie rudimentäre Lumineszenzstudien dieser Verbindungen) wurden im Rahmen meiner Masterarbeit „Synthese und photophysikalische Studien von trigonalen Kupfer(I)-cAAC-Komplexen“, angefertigt im Sommersemester 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, erarbeitet.^[151] Ebenfalls sind Aspekte (Synthese und Charakterisierung des Komplexes [Cu(acac)(CAAC^{Me})] sowie rudimentäre Struktur-Eigenschaftsbeziehungen) in der Dissertation „Lumineszenzverhalten von Kupfer(I)- und Zink(II)-verbindungen mit *N*-heterozyklischen Carbenen als π -Chromophorliganden“ von Dr. Markus Gernert bzw. (einige Ergebnisse der DFT/TD-DFT-Rechnungen) in der Masterarbeit „Etablierung neuer Liganden aufbauend auf dem CAAC-Motiv für niederenergetisch emittierende Cu(I)-Komplexe“ von Justin Wieland M.Sc. diskutiert worden.^[150,152] Experimente zur Einzelmolekül-Photonenkorrelation wurden im Arbeitskreis von Prof. Jens Pflaum am Lehrstuhl für Experimentelle Physik VI der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, von Marcel Krumrein M.Sc. durchgeführt.

Im Rahmen meines Promotionsprojekts wurden die Ergebnisse dieses Unterkapitels, zur Veröffentlichung in Zusammenarbeit mit dem ACS-Verlag, bei diesem eingereicht.

2.1.1. Einleitung

Die Verwendung von NIR-Licht ist vorteilhaft bei diversen Anwendungen wie Nachtsicht, Sensoren, thermischen^[1] und biologischen Bildgebungsverfahren, sowie für Lebensmittel-^[4] und Währungssicherheit^{[5],[3,6,7]} Im Bereich der Telekommunikation sind NIR-Photonen besonders nützlich und sogar unabdingbar für die Quantenkryptographie.^[153,154] Da hier Einzelphotonenquellen genutzt werden, würde im niedrigerem Wellenlängenbereich die Autofluoreszenz von Glasfaserkabeln die Qualität des Datentransports beeinträchtigen.^[8,9]

Um molekulare NIR-Luminophore, die für elektrisch betriebene Geräte geeignet sind, zu realisieren, müssen mehrere Herausforderungen gemeistert werden. Einerseits ist es nicht trivial, Chromophoreinheiten zu finden, die einen emittierenden angeregten Zustand bei so langen Wellenlängen aufweisen. Andererseits besagt das aus der goldenen Regel von Fermi abgeleitete EGL, dass der Überlapp der Schwingungsniveaus zwischen den angeregten Singulett- S_1 - oder Triplet- T_1 -Zustand und dem Grundzustand S_0 mit abnehmender Energielücke zunimmt, wodurch sich insbesondere für NIR-Emitter nichtstrahlende Deaktivierungskanäle öffnen.^[27-29,155] Ein Anstieg der nichtstrahlenden Ratenkonstante k_{nr} im Zusammenhang mit dem strikt geltendem EGL bei geschachtelten Potentialen, kann in

Luminophoren umgangen werden, die eine große Reorganisationsenergie, z.B. bei CT-Zuständen, aufweisen. Für solche Systeme sind jedoch CI mögliche Hindernisse, welche mit abnehmendem Energieabstand zwischen den PES, der angeregten Zustände und S_0 leichter verfügbar und somit häufiger werden.^[36] Des Weiteren ist erwähnenswert, dass die strahlende Ratenkonstante k_r mit abnehmender Emissionsenergie und auch mit ausgeprägterem CT-Charakter des angeregten Zustands abnimmt, so dass die nichtstrahlende Ratenkonstante k_{nr} immer kompetitiver wird. Es wurden verschiedene Strategien zur Minimierung von k_{nr} bei effizienten NIR-Emittern untersucht, darunter Rigidifizierung, Deuterierung von C-H-Bindungen oder die Vergrößerung der Länge des CT wobei jede dieser Strategien ihre eigenen Nachteile innehat.^[76,156] Die Suche nach einer geeigneten Verbindung hängt also stark von der spezifischen NIR-Anwendung ab und erfordert mehrere Überlegungen.

Lanthanid- und übergangsmetallbasierte Luminophore sind aufgrund ihrer höheren SOC-konstante ξ_A für die NIR-Emission vorteilhafter als organische Moleküle und ermöglichen es dem System, den T_1 -Zustand zu besetzen, was zu Phosphoreszenz führt. Dieser alternative Emissionsweg ist im Vergleich zur Fluoreszenz bathochrom verschoben, da der T_1 -Zustand energetisch unterhalb des S_1 -Zustands liegt. Außerdem eignen sich phosphoreszierende Verbindungen besser für elektronisch betriebene Geräte, da rein fluoreszierende organische Luminophore nur Singulettexzitonen in Photonen umwandeln können, wodurch der Wirkungsgrad des Geräts auf 25% begrenzt wird.^[39] Für diese Art von Anwendungen sind lanthanidbasierte Emitter allerdings ebenfalls nicht gut geeignet. Die verbotene Natur der metallzentrierten (engl. metal centered, MC) f-f*-Übergänge führt zu sehr kleinen strahlenden Ratenkonstanten k_r , die selten $1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ überschreiten und zu Effizienzverlusten (sog. efficiency roll-off) in OLEDs führen.^[71,78,157] Daher ist es nicht überraschend, dass viele NIR-Emitter auf 5d-Metallen basieren.^[82,86,158] Ihr Potential wird durch einen Pt^{II}-Komplex veranschaulicht, mit dem eine hocheffiziente (Quantenausbeute $\phi = 0.81$) bei einer niederenergetischen Emission mit Maximum von $\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ nm}$, verbunden mit einer hohen $k_r = 2.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und sogar eine sehr hohen EQE von 0.24 in einer OLED, erreicht wurde.^[86] Da 5d-Metalle selten und teuer sind, ist es im Sinne der Nachhaltigkeit sinnvoll, diese Metalle wo immer möglich zu ersetzen.^[41] Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Cr^{III}-Komplex erwähnenswert, der bei 775 nm in MeCN eine $\phi = 0.12$ aufweist, jedoch aufgrund des verbotenen Charakters der MC d-d*-Übergänge eine eher geringe k_r von $1.3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ aufweist.^[159]

Um mit 3d-Elementen höhere strahlende Ratenkonstanten k_r für Lumineszenzanwendungen zu erreichen, gelten Cu^I-Komplexe derzeit als vielversprechende Kandidaten, da zahlreiche der Komplexe aufgrund des MLCT- oder LLCT-Charakters ihrer angeregten Zustände für kurze Emissionslebensdauern τ und hohen PLQY ϕ bekannt sind.^[131,160–171] Darüber hinaus ist ihre d¹⁰-Elektronenkonfiguration besonders vorteilhaft, da sie niederenergetische MC d-d*-Übergänge ausschließt, die zu einer vorzeitigen Desaktivierung der angeregten Zustände

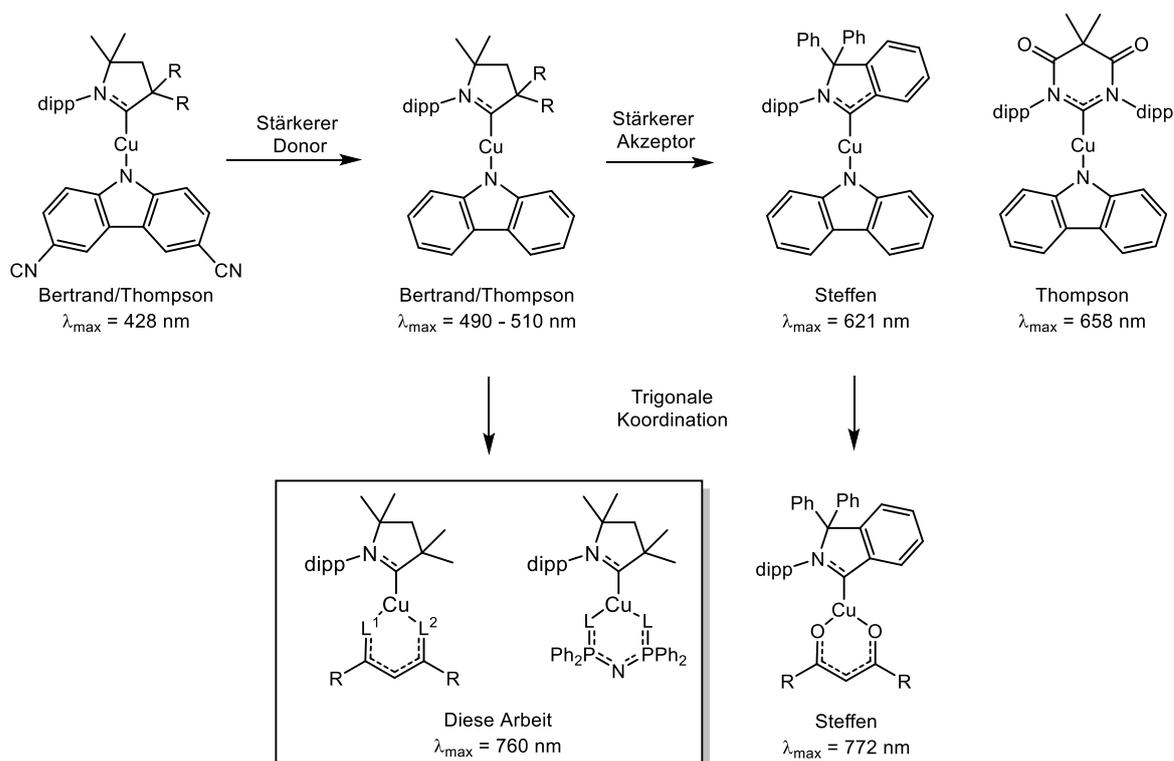
2. Ergebnisse und Diskussion

führen können. Ferner weisen d^{10} -Metallkomplexe eine flexible Koordinationssphäre auf, die eine einfache chemische Feinjustierung der Lumineszenzeigenschaften ermöglicht.

Bislang gibt es nur wenige Cu^I -Komplexe, die im NIR-Bereich emittieren. In vorangegangenen Arbeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. Steffen, wurde bereits über die synthetische Modifikation von grün bis orange emittierenden trigonalen NHC und tetraedrischen Phosphin- Cu^I -Verbindungen mit 2-(2'-Pyridin)- oder 2-(2'-Chinolin)-Benzimidazol als Chromophor-Liganden berichtet.^[172] Der Einbezug von Schwefelatomen in die π -Systeme dieser Liganden verringert die Energie der angeregten Zustände mit einhergehender bathochromer Verschiebung der Emission. Trotz zufriedenstellender k_r von $4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ verringert sich die PLQY durch Anstieg der k_{nr} von $\phi = 0.11$ bei 622 nm auf $\phi < 0.01$ für die NIR-Emitter.^[173]

Kürzlich wurde eine neue Familie linearer Cu^I -Komplexe mit sehr elektrophilen Carbenen entwickelt. Der starke π -Akzeptorcharakter der CAACs sorgt für einen hohen 3MLCT -Charakter des UV-blauen emittierenden Zustands in $[Cu(CAAC^{Me})_2](PF_6)$, was zu einer starken SOC und einer hohen k_r von $9.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ im Festkörper führt. Dies ist der bisher höchste Wert für einen phosphoreszierenden Cu^I -Komplex der jemals gemessen wurde.^[174] Hervorragende k_r von bis zu 10^6 s^{-1} wurden für blau bis orange emittierende $[Cu(Cbz)(Carben)]$ -Komplexe erzielt, die $^1/3LLCT$ -Zustände mit kleinen $\Delta E(S_1-T_1)$ aufweisen. Infolgedessen ändert sich der Emissionsmechanismus zu TADF.^[126,133–136] Eine bathochrome Emissionsverschiebung wird erreicht, wenn CAACs oder DACs als stärkere π -akzeptierende Carbene eingesetzt werden. In diesen $[Cu(Cbz)(CAAC/DAC)]$ -Komplexen (**40/39**) werden Emissionsmaxima im Festkörper von 621 nm ($\phi = 0.32$) bzw. 658 nm ($\phi = 0.12$) mit hohen k_r von $8.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und $3.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ gefunden.^[126,136]

Die bathochrome Verschiebung der Emission könnte wahrscheinlich mit zunehmendem π -Akzeptorcharakter des Carbenliganden noch weiter verstärkt werden. Ihre chemische Feinjustierbarkeit ist jedoch aufgrund der hohen Reaktivität der freien Carbene recht schwierig. Ein anderer vielversprechender Ansatz ist das Einführen zweizähliger Donorliganden und die Änderung der Koordinationsgeometrie, wie in Schema 2.1 gezeigt.^[126,143,175] So zeigt beispielsweise der trigonale $[Cu(CAAC)(dbm)]$ ($dbm = \text{Dibenzoylmethanat}$) Emissionsmaxima $\lambda_{max} = 772 \text{ nm}$ mit einem hohen $k_r < 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, wenngleich die PLQY unter $\phi < 0.01$ fällt.^[126] Dieser Zusammenhang wurde auch bei $[Cu(L)(CAAC^{Me})]$ -Komplexen mit $L = \text{Formamidinat}$ oder Guanidinat festgestellt. Während ersterer linear koordiniert ist und bei 511 nm emittiert, weist letzterer eine verzerrte T-Form auf und die Emission verschiebt sich bathochrom zu 577 nm.^[143]



Schema 2.1: Ausgewählte Beispiele von Cu^I-Komplexen mit Carbenen als π -Chromophoren und deren Emissionsmaxima. (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl)

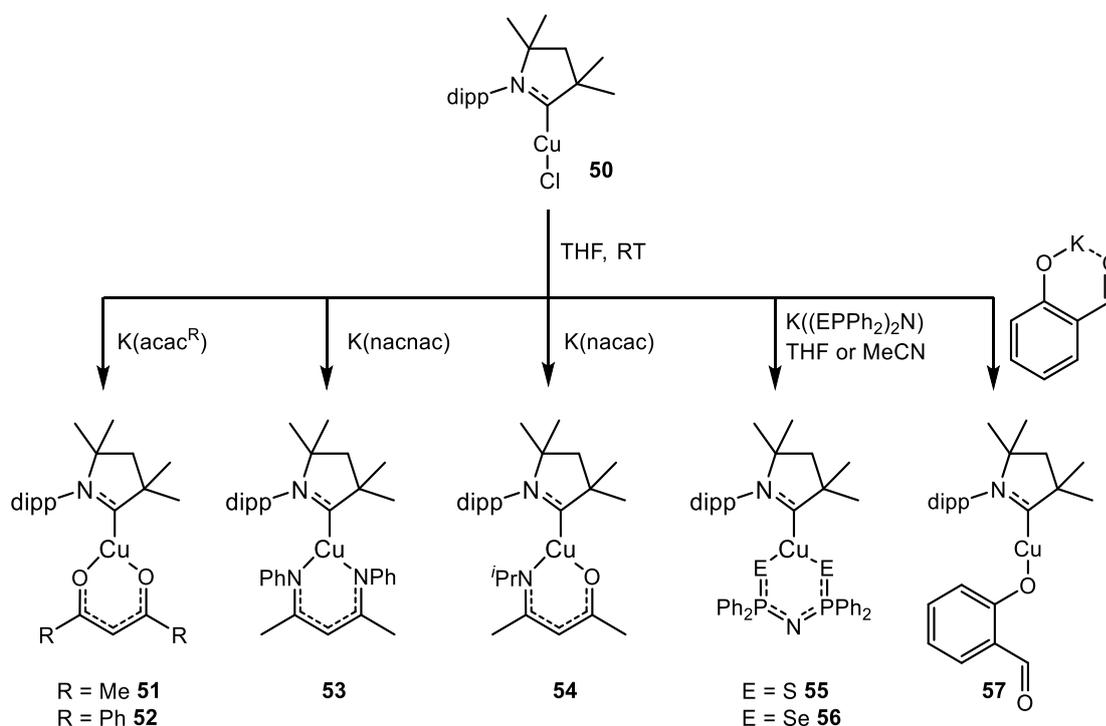
Cu^I-Carben-Komplexe mit Donor-M-Akzeptor-Motiv haben eindeutig großes Potential als Luminophore für Bauteile und können Zugang zu energetisch niedrig liegenden angeregten Zuständen bieten. Es bleibt jedoch eine große Herausforderung, eine Emission bis in den NIR-Bereich zu realisieren. Um den Bereich der niederenergetischen Triplettmitter zu erweitern und die Parameter zu rationalisieren, die zur Verschiebung der Emission in Richtung NIR beitragen, wurden im Rahmen dieser Arbeit, eine Reihe von trigonalen Cu^I-Komplexen untersucht, die CAAC^{Me} als π -Chromophor in Kombination mit einer Auswahl von zweizähligen Liganden mit O-, N-, S- oder Se-Donoratomen tragen. Die Phosphoreszenz konnte so optimiert werden, dass sie im tiefroten bis NIR-Bereich auftrat, und es konnte die Eignung von [Cu(CAAC^{Me})(dbm)] (**52**) als Einzelphotonenquelle nachgewiesen werden, was eine wichtige Voraussetzung für die Einsatzfähigkeit des Emitters in nicht-klassischen Lichtquellen ist.

2.1.2. Synthese und Charakterisierung

Die trigonalen Cu^I-Komplexe **51-56** und der lineare [Cu(C₇H₅O₂)(CAAC^{Me})] **57** wurden durch Reaktion von [Cu(CAAC^{Me})Cl] **50** in THF mit den Kaliumsalzen der zugehörigen Liganden in guten Ausbeuten von 60-90% (Schema 2.2) erhalten. THF als Lösungsmittel wurde bei der Synthese und Kristallisation von selenhaltigem **56** durch MeCN ersetzt, da das Ligandensalz K((SeP(Ph)₂)₂N) (SePN) in diesem eine höhere Löslichkeit aufweist. Der protonierte

2. Ergebnisse und Diskussion

schwefelhaltige Ligand $H((SPPH_2)_2N)$ (SPN) und der acac-Komplex **51** wurden von Dr. Markus Gernert synthetisiert.^[150] Der protonierte $H(nacac)$ -Ligand von Dr. Florian Kerner. Weiterhin könnten die Synthesen der trigonalen Komplexe **52-56** bereits im Laufe meiner Masterarbeit gezeigt werden.^[151] Die Verbindungen **51-57** wurden durch mehrkernige NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, zyklische Voltammetrie (CV), hochauflösende (HR) Elektrospray-Ionisations-(ESI)-Massenspektrometrie (MS) und von Röntgenbeugungsstudien am Einkristall charakterisiert. Letztere wurden von Dr. Florian Kerner im Arbeitskreis von Prof. Todd B. Marder durchgeführt. Leider zersetzt sich $[Cu(CAAC^{Me})(nacac)]$ **54** während der Aufreinigung und Umkristallisierung trotz der Handhabung unter Inertgasatmosphäre innerhalb weniger Tage. Es war jedoch möglich, Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenbeugungsanalyse von **54** ausreichend stabil waren, obwohl auch diese sich nach einiger Zeit zersetzen.



Schema 2.2: Syntheseroute zu Cu^I-CAAC^{Me}-Komplexen **51-57**. (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl)

In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **51-57** in D₈-THF-Lösung sind die charakteristischen Signale für den Dipp-Substituenten zu finden. Diese bestehen aus zwei Multipletts im aromatischen Bereich, einem Septett für die Methineinheit und zwei Doubletts für die beiden Sätze von Methylgruppen der ⁱPr-Einheiten, die chemisch nicht äquivalent sind. Die Verschiebungen der letzteren weichen normalerweise nicht stark voneinander ab, aber bei $[Cu(CAAC^{Me})(nacac)]$ **53** sind sie bei 1.22 und 0.72 ppm deutlich zueinander verschoben. Dieser große Unterschied lässt sich durch die Nähe zu den Phenylsubstituenten des nacac-Liganden und deren aromatischen Ringstrom erklären (siehe auch Abb. 2.1). Darüber hinaus zeigt das Rückgrat von CAAC^{Me} drei Singulets für die beiden Sätze von Methylgruppen und die Methyleneinheit. Die Tatsache, dass nur ein Satz von NMR-Signalen für die ⁱPr-Gruppen

gefunden werden kann, deutet darauf hin, dass die trigonalen Komplexe in Lösung eine C_s -Symmetrie aufweisen und dass eine schnelle Rotation der asymmetrischen anionischen Liganden (nacac und $C_7H_5O_2$) in **54** und **57** stattfindet. Die Verbindungen [Cu(acac/dbm)(CAAC^{Me})] (**51/52**) können mit ihren NHC-Analoga [Cu(acac/dbm)(IPr)] (IPr = 1,3-Di-iso-propylimidazol-2-yliden) verglichen werden, wobei zu beachten ist, dass diese in C_6D_6 -Lösung untersucht wurden.^[176] Den 1H -NMR-Spektren zufolge führt der stärkere π -Akzeptorcharakter des CAACs zu einer Verschiebung der C-H(acac)-Resonanz mit $\delta = 5.00$ (**51**)/ 6.55 (**52**) ppm im Vergleich zu den entsprechenden NHC-Komplexen ($\delta = 5.57/6.95$ ppm) zu höherem Feld. In den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren sind die C(Carben)-Resonanzen bei $\delta = 251.1$ ppm (**51**)/ 255.2 ppm (**52**) weniger abgeschirmt als der NHC-Kohlenstoff ($\delta = 180.4/178.8$ ppm), was auf das Fehlen des zweiten elektronendonierenden Stickstoffatoms im CAAC^{Me}-Liganden (Tabelle 2.1) zurückzuführen ist.^[177] Die Resonanzen der Carbenkohlenstoffe bei 188.4 ppm (**51**) und 183.9 ppm (**52**) unterscheiden sich jedoch nicht von denen der NHC-Analoga bei 189.5 bzw. 184.8 ppm, was auf eine ähnliche Bindungssituation und Elektronendichteverteilung im Grundzustand schließen lässt.

Tabelle 2.1: ^{13}C -NMR-Resonanzen der Carbenatome, ^{15}N -HMBC-NMR-Resonanzen der CAAC^{Me}-Stickstoffatome (in D_8 -THF-Lösung), sowie die Maxima der Oxidations- (E_{pa}) und Reduktionsspotentiale (E_{pc}), der Verbindungen **50-57** in THF.

	50	51	52	53	54	55	56	57
^{13}C [ppm]	249.8	250.8	251.1	255.2	n.d.	n.d.	n.d.	251.3 ^a
^{15}N [ppm]	-153.9	-169.4	-170.2	-171.3	-169.9	-162.1	-159.8 ^b	-163.1 ^a
E_{pa} [V]		0.81	0.89	0.57		0.20	n.d.	0.66
E_{pc} [V]		-1.6	-2.0	n.d.		-2.5	-2.6	-1.8

a) in C_6D_6 ; b) in CD_3CN ; n.d. nicht detektiert.

Die ^{13}C -NMR-Resonanz des C(Carben) ist für die Diskussion einer möglichen π -Rückbindung von $Cu \rightarrow CAAC$ nicht geeignet, da sie nicht immer detektierbar und in Cu^I -Komplexen mit Verschiebungen zwischen 250-255 ppm relativ unempfindlich ist.^[134,174,175] Das ^{15}N -NMR-Signal des CAAC^{Me}-Liganden ist dagegen sehr aufschlussreich, da es sich hauptsächlich aufgrund der π -Wechselwirkung des Stickstoffs verschiebt, der den Elektronenmangel des Carbenatoms ausgleicht, was zu Hochfeldverschiebungen bei erhöhter M-C-Rückbindung führt.^[178]

Obwohl die ^{15}N -NMR-Signale der Verbindungen in einem relativ engen Bereich von -153.9 ppm bis -171.3 ppm liegen, wird eine Abnahme in der Reihe **50** > **55-57** > **51-54** beobachtet, was zeigt, dass die trigonale Koordinationsgeometrie zu einer höheren Elektronendichte am Kupfer(I)-Zentrum führt als in linearem Chloridokomplex **50** (Tabelle 2.1).^[179] Die Aufwärtsfeldverschiebung von Phenolatkomplex **57** könnte auf eine semilabile Koordination des Aldehyd-Substituenten an das Metallzentrum in Lösung

2. Ergebnisse und Diskussion

hindeuten, was auch die breiten Signale des Aldehyd-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erklärt. Der Grad der π -Bindung ist jedoch bei allen Verbindungen als schwach zu betrachten, so dass die Cu-C-Bindung als, durch σ -Donation dominiert, beschrieben werden muss.^[178]

Table 2.2: Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) um das Cu^I-Zentrum der Komplexe **50-57** im experimentellen (exp.) Grundzustand, sowie der optimierten, kalkulierten (kalk.) T₁-Geometrien.

exp. S ₀ -Zustand	50 ^[174]	51	52	53	54	55	56	57
C1-Cu	1.8766(14)	1.860(3)	1.8519(17)	1.8672(16)	1.8611(19)	1.928(3)	1.924(4)	1.866(3)
N1-C1	1.3013(15)	1.308(4)	1.315(2)	1.329(2)	1.319(2)	1.312(3)	1.312(4)	1.307(3)
C1-Cu-D1		134.2(1)	135.90(7)	140.62(7)	110.25(7)	117.0(1)	115.9(1)	
C1-Cu-D2		134.8(1)	133.38(6)	123.84(7)	152.54(8)	128.1(1)	128.3(1)	
D1-Cu-D2		90.8(1)	90.46(5)	95.24(6)	96.06(7)	114.96(4)	115.7(3)	
$\angle\text{Cu}$	173.54(4)	359.9(4)	359.7(2)	359.70(18)	358.8(2)	360.0(2)	360.0(1)	176.6(1)
kalk. T ₁ -Zustand		51	52	53		55	56	
C1-Cu-D1		160.9	160.6	156.0		100.9	96.9	
C1-Cu-D2		103.2	98.5	109.0		145.7	147.2	
D1-Cu-D2		95.7	100.7	94.4		113.2	116.0	

Die Analyse der in Abb. 2.1 dargestellten Molekülstrukturen zeigt, dass die C1-Cu-Abstände der Komplexe mit 1.8519(17) - 1.928(3) Å im Bereich bekannter CAAC-Cu^I-Verbindungen liegen (Tabelle 2.2).^[133,174,175] Schwefelhaltiges **55** und selenhaltiges **56** zeigen leicht verlängerte C1-Cu-Bindungen, was mit der schwächeren π -Bindung im Vergleich zu den anderen Komplexen zusammenhängen könnte (siehe oben). Die in Lösung mit C_s-Symmetrie vermuteten Strukturen können nur für den acac- **51** und dbm-Komplex **52** im Einkristall bestätigt werden. Bei Einführung von Liganden mit Stickstoffdonatoren verzerren sich die Komplexe zu einer T-förmigen Geometrie. Während dies für nacac-Komplex **54** nicht überraschend erscheint und mit den höheren sterischen Anforderungen der NⁱPr-Gruppe zusammenhängen könnte, deutet dieses Verhalten möglicherweise auf ein geringeres Ausmaß an Delokalisierung der negativen Ladung innerhalb des symmetrischen nacnac-Liganden von **53** hin. Die *Twist*-Konformation von **55** und **56** ähnelt derjenigen, die für das Phosphananalog [Cu((SPN)(PPh₃))] berichtet wurde.^[180] Die Synthese von **57** führte nicht zu einer trigonalen, sondern zu einer linear koordinierten Verbindung, deren Struktur der verwandter [Cu(Phenolat)(CAAC)]-Komplexe, ähnelt.^[181]

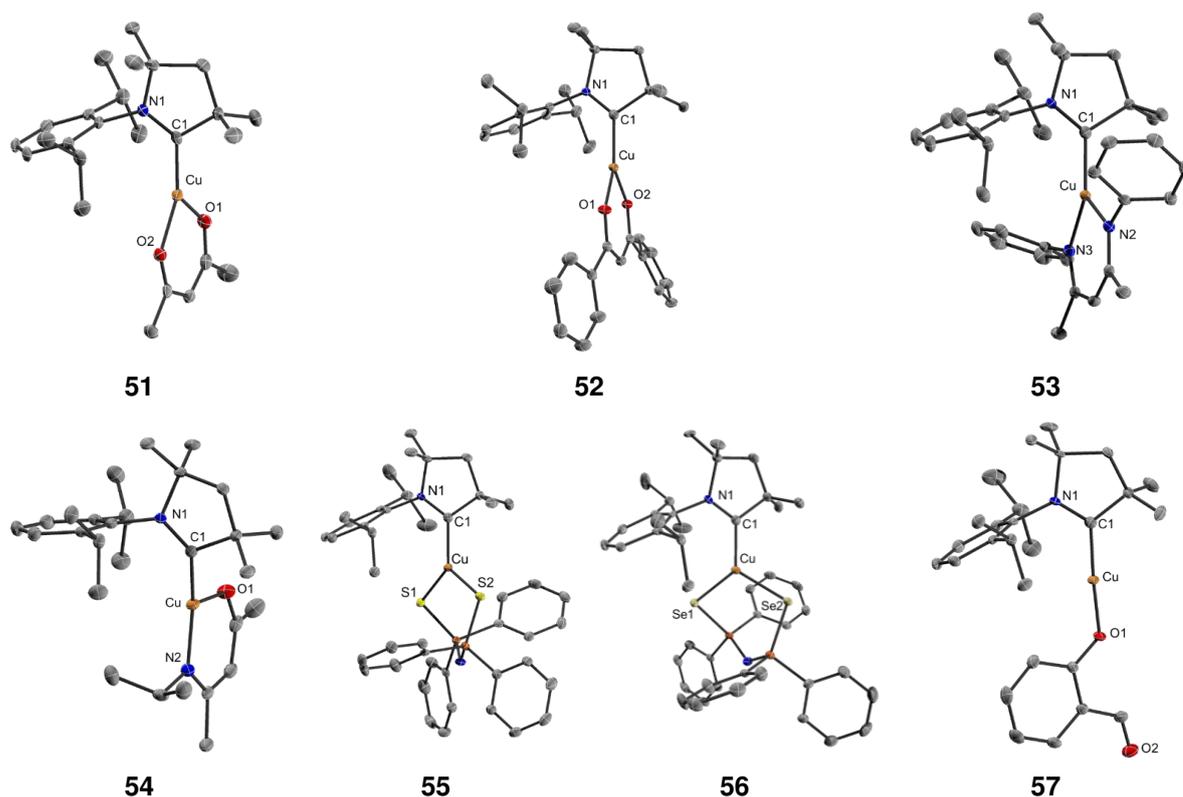


Abbildung 2.1: Molekülstrukturen von **51-57** im Einkristall bei 100 K. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und weitere unabhängige Moleküle in den Elementarzellen nicht abgebildet. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Bei linearen Cu^I-CAAC-Verbindungen ist der Torsionswinkel zwischen den π -Ebenen von Akzeptor- und Donorligand bekanntermaßen für die photophysikalischen Eigenschaften von Bedeutung, wenn der strahlende Übergang LLCT-Charakter aufweist. Insbesondere die Oszillatorstärke f , bzw. die strahlende Ratenkonstante k_r und damit die PLQY ϕ nehmen bei zunehmender Torsion ab, da der LLCT-Übergang zunehmend symmetrieverboten wird.^[134,143,181] Die Torsionswinkel des NHC-Analogons [Cu(dbm)(IPr)] variieren im festen Zustand aufgrund der spezifischen Molekülpackung der Elementarzelle zwischen 36° und 75°.^[176] Dieses Verhalten wird für (n)ac(n)ac- und dbm-Komplexe **51-54** nicht gefunden. Stattdessen sind die Ligandenebenen nahezu orthogonal zueinander angeordnet. In dieser Anordnung wird die Cu(d)CAAC- π -Rückbindung, *vide supra*, durch Destabilisierung der d-Orbitale des Metalls gefördert. Allerdings stellt diese orthogonale Anordnung eine ungünstige Voraussetzung für LLCT zwischen den π -Ebenen dar. Ein LLCT, an dem die Cu-(L^ΛL)-Bindungorbitale beteiligt sind, sollte jedoch stattdessen bevorzugt sein. Gleichzeitig sollten die resultierenden angeregten Zustände dann weniger von den Substituenten der Rückgrate der anionischen Liganden abhängen, da diese nur die π -Orbitale stark beeinflussen. Im Gegensatz zur orthogonalen Anordnung der Liganden- π -flächen von **51-54** betragen die Torsionswinkel in **55** und **56** 40.64(12) bzw. 41.32(19).

Elektrochemische Untersuchungen.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe **51-53** und **55-57** wurden mittels CV in THF untersucht (Abbildungen 5.16, 5.17 und Tabelle 2.2). Die Redoxpotentiale wurden entweder mit Ferrocen oder Decamethylferrocen als internem Bezugspunkt bestimmt und auf das Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar bei 0.63 eV bezogen.^[182] Alle untersuchten Komplexe zeigen irreversible Oxidations- und Reduktionsbanden. Die Einführung der höheren Homologen des Sauerstoffs, Schwefel und Selen, verschieben beide Werte kathodisch um 0.5-0.9 V. Das Oxidationspotential der Selenverbindung **56** konnte jedoch nicht bestimmt werden. Wenn es sich bei der Oxidation um einen metalldominierten Prozess handeln würde, sollte E_{pa} beim Austauschen des Nicht-CAAC-Liganden nur geringfügige Verschiebungen aufweisen und mit der durch die ^{15}N -NMR-Signale bestimmten Stärke der π -Rückbindung korrelieren. Die großen Verschiebungen, die für die Oxidations- und Reduktionspotentiale in der Verbindungsreihe gefunden wurden, deuten darauf hin, dass die Liganden sowohl die HOMO- als auch die LUMO-Energien und damit auch die angeregten Zustände, die Übergänge zwischen diesen Orbitalen beinhalten, erheblich beeinflussen, *vide infra*.

2.1.3. Photophysikalische Eigenschaften und DFT/TD-DFT-Studien

Die photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe **51-53** und **55-57** wurden durch UV/Vis-Absorption in THF-Lösung sowie Emissions- und Anregungsspektroskopie in THF-Lösung und im einkristallinen Festkörper untersucht. Um einen Einblick in die Natur der beteiligten Übergänge zu erhalten, wurden von Justin Wieland M.Sc. außerdem DFT/TD-DFT-Rechnungen für den Grundzustand S_0 und den angeregten Triplett Zustand T_1 der trigonalen Komplexe **51-53** und **55-56** durchgeführt. Ausgewählte Daten und Spektren sind in Tabelle 2.3 und den Abbildungen 2.2-2.3 zusammengefasst. Ergebnisse der DFT/TD-DFT-Rechnungen sind in Abb. 2.4 und 5.9-5.10 wiedergegeben.

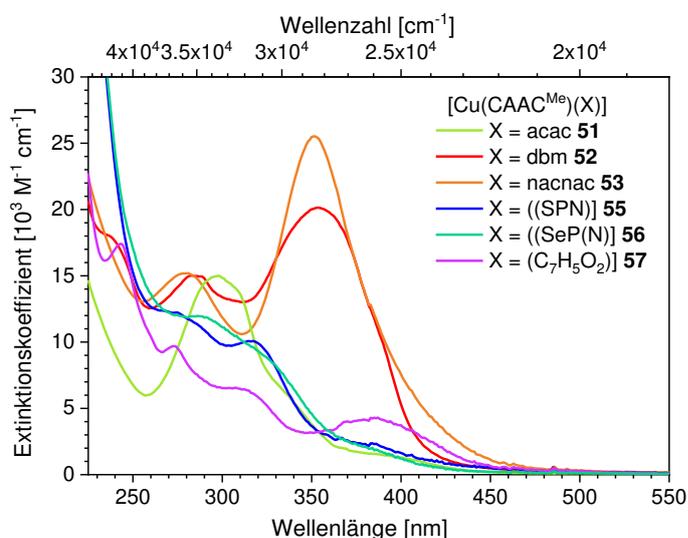


Abbildung 2.2: Absorptionsspektren der Komplexe **51-57** in THF-Lösung.

In THF-Lösung zeigen die strukturell eng verwandten Komplexe **51-53** ausgeprägte hochenergetische Banden mit Absorptionsmaxima $\lambda_{\max} = 275-300$ nm und Extinktionskoeffizienten $\varepsilon \approx 15,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, typisch für schwach erlaubte $^1\text{MLCT}$ -Übergänge. Trotz ihrer sehr ähnlichen Energien und ε legen die TD-DFT-Rechnungen nahe, dass diese Banden unterschiedlicher Natur sind, einschließlich der Richtung des CT $\text{Cu} \rightarrow \text{CAAC}/\text{Cu} \rightarrow \text{acac}/\text{dbm}$ für **51** und **52**, aber auch LLCT und $\text{IL}(\text{nacnac})\text{CT}$ -Beimischungen für **53** (Abbildungen 5.9 und 5.10). Eine deutlich schwächere Bande zwischen 320-360 nm mit dominantem $\text{Cu}/\text{acac} \rightarrow \pi^*_{\text{Dipp}}\text{-CT}$ -Charakter wird für **51** beobachtet, gefolgt von einer sehr breiten und schwachen Absorption ($\varepsilon = 1,500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zwischen 360-450 nm. Letztere ist höchstwahrscheinlich eine Kombination aus den energetisch nahe beieinander liegenden Übergängen $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1/\text{S}_2$, die hauptsächlich $\text{Cu}(\pi^*_{\text{CAAC}} + \pi^*_{\text{acac}})\text{-MLCT}$ -Charakter haben. Im Gegensatz dazu zeigt dbm-Komplex **52** einen ungewöhnlich hohen ε von $20,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 355 nm, der auf einen gemischten $\text{Cu}/\pi_{\text{dbm}} \rightarrow \pi^*_{\text{dbm}}\text{-CT}$ zurückzuführen ist, welcher von der Coplanarität des $\text{O}(\text{C}_3\text{H})\text{O}$ -Teils des dbm-Liganden mit seinen Phenylsubstituenten profitiert. Die TD-DFT-Rechnungen weisen auf eine noch viel höhere Oszillatorstärke hin. Da die Rotation der Phenylringe in Lösung allerdings mit einer niedrigen Barriere verbunden ist, kommen im zeitlichen Mittel viele Rotamere vor, bei denen die Konjugation unterbrochen ist. Bei diesen wird dann eine verringerte Oszillatorstärke beobachtet. Vermutlich ist die Existenz dieser Rotamere auch für die Breite und die Schultern der Absorptionsbande verantwortlich. Der Übergang zum ersten angeregten S_1 -Zustand wurde bei 486 nm als Ergebnis eines symmetrieverbotenen $\text{Cu}/\pi_{\text{dbm}} \rightarrow \pi^*_{\text{dbm}}\text{-CT}$ berechnet, der in den Anregungsspektren gut zu erkennen ist (Abb. 2.3). Obwohl das UV/Vis-Spektrum von nacnac-Komplex **53** ähnlich aussieht wie das von dbm-Komplex **52**, deuten die quantenchemischen Rechnungen darauf hin, dass das hohe Absorptionsvermögen bei $\lambda_{\max} = 355$ nm ($\varepsilon = 25,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) einen anderen Ursprung hat und auf einen $\text{Cu}/\pi_{\text{nacnac}} \rightarrow \pi^*_{\text{CAAC}}/\pi^*_{\text{Dipp}}\text{-CT}$ zurückzuführen ist. Die breite niederenergetische Schulter lässt sich am besten als gemischten $\text{Cu} \rightarrow \pi^*_{\text{CAAC}}/\text{IL}_{\text{nacnac}}\text{-CT}$ beschreiben. Der $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ ist ein MLCT-Übergang vom σ -*In-Plane*-Typ zum *Out-of-Plane*- π^*_{CAAC} -Typ mit sehr schwacher Oszillatorstärke (Abb. 5.9).

Die schwefel- und selenhaltigen Komplexe **55** und **56** sind in ihrem Absorptionsverhalten mit Absorptionsmaxima $\lambda_{\max} = 275$ bzw. 289 nm nahezu identisch, wobei der moderate Extinktionskoeffizient $\varepsilon \approx 12,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ von $\text{Cu}/\pi_{\text{S/Se}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_2}$ -Übergängen stammt (Abb. 5.10). Die Banden bei $\lambda_{\max} = 317$ nm (**55**) und 326 nm (**56**) stammen von $\text{Cu}/\pi_{\text{S/Se}} \rightarrow \pi^*_{\text{CAAC}}\text{-CT}$ -Zuständen, während der $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergang von $\text{Cu} \pi^*_{\text{CAAC}}\text{-MLCT}$ -Charakter als sehr schwache und breite Absorption zwischen 360-430 nm für beide Verbindungen gefunden wird. Es sei darauf hingewiesen, dass Phenolatkomplex **57** sehr ähnliche Absorptionsmerkmale aufweist wie der strukturell verwandte und bereits früher berichtete $[\text{Cu}(\text{Phenolat})(\text{CAAC})]$, für die die

2. Ergebnisse und Diskussion

$S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge als (LM)LCT-Zustände berechnet wurden, weshalb man davon ausgehen kann, dass die breite Bande bei 385 nm und $\varepsilon = 4.300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf einen solchen Übergang zurückzuführen ist.^[181]

Tabelle 2.3: Ausgewählte photophysikalische Parameter der Komplexe **50-57** im Festkörper oder in THF-Lösung.

	$\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm] (ε [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])	$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm]	τ [μs]	ϕ	k_r [10^4 s^{-1}]
50	282 (9.1), 335 (1.1)	511	26	0.60	2.3
51	297 (15), 400 (1.3)	632	1.1	0.01	0.9
52	285 (15), 355 (20), 425 (1.2)	762	n.d.	n.d.	
53	280 (15), 355 (25), 423 (3.2)	739	n.d.	n.d.	
55	330 (8.1), 400 (1.6)	555	10.7	0.21	2.0
56	330 (8.2), 400 (1.2)	557	n.d.	n.d.	
57	273 (9.7), 305 (6.5), 385 (4.3)	453	882	0.01	0.001

n.d. nicht detektiert.

Im festen Zustand zeigen alle Verbindungen Photolumineszenz (PL) im sichtbaren bis tiefroten/NIR-Spektralbereich (Abb. 2.3). Die Strategie, trigonale Koordinationsgeometrien am Cu^I-Zentrum einzuführen, um niederenergetische Emission mit CAAC-Cu^I-Komplexen zu erhalten, war erfolgreich. Tatsächlich zeigen die trigonalen Komplexe **51-56**, im Vergleich zu linearen Chlorido- **50** und Phenolatkomplex **57** mit 511 nm bzw. 453 nm, bathochrom verschobene Emissionsmaxima (Tabelle 2.3 und Abbildung 2.3).

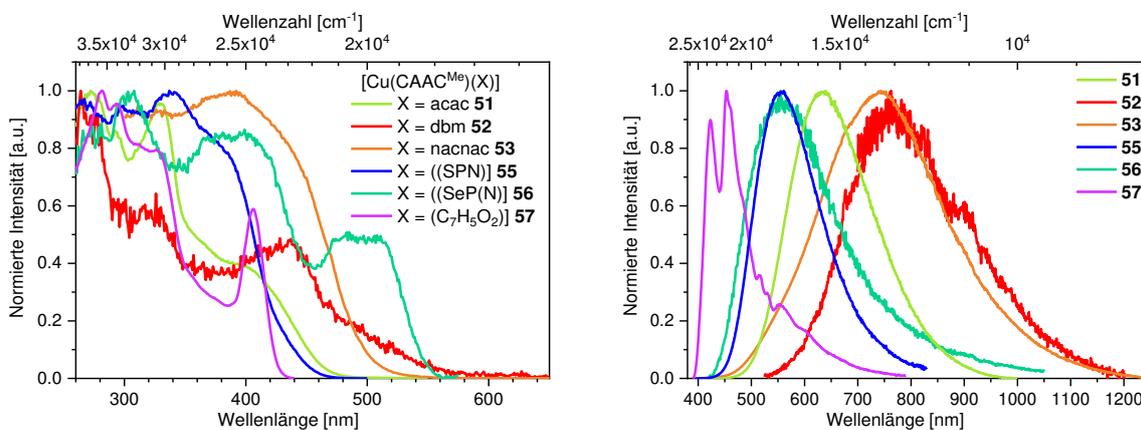


Abbildung 2.3: Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der trigonalen Komplexe **51-56** und linearem **57** im Festkörper.

Mit Ausnahme von linearem **57**, dessen PL-Spektrum Schwingungsprogression zeigt und damit dessen Emission aus einem lokalisierten Zustand stammt, sind die Emissionsbanden, wie für CT-Zustände zu erwarten, sehr breit. Die Maxima zeigen einen ansteigenden Trend entlang der Reihe **55/56** < **51** < **53** < **52**. Die Eigenschaften der beiden letztgenannten sind besonders bemerkenswert, da ihre Emission durch außergewöhnliche Emissionsmaxima λ_{max} von 739 nm bzw. 762 nm geprägt ist und jenseits von 1100 nm im NIR-Bereich ausläuft.

Obwohl die schwefel- und selenhaltigen Komplexe **55** und **56** in ihrem Grundzustand ein ähnliches Verhalten zeigen (NMR, UV/Vis und Röntgenbeugung), ist die Emissionsintensität von **56** viel schwächer und sein Spektrum breiter. Der Anstieg der Halbwertsbreite auf $5,900\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu $4,500\text{ cm}^{-1}$ bei **55** könnte das Ergebnis der schwächeren Cu-Se- gegenüber der Cu-S-Bindung sein.

Im Allgemeinen zeigen sich zwei Hauptfaktoren, die zu einer schwachen Lumineszenzintensität aller Verbindungen mit Ausnahme von schwefelhaltigem **55** führen: strukturelle Flexibilität und eine ausreichend starke Kopplung des T_1 -Zustands mit dem Grundzustand S_0 gemäß dem EGL, die beide einen raschen nichtstrahlenden Zerfall ermöglichen. Dennoch gelang es von einigen Verbindungen weitere spektroskopische Daten zu erhalten, um ihre strahlende Ratenkonstante k_r zu bestimmen. Die beobachteten Emissionslebensdauern τ der acac- und schwefelhaltigen Verbindungen **51** und **55** von ca. $1\text{ }\mu\text{s}$ bzw. $11\text{ }\mu\text{s}$ deuten darauf hin, dass es sich um Triplett-Zustände handelt. In Verbindung mit den aufgezeichneten Quantenausbeuten von 0.01 (**51**) und 0.21 (**55**) ergeben sich k_r von $0.9\text{-}2.0\cdot 10^4\text{ s}^{-1}$, die mit anderen bekannten phosphoreszierenden Cu^{I} -CAAC-Komplexen wie $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{Cl}]$ (**50**) vergleichbar sind (Tabelle 2.3). Obwohl ein Anteil von TADF nicht völlig ausgeschlossen werden kann, lässt sich daraus schließen, dass Phosphoreszenz der vorherrschende Emissionsprozess für **51-56** ist, da TADF normalerweise mit k_r von $10^5\text{-}10^6\text{ s}^{-1}$ verbunden ist. Bemerkenswert ist die außergewöhnlich lange Lebensdauer von $882\text{ }\mu\text{s}$, die für den linear koordinierten Phenolatkomplex **57** gefunden wurde, was darauf hindeutet, dass der emittierende T_1 -Zustand einen ^3LC -Charakter mit sehr schwacher SOC hat, wie aus der sehr niedrigen strahlenden Ratenkonstante k_r von ca. 10 s^{-1} hervorgeht. Ähnlich langlebige Zustände wurden auch in linearen NHC- Cu^{I} -Pyridinkomplexen beobachtet.^[183]

Den TD-DFT Rechnungen zufolge erfährt der T_1 -Zustand von trigonalem **51-53** bei der Geometrie-Relaxation eine erhebliche Verzerrung zu einer T-Form und gleichzeitige Torsion der Ligandenebenen, die dann nahezu coplanar sind (Tabelle 2.1 und Abb. 2.4).

Derartige geometrische Verzerrungen sind typisch für d^{10} -Münzmetallkomplexe, in denen angeregte Zustände MLCT-Charakter aufweisen, da diese formelle Oxidation zu einer d^9 -Konfiguration führt. Dieser Prozess geht mit einer Aufhebung der Entartung der d-Orbitale einher, und das System senkt seine molekulare Gesamtenergie durch strukturelle Reorganisation.^[175,184] Tatsächlich bestätigen die in Abb. 2.4 dargestellten Elektronendichteunterschiede des Emissionsprozesses $T_1 \rightarrow S_0$, dass der angeregte Zustand bei den Verbindungen **51-53** überwiegend $\text{Cu}/n_{\text{acac/dbm/nacac}} \rightarrow \pi^*_{\text{CAAC-}^3}\text{MLCT}$ -Charakter aufweist.

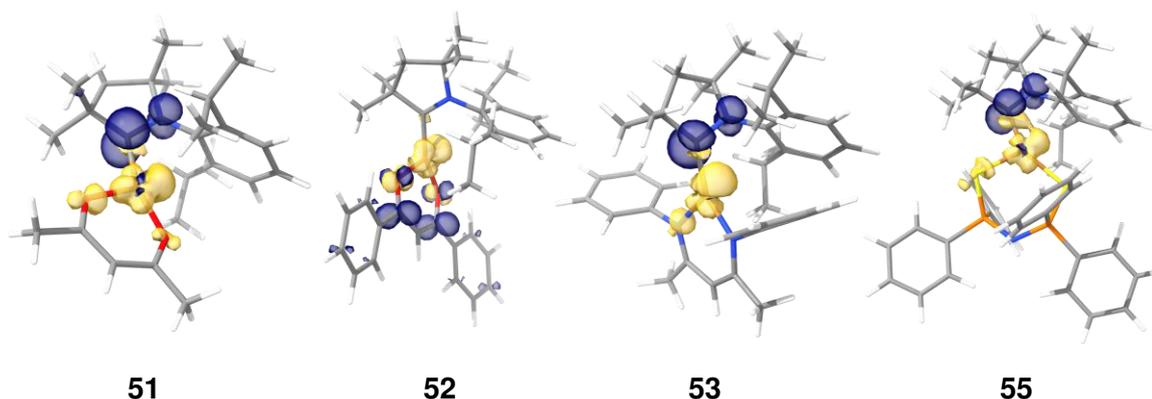


Abbildung 2.4: Elektronendichtedifferenzen zwischen dem geometrieoptimierten T_1 -Zustand und dem S_0 -Zustand von **51-53** und **55** (blau: Zunahme von Elektronendichte; gold: Verlust von Elektronendichte).

Die strukturellen Verzerrungen in den angeregten Zuständen erklären die große bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima λ_{\max} von trigonalen **51-53** im Vergleich zu linearen Cu^I -CAAC-Komplexen, führen aber auch zu einem signifikanten nichtstrahlenden Zerfall und den niedrigen PLQY $\phi \leq 0.01$. Obwohl die Jahn-Verzerrung von T_1 für **52** und **53** mit sterisch anspruchsvolleren Liganden weniger ausgeprägt ist als für $[Cu(acac)(CAAC^{Me})]$ (**51**), werden die nichtstrahlenden Zerfallskanäle nicht ausreichend unterdrückt, damit die strahlende Ratenkonstante k_r konkurrenzfähig wird. Die Emissionsmaxima in Komplexen mit anionischen Schwefel- oder Selendonatoratomen verschieben sich in der Regel bathochrom gegenüber solchen mit Sauerstoffatomen, wie dies auch bei linearen Cu^I -CAAC-Komplexen der Fall ist.^[185] Dies kann auf die energetisch höher liegenden Elektronenpaare der höheren Homologen zurückgeführt werden. Das dieser Effekt hier nicht beobachtet wird, deutet darauf hin, dass in **55** und **56** die Orbitale des Donorliganden im angeregten Zustand nur einen geringen Beitrag leisten. In der Tat bestätigen die Rechnungen, dass der emittierende Zustand einen dominanten 3MLCT -Charakter aufweist, wie er auch für **51-53** gefunden wurde. Beiträgen mit $LLCT$ -Charakter sind nur gering (Abbildung 2.4). In polarer THF-Lösung ist der nichtstrahlende Zerfall für alle trigonalen Systeme dominant. Nur für **55** konnte ein Emissionsspektrum aufgezeichnet werden, dessen Emissionsmaximum $\lambda_{\max} = 630$ nm im Vergleich zum festen Zustand ($\lambda_{\max} = 555$ nm) bathochrom verschoben ist, was den CT-Charakter des angeregten Zustands bestätigt.

Photonenkorrelationsstudien am Einzelmolekülen von [Cu(CAAC^{Me})(dbm)] (**52**).

Mit Blick auf mögliche Anwendungsbereiche der untersuchten Verbindungen lassen sich nicht-klassische Lichtquellen identifizieren, die wichtige Funktionseinheiten in der quantenbasierten Kommunikation darstellen. Aufgrund ihrer Einzelphotonenemissionscharakteristik gehorchen diese Lichtquellen einer Nicht-Poisson-Statistik und sollten aus Gründen der technischen Umsetzung einen elektrischen Betrieb ermöglichen, wobei phosphoreszierende oder TADF-Emitter den fluoreszierenden Verbindungen als überlegen gelten.^[154] Außerdem würde eine Emission im tiefroten bis NIR-Spektralbereich die Kompatibilität mit bestehenden Glasfasernetzen erleichtern, die im ersten Übertragungsband um 850 nm operieren. Aufgrund der außergewöhnlich niedrigen Energie bzw. der großen Wellenlänge der Emission von [Cu(CAAC^{Me})(dbm)] (**52**) ($\lambda_{\max} = 762$ nm) wurden von Marcel Krumrein in der Arbeitsgruppe von Prof. Pflaum an der JMU Würzburg Einzelmolekülstudien durchgeführt, um die Photophysik und die Photonenkorrelationsstatistik auf Einzelmolekülebene zu analysieren.

Die für diese Untersuchungen verwendeten Proben bestehen aus einer PMMA-Dünnschicht, die mit **52** in einer Konzentration von 10^{-7} Gew.-% dotiert ist. Zeitabhängige Photonenergebnisse wurden mit einer Auflösung von unter 350 ps aufgezeichnet und die entsprechende Antikorrelationsfunktion zweiter Ordnung $g^{(2)}$, abgeschätzt. Letztere ist für Zeitverzögerungen Δt , die sich Null nähern, definiert durch Formel (26), wobei N die Anzahl der detektierten Photonen pro Zeiteinheit ist. Wie man sieht, ist die Bedingung $g^{(2)}(0) < 0.5$ ein starkes Kriterium für die Anwesenheit eines Einzelphotonen-Emitters ($N < 2$) im Detektionsbereich.^[186]

$$g^{(2)}(\Delta t \rightarrow 0) = 1 - \frac{1}{N} \quad (26)$$

Die wichtigsten Ergebnisse der Photolumineszenz- und Photonenstatistikmessungen sind in Abb. 2.5 zusammengefasst. Im oberen linken Bild ist eine Photolumineszenzkarte dargestellt, die auf einer Fläche von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ aufgenommen wurde. Sie zeigt räumlich getrennte helle Flecken mit einer Intensität von bis zu $12 \cdot 10^3$ cts./s, die die Positionen der emittierenden Moleküle **52** innerhalb der PMA-Matrix anzeigen. Die Spektralanalyse der einzelnen Spots ergab ein Emissionsmaximum von Verbindung **52** in PMMA bei etwa 720 nm (schwarze Kurve, Abb. 2.5, oben rechts). Bemerkenswerterweise erwies sich die Emission des Einzelmolekülemitters im Vergleich zu den an einem Molekülensemble gemessenen Emissionsspektren (rote Kurve, Abb. 2.5, rechts oben) als schmaler in der Linienbreite und hypsochrom verschoben. Diese kleinen Abweichungen deuten auf die Rolle der umgebenden PMMA-Matrix hin, die die photophysikalischen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls durch ihre lokalen dielektrischen Eigenschaften sowie ihren sterischen Einfluss auf die Konfiguration des Gastemitters, insbesondere auf den Torsionswinkel zwischen der π -Ebenen der Donor- und der Akzeptorliganden des letzteren, beeinflusst.

2. Ergebnisse und Diskussion

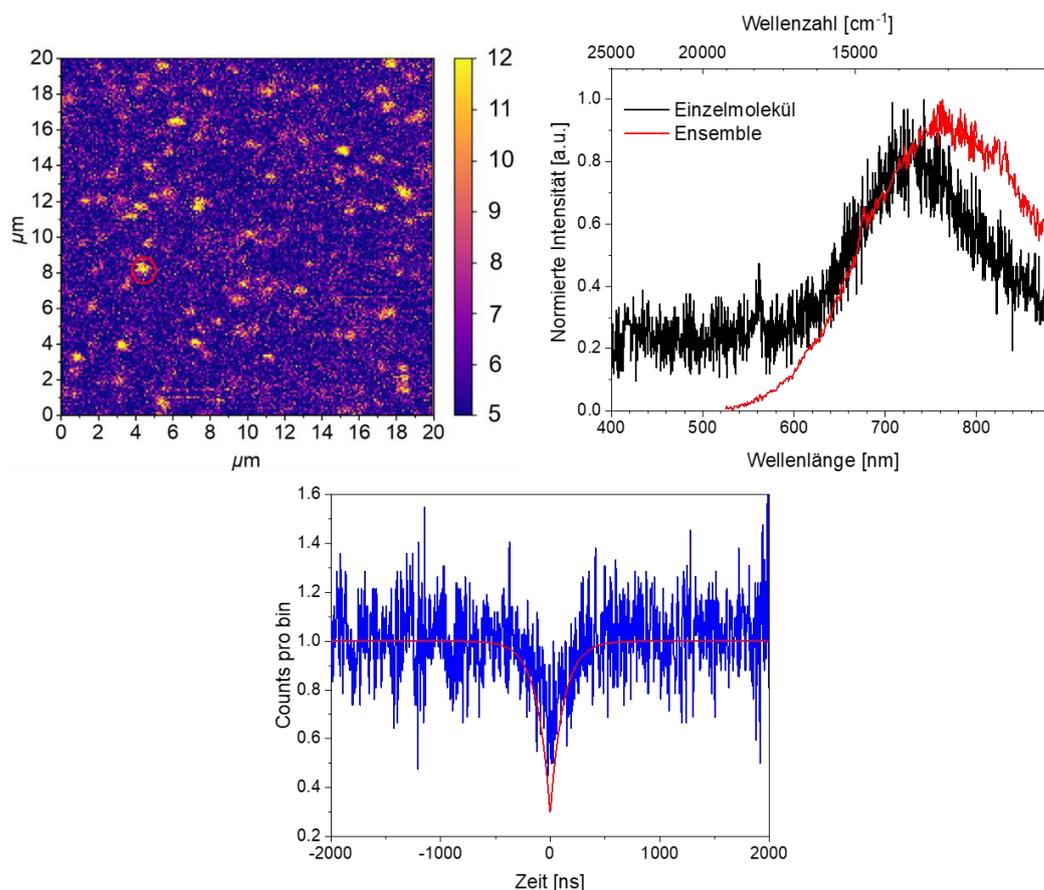


Abbildung 2.5: Photolumineszenzkarte, gemessen an einem mit 10^{-7} Gew.-% [Cu(CAAC^{Me})(dbm)] (**52**) dotierten PMMA-Film, der mit einem cw-Laser bei 532 nm und $20 \mu\text{W}$ beleuchtet wurde (oben links). Das Emissionsspektrum eines Einzelmoleküls **52** in PMMA ist in der oberen rechten Grafik (schwarze Kurve) dargestellt und mit der Emission eines überlagerten Molekülensembles (rote Kurve) verglichen. Im unteren Feld ist die $g^{(2)}(\Delta t)$ Antikorrelationsfunktion aufgetragen (blaue Kurve), zusammen mit einem Fit, der den unkorrelierten Hintergrund berücksichtigt (rote Linie). Das bei $\Delta t \rightarrow 0$, $g^{(2)}(0) < 0.5$, weist auf den Einzelphotonenemissionscharakter der molekularen Einheit **52** im Fokus hin.

Schließlich wurden die Photonenstatistiken einzelner Gastmoleküle **52** in der PMMA-Wirtsschicht untersucht. Das untere Feld von Abb. 2.5 zeigt eine repräsentative Antikorrelationsfunktion zweiter Ordnung $g^{(2)}$ (blaue Kurve), die bei 532 nm cw-Anregung bei $20 \mu\text{W}$ Leistung gemessen wurde. Zunächst lässt sich bestätigen, dass das Einzelmolekül in PMMA stabil genug ist, um eine ausreichende Menge an Photonen zu sammeln, damit die Antikorrelationsfunktion auf einem zuverlässigen Niveau bestimmbar ist. Zweitens lässt sich ein Einbruch von $g^{(2)}$ zu den Verzögerungszeiten $\Delta t \rightarrow 0$ feststellen, der jedoch durch das Signal-Rausch-Verhältnis in den jeweiligen Zeitabschnitten etwas verschwommen zu sein scheint. Da man davon ausgeht, dass dieses Hintergrundsignal hauptsächlich durch unkorrelierte Ereignisse verursacht wird, können die statistischen Rohdaten um diesen Beitrag analog der Korrektur von Müller *et al.* korrigiert werden.^[186] Es ergibt sich die Abb. 2.5, unteres

Feld, gezeigte rote Kurve. Da die Antikorrelationsfunktion $g^{(2)}$ für $\Delta t \rightarrow 0$ Werte < 0.5 annimmt, lässt sich der Einzelphotonenemissionscharakter des molekularen Emitters **52** bestätigen. Darüber hinaus lässt sich die lineare Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der Anregungsleistung bestätigen. Dies zeigt, dass die Moleküle noch weit von der Sättigung entfernt sind und somit die Zeit für die Wiederanregung von der Lebensdauer des Strahlungszustands bestimmt wird. Diese Lebenszeit τ lässt sich aus der Halbwertsbreite (FWHM) des Abfalls von $g^{(2)}$ ableiten, wobei sich eine Lebensdauer des strahlenden Triplettzustands von etwa $\tau = 120$ ns ergibt, was mit den bisherigen Ergebnissen der photophysikalischen Eigenschaften dieser Materialklasse zusammenpasst.

2.1.4. Zusammenfassung

Tiefrote bis NIR-Lumineszenz von angeregten Triplettzuständen in CAAC-Cu^I-Komplexen wurde durch den Wechsel von linearer zu trigonaler Koordinationsgeometrie erreicht. Die Verbindungen zeigen Absorption im sichtbaren Spektralbereich, wobei die Extinktionskoeffizienten von den verwendeten Chelatliganden abhängen, die an das Metallzentrum binden. In ihren ladungsseparierten angeregten Zuständen erfahren die Komplexe strukturelle Veränderungen in Richtung einer T-Form, was zu einem stark destabilisierten Grundzustand in dieser Geometrie führt. Infolgedessen wird eine enorme Verschiebung der Phosphoreszenz mit einem λ_{max} von bis zu 762 nm beobachtet, und die breiten Emissionsbanden reichen bis tief in den NIR-Bereich (ca. 1100 nm). Obwohl sich die Strategie des Wechsels der Koordinationsgeometrie mit dem Ziel, den niederenergetischen Bereich des elektromagnetischen Spektrums für die Triplettmission zu erreichen, als erfolgreich erwiesen hat, hat die strukturelle Reorganisation bei Photoanregung für diese spezifischen Verbindungen zwei große Nachteile: 1) starke Kopplung mit dem S₀-Zustand in der T₁-Geometrie, die zu einem dominanten nichtstrahlenden Zerfall führt, und 2) relativ geringe Oszillatorstärke, also kleine strahlende Ratenkonstanten k_r , entweder aufgrund eines schwachen SOC mit geeigneten S_n-Zuständen oder einer ineffizienten TADF. Weitere Rigidifizierung und Ligandenorbitaloptimierung in Cu^I-CAAC-Komplexen könnten die Werte für k_r bei niedrigen Triplettenergien erhöhen, um so das sich bei diesen Energien stärker auswirkende Energielückengesetz zu umgehen. Das allgemeine Interesse an dieser Klasse von Emitterverbindungen für quantenphotonische Anwendungen ist jedoch aufgrund der außergewöhnlich langen Wellenlängen der Phosphoreszenz gerechtfertigt. Wie Messungen der entsprechenden Photonstatistiken gezeigt haben, kann der Komplex [Cu(CAAC^{Me})(dbm)] (**52**) als ein erster potenzieller Kandidat dieser neuen Materialklasse für den Einsatz als aktiver Emitter in molekularen Einzelphotonenquellen betrachtet werden.

2.2. Synthese und photophysikalische Untersuchungen von Kupfer(I)-CAAC-Halbsandwichkomplexen als hochgradig modifizierbare Emitterklasse

Einige Aspekte dieses Unterkapitels (Synthese und Charakterisierung der $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Cp})]$ -Verbindung sowie rudimentäre Lumineszenzstudien dieser Verbindung) wurden im Rahmen meiner Masterarbeit („Synthese und photophysikalische Studien von trigonalen Kupfer(I)-cAAC-Komplexen“, angefertigt im Sommersemester 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg) erarbeitet.^[151]

Im Rahmen meines Promotionsprojekts wurden die Ergebnisse dieses Unterkapitels, zur Veröffentlichung in Zusammenarbeit mit dem ACS-Verlag, bei diesem eingereicht.

2.2.1. Einleitung

Cyclopentadienyle (Cp) lassen sich hinsichtlich ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften leicht modifizieren, was zu vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser stark elektronendonierenden Liganden in Metallocenen und Halbsandwichkomplexen geführt hat. Dabei ist der Bereich der homogenen Katalyse sicherlich der wichtigste.^[187] Kupfer(I)-halbsandwichkomplexe der Form $[\text{Cu}(\text{Cp}^{\text{R}})(\text{PR}'_3)]$ ($\text{R}' = \text{alkyl}$) sind seit über 60 Jahren bekannt^[188] und wurden im Hinblick auf die Deposition von Cu^0 -Filmen^[189–193] und als Katalysator zur Synthese von Fulvenen untersucht.^[194] Bei beiden Anwendungen wird die inhärente Labilität der Cu-Cp -Bindung ausgenutzt, um Kupfer(0)- bzw. reaktive Kupfer(I)-Spezies zu erzeugen. Es lässt sich feststellen, dass ein starker σ -Donor-Ligand in *trans*-Stellung zum Cp notwendig ist, um ein gewisses Maß an Stabilität in den Komplexen zu erreichen. Bekannte, stabile Beispielen für Cu^{I} -Halbsandwichkomplexen enthalten Phosphan-^[188–190,195,196], Isocyanid-^[191,197], Alkin-^[198], Ylid-^[199], NHC-^[192,200] oder CAAC-^[126] Liganden. In den resultierenden Verbindungen ist der Cp^{R} -Ligand in der Regel η^5 -koordiniert, wobei diese neutralen Komplexe der 18 Valenzelektronen-(VE-) Regel gehorchen. Es kann jedoch auch ein geringerer Grad an Haptizität auftreten, wie für Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{Cp})(\text{NHC})]$ gezeigt wurde.^[192]

Im Hinblick auf diese Arbeit ist es wichtig, das derzeitige Interesse an photoaktiven Cu^{I} -Komplexen zu erwähnen, das sich aus ihrer d^{10} -Elektronenkonfiguration ableitet. Diese schließt den nichtstrahlenden Zerfall via metallzentrierter $d-d^*$ -Zustände aus, welcher ein häufiges Problem von d^6 - Ir^{III} - oder d^8 - Pt^{II} -basierten Luminophoren darstellt.^[39,128,173,183,201] Darüber hinaus ermöglicht das niedrige Oxidationspotenzial von Kupfer(I) die Beteiligung von Kupfer-d-orbitalen an niederenergetischen angeregten Zuständen. Die so vermittelte SOC ermöglicht dann spinverbotene Prozesse.^[37,202] Folglich sind diese Verbindungen in der Lage, Triplettexzitonen in elektrisch betriebenen Geräten mit ausgezeichneten Strahlungsratenkonstanten k_r durch TADF zu sammeln. Tatsächlich wurden einkernige Cu^{I} -Komplexe mit elektrophilen Carbenen als Chromophorliganden,^[178] wie beispielsweise CAACs

und CAArCs gefunden, bei denen die signifikante Beimischung von MLCT-Charakter zu den angeregten LLCT-Zuständen, dafür sorgt, dass diese Komplexe hochgradig emissiv sind.^[126,133,134,136,174,175,203–205]

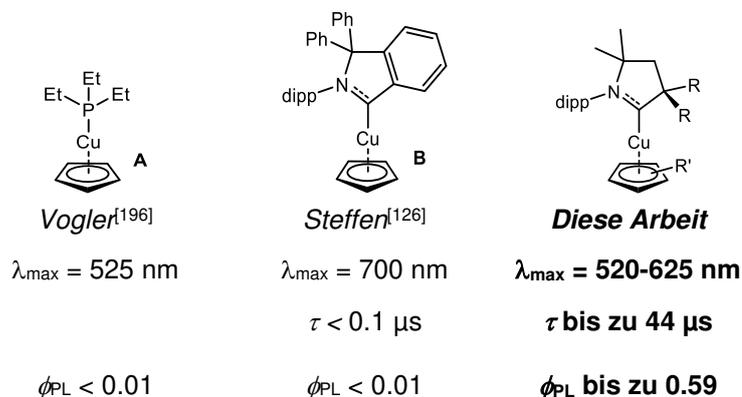


Abbildung 2.6: Strukturformeln und photophysikalische Kenndaten phosphoreszierender Kupfer(I)-halbsandwichkomplexe. (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl)

Nur in zwei Publikationen über Kupfer(I)-halbsandwichkomplexe werden ihre photophysikalischen Eigenschaften betrachtet und die einzigen bekannten, als schwach phosphoreszierend beschriebenen Komplexe, $[\text{Cu}(\text{Cp})(\text{PEt}_3)]$ (**58**) und $[\text{Cu}(\text{CAArC})(\text{Cp})]$ (**59**), sind in Abb. 2.6 gezeigt.^[126,196] Im Allgemeinen sind Studien über photoaktive Übergangsmetallkomplexe, die Cp-Liganden tragen, sehr begrenzt, obwohl solche hochgradig modifizierbaren Liganden für Lumineszenz- und Photokatalyseanwendungen von großem Interesse sind. Einerseits lässt sich durch das Substitutionsmuster der Cp-Liganden ihre Donor- und π -Akzeptorcharakter bestimmen, was wiederum die Eigenschaften eines Metallkomplexes im angeregten Zustand beeinflussen sollte und andererseits sich die Abschirmung des Metallzentrums durch die sterischen Anforderungen gut einstellen lässt. Beides erscheint nicht nur für die Stabilität der Cu-Cp-Bindung von Bedeutung, sondern könnte auch zur Verringerung nichtstrahlender Zerfallsprozesse der angeregten Zustände in Lösung beitragen, da dadurch z.B. die mögliche Bildung von Exciplexen unterdrückt werden kann. Die Korrelation zwischen dem Substitutionsmuster der Cp-Liganden und der Löslichkeit der Halbsandwichkomplexe sollte ebenfalls nicht vernachlässigt werden, da dies für die Verarbeitbarkeit der Emittermaterialien und die Anwendbarkeit in der homogenen Photokatalyse wichtig ist.

Der bereits erwähnte Halbsandwichkomplex $[\text{Cu}(\text{CAArC})(\text{Cp})]$ (**59**) ist in der Tat interessant, da er eine intensive Absorption im sichtbaren Bereich mit $\lambda_{\max} = 450$ ($\epsilon = 14,200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) aufweist. Diese kann beim Gang zum Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp^* -)komplex $[\text{Cu}(\text{CAArC})(\text{Cp}^*)]$ (**60**) bis auf $\lambda_{\max} = 542 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8,800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) verschoben werden kann. Die Komplexe **59** und **60** qualifizieren sich dadurch zu potenziellen Kandidaten für Photosensibilisatoren in Solarzellen oder in der Photokatalyse. Allerdings ist die Emission von **59** bei 712 nm in PMMA mit einer geringen PLQY $\phi < 0.01$ verbunden und die Emission von

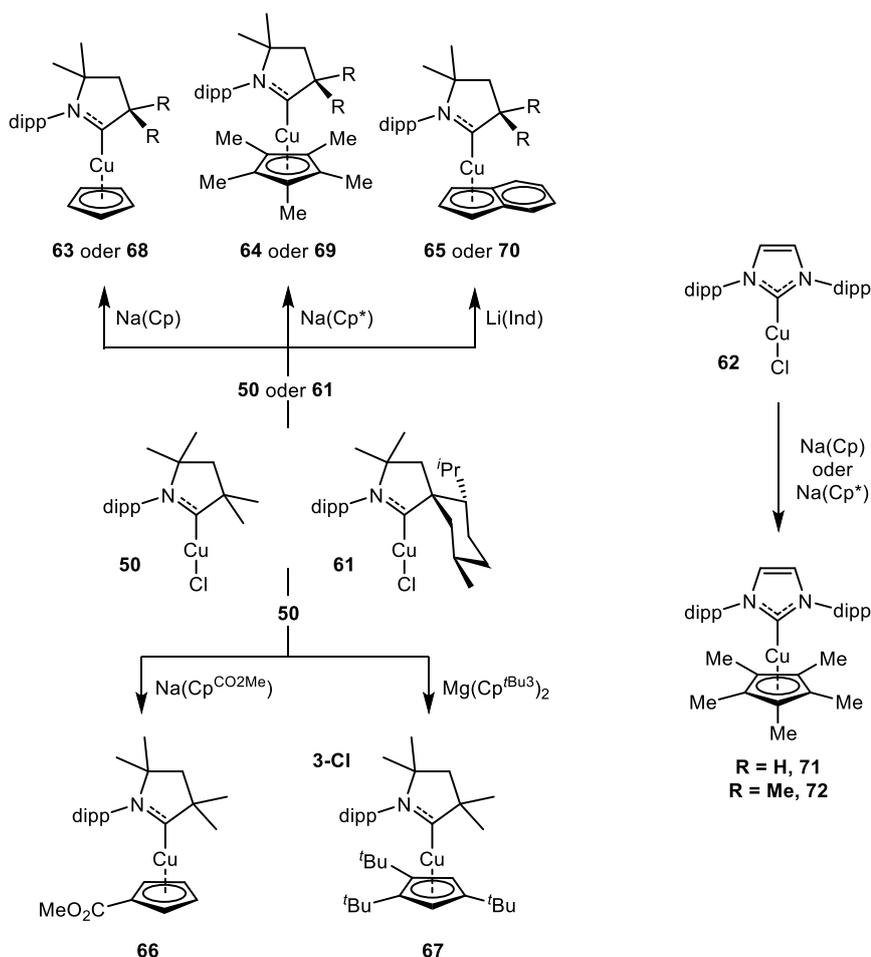
2. Ergebnisse und Diskussion

60 sogar nicht nachweisbar.^[126] Durch Austausch von CAArC gegen CAACs als π -Chromophorliganden sollte es zu einer Blauverschiebung von Absorption und Emission und gleichzeitig zu allgemein höheren PLQY ϕ kommen. Die Kombination aus CAAC-Liganden als Chromophor, Cp^{R} -Liganden als hoch modifizierbaren Donor und den für Luminophore idealen Eigenschaften des Cu^{I} , ergibt somit eine spannende Grundlage für Emittiermoleküle.

In diesem Unterkapitel soll deshalb über die Synthese, strukturelle und elektrochemische Charakterisierung einer Reihe von Kupfer(I)- Cp^{R} -Komplexen, die CAAC^R-Liganden als Chromophorliganden tragen berichtet werden. Es wird auch die erste detaillierte Studie zu den photophysikalischen Eigenschaften von Kupfer(I)-halbsandwichverbindungen, die den Einfluss der spezifischen Substitutionsmuster des Cp^{R} -Liganden hervorhebt, präsentiert.

2.2.2. Synthese und Charakterisierung

Die in Schema 2.3 dargestellten Kupfer(I)-halbsandwichkomplexe sind durch Halogenid/ Cp^{R} -Metathese ausgehend von bekannten $[\text{Cu}(\text{Carben})\text{Cl}]$ -Verbindungen (Carben = CAAC^{Me} (**50**), CAAC^{Ment} (**61**), IDipp (**62**)) zugänglich.



Schema 2.3: Syntheseroute zu $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Cp}^{\text{R}})]$ - **63-67** und $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{Cp}^{\text{R}})]$ -Komplexen **68-70**, sowie zu $[\text{Cu}(\text{Cp}^{\text{R}})(\text{IDipp})]$ -Komplexen **71-72**. (dipp = 2,4-Di-*iso*-propylphenyl)

Im Einzelnen bildeten sich **63-64**, **66**, **68-69** und **71-72** durch Umsetzung der Cu^I-Chloridokomplexe mit den Natriumsalzen der entsprechenden Cyclopentadienylliganden in THF bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten. Die Reaktion zu den Indenyl-(Ind)-Komplexen **65**, **70** und dem sterisch anspruchsvollerem Cp^{tBu}-Komplex **67** unter Verwendung des Lithium- oder Magnesiumsalzes des Liganden ist möglich, aber die Verbindungen zersetzen sich während der Reinigungs- und Umkristallisierungsprozesse langsam, obwohl sie unter inerter Atmosphäre gehandhabt wurden. In-situ-NMR-Studien für diese Verbindungen und Röntgenbeugungsanalysen an Einkristallen von **65** und **67** bestätigen jedoch die Existenz und Zusammensetzung der Verbindungen.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung ergab, dass alle Verbindungen in Lösung bei Raumtemperatur eine freie Rotation der Cp-Liganden erfahren. Es ist bemerkenswert, dass durch die Chiralität des CAAC^{Ment}-Liganden des Indenylkomplex **70** für dessen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des Indenylliganden gefunden werden als für **65**. Vor allem führt dies zu einer Aufspaltung der ¹H-NMR-Resonanzen der Wasserstoffatome nahe dem Kupferzentrum (Positionen 1 und 7) in zwei Signale (Abb. 2.7).

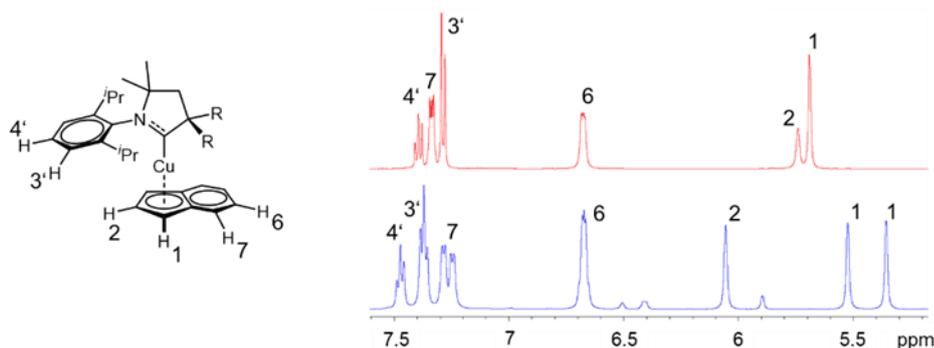


Abbildung 2.7: Vergleich ausgewählter ¹H-NMR-Resonanzen von [Cu(CAAC^{Me})(Ind)] (**65**) (rot) und [Cu(CAAC^{Ment})(Ind)] (**70**) (blau) die den Einfluss des chiralen CAAC^{Ment}-Liganden in **70** zeigen.

Es ist sinnvoll, die Trends derjenigen NMR-Resonanzen zu erörtern, die Aufschluss über die π -Rückbindung der M \rightarrow Carbenbindung im Grundzustand geben können, da diese bis zu einem gewissen Grad das Zusammenspiel der π -Akzeptorstärke des Carbens und der Stärke der Donorliganden im angeregten Zustand widerspiegeln. Eine zunehmende Elektronendichte, die in einem D-M-A-Komplex zum Metallfragment hin verschoben wird, erhöht die Rückbindung, und stärker destabilisierte Donororbitale sollten auch die Absorptionsenergie der MLCT/LLCT-Übergänge, also auch der Emission verringern, vorausgesetzt, dass der emittierende Zustand seinen Charakter beibehält.

Die ¹³C-NMR-Signale der C(Carben)-Atome der CAAC-Halbsandwichkomplexe liegen zwischen 254.9 ppm und 261.2 ppm und sind damit im Vergleich zu ihren parentalen Chloridkomplexen **50** (249.8 ppm) und **61** (252.8 ppm) stärker abgeschirmt (Tabelle 2.4). In Kombination mit der Hochfeldverschiebung der ¹⁵N-HMBC-Resonanzen, bis zu -162.3 ppm,

2. Ergebnisse und Diskussion

relativ zu **50** und **61** bei 153.9 ppm bzw. 151.1 ppm erhöht der stärkere Donorcharakter der Cp^R-Liganden offenbar die π -Rückbindung des Kupfers zum CAAC-Liganden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Werte dennoch im Bereich der für Cu^I-Verbindungen typischen sehr schwachen π -Rückbindungen liegen.^[178] Wie erwartet zeigt sich, dass sich mit zunehmendem Donorcharakter in der Reihe Cp^{CO₂Me} < Cp < Cp^{tBu₃} < Cp* das ¹³C-Signal des Carbenkohlenstoffs tieffeldverschiebt, während sich das entsprechende ¹⁵N-HMBC-Signal von -155.9 ppm für **66** auf 162.3 ppm für **64** ins Hochfeld verschiebt (Tabelle 1). Gemäß der ¹⁵N-HMBC-Resonanz bei 156.6 ppm von **65** kann dem Indenylliganden eine ähnlich schwache Donorstärke zugeordnet werden wie dem deaktivierten Cp^{CO₂Me}. Darüber hinaus manifestiert sich die stärkere π -Rückbindung, die der CAAC-Liganden im Vergleich zu IDipp induziert, in einer ausgeprägteren Abschirmung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des Cp^R-Liganden. So verschieben sich beispielsweise die ¹H-NMR-Resonanzen ins Tieffeld gemäß **71** (5.12 ppm) < **68** (5.34 ppm) < **63** (5.47 ppm) < NaCp (5.64 ppm)^[206], und die ¹³C-NMR-Signale folgen diesem Trend mit Werten von 94.6, 96.2, 98.0 bzw. 103.5 ppm. Obwohl kein Trend für die ¹³C-NMR-Signale der Methylgruppen des Cp*-Liganden gefunden wird, kann die Zunahme der relativen Abschirmung ihrer Wasserstoffe und der Ringkohlenstoffe auf die gleiche Weise mit ¹H/¹³C-NMR-Werten von **72** (1.51/100.6 ppm) < **69** (1.63/102.1 ppm) < **64** (1.79/104.9 ppm) < NaCp* (1.98 ppm) erklärt werden.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Röntgenbeugungsanalysen wurden von Dr. Florian Kerner für die Komplexe **63-64** und **66-67** im Arbeitskreis von Prof. Todd B. Marder, für **68-69** von Dr. Carsten Lenczyk bzw. für **65** von Stefan Koop M.Sc. durchgeführt. Die Ergebnisse für die untersuchten Kupfer(I)-Halbsandwichkomplexe sind in Abb. 2.8 dargestellt, und eine Zusammenfassung wichtiger Bindungslängen und -winkel findet sich in Tabelle 2.4.

Die meisten Verbindungen zeigen die erwartete η^5 -Koordination der Cp^R-Liganden. Leichte Verzerrungen in Richtung einer η^3 -Koordination sind jedoch bei Cp^{CO₂Me}- **66** und Cbz^{tBu}-Komplex **67** festzustellen, wie aus den recht großen Unterschieden zwischen den Cu-C(Cp)-Abständen von beispielsweise 2.122(3) - 2.488(3) Å in **66** im Vergleich zur sterisch weniger anspruchsvollen Verbindung wie dem Cp-Komplex **63** (2.171(2) - 2.317(2) Å) hervorgeht. Der Koordinationsmodus und die Winkel zwischen den jeweiligen Ligandenebenen bestimmen die Symmetrie und den Überlapp der Donor- und Akzeptorübergangorbitale und sind daher für die elektronischen Anregungen von Bedeutung.

Es ist jedoch schwierig, strenge Korrelationen zwischen den Substitutionsmustern und dem C1-Cu-Z-Winkel herzustellen, wobei Z der Zentroid der Cp^R-Liganden ist. Auf den ersten Blick führt die sterische Abstoßung durch den sperrigen Dipp-Substituenten des CAAC^{Me}-Liganden

zu einer zunehmenden Abweichung von der perfekten *trans*-Anordnung C1-Cu-Z mit zunehmendem sterischen Bedarf von Cp^R, wie aus dem Trend **63** > **64** > **67** mit 169.07(7), 162.04(8) bzw. 160.61(6)° hervorgeht. Allerdings müssen auch die elektronischen Eigenschaften von Bedeutung sein. **66** mit dem elektronenärmsten Cp^{CO₂Me} zeigt den kleinsten Winkel von 158.2(8)°, während sein Substituent nicht der sterisch anspruchsvollste ist. Vermutlich reichen die elektronendonierenden Eigenschaften dieses desaktivierten Cp^{CO₂Me} nicht aus, um die starke s-d-Orbitalmischung am Kupfer(I)-Zentrum aufrechtzuerhalten, was eine eher lineare Anordnung begünstigen würde.^[119,207]

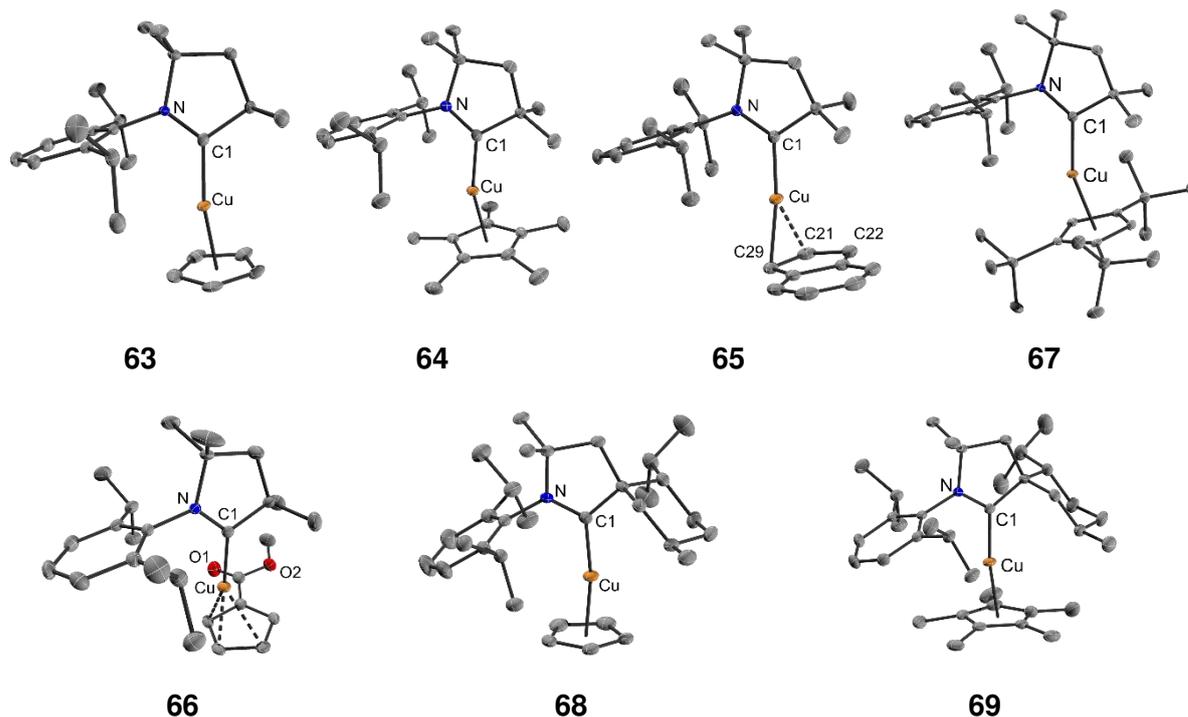


Abbildung 2.8: Molekülstrukturen der Kupfer(I)-halbsandwichkomplexe **63-69** im Einkristall bei 100 K. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und weitere unabhängige Moleküle in den Elementarzellen nicht abgebildet. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Das zusätzliche Einführen des sperrigen Menthylsubstituenten am CAAC-Liganden in **68** und **69** hindert die Cp^R-Liganden daran, die sterische Abstoßung durch das Dipp zu vermeiden, was zu größerer Linearität bzw. C1-Cu-Z-Winkeln von 171.0(1)° bzw. 171.57(8)° führt. Eine ähnliche Änderung der Koordinationsgeometrie hin zu einer lineareren Struktur wurde auch für strukturell verwandte [Cu(CAAC)(Cp^R)]-Komplexe und beim Übergang von unsubstituiertem Cp in **59** (169.34(4)°) zu sperrigerem Cp* in **60** (174.80(9)°) festgestellt.^[126] Hierzu ist erwähnenswert, dass bei einer Reihe von NHC-Kupfer(I)-halbsandwichkomplexen, wie beispielsweise [Cu(Cp)(IDipp)], beschrieben wurde, dass sowohl eine lineare als auch eine abgewinkelt koordiniert nebeneinander in einem Einkristall erhalten werden kann.^[192] Es ist möglich, dass Packungseffekte die Geometrien beeinflussen, wodurch letztere dann nicht notwendigerweise Minima auf der PES des molekularen elektronischen Grundzustands sind.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wie erwartet, vergrößern sich die Cu-C1- und Cu-Z-Abstände bei Einführung sperriger Substituenten entlang der Reihe **63** (1.8568(18)/1.8919(9)°) < **66** (1.869(3)/1.9710(7)°) < **69** (1.903(2)/1.9824(6)°). Diese Werte sind vergleichbar mit bereits bekannten NHC-, CAAC- und CAAC-Kupfer(I)-verbindungen.^[126,174,200]

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) um das Cu^I-Zentrum, ¹³C{¹H}-NMR-Resonanzen der Carbenkohlenstoffe, ¹⁵N HMBC-NMR-Resonanzen (in D₈-THF), Oxidations- (E_{pa}-) and Reduktions- (E_{pc}-)potentiale, bestimmt durch CV (in THF, 0.1 M TBAPF vs. Fc⁺/Fc) sowie Hammett-Parameter σ_p Cp^R-Liganden der Halbsandwichkomplexe **63-67**, **68-70**, and **71-72** im Grundzustand.

	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Cu-C1	1.8568(18)	1.859(2)	1.872(1)	1.869(3)	1.8710(17)	1.878(3)	1.903(2)			
N-C1	1.313(2)	1.314(3)	1.308(2)	1.313(3)	1.317(2)	1.315(4)	1.319(3)			
Cu-Z	1.8919(9)	1.9027(7)	2.1152(3)	1.9710(7)	1.9396(7)	1.9215(5)	1.9824(6)			
Cu-Cp _{min}	2.171(2)	2.155(2)	2.040(1)	2.122(3)	2.1516(16)	2.204(3)	2.214(2)			
Cu-Cp _{max}	2.317(2)	2.364(2)	2.770(2)	2.488(3)	2.4140(16)	2.325(3)	2.455(3)			
C1-Cu-Z	169.07(7)	162.04(8)	150.72(4)	158.2(8)	160.61(6)	171.0(1)	171.57(8)			
¹³ C (C ₁)	260.9	261.2	258.1	258.6	n.d.	259.7	261.0	254.9	189.0	190.1
¹⁵ N	-159.0	-162.3	-156.6	-155.9	-162.0	-154.3	-156.2	152.7	187.1	187.8
E _{pa}	0.75	0.23		0.99		0.90	0.22		0.81	0.16
E _{pc}	-2.62	-2.70		-2.38		-2.61	-2.73		n.d.	n.d.
σ_p ^[208]	0.00	-0.85		0.45	-0.60	0.00	-0.85		0.00	-0.85

Die Möglichkeit den Indenylkomplex **65** als Einkristalle zu isolieren, die sich für Röntgenbeugungsstudien eignen, ist besonders erfreulich, da es in der Literatur nur einen weiteren Bericht über Kupfer(I)-indenylkomplexe gibt, der jedoch keine strukturelle Charakterisierung enthält.^[194] Der C1-Cu-Z-Winkel in **65** von 150.72(4)° ist für die Diskussion der Bindungssituation nicht hilfreich, denn anstelle einer η^5 -Koordination ist die Cu-Ind-Bindung besser als $\eta^2(\sigma, \pi)$ mit einem C1-Cu-C29-Winkel von 171.79(6)° zu beschreiben. Diese Beschreibung des Bindungsmodus wird durch kurze Cu-C29- und Cu-C21-Abstände von 2.0403(13) Å bzw. 2.2271(15) Å und einen längeren Cu-C22-Abstand von 2.6628(16) Å unterstützt. Darüber hinaus weist der C21-C22-Abstand von 1.3981(21) Å gegenüber der längeren C29-C21-Bindung (1.4327(20) Å) mehr Doppelbindungscharakter auf. Zuletzt passt auch der kleine Cu-C29-C21-Winkel von 77.60(9)° zu einem π -Bindungscharakter der Cu-C21-Bindung.

Elektrochemische Untersuchungen.

Da wertvolle Informationen über die Anwendbarkeit photoaktiver Übergangsmetallkomplexe im Hinblick auf elektrolumineszierende Bauteile und (Photo-)Redoxkatalyse in ihren elektrochemischen Eigenschaften enthalten sind, wurden diese mittels CV in THF untersucht

(Tabelle 2.4 und Abbildungen 5.18-5.20).^[209] Die Redoxpotentiale wurden entweder unter Verwendung von Ferrocen (Fc) oder Decamethylferrocen (Fc*) als interne Referenz bestimmt und relativ zum Redoxpaar Fc+/Fc bei 0.63 eV angegeben.^[210] Alle untersuchten Verbindungen zeigen irreversible Oxidationsbanden. Im Gegensatz zur irreversiblen Reduktion der CAAC^{Me}-Komplexe **63-66** weisen die Menthonderivate **68-69** jedoch quasi-reversible Reduktionsbanden auf. Die Oxidationspotentiale verschieben sich mit dem Hammett-Parameter σ_p der Substituenten, d.h. stärkere Donatoren führen zu geringeren Potentialen. Unter der Annahme, dass die Grenzorbitale eine gute Beschreibung für den Ursprung der Redoxprozesse sind, kann darauf geschlossen werden, dass das HOMO hauptsächlich an den Cp^R-Liganden lokalisiert ist. Im Gegensatz dazu ist das LUMO, das mit dem Reduktionsvorgang in Verbindung gebracht wird, eher unbeeinflusst und befindet sich vermutlich am CAAC-Liganden. Dies könnte erklären, warum der sterische Schutz, den der sperrigere CAAC^{Ment} bietet, die chemische Inertheit nur bei der Reduktion, nicht aber bei der Oxidation erhöht. Für die IDipp-Komplexe **71** und **72** liegen die Reduktionspotentiale außerhalb des Lösungsmittelfensters (< -2.9 V), was im Einklang mit der Annahme steht, dass IDipp ein schwacher Akzeptor mit einem energetisch hoch liegenden LUMO ist. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein geeignetes Design der Carbenliganden zur vollständigen Reversibilität des Reduktionsvorgangs beitragen könnte. Es ist jedoch bedauerlich, dass die lokalisierte Oxidation an den Cp^R-Liganden irreversibel bleibt und somit nicht von der hochgradig modifizierbaren Natur dieser Liganden profitiert.

2.2.3. Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften des Chloridokomplexes **61** und den Halbsandwichkomplexen **63-64**, **66**, **68-69** und **71-72** wurden durch UV/Vis-Absorption in THF-Lösung sowie Emissions- und Anregungsspektroskopie in THF-Lösung und im einkristallinen Festkörper untersucht. Erkenntnisse über die chiroptischen Eigenschaften der chiralen CAAC^{Ment}-Verbindungen **61**, **68** und **69** wurde durch Aufnahme von CD- und CPL-Spektren in THF-Lösung, gewonnen. Ausgewählte Daten und Spektren sind in Tabelle 2.5 und den Abbildungen 2.9-2.11 zusammengefasst. Um einen Einblick in die Natur der beteiligten Übergänge zu erhalten, wurden von Justin Wieland M.Sc. außerdem DFT/TD-DFT-Rechnungen für den Grundzustand S₀ von Chloridokomplex **61**, und den Halbsandwichkomplexen **63-67**, **68-69** und **71** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 2.9 und 5.11-5.13 zusammengefasst.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.

Die isolierten Kupfer(I)-halbsandwichkomplexe zeigen in THF niederenergetische, breite, strukturlose Absorptionsbanden zwischen 300-440 nm. Diese sind Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ an den jeweiligen Maxima verbunden und typisch für schwach erlaubte $^1\text{LLCT}$ - und $^1\text{MLCT}$ -Übergänge (Abb. 2.9).

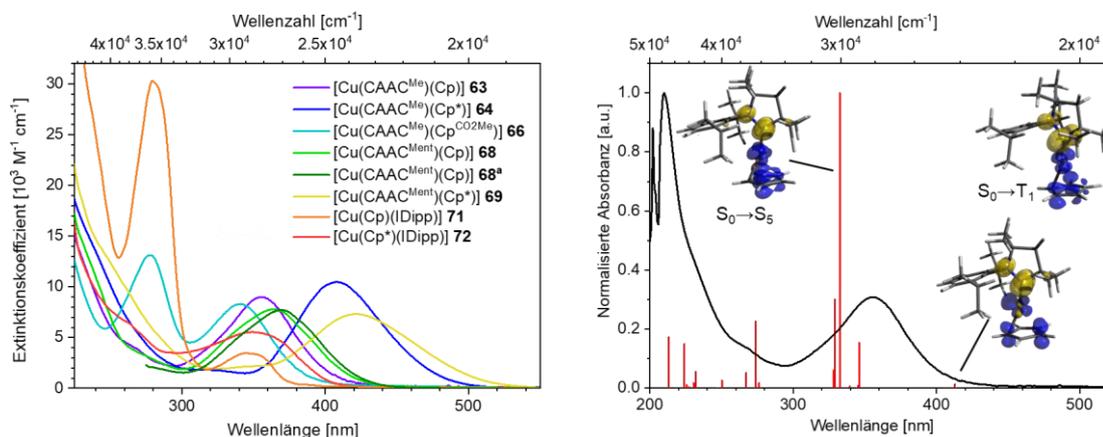


Abbildung 2.9: Absorptionsspektren der Halbsandwichkomplexe **63-64**, **66**, **68-69** and **71-72** in THF-Lösung (links) und Vergleich von experimentellem Absorptionsspektrum mit berechneten Übergängen (D3(BJ)-PBE0/ZORA/def2-TZVP) von **63** in seiner geometrieoptimierten S_0 -Zustandsgeometrie, sowie ausgewählte Elektronendichtedifferenzen zwischen S_0 -Zustand und angeregten S_1 -Zuständen (Blau: Zunahme von Elektronendichte; Gold: Verlust von Elektronendichte) (rechts). ^aIn Toluol.

Die Banden der $^1\text{LLCT}$ - und $^1\text{MLCT}$ -Übergänge der Kupfer(I)-halbsandwichkomplexe sind im Vergleich zu den parentalen Chloridokomplexen bathochrom in den sichtbaren Bereich ($< 25,000 \text{ cm}^{-1}$) verschoben.^[144,174] Dies stellt einen Vorteil, beispielsweise für die Einsatzfähigkeit in der Photokatalyse, dar.^[211] Darüber hinaus gibt es innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs (10^{-5} – 10^{-3} M) keine Anzeichen für Aggregation oder Ligandendissoziation. Die TD-DFT-Berechnungen bestätigen, dass die Übergänge mit der niedrigsten Energie alle von $(\pi_{\text{Cp}} + d_{\text{Cu}}) \rightarrow \pi^*_{\text{Carben}}$ -Charakter besitzen, also $^1\text{LLCT}$ - mit $^1\text{MLCT}$ -Beimischung aufweisen. Interessanterweise ist der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang, obwohl er denselben Charakter hat, nur als sehr schwache Schulter bei niedrigerer Energie sichtbar, z. B. bei 425 nm für $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{Cp})]$ (**63**) mit Extinktionskoeffizient $\epsilon < 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was auf die orthogonale Anordnung der beteiligten Orbitale zurückzuführen ist (Abb. 3, rechts). Die hohe Intensität der oben erwähnten breiten Bande ist somit auf höhere $^1\text{LLCT/MLCT}$ -Übergänge zurückzuführen, an denen nahezu coplanare Donor- und Akzeptororbitale beteiligt sind. Die Gaußform der Absorptionsbande wird durch weitere Übergänge ähnlicher Energie, aber mit geringerer Oszillatorstärke, etwas verzerrt (Abbildungen 5.11-5.13). Verbindung **66** mit elektronenarmen $\text{Cp}^{\text{CO}_2\text{Me}}$ -Liganden zeigt eine zusätzliche hochenergetische Absorptionsbande bei 275 nm, die hauptsächlich $d + \pi_{\text{Cp}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ -MLCT/ILCT-Charakter besitzt.

Im Fall von [Cu(Cp)(IDipp)] (**71**) deuten die TD-DFT-Rechnungen darauf hin, dass die Hauptkomponente dieser Absorption ($\epsilon = 30,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ein $(\pi_{\text{Cp}+\text{d}}) \rightarrow \pi^*_{\text{Carben}}$ -Übergang ist.

Die $^1\text{LLCT}$ -Übergänge verschieben sich in Abhängigkeit von den Hammett-Parametern σ_p der Substituenten des Cp^{R} -Liganden. Im Vergleich zu den Cp-Komplexen **63** und **68** verschiebt der +I-Effekt von fünf Methylgruppen mit $\sigma_p = -0.85$ die Übergänge der Cp^* -Komplexe **64** und **69** bathochrom um 700 cm^{-1} . Eine hypsochrome Verschiebung von 300 cm^{-1} wird durch die elektronenziehende Wirkung einer Estergruppe mit $\sigma_p = 0.45$ in $\text{Cp}^{\text{CO}_2\text{Me}}$ -Komplex **66** festgestellt. Ein ähnlicher Trend wird beim Vergleich der Akzeptorliganden gefunden. Entlang der Linie der abnehmenden LUMO-Energie $\text{IDipp} \approx \text{P}(\text{Et}_3) < \text{CAAC} < \text{CAArC}$ verschiebt sich die $^1\text{LLCT}$ -Bande bathochrom.^[126,196] Es sei darauf hingewiesen, dass Vogler *et al.* die Absorption von [Cu(Cp)(PEt₃)] (**58**) in Methanol und *n*-Hexan untersuchten und dabei eine starke negative Solvatochromie mit $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ bzw. 276 nm feststellten. Ein ähnlicher, aber weniger ausgeprägter negativer Solvatochromismus wurde für [Cu(CAAC^{Ment})(Cp^{*})] **68** beim Vergleich der THF- und Toluollösung festgestellt, was darauf schließen lässt, dass der Grundzustand polarer ist als die angeregten Zustände (Abb. 2.10, rechts).

Die Indenyl- und Cp^{Bu} -Verbindungen **65** und **67** sind nicht ausreichend stabil um zuverlässige UV/Vis-Absorptionsmessungen zu ermöglichen. TD-DFT-Rechnungen sagen für **67** ein ähnliches Verhalten wie das der anderen [Cu(CAAC^R)(Cp^R)]-Verbindungen voraus, also einen verbotenen $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ - und einen schwach erlaubten $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ -Übergang, die beide $^1\text{LLCT}$ -Charakter aufweisen. Die Berechnungen für Indenylkomplex **65** deuten jedoch auf einen schwach erlaubten $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergang mit $(\pi_{\text{Ind}} + \text{d}) \rightarrow \pi^*_{\text{Carben}}$ -LLCT-Charakter bei niedriger Energie hin. Die THF-Lösungen und Kristalle von **65** sind vor der Zersetzung stark gelb-grün gefärbt im Vergleich zu [Cu(CAAC)(Cp^{CO₂Me})] (**66**), das sehr schwach gelb ist. Die ¹⁵N-HMBC-Analyse deutet auf ähnliche Donorstärken der $\text{Cp}^{\text{CO}_2\text{Me}}$ - und Indenylliganden, *vide infra*, und damit auf ähnliche HOMO-Energien von **65** und **66** hin. Auch die durchgeführten TD-DFT-Rechnungen zeigen ähnliche Energien für den $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergang (395 nm bzw. 397 nm), wobei der Übergang aufgrund der teilnehmenden Donor- und Akzeptororbitale, die für **65** coplanar sind, stärker erlaubt ist und erklärt, warum diese Verbindung stärker gefärbt ist.

Photolumineszenzstudien.

Die Emission in polarem THF ist bei den meisten untersuchten Halbsandwichverbindungen sehr schwach oder nicht nachweisbar. Ein effizienter nichtstrahlender Zerfall in Lösung ist ein häufiges Problem phosphoreszierender Kupfer(I)-emitter, da sie anfällig für die Bildung von Exciplexen und weiterer Deaktivierungskanäle sind, die sich aus der größeren Rotationsfreiheit in Lösung ergeben. Verlässliche Lumineszenzdaten konnten nur für **68**, **69** und **72** ermittelt werden, welche sterisch anspruchsvolle Substituenten aufweisen. Das

2. Ergebnisse und Diskussion

Einführen stärkerer Akzeptorcarbene im Gang von **72** nach **69** und stärkeren Donorcharakter der Cp^R-Liganden im Gang von **68** nach **69** verschiebt die Emissionswellenlänge bathochrom bis in den NIR-Bereich mit Maxima bei 750 nm für [Cu(CAAC^{Ment})(Cp^{*})] (**69**). Für [Cu(CAAC^{Ment})(Cp^{*})] (**68**) wird ein starker negativer Solvatochromismus festgestellt, wobei sich das Maximum von 577 nm in THF auf 615 nm in Toluol verschiebt. Dies deutet erneut darauf hin, dass der angeregte Zustand weniger polar ist als der Grundzustand. Durch die geringen PLQY ϕ , weisen die langen Lebensdauern τ von > 100 ns darauf hin, dass es sich bei den emittierenden Zuständen um Triplettzustände handelt.

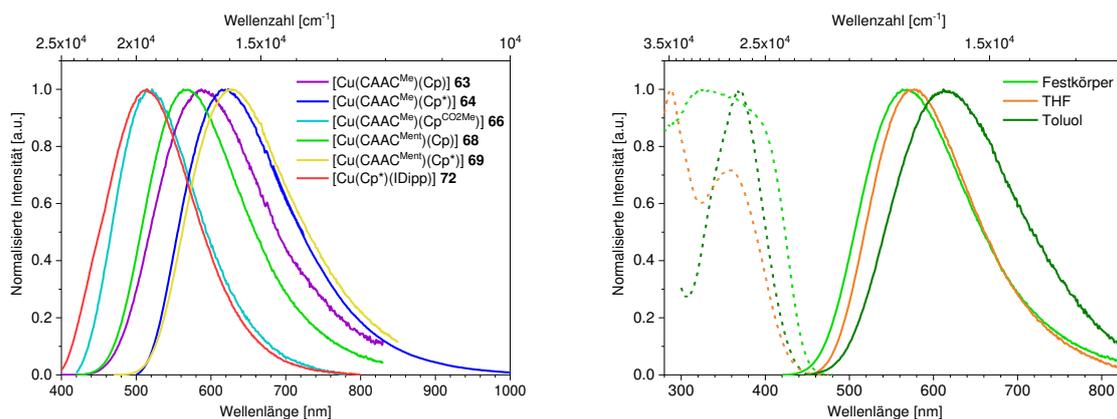


Abbildung 2.10: Normierte Emissionsspektren der Halbsandwichkomplexe **63**, **64**, **66**, **68**, **69** und **72** im Festkörper bei RT (links) und normierte Emissions- und Anregungsspektren des Komplexes [Cu(CAAC^{Ment})(Cp)] (**68**) im Festkörper.

Abgesehen von [Cu(Cp)(IDipp)] **71** konnte die intensive PL aller stabilen Kupfer(I)-halbsandwichverbindungen im Festkörper untersucht werden. Relevante photophysikalische Parameter sind in Tabelle 2.5 gemeinsam mit denen bekannter, strukturell verwandter Komplexe zusammengefasst. Die Maxima der breiten Emissionsbanden variieren zwischen 515-626 nm und unterliegen sowohl sterischen als auch elektronischen Effekten der Carben- und Cp^R-Liganden. Einerseits verschiebt sich das Maximum bathochrom mit zunehmender π -Akzeptorstärke des Akzeptorliganden IDipp < P(Et₃) < CAAC < CAArC (Tabelle 2.5). Es sei darauf hingewiesen, dass dieser Trend extrapoliert ist, da keine Emission von [Cu(Cp)(IDipp)] (**71**) nachgewiesen werden konnte, dessen Energie im angeregten Zustand jedoch im Vergleich zu **72** blauverschoben erwartet wird. Angesichts der Tatsache, dass letzteres ein $\lambda_{\text{max}} = 515$ nm aufweist, was bereits hochenergetischer ist als die Emission von [Cu(Cp)(PEt₃)] (**58**) bei 525 nm,^[196] ist die Extrapolation dieses Trends sinnvoll. Andererseits ist festzustellen, dass die Emission auch mit dem abnehmenden σ_p der Cp^R-Ligandensubstituenten korreliert, was sich aus der erheblichen Energieverschiebung in der Reihe **66** (521 nm) > **63** (587 nm) > **64** (623 nm) mit CO₂Me-, H- bzw. Me₅-Substituenten ableiten lässt. Diese Trends stimmen mit den TD-DFT-Rechnungen überein, die zeigen, dass der T₁-Zustand ³LLCT/MLCT-Charakter hat und von $(\pi_{\text{Cp}} + d) \rightarrow \pi^*_{\text{Carbene}}$ -Übergängen herrührt, was den Einfluss der am D-M-A-Motiv beteiligten Liganden erklärt.

Das Emissionsspektrum von desaktiviertem **66** ist sehr ähnlich demjenigen, was für den parentalen Chloridokomplex **50** bekannt ist.^[174] Der Ursprung dieser Ähnlichkeit liegt in der Tatsache, dass sowohl das elektronenarme Cp^{CO₂Me₂}- als auch der Chloridoligand kaum an der Änderung der Elektronendichte zwischen den S₀- und T₁-Zuständen beteiligt sind. Infolgedessen lässt sich die Art der emittierenden Zustände in diesen beiden Fällen am besten als ³MLCT beschreiben, der vom Metallzentrum und dem CAAC-Liganden dominiert wird. Ferner lässt sich ein Einfluss der Sterik beobachten, der über die rein elektronischen Eigenschaften der Liganden hinausgeht. Während [Cu(CAAC^{Me})(Cp)] **63** bei einer höheren Wellenlänge (587 nm) als der CAAC^{Ment}-Komplex **68** (563 nm) emittiert, ist der Unterschied zwischen **64** und **69** (623/626 nm), die ein Cp* tragen, marginal. Es scheint, dass bei unsubstituiertem Cp eine größere Reorganisation im angeregten Zustand möglich ist, wenn der CAAC-Ligand sterisch nicht zu anspruchsvoll ist, während die Methylsubstituenten von Cp* die lineare Struktur so sehr verfestigen, dass der Carbenligand nicht mehr der geometrisch dominierende Faktor ist. Bei Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Liganden bestimmen dann die elektronischen Eigenschaften der Liganden die Eigenschaften des angeregten Zustands.

Tabelle 2.5: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten der CAAC-Cu^I-Halbsandwich- (**63-72**) und Chloridokomplexe (**50/61**) bei RT, sowie zum Vergleich, der CAAC-Komplexe (**58/59**).

	Medium	λ_{\max} [nm]	ϕ	τ [μ s] ^a	k_r [10^4 s ⁻¹] ^b
50	Festkörper ^[174]	511	0.60	26	2.3
	THF ^[181]	586	-	-	-
61	Festkörper	440	0.90	23	4.0
	THF	575	0.13	5.4	2.3
63	Festkörper	587	0.09	2.4 (9.8)/ 9.4 (90.2)	1.0
64	Festkörper	623	0.01	0.3 (94.9)/ 3.7 (5.1)	2.1
66	Festkörper	521	0.59	44	1.3
68	Festkörper	563	0.17	4.4 (44.2)/ 10.2 (55.8)	2.2
	THF	577	0.004	0.6	<1
	Toluol	615	0.01	n.d.	-
69	Festkörper	626	0.01	0.2 (80.8)/ 0.5 (19.2)	<5
72	Festkörper	515	0.01	1.5 (67.5)/ 3.2 (32.5)	0.6
	THF	543	<0.001	0.5	-
58 ^[196]	Festkörper	525	0.003	n.d.	-
59 ^[126]	Festkörper	700	<0.01	0.066 (73)/ 0.11 (27)	<13

^aFür Lebenszeiten, die mit zwei Exponentiellen gefittet wurden, sind die pre-exponentiellen Faktoren B in Klammern angegeben. ^b k_r wurde mit nach Amplituden gewichteten gemittelten Lebenszeiten τ_{av} berechnet.

Die PLQY ϕ schwanken zwischen 0.01-0.59 und sind von zahlreichen Effekten abhängig, die die nichtstrahlenden Zerfallskanäle beeinflussen. Während der Trend der Abnahme von ϕ mit abnehmender Emissionsenergie **66** > **63** > **64** oder **68** > **69** auf eine verstärkte Schwingungsüberlappung und konische Überschneidungen des angeregten Zustands mit

2. Ergebnisse und Diskussion

dem Grundzustand gemäß dem EGL hinweist,^[27–29,155] wird eine Zunahme von ϕ mit größerem sterischen Anspruch des CAAC^{Ment} im Vergleich zum CAAC^{Me}-Liganden beobachtet (Tabelle 2.5). Die zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen ergeben in den meisten Fällen zwei Lebenszeitkomponenten im niedrigen Mikrosekundenbereich, aus denen sich $k_r = 1.0 - 5.0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ abschätzen lassen. Diese Werte unterstützen die Annahme, dass Phosphoreszenz der dominante Emissionsweg ist. Im Gegensatz zu verwandten Verbindungen, insbesondere mit aromatischen Amiden als Donoren, ist die Energielücke $\Delta E(S_1-T_1)$ der Halbsandwich-Komplexe zu groß für einen effizienten TADF-Prozess, obwohl diese ebenfalls eine D-Cu^I-A-Struktur aufweisen.^[126,133,134,136] Dennoch führt die operative SOC, die sich aus der Beteiligung des Metallzentrums an den LLCT/MLCT-Übergängen ergibt, zu einem effizienten ISC, sodass keine prompte Fluoreszenz zu beobachten ist.

Die Cp^{*}-Derivate **64/69** zeigen eine höhere strahlende Ratenkonstante k_r als ihre Cp-Analoga **63/68**, was auf eine geringere Verzerrung im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Dies kann aus der geringeren auftretenden Stokes-Verschiebungen von nur 8,500 und 7,700 cm⁻¹ von **64** und **69** gegenüber 9,700 bzw. 11,000 cm⁻¹ von **66** und **68** ersehen werden. Im Einklang mit dieser Interpretation, dass eine erhöhte Oszillatorstärke f bei Rigidifizierung auftritt, steht auch die Feststellung, dass der höhere sterische Bedarf von CAAC^{Ment} im Vergleich zum CAAC^{Me}-Liganden nicht nur die PLQY ϕ , sondern auch k_r erhöht. Eine größere Halbwertsbreite der Emissionsbande des CAAC^{Me}-Komplexes **63** von 4,800 cm⁻¹ im Vergleich zu seinem CAAC^{Ment}-Analogon **68** mit 4,600 cm⁻¹ in Verbindung mit der geringen Rotverschiebung des Maximums um 12 nm unter Beibehaltung der 0-0-Energie (bessere Übersetzung für OnSet überlegen) deutet auf eine geringere strukturelle Verzerrung des Emissionszustands des letzteren hin.

Chiroptische Eigenschaften.

Um einen Einblick in die helikale Ladungsverschiebung der Übergänge zu erhalten, wurden Zirkulardichroismus- (CD-)Spektren der chiralen, von Menthon abgeleiteten Verbindungen [Cu(CAAC^{Ment})(Cp^R)] (**68/69**) aufgenommen. Wenn einerseits die Unterscheidung von Photonen entgegengesetzter zirkularer Polarisierung, gemessen durch den Dissymmetriefaktor der Absorption g_{abs} , hoch ist, könnten die Verbindungen interessante Kandidaten für die chirale Induktion von Energietransfer oder für Bildgebung sein.^[212] Andererseits sind diese Verbindungen leicht in enantiomerenreiner Form erhältlich, und da Informationen über die chiroptischen Eigenschaften von Carben-Kupfer(I)-komplexen bisher auf [Cu(CAAC^{Ment})Cl] **61** sowie verwandte Halogenide und Borhydride beschränkt sind, erscheint es sinnvoll, das Verständnis für die Korrelation zwischen Komplexstruktur und Wechselwirkung mit CPL zu verbessern.^[144,145]

Die Dissymmetrie der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge ergibt sich aus Formel (19), wobei ϵ_L und ϵ_R die Extinktionskoeffizienten für links- bzw. rechtsdrehende zirkular polarisierte Strahlung sind. Wie in Abb. 2.11 zu sehen, sind die niederenergetischen Absorptionsbanden mit einem moderaten Dissymmetriefaktor $g_{\text{abs}}(365 \text{ nm}) = 1.4 \cdot 10^{-4}$ und $g_{\text{abs}}(420 \text{ nm}) = -1.0 \cdot 10^{-4}$ für **68** bzw. **69** verbunden. Diese Werte sind über eine Zehnerpotenz niedriger als der für **61** beobachtete ($g_{\text{abs}}(350 \text{ nm}) = 2.6 \cdot 10^{-3}$) (Abb. 5.4).

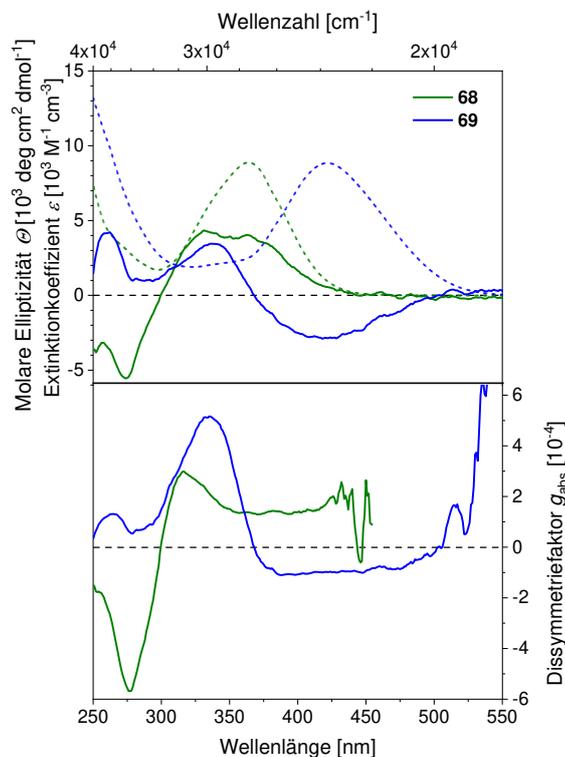


Abbildung 2.11: CD-Spektren der chiralen $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{Cp}^{\text{R}})]$ **68** (grün) und **69** (blau), als Auftragung der molaren Elliptizität ϕ (oben, Linie) bzw. des Dissymmetriefaktors g_{abs} (unten) im Vergleich zu den Extinktionskoeffizienten (oben, gestrichelt).

Der Dissymmetriefaktor g ist, wie in Formel (20) zusehen eine Funktion der magnetischen (m) und elektronischen (μ) Übergangsdipolmomente und des Winkels θ zwischen ihnen.^[58]

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{\epsilon_L - \epsilon_R}{\frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_R)} \quad (19)$$

$$g = \frac{4 \cdot |\vec{\mu}| |\vec{m}| \cos(\theta)}{|\vec{\mu}|^2 + |\vec{m}|^2} \approx \frac{4 \cdot |\vec{m}| \cos(\theta)}{|\vec{\mu}|} \quad (20)$$

Unter der Annahme, dass $|\vec{m}| \ll |\vec{\mu}|$ ist, ist g_{abs} umgekehrt proportional zu μ .^[56] Die Abnahme des Absorptionsdissymmetriefaktors g_{abs} kann allerdings nicht vollständig durch das größere μ , welches sich aus den größeren Extinktionskoeffizienten ϵ der Cu^{I} -Halbsandwichverbindungen, im Vergleich zum Chloridokomplex **61** abschätzen lässt, erklärt werden. TD-DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass der Winkel θ für den schwach erlaubten $^1\text{LLCT}$ der Halbsandwichkomplexe **68** und **69** nahe 90° liegt, was g_{abs} weiter verringert. Der

2. Ergebnisse und Diskussion

Vorzeichenwechsel ist das Ergebnis von $\theta < 90^\circ$ für Cp-Komplex **68** und $\theta > 90^\circ$ für Cp*-Komplex **69**. Es sei darauf hingewiesen, dass Deng *et al.* g_{abs} für die niedrigste Absorptionsbande von **61** mit $9.2 \cdot 10^{-4}$ angegeben haben.^[144] Dies scheint jedoch ein fehlerhaftes Ergebnis zu sein, da der Wert vermutlich aus einem normalisierten Spektrum extrahiert wurde und nicht durch Berechnung mit Formel (19) unter Verwendung von $\Delta\varepsilon$ und ε bei jedem einzelnen Messpunkt. Eine Annäherung der aus den Spektren der $\Delta\varepsilon$ und ε extrahierten Werte, die in den weiterführenden Informationen (electronic supporting information, ESI) die der Publikation von Deng *et al.* beigefügt sind, ergibt $g_{\text{abs}}(350 \text{ nm}) \approx 3.4 \cdot 10^{-3}$, was besser zu dem im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Wert passt (Abb. 5.4)

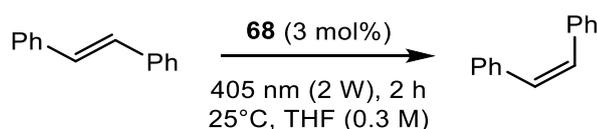
Die CPL der Halbsandwich- und Chloridokomplexe **68** und **61** in THF wurde von Dr. Jacopo Tessarolo im Arbeitskreis von Prof. Dr. Guido Clever untersucht. Der Dissymmetriefaktor g_{lum} der CPL von $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{Cp})]$ (**68**) in THF-Lösung liegt mit etwa $1 \cdot 10^{-4}$ unter der Nachweisgrenze des Spektrometers, was auch ein Ergebnis des geringen Photonenflusses sein könnte, der den Detektor aufgrund der geringen PLQY ϕ des Komplexes in Lösung erreicht.

Deng *et al.* fanden für den Chloridokomplex **61** einen hohen Dissymmetriewert von $g_{\text{lum}} = 1.2 \cdot 10^{-3}$.^[144] Tatsächlich konnte dieser Wert für die Verbindung im Intervall 520-580 nm, innerhalb des experimentellen Fehlers, ($g_{\text{lum}} = 1.3 \cdot 10^{-3}$) bestätigt werden. Allerdings wurde ein viel höheren Wert für die PLQY $\phi = 0.13$ für **61** in THF als der zuvor berichteten Wert von $\phi = 0.018$ gefunden. Darüber hinaus ist die Emission in Lösung mit einem Emissionsmaxima $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$ deutlich bathochrom verschoben und weniger effizient mit einer niedrigeren strahlenden Ratenkonstante $k_r = 2.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zu den Messungen am Festkörper mit $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$, $\phi = 0.90$ und $k_r = 4.0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 2.5 und Abb. 5.4). Es ist zu beachten, dass der Lumineszenzmechanismus von Cu^{I} -CAAC-Halogenidokomplexen aufgrund der Bildung von Excimeren oder Exciplexen in Lösung stark lösungsmittel- und konzentrationsabhängig sein kann.^[175]

Ein typisches Anzeichen dafür, dass eine nicht-monomere oder lösungsmittelkoordinierte Spezies für die beobachtete Emission verantwortlich ist, ist eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zu Festkörpermessungen, wie sie in den durchgeführten Experimenten, *vide supra*, festgestellt wurde. Aufgrund der Inertheit der Emission von Chloridokomplex **61** gegenüber Lösungsmitteln^[145] schließen wir, dass die hier und früher präsentierten Lösungsmessungen, die bei Konzentrationen von 10^{-4} - 10^{-3} M durchgeführt wurden, nicht repräsentativ für die einzelnen Komplexmoleküle sind, sondern eher für die Excimerstruktur, die sich bereits bei niedrigen Konzentrationen von $.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ bilden kann, wie von Hamze *et al.* gezeigt wurde.^[175]

Photokatalytische Anwendbarkeit.

Langlebige angeregte Tripletzustände mit > 100 ns in Lösung sind eine wünschenswerte Eigenschaft für Dexter-Energietransfer- (DET-)Katalysatoren. Die CAAC^{Me}-Verbindungen **63** und **64** wurden von Dr. Christopher Larsen im Arbeitskreis von Prof. Oliver Wenger an der Universität Basel durch transiente Absorptionsstudien im Hinblick auf langlebige, wenn auch dunkle Tripletzustände analysiert. Die gefundenen Lebenszeiten von $\tau < 10$ ns sind allerdings für photokatalytische Anwendungen zu kurz. Dagegen weist [Cu(CAAC^{Ment})(Cp)] (**68**) eine Lebensdauer von ≈ 0.6 μ s in THF auf, womit es in Verbindung mit seiner Absorption im sichtbaren Bereich und seiner guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, prinzipiell als DET-Katalysator geeignet ist. Darüber hinaus sind seine geringe Größe und die ungeschützte π -Oberfläche des Cp für die Orbitalüberlappung mit potenziellen Substraten, welche im Rahmen eines DET stattfinden muss, von Vorteil.^[213] Passend zur Emissionsenergie von **68** wurde die in Schema 2.4 gezeigte Isomerisierung von (*E*)-Stilben zu seinem (*Z*)-Isomer als Reaktion gewählt, die bekanntermaßen durch DET katalysiert wird.^[214] Tatsächlich wird mit **68** (3 mol-%) in THF innerhalb von 2 Stunden unter Bestrahlung bei 405 nm eine Umwandlung von 90% erreicht.



Schema 2.4: Photokatalytische *E/Z*-Isomerization von Stilbene unter Anwesenheit von [Cu(CAAC^{Ment})(Cp)] (**68**) als DET-Katalysator bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Ohne **68** oder im Dunkeln führt die Reaktion zu keiner Umwandlung, was deutlich zeigt, dass Kupfer(I)-Halbsandwichkomplexe als Photokatalysatoren wirken können. Da die elektronischen Eigenschaften dieser neuen Klasse photoaktiver Komplexe leicht steuerbar sind, sollten in Zukunft die Änderungen der Tripletzustandsenergie DET auf andere Substrate ermöglichen. Darüber hinaus ist die Verwendung von in der Erdkruste reichlich vorhandenem Kupfer^[215] für (photo-)katalytische Prozesse anstelle von Ir^{III}- oder Pt^{II}-basierten Photosensibilisatoren ein Schritt in Richtung Nachhaltigkeit.^[41,169]

2.2.4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Studie wurde über die Synthese und die photophysikalischen Eigenschaften einer neuen Klasse lumineszierender Verbindungen berichtet, nämlich Kupfer(I)-halbsandwichkomplexen mit CAAC-Liganden als Chromophoreinheiten. Ihr Charme liegt im hochmodularen Charakter des Cp^R-Liganden, der die HOMO-Energie beeinflusst und den Komplexen ermöglicht im blauen bis orangen Bereich zu phosphoreszieren. Im Gegensatz zu den bisher bekannten NHC-, CAAC- oder Phosphinanaloga zeigen alle hier beschriebenen CAAC-Halbsandwichverbindungen eine nachweisbare Lumineszenz im Festkörper bei Raumtemperatur und bei den CAAC^{Ment}-Derivaten sogar in Lösung, was zeigt, dass diese speziellen Carbenliganden die nichtstrahlenden Zerfallsprozesse der langlebigen angeregten Triplettzustände besser unterdrücken.

Sowohl die kombinierten strukturellen Restriktionen der CAAC- und Cp^R-Liganden als auch ihre elektronischen Eigenschaften bestimmen die Photolumineszenzquantenausbeuten ϕ , deren Werte bis zu $\phi = 0.59$ erreichen können und gleichzeitig mit strahlenden Ratenkonstanten k_r von $1\text{-}5\cdot 10^4\text{ s}^{-1}$ verbunden sind. Für die niederenergetischen Absorptionsbanden der chiralen Derivate [Cu(CAAC^{Ment})(Cp/Cp*)] (**68/69**) findet sich schwacher zirkularer Dichroismus. Die Dissymmetrie ihrer Emission ist allerdings nicht nachweisbar. Zukünftige Arbeiten werden sich daher auf weitere Rigidifizierung der Systeme fokussieren, die zur Erhöhung der Photonendichte der Emission führt und das Detektieren der zirkular polarisierte Lumineszenz erleichtert.

Die Möglichkeit der Energieübertragung auf organische Substrate über einen Dexter-Mechanismus für photokatalytische Umwandlungen wurde bereits nachgewiesen. Ein weiteres Ziel ist es, die Stabilität der Halbsandwichkomplexe, während der Redoxprozesse zu erhöhen, um die Elektronentransferkatalyse zu ermöglichen.

2.3. Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften chiraler [Cu(Amid)(CAAC)]-Komplexe

2.3.1. Einleitung

CPL bietet sich für den Einsatz in einer Vielzahl von Anwendungen an, darunter Quantencomputing, Kryptographie, Spintronik, chemische^[216] und biologische Bildgebungsverfahren,^[217] sowie dreidimensionale Displays.^[218] Die Menge an zirkular polarisierten Photonen, die ein Emittermolekül erzeugen kann, hängt mit seinen chiroptischen Eigenschaften zusammen, i.e. mit dem Ausmaß der Diskriminierung zwischen links- und rechtsdrehend Photonen bei Emissions- und Absorptionsprozessen. Diese Diskriminierung wird durch die Dissymmetriefaktoren der Emission g_{lum} und der Absorption g_{abs} quantifiziert, wie in den Formeln (18) und (19) definiert. Für beide, g_{lum} und g_{abs} , entsprechen die Maximalwerte von 2 und -2 ausschließlich linkshändigem bzw. rechtshändigem Licht, das emittiert bzw. absorbiert wird.

$$g_{\text{lum}} = 2 \frac{\Delta I}{I} = 2 \frac{I_{\text{L}} - I_{\text{R}}}{I_{\text{L}} + I_{\text{R}}} \quad (18)$$

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{\text{L}} - \varepsilon_{\text{R}}}{\frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{L}} + \varepsilon_{\text{R}})} \quad (19)$$

Hohe Dissymmetrien werden für f-f*-Übergänge von Lanthanoiden ($g \leq 1.4$)^[65,68] oder d-d*-Übergänge von Cr^{III}-Komplexen ($g \leq 0.2$)^[77] gefunden. Die Verwendung dieser Verbindungen in elektronischen Lumineszenzanwendungen, z. B. OLEDs, hat jedoch gravierende Nachteile. Aufgrund des verbotenen Charakters ihrer Übergänge sind ihre Strahlungsratenkonstanten k_{r} nur gering. Tatsächlich ist die stark zirkular polarisierte Emission von Lanthanoid- und Chrom(III)-emittern mit $k_{\text{r}} < 10 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{\text{r}} < 50 \text{ s}^{-1}$ verbunden. Die Verwendung von Emittlern mit solch kleinen k_{r} führt zu einem Effizienzabfall und einer geringen EQE in elektrisch betriebenen Geräten.^[71,78,157]

Um bei diesen Anwendungen mit molekularen Emittlern (durch Triplett- oder Singulettante) eine höhere EQE zu erreichen, muss entweder die strahlende Ratenkonstante der Phosphoreszenz k_{P} erhöht oder der Emissionsprozess hin zu TADF geändert werden. Effiziente und schnelle Phosphoreszenz findet man gewöhnlich bei Schwermetallkomplexen, z. B. Ir(III) und Pt(II), bei denen $k_{\text{P}} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ vorliegen kann. Als alternativer Emissionsprozess, verspricht TADF hohe k_{TADF} , ohne dass die Notwendigkeit der Verwendung nicht-nachhaltiger Schwermetallkomplexe besteht.^[41,169]

Im Gegensatz zur Phosphoreszenz, bei der eine direkte Emission über $T_1 \rightarrow S_0$ auftritt, nutzt TADF den thermisch induzierten RISC-Prozess, um den Spin-Zustandswechsel $T_1 \rightarrow S_1$ zu ermöglichen, woraufhin sich der spinerlaubte emissive $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang zügig anschließt. In

2. Ergebnisse und Diskussion

rein organischen Emittern ist die Strahlungsrate der TADF k_{TADF} dann in der Regel durch die der RISC $k_{\text{RISC}} < 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ begrenzt, während die Rate des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs k_{F} diesen Wert in der Regel um mehrere Größenordnungen übersteigt.^[19] Letzteres stellt jedoch ein Dilemma dar, da die hohe k_{F} proportional zum Quadrat des elektronischen Übergangsdipolmoments μ ist, während g_{lum} , wie in Formel (20) angegeben ungefähr umgekehrt proportional zu diesem ist. Das magnetische Übergangsdipolmoment m , zu welchem g_{lum} ungefähr proportional ist, ist aufgrund der eingeschränkten Molekülgröße allerdings begrenzt, weshalb die Näherung $|\vec{\mu}|^2 \gg |\vec{m}|^2$ für die meisten (teilweise) erlaubten elektronischen Übergänge von Molekülen gilt und somit auch $|\vec{\mu}|^2 + |\vec{m}|^2 \approx |\vec{\mu}|^2$.^[56]

$$g = \frac{4 \cdot |\vec{\mu}| |\vec{m}| \cos(\theta)}{|\vec{\mu}|^2 + |\vec{m}|^2} \approx \frac{4 \cdot |\vec{m}| \cos(\theta)}{|\vec{\mu}|} \quad (20)$$

Da ein großes elektronisches Übergangsdipolmoment μ generell zu einem kleinen g_{lum} führt, überschreiten organische TADF-Emitter in der Regel nicht den Wert von $g_{\text{lum}} = 10^{-3}$ und erreichen nur in seltenen Fällen Werte von bis zu $4.5 \cdot 10^{-3}$.^[110,111] Große Fortschritte auf dem Weg zu organo(-metallischen) zirkular polarisierten Leuchtdioden (CP-OLEDs) wurden mit chiralen Polymermaterialien erzielt,^[16] und vielversprechende Beispiele zeigen, dass der Dissymmetriefaktor der Elektrolumineszenz g_{EL} den der Photolumineszenz um mehr als das Zehnfache übersteigen kann.^[94,219] Dennoch erscheint ein hoher intrinsischer g_{lum} -Wert eines molekularen Emitters als wünschenswerte Voraussetzung, um eine einfachere Konstruktion von (CP-)OLEDs zu ermöglichen.

Eine Strategie zur Erhöhung der Dissymmetrie der Emission ohne Verringerung von k_{TADF} könnte darin bestehen, k_{F} zu verringern und dies durch eine Erhöhung von k_{RISC} auszugleichen. Bei einem CT-TADF-Emitter wäre die Einführung von Torsionen zwischen Donor- (D-) und Akzeptor- (A-)ebenen denkbar. Dies würde das $\Delta E(S_1-T_1)$ verringern und somit den RISC-Prozess verbessern, während gleichzeitig μ gesenkt würde, da der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang zunehmend verboten wird. Die häufig gefundene Grenze der Erhöhung der $k_{\text{RISC}} < 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ist das Ergebnis kleiner SOC-Konstanten der leichten Elemente, aus denen rein organische Emitter bestehen. Dies kann entweder durch das Einführen weiterer energetisch niedrig liegender Zustände geeigneter Beschaffenheit umgangen werden, was ein umsichtiges Ligandendesign erfordert,^[46] oder durch eine Erhöhung der SOC in TADF-Emittern durch Einbeziehen schwerer Atome. Beides, vor allem aber das Letztere, führt zur Vermischung von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, wodurch der RISC-Prozess weiter verbessert wird. Gleichzeitig wird dabei die Fluoreszenzratenkonstante k_{F} , aufgrund der Beimischung von Triplettzuständen zum S_1 , die spinverbotenen Übergänge zum S_0 aufweisen, potenziell begrenzt.

Durch Einführung von Münzmetallen zur Bildung von D-A-Komplexen des Typs Carben-Metallamid (CMA), mit $M = Au^I, Ag^I, Cu^I$, wurden bereits TADF-Emittern mit $k_f > 10^5 \text{ s}^{-1}$ realisiert.^[125,126,133,134,136] Die Beteiligung von Metall-d-orbitalen an den LLCT-Zuständen führt zu hoher SOC, die eine effiziente RISC vermittelt. Obwohl Cu die niedrigste SOC-Konstante seiner Triade aufweist, kann es in CMA-Komplexen einen höhere direkte SOC bieten als Au und Ag.^[142,168] Für CMA-Komplexe gibt es mehrere molekulare Parameter, die den RISC-Prozess und das elektronische Übergangsdipolmoment μ beeinflussen, wie z. B. den Abstand und den Knickwinkel zwischen Donor- und Akzeptorligand. Vor allem wurde aber der Einfluss der Torsion zwischen diesen Liganden untersucht.^[125,170,220] Quantenchemische (QC) Berechnungen haben gezeigt, dass k_f in CMA zwischen 10^4 s^{-1} für eine orthogonale Ausrichtung der Ligandenebenen und 10^7 s^{-1} für eine coplanare Ausrichtung variieren kann.^[221] Allerdings wurde der Einfluss dieses und anderer Parameter auf die chiroptischen Eigenschaften der CMA-Materialien noch nicht untersucht.

Allgemein wurde nur über wenige Beispiele von Kupfer(I)-komplexe, die auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht wurden, berichtet. Diese Beispiele sind auf phosphoreszierende Komplexe mit z.T. hohen Dissymmetriefaktoren g_{lum} von bis zu $2 \cdot 10^{-2}$, beschränkt.^[144–148] Deng *et al.* fanden, dass die Phosphoreszenz der beiden Enantiomere des von Menthon abgeleiteten $[Cu(CAAC^{Ment})Cl]$ **62** in THF-Lösung mit $g_{lum} = \pm 1 \cdot 10^{-3}$ verbunden ist. Da von diesem *ex-chiral-Pool*-Komplex TADF-Emitter vom Typ D-Cu-A leicht zugänglich sind,^[134] erscheint es sinnvoll, ihr Dissymmetrieverhalten zu untersuchen, in der Hoffnung, ähnlich hohe Werte für g_{lum} wie beim Synthone **62** zu finden und diesen gleichzeitig mit der hohen strahlenden Ratenkonstante k_f anderer CMA-Komplexe zu kombinieren.

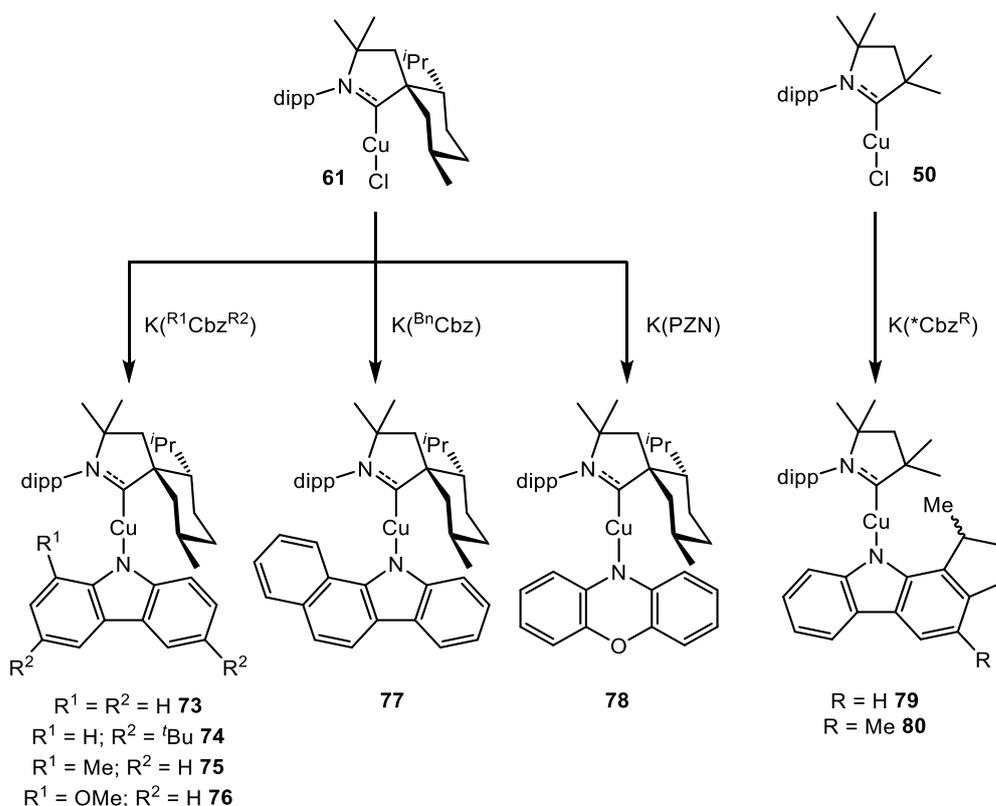
Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von $[Cu(\text{Amid})(CAAC)]$ -Komplexe, deren Chiralität von direkt chiral zugängigen $CAAC^{Ment}$ abgeleitet ist, sowie Komplexe mit chiralen Carbazolaten synthetisiert und auf ihre photophysikalischen und chiroptischen Eigenschaften untersucht. Durch einseitige Substitution der Carbazolatliganden sollte dabei auch Einfluss auf die für photophysikalische und chiroptische Eigenschaften, genommen werden, da durch diese relevante Parameter, wie dem Torsionswinkel zwischen den Ligandenebenen, beeinflusst werden.

2.3.2. Synthese und Strukturelle Untersuchung

Komplexe der Form $[Cu(\text{Amid})(CAAC)]$ wurden, wie in Schema 2.5 gezeigt, durch Deprotonierung von Amidinen mit starken Basen und anschließender Salzeliminierung bei der Reaktion mit $[Cu(CAAC)Cl]$ in THF bei RT synthetisiert.^[125,134] Das Synthone $[Cu(CAAC^{Me})Cl]$ (**50**) ist über die freie Carbenroute verfügbar.^[174] $[Cu(CAAC^{Ment})Cl]$ (**62**) wurde durch Behandlung von $CAAC^{Ment} \cdot HCl$ mit Mesitylkupfer synthetisiert. Die Synthese der $CAAC^{Ment}$ - und $CAAC^{Me}$ -Liganden konnte durch die Synthesevorschriften von Bertrand *et al.*

2. Ergebnisse und Diskussion

aus (L)-Menthon bzw. Isobutyraldehyd nachvollzogen werden.^[222] Das (L)-Menthon ist dabei auch der Ursprung der Chiralität der Komplexe **73-78**. Die chiralen Carbazolatliganden von [Cu(CAAC^{Me})(^{*}Cbz) (**79**) und [Cu(CAAC^{Me})(^{*}Cbz^{Me}) (**80**) wurden von 3-Methylcyclopentan-1,2-dion abgeleitet.^[223,224] Die Enantiomerentrennung von rac-(H^{*}Cbz^{Me}) gelang mittels enantiodifferenzierender Säulenchromatographie, via einer ähnlichen Methode wie die, die von Stepherson *et al.* für rac-(H^{*}Cbz) berichtet wurde.^[224] Die protonierten, nicht-chiralen Carbazolat- (R¹CbzR²-) und Phenoxazolyl- (PZN-)Liganden sind aus kommerziellen Quellen oder durch Kopplung von Cyclohexanon mit substituierten Anilinen erhältlich.^[225] Der Komplex mit 11*H*-Benzo[*a*]carbazolat- (BⁿCbz-)Donor **77** erwies sich jedoch als instabil, selbst bei Handhabung unter inerten Bedingungen.



Schema 2.5: Syntheseroute zu [Cu(Amid)(CAAC^R)]-Komplexen **73-80**. (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl)

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Um mögliche Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen photophysikalischen bzw. chiroptischen Eigenschaften erstellen zu können, wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, mit denen die Molekülstruktur im Einkristall ermittelt wurde. Einkristalle, welche dafür geeignet sind, konnten durch Diffusion einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in eine gesättigte THF-Lösung der jeweiligen Komplexe erhalten werden. Röntgenbeugungsexperimente wurden für [Cu(CAAC^{Ment})(OMeCbz)] (**76**), [Cu(CAAC^{Ment})(BⁿCbz)] (**77**) und den Enantiomeren des [Cu(CAAC^{Ment})(^{*}Cbz^{Me})] ((**R**)-**80**/ (**S**)-**80**) von Dr. Carsten Lenczyk durchgeführt. Für die Verbindungen [Cu(CAAC^{Ment})(PZN)] (**78**)

und $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(^*\text{Cbz})]$ (**79**) wurden sie von Stefan Koop M.Sc. durchgeführt. Die Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{Cbz})]$ (**73**) mit unsubstituierten Carbazolatliganden wurde bereits von Hamze *et al.* veröffentlicht.^[134] Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente sind in Abb. 5.1 dargestellt und wichtige Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.6 zusammengefasst. Leider war die Qualität der Einkristalle des $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(^{\text{Me}}\text{Cbz})]$ (**75**), $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{Cbz}^{\text{tBu}})]$ (**74**) und $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(^{\text{Bn}}\text{Cbz})]$ (**77**) unzureichend für eine aussagekräftige Diskussion von Bindungslängen und -winkeln. Sie eignen sich aber, um die allgemeine Konnektivität zu beschreiben. Diese Komplexe können möglicherweise in verschiedenen, energetisch verfügbaren, Geometrien kristallisieren, wie für die hochgradig fehlgeordnete Verbindung **77** in Abb. 5.1 zu sehen ist.

Für Komplexe der Form $[\text{Cu}(\text{Amid})(\text{Carben})]$ lassen sich mehrere für ihre photophysikalischen Eigenschaften bedeutsame Winkel und Bindungslängen diskutieren. Besonders relevant sind dabei solche, die die Separation der Donor- und Akzeptororbitale beeinflussen und so ein kleineres $\Delta E(\text{S}_1\text{-T}_1)$ erzeugen. Einige sind in Abb. 2.12 veranschaulicht und in Tab.2.6 zusammengefasst. Gezeigt sind der C1-Cu-N2-Knickwinkel, der Biegewinkel β und der Torsionswinkel γ zwischen N1-C1 und N2-C2-Bindungen.^[133,141,220,226]

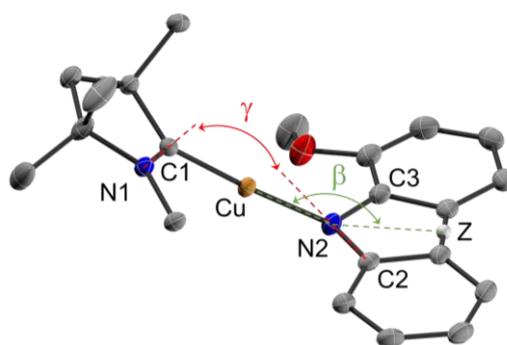


Abbildung 2.12: Veranschaulichung des Biegewinkels β und Torsionswinkels γ , sowie relevanter Atome der CMA-Komplexe **73-80**. Z stellt hier den Zentroid der aromatischen Einheiten der Carbazolate dar.

Der Biegewinkel β ist der Winkel Cu-N2-Z, wobei Z der Zentroid der Bindung der beiden aromatischen Einheiten der Carbazolate ist, oder der Cu-N2-O-Winkel des PZN-Komplex **78**.^[125] Für den RISC-Prozess wird erwartet, dass er durch zunehmende Torsion und durch Abknicken, also abnehmende Knick- und Biegewinkel, effizienter wird.^[220] Es muss an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Grundzustandsgeometrien, die aus den Röntgenbeugungsdaten gewonnen werden, nur bedingt die Geometrien der angeregten Zustände bzw. des Grundzustands in Lösung wiedergeben. Einerseits ist für CMA-Komplexe bekannt, dass die für den RISC-Prozess relevante Geometrie, die des T_1 -Zustandes ist, die aufgrund einer anderen Elektronendichteverteilung gegenüber dem Grundzustand eine starke Verzerrung erfährt. Dies wurde beispielsweise aus quantenchemischen Berechnungen von Taffet *et al.* für $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ad}})(\text{Cbz})]$ gezeigt.^[220] Andererseits deuten die für THF-Lösung

2. Ergebnisse und Diskussion

aufgenommenen NMR-Daten, zumindest die der Komplexe mit C_{2v} -symmetrischen Donorliganden, auf eine freie Rotation der Liganden bei RT hin. Dies lässt sich am besten an den sechs Signalen erkennen, die in den ^{13}C -NMR Spektren für die Kohlenstoffatome der Carbazolatliganden gefunden werden. Aufgrund der Chiralität von $\text{CAAC}^{\text{Ment}}$ werden eigentlich 12 Signale erwartet. Eine alternative Erklärung für die Halbierung der Signalanzahl wäre, dass die Chiralität keinen Einfluss auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale hat. QC-Berechnungen von Di *et al.* zeigten, dass die Rotation um die D-A-Achse des Komplexes $[\text{Au}(\text{CAAC}^{\text{Ad}})(\text{Cbz})]$ mit einer Energie von 3.3 kcal/mol verbunden ist, weshalb bei RT die freie Drehbarkeit angenommen werden kann. Dies sollte sich auch auf die Rotation der Kupferkomplexe, welche unsubstituierte Carbazolatliganden enthalten, übertragen lassen. Weiterhin, wird auch für das Abknicken der C1-Cu-N2-Winkels und des Biegewinkel β eine geringe Energiebarriere vermutet.^[220] Deshalb wird auch für die Komplexe, welche in 1-Position substituierte Carbazolate enthalten, eine gehemmte aber mögliche Rotation erwartet. Die Bindungen und Winkel der Grundzustandsgeometrie in der einkristallinen Umgebung sollten somit nur als Anhaltspunkte für die Geometrie der S_1 - und T_1 -Geometrie und für die Geometrie des S_0 -Zustands in Lösung betrachtet werden.

Tabelle 2.6. Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) der $[\text{Cu}(\text{Amid})(\text{CAAC}^{\text{R}})]$ -Komplexen **73-80**.

	Cu-C1	Cu-N2	C1-N1	C1-Cu-N2	α	β	γ	$\Delta\delta$
73	1.881(2)	1.8592(19)	1.307(3)	173.51(9)	177.9(1)	168.70(11)	1.3(2)	8.1(3)
76	1.8896(18)	1.8761(16)	1.306(2)	169.88(7)	173.82(5)	153.17(9)	12.58(19)	5.3(3)
78	1.889(3)	1.880(2)	1.310(4)	173.39(11)	173.43(9)	165.43(11)	0.4(3)	1.1(4)
79	1.8813(18)	1.8656(18)	1.305(3)	174.46(8)	178.75(7)	174.60(10)	24.3(2)	9.6(3)
80	1.878(2)	1.8614(19)	1.307(3)	176.52(9)	176.84(9)	167.01(10)	21.4(2)	8.6(3)

Das einseitige Einführen von Substituenten an den Carbazolatliganden führt, im Einkristall, allerdings tatsächlich zu einem Torsionswinkel γ zwischen der Donor- und der Akzeptorebene. Die stärkste Torsion findet sich in den CAAC^{Me} -Verbindungen **79** und **80** und erreicht bis zu $24.3(2)^\circ$. In $\text{CAAC}^{\text{Ment}}$ -Komplexen beeinflusst die Substitution in 1-Position der Cbz-Liganden eher den Biegewinkel β , der in der $^{\text{OMe}}\text{Cbz}$ -Verbindung **76** ($153.17(9)^\circ$) und der $^{\text{Bn}}\text{Cbz}$ -Verbindung **77** ($\approx 149^\circ$) am kleinsten ist. Der C1-Cu-N2-Knickwinkel ist bei $^{\text{OMe}}\text{Cbz}$ -Komplex **76** ($169.88(7)^\circ$) ebenfalls am kleinsten. Die Verringerung, insbesondere bei den Biegewinkel β , könnten nicht nur mit sterischen Effekten zusammenhängen, sondern auch durch elektronische Effekte, z.B. durch die Donorstärke der Amidliganden, beeinflusst werden. Kleinere Winkel β werden für $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(^*\text{Cbz}^{\text{Me}})]$ **80** ($167.01(10)^\circ$) gefunden, welcher einen stärkeren Donor (+I-Effekt der Methylgruppe in 3-Position) aufweist, verglichen mit $^*\text{Cbz}$ -Komplex **79** ($174.60(10)^\circ$). Ähnlich verhält es sich beim Gang von **78**, mit dem stärkeren PZN-Liganden ($\beta = 165.43(11)^\circ$), zu **73**, mit dem schwächeren Donor Cbz ($\beta = 168.70(11)^\circ$).

Es lässt sich festhalten, dass durch einseitige Substitution der Carbazolatliganden der CMA-Komplexe effektiv Biegung, Knicke oder Torsionen eingeführt werden können. Wie sich die Struktur motive auf die photophysikalischen und chiroptischen Eigenschaften auswirken, wird im Folgenden diskutiert.

2.3.3. Photophysikalische und Chiroptische Eigenschaften.

UV/Vis- und CD-Absorptionsspektroskopie.

Die UV/Vis- und CD-Absorptionsspektren der Verbindungen in THF und PMMA sind in den Abbildungen 2.13, 2.14 und 5.6 zusammengefasst. Um über den Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen hinaus die Zuordnung der Absorptionsbanden zu zugrundeliegenden Übergängen zu bestätigen, wurden von Justin Wieland M.Sc. DFT/TD-DFT-Rechnungen für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{OMeCbz})]$ (**76**) und $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{PZN})]$ (**78**) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser finden sich in Abb. 5.14. Gleichzeitig lassen sich mit den quantenchemischen Rechnungen die magnetischen Übergangsdipolmomente der Übergänge abschätzen.

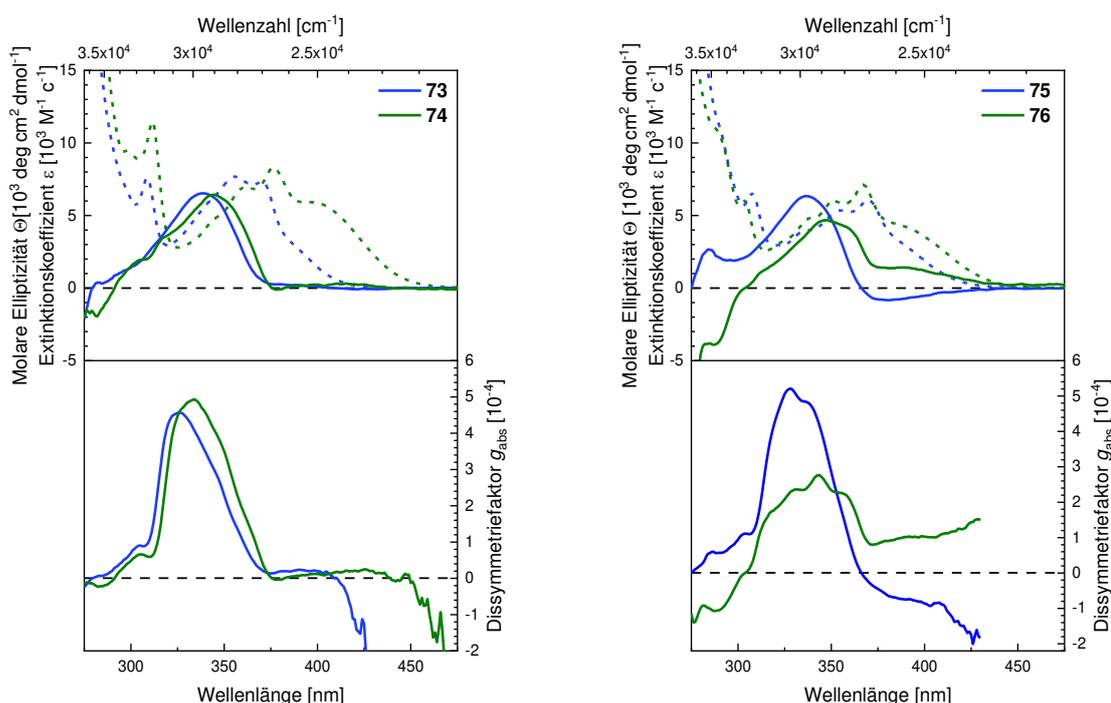


Abbildung 2.13: CD- (oben, durchgehend) und UV/Vis- (oben, gepunktet) Absorptionsspektren, sowie Dissymmetriefaktoren der Absorption g_{abs} (unten) der Komplexe $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{R}^1\text{CbzR}^2)]$ (**73-76**) in THF-Lösung.

In den UV/Vis-Absorptionsspektren finden sich bei ca. 400 nm für alle Carbazolatkomplexe die für CMA-Komplexe erwartete $^1\text{LLCT}$ -Bande als deren niederenergetischster Übergang in THF.^[133,134] Die oben diskutierten Winkel beeinflussen den Extinktionskoeffizienten ε dieser Bande nur geringfügig. Alle Verbindungen zeigen für diesen Übergang maximale

2. Ergebnisse und Diskussion

Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max} \approx 4 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ abgesehen von Cbz^{fBu}-Komplex **74** der einen höheren Wert von $\epsilon_{\max} \approx 6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Allerdings ist es schwierig ϵ der jeweiligen ¹LLCT-Übergänge abzuschätzen, da insbesondere für den Komplex **73** mit unsubstituiertem Cbz, diese von den ¹LE-Übergängen der R¹CbzR²-Liganden überlagert werden. Letztere liegen für alle Carbazolatkomplexe bei ca. 375 nm. Für PZN-Komplex **78** findet sich die ¹LLCT-Bande mit $\epsilon_{\max} \approx 4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 470 nm.

Bei den erwähnten ¹LLCT-Banden handelt es sich bei CMA-Materialien um den S₀→S₁-Übergang, ist also für TADF-Emitter besonders wichtig, da der umgekehrte Prozess (S₁→S₀) ihre Emission ist. Es wird erwartet, dass der Dissymmetriefaktor der Absorption g_{abs} dieser Bande in der gleichen Größenordnung liegt wie der der Emission g_{lum} .^[56] Der Betrag von g_{abs} der LLCT-Bande (bei 400 nm) steigt von **73** und **74** mit C_{2v}-symmetrischen Carbazolatliganden (0.2·10⁻⁴ und 0.1·10⁻⁴), auf -0.9·10⁻⁴ und 1.0·10⁻⁴ für diejenigen mit in 1-Position substituierten Carbazolatliganden **75** und **76**. Die CD-Spektren der Enantiomere der chiralen Carbazolatverbindung **80** sind spiegelbildlich und zeigen g_{abs} von 1.4·10⁻⁴ für (**S**)-**80** und -1,7·10⁻⁴ für (**R**)-**80**. Obwohl auch der PZN-Ligand C_{2v}-symmetrisch ist, weist Komplex **78** $g_{\text{abs}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ für seine LLCT-Bande bei 470 nm auf. In den untersuchten Komplexen findet sich keine andere Bande die mit großen Dissymmetriefaktoren verbunden ist ($g_{\text{abs}} < 6 \cdot 10^{-3}$).

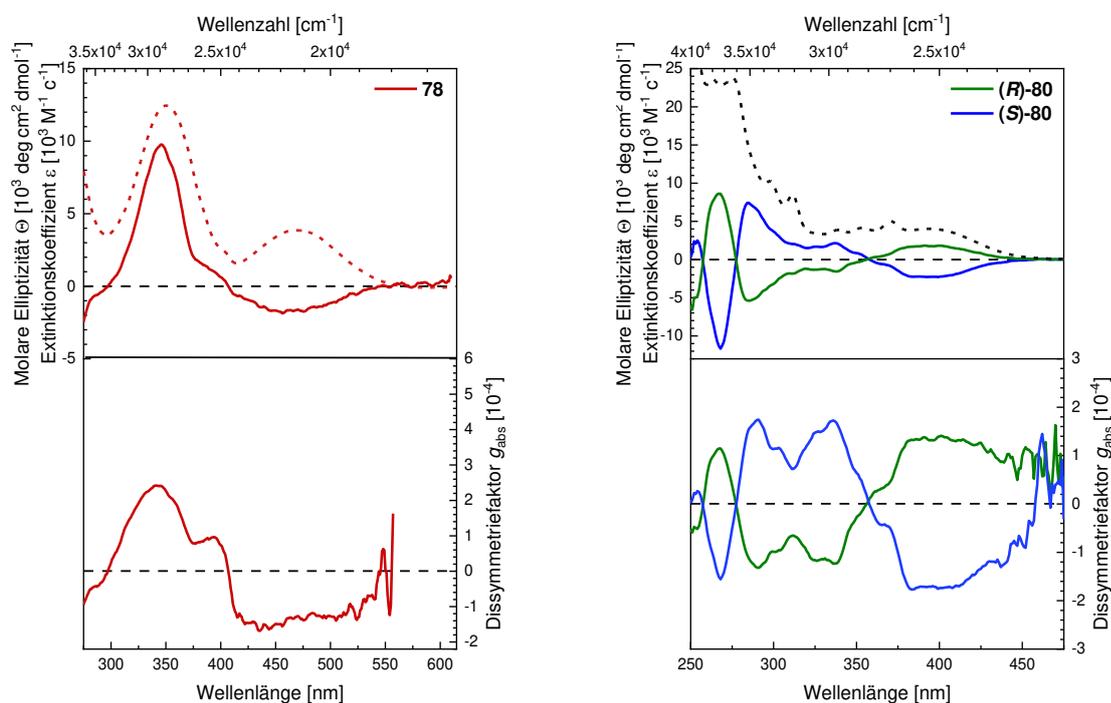


Abbildung 2.14: CD- (oben, durchgehend) und UV/Vis- (oben, gepunktet) Absorptionsspektren, sowie Dissymmetriefaktoren der Absorption g_{abs} (unten) der Komplexe [Cu(CAAC^{Ment})(PZN)] (**78**) und der Enantiomere von [Cu(CAAC^{Me})(*Cbz^{Me})] (**80**) in THF-Lösung.

Es lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen ϵ_{\max} der LLCT-Übergänge mit deren g_{abs} -Werten feststellen. Dies impliziert, dass auch entweder die magnetischen

Übergangsdipolmomente $|\overline{m}|$ oder der Winkel θ zwischen den Übergangsdipolmomenten von Komplex zu Komplex variieren. Es ist möglich, das Produkt von $|\overline{m}| \cdot \cos(\theta)$ des LLCT-Übergangs aus den experimentellen Daten abzuschätzen. Dazu wird die Oszillatorstärke f mit dem Maximalwert, der Halbwertsbreite (eng. full width at half maximum, FWHM) und der Energie der Absorptionsbande $\lambda_{\max, \text{abs}}$ aus den experimentellen UV/Vis-Absorptionsspektren abgeschätzt. Die jeweils angenommenen Werte sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst. Unter Verwendung der Abhängigkeit von $f \sim |\overline{\mu}|^2$,^[30] lässt sich zusammen mit g_{abs} via Formel (20) das Produkt $|\overline{m}| \cdot \cos(\theta)$ berechnen. Die abgeschätzten Werte von f und $|\overline{\mu}|$ der untersuchten CMA-Komplexe stehen im Einklang mit Werten ($f \approx 0.1$ und $|\overline{\mu}| \approx 3$ D) bekannter CMA-Verbindungen, die durch quantenchemische Berechnungen ermittelt wurden.^[126,134,139] Die von Justin Wieland M.Sc. durchgeführten DFT/TD-DFT-Rechnungen ergeben für die $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge der $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(^{\text{OMe}}\text{Cbz})]$ (**76**) und $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{PZN})]$ (**78**) verglichen mit den experimentellen Daten höhere Werte der Oszillatorstärken $f = 0.099$ (**76**) und $f = 0.12$ (**78**). Die Unterschiede lassen sich daraus erklären, dass die Rechnungen an Molekülen in der optimierten Grundzustandsgeometrie durchgeführt wurden. In dieser sorgen die coplanar zueinander angeordneten Ligandenebenen für eine hohe Oszillatorstärke f für den ${}^1\text{LLCT}$ -Übergang. In Lösung, *vide supra*, kann allerdings davon ausgegangen werden, dass eine Vielfalt von Geometrien bei RT verfügbar ist, von denen erwartet wird, dass sie, beispielsweise aufgrund größerer Torsionswinkel γ , kleinere Werte für f ergeben.

Tabelle 2.7. Zusammenfassung der aus den experimentellen CD- und UV/Vis-Absorptionsspektren abgeschätzten photophysikalischen Parameter des ${}^1\text{LLCT}$ -Übergangs der untersuchten CMA-Komplexe zur Berechnung des Produktes $|\overline{m}| \cdot \cos(\theta)$.

	ε_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	FWHM [μm ⁻¹]	f	$ \overline{\mu} $ [D]	g_{abs} [10 ⁻⁴]	$ \overline{m} \cdot \cos(\theta)$ [10 ⁻³ μ _B]
73	4500	370	0.32	0.061	2.2	0.2	1
75	4000	375	0.32	0.055	2.1	-0.9	-5
76	4600	385	0.35	0.070	2.4	1.0	6.4
74	5900	395	0.36	0.091	2.8	0.1	0.7
78	3850	470	0.36	0.059	2.4	-1.0	-6.6
(R)-80	4000	395	0.36	0.061	2.3	1.7	-10
(S)-80	4000	395	0.36	0.061	2.3	1.4	8.6

Das aus experimentellen Daten abgeschätzte Produkt $|\overline{m}| \cdot \cos(\theta)$ schwankt zwischen $0.7 \cdot 10^{-3}$ - $10 \cdot 10^{-3} \mu_{\text{B}}$ und ist besonders hoch für Verbindungen, die PZN- oder 1-Position substituierte Carbazolatliganden enthalten. Es liegt die Vermutung nahe, dass die verringerten Biege- bzw. Knickwinkel oder der vergrößerte Torsionswinkel für das größere Produkt $|\overline{m}| \cdot \cos(\theta)$ verantwortlich sind. Da $|\cos(\theta)| < 1$ gilt, kann der, beispielsweise für PZN-Komplex **78** erhaltene, Wert von $|\overline{m}| = 6.6 \cdot 10^{-3} \mu_{\text{B}}$ als Mindestwert angesehen werden. Verglichen mit Übergängen anderer molekularer Emitter, z.B. den f-f*-Übergängen in Lanthanidenkomplexen

2. Ergebnisse und Diskussion

($|\vec{m}| \approx 0.2 \mu_B$), oder dem MLCT eines vergleichbar großen Kupferkomplexes ($|\vec{m}| \approx 0.6 \mu_B$), erscheint der gefundene Wert verhältnismäßig niedrig.^[58] Der Grund für die kleinen Werte des Produkts $|\vec{m}| \cdot \cos(\theta)$, insbesondere für Cbz- und Cbz^{tBu}-Komplexe **73** und **74**, könnte daher sein, dass die Übergangsdipolmomente annähernd orthogonal zueinander stehen und sich somit $\cos(\theta) \approx 0$ ergibt. Ein solches Verhalten wurde bereits für die LLCT-Übergänge der Halbsandwichkomplexe [Cu(CAAC^{Ment})(Cp/Cp*)] (**68/69**), gefunden (*vide supra*). Tatsächlich lassen sich mit den QC-Rechnungen, die für die Komplexe [Cu(CAAC^{Me})(^{OMe}Cbz)] (**76**) und [Cu(CAAC^{Me})(PZN)] (**78**) durchgeführt wurden, Werte für den jeweiligen S₀→S₁-Übergänge $|\cos(\theta)| < 0.03$, bzw. $\theta \approx 91-92^\circ$, bestimmen. Aus den QC-Rechnungen ergeben sich auch die magnetischen Übergangsdipolmomenten $|\vec{m}| = 0.19 \mu_B$, für die LLCT-Übergänge der beiden Komplexe. Diese Werte sind, verglichen mit den erwähnten Komplexen aus der Literatur, realistisch.^[58] Weiterhin lassen sich für die aus den QC-Rechnungen erhaltenen Werte die Dissymmetriefaktoren g_{abs} ($-7 \cdot 10^{-5}$ für **76** und $-4 \cdot 10^{-5}$ für **78**) berechnen, die der Größenordnung der g_{abs} entsprechen, die aus den experimentellen Daten bestimmt wurden. Abweichungen ergeben sich einerseits aus der angesprochenen Überschätzung des elektrischen Dipolmoments $|\vec{\mu}|$ durch die QC-Rechnungen und andererseits aus der Ungenauigkeit mit denen v.a. der Winkel θ berechnet wurde. Letzteres muss dann auch für das abweichende Vorzeichen verantwortlich sein, welches für Komplex **76** gefunden wird.

Trotz der Ungenauigkeiten lässt sich vermutet, dass sich die geringen Werte, die für g_{abs} experimentell gefunden werden aus den Werten für $\theta \approx 90^\circ$ ergeben. Letztere lassen sich durch Einführen von Biege-, Knick- oder Torsionswinkel nur wenig beeinflussen, was aber dennoch dazu führt, dass im Gang von den Komplexen mit C_{2v}-symmetrischen Carbazolatdonoren **73** und **74**, hin zu den Komplexen mit einseitig substituierten Carbazolaten oder PZN-Ligand, der Absorptionsdissymmetriefaktor g_{abs} fast um Faktor 10 gesteigert werden kann.

Photolumineszenzstudien.

Die Carbazolatverbindungen **73-76** und **79-80** zeigen ein ähnliches Verhalten zueinander hinsichtlich der Abhängigkeit ihrer Anregungs- und Emissionsspektren von der Umgebung. Diese Abhängigkeit ist beispielhaft für [Cu(CAAC^{Me})(*Cbz)] **80** in Abb. 2.15 dargestellt. Die Spektren anderer Carbazolatkomplexe finden sich in den Abbildungen 5.5 und 5.6. Weiterhin sind Anregungs- und Emissionsspektren des PZN-Komplexes **78** in Abb. 2.16 dargestellt und relevante photophysikalische Parameter der untersuchten CMA-Komplexe in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

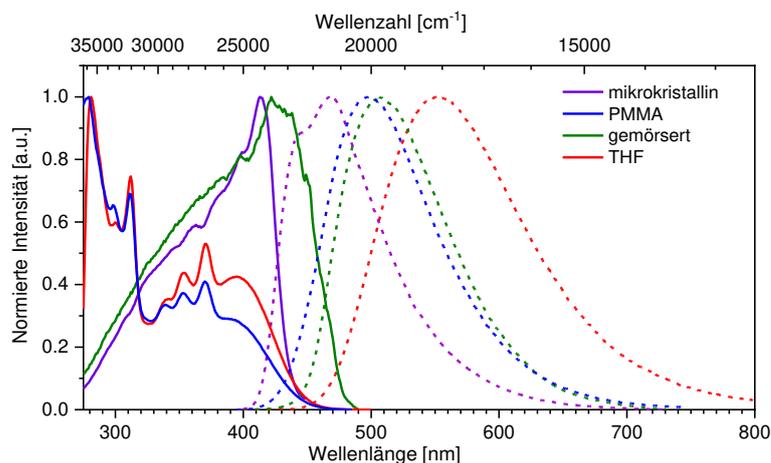


Abbildung 2.15: Normierte Emissionsspektren des Komplexes $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(^*\text{Cbz}^{\text{Me}})]$ (**80**) in verschiedenen Medien bei RT.

In starren, polaren Medien (mikrokristallin, PMMA) lässt sich eine Blauverschiebung der Emission feststellen. Bei Mörsern des mikrokristallinen Materials wird eine Rotverschiebung beobachtet, die noch größer ist, wenn die Verbindungen in THF gelöst sind ($c \approx 10^{-5}$ - 10^{-4}). Für CMA-Materialien ist bekannt, dass der angeregte $^1\text{LLCT}$ -Zustand weniger polar ist als der sehr polare Grundzustand. Außerdem zeigen die statischen elektrischen Dipolmomente der beiden Zustände in entgegengesetzte Richtungen.^[134,221] Da der Anregungsprozess schneller abläuft als die Reorganisation der Umgebung, führen polare Medien (THF, PMMA und mikrokristalline Umgebung) zur Destabilisierung des angeregten weniger polaren Zustands. Infolgedessen ist die Bande des LLCT in den Anregungsspektren der Komplexe hypsochrom verschoben.

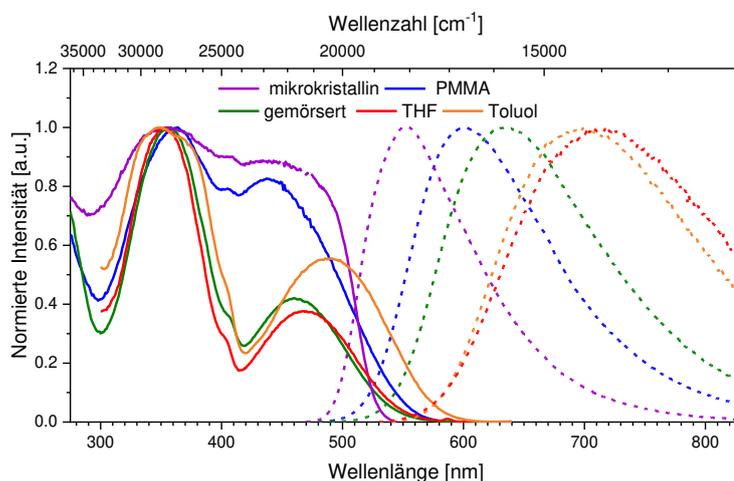


Abbildung 2.16: Normierte Emissionsspektren des Komplexes $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(\text{PZN})]$ (**78**) in verschiedenen Medien bei RT.

Im Gegensatz dazu erfährt der angeregte Zustand in der gemörserten Probe bzw. in Toluol weniger destabilisierende Einflüsse der Umgebung. Im Anregungsspektrum findet sich eine bathochrom verschobene LLCT-Bande. Nach der Anregung lassen starre Medien (PMMA, mikrokristallin) nur eine geringe Reorganisation der Umgebung zu. Der angeregte unpolare Zustand ist nur geringfügig stabilisiert, und die Emission ist mit großen Energien verbunden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Auch in der gemörserten Probe findet nur eine begrenzte Reorganisation der Umgebung statt. Die apparente Stokes-Verschiebung der Emission ist mit der in starren Medien vergleichbar. Im Gegensatz dazu können sich in Lösung die Lösungsmittelmoleküle um ein angeregtes Molekül herum reorganisieren und so den angeregten weniger polaren Zustand stabilisieren. In dieser reorganisierten Umgebung wird zusätzlich der polare Grundzustand destabilisiert. Die Emission ist dann mit einer starken bathochromen Verschiebung verbunden, für die die größte apparente Stokes-Verschiebung gefunden wird.

Tabelle 2.8: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten der Komplexe [Cu(Amid)(CAAC^R)] (**73-80**)

	Medium	λ_{\max} [nm]	τ [μs] ^a	ϕ	k_r [10^4s^{-1}] ^b
73	THF	509	2.7	0.88	32
	microkristallin	466	25.6 (72.3)/ 86.4 (27.7)	0.12	0.28
	gemörsert	492	4.8 (89.6)/ 34.2 (10.4)	0.44	5.6
	PMMA	473	6.8 (90.3)/ 31.5 (9.7)	0.53	5.8
74	THF	537	1.8	0.65	36
	gemörsert	519	1.8	0.91	51
	PMMA	485	3.2 (90.4)/ 15.7 (9.6)	0.13	2.9
75	THF	537	1.5	0.47	31
	microkristallin	476	2.3 (76.1)/ 5.6 (23.9)	0.15	4.9
	gemörsert	503	1.5 (94.0)/ 4.1 (5.1)	0.37	23
	PMMA	485	1.0 (92.6)/ 7.1 (7.4)	0.39	26
76	THF	540	0.86	0.38	44
	microkristallin	490	2.1 (88.0)/ 4.8 (12.0)	0.01	
	gemörsert	513	1.9 (90.9)/ 5.5 (9.1)	0.21	9.3
	PMMA	484	2.2 (89.5)/ 7.2 (10.5)	0.65	24
78	THF	715	0.032	0.004	
	Toluol	698	0.048	0.01	
	microkristallin	553	0.26 (12.5)/ 1.0 (87.5)	0.72	79
	gemörsert	635	0.09 (46.4)/ 0.25 (53.6)	0.12	70
	PMMA	601	0.16 (20.1)/ 0.53 (59.9)/ 1.0 (19.9)	0.29	67
79	THF	530	1.6	0.52	33
	microkristallin	440	1.1 (76.4)/ 2.3 (23.6)	0.27	20
	gemörsert	490	1.8	0.45	25
80	THF	550	1.3	0.36	28
	microkristallin	470	2.1 (76.4)/ 4.1 (23.6)	0.33	11
	gemörsert	505	1.9	0.63	33
	PMMA	498	1.8 (84.1)/ 4.8 (15.9)	0.13	5.7

a) Für Lebenszeiten, die mit zwei Exponentiellen gefittet wurden, sind die pre-exponentiellen Faktoren B in Klammern angegeben. ^d k_r wurde mit nach Amplituden gewichteten gemittelten Lebenszeiten τ_{av} berechnet.

Auch die weiteren photophysikalischen Parameter werden von der Umgebung, in der die CMA-Komplexe sich befinden beeinflusst. Gerade in THF-Lösung und gemörserten Proben lassen sich hohe PLQY ϕ von bis zu 0.91 für den Komplex [Cu(CAAC^{Ment})(Cbz^{tBu})] (**74**) finden, die mit hohen strahlenden Ratenkonstanten $k_r > 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ verbunden sind. Andererseits lassen sich

für rigide Medien (mikrokristallin und PMMA) teilweise längere Lebenszeiten τ , und kleinere PLQY ϕ finden, die zusammen $k_r < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) ergeben. Es lassen sich hier nur bedingt Zusammenhänge mit der Emissionswellenlänge oder den Kristallstrukturdaten ableiten. Grob lässt sich eine Zunahme der PLQY ϕ und k_r , bzw. eine Abnahme der Lebenszeiten τ bei bathochromer Emissionsverschiebung bemerken. Betrachtet man die k_r von CMA-Materialien im Allgemeinen, lassen sich eine Mehrzahl an Faktoren ausmachen, die diese beeinflussen. Darunter finden sich: 1) Die energetische Lage weiterer angeregter Zustände, zumeist eines carbazolatbasierten ^3LC , bezüglich der LLCT-Zustände.^[227] 2) Wechselwirkung der angeregten Moleküle mit umgebenden Dipolen.^[138] 3) Die Hemmung der Reorganisation der Emittermoleküle nach Anregung durch rigide Medien.^[121]

Die ^3LC -Zustände liegen in CMA-Materialien energetisch nahe den LLCT-Zuständen. Geraten erste energetisch weit unterhalb der letzteren, limitiert sich die k_r auf ein Niveau langsamer Phosphoreszenz ($< 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).^[228] Die Lage zueinander kann unter anderen durch die Umgebung und durch die energetische Lage der Donor- und Akzeptororbitale gesteuert werden. Da der ^3LC -Zustand ein ähnliches Dipolmoment verglichen zum Grundzustand aufweist wird dieser weniger von rigiden, bzw. polaren Medien destabilisiert, wie die LLCT-Zustände, und ist deshalb für die hypsochrome Emission wichtiger. Tatsächlich finden sich in den ermittelten Lebenszeitverläufen der Carbazolatkomplexe **73-74** und **79-80** in rigiden Medien weitere Lebenszeitkomponenten mit längerer Lebensdauer. Zusammen mit der vor allem für Cbz- und Cbz^{tBu}-Komplexe **73** und **74** in diesen Medien gefundenen geringere PLQY ϕ , resultieren niedrige k_r , welche zu ^3LC -Zuständen innerhalb des Carbazolatliganden passen.^[134] Teilweise finden sich auch in den zugehörigen Emissionsspektren Schulter, wie z.B. bei dem Emissionsspektrum des $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})(^*\text{Cbz}^{\text{Me}})]$ (**80**) im mikrokristallinen Zustand, welches bei 440 nm eine Vibrationsauflösung vermuten lässt. Dies spricht ebenfalls für die Beteiligung von ^3LC -Zuständen am Emissionsprozess.

Dipolwechselwirkungen, bzw. Excimerbildung, angeregter CMA-Komplexe mit ihren Nachbarn, können vor allem in mikrokristallinen Proben das Emissionsverhalten beeinflussen.^[227] Diese sollten sich bei sterisch weniger anspruchsvollen Molekülen stärker auswirken und abhängig davon, wie die Moleküle zueinander angeordnet sind den Emissionsprozess beschleunigen oder verlangsamen. Auch die Hemmung der Reorganisation der Emittermoleküle durch rigide Medien kann für den Emissionsprozess förderlich oder nachteilhaft sein. Werden die angeregten Moleküle in einer Geometrie „eingefroren“, in der der RISC-Prozess effizient ist, kann dies zu einer hohen k_r beitragen.^[221] Andererseits verhindert die rigide Umgebung, dass die LLCT-Zustände sich durch Reorganisation weiter gegenüber den ^3LC -Zuständen energetisch absenken.^[227] Dies sollte wiederum dazu beitragen, dass die strahlende Ratenkonstante k_r sinkt. Es sind in der Literatur tatsächlich Beispiele bekannt, in

2. Ergebnisse und Diskussion

denen beide Trends sich gegenseitig aufheben, und die hypsochrome und bathochrome Emission gleichschnell erfolgen.^[227]

Durch die Mehrzahl an möglichen Effekten, die die strahlende Ratenkonstante k_r beeinflussen ist es, wie erwähnt schwierig einzelne Trends herauszuarbeiten. Es erscheint aber, dass, wenn die LLCT-Zustände gegenüber dem ^3LC energetisch abgesenkt sind, letztere keine wesentliche Rolle für den Emissionsprozess spielen und sich Effekte wie die Verminderung der Reorganisation beobachten lassen. Dies kann z.B. bei der Verschiebung des LLCT-Übergangs zu einer niedrigeren Energie, durch die Einführung des stärkeren Donors PZN in **78**, gesehen werden. Hier wird die höchste k_r für die blauverschobene Emission in starren Medien gefunden. Bedingt kann dies in ähnlicher Weise auch für die k_r von ^4Bu -substituiertem **74** und dem Komplex mit $^*\text{Cbz}^{\text{Me}}$ -Ligand **80**, die etwas stärkere Donorliganden als die vergleichbaren Carbazolatkomplexe **73-76** bzw. **79** aufweisen, gefunden. Für diese ist der Wert in gemörserter Form höher als der in THF-Lösung. Ist der ^3LC -Zustand energetisch ausreichend destabilisiert, können auch höhere PLQY ϕ in starren Medien gefunden werden. Diese lassen sich durch verminderten nichtstrahlenden Zerfall erklären, da in rigiden Medien Quenchprozesse, z.B. durch Exciplexbildung oder durch Molekülrotationen, unterdrückt sind.

Da es sich bei PZN-Komplex **78** um den Emitter mit der höchsten strahlenden Ratenkonstante k_r aller hier untersuchten Komplexe handelt und gleichzeitig seine Emission, die am stärksten bathochrom verschobene ist, lohnt es sich dessen photophysikalischen Daten vertieft zu betrachten. Die k_r des PZN-Komplexes **78** liegen in allen Medien in der gleichen Größenordnung, selbst in THF und Toluol ($> 1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). Es ist jedoch anzumerken, dass in den letztgenannten Medien die Werte von k_r fehleranfälliger sind, da sie von $\text{PLQY } \phi \leq 0.01$ abgeleitet sind. Die zweite und dritte Lebensdauerkomponente von **78** in gemörserter, mikrokristalliner und PMMA-Umgebung scheinen sich nicht nachteilig auf die k_r auszuwirken. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sie nicht auf LC-Zustände zurückzuführen sind, da diese, *vide infra*, zu kleineren PLQY und kleineren k_r führen sollten. Es sind auch keine LC-Banden im UV/Vis-Absorptionsspektrum in THF oder PMMA in energetischer Nähe zum $^1\text{LLCT}$ -Übergang zu beobachten. Stattdessen könnte das Vorhandensein mehrerer Lebensdauerkomponenten auf eine begrenzte Reorganisation in Richtung des emittierenden Zustands hindeuten, wobei die Emission auch von komplexen Geometrien mit geringerer Oszillatorstärke f ausgehen könnte. Es fällt auf, dass die bathochrome Verschiebung der Emission von **78** verglichen mit den Carbazolatkomplexen größer ist. Insgesamt zeigt **78** höhere k_r als verwandte $[\text{Cu}(\text{Amid})(\text{CAAC}^{\text{Ad}})]$ -Verbindungen und konkurriert mit den $[\text{Au}(\text{Amid})(\text{CAAC}^{\text{Ad}})]$ -Verbindungen, welche k_r von bis zu $1.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ aufweisen.^[125] Dies verdeutlicht das Potenzial von Kupfer(I) sein höheres Homolog in Lumineszenzanwendungen zu ersetzen.

Zirkular polarisierte Lumineszenz.

Die CPL der Carbazolatkomplexe **73-76** und **80** in THF wurde von Dr. Jacopo Tessarolo im Arbeitskreis von Prof. Dr. Guido Clever untersucht. Leider korrespondiert die Emission der Komplexe **73-76**, **80** und des PZN-Komplexes **78** in THF nur mit sehr geringen Dissymmetriefaktoren der Emission g_{lum} die unterhalb der Nachweisgrenze der jeweils verwendeten Spektrometer ($\approx 1 \cdot 10^{-3}$) liegen. Verglichen mit dem 1LLCT sollte der 3LC ein niedrigeres μ aufweisen, was zu einem höheren g_{lum} führen könnte, *vide supra*. Darum wurde die CPL auch in PMMA-Matrix untersucht. Für Carbazolatverbindungen ergeben sich ebenfalls keine zuverlässigen Daten. Überraschenderweise konnte jedoch für den PZN-Komplex **78** ein g_{lum} von $-3 \cdot 10^{-3}$ (Abb. 2.17) nachgewiesen werden, der für verschiedene Proben und bei Erhöhung der Konzentration von 1 auf 2.5 Gew.-% reproduzierbar ist.

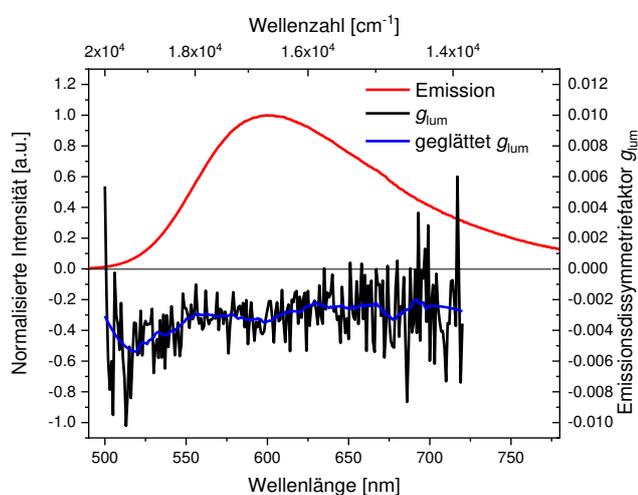


Abbildung 2.17: Dissymmetriefaktor g_{lum} der Emission von **78** in PMMA-Matrix.

Artefakte, die auf Lineardichroismus und Doppelbrechung zurückzuführen sind, wurden durch Messungen in verschiedenen Winkeln und Positionen der Filme weiter verringert. Um die Zuverlässigkeit der Versuchsanordnung für Polymerfilme weiterhin zu bestätigen, wurden das von L-Menthone abgeleitete Enantiomer des $[Cu(CAAC^{Ment})Cl]$ (**62**) in PMMA-Matrix ($c = 1$ Gew.-%) untersucht und $g_{lum} = 1 \cdot 10^{-3}$ erhalten (Abb. 5.4). Dieser Wert passt gut zu dem, der sich für die THF-Lösung des Komplexes, *vide supra*, finden lässt.^[144] Es ist zu beachten, dass die Emission von **62** in PMMA im Vergleich zur THF-Lösung hypsochrom verschoben ist, da die Excimerbildung in den starren Medien unterdrückt ist. Deshalb ähnelt die gefundene Emission der des Festkörpers.^[174,175,205]

Da der $g_{lum} = -3 \cdot 10^{-3}$ des PZN-Komplexes **78** in PMMA als zuverlässig erscheint, lässt sich der Wert mit anderen für die Anwendung in OLEDs geeigneten Verbindungen vergleichen. Obwohl g_{lum} in etwa so hoch ist, wie der der meisten organischen TADF-Emitter ($g_{lum} < 5 \cdot 10^{-3}$), weist Komplex **78** gleichzeitig eine fast um Faktor 10 höhere strahlende Ratenkonstante k_r auf. Zum weiteren Vergleich lässt sich die „Lichtstärke“ der CPL $B_{CPL} = \varepsilon \cdot \phi \cdot g_{lum}/2$ berechnen^[59,64] Der

2. Ergebnisse und Diskussion

daraus resultierende Wert von $1.9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ist mit anderen CPL-emittierenden Materialien vergleichbar und sogar besser als bei den meisten Ir^{III} - und Pt^{II} -Verbindungen mit vergleichbarer k_r .^[59]

Abschließend soll auf die beiden Fragestellungen eingegangen werden, warum von allen Komplexen nur $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{PZN})]$ (**78**) ein nachweisbares $g_{\text{lum}} = -3 \cdot 10^{-3}$ aufweist, und dies auch nur in PMMA-Matrix, nicht aber in THF- oder Toluollösung. Zur Frage, weshalb die Emission der untersuchten Carbazolatkomplexe in PMMA nicht mit einem vergleichbar großen g_{lum} , wie die des $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{PZN})]$ (**78**), verbunden ist, lässt sich ein möglicher Unterschied zwischen den Molekülen an den Reorganisationsprozessen der angeregten Zustände vermuten. Durch die Anregung in einen LLCT-Zustand werden die Amid-Liganden formal reduziert, wobei sich für den PZN-Liganden der Schmetterlingswinkel α im Vergleich zu Carbazolatliganden stärker abwinkeln sollte. Diese Theorie wird jedoch etwas gedämpft, da die von Justin Wieland M.Sc. mittels QC-Rechnungen erstellte, optimierte T_1 -Geometrie des PZN-Komplexes **78**, nur wenig Abweichung gegenüber der Grundzustandgeometrie aufweist. Ein ähnliches Verhalten, wurde bereits für den verwandten $[\text{Au}(\text{CAAC}^{\text{Ad}})(\text{PZN})]$ durch QC-Rechnungen von Romanov *et al* aufgezeigt.^[125] Dennoch lässt sich vermuten, dass in PMMA-Matrix der $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{PZN})]$ (**78**) stärkere Reorganisation zeigt als die Carbazolatkomplexe, was an der stärksten bathochromen Verschiebung der Emission im Vergleich zur Emission in mikrokristallinem Zustand festgemacht werden kann.

Um die Fragestellung anzugehen, inwieweit sich PMMA bzw. THF- und Toluollösung unterscheiden, sodass sich die Dissymmetrien der Emission des Komplex $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{PZN})]$ (**78**) in den Medien so stark unterscheiden, wurden zunächst CD-Spektren für die PMMA-Filme des Komplexes angefertigt, um auszuschließen, dass die Molekülstrukturen in den Medien grundsätzlich unterschiedlich sind. Da es nicht möglich war, PMMA-Filme mit reproduzierbarer Schichtdicke für UV/Vis- und CD-Messungen herzustellen, ist g_{abs} nicht zuverlässig berechenbar, liegt aber näherungsweise bei dem in THF gefundenen Wert ($g_{\text{abs}} \approx -1.0 \cdot 10^{-4}$) und liefert somit keine Erklärung für die unterschiedliche Dissymmetrie der Emission. Auch hier wurden Artefakte, die durch Lineardichroismus und Doppelbrechung entstehen könnten durch Mittelwertbildung mehrerer Messungen verringert und ebenfalls mit einem PMMA-Film des $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})\text{Cl}]$ **61** bestätigt, dass der Messaufbau für CD-Spektroskopie an Filmen geeignet ist. Für die MLCT-Bande des **61** bei 350 nm lässt sich ein $g_{\text{abs}} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ in Übereinstimmung mit den für in THF-Lösung, gefundenen Wert ($g_{\text{abs}}(350 \text{ nm}) \approx 3.4 \cdot 10^{-3}$) abschätzen.

Die unterschiedlichen Dissymmetrien der Emission des Komplex $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{PZN})]$ (**78**) in verschiedenen Medien müssen also auf die Eigenschaften der angeregten Zustände zurückgehen. Große Unterschiede der Dissymmetriefaktoren g zwischen Lösung und starren Medien werden oft mit Aggregation oder Excimerbildung der Emittermoleküle erklärt.^[229] Dies

wird insbesondere für planare Pt(II)-Komplexe und große (organische) π -Systeme erwartet und kann zu enormen Anstieg der Dissymmetrie führen.^[90] Einen ähnlicher Anstieg von g_{lum} fanden Wang *et al.* bei einer hoch geordneten Anordnung eines nicht-planaren phosphoreszierenden Cu^I-Komplexes, dessen g_{lum} in einer DMSO-Suspension vernachlässigbar ist und bei mikrokristallinen Filmen auf $5 \cdot 10^{-3}$ bzw. bei mikrokristallen sogar auf bis zu $10 \cdot 10^{-3}$ ansteigt.^[147] Allerdings erscheint die Excimere- oder Exciplexbildung, auf die die Steigerung der Dissymmetrie in den aufgeführten Fällen zurückzuführen ist, aufgrund der Konzentrationen von 1-2.5 Gew.-%, die zur Untersuchung des PZN-Komplexes verwendet wurden, als unwahrscheinlich.

Eine alternative Erklärung könnte sein, dass in PMMA gegenüber THF limitierte, aber gegenüber den Carbazolatkomplexen, dennoch mögliche Reorganisation dazu führt, dass eine Molekülgeometrie eines angeregten Zustands entsteht, aus der der strahlende Desaktivierungsprozess mit einem größeren g_{lum} verbunden ist. Der chaotischere Reorganisationsprozess wird durch die drei Komponenten angedeutet, die für den Fit des Lebenszeitverlaufs erforderlich sind (Tabelle 2.8). Das zunehmende g_{lum} bei höheren Energien ($5 \cdot 10^{-3}$ bei 520 nm) deutet darauf hin, dass für weniger reorganisierte und höherenergetische Spezies noch höhere Werte gefunden werden können. Es ist jedoch zu beachten, dass diese Werte aufgrund der geringeren Emissionsintensität fehleranfällig sind.

Wenn die geringere Reorganisation in PMMA tatsächlich zu dem höheren g_{lum} führt, so ist diese nicht mit einer drastischen Verringerung der strahlenden Ratenkonstante k_r verbunden. Dies könnte durch einen von zwei Extremfällen oder eine Kombination aus beiden erklärt werden: 1) Das elektronische Dipolmoment μ fällt ab, woraufhin sich auch die Fluoreszenzratenkonstante k_F verringert, da $g_{lum}^2 \sim (k_F)^{-1} \sim \mu^{-2}$. Dies muss aber durch einen schnelleren RISC-Prozess also größerer k_{RISC} , ausgeglichen werden und weiter zu beachten ist, dass k_F nicht kleiner als $k_r = 67 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ sein kann. Oder 2) Das Produkt von $|\overline{m}| \cdot \cos(\theta)$ ist für den Emissionsprozess wesentlich größer als für den Absorptionsprozess. Nimmt man für den ersten Fall $k_{RISC} \gg k_F$ und damit $k_r \approx k_F$ an, so lässt sich der maximal mögliche Wert für $|\overline{m}| \cdot \cos(\theta)$ des emissiven Übergangs ($S_1 \rightarrow S_0$) aus Formel (20) berechnen. Aus $k_F = 67 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $\nu_{max} = 19,000 \text{ cm}^{-1}$ werden die f (0.0022) und $|\overline{\mu}|$ (0.50 D) angenähert. Mit $|g_{lum}| = 0.0034$ wird ein Wert von $|\overline{m}| \cdot \cos \theta = 0.046 \mu_B$ berechnet. Für den zweiten Extremfall nehmen wir den für die $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbande gefundenen Wert $|\overline{\mu}| = 2.4 \text{ D}$ an. Daraus ergibt sich $f = 0.05$ und mit $|g_{lum}| = 0.0034$ ein $|\overline{m}| \cdot \cos \theta = 0.22 \mu_B$. In beiden Extremfällen, dem minimalen Wert von k_F und dem maximalen Wert des Produkts $|\overline{m}| \cdot \cos \theta$, ist letzterer um 7-33 größer als der geschätzte Wert des Absorptionsprozesses von $|\overline{m}| \cdot \cos \theta = 0.0066 \mu_B$. Dennoch erscheint selbst der Wert von $0.22 \mu_B$, insbesondere wenn $\cos \theta \approx \pm 1$, realistisch unter Anbetracht, eines ähnlich großen $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ -analogen Komplex, für den

2. Ergebnisse und Diskussion

$|\overline{m}| = 0.6 \mu_B$ berichtet wurde.^[149] Die von Justin Wieland M.Sc. durchgeführten QC-Rechnungen, *vide supra*, die für die Absorption der Komplexe $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{OMeCbz})]$ (**76**) und $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{PZN})]$ (**78**) durchgeführt wurden zeigen, dass das magnetische Übergangsdipolmoment des ${}^1\text{LLCT}$ -Übergangs von CMA-Materialien durchaus mit $0.18 \mu_B$ verbunden sein kann.

Abschließend kann keine eindeutige Erklärung für die relativ großen g_{lum} - und B_{CPL} -Werte von $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{PZN})]$ (**78**) getroffen werden, warum nur diese Verbindung ein nachweisbares g_{lum} zeigt und warum es nur in PMMA nachweisbar ist. Da die Werte jedoch zuverlässig erscheinen, sollte diese Arbeit dazu anregen, alle chiralen, einigermaßen guten Emitter auf ihre chiroptischen Eigenschaften zu untersuchen bzw. einfache chirale Motive in achirale Emitter einzuführen. Letztere sollten sich idealerweise in der Nähe von Molekülteilen befinden, die am emissiven Übergang beteiligt sind.

2.3.4. Zusammenfassung

Da die Informationen über die chiroptischen Eigenschaften von Kupfer(I)-emittern sowie von metallorganischen TADF-Emittern im Allgemeinen spärlich sind, wurde mit dieser Arbeit versucht, ihren Umfang zu erweitern. Diese Arbeit bietet weiterhin auch den ersten Einblick in die chiroptischen Eigenschaften von CMA-Materialien. Es wurde eine Beziehung zwischen g_{abs} und den Torsions-, Biege- und Knickwinkeln festgestellt. Die Einführung dieser führt zu einer Erhöhung des Produkts $|\overline{m}| \cdot \cos(\theta)$. Eine Übertragung dieser Erkenntnisse auf den Einfluss dieser Winkel auf den Dissymmetriefaktor der Emission g_{lum} konnte nicht gezeigt werden, ist aber wahrscheinlich. Auch wenn es keine endgültige Erklärung für den hohen $g_{\text{lum}} = -3 \cdot 10^{-3}$ der PZN-Verbindung **78** in PMMA gibt, so zeigt dieser Wert doch das große Potenzial der Verbindungsklasse für den Einsatz als CPL-Emitter in elektrisch betriebenen Anwendungen. Dies gilt insbesondere, wenn man die hohe k_r von bis zu $79 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ berücksichtigt.

2.4. CPL und TADF von Kupfer(I)-komplexen mit dem C₂-symmetrischen Akzeptorliganden BINAP

Die Herstellung von OLEDs und die Untersuchungen ihrer Elektrolumineszenz wurden im Arbeitskreis von Prof. Jens Pflaum am Lehrstuhl für Experimentelle Physik VI der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, von Björn Ewald M.Sc., Thomas Ferschke M.Sc. und Maximilian Rödel M.Sc. durchgeführt.

Basierend auf den Ergebnissen dieses Unterkapitels wurde das Patent DE 10 2021 128 889.4 angemeldet.

2.4.1. Einleitung

Zum Angehen der modernen Herausforderung effiziente CPL-Emitter zu designen, also solche, die gleichzeitig eine hohe strahlende Ratenkonstante k_r und Emissionsdissymmetrie g_{lum} aufweisen, lassen sich zwei Strategien identifizieren. Im vorherigen Kapitel wurde die Strategie verfolgt, simple chirale Strukturelemente an bekannten Emittermaterialien, die hohe k_r aufweisen, einzuführen, um damit Emissionsdissymmetrien zu erhalten. Die gefundenen Dissymmetrien g verblieben allerdings größtenteils im Bereich $g = 10^{-5}$ - 10^{-3} , was für Anwendungen wie Biosensing oder CPOLEDs zu gering ist.^[217,218] Eine alternative Strategie ist es vielversprechende chirale Struktur motive auszunutzen, mit denen bisher hohe Emissionsdissymmetrien g_{lum} erreicht worden sind und diese durch Modifikation mit höheren k_r zu kombinieren.

Axial chirale Biphenyl- und Binaphtylmotiven, finden sich in diversen CPL-Emittermaterialien wieder. Dazu zählen phosphoreszierende Übergangsmetallverbindungen, wie den Platin(II)- und Ru(II)-Komplexen **9** und **15**, sowie organische TADF-Emitter, wie dem TICT-Emitter **18**. Diese zeigen hohe Werte für den Emissionsdissymmetriefaktor $g_{lum} = 2 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$. Fluoreszierende Binaphtylverbindungen weisen darüber hinaus eine der aussichtsreichsten Kombinationen aus PLQY ϕ und Emissionsdissymmetriefaktor g_{lum} , welche beide relevante Werte für die „Leuchtstärke“ der CPL B_{CPL} darstellen, auf.^[56]

Die Kombination aus axial chiralen Struktur motiven und Kupfer(I) als photoaktivem Metallzentrum bildet eine Substanzklasse, mit potenziell hohen Dissymmetrien und weiteren für Lumineszenzanwendungen geeigneten Eigenschaften. Kupfer(I)-komplexe sind für den MLCT- und LLCT-Charakter ihrer angeregten Zustände, bekannt, die für hohe strahlende Ratenkonstanten k_r sorgen.^[131,160–171] Weiterhin schließt die d¹⁰-Elektronenkonfiguration niederenergetische MC d-d*-Übergänge aus, die zu einer vorzeitigen Desaktivierung der angeregten Zustände führen können und so die PLQY ϕ verringern würden. Ferner weisen d¹⁰-Metallkomplexe eine flexible Koordinationssphäre auf, die eine einfache chemische Feinjustierung der Lumineszenzeigenschaften ermöglicht.

2. Ergebnisse und Diskussion

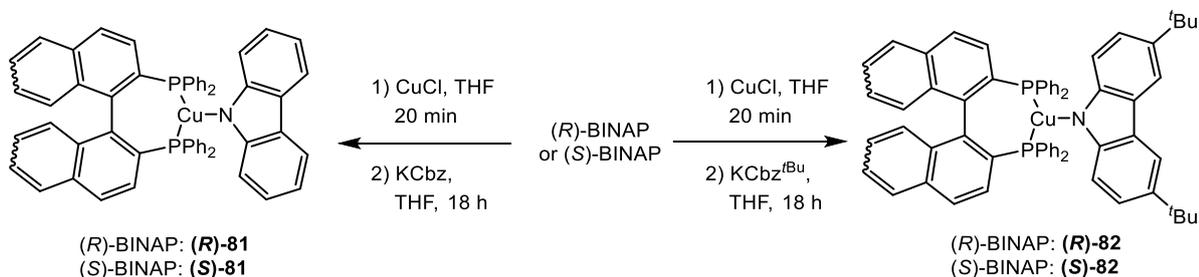
Tatsächlich finden sich mit dem [2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- (BINAP-)Liganden, axial chirale Strukturelemente, in BINAP-Kupfer(I)-Komplexen wieder, die bereits auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht worden sind. Die Emission dieser Komplexe erreicht herausragende Emissionsdissymmetrien g_{lum} von bis zu $2 \cdot 10^{-2}$.^[146,147]

Anhand der Erfahrungen der vorangegangenen Kapitel, wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass das chirale Strukturelement einen großen Orbitalbeitrag zu den strahlenden Übergängen leisten muss, um hohe Dissymmetrie der Emission zu erhalten. Der BINAP-Ligand ist dafür bekannt, dass sein LUMO sehr stark an seinem Binaphthylsubstituenten lokalisiert ist.^[230,231] Er sollte also als Akzeptoreinheit in einem Donor-Metall-Akzeptorkomplex fungieren können, wenn er mit einem ausreichend starken Donorliganden, wie substituierten Carbazolatliganden, kombiniert wird. Das chirale Strukturmotiv hätte dann Orbitalbeitrag an den strahlenden Übergänge. Gleichzeitig werden durch Einführen der zusätzlichen Arylsubstituenten auch weitere π, π^* -LC-Zustände eingeführt, mit dem die niederenergetischen LLCT-Zustände koppeln können. Dies vermag den RISC-Prozess zu beschleunigen und könnte zu einer hohen strahlenden Ratenkonstante k_r der resultierenden Komplexe beitragen.^[141]

Es wurden deshalb Komplexe des Typs $[\text{Cu}((R/S)\text{-BINAP})(\text{Cbz}^R)]$, deren Chiralität sich von wohlfeilem (*R*)- und (*S*)-BINAP ableitet, synthetisiert und auf ihre photophysikalischen und chiroptischen Eigenschaften untersucht.

2.4.2. Synthese und Charakterisierung

Komplexe der Form $[\text{Cu}((R/S)\text{-BINAP})(\text{Cbz}^R)]$ mit $R = \text{H}$ (**(*R/S*)-81**) bzw. $R = \text{tBu}$ (**(*R/S*)-82**) können, wie in Schema 2.6 gezeigt, durch Salzeliminierung ausgehend von den Kaliumsalzen der jeweiligen Carbazolate und $[\text{Cu}_2((R/S)\text{-BINAP})_2(\mu^2\text{-Cl})_2]$ (**83**) in THF erhalten werden. Letzteres bildet sich innerhalb weniger Minuten bei Zugabe von CuCl zu einer Lösung aus (*R/S*)-BINAP in THF.



Schema 2.6: Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz}^R)]$ -Komplexen.

Die Koordination der Kupferatome an die bidentate Liganden lässt sich durch die Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale erkennen. Diese verschieben sich von -15.4 ppm für den freien BINAP-Liganden zu -5.5 ppm für den Chloridokomplex **83** zu -1.0 ppm für den

Cbz-Komplex **81**, bzw. zu -1.3 ppm für den Cbz^{tBu}-Komplex **82**. Gleichzeitig ist die Verbreiterung des ³¹P-NMR-Signals ein weiteres Indiz für die Koordination der ⁶³Cu- und ⁶⁵Cu-Atome mit Kernspin = -3/2.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Weiterhin wurde die Existenz und Zusammensetzung der Komplexe [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**) und [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) durch Elementaranalysen und Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall bestätigt. Letztere wurden von Dr. Carsten Lenczyk durchgeführt und bestätigen auch die jeweilige Händigkeit der Verbindungen. Einkristalle, welche für Röntgenbeugungsexperimente geeignet sind, konnten durch Diffusion einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in gesättigte THF- oder DCM-Lösungen der jeweiligen Komplexe erhalten werden. Für die beiden (*R*)-Enantiomere sind die Molekülstrukturen im Einkristall in Abb. 2.18 gezeigt und die zugehörigen (*S*)-Enantiomere in Abb. 5.2. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die strukturverwandten Komplexe [Cu₂(BINAP)₂(μ²-Cl)₂] (**83**)^[232], [Cu(BINAP)(3,5-Dimethylpyrazol)](BF₄) (**84**)^[231] und [Cu(Cbz)(PPh₃)₂] (**85**)^[171] ebenfalls mit in die Tabelle 2.18 aufgenommen.

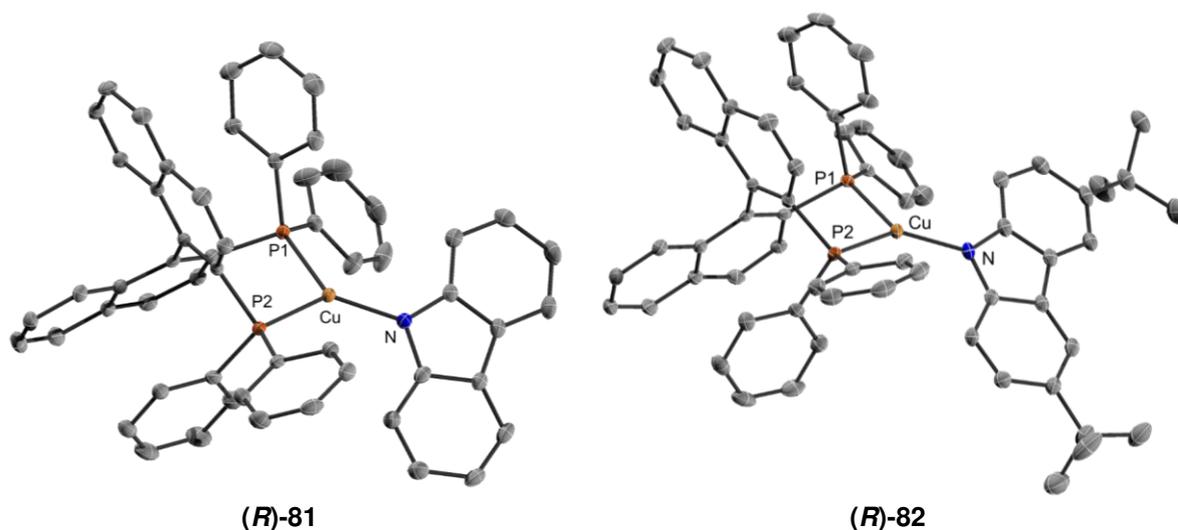


Abbildung 2.18: Molekülstruktur der BINAP-Komplexe (**R**)-**81** und (**R**)-**82** im Festkörper bei 100 K. Wasserstoffatome und weitere unabhängige Moleküle in den Elementarzellen sind nicht dargestellt. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Wie auch der bekannte PPh₃-Komplex **85** zeigen die Komplexe [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**) und [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) eine nahezu ideale trigonale Koordination des Kupfer(I)-Zentrums. Dies kann an der Summe der Winkel P(1)-Cu-P(2), N-Cu-P(1) und N-Cu-P(2) von etwa 360° abgelesen werden. Die leichte Abweichung von diesem Wert in Pyrazolkomplex **84** (357.88(12)°) lässt sich durch die sich im Einkristall ausbildende schwache Koordination des Anions BF₄⁻ erklären.^[231] Weiterhin werden, für BINAP-Komplexe typische, kleine Winkel P(1)-Cu-P(2) ≈ 100° gefunden.^[233] Die N-Cu-P Winkel ergeben sich dann zu größeren Werten von etwa 130°. Für diese N-Cu-P(1)- und N-Cu-P(2)-Winkel lassen sich für den Cbz^{tBu}-Komplex **82**

2. Ergebnisse und Diskussion

leichte Unterschiede von ca. 3° zueinander finden. Diese sind größer als für Cbz-Komplex **81** (0.5°) aber im Vergleich mit PPh₃-Komplex **85** (15.7°) gering.

Die Cu–P(1)- und Cu–P(2)-Abstände liegen in den für BINAP-Cu^I-Komplexe erwarteten Bereich von 2.24-2.28 Å. Auch hier weicht der Pyrazolkomplex **84** mit Cu–P(1) > 2.5 Å, aufgrund der schwachen Koordination des Anions, stärker ab. Für den Cbz^{tBu}-Komplex **82** sind die Cu-P-Bindungen etwas länger (2.2519(8)/2.2711(8) Å) als die des Cbz-Komplexes **81** (2.2430(8)/2.2577(9) Å) und weichen stärker voneinander ab. Die Abweichung voneinander ist allerdings ebenfalls weniger ausgeprägt als für PPh₃-Komplex **85**.

Die Cu-N-Abstände sind mit etwa 1.92 Å der hergestellten Cbz^R-Komplexen **81** und **82** kürzer als bei den bekannten Cbz-Komplex **85** (1.9499(11) Å), aber länger als in CMA-Komplexen (1.86-1.88 Å), *vide supra*.

Tabbelle 2.9: Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) um das Cu^I-Zentrum und Torsionswinkel γ der (*R*)-Enantiomere der BINAP-Komplexe (**R**)-**1** und (**R**)-**2** und ausgewählter verwandter Kupfer(I)-Phosphankomplexe

	(<i>R</i>)- 81	(<i>R</i>)- 82	83 ^[232]	84 ^[231]	85 ^[171]
Cu–P(1)	2.2430(8)	2.2519(8)	2.2571(14)	2.533(6)	2.2765(4)
Cu–P(2)	2.2577(9)	2.2711(8)	2.2621(14)	2.2596(5)	2.2467(4)
Cu–N	1.919(2)	1.917(2)		1.970(2)	1.9499(11)
P(1)-Cu-P(2)	101.09(3)	98.85(3)	100.15(5)	102.07(2)	123.616(14)
N-Cu-P(1)	128.95(7)	132.00(8)		126.64(5)	115.34(3)
N-Cu-P(2)	129.51(7)	129.00(8)		129.76(5)	121.05(3)
Winkelsumme	359.55(17)	359.85(19)		357.88(12)	360.01(7)
Torsion γ	29.15(10)	26.34(18)			40.779(41)

Als einen weiteren interessanten Strukturparameter, lässt sich, analog zu den CMA-Materialien, der Torsionswinkel γ identifizieren. Dieser wird als Winkel zwischen der Cbz^R-Ebene und der Ebene der P(1)-Cu-P(2)-Atome definiert. Dieser Winkel γ verdreht die π -Flächen der Cbz^R-Donorliganden und den Akzeptororbitalen des BINAPs zueinander und sollte somit Einfluss auf die erwarteten LLCT-Übergänge nehmen. Ebenfalls sollte der Torsionswinkel γ sich auf für TADF relevante Parameter wie die Energieaufspaltung $\Delta E(S_1-T_1)$ nehmen. Für die hergestellten BINAP-Komplexe **81** und **82** werden Torsionswinkel von 29.15(10) Å bzw. 26.34(18) Å gefunden, welche kleiner sind als die für den PPh₃-Komplex **85** berichteten (40.779(41) Å).

Es ist beachtenswert, dass C-H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen dem BINAP- und den Cbz-Liganden benachbarter Komplex- und kokristallisierter Lösungsmittelmoleküle im einkristallinen Festkörper auftreten. Diese sind in Abb. 2.19 veranschaulicht und wirken stabilisierend auf den elektronischen Grundzustand aus.

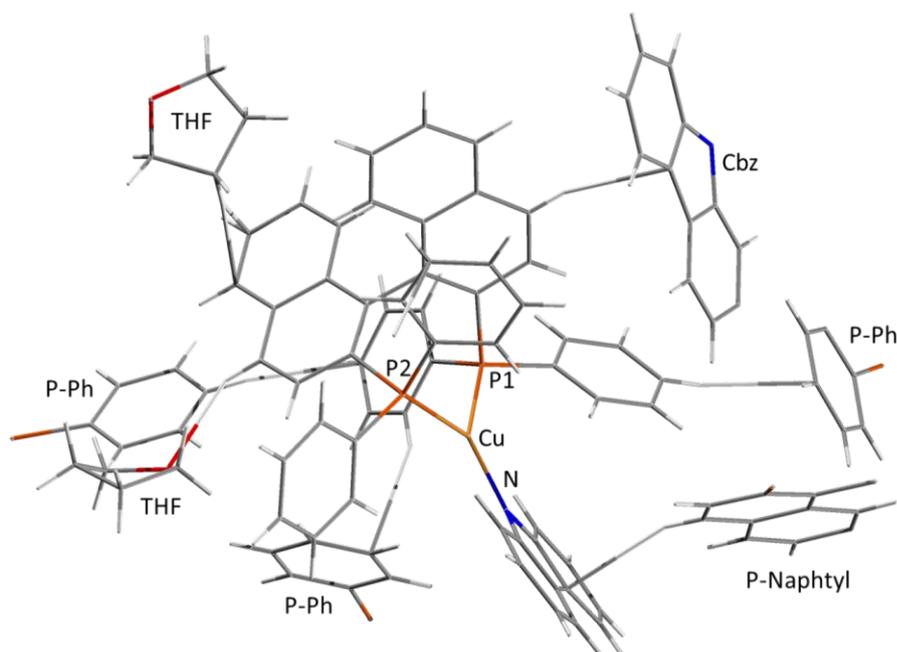


Abbildung 2.19: Darstellung der Molekülstruktur des BINAP-Komplexes (**S**)-**81** im Festkörper bei 100 K, zur Veranschaulichung der C-H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen dem BINAP- und den Cbz-Liganden benachbarter Komplex- und cokristallisierter Lösungsmittelmoleküle.

Angeregte CT-Zustände, die eine andere Elektronendichteverteilung aufweisen, würden allerdings durch diese destabilisiert, *vide infra*. Wie sich die gefundenen Strukturparameter und die C-H \cdots π -Wechselwirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften auswirken, wird bei der, der Diskussion der elektrochemischen Eigenschaften folgenden, Betrachtung dieser aufgezeigt.

Elektrochemische Untersuchungen.

Als mögliche Emittler für elektrisch betriebene Bauteile, halten die elektrochemischen Eigenschaften wichtige Informationen zu Redoxprozessen und Stabilität der untersuchten Komplexe parat. Es wurden deshalb die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**) und [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) mittels CV in THF untersucht. Die zugehörigen Zyklovoltammogramme sind in Abb. 5.21 zusammengefasst. Die Redoxpotentiale wurden mit Ferrocen als internem Bezugspunkt bestimmt und auf das Ferrocenium/Ferrocen-Redoxpaar bei 0.63 eV bezogen.^[182] Die Komplexe zeigen vom Cbz^R-Liganden abhängige, quasi-reversible Oxidationspotentiale von 0.64 V (**81**) bzw. 0.46 V (**82**), was sich auch gut in der Differenz der, von Prof. Andreas Steffen berechneten, HOMO-Energien (-4.60 eV (**81**) und -4.47 eV (**82**)) widerspiegelt. In Übereinstimmung mit den berechneten, zueinander sehr ähnlichen LUMO-Energien von -1.89 eV (**81**) und -1.90 eV (**82**), die sich hauptsächlich am BINAP-Liganden befinden, wird für beide eine irreversible Reduktion bei ca. -2.0 V beobachtet. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die niederenergetischen Übergänge von LLCT-Beiträgen dominiert werden.

2.4.3. Photophysikalische und Chiroptische Eigenschaften

Die photophysikalischen und chiroptischen Eigenschaften der BINAP-Komplexe **81** und **82** wurden in mehreren Medien untersucht, um einerseits eine umfassende Interpretation der Daten zu ermöglichen und andererseits Bedingungen zu identifizieren, zu denen die Komplexe als Emittiermaterialien in elektronisch betriebenen Bauteilen eingesetzt werden können. Da es sich bei den Verbindungen um sehr komplexe Systeme handelt, deren Liganden und Substituenten eine Vielzahl von Übergängen, innerhalb und zueinander ermöglichen, wurden von Prof. Andreas Steffen DFT/TD-DFT-Rechnungen durchgeführt. Diese geben wertvolle Informationen zu den zugrunde liegenden elektronischen Übergängen.

Zunächst wurde UV/Vis-Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie in Lösung und Polymerfilmen durchgeführt. Durch das Arbeiten mit verdünnten Lösungen ($c \approx 10^{-4}$ - 10^3 M⁻¹), bzw. Filmen ($c \approx 1$ Gew.-%) können Aggregationseffekte ausgeschlossen und elektronische Übergänge auf molekularer Ebene analysiert werden. Zur Untersuchung, welchen Einfluss die Umgebung auf den Emissionsprozess bzw. die Reorganisationsprozesse der Emitter hat, wurden weitere Messungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, in diversen Matrizen und auch der mikrokristallinen und gemörserten Proben durchgeführt. Auch wurde das Verhalten gegenüber eines Lumineszenzquencher in Lösung untersucht, um weitere Einsicht in das Verhalten der angeregten Triplettzustände der Komplexe zu erhalten. Ferner wurden temperaturabhängige Studien angestellt, um Daten für die Analyse der reinen Singulett- und Triplettlebenszeiten zu erwerben, wodurch TADF als Emissionsmechanismus nachgewiesen werden kann. Auch lassen sich mit diesen Messungen Hinweise zu k_{RISC} und k_{F} sammeln, die allgemein und auch in Bezug auf CPL relevant sind, *vide supra*. Weiterhin wurden die chiroptischen Eigenschaften mittels CD- und CPL-Spektroskopie in THF aufgeklärt. Schließlich gelang im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Jens Pflaum, der Beweis, dass der Cbz-Komplex **81** als Emitter in OLEDs eingesetzt werden kann.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen [Cu(BINAP)(Cbz^R)] (**81/82**) in THF Abb. 2.20 (links) gezeigt. Um über den Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen hinaus die Zuordnung der Absorptionsbanden zu zugrundeliegenden Übergängen zu bestätigen, wurden von Prof. Andreas Steffen DFT/TD-DFT-Rechnungen für die Komplexe durchgeführt. Ausgewählte Ergebnisse für den Cbz-Komplex **81** finden sich in Abb. 2.20 (rechts).

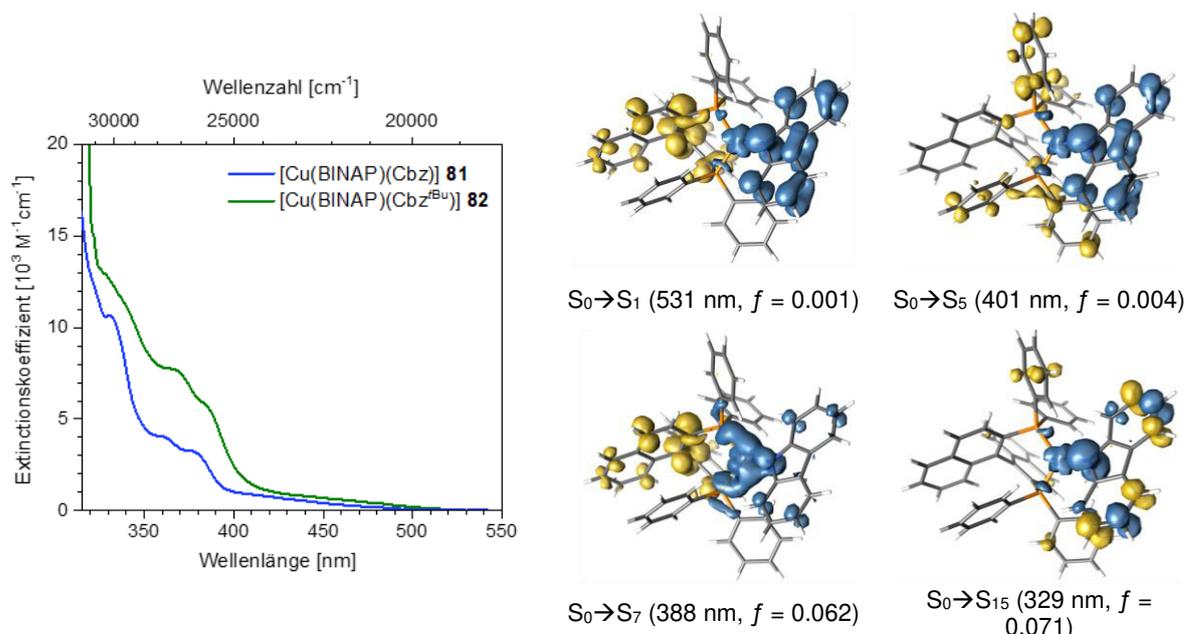


Abbildung 2.20: UV/Vis-Absorptionsspektren BINAP-Komplexe **81** und **82** (links), sowie Elektronendichtedifferenzen zwischen S_0 - und ausgewählten angeregten S_n -Zuständen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz})]$ (**81**) (Blau: Abnahme von Elektronendichte; Gold: Zunahme von Elektronendichte).

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der BINAP-Komplexe **81** und **82** sind in THF-Lösung sehr ähnlich zueinander und umfassen vier Hauptbanden. Sehr breite niederenergetische Banden zwischen 400-500 nm, verbunden mit kleinen Extinktionskoeffizienten $\epsilon < 1,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, weisen auf orbitalüberlapp- und symmetrieverbotene Übergänge hin. Diese haben nach den QC-Rechnungen $\text{Cbz} \rightarrow \text{BINAP-LLCT}$ -Charakter mit $\text{Cu} \rightarrow \text{BINAP-MLCT}$ -Beimischung (Abb. 2.20, $S_0 \rightarrow S_1$). Die Absorptionsbande zwischen 350-400 nm, welche $\epsilon \approx 4,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**81**) bzw. $6,500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**82**), aufweist, ist auf Übergänge mit überwiegendem $\text{Cu} \rightarrow \text{BINAP-MLCT}$ -Charakter zurückzuführen (Abb. 2.20, $S_0 \rightarrow S_{5/7}$). Dahingegen lässt sich die intensive Absorption zwischen 320-400 nm durch Cbz^{R} -basierte LC-Zustände erklären (Abb. 2.20, $S_0 \rightarrow S_{15}$), die aber auch MLCT-Beimischung enthalten. Hochenergetische Absorptionen von $< 320 \text{ nm}$ mit $\epsilon = 40.000\text{-}50.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ können LC $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen der PPh_2 - und Naphthylsubstituenten zugeordnet werden.

Photolumineszenzstudien in Lösung.

Die Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz})]$ **81** und $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz}^{\text{tBu}})]$ **82** in diversen Umgebungen sind in den Abbildungen 2.21 und 2.22 gezeigt und wichtige photophysikalische Daten in Tabelle 2.10 festgehalten.

Die Emission von $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{BINAP})]$ (**81**) in THF-Lösung ist sehr breit und zeigt ein Emissionmaximum $\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$. Die kurze Lebensdauer $\tau_{\text{av}} = 190 \text{ ns}$ weist, verbunden mit der kleinen PLQY $\phi \approx 0.01$, auf einen effizienten nichtstrahlenden Zerfall hin. Dennoch lässt

2. Ergebnisse und Diskussion

sich aus den Daten eine strahlende Ratenkonstante von $k_r = 6.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ abschätzen, was darauf hindeutet, dass am Emissionsprozess eine mäßig effiziente TADF aus $^1/3\text{LLCT}$ -Zuständen beteiligt ist. Ferner führen Lösungsmittel mit geringerer Polarität, wie Toluol oder Cyclohexan, zu hypsochromer Verschiebung zu $\lambda_{\text{max}} = 577 \text{ nm}$ bzw. 565 nm . Dieser schwache positive Solvatochromismus weist darauf hin, dass die angeregten CT-Zustände stärker polar sind als der Grundzustand.

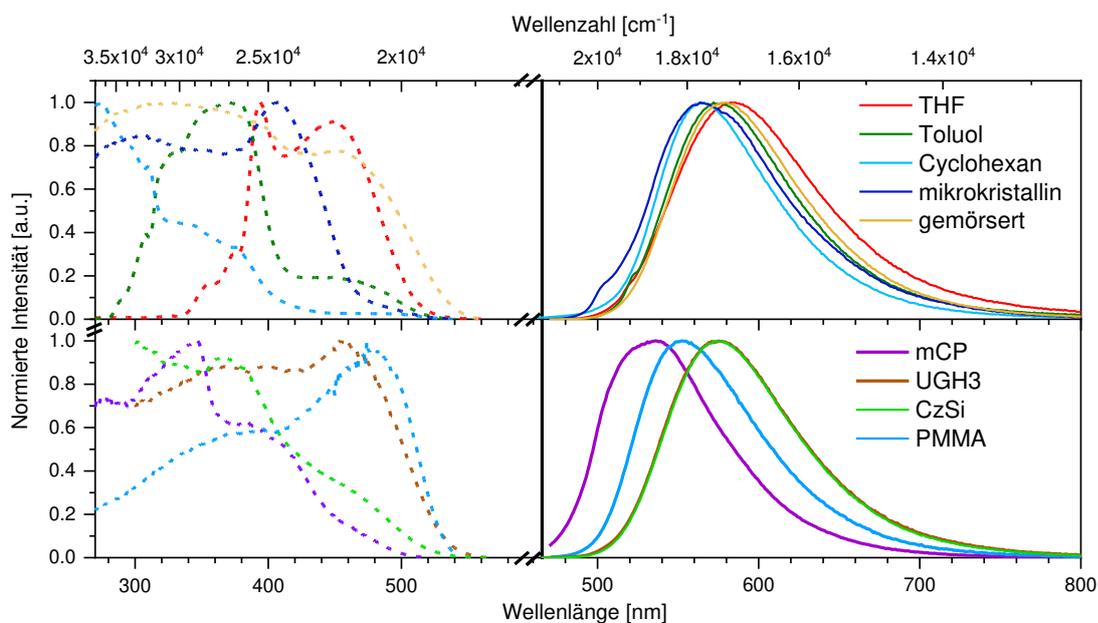


Abbildung 2.21: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgehend) von $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz})]$ **81** in diversen Medien.

Die elektronendonierenden ^tBu -Substituenten des $\text{Cbz}^{t\text{Bu}}$ -Liganden von **82** führen im Vergleich zu Cbz -Komplex **81** zur bathochromen Verschiebung der Emissionsmaxima auf 614 nm bzw. 586 nm in THF bzw. Cyclohexan (Tabelle 2.10). Gleichzeitig erhöhen die sterisch anspruchsvollen Substituenten die Rigidität des Komplexes, was nichtstrahlende Zerfallsprozesse minimiert und die PLQY auf $\phi = 0.17$ und 0.22 erhöht. Diese Findung widerspricht dem Energielückengesetz (EGL), das besagt, dass eine Verringerung der Emissionsenergie eines bestimmten Systems die Lumineszenzeffizienz verringert. Die Werte der strahlenden Ratenkonstante $k_r = 2.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (in THF) und $1.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (in Cyclohexan) des $\text{Cbz}^{t\text{Bu}}$ -Komplexes **82** sind jedoch im Vergleich zu Cbz -Komplex **81** um die Faktoren 3.4 bzw. 2.4 höher, was ausreicht, um dem EGL entgegenzuwirken. Der Ursprung dieses kontraintuitiven Verhaltens lässt sich auf eine erhöhte Effizienz des TADF-Mechanismus in **82** zurückführen. Eine alternative Erklärung, welche Aggregationseffekte voraussetzt, lässt sich durch den Vergleich der Anregungs- mit den Absorptionsspektren ausschließen. Diese stimmen im Allgemeinen im niederenergetischen Bereich miteinander überein.

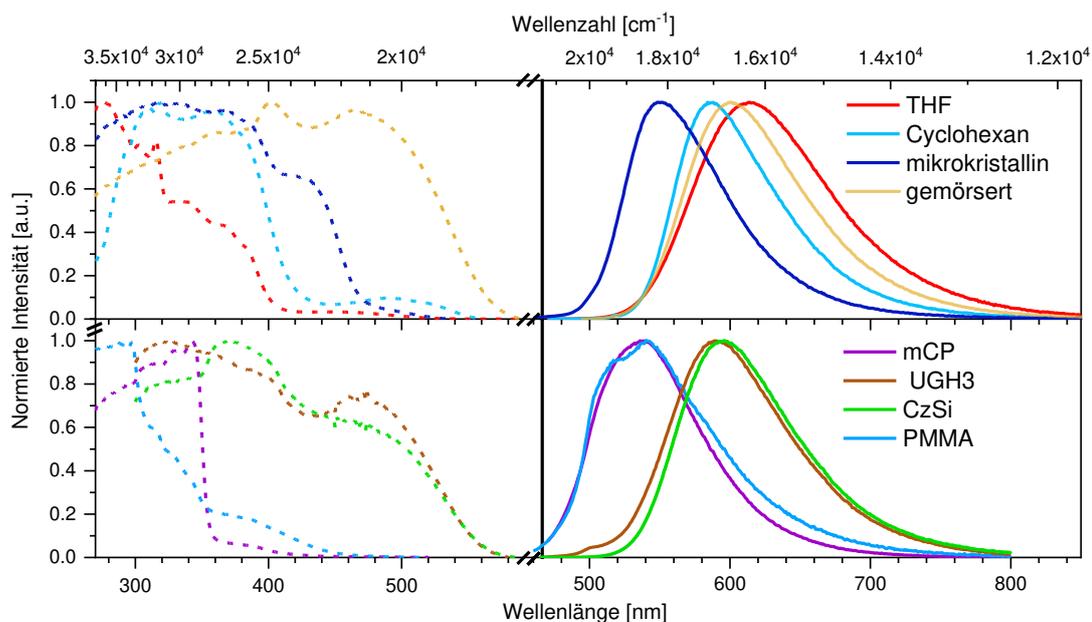


Abbildung 2.22: Normierte Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgehend) von $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz}^{\text{tBu}})]$ **82** in diversen Medien.

Verglichen mit den photophysikalischen Eigenschaften der BINAP-Komplexe **81** und **82** zeigt der strukturell verwandte Komplex $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{PPh}_3)_2]$ **85**, welches von Peters *et al.* beschrieben wurde, eine blaue Phosphoreszenz mit Emissionmaximum $\lambda_{\text{max}} = 461$ nm. Offensichtlich ermöglicht der BINAP-Ligand niederenergetischere LLCT/MLCT-Zustände. Ferner ergibt sich mit der Lebenszeit $\tau = 11.7 \mu\text{s}$ und der PLQY $\phi = 0.24$ von **85** in Methylcyclohexan eine kleinere strahlende Ratenkonstante $k_r = 2.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Dies weist darauf hin, dass neben der bathochromen Verschiebung der Emission der BINAP-Ligand auch für den Emissionsmechanismus vorteilhaft ist. Der BINAP-Ligand kann als besserer Akzeptor angesehen werden, der für ein kleineres $\Delta E(\text{S}_1\text{-T}_1)$ sorgt und so eine höhere k_r ermöglicht.

Photolumineszenzstudien im Festkörper.

Die Emission im einkristallinen Festkörper ist wie die in polarer THF-Lösung breit, aber hypsochrom zu Emissionsmaxima $\lambda_{\text{max}} = 564$ und 549 nm, für $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz})]$ **81** bzw. $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz}^{\text{tBu}})]$ **82**, verschoben. Die hypsochrome Verschiebung ist für den Cbz^{tBu} -Komplex **82** wesentlich stärker ausgeprägter (Abbildungen 2.21, 2.22 und Tabelle 2.10). Aufgrund der erhöhten Rigidität der Umgebung sind die PLQY $\phi = 0.22$ (**81**) und 0.25 (**82**) höher als in Lösung. Die Lebenszeiten τ zeigen bi-exponentielle Verläufe und ergeben gemittelte Lebensdauern von $\tau_{\text{av}} = 8.7 \mu\text{s}$ (**81**) und $30.5 \mu\text{s}$ (**82**). Interessanterweise ist die damit abgeschätzte strahlende Ratenkonstante $k_r = 2.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ von Cbz -Komplex **81** etwa halb so groß wie der in Lösung erhaltene Wert, während der Cbz^{tBu} -Komplex **82** einen drastischeren Rückgang, um fast zwei Größenordnungen, auf $k_r = 0.72 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ erfährt.

2. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.10: Ausgewählte photophysikalische Kenndaten der Komplexe [Cu(BINAP)(Cbz^R)] (**81/82**) unter Argon bei RT.

	Medium (Gew.-%)	<i>T</i> [K]	$\lambda_{\max,Em}$ [nm]	ϕ	τ [μ s] ^a	k_R [10^4 s ⁻¹] ^b
81	THF	295	585	0.01	0.17 (96.1)/ 0.68 (3.9)	6.2
	Toluol	295	577	-	0.12 (97.4)/ 0.57 (2.6)	-
	Cyclohexan	295	565	0.04	0.31 (96.4)/ 2.8 (2.9)/ 13.2 (0.07)	7.6
	mikrokristallin	295	564	0.25	5.0 (91.3)/ 46.0 (8.7)	2.9
	gemörsert	295	579	0.55	2.1 (94.3)/ 9.0 (5.7)	22
	mCP (1)	295	534	0.64	5.7 (78.0)/ 22.9 (18.9)/ 184 (3.1)	4.4
	UGH3 (10)	295	575	0.30	2.1 (91.5)/ 5.4 (8.5)	12
	CzSi (10)	295	575	0.47	1.7 (76.1)/ 3.7 (23.9)	21
	PMMA (1)	297	553	0.47	6.7 (71.7)/ 19.5 (25.2)/ 75.8 (3.2)	3.7
82	THF	295	614	0.17	0.73	23
	Cyclohexan	295	586	0.22	1.2	19
	mikrokristallin	295	549	0.22	19.2 (73.5)/ 62.6 (26.4)	0.73
	gemörsert	295	606	0.53	1.4 (94.3)/ 6.6 (5.7)	31
	mCP (1)	295	538	0.51	4.6 (74.7)/ 24.4 (21.3)/ 157 (3.9)	3.4
	UGH3 (10)	295	590	0.18	0.83 (70.6)/ 2.0 (29.4)	15
	CzSi (10)	295	595	0.14	0.96 (69.8)/ 2.0 (30.2)	11
	PMMA (1)	295	540	0.46	50.3 (86.1)/ 519 (13.9)	0.30
85^[171]	MeCy	RT	461	0.24	11.7	2.1

a) Für Lebenszeiten, die mit mehreren Exponentiellen gefittet wurden, sind die pre-exponentiellen Faktoren *B* in Klammern angegeben. B) k_r wurde mit nach Amplituden gewichteten gemittelten Lebenszeiten τ_{av} berechnet. (MeCy = Methylcyclohexan)

Die hypsochrome Verschiebung und die niedrigere strahlende Ratenkonstante k_r im kristallinen Festkörper lassen sich durch die von der Lösung unterschiedliche Umgebung erklären. Für die angeregten Komplexe besteht diese im Einkristall aus symmetrisch angeordneten, polaren Kupfer(I)-komplexen, die aufgrund ihrer relativ niedrigen Extinktionskoeffizienten hauptsächlich im Grundzustand verbleiben. Die dichte Packung in den Einkristallen verbietet Reorientierung, um die neuen Dipolwechselwirkungen im angeregten Zustand auszugleichen, was zu einer Destabilisierung führt. Darüber hinaus zeigen Röntgenbeugungsstudien erhebliche C-H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen dem BINAP-Liganden und den PPh₂⁻, Naphthyl- und Cbz-Substituenten anderer Komplexe bzw. Lösungsmittelmolekülen (Abbildung 2.19). Diese stabilisieren zwar den Grundzustand, allerdings wird die neue Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand, die LLCT-Charakter aufweist, weiter destabilisiert. Das Resultat ist eine hypsochrome Verschiebung der Emission. Die Wechselwirkungen im kristallinen Festkörper erhöhen offenbar die Energie der ^{1/3}LLCT-Zuständen zu einem Maß, dass niederenergetische, langlebige ³LC-Zustände am Emissionsprozess beteiligt werden und so TADF sehr ineffizient wird. Die Beteiligung dieser lässt sich aus den langen Lebenszeitkomponenten $\tau > 45$ μ s, die für die mikrokristallinen Proben gefunden werden, vermuten.

Durch Zerreiben werden die intermolekularen C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen gestört, die Anzahl der Oberflächenmoleküle der Mikrokristalle nimmt zu und der Einfluss der umgebenden Dipole wird verringert. Infolgedessen ist die breite CT-Emission von Cbz-Komplex **81** und Cbz^{tBu}-Komplex **82** bathochrom zu 589 nm bzw. 606 nm verschoben. Gleichzeitig kann ein drastischer Anstieg der strahlenden Ratenkonstante k_r auf $2.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bzw. $3.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ festgestellt werden. Offensichtlich ermöglicht der größere energetische Abstand der ^{1/3}LLCT-Zustände von ligandenbasierten ³LC-Zuständen effizientere TADF. Das Wechselspiel der verschiedenen Zustände wird bei der Betrachtung der temperaturabhängigen Studien, *vide infra*, vertieft. Im Folgenden wird aber zunächst aufgezeigt, wie die Photolumineszenz von unterschiedlichen rigiden Umgebungen beeinflusst wird.

Matrixabhängige Photolumineszenzeigenschaften.

Mit dem Hinweis, dass spezifische Umgebungswechselwirkungen für die Ausprägung effizienter TADF der BINAP-Komplexe **81** und **82** möglicherweise entscheidend sind, wurden die photophysikalischen Eigenschaften auch in verschiedenen Matrizen, die für Geräteanwendungen relevant sind, untersucht. Die Molekülstrukturen ausgewählter Matrixmoleküle, die geeignet sollten, um, mit den BINAP-Komplexen dotiert, als emissive Schicht einer OLED agieren zu können, sind in Abb. 2.23 dargestellt. Von diesen wurden mCP, UGH3 und CzSi gewählt, um die PL der, in diese Matrizen dotierten, Komplexe **81** und **82** zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 2.21, 2.22 und Tabelle 2.10 zusammengefasst.

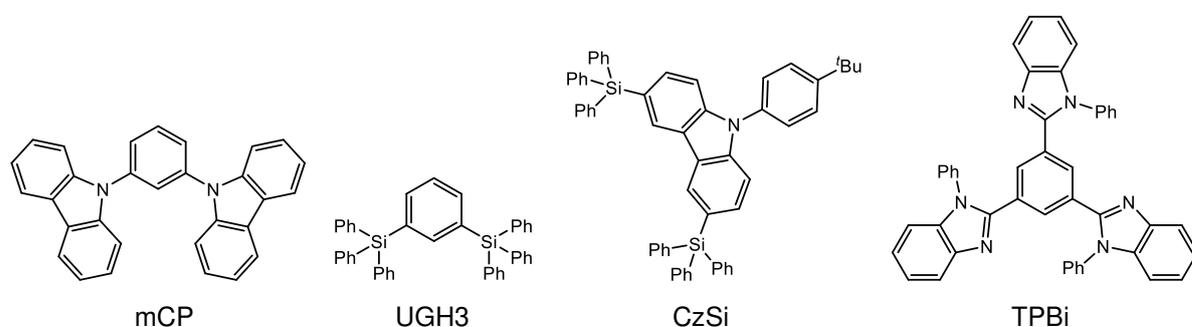


Abbildung 2.23: Molekülstrukturen der in Hinblick auf mögliche Elektrolumineszenzstudien gewählten Matrixmoleküle 9-(3-Carbazol-9-ylphenyl)carbazol (mCP), 1,3-Bis(triphenylsilyl)benzol (UGH3), 9-(4-*tert*-Butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9*H*-carbazol (CzSi) und 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-*H*-benzimidazole) (TPBi).

In unpolarem UGH3 sind keine signifikanten Dipolwechselwirkungen zu erwarten, und folglich werden niederenergetische Emissionsmaxima $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$ für Cbz-Komplex **81** und 590 nm für Cbz^{tBu}-Komplex **82** gefunden. Diese entsprechen denen der gemörserten Probe oder denen in unpolaren Lösungsmitteln. Auch die strahlenden Ratenkonstanten $k_r = 1.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ des Cbz-Komplexes **81** und $k_r = 1.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ des Cbz^{tBu}-Komplexes **82** sind mit diesen vergleichbar, was einen effizienten TADF-Prozess in UGH3 nahelegt. Im Gegensatz dazu verschieben

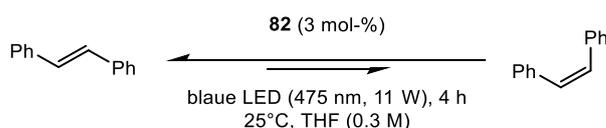
2. Ergebnisse und Diskussion

hochpolare Matrizen wie mCP oder PMMA die Emission sogar stärker hypsochrom als für den kristallinen Festkörper beobachtet wird. Gleichzeitig fallen auch hier die strahlenden Ratenkonstanten k_r deutlich um ein bis zwei Größenordnungen. Offenbar wird die Effizienz des TADF-Prozesses durch ein erhöhtes $\Delta E(S_1-T_1)$ und einhergehende starke Vermischung mit der Phosphoreszenz von 3LC -Zuständen stark beeinträchtigt. Auf den ersten Blick könnte man annehmen, dass destabilisierende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des angeregten Zustands der BINAP-Komplexe **81** und **82** mit der umgebenden starren polaren Matrix für diese photophysikalischen Veränderungen verantwortlich sind. Solche Einflüsse wurden bereits bei anderen Münzmetallamiden festgestellt.^[134,138] In polarem, aber voluminösem CzSi wird jedoch effiziente TADF mit niedrigerer Energie ähnlich wie bei UGH3 oder dem gemörserten Festkörper beobachtet. Dies weist darauf hin, dass der dominierende Faktor für die Effizienz der TADF die spezifische Wasserstoffbindungen der polaren Umgebung sind, die das emittierende Molekül umgeben. Diese können beispielsweise in Einkristallen beobachtet werden, fehlen aber in CzSi aufgrund der sterischen Beschränkungen.

Photokatalytische Eigenschaften.

Um einen weiteren Beweis für die Population von Triplettzuständen nach Photoanregung in Lösung zu erbringen und weiteren Einblick in die Wechselwirkung der Komplexe mit ihrer Umgebung zu erhalten, wurde die Energietransfereigenschaften von Verbindung [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) untersucht. Es kann angenommen werden, dass, wenn der Komplex Dexter-Energietransfer auf ein organisches Substrat ermöglicht, auch der umgekehrte Prozess, also der Übertrag von Energie aus einer Matrix auf den Komplex möglich ist. Dann sollten Triplettexzitonen, die in einem elektrisch betriebenen Bauteil erzeugt werden für den Komplex nutzbar sein, auch wenn der Komplex, wie bei der Betrachtung der elektrochemischen Eigenschaften gezeigt, nur bedingt gegenüber Redoxprozessen, stabil ist.

Als Testreaktion wurde die *trans*-/*cis*-Isomerisierung von Stilben, die in Schema 2.7 gezeigt ist, ausgewählt, da diese bekanntermaßen über die Population des $^3(\pi-\pi^*)$ -Zustands erfolgt. Tatsächlich wird *cis*-Stilben in 85% Ausbeute in Anwesenheit von 3 mol-% Cbz^{tBu}-Komplex **82** und unter Bestrahlung mit 475 nm-Licht innerhalb von 4 Stunden gebildet. Da kein weiterer Umsatz nach längeren Beleuchtungszeiten festzustellen ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den *cis*- und *trans*-Isomeren des Stilbens einstellt.



Schema 2.7: Photokatalytische *trans*-/*cis*-Isomerisierung von Stilben in Anwesenheit von [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] **82** bei Anregung mit 475 nm.

Die Lumineszenzquenchemerimente, deren Ergebnisse in Abb. 2.24 gezeigt sind, weisen auf einen dynamischen Prozess hin, was einen Dexter-Energietransfer vom T_1 -Zustand des Komplexes **82** bestätigt. Statisches Quenchen, welches durch Aggregation von Stilbenmolekülen mit dem Kupfer(I)-komplex in seinem Grundzustand, zustande kommen würde, kann ausgeschlossen werden.

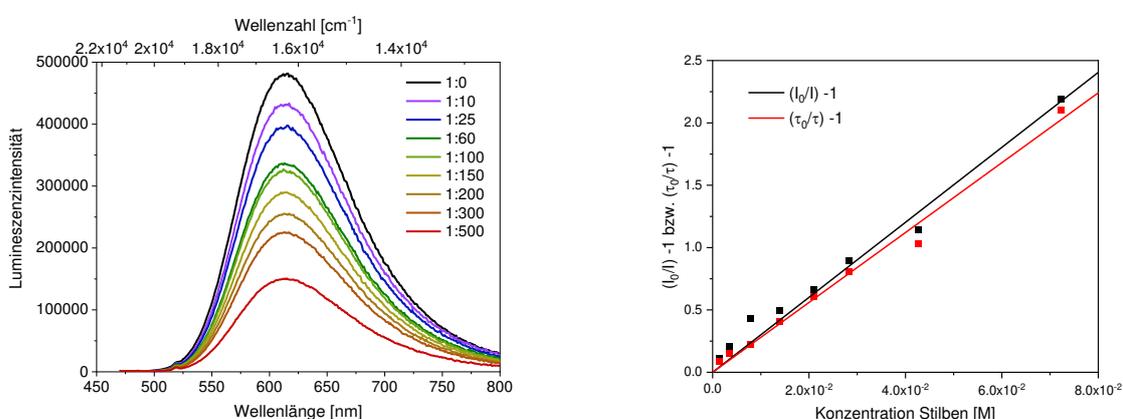


Abbildung 2.24: Untersuchung des Lumineszenzquenchens von [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] **82** ($c_{82} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ M) in Anwesenheit unterschiedlicher Konzentrationen von Stilben ($c_{\text{Stilben}} = 0-7,2 \cdot 10^{-2}$ M). Abnahme der Lumineszenzintensität bei Erhöhung der Stilbenkonzentration (links) und der zugehörige Stern-Volmer-Plot der Lumineszenzintensität / bzw. Lebenszeiten τ (rechts).

Interessanterweise resultiert mit der Stern-Volmer-Konstante $K_{SV} = 30 \text{ M}^{-1}$, ein niedriger Wert für die bimolekulare Quenchingkonstante $k_q = K_{SV}/\tau_0 = 7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und deutet auf einen ineffizienten, nicht-diffusionsgesteuerten Prozess hin. Offenbar steht die sterische Hinderung in **82** der Voraussetzung einer guten Überlappung von Donor- und Akzeptororbitalen für einen effizienten Dexter-Energietransfer entgegen. Dieser Befund steht im Einklang mit der höheren Photolumineszenz des Cbz^{tBu}-Komplexes **82** in THF-Lösung im Vergleich zu Cbz-Komplex **81**.

Temperaturabhängige Photolumineszenzstudien

Die kurzen Lebenszeiten und hohen strahlenden Ratenkonstanten k_r , die die BINAP-Komplexe **81** und **82**, vor allem als gemörserte Proben, aufweisen, sind starke Indizien dafür, dass es sich bei ihrem Emissionsmechanismus um TADF handelt. Um dies zu bestätigen und um mehr Einsicht in beteiligte Prozesse zu erhalten, wurden temperaturabhängige photophysikalische Messungen durchgeführt. Auch wurde die Frage, ob es sich bei der Emission in rigiden Umgebungen, welche mit kleineren k_r verbunden sind, ebenfalls um TADF handelt, angegangen. Dazu wurde ein 1 Gew.-% Film des Cbz-Komplex **81** in PMMA, sowie eine mikrokristalline Probe von Cbz^{tBu}-Komplex **82** ausgewählt. Darüber hinaus bieten die temperaturabhängigen Studien Anhaltspunkte, wie sich die Ratenkonstante des RISC-Prozesses k_{RISC} und die Fluoreszenzratenkonstante k_F zueinander verhalten, woraus Erkenntnisse über das mechanochrome Verhalten sowie Hinweise bezüglich CPL erhalten

2. Ergebnisse und Diskussion

werden. Die Ergebnisse für den Cbz-Komplex **81** sind in der Abb. 2.25 und für Cbz^{tBu}-Komplex **82** in Abb. 2.26 zusammengestellt. Relevante photophysikalische Parameter bei ausgewählten Temperaturen sind in den Tabellen 2.11 und 5.6-5.9 zusammengefasst. Messungen zwischen 5 und 77 K am Komplex [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) wurden von Julia Kuhnt M.Sc. durchgeführt.

Für die gemörserten Proben der Komplexe **81** und **82** werden beim Absenken der Temperatur nur kleine Veränderungen der Emissionsspektren gefunden. Für TADF-Emitter wird erwartet, dass die Emission bei tiefen Temperaturen ausschließlich aus dem T₁-Zustand erfolgt, der energetisch unterhalb des S₁-Zustands liegt, wodurch sich eine Rotverschiebung der Emission ergibt. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung von diesem Verhalten ist, dass es durch das Einfrieren zu weniger Reorganisationsprozessen kommt, was die erwartete bathochrome Verschiebung ausgleicht.

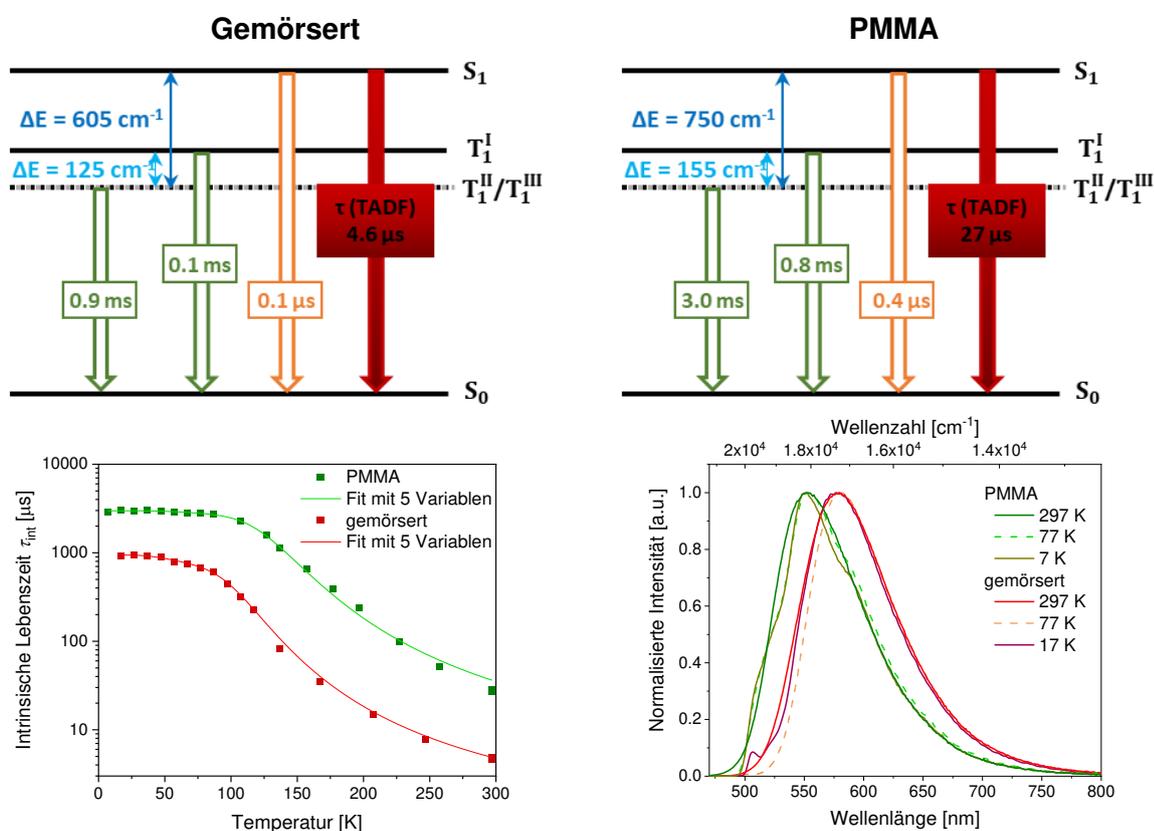


Abbildung 2.25: Ergebnisse der temperaturabhängigen Studien an Komplex [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**). TADF-Energieniveauschema der gemörserten Probe (oben links) und in PMMA (c = 1 Gew.-%) (oben rechts). Temperaturabhängiger Verlauf der intrinsischen Lebenszeit $\bar{\tau}_{\text{int}} = \tau/\phi$ (links unten) und normierte Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen der gemörserten (rot) und mikrokristallinen (grün) Proben.

Für die Emission der Komplexe **81** und **82** in rigiden Umgebungen (PMMA und mikrokristallin) lässt sich bei Abkühlen ebenfalls keine bathochrome Verschiebung beobachten. Gleichzeitig prägen sich weitere Schultern bzw. Banden aus. Diese sind besonders für das Emissionsspektrum von [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) bei 5.3 K in mikrokristallinen Zustand

markant. Bei der vibrationsaufgelösten Bande mit den beiden Maxima von 500 nm und 520 nm handelt es sich vermutlich nicht um Cbz^R-basierte ³LC-Zustände, wie sie von Hamze *et al.* für das [Cu(CAAC^{Ad})(Cbz)] (**34**) beschrieben wurden.^[134] Diese sollten vibrationsaufgelöste Banden bei < 450 nm ergeben. Stattdessen könnte es sich bei diesen Banden, und den weiteren lokalen Maxima, um BINAP-basierte ³LC-Übergänge handeln, wie sie für [Cu(BINAP)(3,5-Dimethylpyrazol)] (**84**) beschrieben wurden.^[231]

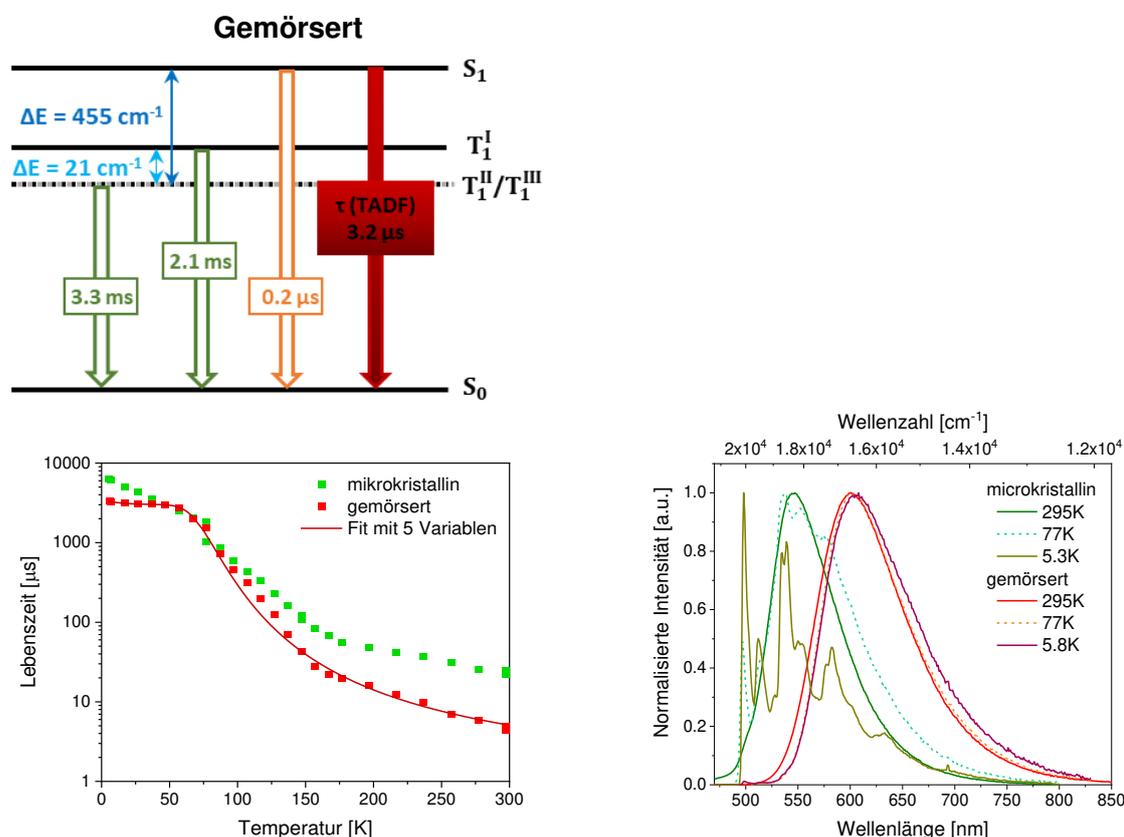


Abbildung 2.26: Ergebnisse der temperaturabhängigen Studien an [Cu(BINAP)(Cbz^{Bu})] (**82**). TADF-Energieniveauschema der gemörserten Probe (oben links). Temperaturabhängiger Verlauf der intrinsischen Lebenszeit $\tau_{\text{int}} = \tau/\phi$ der gemörserten Probe und der experimentellen Lebenszeit τ der mikrokristallinen Probe) (links unten) und normierte Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen der gemörserten (rot) und mikrokristallinen (grün) Proben (rechts).

Alle Proben zeigen die für TADF-Prozesse typische sigmoidale Abhängigkeit der Lebenszeiten von der Temperatur T (Abbildung 2.25 und 2.26, unten links). Es ist instrumentenbedingt nicht möglich die PLQY ϕ bei Temperaturen $T < 77$ K zu messen, die zur Bestimmung der intrinsischen Lebenszeit $\tau_{\text{int}} = \tau/\phi$, notwendig ist. Für diese Temperaturbereiche wurden deshalb die Werte der PLQY bei 77 K benutzt, bzw. für die gemörserte Probe von **81** ein linearer Anstieg, wie er zwischen RT und 77 K gefunden wurde, angenommen. Aufgrund der beschriebenen Mehrzahl von Zuständen, die vor allem das Emissionsspektrum des Komplex **82** in mikrokristallinen Zustand dominieren, ist das Auflösen der zugehörigen Lebenszeiten schwierig. Für diese Probe wurde deshalb nicht, wie für die anderen, τ_{int} sondern die

2. Ergebnisse und Diskussion

experimentell erhaltene Lebenszeit τ dargestellt. Es kann aber auch für die Proben in rigiden Umgebungen davon ausgegangen werden, dass die Hauptkomponente der Emission bei RT TADF ist, was an der Zunahme der Lebenszeiten beim Gang von RT zu ≤ 7 K um den Faktor 100-1000, trotz abnehmender PLQY ϕ , zu sehen ist.

Tabelle 2.11: Photophysikalische Kenndaten der Komplexe [Cu(BINAP)(Cbz^R)] (**81/82**) unter Argon bei RT bzw. unter Helium bei 77 K und unter Vakuum bei 6 K.

	Medium (Gew.-%)	T [K]	$\lambda_{\max,Em}$ [nm]	ϕ	τ [μ s] ^a	k_r [10^4 s ⁻¹] ^b
81	gemörsert	295	579	0.55	2.1 (94.3)/ 9.0 (5.7)	22
		77	580	0.74	105 (37.9)/ 480 (44.4)/ 1466 (17.7)	0.16
		17	577		223 (43.4)/ 840 (46.0)/ 2421 (10.6)	
	PMMA (1)	297	553	0.47	6.7 (71.7)/ 19.5 (25.2)/ 75.8 (3.2)	3.7
		77	551	0.47	461 (38.5)/ 1404 (49.0)/ 3616 (12.5)	0.036
		7	551		282 (31.2)/ 1231 (51.3)/ 3555 (17.5)	
82	gemörsert	295	606	0.53	1.4 (94.3)/ 6.6 (5.7)	31
		77	603	0.34	68.7 (58.4)/ 446 (41.5)	0.11
		5.8	601		239 (47.4)/ 1038 (42.4) 2817 (10.1)	
	mikrokristallin	295	549	0.22	19.2 (73.5)/ 62.6 (26.4)	0.73
		77	538	0.14	557 (56.6)/ 1652 (43.4)	0.008
		5.3	498		2400 (47.5)/ 8252 (47.5)/ 23901 (4.9)	

a) Für Lebenszeiten, die mit mehreren Exponentiellen gefittet wurden, sind die pre-exponentiellen Faktoren B in Klammern angegeben. B) k_r wurde mit nach Amplituden gewichteten gemittelten Lebenszeiten τ_{av} berechnet.

Werden die intrinsischen Lebenszeiten, mit Formel (27) gefittet, welche eine umgestellte Form der Gleichung (8) ist, lassen sich aus den Fits die Energiedifferenz $\Delta E(S_1-T_1)$, sowie die reinen Triplettlebenszeiten $\tau(T_1)$ und Singulettlebenszeiten $\tau(S_1)$ bestimmen. Die Ergebnisse dieser Fits sind in Abb. 5.8 gezeigt. Allerdings weichen diese Fits besonders im hohen Temperaturbereich stark von den experimentellen Werten ab, weshalb ebenfalls die Daten mit der Formel (28) gefittet wurden. Diese berücksichtigt die energetische Aufspaltung $\Delta E(T_1^I-T_1^{II,III})$ der eigentlich entarteten Triplett-niveaus. Diese Unterniveaus sind mit den Lebenszeiten $\tau(T_1^I)$ und $\tau(T_1^{II,III})$ verbunden. Die Werte für die Parameter die sich aus dem Fit mit Gleichung (28), also mit insgesamt 5 Variablen, ergeben sind in den Abbildungen 2.25 und 2.26 (oben) festgehalten. Für die mikrokristalline Probe ist die Angabe der Parameter, aufgrund der Beteiligung der beschriebenen Mehrzahl von Zuständen allerdings nicht sinnvoll.

Die für den TADF-Prozess besonders wichtigen Energielücken $\Delta E(S_1-T_1)$ nehmen beim Gang von rigider Matrix (PMMA) zu gemörselter Probe bzw. beim Gang von Cbz-Komplex **81** zu Cbz^{Bu}-Komplex **82** ab. Für CMA-Komplexe ist bekannt, dass sich die Energielücke $\Delta E(S_1-T_1)$, beispielsweise durch Rotation, aber vor allem durch Abknicken des Carben(C)-Cu-Amid(N)-Winkels, stark verringern kann.^[221,227] Dass für BINAP-Komplexe eine kleinere Energiebarriere $\Delta E(S_1-T_1)$ in der weniger rigiden Umgebung, also der gemörserten Probe, gefunden wird, weist

darauf hin, dass Reorganisationsprozesse den RISC-Prozess erleichtern. Der Unterschied zwischen den Komplexen **81** und **82**, lässt sich durch den stärkeren Donor Cbz^{tBu} erklären. Durch diesen wird der CT-Charakter der niederenergetischen LLCT-Zustände erhöht und die größere räumliche Trennung der Donor- und Akzeptororbitale sorgt für die kleinere Energiebarriere.

$$\tau_{\text{int}} = \frac{3 + \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}{\left(\frac{3}{\tau(T_1)} + \frac{\exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}{\tau(S_1)}\right)} \quad (27)$$

$$\tau_{\text{int}} = \frac{2 + \exp\left[-\frac{\Delta E(T_1^I - T_1^{II,III})}{k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1^{II,III})}{k_B T}\right]}{\left(\frac{2}{\tau(T_1^{II,III})} + \frac{\exp\left[-\frac{\Delta E(T_1^I - T_1^{II,III})}{k_B T}\right]}{\tau(T_1^I)} + \frac{\exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1^{II,III})}{k_B T}\right]}{\tau(S_1)}\right)} \quad (28)$$

Die für **81** gefundenen Energiedifferenzen $\Delta E(T_1^I - T_1^{II,III})$, also die ZFS, sind mit Werten $>100 \text{ cm}^{-1}$ relativ groß. Werte in dieser Höhe werden für die ZFS eigentlich nur für Komplexe sehr schwerer Metalle, wie Ir^{III}, gefunden.^[39] Eventuell könnte es sich bei der gefundenen Energielücke also stattdessen um eine $\Delta E(T_2 - T_1)$ -Lücke handeln, beispielsweise zwischen energetisch nahen ³LC- und ³LLCT-Zuständen. Die gefundenen reinen Triplettlebenszeiten $\tau(T_1 \rightarrow S_0) = 0.1\text{-}3.3 \text{ ms}$ bedeuten Phosphoreszenzratenkonstanten k_p von $3 \cdot 10^2\text{-}10^4 \text{ s}^{-1}$, was gut zu Werten passt, die für phosphoreszierende Cu^I-Komplexe bekannt sind.^[127] An den Singulettlebenszeiten von 100-400 ns lässt sich ein leicht verbotener Charakter des Übergangs erkennen, was zu den kleinen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon < 700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ passt, welche aus den UV/Vis-Absorptionsstudien für die niederenergetischen Übergänge erhalten wurden. Die kleineren Werte $\tau(S_1 \rightarrow S_0) = 0.1 \text{ }\mu\text{s}$, die für die Emittermoleküle **81** in der weniger rigiden Umgebung, in der mehr Reorganisation möglich ist, gefunden werden, weisen darauf hin, dass der strahlende Übergang ebenfalls durch Reorganisation beschleunigt wird.

Insgesamt ist die Findung, dass der strahlende Übergang leicht verbotenen Charakter aufweist, also mit einem kleinen elektronischen Übergangsdipolmoment verbunden ist, und dennoch strahlende Ratenkonstanten $>2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ möglich sind, eine erfreuliche. Der Übergang sollte somit mit einem kleinen elektrischen Übergangsdipolmoment μ verbunden sein, weshalb hohe Emissionsdissymmetrien erwartet werden. Da aber aus den Singulettlebenszeiten sich Fluoreszenzratenkonstanten $k_f > 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ errechnen lassen, kann es sich bei der verzögerten Fluoreszenz nicht um den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess handeln. Es ist eher anzunehmen, dass die Rate des RISC-Prozess k_{RISC} der Faktor ist, der die strahlende Ratenkonstante k_r drosselt. Wie sich diese, für die CPL-Ratenkonstante k_{CPL} nachteilhafte, Tatsache auswirkt und wie groß die Dissymmetrien bei Absorptions- und Emissionsprozessen insgesamt sind, wird im Folgenden vorgestellt.

Chiroptische Eigenschaften.

Die CD-Spektren der Komplexe [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**) und [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) in THF-Lösung sind in Abb. 2.27 mit den UV/Vis-Absorptionsspektren (links) bzw. die CPL-Spektren mit den Emissionsspektren (rechts) verglichen. Die CPL-Spektren wurden von Dr. Jacopo Tessarolo im Arbeitskreis von Prof. Dr. Guido Clever aufgenommen. Um weitere Einblicke in die für die Dissymmetriefaktoren g relevanten Parameter der Übergänge zu erhalten, wurden von Prof. Andreas Steffen TD-DFT-Rechnungen durchgeführt. Die relevanten Parameter sind dabei, wie in Gleichung (20) zu sehen, die Vektoren der elektronischen und magnetischen Übergangsdipolmomente $|\vec{\mu}|$ und $|\vec{m}|$, sowie deren Winkel zueinander.

$$g = \frac{4 \cdot |\vec{\mu}| |\vec{m}| \cos(\theta)}{|\vec{\mu}|^2 + |\vec{m}|^2} \approx \frac{4 \cdot |\vec{m}| \cos(\theta)}{|\vec{\mu}|} \quad (20)$$

In Tabelle 2.12 sind diese Parameter zusammen mit den experimentellen und durch die QC-Rechnungen erhaltenen Dissymmetriefaktoren der Absorption und der Emission der Komplexe [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**) und [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) zusammengestellt.

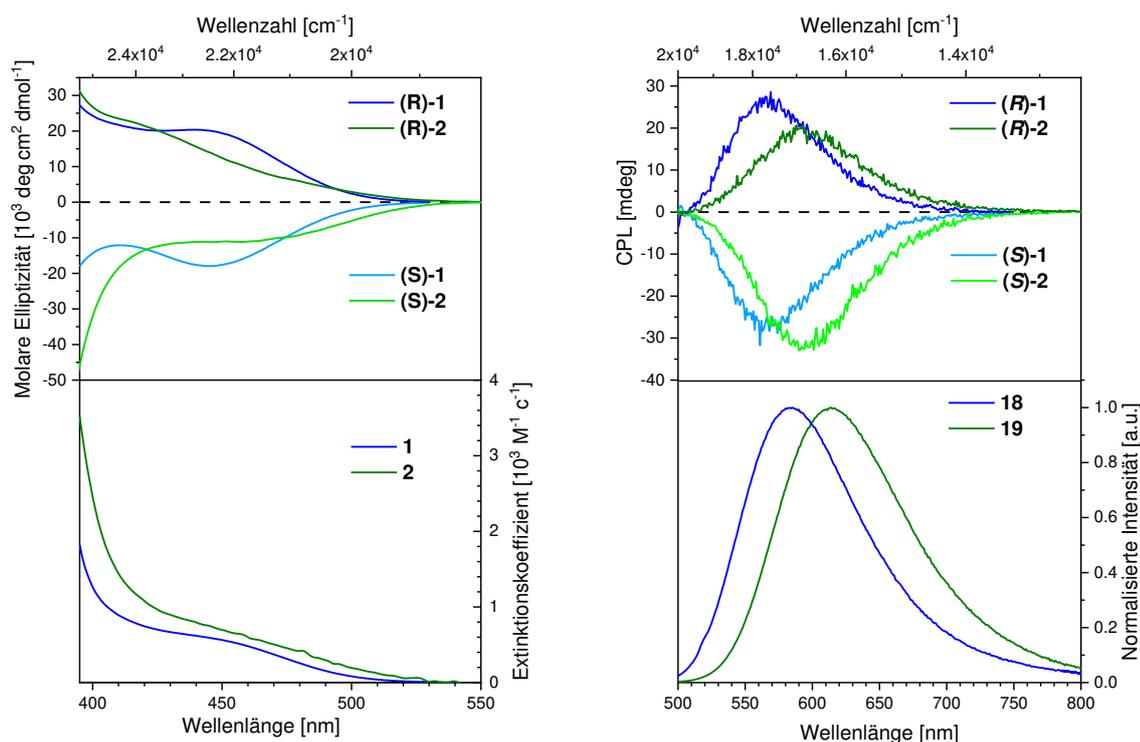


Abbildung 2.27: CD-Spektren (oben links) und CPL-Spektrum (oben rechts) der Enantiomere der Komplexe [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**) und [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**), sowie deren UV/Vis-Absorption (unten links) und Emissionsspektren (unten rechts) in THF-Lösung bei RT ($c = 10^{-3} \text{ M}$).

Sowohl in den CD-, als auch die CPL-Untersuchungen ergeben die Enantiomere der Komplexe **81** und **82** zueinander spiegelbildliche Spektren. Für die LLCT-Banden ergeben sich hohe Absorptionsdissymmetriefaktoren $g_{\text{abs}}(460 \text{ nm}) = \pm 10 \cdot 10^{-3}$ für den Cbz-Komplex **81** und $g_{\text{abs}}(460 \text{ nm}) = \pm 7 \cdot 10^{-3}$ für den Cbz^{tBu}-Komplex **82**. Die Emissionsdissymmetriefaktoren der

Komplexe **81** und **82** sind mit $g_{\text{lum}}(585 \text{ nm}) = \pm 5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $g_{\text{lum}}(615 \text{ nm}) = \pm 6 \cdot 10^{-3}$ etwas kleiner als die der Absorption, liegen aber, wie erwartet, in derselben Größenordnung.

Die für die magnetischen Übergangsdipolmomente $|\vec{m}|$ erhaltenen Werte von 0.18-0.45 μ_B sind im Vergleich mit ähnlich großen Verbindungen realistisch.^[58] Für sowohl die optimierte S_0 - als auch die optimierte T_1 -Geometrie werden beim $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang Winkel $\theta \approx 180^\circ$ zwischen den Übergangsdipolmomenten berechnet. Die Lage der Übergangsdipolmomente zueinander ist exemplarisch für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des Komplexes [Cu((S)-BINAP)(Cbz) in Abb. 2.28 gezeigt. Die großen Winkel $\theta \approx 180^\circ$ erklären, warum die Absorptionsbanden und die TADF der BINAP-Komplexe in THF wesentlich höhere Dissymmetrien zeigen, als die der [Cu(CAAC^{Ment})(^{R1}Cbz^{R2})]-Komplexe **71-80** ($g_{\text{abs}} \approx 10^{-5}$ - 10^{-4}), trotz vergleichbarer magnetischer Übergangsdipolmomente $|\vec{m}| \approx 0.2 \mu_B$, *vide supra*.

Tabelle 2.12: Experimentelle (exp.) Dissymmetriefaktoren der Absorption g_{abs} (bei 460 nm) und der Emission g_{lum} (bei Emissionsmaximum λ_{max}) von [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**) und [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**82**) in THF, sowie die mittels TD-DFT-kalkulierten (kalk.) Werte der Übergänge $S_0 \rightarrow S_{1/2}$ der (S)-Enantiomere in den optimierten S_0 - bzw. T_1 -Geometrien und deren magnetische $|\vec{m}|$ und elektronischen $|\vec{\mu}|$ Übergangsdipolmomente und dem Winkel θ der jeweiligen Übergänge.

Geometrie		(S)-81	(R)-81	(S)-82	(R)-82
exp.	$g_{\text{abs}}(460 \text{ nm}) [10^{-3}]$	-10	10	-5	5
	$g_{\text{lum}}(\lambda_{\text{max}}) [10^{-3}]$	-7	7	-6	6
kalk. S_0	$g_{\text{abs}}(S_0 \rightarrow S_1) [10^{-3}]$	-27		-68	
	(bei λ)	(531 nm)		(581 nm)	
	$ \vec{m} [\mu_B] / \vec{\mu} [D] / \theta [^\circ]$	0.24/0.33/178		0.18/0.097/180	
kalk. S_0	kalk. $g_{\text{abs}}(S_0 \rightarrow S_2) [10^{-3}]$	9.4		6.7	
	(bei λ)	(499 nm)		(544 nm)	
	$ \vec{m} [\mu_B] / \vec{\mu} [D] / \theta [^\circ]$	0.15/0.58/12		0.09/0.49/12	
kalk. T_1	kalk. $g_{\text{abs}}(S_0 \rightarrow S_1) [10^{-3}]$	-7.5		-4.6	
	(bei λ)	(628 nm)		(686 nm)	
	$ \vec{m} [\mu_B] / \vec{\mu} [D] / \theta [^\circ]$	0.42/2.1/173		0.35/2.8/180	

Die Werte des Absorptionsdissymmetriefaktors g_{abs} , die durch TD-DFT-Rechnungen an der optimierten S_0 -Geometrie für den niederenergetischen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang erhalten wurden ($-27 \cdot 10^{-3}$ und $-68 \cdot 10^{-3}$) weichen vor allem für den Komplex [Cu(BINAP)(Cbz^{tBu})] (**(S)-2**) von den für die niederenergetische Absorptionsbande experimentell bestimmten Wert ab ($-10 \cdot 10^{-3}$ und $-5 \cdot 10^{-3}$). Hier bieten sich zwei Erklärungen an: Einerseits liegen in Lösung diverse Rotamere vor, die für diesen Übergang höheren elektronischen Übergangsmomenten μ aufweisen und so den g_{abs} senken. Andererseits könnte der energetisch Nahe $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang, welcher ein gegensätzliches Vorzeichen aufweist, die mit den hohen Dissymmetrien verbundene Absorptionsbande überlagern.

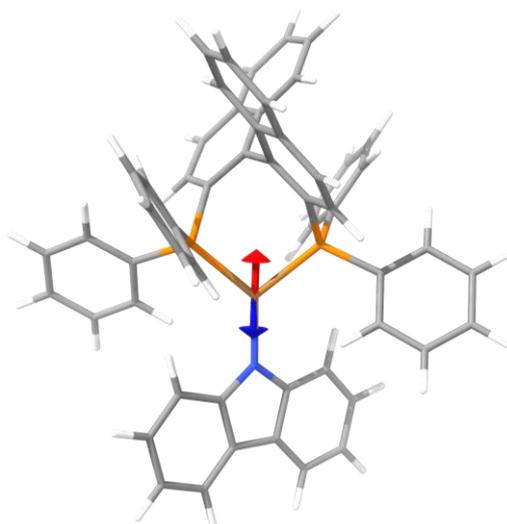


Abbildung 2.28: Berechnete Vektoren des elektronischen (rot) und magnetischen (blau) Übergangsdipolmomentes des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs in $[\text{Cu}((S)\text{-BINAP})(\text{Cbz})]$ **81**, mit Kupferatom als Molekülschwerpunkt. Für die Übersichtlichkeit sind die Vektoren um Faktor 5 verlängert dargestellt.

Im Gegensatz, dazu passen die Werte des g_{abs} , die für diesen Übergang in den optimierten T_1 -Geometrien der Komplexe bestimmt wurden ($-7.5 \cdot 10^{-3}$ und $-4.6 \cdot 10^{-3}$), besser zu den experimentellen Werten. Nach Anregung sorgt die unterschiedliche Elektronenkonfiguration für Reorganisationsprozesse weshalb die T_1 -Geometrie gegenüber ihren S_0 -Geometrien unterschiedlich sind. In diesen Geometrien werden höhere elektronische Übergangsdipolmomente $|\vec{\mu}| = 2.1 \text{ D}$, für Cbz-Komplex **81** bzw. 2.8 D Cbz^{tBu}-Komplex **82** annehmen. Obwohl die Molekülstrukturen der Komplexe **81** und **82**, welche aus Röntgenbeugungsexperimenten hervorgehen und auch die optimierten S_0 -Geometrien sehr ähnliche Struktur motive aufweisen, weichen die T_1 -Geometrien der beiden Komplexe voneinander ab. Die Reorganisation des Cbz^{tBu}-Komplex **82** äußert sich an einem größeren Torsionswinkel $\gamma \approx 90^\circ$ zwischen den P1-Cu-P2- und Cbz^{tBu}-Ebene. Diese Ebenen stehen also im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie ($\gamma \approx 30^\circ$) orthogonal. Die Reorganisation des Cbz-Komplex **81** lässt sich dahingegen eher als Abknicken des Cbz-Liganden beschreiben. Dazu wird, analog zu den CMA-Komplexen der Biege Winkel β als der Winkel Cu-N2-Z, wobei Z der Zentroid der Bindung der beiden aromatischen Einheiten des Carbazolatliganden ist, eingeführt. Für die BINAP-Komplexe **81** und **82** findet sich im Grundzustand ein Winkel $\beta \approx 180^\circ$, der sich für den Cbz-Komplex **81** im optimierten T_1 -Zustand auf $\beta \approx 165^\circ$ verringert. Beide Reorganisationsprozesse, das Abknicken des Cbz-Liganden in **81** und die zunehmende Torsion in Cbz^{tBu}-Komplex **82**, führen dazu, dass die $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge mit den gefundenen wesentlich höheren elektrischen Übergangsdipolmomenten verbunden sind. Diese Zunahme wiederum verringert die Emissionsdissymmetrie.

Dass die experimentellen Emissionsdissymmetrien g_{lum} gut mit den kalkulierten Absorptionsdissymmetrien g_{abs} des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs in den optimierten T_1 -Geometrien

zusammenpassen, lässt vermuten, dass die TADF der Komplexe von einer solchen Geometrie aus erfolgt. Gleichzeitig trägt das in dieser Geometrie höhere elektronische Übergangsdipolmoment μ zu den hohen strahlenden Ratenkonstanten k_r von bis zu $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei. Dieses Verhalten gibt Hinweise für das künftige Design von Emittern basierend auf dem BINAP-Kupfer(I)-motiv. Durch Einführung von Substituenten an den BINAP- oder Cbz-Liganden, die die Torsion der P1-Cu-P2- und der Cbz-Ebenen oder den Knickwinkel dieser Ebenen verändern, könnte das Verhältnis zwischen μ , bzw. k_r , und g_{lum} gezielt eingestellt werden. Da die Orientierung der Übergangsdipolmomente, die für die BINAP-Komplexe gefunden wird mit $\theta = 180^\circ$ ($\cos \theta = 1$) bereits optimal ist, kann über diese keine weitere Verbesserung der Dissymmetrie erreicht werden. Zukünftige Optimierungen des Zusammenspiels von Emissionsdissymmetrie g_{lum} und strahlender Ratenkonstante k_r müssen also über die Erhöhung des magnetischen Übergangsdipolmoments m erfolgen. Ein mögliches Vorgehen, um dies zu erreichen ist die Verlängerung des LLCTs, z.B. durch Einführung weiterer Akzeptoreinheiten am Rückgrat der Binaphtylsubstituenten.

Aber bereits jetzt sind die gefundenen Emissionsdissymmetrien von $g_{\text{lum}} \approx \pm 6 \cdot 10^{-3}$ für einen molekularen TADF-Emitter herausragend. Diese Werte stellen bereits eine Steigerung gegenüber anderen bekannten CPL-TADF-Emittern, die Werte von $4.2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4.5 \cdot 10^{-3}$ zeigen, dar, obwohl die strahlende Ratenkonstanten k_r etwa um Faktor 2 größer ist.^[110,111] Nutzt man die hohen Werte der $k_r \approx 20 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, die für BINAP-Komplexe in THF bzw. teilweise in rigiden Matrizen gefunden werden, ergeben sich zusammen mit den Emissionsdissymmetrien g_{lum} aus Tabelle 2.12, herausragende Werte für die Ratenkonstante der CPL $k_{\text{CPL}} > 600 \text{ s}^{-1}$. Zusammen mit dem Extinktionskoeffizient $\epsilon(450 \text{ nm}) \approx 700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und dem Betrag $|g_{\text{lum}}| \approx 0.6 \cdot 10^{-2}$ ergibt sich die Lichtstärke der CPL $B_{\text{CPL}} \approx 2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, deren Wert sich gut mit anderen molekularen Emittern vergleichen lässt ($B_{\text{CPL}} \approx 0.1\text{-}10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).^[59] Mit diesen vielversprechenden Ergebnissen wurde im Folgenden untersucht, ob die BINAP-Komplexe geeignet sind als Emittermaterial in elektrisch betriebenen Bauteilen zu agieren.

2.4.4. Elektrolumineszenzstudien

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Jens Pflaum wurde die Elektrolumineszenz (EL) des Komplexes $[\text{Cu}((S)\text{-BINAP})(\text{Cbz})]$ (**(S)-81**) untersucht. Dazu wurden von Björn Ewald M.Sc., Thomas Ferschke M.Sc. und Maximilian Rödel M.Sc. prototypische OLEDs mit der Verbindung **(S)-81** als aktivem Emitter in verschiedenen Matrizen hergestellt. Für den Aufbau der OLEDs wurde die in Abb. 2.29 (oben links) gezeigte Architektur gewählt. Dabei dient Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide, ITO) als Anode, Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) als Lochinjektionsschicht und elementares Aluminium und Calcium als Kathode. Die Matrixmoleküle mCP, TPBi und CzSi

2. Ergebnisse und Diskussion

wurden dabei ausgewählt, da sie sowohl unterschiedliche Polarität und sterische Komplexität bieten, womit der Einfluss der Umgebung auf die EL untersucht werden kann.

Die EL-Spektren der drei OLEDs sind in Abb. 2.29 zusammengefasst bzw. die Abhängigkeit von Stromdichte und EL-Intensität in Abb. 5.7 zu sehen. Alle hergestellten OLEDs zeigen eine Schwellspannung von 5 ± 1 V und eine Zunahme der EL-Intensität bei zunehmender Spannung.

Bei den OLEDs mit mCP- und TPBi-Matrix findet sich das Maximum der EL von Cbz-Komplex (**S**)-**81**, wie in Abb. 2.29 (rechts) zusehen, bei 545 nm. Dahingegen ist bei der OLED mit CzSi als Wirtsmaterial das Maximum etwa 11 nm leicht bathochrom verschoben. Die grüne EL die die Verbindung (**S**)-**81** in dieser OLED im Betrieb zeigt ist in Abb. 2.29 (unten links) gezeigt. Die Verschiebung kann, wie bei den Photolumineszenzstudien aufgezeigt, auf den Unterschied der lokalen Umgebung zurückgeführt werden. Allerdings ist bei der PL sowohl das Ausmaß der Verschiebung als auch die absolute Position des Emissionsmaximums mit $\lambda_{\max} = 534$ nm für mCP und $\lambda_{\max} = 575$ nm für CzSi leicht unterschiedlich. Diese Beobachtungen lassen sich entweder auf eine unterschiedliche Beimischung höherenergetischer Zustände zum strahlenden Übergang oder auf das Vorhandensein von nicht rekombinierten Ladungen, die im Falle eines elektrischen Betriebs zusätzliche Polaritätsbeiträge der lokalen Umgebung ergeben, zurückführen.

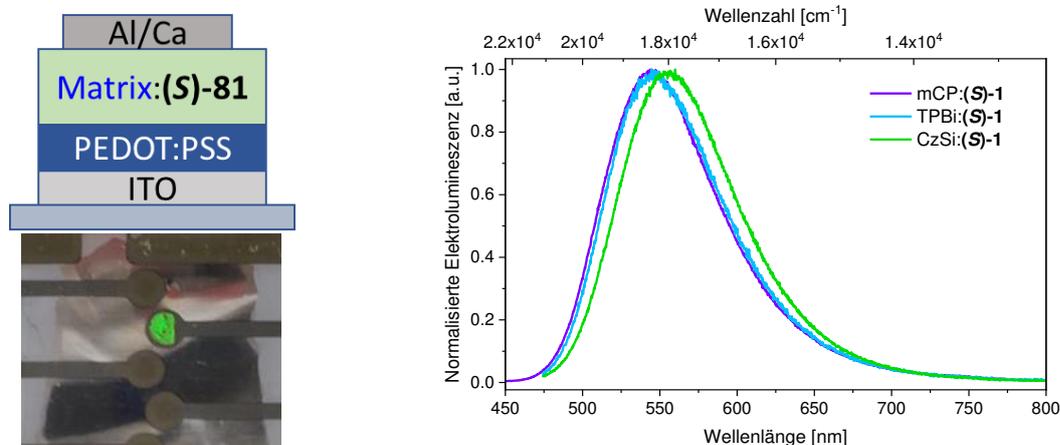


Abbildung 2.29: Generelle Architektur der OLEDs die den Komplex [Cu(BINAP)(Cbz)] **81** als Emitter enthalten (oben links), Photographie einer OLED in Betrieb, die die grüne EL des Komplexes zeigt (unten links) und normalisierte EL-Spektrum der OLEDs.

Die Beobachtung von CPL in Festkörperleuchtmitteln ist ein begehrtes Ziel, das sich jedoch aufgrund der Reflexion an der metallischen Rückelektrode, die ein Schlüsselement im gewählten Standard-OLED-Design ist, als schwierig erweist. Aufgrund der statistischen Anordnung der Moleküle im Bauelement, wird das Licht mit gleicher Intensität in alle Richtungen abgestrahlt (Lambertscher Strahler), also mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorwärts aus der OLED heraus, sowie rückwärts hin zur Rückelektrode. Das zirkular polarisierte Licht, das in Richtung Metallelektrode emittiert und von dieser reflektiert wird, erfährt dabei einen

Phasensprung, der seine Händigkeit effektiv umkehrt. Es kommt in der Folge zu einer Überlagerung von rückwärts emittiert und reflektierten, mit dem vorwärts emittierten Licht. Unter idealisierten Bedingungen, einer Rückelektrode mit perfektem (100%) Reflexionsgrad, würde der Phasensprung zusammen mit der Intensität des rückwärts emittiert und reflektierten Lichts die Dissymmetrie der auskoppelnden polarisierten Emissionskomponenten aufheben.^[234,235] Da aber bei realen OLED-Bauelementen die Intensitäten der überlagerten Spektralkomponenten nicht exakt gleich sein dürften, verbleiben Dissymmetrien, die in den entsprechenden CPL-Spektren der EL identifiziert werden können. Um diese zu untersuchen, wurden daher alle hergestellten OLED-Bauelemente auf ihre polarisationsabhängige Elektrolumineszenzdissymmetrie g_{EL} hin untersucht.

In Abb. 2.30 ist die effektive Elektrolumineszenzdissymmetrie g_{EL} der untersuchten OLEDs, gemittelt über mehrere aufeinanderfolgende Messzyklen gezeigt. Für jeden Zyklus wurden nacheinander die beiden Polarisationskomponenten 0° und 45° gemessen (siehe Beschreibung in Kapitel 3.1.).

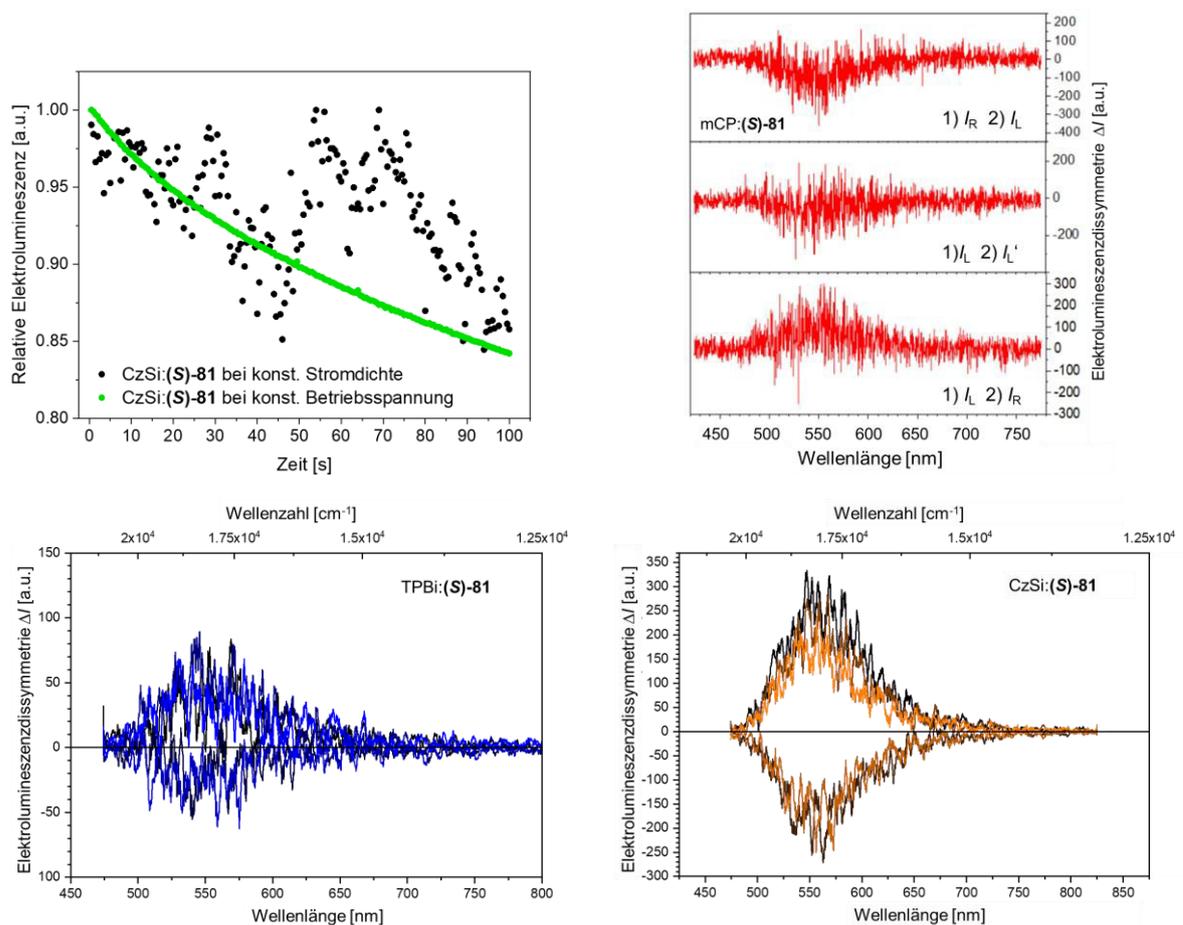


Abbildung 2.30: Relative Änderung der Elektrolumineszenz von mit **(S)-81** dotierten OLEDs auf CzSi-Basis in Abhängigkeit davon, ob die OLED mit konstanter Betriebsspannung (orange) oder konstanter Stromdichte (schwarz) betrieben wurde (oben links). Elektrolumineszenzdissymmetrien der OLEDs basierend auf mCP (oben rechts), TPBi (unten links) und CzSi (unten rechts).

2. Ergebnisse und Diskussion

Es ergeben sich weitere Effekte, wie Intensitätsschwankungen und Geräteverschlechterung, die die Auswertung der erhaltenen Spektren erschweren. Während jedes Zyklus wird jeweils ausschließlich rechts oder links zirkular polarisiertes Licht gemessen. Da jede Messung mit etwa 500 ms relativ lang ist, sorgen die Intensitätsschwankungen, bzw. die Abnahme der Intensität bei konstanter Betriebsspannung, für Artefakte, vgl. Abb. 2.30 (oben links). Der Elektrolumineszenzdissymmetrie g_{EL} wird analog dem der PL g_{lum} via Formel (18) berechnet.

$$g_{EL} = 2 \frac{\Delta I}{I} = 2 \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} \quad (18)$$

Beispielsweise ergeben sich dann positive Abweichungen, wenn zunächst I_L gemessen wird, da in der nächsten Messung, durch die Intensitätsabnahme, I_R kleiner ist. Dies kann exemplarisch anhand der Messungen der mCP-basierten OLEDs in Abb. 2.30 (oben rechts) nachvollzogen werden.

Der angesprochene Fall, bei welchem zunächst I_L gemessen wird (unterer Bildausschnitt) ergibt ein positives Signal, der umgekehrte Fall (oberer Bildausschnitt), ein negatives. Für den mittleren Bildausschnitt wurde nacheinander zweimal in derselben Messanordnung gemessen (diejenige für I_L). Wird in (18) für $I_R = I_L'$ eingesetzt, ergibt sich auch hier ein leicht negatives Signal.

Durch Mittelung mehrerer Messungen können, trotz der Artefakte, für mCP- als auch für TPBi-basierte OLEDs insgesamt positive Werte für die Dissymmetrie im elektrischen Betrieb beobachtet werden. Für Bauelemente mit einer **(S)-1** dotierten CzSi-Matrix erweisen sich die störenden Effekte allerdings als signifikant in Bezug auf die Größe der detektierten Emissionsdissymmetrie und verhindern somit ein klares Urteil über mögliche zirkulare Polarisationsdissymmetrien.

Zusammenfassend gelang die erfolgreiche Implementierung von **(S)-81** als emissiver molekularer Dotierstoff in prototypischen lichtemittierenden Bauelementen. Trotz der Verwendung der einfachsten Einschicht-OLED-Architektur ohne weitere Optimierung in Bezug auf Stabilität oder Auskopplungseffizienz von polarisiertem Licht konnte die elliptische Polarisationsdissymmetrie sowohl für mCP- als auch für TPBi-Matrix-basierte Bauelemente eindeutig bestätigt werden. Im Falle von CzSi-Matrix-OLEDs wird eine klare Aussage zu dieser Eigenschaft durch Störeffekte verhindert, die durch fortschrittlichere OLED-Architekturen gelöst werden könnten. Ansätze in diese Richtung müssen die Betriebsstabilität der Bauelemente sowie die polarisationsselektive Auskopplungseffizienz adressieren, die in Kombination zu einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis, zu einem deutlichen Kontrast zwischen den Intensitäten der Lumineszenz unterschiedlicher Händigkeit führen, wie es von Zinna et al. aufgezeigt wurde.^[234,236]

2.4.5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurde die Synthese C_2 -symmetrischer Kupfer(I)-komplexe, die die aus kommerziellen Quellen verfügbaren, axial chiralen Enantiomere des BINAP-Liganden enthalten, aufgezeigt. Anders als bekannte BINAP-Kupfer(I)-komplexe handelt es sich bei den hier untersuchten $[\text{Cu}((S/R)\text{-BINAP})(\text{Cbz}^R)]$ -Komplexen, nicht um phosphoreszierende Übergangsmetallkomplexe, sondern um TADF-Emitter. Dieser Wechsel des Emissionsprozesses wurde durch die Kombination von Carbazolaten, als starken Donorliganden, und den Akzeptoreigenschaften des BINAP-Liganden erreicht. Hierbei fördert das Kupfer(I)-zentrum den LLCT zwischen beiden Liganden.

Gleichzeitig führt der BINAP-Ligand im Design der Komplexe zu CPL-Emission. Aufgrund der Orbitalbeteiligung des axial chiralen Binaphtylrückgrats, werden für die (S)-Enantiomere Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten m und μ von $\theta = 180^\circ$ gefunden. Diese sind verantwortlich für die herausragenden Emissionsdissymmetrien von bis zu $g_{\text{lum}} = 6 \cdot 10^{-3}$. Diese Werte sind geringer als die anderer BINAP-Komplexe mit bis zu $g_{\text{lum}} = 20 \cdot 10^{-3}$. Im Vergleich mit organischen TADF-Emittern und phosphoreszierenden Übergangsmetallkomplexen, welche ähnlich hohe strahlende Ratenkonstanten ($k_r > 10^5 \text{ s}^{-1}$) wie die $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz}^R)]$ -Komplexe zeigen, weisen letztere stärkere Dissymmetrien auf. Somit wurde das Ziel erreicht, die TADF-Emission organometallischer Verbindungen mit CPL zu kombinieren.

Weiterhin wurde aufgezeigt, dass die Emissionsfarbe und Effizienz der TADF $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz}^R)]$ -Komplexe stark umgebungsabhängig ist. Besonders effizient ist sie in Umgebungen, die Reorganisation ermöglichen und kaum bzw. keine C-H \cdots π -Wechselwirkungen ausprägen. Aufgrund dieser Beobachtung konnten spezifisch Matrixmoleküle ausgewählt werden, die die effiziente TADF der Komplexe zulassen, womit letztere für den Einsatz in CPOLEDs interessant werden. Den Beweis über die Einsatzfähigkeit als Emittermaterial in einer OLED wurde für den Komplex $[\text{Cu}((S)\text{-BINAP})(\text{Cbz})]$ (**(S)-81**) in der Arbeitsgruppe von Prof. Pflaum erbracht. Die dort gebauten OLEDs wurden auf die Ausprägung von Elektrolumineszenzdissymmetrien hin untersucht. Trotz der aufgezeigten Probleme bei der Detektion, konnte eine Dissymmetrie der EL eindeutig bewiesen werden.

2.5. Synthese und Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von Kupfer(I)-Komplexen mit dem neuen chiralen [2.2]isoindolinophanyl-basierten Carbenliganden (iPC)

Basierend auf den Ergebnissen dieses Unterkapitels, sowie ersten Elektrolumineszenzstudien eines iPC-Komplexes, welche im Arbeitskreis von Prof. Jens Pflaum am Lehrstuhl für Experimentelle Physik VI der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt worden sind, wurde eine Erfindungsmeldung angezeigt.

2.5.1. Einleitung

Das Design molekularer Emitter, die effiziente NIR-Emission bzw. CPL ermöglichen, sind jeweils für sich bereits herausfordernd. Zumindest für die erste Herausforderung sind lineare Donor-Kupfer(I)-Akzeptorkomplexe vielversprechende Kandidaten, da sie hohe strahlende Ratenkonstanten k_r versprechen, welche mit der im niederenergetischen Bereich stark ansteigenden nichtstrahlenden Ratenkonstante k_{nr} , konkurrieren können. Als Beispiele lassen sich hier die Komplexe [Cu(Cbz)(DAC)] (**39**) und [Cu(CAArC)(Cbz)] (**40**), *vide supra*, anführen, die $k_r = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_r = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei Emissionsmaxima von $\lambda_{\text{max}} = 704 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{max}} = 638 \text{ nm}$ aufweisen.^[126,136]

Die hohen k_r der Verbindungen fußen auf dem LLCT-Charakter der niedrigsten angeregten Zustände, wobei eine ausreichende Beteiligung der Kupfer-d-orbitale für effektive SOC sorgt, was zu schnellerer RISC ($T_1 \rightarrow S_1$) führt. Auf diese schließt sich verzögerte Fluoreszenz an.^[126]

Trotz des Potentials, das die Verbindungsklasse liefert, lässt sich bei den beiden Rotemittern **39** und **40** bereits eine abfallende PLQY ϕ feststellen, woran die Herausforderung, die durch Erhöhung der k_{nr} und Abfallen der k_r entsteht, zu erkennen ist. Gleichzeitig ist das Erforschen der Donor-Cu^I-Akzeptorkomplexe für ihre chiroptischen Eigenschaften reizvoll, da ÜM-basierten TADF-Emitter bisher noch nicht auf diese hin untersucht worden sind.

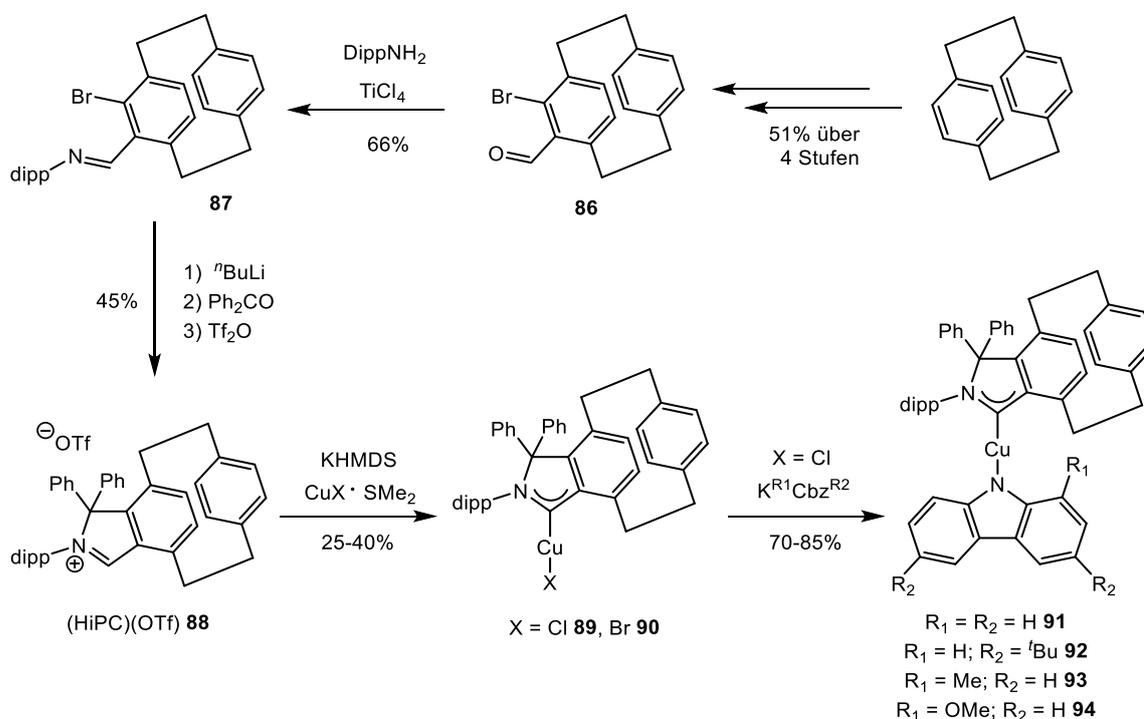
Im Rahmen dieses Unterkapitels wurde die Strategie verfolgt, an einen vielversprechenden Rotemitter ein chirales Strukturmotiv einzuführen und diesen auf seine chiroptischen Eigenschaften zu untersuchen. Fluorophore die das planar chirale [2.2]Paracyclophan- (PCP)-Motiv enthalten, weisen die aussichtsreichste Kombination aus PLQY ϕ und Emissionsdissymmetriefaktor g_{lum} , welche beide für die „Leuchtstärke“ der CPL B_{CPL} relevante Werte darstellen, auf.^[56] Ferner wurde anhand der Erfahrungen der vorangegangenen Kapitel die Schlussfolgerung gezogen, dass das chirale Strukturelement einen großen Orbitalbeitrag zu den strahlenden Übergängen leisten muss, um hohe Dissymmetrie der Emission zu erhalten.

Der CAArC-Ligand ist dafür bekannt, dass sein LUMO sehr stark am Aryl lokalisiert ist.^[126,237] Die Einführung des PCP-Motivs an diesem Substituenten sollte zur Beteiligung der Orbitale

des überbrückenden Aromaten am LUMO führen, was eine Beteiligung der Orbitale des chiralen Strukturmotivs bedeutet. Gleichzeitig werden durch Einführen des zusätzlichen Arylsubstituenten auch weitere π, π^* -LC-Zustände eingeführt, mit dem die niederenergetischen LLCT-Zustände koppeln können. Dies vermag den RISC-Prozess zu beschleunigen und sollte zu einer höheren k_r der resultierenden Komplexe führen, *vide infra*.^[141]

2.5.2. Synthese und Charakterisierung

Der [2.2]isoindolinophanyl-basierte Carben- (iPC-)Ligand und die entsprechenden Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{iPC})(\text{R}^1\text{Cbz}^{\text{R}^2})]$ werden, wie in Schema 2.8 zu sehen, weitgehend analog zu CAaRC-Komplexen synthetisiert.^[126,237] Der dafür benötigte Bromaldehyd **86** und eine Möglichkeit der chiralen Resolution eines Zwischenprodukts, *vide infra*, können gemäß Literaturvorschrift durchgeführt werden.^[238–240]



Schema 2.8: Gewählte Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{Cu}(\text{iPC})(\text{R}^1\text{Cbz}^{\text{R}^2})]$ -Komplexen. (dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl)

Die Synthese des Imins **87** gelingt allerdings nicht analog der Literaturvorschrift ähnlicher Imine,^[237] sondern es muss bei der Iminkondensation eine starke Lewis-Säure zugesetzt werden. Dazu wurden 0.5 Äquivalente der Lewis-Säure TiCl_4 gewählt. Der Erfolg der Synthese des Imins **87**, wurde mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS nachgewiesen. Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Iminproton dem Signal bei 8.26 ppm zugeordnet werden, was einer Hochfeldverschiebung um 1.84 ppm gegenüber dem Signal des Aldehydprotons der Vorstufe **86** entspricht. Auch im GC/MS-Spektrum findet sich ein Isotopenmuster mit molekularen Massen von 473.2 und 475.2 g/mol, die gut zu den erwarteten 473.17 und 475.17 g/mol der erwarteten bromhaltigen Spezies, passen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Notwendigkeit einer starken Lewisäure ist insofern erwähnenswert, als dass die erwähnten, ähnlichen Imine ohne Additive synthetisiert werden können, trotz sterisch anspruchsvoller arylischer oder aliphatischer Substituenten am Stickstoff oder zusätzlicher Aryl-Substituenten *ortho*-ständig zur Aldehydgruppe. Gerade letztere sollten den nukleophilen Angriff des Amins am Carbonylkohlenstoff erschweren. Der Verwendung von TiCl_4 wegen, muss, ungleich der Synthese verwandter Imine, welche in-situ eingesetzt werden können, weitere Aufreinigungsschritte durchgeführt werden. Die Extraktion der Titan(IV)-Spezies mit Wasser ist aber möglich, was eine gewisse Stabilität des **87** gegenüber Hydrolyse vermuten lässt, die durch den PCP-Substituenten eingeführt wird. Dennoch können via GC/MS und ^1H -NMR Spektrum wenig (<5%) Hydrolyseprodukte, also die Startmaterialien, nachgewiesen werden. Da nicht vollständig aufgeklärt wurde, ob ausschließlich die wässrig-sauren Umgebungen, die Silica bzw. Chloroform mit sich bringen, zur Hydrolyse führen, wurden deshalb die weiteren Syntheseschritte zügig und unter Schutzgasatmosphäre mit Ausschluss von Wasser durchgeführt.

Im Folgenden wird zunächst die Synthese und Charakterisierung der Zielverbindungen mittels NMR-Spektroskopie und Elementanalysen besprochen. Zum besseren Überblick werden erst anschließend die aus Röntgenbeugungsexperimenten hervorgehenden Molekülstrukturen sämtlicher Verbindungen gemeinsam vorgestellt und diskutiert.

Die Zyklisierung zu Iminiumsalz **88** gelingt in ähnlichen Ausbeuten wie vergleichbare Reaktionen in der Literatur.^[237] Im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts zeigt sich das Iminiumproton bei 9.65 ppm stärker entschirmt, als das der Iminvorstufe. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass CD_2Cl_2 statt CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Signale der *ortho*- und *meta*-Protonen der Phenylsubstituenten sind verhältnismäßig breit, was auf limitierte Rotation in Lösung hinweist. Die Signale der Protonen der beiden Methingruppen (3.31 und 0.862 ppm) und der vier Methylgruppen (1.31, 0.70, 0.49 bzw. -0.12 ppm) sind deutlich verschoben, was auf den Einfluss des PCP-Motivs zurückgeführt wird. Zur weiteren Bestätigung der Molekülstruktur wurden Elementaranalysen und Röntgenbeugungsexperimente, *vide infra*, durchgeführt.

Die Synthese der Kupfer(I)-halogenidkomplexe **89** und **90** wird durch Umsetzung des freien iPC-Carbens mit den Dimethylsulfidkomplexen von CuCl bzw. CuBr , analog der Synthese des $[\text{CuBr}(\text{CAArC})]$ **96** von Gernert *et al.*, bei -80°C in THF durchgeführt.^[126] Die Existenz und Zusammensetzung der Komplexe **89** und **90** wurde durch NMR-Spektroskopie, durch Röntgenbeugungsexperimente, *vide infra*, und Elementaranalysen bestätigt. In den ^1H -NMR-Spektrum lässt sich kein Iminiumprotonensignal feststellen. Weiterhin sind die Signale einer der beiden Phenylgruppen jetzt schärfer aufgelöst; aber die *ortho*- und *meta*-Protonen der anderen weiterhin breit.

Die beiden Komplexe zeigen an Luft Zersetzung erst nach einigen Tagen. Da das strukturanaloge $[\text{Cu}(\text{CAArC})\text{Cl}]$ **95** als äußerst instabil unter diesen Bedingungen beschrieben wurde,^[241] kann davon ausgegangen werden, dass das PCP-Motiv die Zersetzung kinetisch hemmt. Weiterhin wurden iPC-basierte Cu^{I} -Halogenid- (Hal-)Komplexe auf ihre Stabilität gegenüber silica- oder aloxbasierten stationären Phasen getestet. Trotz Ausschluss von Sauerstoff und Wasser wurden ausschließlich Zersetzungsprodukte erhalten, wodurch eine Isolation der Komplexe via Säulenchromatographie eingeschränkt ist. Da deshalb zur Isolation die Separation einzelner Einkristalle nötig ist, sind die isolierbaren Ausbeuten bei der Synthese auf 25% für Bromido- und 40% bei Chloridokomplex beschränkt. Gleichzeitig kann bis zu 50% unreaktiertes Startmaterial **88**, welches ebenfalls kristallisiert, wiedergewonnen werden. Der reduzierte Umsatz von **88** lässt vermuten, dass KHMDS mit $\text{CuX}\cdot\text{SMe}_2$ zu unreaktiven $[\text{Cu}(\text{HMDS})]_n$ reagiert. Allerdings erscheint letzteres nicht in der Lage, **88** zu deprotonieren/ mit **88** zu reagieren, obwohl durchaus Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{HMDS})]$ bekannt sind.^[242]

Die Synthese der Carbazolatkomplexe **91-94** gelingt in guten Ausbeuten von 70-85%, durch die Reaktion des Chloridokomplex **89** in THF mit Kaliumsalzen der Carbazolate. Letztere können entweder zuvor isoliert, oder in-situ deprotoniert werden. Die Existenz und Zusammensetzung der Komplexe **91-94** wurde durch NMR-Spektroskopie, durch Röntgenbeugungsexperimente, *vide infra*, und Elementaranalysen bestätigt. Die ^{13}C -NMR-Spektren des Cbz- und Cbz^{tBu}-Komplexes **91** und **92** zeigen nur 6 von 12 aromatischen Signalen der Carbazolat-Donoren. Dies lässt die Möglichkeit der freien Rotation der Liganden bei RT in THF-Lösung vermuten. Eine andere Erklärung wäre, dass der Einfluss des chiralen Strukturelements sich nur minimal auf die Donor-Liganden auswirkt. Wie bereits bei den Halogenidokomplexen, kann auch bei den Verbindungen **91-94** in den NMR-Spektren die limitierte, aber mögliche Rotation eines der Phenylsubstituenten erkannt werden. Dies lässt sich an den breiten Signalen der *ortho*- und *meta*-Protonen dieses Substituenten, sowie zwei fehlende Signale in den ^{13}C -NMR Spektren, erkennen.

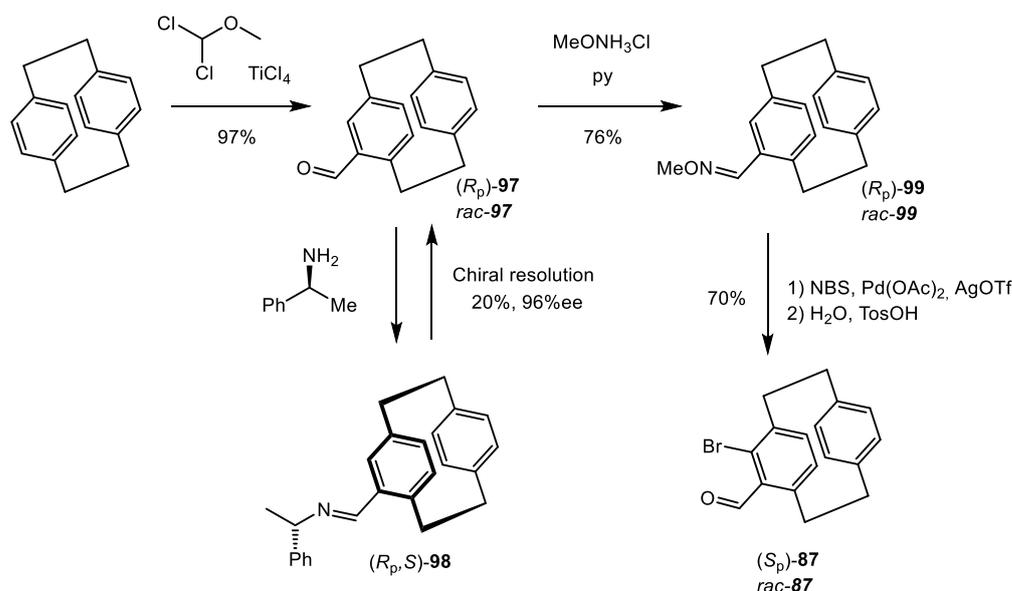
Enantiomerentrennung.

Die erfolgreiche Synthese der racemischen Verbindungen und die allgemeinen vielversprechenden photophysikalischen Eigenschaften, *vide infra*, inspirieren dazu, ebenfalls die enantiomerenreinen Verbindungen herzustellen, um deren chiroptischen Eigenschaften zu untersuchen. Eine notwendige Racematspaltung wurde durch den Austausch des Triflatanions von Ligandensalz **88** durch chirale Anionen versucht. Das Einführen von (*R*)-Mandelat bzw. (*R*)-Camphersulfonat führt dazu, dass die beiden Enantiomere leicht unterschiedliche Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigen. Beispielsweise werden die Signale der Iminiumprotonen der beiden Enantiomere in Anwesenheit des (*R*)-Mandelats zu 10.07 und 10.05 ppm verschoben.

2. Ergebnisse und Diskussion

Beim anschließenden Versuch einer fraktionierenden Kristallisation wurde allerdings keine detektierbare Enantiomerenanreicherung festgestellt. Dennoch ist die Beobachtung, dass sich die Signale der beiden Enantiomere im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden, von Bedeutung. Diese ermöglicht die Überprüfung des Enantiomerenüberschusses, falls die Racematspaltung an einem früheren Syntheseschritt durchgeführt wird.

In der Literatur ist die Racematspaltung des Aldehyds *rac*-**97**, einem Zwischenprodukt bei der Synthese des Bromaldehyd **86**, bekannt und in Schema 2.9 dargestellt.^[238–240] Der Aldehyd *rac*-**97** wird dazu in die diastereomeren Imine (*R_p*,*S*)-**98** und (*S_p*,*S*)-**98** überführt. Die fraktionierende Kristallisation liefert das (*R_p*,*S*)-**98**-Diastereoisomer in einer Ausbeute von 20% bzgl. des eingesetzten Enantiomers (*R_p*)-**97**. Die weitere Umsetzung bis zum enantiomerenreinen (*S_p*)-Bromaldehyd **87** wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits durchgeführt. Die weiteren Syntheseschritte bis hin zu den enantiomerenangereicherten Carbazolatkomplexen, sowie die Synthesen ihrer Spiegelbilder werden von Sabyasachi Maity M.Sc. weitergeführt.



Schema 2.9: Syntheseroute des enantiomerenangereicherten Bromaldehyd (*S_p*)-**87** via der chiralen Resolution des Aldehyds (*R_p*)-**97**. (NBS = *N*-Bromsuccinimid, Tos = Tosyl, Tf = Triflat)

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung und um mögliche Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der photophysikalischen bzw. chiroptischen Eigenschaften herzustellen, wurden Röntgenbeugungsexperimente zur Ermittlung der Molekülstrukturen im Einkristall durchgeführt. Geeignete Kristalle wurden durch Diffusion einer Mischung aus Heptan und Pentan in eine konzentrierte THF-Lösung des Ligandensalzes **88**, der Halogenidokomplexe **89** und **90**, und des Carbazolatkomplexes **91**, bzw. in eine DCM-Lösung

der Carbazolatkomplexe **92-94** erhalten werden. Röntgenbeugungsexperimente wurden für das Ligandensalz **88** und die Komplexe **89** und **92-94** von Dr. Andrej Beliaev durchgeführt. Für die Verbindungen **90** und **91** wurden sie von Stefan Koop M.Sc. durchgeführt. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabellen 2.13 und 2.14 zusammengefasst. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Daten von [Cu(CAArC)Cl] (**95**), [CuBr(CAArC)] (**96**) und [Cu(CAArC)(Cbz)] (**40**) angegeben.^[126,241] Leider war die Qualität der Einkristalle der Komplexe [CuBr(iPC)] (**90**) und [Cu(CAAC^{Ment})(Cbz^{tBu})] (**92**) unzureichend für eine aussagekräftige Diskussion von Bindungslängen und -winkeln, sie eignen sich aber, um die allgemeine Konnektivität zu beschreiben.

Anhand der Molekülstruktur im Einkristall des Ligandensalzes **88**, welche in Abb. 2.31 gezeigt ist, kann die generelle Anordnung aller Substituenten des neuen iPC-Liganden nachvollzogen werden, die sich auch in allen Komplexen im Festkörper zeigen. Gezeigt ist der Ligand aus Richtung des Iminiumkohlenstoffatoms. Aufgrund des sterischen Anspruchs des PCP-Fragments ist der Phenylsubstituent derselben Hemisphäre orthogonal zur Isoindolinebene angeordnet. Ferner knickt der dipp-Substituenten in die dem PCP-Motiv abgewandte Hemisphäre ab.

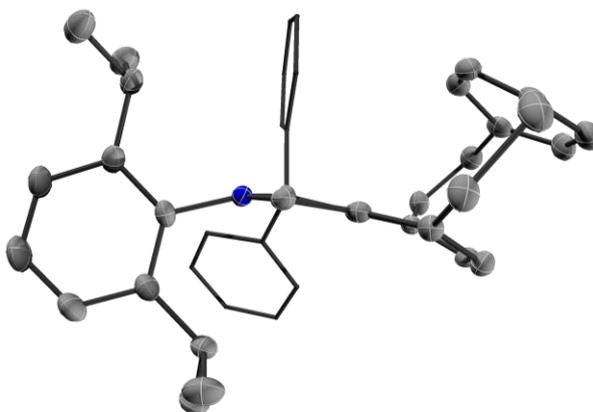


Abbildung 2.31: Molekülstruktur des Ligandensalz **88** im Festkörper bei 100 K. Wasserstoffatome und das Triflatanion sind nicht dargestellt. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Phenylsubstituenten aus Übersichtsgründen als Wireframe dargestellt.

Der Komplex rac-[CuCl(iPC)] (**89**) kristallisiert als Dimer von S_p - und R_p - Enantiomeren aus (Abb. 2.32). In beiden Enantiomeren ist das Cu-Atom nahezu linear ($174.77(10)^\circ$) durch Carben- und Chloridatom koordiniert. Die Cu-Cl-Fragmente der direkt benachbarten Moleküle bilden ein Rechteck mit Cl-Cu-Cl'-Winkeln von $94.82(4)^\circ$ und Cu-Cl- bzw. Cu-Cl'-Abständen von $2.1233(9)$ und $3.2813(13)$ Å. Auch für das [CuBr(iPC)] (**90**) wird eine solche rechtwinklige Anordnung des [CuBr]₂-Fragments gefunden, vorausgesetzt, dass das Strukturmotiv in Einkristallen mit höherer Qualität erhalten bleibt.

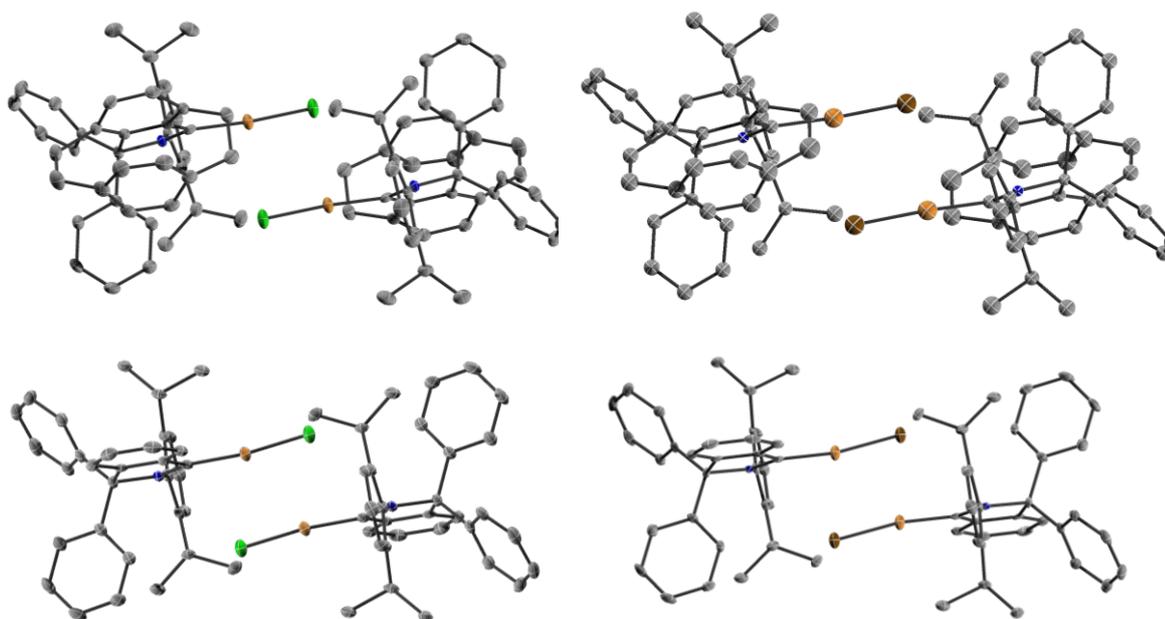


Abbildung 2.31: Aggregation der Komplexe $\text{rac-}[\text{CuCl}(\text{iPC})]$ **89** (oben, links) $\text{rac-}[\text{CuBr}(\text{iPC})]$ (**90**) (oben, rechts), $[\text{Cu}(\text{CAArC})\text{Cl}]$ (**95**)^[241] (unten, links) $[\text{CuBr}(\text{CAArC})]$ (**96**)^[126] (unten, rechts) im Einkristall bei 100 K. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Eine solche Dimerisierung von linearen Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Carben})(\text{Hal})]$ mit $\text{Cu-Hal}'$ -Abständen $< 4 \text{ \AA}$ wurde bisher zwar nicht berichtet, findet sich aber in den Strukturmotiven der publizierten, analogen $[\text{Cu}(\text{CAArC})(\text{Hal})]$ -Komplexe **95**^[241] und **96**^[126] (Abb. 2.31) wieder, nicht aber für CAAC- oder andere NHC-Komplexe.^[144,174,181,205,243] Diese Anordnung deutet eine Wechselwirkung der Halogen-p-Orbitale mit den Kupfer-d-orbitalen an. Die Dimerisierung kann sich durchaus auf die Molekülstruktur und ebenfalls auf die photophysikalischen Eigenschaften auswirken, *vide infra*, aber wurde weder von Gernert *et al.* noch von Lorkowski *et al.* für die CAArC-Komplexe beschrieben und soll deshalb hier kurz betrachtet werden. Das $[\text{CuHal}]_2$ -Fragment der CAArC-Komplexe **95** und **96** ist im Vergleich zu **89** stärker rautenförmig. Der $\text{Hal-Cu-Hal}'$ -Winkel ist mit $111.15(3)^\circ$ für **95** und $108.92(2)^\circ$ **96** etwas erweitert und führt zu längeren $\text{Cu-Hal}'$ - ($3.4270(12) \text{ \AA}$ und $3.3042(14) \text{ \AA}$) und kürzeren $\text{Cu-Cu}'$ -Abständen ($3.3147(8) \text{ \AA}$ und $3.3356(17) \text{ \AA}$) verglichen mit $[\text{CuCl}(\text{iPC})]$ **89**.

Tabelle 2.13. Ausgewählte Bindungsabstände (in \AA) und -winkel (in $^\circ$) des Ligandensalzes **88** und der Komplexe $[\text{CuCl}(\text{iPC})]$ (**89**), sowie $[\text{Cu}(\text{CAArC})(\text{Hal})]$ **95** und **96**. $\text{X} = \text{N2}; \text{Cl}$.

	$\text{Cu-C}_{\text{Carben}}$	Cu-X	C1-N1	$\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Cu-Hal}'$	$\text{Hal-Cu-Hal}'$	$\text{Cu-Cu}'$	$\text{Cu-Hal}'$
88			1.306(2)				
89	1.887(2)	2.1233(9)	1.321(4)	174.77(10)	94.82(4)	3.7551(9)-	3.2812(13)
95 ^[241]	1.879(3)	2.1148(9)	1.321(4)	173.35(9)	111.15(3)	3.3147(8)	3.4270(12)
96 ^[126]	1.883(3)	2.2355(13)	1.313(4)	170.92(9)	108.92(2)	3.3356(17)	3.3042(14)

Bei den untersuchten Carbazolatkomplexen **91-94** ist keine Dimerisierung festzustellen. Die Daten, die von Einkristallen des ^tBu-substituierten Komplexes **92** erhalten wurden, sind nicht

geeignet, um eine aussagekräftige Diskussion von Bindungslängen und -winkeln zu ermöglichen. Dennoch lässt sich mit den erhaltenen Daten die generelle Ligandenanordnung diskutieren. Da auch für $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ment}})(\text{Cbz}^{\text{tBu}})]$ **74**, *vide supra*, keine aussagekräftigen Daten erhalten werden konnten, wird davon ausgegangen, dass die den Komplexen gemeinen ^tBu-Gruppen dafür verantwortlich sind. Eventuell können Moleküle der Komplexe in unterschiedlichen Rotationsisomeren nebeneinander kristallisieren und so zu Fehlordnung im Kristall führen. Diese Fehlordnung kann anhand der Molekülstruktur, die in Abb. 5.3 gezeigt ist, gesehen werden. Die Kohlenstoffatome der ^tBu-Gruppen von **92** zeigen sehr breite Ellipsoide.

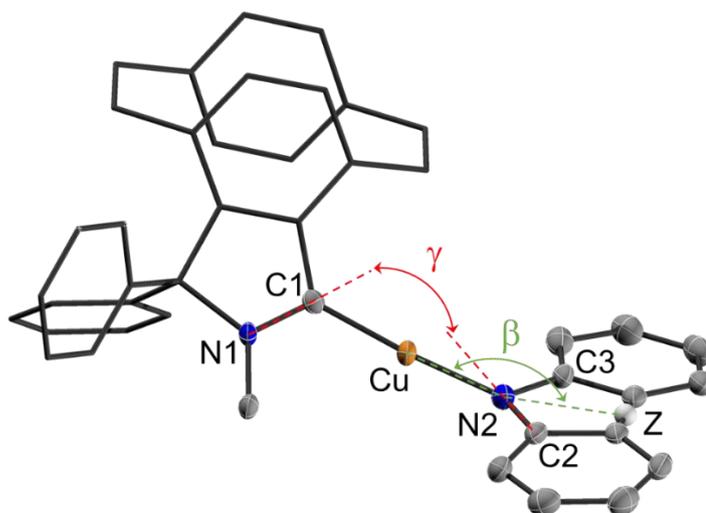


Abbildung 2.32: Strukturelle Definition des Biegeiwinkels β und des Torsionswinkels γ der $[\text{Cu}(\text{R}^1\text{Cbz}^{\text{R}2})(\text{iPC})]$ -Komplexe **91-94**.^[125]

Für Carben-Kupfer(I)-Amide sind mehrere Winkel und Bindungslängen für ihre photophysikalischen Eigenschaften von Bedeutung. Dabei sind solche, die die Separation der Donor-/Akzeptororbitale beeinflussen und so ein kleineres $\Delta E(\text{S}_1-\text{T}_1)$ erzeugen, besonders relevant. Einige sind in Abb. 2.32 veranschaulicht und in Tab.2.14 zusammengefasst. Gezeigt sind der C1-Cu-N2-Knickwinkel, der Biegewinkel β und der Torsionswinkel γ zwischen den N1-C1- und den N2-C2-Bindungen.^[133,141,220,226] Der Biegewinkel β ist der Winkel Cu-N2-Z, wobei Z der Zentroid der Bindung der beiden aromatischen Einheiten der Carbazolate ist.^[125] Für den RISC Prozess wird erwartet, dass er durch zunehmende Torsion und durch Abknicken, also abnehmende Knick- und Biegewinkel, effizienter wird. Es muss an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Grundzustandsgeometrien, die aus den Röntgenbeugungsdaten gewonnen werden, nur bedingt die Geometrien der angeregten Zustände bzw. die des Grundzustands in Lösung wiedergeben.

(2.92 Å).^[244] Die O-C(H)₃-Bindung befindet sich in der Ebene des benachbarten Arylsubstituenten. Dies lässt eine Konjugation des Aryls mit einem p-Orbital des Sauerstoffatoms vermuten. Letzteres wäre dann sp²-hybridisiert, mit einem sp²-Hybridorbital, das in Richtung des Kupferatoms zeigt. Diese, offensichtlich abstoßende, Wechselwirkung führt zu dem größeren $\Delta\delta$. Alternativ könnte auch der kleine Torsionswinkel γ des methoxysubstituierten **94** zu größerem $\Delta\delta$ beitragen. Ein solchen Sachverhalt wird für den CAArC-Komplex **40**, bei dem sich die Arylsubstituenten der CAArC- und Cbz-Liganden bei bevorzugter, minimaler Torsion abstoßen, gefunden.

Zusammenfassend können Torsion, Knick und Biegung, welche zu einem effizienten RISC-Prozess beitragen sollten, sehr effektiv durch den überbrückenden Cyclophanteil eingeführt werden.^[125,133,220] Ebenfalls werden diese Molekülparameter durch die Substituenten der Carbazolatliganden beeinflusst, wobei allerdings nur bedingt Trends erkennbar sind. Wie sich die Struktur motive auf die photophysikalischen Eigenschaften auswirken, wird im Folgenden diskutiert.

2.5.3. Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der Carbazolatkomplexe **91-94** wurden in mehreren Medien untersucht, um eine umfassende Interpretation zu ermöglichen. Da es sich bei den Verbindungen um sehr komplexe Systeme handelt, deren Liganden und Substituenten eine Vielzahl von Übergängen, innerhalb und zueinander ermöglichen, wurde auch das Ligandensalz **88** und die Halogenidkomplexe **89** und **90** untersucht. Diese geben wertvolle Informationen zu den zugrunde liegenden elektronischen Übergängen. Ebenfalls wurden, um die zugrundeliegenden Zustände zu untersuchen von Justin Wieland M.Sc. QC-Rechnungen zur Absorption des Cbz-Komplexes **91** durchgeführt.

Zunächst wurde UV/Vis-Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie in Lösung und Polymerfilmen durchgeführt. Durch das Arbeiten mit verdünnten Lösungen ($c \approx 10^{-5}$ M), bzw. Filmen ($c \approx 1$ Gew.-%) können Aggregationseffekte ausgeschlossen und elektronische Übergänge auf molekularer Ebene analysiert werden. Zur Untersuchung, welchen Einfluss die Umgebung auf den Emissionsprozess bzw. die Reorganisationsprozesse der Emitter hat, wurden neben den Messungen im Lösungsmittel THF und in rigider PMMA-Matrix auch mikrokristalline und gemörserte Proben untersucht. Ferner wurden temperaturabhängige Studien durchgeführt, um Daten für die Analyse der reinen Singulett- und Triplettlebenszeiten zu erhalten, wodurch TADF als Emissionsmechanismus nachgewiesen wird. Auch lassen sich mit diesen Messungen Hinweise zu k_{RISC} und k_{F} sammeln, die allgemein und auch in Bezug auf CPL relevant sind (*vide supra*).

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren des Ligandensalzes **88**, der Halogenido- und Carbazolatokomplexe **89-94** in THF sind in Abb. 2.33 zusammengefasst.

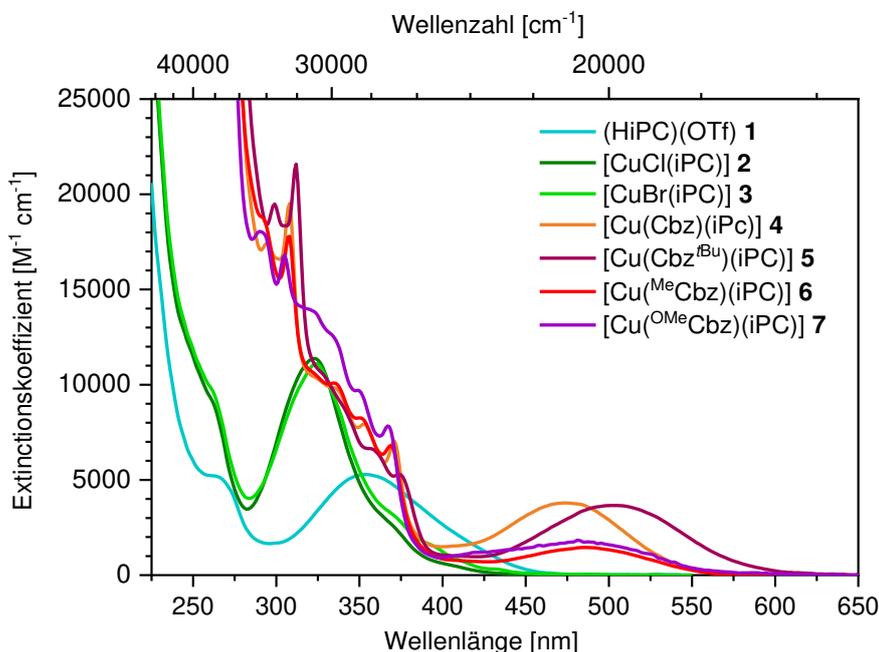


Abbildung 2.33: UV/Vis-Absorptionsspektren des Ligandensalzes **88**, der Halogenidokomplexe **89/90** und der Carbazolatkomplexe **91-94**.

Die Halogenidokomplexe **89** und **90** zeigen ähnliches Absorptionsverhalten zueinander. Beide weisen eine Bande bei 320 nm mit Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 10,000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, sowie niederenergetisch bei 400 nm eine Bande mit $\epsilon < 1,000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Form und ϵ sind typisch für leicht erlaubte bzw. schwach verbotene CT-Übergänge in Kupfer(I)-Halogenidkomplexen. Durch den Vergleich mit der strukturverwandten Verbindung [CuBr(CAArC)] (**96**), lässt sich die erste einem XMLCT-Übergang und die zweiten einem verbotenen $d_{\sigma} \rightarrow \pi^*$ -MLCT-Übergang zuordnen.^[126] Weitere Banden verbotener Übergänge sind im Absorptionsspektrum bei logarithmischer Auftragung besser zu erkennen (Abb. 2.34). Hier finden sich im Vergleich zum **96** weitere Schultern bei 375 nm und 425 nm (letztere mit ϵ von 160 bzw. $300 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ für **89** und **90**). Vermutlich handelt es sich bei diesen Banden um weitere verbotene Übergänge, welche Orbitale des iPC-Liganden, bzw. des PCP-Substituenten, involvieren. Dies kann aus dem Vergleich mit dem Spektrum des Ligandensalz **88** geschlossen werden, welches ebenfalls eine Schulter zwischen 400 und 450 nm mit $\epsilon < 1,000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ aufweist. Aufgrund der Form und des ϵ lässt sich für diese Bande, genauso wie für das Absorptionsmaxima bei 350 nm mit ϵ von $5,000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, ein teilweise erlaubter ILCT-Übergang vermuten. Das bei diesen ILCT-Übergängen die Orbitale des PCP-Substituenten involviert sind, wird nun dadurch nahe gelegt, dass das Ligandensalz des CAArC-Liganden (HCAArC)(OTf) als farblos beschrieben wurde, also mangels PCP-Orbitalen keine Absorption im sichtbaren Bereich

zeigt.^[126] Die Existenz dieser weiteren niederenergetische Zustände ist insofern bemerkenswert, als dass für CMA-Materialien bekannt ist, dass solche den RISC-Prozess unterstützen können.^[141]

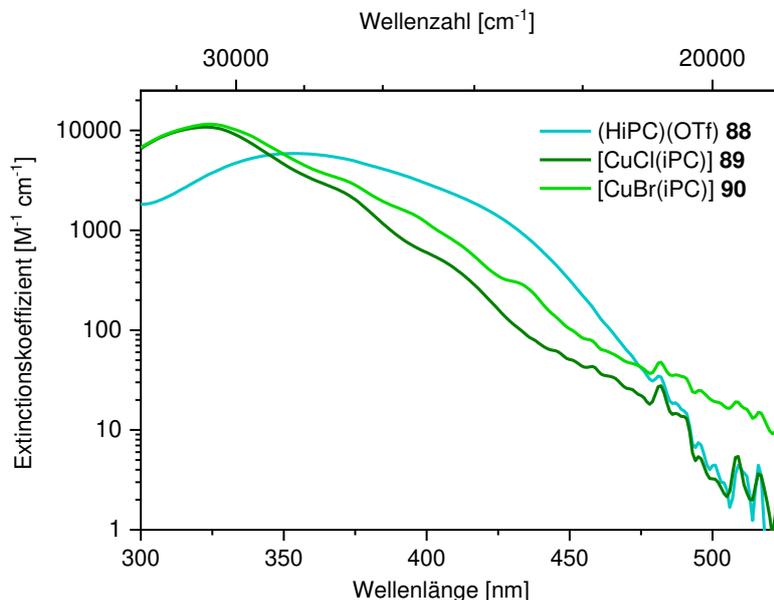


Abbildung 2.34: Logarithmische Auftragung der Extinktionskoeffizienten ϵ des Ligandensalzes **88** und der Halogenidkomplexe **89/90**.

Bei den UV/Vis-Absorptionsspektren der Carbazolatkomplexen **91-94** sind neben den bereits erwähnten Banden weitere zu erkennen. Zwischen 350 und 375 nm finden sich zusätzliche vibrationsaufgelöste Banden. Diese können carbazolatzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden. Diese Zuordnung lässt sich durch den Vergleich mit anderen CMA-Komplexen mit Carbazolatdonoren bestätigen.^[126,134] Diese zeigen in dem Energiebereich ebenfalls vibrationsaufgelöste Banden mit $\epsilon \approx 3,000 - 5,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die zuvor genannten, unterliegenden, iPC-basierten ILCT-Übergänge führen zu dem gefundenen höheren ϵ ($5,000 - 10,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ferner zeigen die Komplexe niederenergetische Banden zwischen 400 und 600 nm mit $\epsilon \approx 1,500 - 3,800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund von Form und ϵ können diese Banden LLCT-Übergängen zwischen Carbazolatdonor und iPC-Akzeptor zugeordnet werden. Die Zuordnung kann durch den Vergleich mit den Spektren anderen CMA-Materialien bestätigt und durch die von Justin Wieland M.Sc. durchgeführten QC-Rechnungen, *vide infra*, werden.^[134-136,221] Wie für eine LLCT-Bande erwartet, verschiebt diese sich zu niedrigeren Energien beim Gang zu stärkeren Donorliganden in der Reihe $\text{Cbz}^{\text{H}} < \text{MeCbz} \approx \text{OMeCbz} < \text{Cbz}^{\text{tBu}}$. Weiterhin wird erwartet, dass ϵ mit schlechteren D-A-Überlapp sinkt. Dabei sollte nach Röntgenbeugungsdaten der Methoxykomplex **93**, aufgrund seines kleinen Torsionswinkel γ den höchsten Wert für ϵ zeigen und umgekehrt das methylsubstituierte **93** den niedrigsten. Gefunden wird allerdings, dass ϵ von den in 1-Position unsubstituierten Komplexen **91** und **92** mit $3,800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ größer ist als ϵ von **93** und **94** mit $1500 - 1800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diese Findung lässt vermuten, dass in Lösung nicht für

2. Ergebnisse und Diskussion

alle Carbazolatkomplexe die Strukturen, die für die Moleküle im Einkristall beschrieben wurden, vorliegen. Vermutlich stellt sich aufgrund der geringen Rotationsbarriere für die Rotation um die C1-N2-Achse, ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Rotationsisomeren ein. Aus der Tatsache, dass ε bei in 1-Position substituierten Carbazolatkomplexen **93** und **94** kleiner ist als bei **91** und **92**, kann geschlossen werden, dass letztere in Lösung häufiger mit kleinen Torsionswinkeln vorliegen.

Theoretische Studien zu [Cu(Cbz)(iPC)] (**91**).

In Abbildung 2.35 ist das von Justin Wieland M.Sc. durch TD-DFT-Rechnungen bestimmte Absorptionsspektrum von [Cu(Cbz)(iPC)] (**91**) mit dem experimentellen verglichen. Die Grundzustandsgeometrie wurde dabei ausgehend von der durch Röntgenbeugungsexperimente erhaltenen Molekülstruktur im Einkristall optimiert. In der Abbildung sind weiterhin Elektronendichtedifferenzen niederenergetischer $S_0 \rightarrow S_n$ -Übergänge gezeigt. Weiter Elektronendichtedifferenzen niederenergetischer Übergänge, auch solche die zu spinverbotenen $S_0 \rightarrow T_n$ -Übergängen gehören, sind in Abb. 5.15 zusammengefasst.

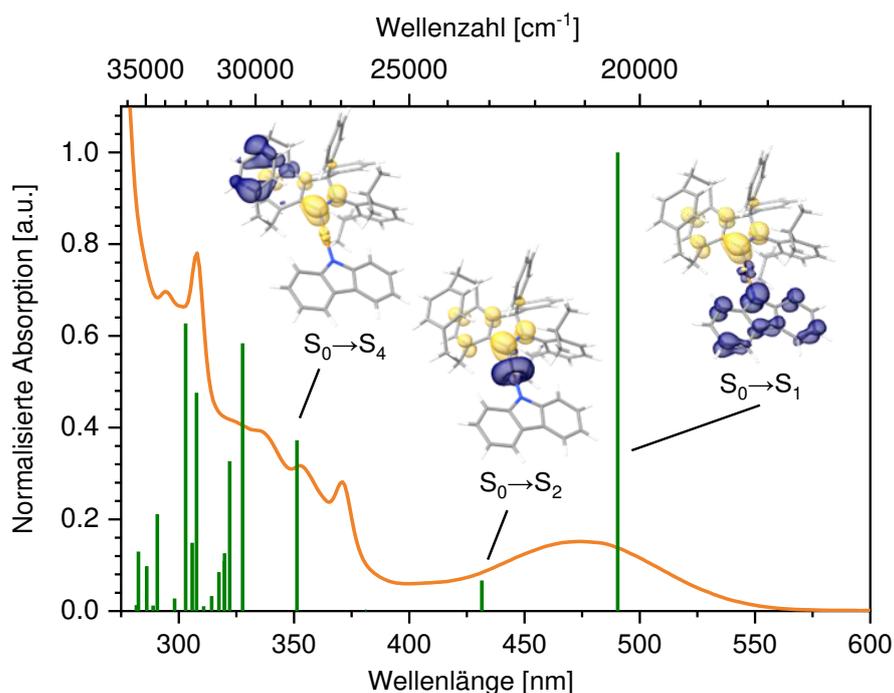


Abbildung 2.35: Vergleich von experimentellem Absorptionsspektrum mit berechneten Übergängen von **91** in seiner geometrieoptimierten S_0 -Zustandsgeometrie, sowie Elektronendichtedifferenzen zwischen S_0 - und ausgewählten angeregten S_n -Zuständen (Blau: Abnahme von Elektronendichte; Gold: Zunahme von Elektronendichte).

Wie erwartet zeigen die Rechnungen für die breite Absorptionsbande bei 475 nm einen teilweise erlaubten ($f = 0.12$) $^1\text{LLCT}$ -Übergang an, bei dem Elektronendichte vom Cbz-Liganden auf das Akzeptorcarben übergeht und dem $d_{\pi} \rightarrow \pi_{i\text{PC}}^*$ -MLCT-Charakter beigemischt ist. Derselbe Charakter wird für den Übergang $S_0 \rightarrow T_1$, welcher mit einer Wellenlänge von

524 nm verbunden ist, berechnet. Weiterhin wird für die $S_0 \rightarrow S_2$ - und $S_0 \rightarrow T_2$ - Übergänge bei 432 nm und 475 nm $d_\sigma \rightarrow \pi_{iPC}^*$ -MLCT-Charakter gefunden. Die energetische Nähe dieser Zustände zu den S_1 - und T_1 -Zuständen, sowie der unterschiedliche Orbitalcharakter der d-Löcher, sollte zu einer starken S-T-Kopplung führen und so den eigentlich El-Sayed-verbotenen Übergang zwischen $T_1 \rightarrow S_1$, also das RISC, verbessern.^[126]

Ferner wird die zuvor getroffene Annahme, dass ILCT-Zustände innerhalb des iPC-Liganden das Absorptionsverhalten bei einer Wellenlänge von 350 nm beeinflussen, durch die Rechnungen bestätigt. Auch die $S_0 \rightarrow S_5$ -, $S_0 \rightarrow T_3$ - und $S_0 \rightarrow T_4$ -Übergänge bei 323 nm, 423 nm bzw. 403 nm weisen iPC-basierten ILCT-Charakter auf (vgl. Abb. 5.15). Trotz größerer Energiedifferenz der zugehörigen Zustände zu den niederenergetischsten angeregten Zuständen ist es denkbar, dass auch diese durch Einmischen das Emissionsverhalten der Carbazolatkomplexe verändern.

Emissionsverhalten der Halogenidkomplexe **89** und **90**.

Zur Analyse des Emissionsverhaltens der Carbazolatkomplexe wird ebenfalls zunächst das Ligandensalz **88** und die Halogenidkomplexe **89** und **90** betrachtet, um mögliche fragmentbasierten Übergänge identifizieren zu können. Die den Verbindungen zugehörigen Anregungs- und Emissionsspektren in PMMA-Matrix bzw. der Festkörper sind in Abb. 2.36 gezeigt und wichtige photophysikalische Daten in Tabelle 2.15 festgehalten.

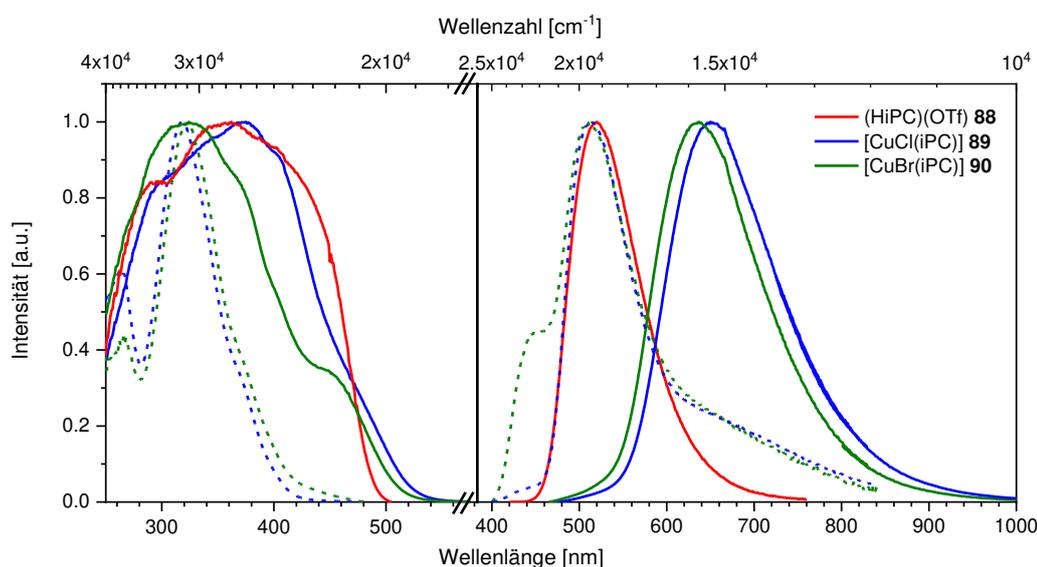


Abbildung 2.36: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren von **88**, **89** und **90** im gemörserten Festkörper (Linie) oder in PMMA-Matrix (Striche). Bei der Bande in den Emissionsspektren bei 425 nm handelt es sich um Streuung des Lichts, mit welchem die Probe angeregt wurde.

Die Emission der Verbindungen wird in THF stark gequencht. Nur für das Ligandensalz **88** wird eine schwache orange Fluoreszenz bei 580 nm detektiert. Für Kupfer(I)-komplexe ist

2. Ergebnisse und Diskussion

bekannt, dass es in Lösung zu Exciplexbildung im angeregten Zustand kommen kann. Ferner führt auch die allgemein erhöhte Flexibilität in Lösung zu einem effizienten nichtstrahlenden Zerfall.^[203]

Tabelle 2.15: Ausgewählte photophysikalische Daten des iPC-Ligandensalzes **88**, der Komplexe [Cu(Hal)(iPC)] (**89/90**) und [CuBr(CAArC)] (**96**) unter Argon bei RT.

	Medium	λ_{\max} [nm]	τ [μs] ^a	ϕ	k_r [10^3s^{-1}] ^b
88	Festkörper	520	0.0027 (36.3)/ 0.0071 (63.7)	0.32	577
	THF	585	0.0063	0.01	31
89	Festkörper	650	2.8 (38.7)/ 4.8 (61.3)	0.13	0.31
	PMMA	510	13 (50.0)/ 50 (42.3)/ 159 (8.7)	0.03	0.0062
90	Festkörper	635	1.2 (40.4)/ 4.4 (42.6)/ 9.9 (16.9)	0.03	0.064
	PMMA	510	14 (78.7)/ 73 (21.3)	0.02	0.0089
96 ^[126]	Festkörper	651	9.5	0.07	0.74
	PMMA	670	7.8	0.04	0.51

a) Für Lebenszeiten, die mit zwei Exponentiellen gefittet wurden, sind die pre-exponentiellen Faktoren B in Klammern angegeben. b) k_r wurde mit nach Amplituden gewichteten gemittelten Lebenszeiten τ_{av} berechnet.

Für Halogenidokomplexe in PMMA ist Phosphoreszenz bei 510 nm detektierbar. Diese Emission ist mit niedrigen $\phi \leq 0.03$ und langen Lebenszeiten $\tau > 10 \mu\text{s}$ verbunden. Die Spektren der Halogenidokomplexe **89** und **90** in PMMA ähneln dem Spektrum des Ligandensalzes **88** im Festkörper ($\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$), weshalb für die Phosphoreszenz der Halogenidokomplexe **89** und **90** in PMMA somit ein ILCT-Übergang vermutet wird. Das Emissionsverhalten der Halogenidokomplexe **89** und **90** ist im Festkörper sehr unterschiedlich zu dem in PMMA-Matrix. Es wird ein bathochromer Shift zu 635-650 nm sowie eine Zunahme der ϕ (0.03-0.13) und Abnahme der Lebenszeiten etwa um eine Zehnerpotenz festgestellt. Dies entspricht einer Zunahme der k_r um etwa den Faktor 10-50. Dieses Verhalten lässt sich durch die in Abb. 2.31 gezeigte Aggregation der Halogenidokomplexe im Festkörper erklären. Es bieten sich zwei Erklärungsansätze dafür an. Einerseits könnte der strahlende ILCT-Zustand durch eine J-Aggregatbildung beeinflusst sein und so zu Superradianz führen. Andererseits ist es auch denkbar, dass ein höherer angeregter Zustand, ebenfalls durch die J-Aggregatbildung im Dimer, eine noch stärkere Aufspaltung als der ILCT-Zustand erfährt. Fällt dieser energetisch unter den ILCT-Zustand, könnte dies ebenfalls zur Erhöhung der k_r führen, falls es sich um einen Zustand mit höherer Oszillatorstärke f für den Übergang zum Grundzustand handelt. Betrachtet man die Anordnung der Dimere in Abb. 2.31, sollten (X)MLCT-Zustände besonders stark miteinander wechselwirken. Tatsächlich passen die gefundenen k_r von $6\text{-}30 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ gut zu bekannten linearen Cu^{I} -Komplexen, deren niedrigste angeregte Zustände MLCT-Charakter aufweisen.^[174,175,204]

Es lassen sich weitere Details finden, die dafürsprechen, dass die photophysikalischen Eigenschaften der Halogenidokomplexe im Festkörper durch ihre Aggregation dominiert sind. Das Anregungsspektrum der Festkörperproben zeigt, dass die Komplexe mit grünem Licht (520 nm) angeregt werden können. In THF befindet sich aber die niedrigste Absorptionsbande der Komplexe bei etwa 430 nm ($\epsilon = 160 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ **89** und $\epsilon = 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für **90**), was auch der niederenergetischsten Anregungsbande der Komplexe in PMMA entspricht. Dieses Verhalten spricht dafür, dass auch im Grundzustand in Lösung und Matrix unterschiedliche Spezies vorliegen. In PMMA ist die Aggregationsbildung unterdrückt, wobei die Emission der Dimere als Schulter zwischen 600-800 nm zu erkennen ist. Eine entsprechende Bande des Monomers kann auch in den Emissionsspektren der Festkörper bei etwa 510 nm festgestellt werden. Aufgrund der schwachen Emission, die die Monomere aufweisen, ist diese aber nur schwach ausgeprägt.

Die von Gernert *et al.* berichteten photophysikalische Messungen an der Verbindung [CuBr(CAArC)] (**96**) zeigen, dass diese zwar im Festkörper sehr ähnliche Eigenschaften wie [CuBr(iPC)] (**90**) aufweist, nicht aber in PMMA.^[126] Es stellt sich die Frage, warum für **96**, obwohl sie mit **90** strukturverwandt ist und ebenfalls als Dimer im Einkristall vorliegt, keine hypsochrome Emissionsbande eines Monomers in PMMA gefunden wurde. Tatsächlich wurden die Messungen von [CuBr(CAArC)] **96** von Gernert *et al.* mit 10 Gew.-%-Filmen durchgeführt, wobei davon auszugehen ist, dass bei diesen hohen Konzentrationen bereits Aggregationsbildung möglich ist. Ein starkes Indiz dafür ist, dass das Anregungsspektrum in PMMA für **96**, gegeben in den weiterführenden Informationen (electronic supporting information, ESI) ihrer Publikation, dem des Festkörpers entspricht und nicht dem Absorptionsspektrum in THF, weshalb unterschiedliche Spezies vorliegen müssen. Aufgrund der ähnlichen Polarität der Umgebung in THF und PMMA sollten Anregungs- und Absorptionsspektren dieselben Charakteristika aufweisen, wenn dieselbe Spezies vorliegt. Weiterhin passt das Absorptionsspektrum von **96** gut mit dem des Komplexes [CuBr(iPC)] (**90**) überein, sodass davon auszugehen ist, dass **96** in THF ebenfalls als Monomer vorliegt. Bei Messungen die von Aleksander Radojic B.Sc. im Rahmen seiner Masterarbeit an der Technischen Universität Dortmund vorgenommen wurden, konnte für Proben von **96** in PMMA (c =1 Gew.-%) grüne Emission ($\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$) nachgewiesen werden, die allerdings zu schwach ist, um weitere photophysikalischen Parameter zu bestimmen.^[245] Aufgrund dieser Findung, kann davon ausgegangen werden, dass auch [CuBr(CAArC)] (**96**) monomer und dimer vorliegen kann, wobei die dimere Struktur für die von Gernert *et al.* berichteten Emissionseigenschaften (rote Phosphoreszenz) verantwortlich ist und das Monomer für die von Aleksander Radojic B.Sc. gefundene schwache grüne Emission.

Carbazolatkomplexe.

Auch die Carbazolatkomplexe **91-94** wurden zunächst in THF-Lösung und PMMA-Matrix vermessen (Abb. 2.37 und Tabelle 2.16). In THF zeigen die Komplexe schwache NIR-Lumineszenz mit Maxima zwischen 725-785 nm, was zeigt, dass iPC analog dem CAArC als Akzeptor in CMA-Materialien eingesetzt werden kann, um rote bis NIR Emission zu ermöglichen. Die Emissionsmaxima der Carbazolatkomplexe verschieben sich mit zunehmender Donorstärke im Verlauf $\text{Cbz} < {}^{\text{Me}}\text{Cbz} \sim {}^{\text{OMe}}\text{Cbz} < \text{Cbz}^{\text{tBu}}$ bathochrom. Die NIR-Emission in THF ist allerdings mit effizientem nichtstrahlendem Zerfall verbunden. Nur für Komplex **91** mit unsubstituierten Carbazolatdonor konnten weitere photophysikalische Daten erhalten werden. Kurze τ (21 ns) und ϕ (0.01), die eine hohe k_r ($4.8 \cdot 10^5$) ergeben, lässt TADF als Emissionsprozess vermuten. Es muss an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen werden, dass kleine $\phi \approx 0.01$ mit großen Fehlernpotential verbunden sind.

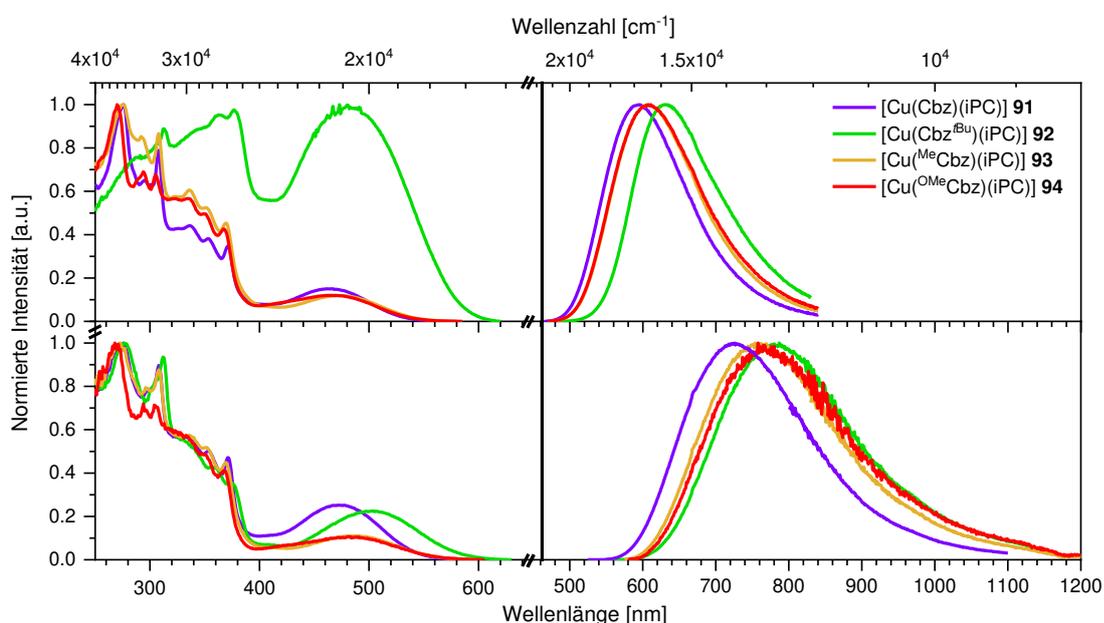


Abbildung 2.37: Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Carbazolatkomplexe **91-94** in THF-Lösung (unten) oder PMMA-Matrix (oben).

Nicht-strahlende Prozesse lassen sich in PMMA-Matrix unterdrücken und für die Carbazolatkomplexe höhere ϕ erreichen. Diese reichen von 0.11 für Methoxysubstituiertem **94** bis zu 0.58 für **91**. Zusammen mit $\tau < 1 \mu\text{s}$ ergeben sich $k_r > 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, womit sich TADF als Emissionsprozess bestätigt. Die Emissionsmaxima sind in PMMA im Vergleich zur THF-Lösung hypsochrom zu 595-630 nm verschoben. Auch hier wird ein bathochromer Shift der Maxima mit höherer Donorstärke des Carbazolatliganden in der Reihe $\text{Cbz}^{\text{H}} < {}^{\text{Me}}\text{Cbz} \approx {}^{\text{OMe}}\text{Cbz} < \text{Cbz}^{\text{tBu}}$ gefunden.

In PMMA sollten die in Tabelle 2.16 angegebenen Werte für ϕ und damit auch die für k_r als untere Grenze verstanden werden. In der Matrix verbleibende THF-Moleküle quenchen die

Emission vor allem an Kanten der verwendeten Küvetten, bei denen THF nicht vollständig verdampfen kann. Messungen der Lebenszeiten τ an diesen Bereichen der Filme liefern kleinere Werte, was Quenchprozesse durch verbleibende Lösungsmittelmoleküle indiziert. Messungen von ϕ können allerdings nur am gesamten Film vorgenommen werden, weshalb es sich bei den angegebenen Werten um Mittelwerte über Bereiche handelt, in denen unterschiedlich starkes Quenching vorkommt. Die Substitution von THF, z.B. mit leichter zu entfernendem DCM, ist allerdings nicht sinnvoll, da DCM-Rückstände Photolyse begünstigen.

Tabelle 2.16: Ausgewählte photophysikalische Daten der Komplexe [Cu(^{R1}Cbz^{R2})(iPC)] **91-94** sowie [Cu(CAArC)(Cbz)] (**40**) unter Argon bei RT bzw. unter Helium bei 77 K und unter Vakuum bei 6 K.

	Medium (T)	λ_{max} [nm]	τ [μs] ^a	ϕ	k_r [10^5s^{-1}] ^b
91	Mikrokristallin	570	0.46 (62.1)/ 0.77 (37.9)	0.80	14
	Gemörsert	665	0.18 (66.3)/ 0.33 (33.7)	0.22	9.8
	THF	725	0.021	0.01	4.8
	PMMA	595	0.56 (59.4)/ 0.96 (40.6)	0.58	8.1
92	Mikrokristallin (RT)	610	0.39 (97.5)/ 0.72 (2.5)	0.75	19
	Mikrokristallin (77 K)	595	9.0 (30.1)/ 29 (62.3)/ 89 (7.6)	0.95	0.34
	Mikrokristallin (7 K)		38 (33.3)/ 297 (51.7)/ 594 (15.0)		
	Gemörsert (RT)	700	0.09 (94.6)/ 0.49 (5.4)	0.11	9.6
	Gemörsert (77 K)	690	2.6 (52.6)/ 13 (35.9)/ 52 (11.5)	0.18	0.15
	Gemörsert (5 K)	680	33 (35.0)/ 109 (33.9)/ 329 (25.7)/ 841(5.4)		
	THF	785	n.d.	n.d.	
	PMMA	630	0.27 (43.4)/ 0.59 (56.6)	0.30	6.6
93	Mikrokristallin	620	0.18 (39.5)/ 0.50 (60.5)	0.51	14
	Gemörsert	665	0.15 (92.4)/ 0.48 (7.6)	0.15	8.4
	THF	755	n.d.	n.d.	
	PMMA	610	0.35 (52.2)/ 0.80 (47.8)	0.33	5.8
94	Mikrokristallin	605	0.17 (70.5)/ 0.45 (29.5)	0.29	11
	Gemörsert	665	0.034 (83.2)/ 0.078 (16.8)	0.03	8.0
	THF	765	n.d.	n.d.	
	PMMA	610	0.12 (64.4)/ 0.40 (30.9)/ 0.96 (4.6)	0.11	4.3
40 ^[126]	Festkörper (RT)	621	0.038 (16)/ 0.43 (84)	0.32	87.3
	Festkörper (77K)	603	230		
	THF	738	0.009	<0.01	
	PMMA	638	0.40	0.27	68.0

a) Für Lebenszeiten, die mit zwei Exponentiellen gefittet wurden, sind die pre-exponentiellen Faktoren B in Klammern angegeben. b) k_r wurde mit nach Amplituden gewichteten gemittelten Lebenszeiten τ_{av} berechnet. n.d. = nicht detektiert.

Der Komplex [Cu(CAArC)(Cbz)] (**40**) zeigt fast identische photophysikalische Daten wie der Carbazolatkomplex **91**. Die Emissionsmaxima in THF-Lösung bei 738 nm bzw. in PMMA-Matrix bei 638 nm liegen allerdings leicht rotverschoben gegenüber **91**, dessen Emissionsmaxima in THF-Lösung bei 725 nm bzw. in PMMA-Matrix bei 595 nm liegen. Dieses Verhalten kann nicht durch verminderte Reorganisation in **91** erklärt werden, da bei beiden Komplexen eine Halbwertsbreite von ca. 3700 cm^{-1} gefunden wird. Eventuell ist der iPC-Ligand

2. Ergebnisse und Diskussion

ein leicht schwächerer π -Akzeptor als der CAArC-Ligand oder da die iPC-Komplexe größere Moleküle sind, erfahren sie weniger Stabilisierung durch die sich reorganisierenden Lösungsmittelmoleküle.

Im mikrokristallinen Zustand sind Emissionsspektren vergleichbar mit denen der Komplexe in PMMA-Matrix mit Maxima von 570-620 nm (Abb. 2.38). Die Emission der Carbazolatkomplexe ist mit einer Lebenszeit $\tau < 1 \mu\text{s}$ und einer PLQY ϕ bis zu 0.80 verbunden. Bei den sich ergebenden $k_r > 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und für Cbz^{tBu}-Komplex **92** sogar $1.9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ handelt es sich um die höchsten jemals aufgenommenen k_r für im roten Bereich emittierende Kupfer(I)-komplexe mit derartig niederenergetischer Emission. Gleichzeitig treten die Komplexe damit auch in Konkurrenz mit CMA-Emittern basierend auf Ag(I) und Au(I). Es existiert allgemein nur wenige Übergangsmetallbasierte TADF-Emitter, die eine größere k_r als der Cbz^{tBu}-Komplex **92** aufweisen, nämlich der Gold(I)-komplex **32** ($k_r = 2.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) und die [Cu(Cbz^R)(PzNHC)]-Komplexe **45-47** ($k_r = 1.8/2.2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei $\lambda_{\text{max}} = 567/581 \text{ nm}$).^[123,139]

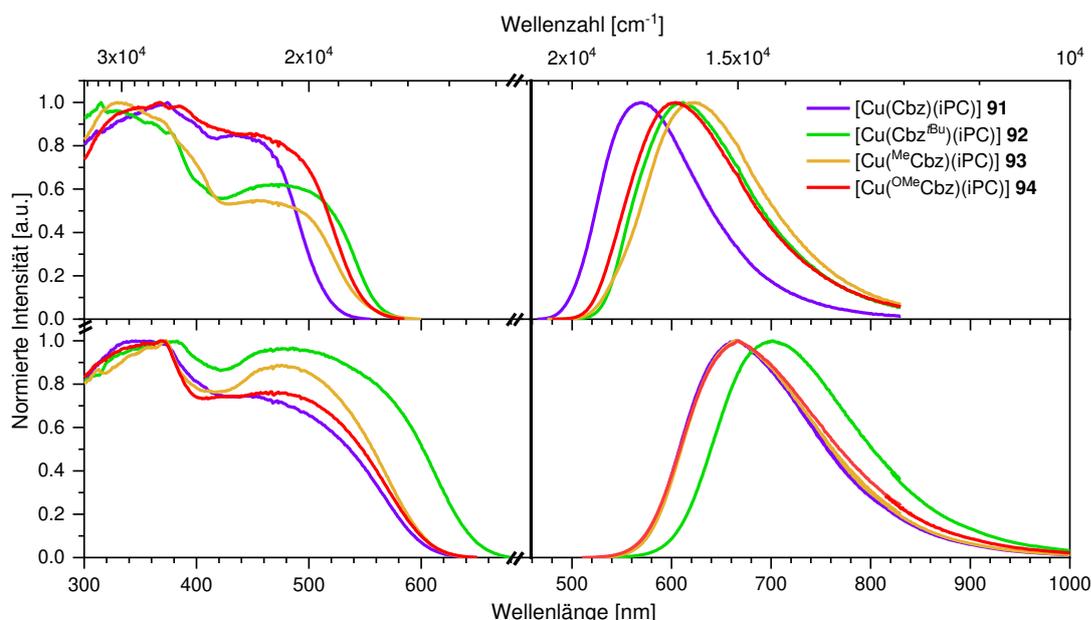


Abbildung 2.38: Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Carbazolatkomplexe **91-94** in gemörserten (unten) oder mikrokristallinen Zustand (oben)

Ferner ist auffällig, dass ^{Me}Cbz-Komplex **93** ein niederenergetischeres λ_{max} , gegenüber dem Cbz^{tBu}-Komplex **92**, mit stärkerem Donor, aufweist. Das bathochrom verschobene λ_{max} geht aus einem breiteren Spektrum hervor, welches darauf schließen lässt, dass ein höheres Maß an Reorganisation im angeregten Zustand stattfindet. Aus QM-Rechnungen für andere CMA-Materialien, ist bekannt, dass die Emission am wahrscheinlichsten in einer Geometrie erfolgt, bei der die Liganden coplanar zueinander angeordnet sind. Ebenfalls ist bekannt, dass die Rotation, die diese Coplanarität ermöglicht, mit einer kleinen Rotationsbarriere verbunden und bei RT möglich ist.^[126,221] Aus der Molekülstruktur im Einkristall wird für den Grundzustand eine

große Torsion zwischen den Ligandenebenen gefunden. Nach Reorganisation des angeregten Zustands hin zu einem Rotationszustand mit coplanaren Ligandenebenen erfolgt dann wahrscheinlich ein Übergang in ein höheres Vibrationsniveau des Grundzustands, wodurch niederenergetische Emission resultiert. Das höhere Ausmaß an Reorganisation könnte auch zur kleineren PLQY ϕ von ^{Me}Cbz-Komplex **93** im Vergleich mit Cbz-Komplex **91** beitragen. Falls diese Interpretation zutreffend ist, verändert die Reorganisation nicht die strahlenden Ratenkonstante k_r , da für **91** und **93** dieselben Werte gefunden werden. Auch die unterschiedlichen Torsionswinkel der ^{Me}Cbz-Komplex **93** und Cbz-Komplex **91**, welche für den Grundzustand bzw. im Kristall gefunden werden, können somit nur bedingt relevant für den Emissionsprozess sein. In bekannten CMA-Komplexen sind große Torsionswinkel (ca. 90°) mit kleinen k_r verbunden, wobei vor allem der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang mit LLCT-Charakter weniger erlaubt ist.^[134,221] Ferner lässt sich für den ^{OMe}Cbz-Komplex **94**, mit dem kleinsten Extinktionskoeffizient ϵ des LLCT zeigt auch die kleinsten Werte für k_r (und ϕ) aller untersuchten Carbazolatkomplexe. Hier bietet sich eine alternative Erklärung an, die den Torsionswinkel außer Acht lässt. Ein Kanal für nichtstrahlenden Zerfall könnte, nach Anregung des Komplexes, die Ausbildung einer Cu-O-Bindung sein. Die einhergehende trigonale Komplexgeometrie ist mit effizientem nichtstrahlendem Zerfall, aber auch mit langsamer Phosphoreszenz verbunden.

Für die, gerade im Festkörper, höhere k_r des [Cu(Cbz)(iPC)] **91** gegenüber dem [Cu(CAArC)(Cbz)] **40** ($k_r = 8.7 \cdot 10^5$) bieten sich zwei Erklärungsansätze an. Einerseits könnte das PCP-Motiv eine für den Emissionsprozess förderliche Struktur des Komplexes begünstigen. Andererseits könnten die durch das PCP-Motiv eingeführten und in den UV/Vis- und Emissionsspektren des Ligandensalzes **88** und der Halogenidkomplexe **89** und **90** zusätzlichen ILCT-Zustände den RISC-Prozess begünstigen.^[141]

Die Carbazolatkomplexe **91-94** zeigen ausgeprägtes mechanochromes Verhalten, wobei durch Mörsern der Kristalle die Emission im Vergleich zur mikrokristallinen Umgebung (570-620 nm) bathochrom zu 665-700 nm verschoben wird. Auffällig ist, dass die Emissionsspektren der Komplexe **91**, **93** und **94** sich sehr ähneln. Zusammen mit dem bathochromen Shift gegenüber der mikrokristallinen Probe fallen ϕ (0.03-0.22) und k_r ($< 10^6$) ab. QC-Rechnungen, welche für den CMA-Komplex [Au(CAAC^{Ad})(Cbz)] von Föller *et al.* durchgeführt wurden, zeigen, dass ohne Lösungsmittelreorganisation die Fluoreszenzrate k_f um Faktor 2 größer sein sollte.^[221] Alternativ zeigen die QM-Rechnungen von Lin *et al.*, die für [M(CAAC^{Ad})(Cbz)] mit M = Cu, Au durchgeführt wurden, an, dass k_r bei der Änderung der Umgebung von Lösung zu Festkörper um Faktor 4-12 steigen. Hierfür wird der im Festkörper aggregationsbedingt abnehmende Linearität um das Cu-Zentrum verantwortlich gemacht.^[226] Eventuell können diese beiden Erklärungen, kleinere Lösungsmittelreorganisation und aggregationsbedingte Verkleinerung des Biege winkels den Unterschied der gefundenen

2. Ergebnisse und Diskussion

strahlenden Ratenkonstanten der mikrokristallinen Probe, der gemörserter Probe und der THF-Lösungen erklären.

Die sehr ausgeprägten Verschiebungen der Emissionsmaxima in unterschiedlichen Medien resultieren für Halogenido- und Carbazolatokomplexe aus fundamental unterschiedlichen Gründen. Bei Letzteren lässt sich das Verhalten nicht durch J- oder H-Aggregation erklären, sondern ausschließlich durch Umgebungseinflüsse der verschiedenen Medien. Für CMA-Materialien ist bekannt, dass der angeregte LLCT-Zustand weniger polar ist als der sehr polare Grundzustand. Ebenfalls zeigen die statischen elektrischen Dipolmomente der beiden Zustände in entgegengesetzte Richtung.^[134,221] Da der Anregungsprozess schneller als die Reorganisation der Umgebung ist, führen polare Medien (THF, PMMA und mikrokristalline Umgebung) zur Destabilisierung des angeregten, weniger polaren Zustands. Daraufhin ist die Bande des LLCT in den Anregungsspektren der Komplexe hypsochrom verschoben. Demgegenüber erfährt der ladungsseparierte angeregte Zustand in der gemörserter Probe einen weniger destabilisierenden Einfluss der Umgebung, sodass die LLCT-Bande im Anregungsspektrum bathochrom verschoben wird.

Nach erfolgter Anregung reorganisieren rigide Umgebungen (PMMA, Mikrokristallin) kaum. Der angeregte, weniger polare Zustand wird nur geringfügig stabilisiert und die Emission ist mit großen Energien verbunden. Auch bei der gemörserter Probe erfolgt nur bedingt Umgebungsreorganisation. Die auftretende Stokes-Verschiebung der Emission ist vergleichbar mit der in rigiden Medien. Im Gegensatz dazu können in THF die Lösungsmittelmoleküle um ein angeregtes Emittermolekül reorganisieren und so den angeregten, weniger polaren Zustand stabilisieren. In dieser reorganisierten Umgebung ist zusätzlich der polare Grundzustand destabilisiert. Die Emission ist aus diesem Grund stark bathochrom verschoben und geht mit der größten Stokes-Verschiebung einher.

Temperaturabhängige Photolumineszenzstudien.

Die kurzen Lebenszeiten und hohen strahlenden Ratenkonstanten der Carbazolatkomplexe sind starke Indizien dafür, dass es sich bei ihrem Emissionsmechanismus um TADF handelt. Um dies zu bestätigen und um mehr Einsicht in beteiligte Prozesse zu erhalten, wurden temperaturabhängige photophysikalische Messungen in mikrokristalliner und gemörserter Phase von Cbz^{tBu}-Komplex **92** durchgeführt, der aufgrund seiner effizienten, roten Emission ausgewählt wurde. Die Messungen liefern außerdem Hinweise darauf, wie sich k_{RISC} und k_{F} zueinander verhalten, woraus Erkenntnisse über das mechanochrome Verhalten sowie Hinweise bezüglich CPL erhalten werden. Ferner besteht kein Risiko der Anwesenheit von Benzo[f]indolyl-Spezies, welche verfälschende langlebige Emission ergeben könnten.^[246] Messungen zwischen 5 und 77 K wurden von Julia Kuhnt M.Sc. durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.39 festgehalten.

Für beide Umgebungen kann ein hypsochromer Shift beim Gang von RT zu tieferen Temperaturen festgestellt werden. Die gemörserte Probe zeigt eine Verschiebung von 700 nm (RT) zu 680 nm (5 K). Das Emissionsmaximum der mikrokristallinen Probe verschiebt sich von 610 nm (RT) zu 595 nm (77 K). Für TADF-Emitter wird erwartet, dass die Emission bei tiefen Temperaturen ausschließlich aus dem T_1 -Zustand erfolgt, der energetisch unterhalb des S_1 -Zustands liegt, wodurch sich eine Rotverschiebung der Emission ergibt. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung von diesem Verhalten ist, dass es durch das Einfrieren zu weniger Reorganisationsprozessen kommt und die Emission generell zu höheren Energien verschoben.

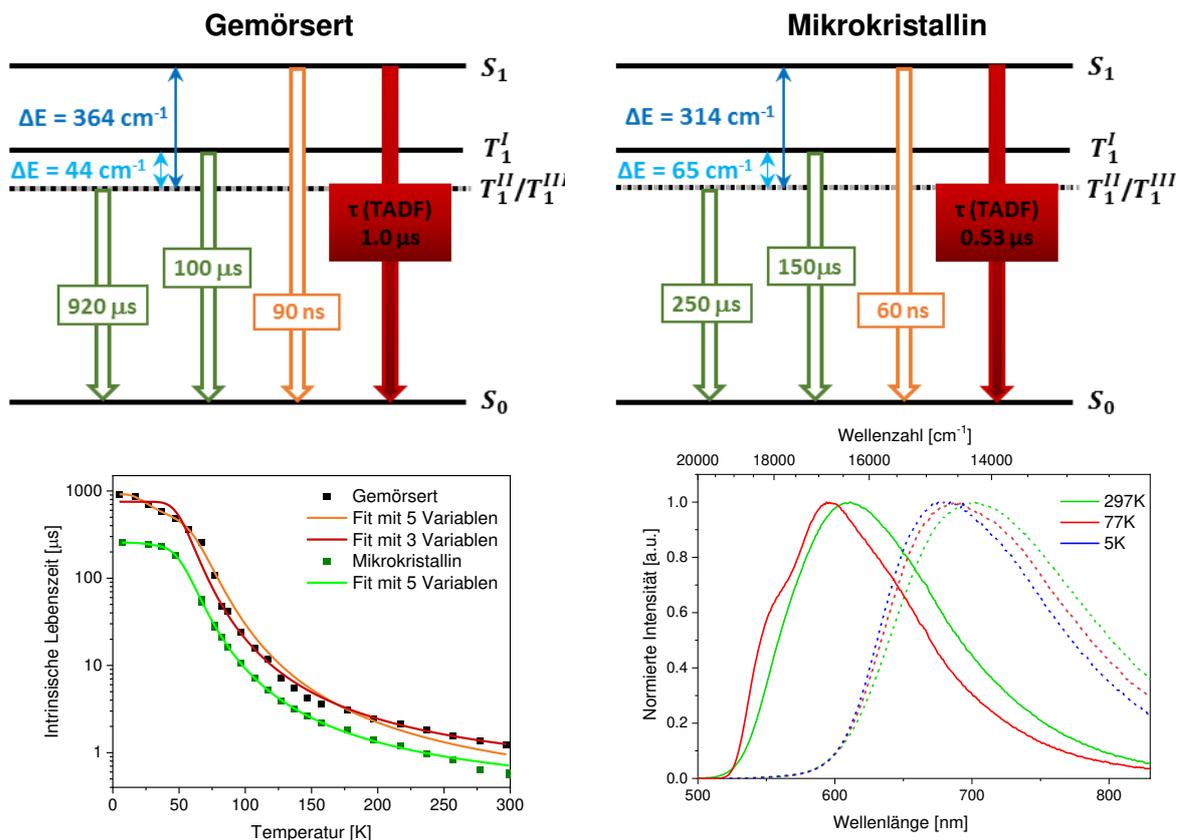


Abbildung 2.39: Ergebnisse der temperaturabhängigen Studien an Komplex $[\text{Cu}(\text{Cbz}^{\text{Bu}})(\text{iPC})]$ (**92**). TADF-Energieniveauschema der gemörserten Probe (oben links) und mikrokristallinen Probe (oben rechts). Temperaturabhängiger Verlauf der intrinsischen Lebenszeit $\tau_{\text{int}} = \tau/\phi$ (links unten) und normierte Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen der gemörserten (gepunktet) und mikrokristallinen (durchgezogen) Proben.

Ferner bildet sich bei der mikrokristallinen Probe bei Abkühlen zunehmend eine Schulter bei 540 nm aus. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um einen Cbz^{Bu} -basierten ^3LC -Übergang handelt, wie sie von Hamze et al. für das $[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Ad}})(\text{Cbz})]$ (**34**) beschrieben wurden.^[134] Ein solcher würde sich als eine vibrationsaufgelöste Bande bei < 450 nm zeigen. Bei der vorliegenden Bande bei 540 nm könnte es sich stattdessen um einen iPC-basierten ^3LC -Übergang handeln. Ein solcher wird aus den aufgenommenen

2. Ergebnisse und Diskussion

Emissionsspektren des Ligandensalzes **88** und der Halogenidokomplexe **89** und **90** als breite Bande bei 510-520 nm erwartet.

Durch die für den Temperaturbereich von 4 - 77 K notwendige Probenpräparation war es nicht möglich, ausschließlich mikrokristallines Material zu verwenden und es zeigte sich beim Messen ebenfalls rote Emission der gemörserten Probe. Das Spektrum bei 7 K ist in der Abb. 2.39 (rechts unten) deshalb nicht gezeigt. Auch aus diesem Grund wurden die Lebenszeiten bei einer Wellenlänge von 550 nm aufgenommen, bei welcher die Emission der gemörserten Probe nicht relevant sind. Bei 77 K wurde für die Lebenszeit bei 550 nm eine gute Übereinstimmung mit der Messung bei 580 nm gefunden.

Bei Auftragung der intrinsischen Lebenszeit τ_{int} über die Temperatur findet sich eine sigmoidale Abhängigkeit, welche TADF als den operativen Emissionsprozess bei RT für beide untersuchte Proben bestätigt. Bei Abkühlen der mikrokristallinen Probe steigt die PLQY ϕ von 0.75 bei RT zu 0.95 bei 77 K annähernd linear. Bei noch niedrigeren Temperaturen ist das Messen von ϕ instrumentenbedingt nicht möglich, weshalb für das Berechnen von τ_{int} ein weiterer linearer Anstieg und das Erreichen von $\phi \approx 1.0$ bei 7 K angenommen wurden. Ebenso wurde bei der gemörserten Probe eine annähernd lineare Zunahme der ϕ bei RT (0.11) beim Gang zu 77 K (0.18) beobachtet. Für das Berechnen von τ_{int} wurde bei 5 K ein Wert für ϕ von 0.20 angenommen. Fittet man das Verhalten von τ_{int} als Funktion der Temperatur mit den Gleichung (27) bzw. (28), ergeben sich die in Abb. 2.39 gezeigten Parameter für $\Delta E(S_1-T_1''''')$, $\tau(S_1)$, $\tau(T_1')$ bzw. $\tau(T_1''''')$ und $\Delta E(T_1'-T_1''''')$.

$$\tau_{\text{int}} = \frac{3 + \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}{\left(\frac{3}{\tau(T_1)} + \frac{\exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right]}{\tau(S_1)}\right)} \quad (27)$$

$$\tau_{\text{int}} = \frac{2 + \exp\left[-\frac{\Delta E(T_1' - T_1''''')}{k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1''''')}{k_B T}\right]}{\left(\frac{2}{\tau(T_1''''')} + \frac{\exp\left[-\frac{\Delta E(T_1' - T_1''''')}{k_B T}\right]}{\tau(T_1')} + \frac{\exp\left[-\frac{\Delta E(S_1 - T_1''''')}{k_B T}\right]}{\tau(S_1)}\right)} \quad (28)$$

Für die gemörserte Probe ergibt der Fit mit Gleichung (27) bei erhöhten Temperaturen eine bessere Beschreibung der experimentellen Werte, weshalb der mit diesem Fit bestimmte Wert für $\tau(S_1)$ (90 ns) realistischer ist als der für den Fit mit Gleichung (28) (50 ns). Dahingegen beschreibt der Fit mit Gleichung (28) die experimentellen Daten bei tiefen Temperaturen besser. Von diesem Fit wurden die Werte für $\Delta E(S_1-T_1''''')$, $\Delta E(T_1'-T_1''''')$, $\tau(T_1''''')$ und $\tau(T_1')$ angegeben. Bei sehr tiefen Temperaturen wird davon ausgegangen, dass die experimentelle intrinsische Lebenszeit mit der reinen $\tau(T_1)$ bzw. $\tau(T_1''''')$ übereinstimmt. Der Wert, welcher mit Gleichung (27) für $\tau(T_1 \rightarrow S_0)$ erhalten wird (790 μs), weicht allerdings deutlich von dem

experimentell gefundenen Wert von 912 μs bei 5 K ab. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass die angegebenen Werte für $\tau(T_1''''')$ = 920 μs sowie $\tau(T_1')$ = 100 μs realistischer sind. Auch das $\Delta E(S_1-T_1)$, das mit Gleichung (27) zu 271 cm^{-1} bestimmt wird, unterschätzt vermutlich die reale Energielücke. Für die mikrokristalline Probe kann keine sinnvolle Beschreibung der Messdaten durch einen Fit mit drei Variablen erhalten werden. Die Daten werden aber auch bei hohen Temperaturen durch einen Fit mit 5 Variablen gut beschrieben.

Die in den beiden Proben ermittelten Triplettlebenszeiten von 100-920 μs würden Phosphoreszenzratenkonstanten k_P von 10^3 - 10^4 s^{-1} bedeuten. Diese passen gut zu Werten, die für phosphoreszierende Kupfer(I)-komplexe bekannt sind.^[127] Über die Strickler-Berg-Beziehung lässt sich die Singlettlebenszeit anhand des Extinktionskoeffizienten ε abschätzen. Die so berechnete $\tau(S_1 \rightarrow S_0)$ ergibt sich zu 40 ns und ist somit in derselben Größenordnung, wie die für alle Fits gefundenen 50-100 ns.

Die ermittelten $\tau(S_1 \rightarrow S_0)$ sind generell länger als für die oben angesprochenen Au(I)-Komplexe. Für den Gold(I)-komplex **31** wurde eine $\tau(S_1 \rightarrow S_0)$ von 12.2 ns berichtet.^[123] Auch für den Komplex [Cu(CAArC)(Cbz)] (**40**) ist die experimentelle $\tau(S_1 \rightarrow S_0)$ mit 10 ns kürzer, wobei mit der Strickler-Berg-Beziehung ein vergleichbarer Wert von 37 ns berechnet wurde.^[126] Obwohl für den hier untersuchten Komplex **92** die experimentelle $\tau(S_1 \rightarrow S_0)$ größer ist, also k_F kleiner, als bei den Au(I)- und CAArC-Komplexen **31** und **40**, ist die k_r vergleichbar bzw. größer. Dies ist auf eine größere k_{RISC} zurückzuführen. Zu dessen Steigerung trägt das kleine $\Delta E(S_1-T_1)$ bei, welches für Komplex **92** gefunden wird. Die Werte für die gemörserte (364 cm^{-1}) und für die mikrokristalline (314 cm^{-1}) Probe sind tatsächlich kleiner als die für CAArC-Komplex **40** (512 cm^{-1}).

Es verbleibt allerdings unklar, ob das höhere k_{RISC} gegenüber **40** durch Beimischungen energetisch höherliegender, cyclophanylbasierter ILCT-Zuständen zustande kommt oder aus einer vorteilhaften Molekülstruktur resultiert. Wie für die Molekülstruktur im Einkristall diskutiert, sollten die größeren β -, γ - und C1-Cu-N2-Winkel den RISC-Prozess beschleunigen. Es kann allerdings festgehalten werden, dass das PCP-Motiv, nebst dem Einführen planarer Chiralität, auch eine Erhöhung von k_r im Vergleich zum CAArC-Motiv bewirkt.

Ferner ist die Abnahme der Fluoreszenzratenkonstante k_F ein erfreulicher Fund in Bezug auf CPL. Es zeigt, dass der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang verbotener, also mit einem kleinerem elektronischen Übergangsdipolmoment μ verbunden ist. Das PCP-Motiv könnte somit, unter Nichtbeachtung von magnetischen Übergangsdipolmoment m und dem Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten $\cos(\theta)$, trotz großer strahlenden Ratenkonstante k_r auch eine nicht zu vernachlässigende Emissionsdissymmetrie g_{lum} zeigen, was wiederum zu hohen CPL-Ratenkonstanten k_{CPL} führen sollte.

Chiroptische Eigenschaften.

Die chiroptischen Eigenschaften wurden mittels der TD-DFT-Rechnungen, die von Justin Wieland M.Sc. durchgeführt wurden, untersucht. Für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang wird wie in Abb. 2.40 zu sehen, ein nicht zu vernachlässigendes magnetisches Übergangsdipolmoment $|\vec{m}| = 2.43 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$ ($= 0.26 \mu_B$) für den Cbz-Komplex **91** gefunden.

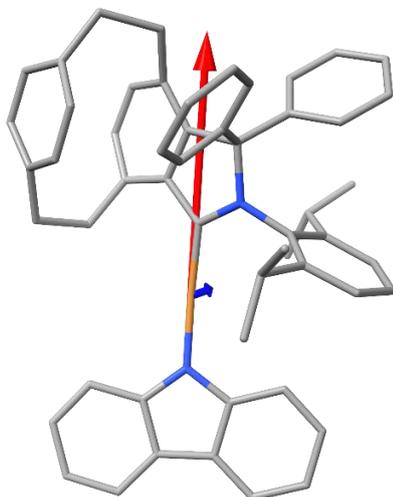


Abbildung 2.40: Berechnete Vektoren des elektronischen (rot) und magnetischen (blau) Übergangsdipolmomentes des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs in $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{iPC})]$ **91**. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Vektoren mit Faktor 5 verlängert dargestellt. Als Molekülschwerpunkt wurde das Kupferatom gewählt.

Dieser Werte für $|\vec{m}|$ ist vergleichbar mit denen $[\text{Cu}(\text{Amid})(\text{CAAC}^{\text{Ment}})]$ -Komplexe ($0.19 \mu_B$ für **76** und **78**) und passen insgesamt gut zu den Werten die für kleine Moleküle erwartet werden ($0.1\text{-}1 \mu_B$).^[58] Ein erfreulicher Fund ist, dass der Winkel θ zwischen den Vektoren der Übergangsdipolmomente $|\vec{\mu}|$ und $|\vec{m}|$ ungleich 90° ist, wodurch die Rotationsstärke $R \neq 0$, und auch die Dissymmetrie $g \neq 0$ sein sollten. Mit dem erhaltenen $\theta = 55.6^\circ$, also $\cos(\theta) = 0.56$, resultiert, zusammen mit dem berechneten elektronischen Übergangsdipolmoment $|\vec{\mu}| = 2.84 \cdot 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}$ ($= 2.84 \text{ D}$), eine Dissymmetrie von $g = 2 \cdot 10^{-3}$. Diese Werte der Dissymmetrie sind vor allem aufgrund des Winkels $\theta \neq 90^\circ$ um etwa eine Zehnerpotenz größer als die für andere $[\text{Cu}(\text{Amid}/\text{Cp}^{\text{R}})(\text{CAAC}^{\text{Ment}})]$ -Komplexe ($g \approx 10^{-5}\text{-}10^{-4}$ für **76** und **78** bzw. **68** und **69**), gefunden wurden. Dennoch sind diese im Vergleich mit den strahlenden Übergänge von Lanthanid- (bis zu $g = 1.38$) und Chrom(III)-komplexe (bis zu $g = 0.2$) klein. Allerdings übertreffen die Werte die sich für die Ratenkonstante der CPL $k_{\text{CPL}} > 10^3 \text{ s}^{-1}$ ergeben würden, die der Lanthanid- und Chrom(III)-komplexe ($k_{\text{CPL}} \approx 10^1 \text{ s}^{-1}$) bzw. phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe ($k_{\text{CPL}} \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$). Die für die Lichtstärke der CPL $B_{\text{CPL}} = \epsilon \cdot \phi \cdot g_{\text{lum}}/2$ des Komplexes **91** errechneten Werte (mit $\epsilon = 3,800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\phi = 0.58$) ergibt mit ca. $2.2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Werte die sich gut zu anderen molekularen Emittlern vergleichen lassen ($B_{\text{CPL}} \approx 0.1\text{-}10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[59]

2.5.4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Teilprojekts gelang die Synthese eines chiralen Carbenliganden mit starkem π -Akzeptorcharakter. Auch wurden Möglichkeiten zur Enantiomerentrennung des neuen Liganden diskutiert. Sobald diese gelingt, ist auch der Einsatz des Liganden in anderen Feldern, wie der enantioselektiven Katalyse denkbar.

Weiterhin gelang die Synthese chiraler Kupfer(I)-komplexe mit diesem Liganden. Die Komplexe der Form $[\text{Cu}(\text{Carben})(\text{Halogenid})]$ (mit Carben = CAArC, iPC) liegen im Festkörper als Dimere vor. Diese sind wiederum für das gefundene photophysikalische Verhalten (intensive Phosphoreszenz im orangeroten Bereich) verantwortlich, welches stark von dem der Monomere in Lösung abweicht.

Darüber hinaus konnte die Synthese chiraler CMA-Komplexe erreicht werden. Diese zeigen insgesamt vielversprechende Photophysik und die relevanten photophysikalischen Kenndaten übertreffen bereits den parentalen Komplex $[\text{Cu}(\text{CAArC})(\text{Cbz})]$ (**40**). Hier sind vor allem die erstaunlich hohen strahlenden Ratenkonstanten k_r von bis zu $19 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ zu nennen, die für den roten Spektralbereich momentan die höchsten aller Übergangsmetallbasierten TADF-Emitter sind. Die hohen Werte ergeben sich dabei vermutlich aus dem günstigen Zusammenspiel zweier Aspekte, die sich aus dem iPC-Motiv ergeben. Einerseits werden durch das Motiv die Torsions-, Biege- und/oder Knickwinkel beeinflusst, was zu einer für den Emissionsprozess förderlichen Komplexgeometrie im angeregten Zustand führt. Gleichzeitig werden zusätzliche niederenergetische iPC-basierte Zustände eingeführt, die vor allem den RISC-Prozess beschleunigen.

Da die Enantiomerentrennung im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt wurde, konnten die chiroptischen Eigenschaften nur auf Grundlage der QC-Rechnungen am parentalen Komplex $[\text{Cu}(\text{Cbz})(\text{iPC})]$ (**91**) diskutiert werden. Diese sagen hohe Dissymmetriefaktoren $g > 10^{-3}$ für den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ voraus, wobei die hohen Werte v.a. das Resultat aus hohem magnetischen Übergangsdipolmoment $m = 0.26 \mu_B$ und $\cos(\theta) = 0.56$ sind. Gemeinsam mit den hohen strahlenden Ratenkonstanten k_r könnten so herausragende $k_{\text{CPL}} > 10^3$ erreicht werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Grundlagen des Analytischen Arbeitens

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spektroskopie.

NMR-Analytik wurde mit folgenden Geräten durchgeführt:

Bruker Avance 200 (200.1 MHz (^1H), 50.3 MHz (^{13}C), 188.8 MHz (^{19}F))

Bruker DRX-300 (300.1 MHz (^1H), 75.5 MHz (^{13}C))

Bruker Avance 500 (500.1 MHz (^1H), 125.8 MHz (^{13}C), 471 MHz (^{19}F), 202 MHz (^{31}P), 50.7 Hz (^{15}N))

Bruker Avance III HD (^1H (600 MHz, 500 MHz, 400 MHz), ^{13}C (150 MHz), 565 MHz (^{19}F), ^{31}P (243 MHz, 162 MHz)).

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

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS).

GC/MS-Analysen wurden mit 7890A GC System (Gaschromatographie)/5975C inert MSD (Massenspektrometer) der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Als Trennmethode wurde dabei 80°C als Starttemperatur 2 min gehalten. Daraufhin wurde 5 min mit einem Gradienten von 20°C/min und anschließend 2 min mit 50°C/min bis 280°C geheizt. Diese Temperatur wurde 5 min gehalten.

Elementaranalyse (CHNS-Analyse).

CHNS-Analysen wurden mit dem vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensystem GmbH durchgeführt.

Kristallstrukturaufklärung.

Einkristall Röntgenstrukturanalyse an einem Bruker D8 Venture Diffraktometer bzw. an einem Bruker Apex II 4-Kreis-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha^-$ ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder $\text{CuK}\alpha^-$ -Strahlung (154.178 pm) durchgeführt. Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden mit Perfluoropolyether benetzt und auf einem MiTiGen Probenhalter montiert. Während der Messung wurde die Probe mittels „Cryostream open-flow N_2 gas cryostat“ auf 100 K gekühlt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (SHELXT) gelöst, mit SHELXL verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Zur grafischen Darstellung der Molekülstrukturen wurde das Programm DIAMOND verwendet.

Photophysikalische Messungen.

UV-Vis-Spektren wurden auf einem Gerät der Firma AGILENT, Modell 1100 Series, bzw. auf einem Gerät der Firma PerkinElmer, Modell LAMBDA™ 265, aufgenommen. Lebenszeitbestimmungen, Aufnahmen von Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit einem FLSP920-Spektrometer der Firma Edinburgh Instruments, bzw. einem FluoTime300 Spektrometer der Firma PicoQuant, durchgeführt. Die Emissionsstrahlung wurde hierbei jeweils in einem 90°-Winkel zur Anregungsstrahlung aufgezeichnet. Quantenausbeuten wurden mittels einer Ulbricht-Kugel bestimmt. Quantenausbeuten wurden mit einem FLSP920-Spektrometer der Firma Edinburgh Instruments, bzw. einem Hamamatsu Photonics C9920-02 ausgerüstet mit einer L9799-01 CW Xenon Lichtquelle (150 W), Monochromator, C7473 Vielkanalanalysator, Ulbricht-Kugel und CU6039-05 PLQY Software (Hamamatsu Photonics, Ltd., Shizuoka, Japan) aufgenommen. CD-Spektren wurden auf einem Applied Photophysics qCD Chirascan Gerät aufgenommen und CPL-Spektren auf einem JASCO CPL 300 ausgerüstet mit einer 150 W Xenonlampe und einem PMT-Detektor in 180°-Winkel zur Anregungsstrahlung. Alle Messungen wurden in 1 cm Quarzglas-Küvetten durchgeführt.

Quantenchemische Kalkulationen.

DFT-Rechnungen wurden von Justin Wieland mit dem ORCA 4.2.1 Programmpaket^[247] dem PBE0^[248] Hybridfunktional, unter Verwendung von Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach Kohn und Sham,^[249] auf dem Linux-HPC-Cluster der TU Dortmund University, durchgeführt. Für die Geometrieoptimierung und Berechnung von Molekülorbitalen wurde der split-valence Basissatz def2-TZVP mit relativistischer Näherung nullter Ordnung (ZORA) und Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson Dämpfung (D3BJ) verwendet.^[250] Frequenzanalyse wurde genutzt um die confirm Annäherung einer Struktur im globalen Minimum zu überprüfen. Für zeitabhängige DFT-Rechnungen wurde der single-valence Basissatz ZORA-def2-SVP der in ORCA 4.2.1 verfügbar ist. Als Konvergenzkriterium wurde das !TightSCF Stichwort ($\Delta E = 1 \cdot 10^{-8}$ au) verwendet.

Photonenkorrelationsstudien am Einzelmolekül.

Dotierten Dünnschichten ($c = 10^{-7}$ Gew.-%) wurden durch Rotationsbeschichtung einer THF-Lösung auf vorgereinigten Glassubstraten unter Schutzatmosphäre hergestellt. Weiterhin wurden die Proben eingekapselt, um bei den anschließenden optischen Messungen eine höhere Stabilität gegen Photolyse zu erreichen. Die optischen Messungen wurden mit einem in der Arbeitsgruppe von Prof. Pflaum selbstgebauten konfokalen Mikroskop bei Raumtemperatur und bei verschiedenen Laserwellenlängen und Anregungsleistungen durchgeführt. Mit Hilfe eines Ölimmersionsobjektivs (Olympus, NA 1,49, 100x) in Kombination mit einer 75- μm -Lochblende ermöglicht dieser Aufbau eine laterale Auflösung von unter 500 nm und eine Tiefenauflösung von 1 μm , wodurch der Nachweis einzelner Moleküle für die

3. Experimenteller Teil

gewählte Dotierstoffkonzentration möglich ist. Das von einzelnen Gastmolekülen emittierte Licht wird mit einem Gitterspektrometer (Acton2300, Princeton Instruments) in Verbindung mit einer CCD-Kamera (Pixis 400B, Princeton Instruments) spektral analysiert. Alternativ wird der Photonenstrom zu einem Hanbury Brown and Twiss geleitet, der einen 50:50-Strahlteiler in Kombination mit zwei Avalanche-Photodioden (Excelitas, SPCM-AQHR, 65% QE bei 650 nm, < 100 cts./s im Dunkeln) und einem Hardwarekorrelator (Becker & Hickl, DPC-230) umfasst, um die zeitabhängigen Photonenergebnisse mit einer Auflösung von unter 350 ps aufzuzeichnen und dadurch die entsprechende Anti-Korrelationsfunktion zweiter Ordnung, $g(2)$, zu schätzen.

Chirale HPLC-Säule.

Chirale HPLC wurde an einem AGILENT Technologies 1260 Infinity HPLC System, ausgestattet mit DIACEL CHIRAPAK IA Säule (250 x4.6mm) durchgeführt. Als Eluat für die Trennung der Enantiomere des protonierten Liganden 1,4-Dimethyl-1,2,3,10-tetrahydrocyclopenta[a]carbazole (H^*Cbz^{Me}) des Komplexes $[Cu(CAAC^{Me})(^*Cbz^{Me})]$ (**80**) wurde eine Mischung aus Hexan/Propan-2-ol (88.0%/12.0%) benutzt.

Lösungsprozessierung der OLEDs und Elektrolumineszenzstudien.

ITO-beschichtete Glassubstrate (22x22 mm², 70 bis 100 Ω Widerstand) wurden von *SPI Supplies* bezogen. Die ITO-Schicht wurde mit einem fotolithografischen Standardverfahren vorstrukturiert, so dass ein zentrierter 4 mm breiter ITO-Streifen entstand, der im fertigen Bauelement als Anodenkontakt dient. Vor der Abscheidung der organischen Schicht wurden die strukturierten Substrate durch aufeinanderfolgende Ultraschallreinigung in Aceton (20 min) und 2-Propanol (20 min) gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet. Unmittelbar danach wurde PEDOT:PSS (*Heraeus Clevis*TM P VP Al 4083), das als Lochinjektionsschicht verwendet wird, bei 3000 U/min innerhalb von 60 s durch Rotationsbeschichtung aufgebracht (Schichtdicke von 40 bis 50 nm). Vor dem Rotationsbeschichten wurde die PEDOT:PSS-Dispersion mit einem 0.2 μ m-Nylon-Spritzenfilter (*VWR*)[®] filtriert, um unerwünschte Verunreinigungen und Agglomerate zu entfernen. Zusätzliches thermisches Tempern (130 °C, 30 min) erleichtert das Entfernen unerwünschten Wassers aus der PEDOT:PSS-Schicht. Alle nachfolgenden Fertigungsschritte erfolgten unter inerten Bedingungen. Die emittierende Schicht der OLEDs besteht aus den Matrixmaterialien mCP, TPBi oder CzSi, jeweils dotiert mit dem enantiomerenreinen Emitter $[Cu((R)\text{-BINAP})(Cbz)]$ (**(S)-81**). mCP (von *Sigma Aldrich*, 97%) wurde durch Gradientensublimation weiter gereinigt. TPBi und CzSi (*Luminescence Technology Corp*, sublimierte Qualität) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Es wurden Mischungen aus dem Matrixmaterial und **(S)-81** (9-10 Gew.-%) in DCM (*Sigma Aldrich*, spektroskopische Qualität) in Konzentrationen von 10 mg/ml gelöst. Nach 15-minütigem Rühren wurden 400 μ L der Lösungen bei 2000 U/min für 60 s auf das PEDOT:PSS

aufgeschleudert, wodurch eine emittierende Schicht von 80-100 nm Dicke entstand. Die Entfernung des unerwünschten Lösungsmittels erfolgte durch thermisches Tempern (70 °C, > 40 min). Anschließend wurden die Proben in ein Hochvakuum-Beschichtungssystem (*Leybold UNIVEX450*) überführt, das mit einem Basisdruck von 10^{-7} mbar arbeitet. Geschichtete Kathodenoberseiten wurden durch aufeinanderfolgendes Aufdampfen von 10 nm Ca (0.2-0.4 Å/s) und 120 nm Al (2-4 Å/s) aus handelsüblichen Wolframbooten hergestellt. Die Kathodenstruktur wurde mit Hilfe von Schattenmasken strukturiert, was zu einer kreisförmigen aktiven Fläche von 2 mm Durchmesser und einer Pixelfläche von etwa 3 mm^2 führte. Schließlich wurden die Bauelemente mit Objektträgern und einem Zweikomponenten-Epoxidharz (*Loctite EA9492 LI*) eingekapselt und über Nacht ausgehärtet. Der elektrische Kontakt wurde mit leitenden Silber- und Kupferdrähten hergestellt.

Die Strom-Spannungsmessungen wurden mit der *Source-Measure-Unit* eines Halbleiterparameteranalysators (Keysight B1500A) durchgeführt (Schrittweite 500 mV, 1 s/Schritt). Während der CPL-Messungen wurden die OLED-Bauteile kontinuierlich entweder mit konstantem Strom oder konstanter Spannung betrieben, um Schwankungen der Elektrolumineszenzintensität zu minimieren

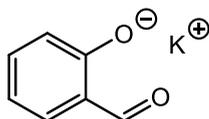
Die Elektrolumineszenzspektren der OLEDs wurden gemessen, indem das aktive Pixel in den Brennpunkt eines OLYMPUS SLMPLN50x-Objektivs (NA 0.35, WD 18 mm) in einem in der Arbeitsgruppe von Prof. Jens Pflaum selbstgebauten μ -Photolumineszenz-Setup gesetzt wurde. Die Daten wurden mit einem Acton SP-2558 Spektrometer (*Princeton Instruments*) mit einem Beugungsgitter (150 Linien/mm) und einer PIXIS 100BR_eXcelon CCD-Kamera (*Princeton Instruments*) aufgenommen. Die Integrationszeit für jedes Spektrum betrug 500 ms. Die elektrischen und optischen Messungen wurden über ein digitales Triggersignal synchronisiert.

Für CPL-Messungen wurde ein achromatisches $\lambda/4$ -Plättchen auf der Detektionsseite des Aufbaus angebracht, die rechts- und linkshändig zirkular polarisierte Emission in zwei orthogonal linear polarisierte Komponenten umwandelt. Als Polarisationsanalysator wurde ein polarisierender Strahlenteiler eingesetzt, der eine der linear polarisierten Emissionskomponenten effektiv blockiert. Mit einem achromatischen $\lambda/2$ -Plättchen zwischen $\lambda/4$ -Plättchen und Strahlenteiler konnte die aufgezeichnete Polarisationskomponente des Spektrums ausgewählt werden, indem die Halbwellenplatte um $\pm 45^\circ$ gegenüber der Viertelwellenplatte gedreht wurde und somit die optischen Polarisationskomponenten um $\pm 90^\circ$ gedreht wurden. Die CPL-Daten wurden durch aufeinanderfolgende Messung der beiden Polarisationskomponenten und anschließende Berechnung der Emissionsdissymmetrie aufgenommen. Die Justierung und Kalibrierung des Detektionsaufbaus erfolgte unter Verwendung einer Laserdiode (450 nm) und Beobachtung der PL der Probe.

3.2. Präparative Synthesen

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

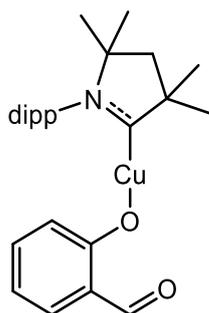
2-Formylphenylkalium ($\text{KO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}$)



In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden zu einer Lösung aus 700 mg (6.24 mmol, 0.95 Äq.) **Kalium-*tert*-butanolat** in 10 ml THF werden 800 mg (655 mmol, 1.0 Äq.) **Salicylaldehyd** gegeben, für 5 min geschüttelt und 2h bei RT sedimentiert. Der gelbgrüne Feststoff wird einfach mit 5 ml THF und dreifach mit 5 ml Hexan gewaschen und unter verminderten Druck alle flüchtigen Bestandteile abgetrennt.

Ausbeute: 950 mg (5.93 mmol, 95%) gelbgrüner, unlöslicher Feststoff.

$[\text{Cu}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO})(\text{caac}^{\text{Me}})]$ (57)



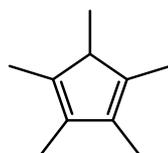
In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 54 mg (337 μmol , 1.1 Äq.) **2-Formylphenylkalium** zu einer Lösung aus 115 mg (299 μmol , 1.0 Äq.) **$[\text{Cu}(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{Cl}]$ (50)** in 3 ml THF gegeben und über Nacht gerührt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird über Celite und aktivierten Aluminiumoxid filtriert. Das Filtrat wird unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt und es wird durch Sublimation von Hexan in die Lösung umkristallisiert.

Ausbeute: 95 mg (202 μmol , 66 %) farbloser Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ 0.89 (6H, s), 1.15 (6H, d, $J = 6.81$ Hz), 1.39 (6H, s), 1.47 (2H, s), 1.48 (6H, d, $J = 6.74$ Hz), 2.89 (2H, sept, $J = 6.75$ Hz), 6.36 (1H, m), 6.86 (1H, s), 7.01 (2H, m), 7.05 (1H, m), 7.09 (1H, m), 7.09 (1H, m), 9.64 (1H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) 22.8 (s), 27.0 (s), 28.9 (s), 29.4 (s), 49.8 (s), 54.4 (s), 79.8 (s), 112.9 (s), 124.8 (s), 129.5 (s), 135.5 (s), 136.0 (s), 145.8 (s), 174.2 (s), 192.2 (s), 251.3 (s).

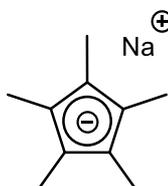
Elementaranalyse: Berechnet: C, 68.98; H, 7.72; N, 2.98; Gemessen: C, 68.7, H, 7.7, N, 2.9.

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (HCp*)

Zu einer Lösung aus 18.0 ml **Methylithium** (1.6 M, 28.8 mmol, 1.35 Äq.) in Diethylether wurden bei 0°C 2.90 g (21.0 mmol, 1 Äq.) **2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopentenon** vorsichtig zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es wird 8 ml Methanol und 4 ml dest. Wasser zugesetzt. Nach Zugabe einer Lösung aus 20 ml dest. Wasser, 3.0 g (56 mmol) Ammoniumchlorid und 2.5 ml konz. Salzsäure werden weitere 5 ml konz. Salzsäure zugesetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweifach mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird zweifach mit dest. Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat versetzt und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter verminderten Druck entfernt. Das orange Rohprodukt (2.6 g) wird bei 20 μ bar destilliert.

Ausbeute: 1.74 g (12.8 mmol, 61 %) farblose Flüssigkeit.

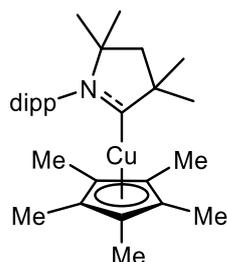
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.01 (3H, d, $J = 7.63$ Hz), 1.79 (12H, d, $J = 13.57$ Hz), 2.49 (1H, q, $J = 7.65$ Hz).

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-natrium (NaCp*)

In einem 25 ml-Schnappdeckelgefäß werden 2.20 g (12.0 mmol, 0.95 Äq.) **NaHMDS** in 10 ml Diethylether suspendiert. Es werden vorsichtig 1.72 g (12.6 mmol, 1 Äq.) **HCp*** zugesetzt und für 90 min gerührt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, zweifach mit 4 ml Diethylether und einfach mit 5 ml Pentan gewaschen und unter verminderten Druck alle flüchtigen Bestandteile abgetrennt.

Ausbeute: 1.2 g (7.58 mmol, 63%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (THF) δ 1.98 (15H, s).

[Cu(CAAC^{Me})(Cp^{*})] (64)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 130 mg (338 µmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Me})Cl] (50)** zu einer Lösung aus 53.5 mg (338 µmol, 1.0 Äq.) **NaCp^{*}** in 5 ml THF gegeben und für 60 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt. Der gelbe Feststoff wird in 15 ml Hexan gelöst und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt.

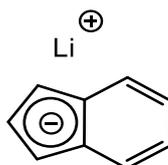
Ausbeute: 157 mg (324 µmol, 96 %) gelboranger Kristalle.

¹H-NMR (500 MHz, THF) δ 7.33 (m, *J* = 8.2, 7.2 Hz, 1H), 7.27 – 7.21 (m, 2H), 2.83 – 2.74 (m, 2H), 1.91 (s, 2H), 1.79 (s, 15H), 1.34 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.26 (s, 6H), 1.23 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.20 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, THF) δ 261.2 (s), 146.6 (s), 137.6 (s), 129.4 (s), 125.1 (s), 102.3 (s), 80.4 (s), 55.5 (s), 50.9 (s), 29.82 (d, *J* = 4.8 Hz), 29.3 (s), 26.7 (s), 23.3 (s), 11.8 (s).

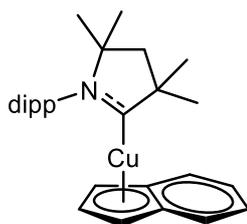
¹⁵N-NMR (50.7 MHz, THF) δ -162,31.

Elementaranalyse: Berechnet C, 74.41; H, 9.58; N, 2.89; Gemessen: C, 74.7; H, 9.7; N, 2.8.

Indenyllithium (LiInd)

In einem 100 ml-Schlenkkolben werden zu 3.20 g (27.6 mmol, 1.1 Äq.) **Indene (HInd)** in 20 ml THF werden bei 0°C 10 ml (25 mmol, 2.5 M, 1 Äq.) ⁿBuLi zugegeben. Von der roten Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Der orange ölige Feststoff wird zweimal mit 5 ml Hexan gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt. Ausbeute: 2.70 g (22.1 mmol, 88 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, THF) δ 7.31 (m, 2H), 6.52 (m, 1H), 6.44 (m, 2H), 5.91 (m, 2H).

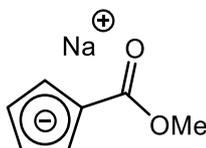
[Cu(CAAC^{Me})(Ind)] (65)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 27 mg (70 µmol, 1 Äq.) **[Cu(CAAC^{Me})Cl] (50)** zu einer Lösung aus 10 mg (82 µmol, 1.2 Äq.) **Indenyllithium (LiInd)** in 0.7 ml deuteriertem THF gegeben und für 60 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt und durch Sublimation von Pentan in die Lösung umkristallisiert.

¹H-NMR (500 MHz, THF) δ 7.39 (m, 1H), 7.34 (m, 2H), 7.29 (m, 2H), 6.68 (m, 2H), 5.74 (s, 1H), 5.69 (m, 2H), 2.67 (sept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.71 (s, 2H), 1.39 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.26 (d, *J* = 6.8 Hz, 16H), 1.15 (s, 6H), 0.55 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, THF) δ 258.1 (s), 146.1 (s), 136.1 (s), 130.7 (s), 129.8 (s), 125.1 (s), 119.9 (s), 117.7 (s), 99.6 (s), 83.8 (s), 81.2 (s), 54.3 (s), 49.9 (s), 29.5 (s), 29.1 (s), 27.8 (s), 27.2 (s), 22.8 (s).

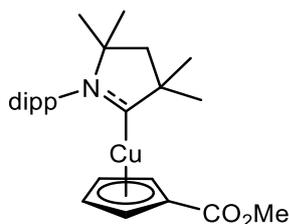
¹⁵N-NMR (50.7 MHz, THF) δ -156.6.

2-(Methoxycarbonyl)cyclopentadienylnatrium (NaCp^{CO₂Me})

In einem 100 ml-Schlenkcolben werden 1.2 g (15 mmol, 1 Äq.) **Cyclopentadienylnatrium (NaCp)** in 20 ml THF gelöst. 6.6 g (73 mmol, 5 Äq.) über Molsieb getrocknetes und entgastes **Methylmethanoat** werden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt. Der orange ölige Feststoff wird zweimal mit 5 ml Hexan gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt.

Ausbeute: 2.18 g (14,9 µmol, 99 %) beiger Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, THF) δ 6.46 – 6.31 (m, 2H), 5.90 – 5.79 (m, 2H), 3.72 (s, 2H), 3.58 (s, 3H).

[Cu(CAAC^{Me})(Cp^{CO₂Me})] (66)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 121 mg (316 μ mol, 1 Äq.) **[Cu(CAAC^{Me})Cl] (50)** zu einer Lösung aus 70.0 mg (479 μ mol, 1.5 Äq.) **2-(Methoxycarbonyl)cyclopentadienylnatrium (Cp^{CO₂Me})** in 5 ml THF gegeben und für 60 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite und aktiviertem Aluminiumoxid filtriert, unter verminderten Druck auf die Hälfte eingeeengt und durch Sublimation von Hexan in die Lösung umkristallisiert.

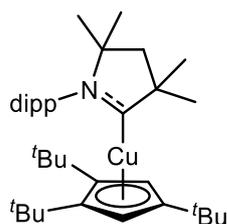
Ausbeute: 146 mg (309 μ mol, 97 %) farbloser Kristalle

¹H-NMR (500 MHz, THF) δ 7.47 – 7.37 (m, 1H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 6.29 (dd, J = 4.8, 2.2 Hz, 2H), 5.40 (dd, J = 4.8, 2.2 Hz, 2H), 3.61 (s, 3H), 2.77 (hept, J = 6.8 Hz, 2H), 1.95 (s, 2H), 1.35 (d, J = 6.7 Hz, 6H), 1.30 (d, J = 6.9 Hz, 6H), 1.30 (s, 6H), 1.21 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, THF) δ 258.6 (s), 165.5 (s), 146.5 (s), 136.7 (s), 130.1 (s), 125.5 (s), 110.0 (s), 104.4 (s), 96.7 (s), 81.7 (s), 55.1 (s), 50.3 (s), 50.0 (s), 29.9 (s), 29.7 (s), 29.5 (s), 27.4 (s), 23.4 (s).

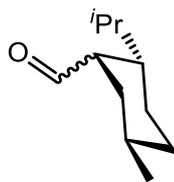
¹⁵N-NMR (50.7 MHz, THF) δ -155,86.

Elementaranalyse: Berechnet C, 68.68; H, 8.11; N, 2.97; Gemessen: C, 68.7; H, 8.2; N, 2.9.

[Cu(CAAC^{Me})(Cp^{tBu})] (67)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 150 mg (393 μ mol, 1 Äq.) **[Cu(CAAC^{Me})Cl] (50)** zu einer Lösung aus 34.8 mg (395 μ mol, 1 Äq.) **Magnesium-1,2,4-Tri-tert-Butyl-Cyclopentadienyl** in 3 ml THF gegeben und für 60 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert. Das Reaktionsgemisch wird unter verminderten Druck eingeeengt. Durch Sublimation von Hexan in die Lösung werden gelbe Kristalle erhalten.

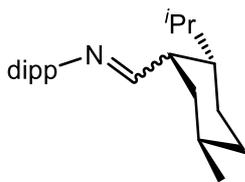
¹H-NMR (300 MHz, THF) δ 7.34 (m, 1H), 7.27 – 7.22 (m, 2H), 5.43 (s, 2H), 2.80 (sept, 6.7 Hz, 2H), 1.91 (s, 2H), 1.45 (d, 6.7 Hz, 6H), 1.34 (s, 6H), 1.29 (s, 6H), 1.24 (d, J = 6.7 Hz, 6H), 1.14 (s, 27H).

(2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexane-1-carbaldehyde^[11]

Zu einer Suspension von wasserfreiem **(Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid** (16.0 g, 46.7 mmol, 1.1 Äq.) in THF (100 ml) bei 0 °C eine Lösung von ⁿBuLi in Hexan (2.5 M, 19.6 ml, 49.0 mmol, 1.0 Äq.) langsam zugetropft, worauf sich die Suspension tiefrot färbte. Die Reaktion wurde 20 min bei 0 °C gerührt und **(-)-Menthon** (7.5 ml, 6.7 g, 43 mmol, 1.0 Äq.) über 20 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und 5 h gerührt. Die Suspension wurde über eine Glasfritte filtriert und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde mit wässriger Salzsäure (1 M, 50 ml) versetzt und die wässrige Phase mit Diethylether (5 × 50mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 ml Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde durch Einleiten von Argon von gelöstem Sauerstoff befreit und konzentrierte Salzsäure (12 M, 5.5 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Zu dem Rückstand wurden je 100 ml Diethylether und dest. Wasser gegeben. Die wässrige Phase mit Natriumchlorid gesättigt und mit Diethylether (6 × 50mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt. Der bei Stehen bei -20°C erhaltene farblose Feststoff wurde durch Dekantieren von der öligen Flüssigkeit entfernt und das flüssige Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (CyH → CyH:EtOAc 100:1 → 80:1 → 50:1 → 10:1) gereinigt. Das Produkt wurde als Gemisch zweier Epimere in Form eines farblosen Öls erhalten (6.99 g, 41.5 mmol, 89%).

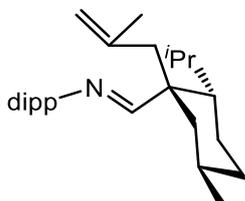
DC R_f = 0.40 (CyH:EtOAc 20:1)

¹H-NMR der Hauptkomponente (400.3 MHz, CDCl₃) δ 9.91 (dt, J = 2.1, 0.7, 1H), 9.49 (d, J = 4.8, 1H), 2.23 (dddd, J = 12.1, 11.2, 4.8, 3.8, 1H), 1.81 – 1.60 (m, 5H), 1.53 (tt, J = 11.9, 3.2, 1H), 1.09 – 0.99 (m, 2H), 0.93 (d, J = 0.9, 3H), 0.91 (d, J = 1.3, 3H), 0.79 (d, J = 6.9, 3H).

***N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1-((2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-methanimin^[222]**

Zu Molekularsieb (3 Å, 3 g) in Toluol (20 ml) wurden **Menthyl-3-carbaldehyd** (1.1 ml, 1.0 g, 5.9 mmol, 1.0 Äq.), **2,6-Diisopropylaniline** (1.1 ml, 1.0 g, 5.7 mmol, 0.95 Äq.) und Eisessig (0.04 ml) gelöst und das Reaktionsgemisch 8 h zum Rückfluss erhitzt. Das Molekularsieb wurde durch über Celite abgetrennt, der Filtrückstand mit Pentan extrahiert und die flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde durch Destillation (50 μ bar, 100 °C) als gelbes Öl erhalten (1.28 g, 3.90 mmol, 66%).

¹H-NMR: 400.3MHz, THF-d₈, δ = 7.84 (d, J = 6.0, H1), 7.42 (d, J = 6.8, 1H, H1), 7.04 (d, J = 7.7, 2H, H13,H13'), 6.98 – 6.92 (m, 1H, H14), 2.96 (sp, J = 6.9, 2H, H11,H11'), 2.48 (tdd, J = 11.8, 6.8, 3.7, 1H, H2), 1.98 (sp, J = 7.0, 3.0, 1H, H3), 1.87 (dtd, J = 12.7, 3.6, 2.2, 1H), 1.84 – 1.77 (m, 1H, H5), 1.54 – 1.43 (m, 2H, H8/H9/H10), 1.12 (dd, J = 6.9, 4.8, 12H, H12,H12'), 0.96 (dd, J = 6.8, 1.3, 6H, H4,H4'), 0.90 (d, J = 6.9, 3H, H6).

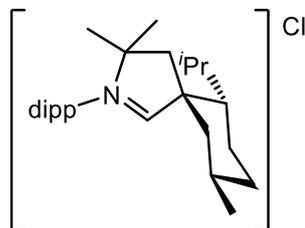
***(E)*-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1-((1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methyl-1-(2-methylallyl)cyclohexyl)methanimin^[222]**

Zu einer Lösung aus ***N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1-((2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methanimin** (1.29 g, 3.90 mmol, 1.0 eq.) in Diethylether (15 ml) wurde bei -90°C Eine Lösung von **^tBuLi** in Hexan (2.5 M, 1.8 mL, 4.5 mmol, 1.2 Äq.) langsam zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde über Nacht auf RT aufgewärmt und **3-Brom-2-methylpropen** (0.47 ml, 0.63 g, 4.7 mmol, 1.2 Äq.) bei -90 °C zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Der beige Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde als gelbliches Öl erhalten (1.17 g, 3.08 mmol, 79%).

¹H-NMR: 400.3MHz, CD₂Cl₂, δ = 7.93 (s, 1H, H1), 7.09 (dd, J = 7.6, 1.0 Hz, 2H, H13,13'), 7.04 – 6.98 (m, 1H, H14), 6.84 (s, 1H, H16), 5.34 – 5.30 (m, 1H, H16), 4.98 (dq, J = 2.9, 1.5 Hz, 1H), 4.79 (dq, J = 2.5, 0.9 Hz, 1H), 4.76 – 4.67 (m, 1H), 3.30 – 3.18 (m, 1H), 2.94 (p, J = 6.8 Hz, 2H, CH2), 2.64 – 2.49 (m, 2H, CH2), 2.31 – 2.21 (m, 1H, CH2), 1.94 (ddd, 2, J = 13.0, 3.3, 2.3 Hz,

1H, CH₂), 1.88 (dd, $J = 1.5, 0.8$ Hz, 3H, CH₃), 1.86 – 1.78 (m, 2H, CH₂), 1.67 (dd, $J = 1.4, 0.9$ Hz, 1H, CH₂), 1.35 – 1.23 (m, 6H, CH₃), 1.16 (ddd, $J = 12.5, 10.6, 6.8$ Hz, 19H, CH₃(iPr)), 1.00 – 0.93 (m, 6H, CH₂), 0.88 (td, $J = 6.7, 1.6$ Hz, 15H, CH₂), 0.81 – 0.71 (m, 6H, CH₂).

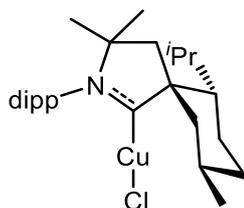
(5*S*,6*R*,9*S*)-2-(2,6-Di(1-methylethyl))-6-isopropyl-3,3,9-trimethyl-2-azaspiro[4.5]dec-1-en-2-iumchlorid^[222]



Zu einer Lösung aus (***E*-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-1-((1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methyl-1-(2-methylallyl)cyclohexyl)methanimin** (53; 1.17 g, 3.080 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml Chloroform wurde **Salzsäure** (6 M in Diethylether, 1.0 ml, 6.2 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei 60°C in einem geschlossenen Gefäß gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 200 ml Chloroform aufgenommen und mit 300 ml Pentan überschichtet. Das Produkt wurde bei -20°C als farblose Kristalle erhalten (1.02 g, 2.43 mmol, 79%).

¹H-NMR (400.3 MHz, CDCl₃) $\delta = 11.78$ (s, 1H, H₁), 7.49 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H₁₂), 7.31 (ddd, $J = 7.8, 5.3, 1.5$ Hz, 2H), 2.71 – 2.61 (m, 2H, iPr), 2.55 – 2.39 (m, 1H), 2.34–2.22 (m, 1H), 2.15 (dd, $J = 18.3, 13.7$ Hz, 3H, AB), 2.01 (dt, $J = 13.7, 6.5$ Hz, 1H, AB), 1.76 (dd, $J = 14.3, 3.4$ Hz, 1H, AB), 1.64 – 1.49 (m, 12H, CH₃), 1.44 – 1.39 (m, 3H, CH₃), 1.34 (dt, $J = 6.7, 2.2$ Hz, 9H, CH₃), 1.06 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 0.98 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH₃), 0.92 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, CH₃).

[Cu(CAAC^{Ment})Cl] (61)

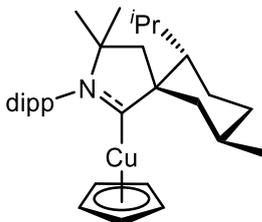


Zu einer Suspension von (***5S*,6*R*,9*S*)-2-(2,6-Di(1-methylethyl))-6-isopropyl-3,3,9-trimethyl-2-azaspiro[4.5]dec-1-en-2-iumchlorid** (200 mg, 0.478 mmol, 1.0 Äq.) in 5 ml THF wurde **Mesitylkupfer** (90 mg, 0.49 mmol, 1.05 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde durch Diffusion von Heptan in eine gesättigte THF-Lösung als farblose Kristalle erhalten (203 mg, 0.422 mmol, 87%).

3. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, THF- d_8) δ 7.41 (t, $J=7.7$ Hz, 1H, H1), 7.32 (td, $J=7.9, 1.5$ Hz, 2H, H2,2'), 2.91 (dp, $J=28.2, 6.7$ Hz, 2H, CH₂(AB)), 2.83 – 2.69 (m, 2H, CH), 2.33 (d, $J=13.6$ Hz, 1H, CH), 2.07 (dt, H12.7, 3.1 Hz, 1H), 2.02 – 1.94 (m, 2H, CH₂), 1.85 – 1.76 (m, 2H, CH₂), 1.73 (dp, $J=3.2, 1.3$ Hz, 4H, CH, CH₃), 1.40 (dd, $J=19.4, 13.2$ Hz, 9H, *i*Pr), 1.34 – 1.30 (m, 9H, *i*Pr), 1.27 (d, $J=6.7$ Hz, 3H, *i*Pr), 1.04 (dd, $J=20.8, 6.9$ Hz, 6H, *i*Pr), 0.90 (d, $J=6.5$ Hz, 3H, H₉).

[Cu(CAAC^{Ment})(Cp)] (68)



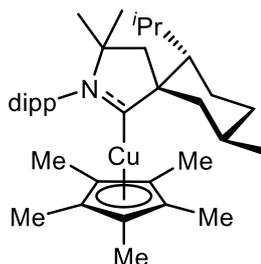
In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 100 mg (0.208 mmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Ment}Cl)] (61)** zu einer Lösung aus 19 mg (0.22 mmol, 1.04 Äq.) **NaCp** in 5 ml THF gegeben und für 2 h gerührt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde als 4:1-Addukt mit THF und Pentan durch Diffusion eines Cyclohexan/Pentangemischs in die Lösung als gelbe Kristalle (98 mg, 192 μmol , 92%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF) δ 7.40 (m, 1H), 7.29 (m, 2H), 5.34 (s, 5H), 2.90 (m, 1H), 2.80 (m, $J=5.3$ Hz, 3H), 2.20 (d, $J=13.6$ Hz, 1H), 1.95 (m, 1H), 1.83 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 1.64 (d, $J=13.6$ Hz, 1H), 1.53 (m, 1H), 1.46 (d, $J=6.7$ Hz, 3H), 1.44 (d, $J=6.7$ Hz, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.25 (m, 7H), 1.20 (m, 1H), 1.12 (t, $J=13.0$ Hz, 1H), 1.01 (d, $J=7.0$ Hz, 3H), 0.99 (m, 1H), 0.96 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 0.89 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 0.83 (d, $J=6.5$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF) δ 259.7 (s), 146.6 (s), 146.1 (s), 138.3 (s), 129.4 (s), 125.6 (s), 125.5 (s), 98.0 (s), 76.9 (s), 65.4 (s), 53.0 (s), 52.2 (s), 50.5 (s), 36.4 (s), 30.5 (s), 30.2 (s), 29.7 (s), 29.6 (s), 29.4 (s), 28.6 (s), 27.1 (s), 26.5 (s), 24.8 (s), 24.2 (s), 24.2 (s), 23.9 (s), 22.9 (s), 21.0 (s).

$^{15}\text{N-NMR}$ (60.8 MHz, THF) δ -154.3.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 75.30; H, 9.72; N, 2.60; Gemessen: C, 75.0; H, 10.0; N, 2.5.

[Cu(CAAC^{Ment})(Cp^{*})] (69)

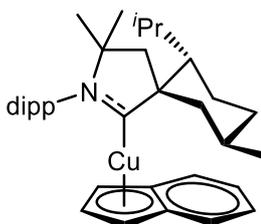
In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 100 mg (0.208 mmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Ment}Cl)] (61)** zu einer Lösung aus 33 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) **NaCp^{*}** in 5 ml THF gegeben und für 2 h gerührt. Das orange Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde durch Diffusion eines Cyclohexan/Pentan-Gemischs in die Lösung als orange Kristalle (85 mg, 146 µmol, 70%) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF) δ 7.37 (m, 1H), 7.31 (m, 2H), 2.88 (sept, *J* = 6.8 Hz, 1H), 2.84 (sept, *J* = 6.8 Hz, 1H), 2.60 (m, 1H), 2.45 (dq, *J* = 3.2, 13.1 Hz, 1H), 2.21 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H), 2.02 (m, 1H), 1.87 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.72 (m, 1H), 1.68 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H), 1.63 (s, 15H), 1.61 (m, 1H), 1.46 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.40 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.36 (d, *J* = 4.8 Hz, 6H), 1.23 (m, 6H), 1.21 (m, 1H), 1.13 (t, *J* = 12.9 Hz, 1H), 1.00 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.96 (m, *J* = 6.9 Hz, 4H), 0.88 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF) δ 146.6 (s), 145.9 (s), 138.7 (s), 129.2 (s), 125.7 (s), 125.6 (s), 104.9 (s), 76.7 (s), 65.9 (s), 53.7 (s), 52.9 (s), 51.3 (s), 37.0 (s), 30.9 (s), 30.5 (s), 30.1 (s), 29.7 (s), 29.6 (s), 28.5 (s), 26.9 (s), 25.7 (s), 24.5 (s), 24.1 (s), 23.7 (s), 23.7 (s), 23.3 (s), 19.7 (s), 11.9 (s).

¹⁵N-NMR (60.8 MHz, THF) δ -156.2.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 76.57; H, 10.1; N, 2.41; Gemessen: C, 76.5; H, 10.2; N, 2.2.

[Cu(CAAC^{Ment})(Ind)] (70)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 34 mg (71 µmol, 1 Äq.) **[Cu(CAAC^{Ment}Cl)] (61)** zu einer Lösung aus 10 mg (82 µmol, 1.2 Äq.) **Indenyllithium (LiInd)** in 0.7 ml deuteriertem THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert, unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt und durch Sublimation von Pentan in die Lösung umkristallisiert.

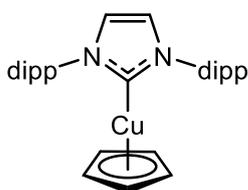
3. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF) δ 7.47 (m, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.26 (m, 2H), 6.67 (m, 2H), 6.05 (s, 1H), 5.52 (s, 1H), 5.36 (s, 1H), 2.79 (m, 2H), 2.06 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 1.67 (m, 1H), 1.52 (m, 2H), 1.45 (m, 6H), 1.40 (m, 2H), 1.29 (m, 12H), 1.11 (m, 1H), 0.97 (m, 3H), 0.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.76 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.64 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 0.55 (q, $J = 11.3$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, THF) δ 254.9 (s), 146.6 (s), 146.0 (s), 137.0 (s), 136.1 (s), 130.0 (s), 125.6 (s), 125.5 (s), 120.3 (s), 120.1 (s), 118.0 (s), 117.8 (s), 112.3 (s), 87.3 (s), 83.6 (s), 77.7 (s), 65.4 (s), 52.7 (s), 51.9 (s), 49.3 (s), 36.4 (s), 30.8 (s), 30.0 (s), 29.7 (s), 29.6 (s), 29.6 (s), 28.2 (s), 27.6 (s), 26.7 (s), 24.3 (s), 24.2 (s), 23.3 (s), 23.1 (s), 23.0 (s), 20.1 (s).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, THF) δ - 152.7.

[Cu(Cp)(IDipp)] (71)



In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 108 mg (0.221 mmol, 1.0 Äq.) **[CuCl(IDipp)] (62)** zu einer Lösung aus 20 mg (0.227 mmol, 1.0 Äq.) **NaCp** in 5 ml Toluol gegeben und für 2 h gerührt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingeeengt. Das Produkt wurde durch Diffusion von Pentan in die Lösung als farblose Kristalle (89 mg, 172 μmol , 78%) erhalten.

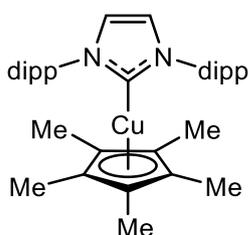
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF) δ 7.45 (m, 2H), 7.29 (m, 6H), 5.12 (s, 5H), 2.53 (sept, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.31 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H), 1.13 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF) δ 189.0 (s), 146.5 (s), 137.3 (s), 130.1 (s), 124.1 (s), 123.5 (s), 94.6 (s), 29.2 (s), 24.3 (s), 24.1 (s).

$^{15}\text{N-NMR}$ (60.8 MHz, THF) δ -187.1.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 74.31; H, 7.99; N, 5.42; Gemessen: C, 74.2; H, 8.2; N, 5.4.

[Cu(Cp*)(IDipp)]



In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 100 mg (0.205 mmol, 1.0 Äq.) **[CuCl(IDipp)] (62)** zu einer Lösung aus 33 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) **NaCp*** in 5 ml THF gegeben und für 2 h gerührt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und unter verminderten

Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde durch Diffusion eines Cyclohexan/Pentan-Gemischs in die Lösung als farblose Kristalle (55 mg, 94 μ mol, 46%) erhalten.

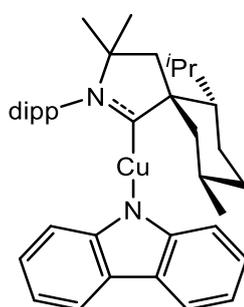
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF) δ 7.42 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.25 (s, 2H), 2.61 (sept, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.51 (s, 15H), 1.33 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H), 1.12 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF) δ 190.1 (s), 146.4 (s), 137.8 (s), 129.8 (s), 124.1 (s), 123.4 (s), 100.6 (s), 29.3 (s), 24.4 (s), 23.7 (s), 11.5 (s).

$^{15}\text{N-NMR}$ (60.8 MHz, THF) δ -187.8.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 75.66; H, 8.75; N, 4.77; Gemessen: C, 75.5; H, 8.7; N, 4.5.

[Cu(CAAC^{Ment})(Cbz)] (73)



In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 42 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) **KHMDS** zu einer Lösung aus 36 mg (0.22 mmol, 1.0 Äq.) **HCBz** in 2 ml THF gegeben und für 20 min gerührt. Die leichtrote Lösung wurde zu einer Lösung aus 100 mg (0.208 mmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Ment})Cl]** (**61**) gegeben und für 3 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt, mit DCM extrahiert, über Celite und Aluminiumoxid filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als farblose Kristalle (112 mg, 0.183 mmol, 88%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF) δ 7.78 (m, 2H), 7.70 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.51 (m, 1H), 6.90 (m, 2H), 6.74 (m, 2H), 6.38 (m, 2H), 3.16 (m, 1H), 3.05 (m, 3H), 2.44 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 2.12 (m, 3H), 1.92 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H), 1.59 (m, 1H), 1.54 (t, $J = 13.2$ Hz, 1H), 1.49 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H), 1.36 (m, 7H), 1.20 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.16 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.10 (m, 6H), 0.95 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF) δ 252.7 (s), 150.9 (s), 147.1 (s), 146.6 (s), 137.1 (s), 130.4 (s), 126.2 (s), 126.1 (s), 125.4 (s), 123.4 (s), 119.2 (s), 115.5 (s), 114.7 (s), 78.7 (s), 66.2 (s), 53.2 (s), 52.1 (s), 48.9 (s), 36.6 (s), 32.2 (s), 30.1 (s), 30.0 (s), 29.9 (s), 29.6 (s), 28.5 (s), 27.6 (s), 26.4 (s), 26.2 (s), 24.3 (s), 23.0 (s), 22.8 (s), 22.7 (s), 20.1 (s).

$^{15}\text{N-NMR}$ (60.8 MHz, THF) δ -150.4, -229.1.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 76.62; H, 8.41; N, 4.58; Gemessen: C, 76.8; H, 8.5; N, 4.6.

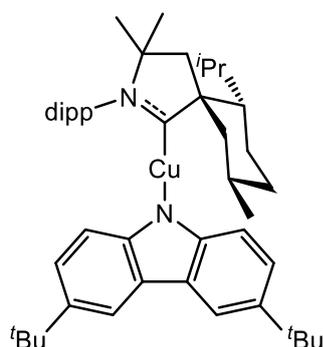
3. Experimenteller Teil

[K(CBz^tBu)·(Et₂O)_{2/3}]

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 500 mg (2.51 mmol, 1.0 Äq.) **KHMDS** zu einer Lösung aus 735 mg (2.63 mmol, 1.05 Äq.) **HCBz^tBu** in 10 ml Diethylether gegeben und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit 3 ml Diethylether gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wird als leicht gelber Feststoff als 3:2-Addukt mit Diethylether (580 mg, 2.51 mmol, 63%) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, THF) δ 8.03 (m, 6H), 7.60 (m, 6H), 7.29 (m, 6H), 3.39 (q, *J* = 7.0 Hz, 8H), 1.46 (m, 54H), 1.12 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H).

[Cu(CAAC^{Ment})(CBz^tBu)] (74)



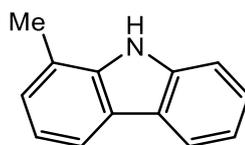
In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 76 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) **[K(CBz^tBu)·(Et₂O)_{2/3}]** zu einer Lösung aus 100 mg (0.208 mmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Ment}Cl)] (61)** in 5 ml THF gegeben und für 3 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Es wurde mit DCM extrahiert, über Celite und Aluminiumoxid filtriert und die gelbgrüne Lösung unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als farblose Kristalle (134 mg, 0.185 mmol, 89%) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, THF) δ 7.83 (m, 2H), 7.71 (m, 1H), 7.57 (m, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.00 (m, 2H), 6.33 (m, 2H), 3.17 (m, 1H), 3.06 (m, 3H), 2.43 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H), 2.41 (m, 1H), 2.11 (m, 3H), 1.91 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H), 1.73 (s, 1H), 1.58 (m, 1H), 1.52 (t, *J* = 13.1 Hz, 1H), 1.48 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.35 (d, *J* = 7.3 Hz, 6H), 1.24 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.17 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.09 (m, 6H), 0.96 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF) δ 252.8 (s), 149.6 (s), 147.1 (s), 146.6 (s), 137.4 (s), 137.1 (s), 130.3 (s), 126.1 (s), 126.1 (s), 125.3 (s), 120.9 (s), 115.2 (s), 114.2 (s), 78.6 (s), 53.2 (s), 52.0 (s), 48.8 (s), 36.6 (s), 34.8 (s), 32.6 (s), 32.1 (s), 30.1 (s), 29.9 (s), 29.9 (s), 29.5 (s), 28.5 (s), 27.7 (s), 27.6 (s), 26.5 (s), 26.1 (s), 23.0 (s), 22.8 (s), 22.8 (s), 20.1 (s).

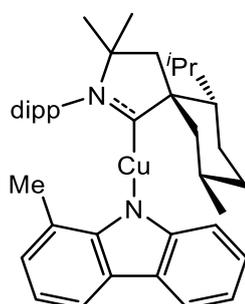
¹⁵N-NMR (60.8 MHz, THF) δ -150.9, -233.1.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 78.01; H, 9.33; N, 3.87; Gemessen: C, 78.2; H, 9.3; N, 3.8.

1-Methyl-9H-carbazol

In einem 10 ml Mikrowellenvial wurden 0.15 ml (0.14 mmol, 1.4 Äq.) **2-Methylanilin**, zu einem Gemisch aus 0.11 ml (1.0 mmol, 1.0 Äq.) **Cyclohexanon**, 23 mg (0.10 mmol, 0.1 Äq.) **Palladium(II)-acetat** und 1.11 g (6.11 mmol, 6 Äq.) **Kupfer(II)-acetat** in 5 ml Pivalinsäure gegeben und bei 300 W (170°C) für 2 h mit Mikrowellen bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und mit 15 ml DCM und 25 ml gesättigter, wässriger Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 25 ml DCM extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatografie (Silica; Cyclohexan:Ethylacetat 100:0 → 50:1) als farbloser Feststoff (98 mg, 0.55 mmol, 54%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF) δ 10.14 (s, 1H), 8.00 (m, 1H), 7.86 (m, 1H), 7.41 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 7.03 (m, 2H), 2.55 (s, 3H).

[Cu(CAAC^{Ment})(MeCbz)] (75)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 42 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) **KHMDS** zu einer Lösung aus 38 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) **H^{Me}CBz** in 2 ml THF gegeben und für 20 min gerührt. Die leichtrote Lösung wurde zu einer Lösung aus 100 mg (0.208 mmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Ment})Cl]** (**61**) gegeben und für 3 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Es wurde mit DCM extrahiert, über Celite und Aluminiumoxid filtriert und die gelbgrüne Lösung unter verminderten Druck auf die Hälfte eingeeengt. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als farblose Kristalle (105 mg, 0.168 mmol, 81%) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF) δ 7.74 (m, 1H), 7.68 (m, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.51 (m, 1H), 7.46 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 6.77 (m, 1H), 6.71 (m, 2H), 5.92 (m, 1H), 3.07 (sept, $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.01 (m, 2H), 2.83 (m, 1H), 2.50 (s, 3H), 2.37 (m, 1H), 2.16 (m, 2H), 2.09 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.42 (m, 6H), 1.36 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.34 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.24 (m, 1H), 1.22

3. Experimenteller Teil

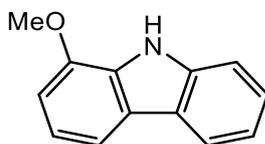
(d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.16 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.08 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.05 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.95 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR (151 MHz, THF) δ 251.4 (s), 151.3 (s), 150.1 (s), 146.7 (s), 146.3 (s), 136.4 (s), 130.8 (s), 126.4 (s), 126.2 (s), 125.9 (s), 125.8 (s), 124.4 (s), 123.1 (s), 122.1 (s), 118.8 (s), 117.1 (s), 116.0 (s), 115.6 (s), 115.6 (s), 78.8 (s), 66.8 (s), 52.7 (s), 52.5 (s), 49.9 (s), 36.2 (s), 31.6 (s), 30.3 (s), 30.0 (s), 29.9 (s), 29.9 (s), 28.6 (s), 27.7 (s), 26.8 (s), 24.1 (s), 23.0 (s), 22.9 (s), 20.8 (s), 20.7 (s).

^{15}N -NMR (60.8 MHz, THF) δ -147.7, -231.7.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 76.82; H, 8.54; N, 4.48; Gemessen: C, 76.7; H, 8.6; N, 4.4.

1-Methoxy-9H-carbazol

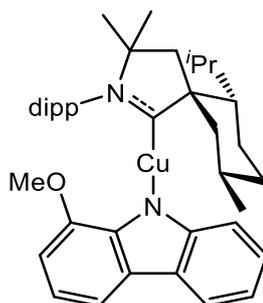


In einem 35 ml Mikrowellenvial wurden 1.1 ml (1.1 mmol, 1.4 Äq.) **2-Anisidin**, zu einem Gemisch aus 0.80 ml (7.7 mmol, 1.0 Äq.) **Cyclohexanon**, 173 mg (0.773 mmol, 0.1 Äq.) **Palladium(II)-acetat** und 8.42 g (46.4 mmol, 6 Äq.) **Kupfer(II)-acetat** in 20 ml Pivalinsäure gegeben und bei 300 W (160°C) für 3 h mit Mikrowellen bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und mit 50 ml DCM und 75 ml gesättigter, wässriger Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 50 ml DCM extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatografie (Silica; Cyclohexan:Ethylacetat 100:0 \rightarrow 50:1) als farbloser Feststoff (460 mg, 0.234 mmol, 30%) erhalten.

[K^{OMe}CBz]·(Et₂O)_{1/3}

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 400 mg (2.01 mmol, 1.0 Äq.) **KHMDS** zu einer Lösung aus 415 mg (2.11 mmol, 1.05 Äq.) **H^{OMe}CBz** in 10 ml Diethylether gegeben und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit 3 ml Diethylether gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wird als leicht gelber Feststoff als 3:1-Addukt mit Diethylether (418 mg, 1.58 mmol, 79%) erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, THF) δ 7.94 (m, 3H), 7.71 (m, 3H), 7.65 (m, 3H), 7.15 (m, 3H), 6.77 (m, 3H), 6.70 (m, 6H), 4.05 (s, 6H), 3.39 (q, $J=7.0$ Hz, 4H), 1.13 (t, $J=7.0$ Hz, 6H).

[Cu(CAAC^{Ment})(OMeCbz)] (76)

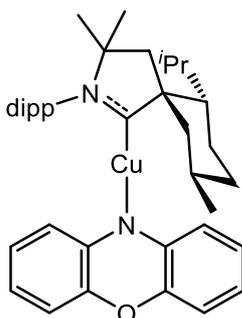
In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 54 mg (0.21 mmol, 1.0 Äq.) **[K(OMeCbz)·(Et₂O)_{1/3}]** zu einer Lösung aus 100 mg (0.208 mmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Ment})Cl] (61)** in 5 ml THF gegeben und für 3 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Es wurde mit DCM extrahiert, über Celite und Aluminiumoxid filtriert und die gelbgrüne Lösung unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als farblose Kristalle (102 mg, 0.160 mmol, 77%) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, THF) δ 7.69 (m, 1H), 7.66 (m, 1H), 7.47 (m, 3H), 6.74 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.66 (m, 3H), 5.39 (m, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.21 (m, 1H), 3.08 (m, 2H), 2.87 (m, 1H), 2.40 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H), 2.19 (m, 1H), 2.11 (m, 2H), 1.97 (m, 1H), 1.89 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H), 1.52 (m, 1H), 1.45 (t, $J = 13.1$ Hz, 1H), 1.42 (d, $J = 15.1$ Hz, 3H), 1.35 (m, 6H), 1.24 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.20 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.17 (m, 1H), 1.14 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.10 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.90 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, THF) δ 150.6 (s), 149.0 (s), 146.9 (s), 146.6 (s), 140.6 (s), 136.5 (s), 130.5 (s), 127.4 (s), 126.1 (s), 126.1 (s), 125.2 (s), 122.9 (s), 118.6 (s), 116.4 (s), 115.5 (s), 115.4 (s), 112.6 (s), 104.2 (s), 78.5 (s), 66.6 (s), 55.3 (s), 53.5 (s), 52.5 (s), 49.6 (s), 36.6 (s), 31.6 (s), 30.2 (s), 30.1 (s), 30.0 (s), 29.7 (s), 28.7 (s), 27.7 (s), 26.5 (s), 24.3 (s), 23.2 (s), 22.8 (s), 22.6 (s), 20.8 (s).

¹⁵N-NMR (60.8 MHz, THF) δ -150.5, -236.8.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 74.90; H, 8.33; N, 4.37; Gemessen: C, 74.8; H, 8.3; N, 4.4.

[Cu(CAAC^{Ment})(POx)] (77)

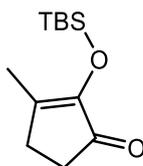
In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 10 mg (64 µmol, 1.05 Äq.) **KHMDS** zu einer Lösung aus 12 mg (66 µmol, 1.02 Äq.) **Phenoxazin** in 2 ml THF gegeben und für 10 min gerührt. Zu der Lösung wurden 30 mg (62 µmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Ment})Cl] (61)** gegeben und für 3 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Es wurde mit 2 ml eines 1:1-Gemisch aus THF und Diethylether extrahiert und über basischem Aluminiumoxid filtriert. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als gelbe Kristalle (28 mg, 36 µmol, 58%) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF) δ 7.56 (m, 1H), 7.41 (m, 2H), 6.10 (m, 2H), 6.01 (m, 2H), 5.98 (m, 2H), 5.31 (m, 2H), 3.00 (sept., *J* = 6.8 Hz, 1H), 2.95 (sept., *J* = 6.7 Hz, 1H), 2.81 (m, 1H), 2.66 (m, 1H), 2.39 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H), 2.13 (m, 1H), 2.07 (m, 1H), 2.05 (sept., *J* = 6.7 Hz, 1H), 1.88 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H), 1.86 (m, 1H), 1.47 (m, 2H), 1.44 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 1.34 (m, 6H), 1.32 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.23 (m, 1H), 1.16 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.08 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.04 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.95 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF) δ 251.5 (s), 147.1 (s), 146.6 (s), 146.2 (s), 144.6 (s), 136.5 (s), 130.5 (s), 126.1 (s), 126.0 (s), 123.2 (s), 117.4 (s), 116.7 (s), 114.0 (s), 78.4 (s), 66.2 (s), 53.1 (s), 52.1 (s), 49.1 (s), 36.3 (s), 31.6 (s), 30.0 (s), 29.9 (s), 29.8 (s), 29.6 (s), 28.4 (s), 27.6 (s), 26.4 (s), 24.2 (s), 23.0 (s), 22.9 (s), 22.9 (s), 20.2 (s).

¹⁵N-NMR (60.8 MHz, THF) δ -150.5, -272.5.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 74.66; H, 8.19; N, 4.47; Gemessen: C, 74.6; H, 8.1; N, 4.5.

2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)-3-methylcyclopent-2-en-1-on

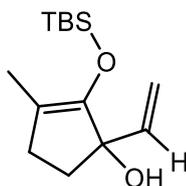
In einem 250 ml-Schlenk Kolben werden 7.17 g (63.9 mmol, 1.0 Äq.) **3-Methylcyclopentan-1,2-dion** und 10.6 g (70.3 mmol, 1.1 Äq.) **TBSCl** in 70 ml DCM gelöst. 5.42 g (79.9 mmol, 1.25 Äq.) **Imidazol** werden vorsichtig zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht

gerührt. Die farblose Suspension wird mit 60 ml 1 M Salzsäure versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit zweifach mit 25 ml DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit 25 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung und 25 ml dest. Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat versetzt und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter verminderten Druck entfernt.

Ausbeute: 14.1 g (62.3 mmol, 97 %) leichtgelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 0.19 (6H, s), 0.96 (9H, s), 1.59 (1H, s), 1.96 (3H, s), 2.32 (2H, m), 2.41 (2H, m).

2-((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)-3-methyl-1-vinylcyclopent-2-en-1-ol

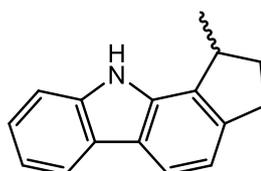


In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 14.0 g (61.8 mmol, 1.0 Äq.) **2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)-3-methylcyclopent-2-en-1-on** in 100 ml THF gelöst. Bei 0°C werden langsam 125 ml (87.5 mmol, 1.4 Äq.) einer 0.7 M **Vinylmagnesiumbromid**-Lösung in THF gegeben und über Nacht gerührt. Die rote Reaktionslösung wird bei 0°C mit 100 ml dest. Wasser und 50 ml DCM versetzt. Die farblose Suspension wird über Celite filtriert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit zweifach mit 25 ml DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit 25 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung und 25 ml dest. Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat versetzt und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter verminderten Druck entfernt.

Ausbeute: 14.8 g (58.4 mmol, 94 %) gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.13 (3H, s), 0.16 (3H, s), 0.94 (9H, s), 1.60 (3H, s), 1.75 (1H, s), 1.85 (1H, m), 2.06 (1H, m), 2.16 (2H, m), 5.06 (1H, dd, $J=1.46, 10.66$ Hz), 5.22 (1H, dd, $J=1.46, 17.32$ Hz), 5.91 (1H, dd, $J=10.66, 17.32$ Hz).

1-Methyl-1,2,3,10-tetrahydrocyclopenta[*a*]carbazol (H^*Cbz)



In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 1.0 g (3.9 mmol, 1.0 Äq.) **2-((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)-3-methyl-1-vinylcyclopent-2-en-1-ol** und 0.46 g (3.9 mmol, 1.0 Äq.) **Indol** in 10 ml DCM gelöst. 0.23 g (1.0 mmol, 0.25 Äq.) **Camphersulfonsäure** werden vorsichtig zugegeben und das rote Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das

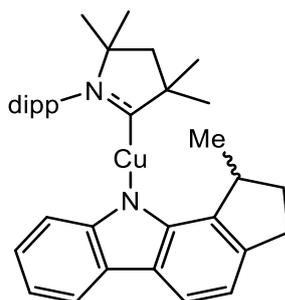
3. Experimenteller Teil

Reaktionsgemisch wird auf Siliziumoxid adsorbiert und säulenchromatographisch aufgetrennt (Ethylacetat:Cyclohexan 4:96). Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt.

Ausbeute: 60 mg (0.27 mmol, 7 %) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.46 (3H, d, $J=6.95$ Hz), 1.85 (1H, m), 2.46 (1H, m), 3.02 (1H, m), 3.16 (1H, m), 3.61 (1H, dq, $J=6.71$ Hz), 7.13 (1H, m), 7.22 (1H, m), 7.38 (1H, m), 7.44 (1H, m), 7.89 (1H, m), 7.94 (1H, s), 8.04 (1H, m).

[Cu(CAAC^{Me})(*Cbz)] (79)



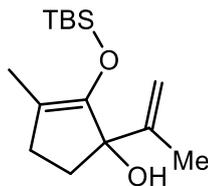
In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 44 mg (0.22 mmol, 1.0 Äq.) **KHMDS** zu einer Lösung aus 49 mg (0.22 mmol, 1.0 Äq.) **H*Cbz** in 2 ml THF gegeben und für 30 min gerührt. Es werden 85 mg (0.22 mmol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Me})Cl] (50)** zugegeben und für 60 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt und durch Sublimation einer Mischung aus Heptan und Pentan in die Lösung umkristallisiert.

Ausbeute: 0.12 g (0.21 mmol, 95 %) farbloser Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, THF-d_8) δ 7.72 – 7.69 (m, 1H), 7.69 – 7.66 (m, 1H), 7.65 – 7.62 (m, 1H), 7.58 – 7.50 (m, 2H), 6.74 – 6.70 (m, 1H), 6.68 – 6.63 (m, 2H), 5.47 – 5.37 (m, 1H), 4.08 – 4.00 (m, 1H), 3.19 – 3.11 (m, 1H), 3.11 – 3.04 (m, 1H), 3.04 – 2.95 (m, 1H), 2.94 – 2.85 (m, 1H), 2.42 – 2.32 (m, 1H), 2.18 (ABq, 2H), 1.91 – 1.82 (m, 1H), 1.66 (s, 2H), 1.63 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.38 (d, $J = 15.1$ Hz, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.34 (m, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.11 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (700 MHz, THF) δ 20.6 (s), 22.7 (s), 22.9 (s), 26.5 (s), 26.7 (s), 27.8 (s), 29.1 (s), 29.4 (s), 29.4 (s), 29.9 (s), 30.1 (s), 32.1 (s), 34.5 (s), 39.4 (s), 50.3 (s), 54.8 (s), 82.0 (s), 112.5 (s), 115.5 (s), 115.5 (s), 118.2 (s), 118.6 (s), 122.6 (s), 124.8 (s), 125.7 (s), 126.0 (s), 126.2 (s), 130.5 (s), 132.2 (s), 135.9 (s), 137.7 (s), 146.5 (s), 146.7 (s), 146.9 (s), 151.2 (s), 251.0 (s).

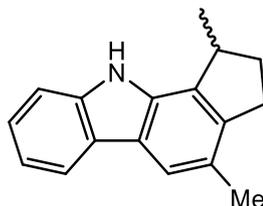
Elementaranalyse: Berechnet: C, 75.95; H, 7.97; N, 4.92; Gemessen: C, 75.9; H, 8.3; N, 4.8.

2-((*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-methyl-1-(prop-1-en-2-yl)cyclopent-2-en-1-ol

In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 0.53 mg (22 mmol, 2.2 Äq.) **Magnesium**-Granulat über Nacht unter Argon gerührt. Es werden 5 ml THF zugegeben. Es wird eine Lösung aus 1.7 g (14 mmol, 1.4 Äq.) **2-Brompropen** in 10 ml THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Glaswolle filtriert und bei 0°C einer Lösung aus **2-((*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-methylcyclopent-2-en-1-on** in 10 ml THF gegeben und über Nacht gerührt. Es werden 15 ml DCM, 15 ml dest. Wasser und 15 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweifach mit 15 ml DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit 15 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung und 15 ml dest. Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat versetzt und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden unter verminderten Druck entfernt.

Ausbeute: 2.3 g (8.6 mmol, 84 %) gelbe Flüssigkeit.

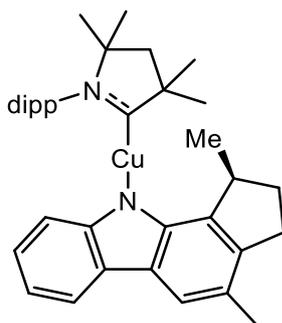
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ 0.14 (3H, s), 0.14 (3H, s), 0.93 (9H, s), 1.55 (1H, s), 1.61 (3H, s), 1.70 (3H, s), 1.78 (1H, m), 2.09 (2H, m), 2.25 (1H, m), 4.82 (1H, m), 5.01 (1H, m).

1,4-Dimethyl-1,2,3,10-tetrahydrocyclopenta[*a*]carbazole (H^{*}Cbz^{Me})

In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 1.0 g (3.9 mmol, 1.05 Äq.) **2-((*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-methyl-1-(prop-1-en-2-yl)cyclopent-2-en-1-ol** und 0.42 g (3.6 mmol, 1.0 Äq.) **Indol** in 10 ml DCM gelöst. 0.23 g (1.0 mmol, 0.25 Äq.) **Camphersulfonsäure** wird zügig zugegeben und das rote Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Siliziumoxid adsorbiert und säulenchromatographisch aufgetrennt (Etylacetat:Cyclohexan 3:97). Alle flüchtigen Bestandteile werden unter verminderten Druck entfernt.

Ausbeute: 0.25 g (1.1 mmol, 30 %) orangegelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF) δ 1.39 (3H, d, $J = 6.94$ Hz), 1.84 (1H, m), 2.37 (3H, s), 2.42 (1H, m), 2.89 (1H, m), 3.04 (1H, m), 3.62 (1H, m), 7.05 (1H, m), 7.23 (1H, m), 7.35 (1H, m), 7.64 (1H, s), 7.93 (1H, m), 9.89 (1H, s).

[Cu(CAAC^{Me})((S)-*Cbz^{Me})] ((S)-80)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 12.9 mg (64.7 μ mol, 1.0 Äq.) **KHMDS** zu einer Lösung aus 15.4 mg (65.4 μ mol, 1.0 Äq.) **(S)-H^{*}Cbz^{Me}** in 2 ml THF gegeben und für 2 h gerührt. Es werden 25.0 mg (65.0 μ mol, 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Me})Cl] (50)** zugegeben und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingeeengt und durch Sublimation einer Mischung aus Heptan und Pentan in die Lösung umkristallisiert.

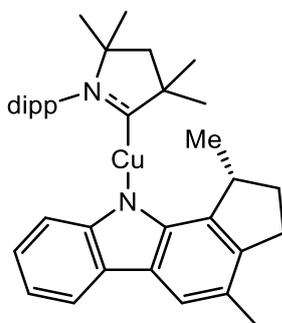
Ausbeute: 28 mg (48 μ mmol, 74%) farbloser Kristalle.

¹H-NMR (600 MHz, THF) δ 7.69 (m, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.53 (m, 2H), 7.46 (s, 1H), 6.63 (m, 2H), 5.44 (m, 1H), 4.03 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H), 3.07 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.01 (m, 2H), 2.88 (m, 1H), 2.36 (m, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.19 (q, $J = 13.0$ Hz, 2H), 1.87 (m, 1H), 1.66 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.37 (m, 6H), 1.33 (m, 6H), 1.11 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF) δ 151.2 (s), 146.7 (s), 146.5 (s), 145.4 (s), 136.9 (s), 135.9 (s), 131.8 (s), 130.5 (s), 126.1 (s), 126.0 (s), 125.5 (s), 125.2 (s), 122.4 (s), 120.6 (s), 118.5 (s), 118.3 (s), 115.5 (s), 115.2 (s), 82.0 (s), 54.8 (s), 50.3 (s), 39.6 (s), 34.2 (s), 30.8 (s), 30.1 (s), 29.9 (s), 29.4 (s), 29.4 (s), 29.1 (s), 27.9 (s), 26.7 (s), 26.5 (s), 22.9 (s), 22.7 (s), 20.8 (s), 19.5 (s).

¹⁵N-NMR (60.8 MHz, THF) δ -152.2.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 76.18; H, 8.12; N, 4.80; Gemessen: C, 76.2; H, 8.3; N, 5.1.

[Cu(CAAC^{Me})((R)-*Cbz^{Me})] ((R)-80)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 13.2 mg (66.2 μ mol, 1.0 Äq.) **KHMDS** zu einer Lösung aus 15.6 mg (66.3 μ mol, 1.0 Äq.) **(R)-H^{*}Cbz^{Me}** in 2 ml THF gegeben und für 2 h

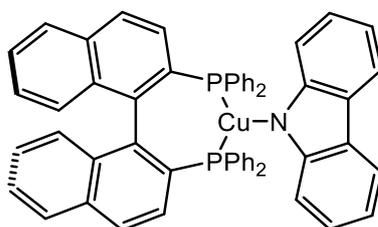
gerührt. Es werden 25.1 mg (65.3 μmol , 1.0 Äq.) **[Cu(CAAC^{Me})Cl]** (**50**) zugegeben und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt und durch Sublimation einer Mischung aus Heptan und Pentan in die Lösung umkristallisiert.

Ausbeute: 32 mg (55 μmmol , 84%) farbloser Kristalle.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen des **[Cu((S)-*Cbz^{Me})(caac^{Me})]** ((**S**)-**80**) überein.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 76.18; H, 8.12; N, 4.80; Gemessen: C, 76.2; H, 8.2; N, 5.0.

[Cu((S)-BINAP))(Cbz)] ((**S**)-**81**)



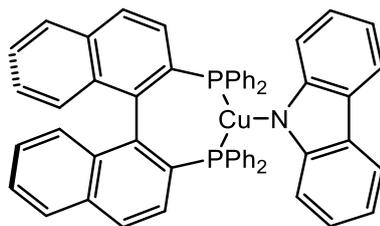
In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden (**S**)-**BINAP** (93 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) und **Kupfer(I)-chlorid** (15 mg, 0.16 mmol, 1.05 Äq.) in 10 mL THF suspendiert. Die gelbe Lösung wurde für 2 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Der Rückstand wurde fünfmal mit je 1 ml THF extrahiert und das Filtrat bei vermindertem Druck auf die Hälfte eingengt. In einem separaten Gefäß wurde **Carbazol** (28 mg, 0.17 mmol, 1.1 Äq.) und **KHMDS** (30 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) in 4 mL THF gelöst und 1 h gerührt. Anschließend wurde diese Lösung zum (**S**)-**BINAP**-Kupfer(I)-chlorid gegeben und über Nacht gerührt. Es wurde über Celite filtriert, das Filtrat auf die Hälfte eingengt und mit Pentan überschichtet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden vom erhaltenen Feststoff entfernt und dieser erneut in 5 mL THF aufgenommen. Das Produkt wurde mittels Diffusion eines Cyclohexan/Pentan-Gemischs in die Lösung als THF-Addukt, in Form gelber Kristalle (57 mg, 62 μmol , 41%) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF) δ 6.57 (1H, m), 6.71 (2H, m), 6.79 (4H, m), 6.92 (2H, m), 7.11 (2H, m), 7.17 (2H, m), 7.22 (4H, m), 7.32 (4H, m), 7.34 (2H, m), 7.38 (4H, m), 7.55 (4H, m), 7.93 (4H, m), 7.98 (2H, m).

¹³C-NMR (151 MHz, THF) δ 115.1 (s), 115.9 (s), 119.5 (s), 123.1 (s), 125.9 (s), 126.8 (s), 127.1 (s), 128.0 (t, J=5.41 Hz), 128.1 (s), 128.2 (s), 128.7 (s), 129.3 (t, J=3.58 Hz), 129.5 (t, J=5.52 Hz), 129.7 (s), 130.2 (t, J=14.88 Hz), 131.2 (s), 132.3 (t, J=19.58 Hz), 133.3 (t, J=12.74 Hz), 134.0 (s), 134.3 (t, J=3.67 Hz), 134.4 (t, J=9.33 Hz), 136.5 (t, J=10.42 Hz), 139.7 (t, J=8.20 Hz), 151.5 (s).

³¹P-NMR (243 MHz, THF) δ -1.0 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: C, 77.95; H, 5.23; N, 1.52; Gemessen: C, 78.0; H, 5.1; N, 1.6.

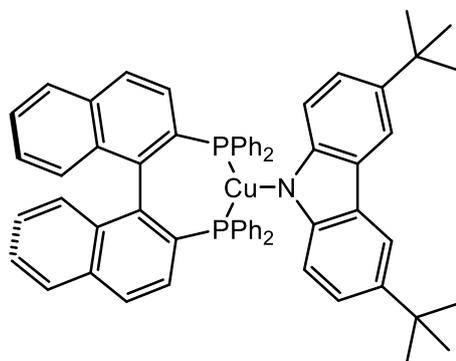
[Cu((*R*)-BINAP))(Cbz)] ((*R*)-81)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 100 mg (161 µmol, 1.0 Äq.) (***R***-BINAP) und 16 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq.) **Kupfer(I)-chlorid** in 5 ml THF gegeben und für 20 min gerührt. Zur Reaktionslösung wird eine Lösung aus 8.1 mg (48 µmol, 1.0 Äq.) **Carbazol** und 9.6 mg (48 µmol, 1.0 Äq.) **KHMDS** in 1 ml THF gegeben und für 60 min gerührt. Dem gelbe Reaktionsgemisch wurde unter verminderten Druck alle flüchtigen Bestandteile entzogen. Der gelbe Rückstand wird in wenig DCM aufgenommen, über Celite filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt und durch Sublimation einer Mischung aus Heptan und Pentan in die Lösung umkristallisiert.

Ausbeute: 31 mg (36 µmol, 75 %) gelber Kristalle.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen des **[Cu(Cbz)((*S*)-BINAP)] 15** überein.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 78.91; H, 4.73; N, 1.64; Gemessen: C, 79.0; H, 4.7; N, 1.7.

[Cu((*S*)-BINAP))(Cbz^{*t*Bu})] ((*S*)-82)

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 100 mg (161 µmol, 1.0 Äq.) (***S***-BINAP) und 16 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq.) **Kupfer(I)-chlorid** in 5 ml THF gegeben und für 20 min gerührt. Zur Reaktionslösung wurde eine Lösung aus 45 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq.) **3,6-Di-*tert*-butyl-9H-carbazol** und 32 mg (0.16 mol, 1.0 Äq.) **KHMDS** in 2 ml THF gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Das orangen Reaktionsgemisch wurde über Celite und basischem Aluminiumoxid filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Der orange Feststoff wurde in DCM aufgenommen und durch Sublimation einer Mischung aus Heptan und Pentan in die Lösung wurde das Produkt als 1:1-Addukt mit DCM als gelbe Kristalle erhalten (144 mg, 137 µmol, 86%).

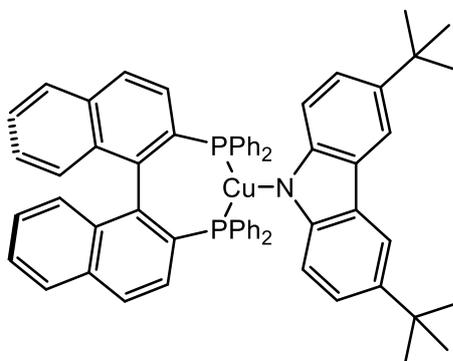
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.10 (m, 2H), 7.86 (m, 4H), 7.54 (m, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.38 (m, 2H), 7.34 (m, 6H), 7.25 (m, 6H), 7.15 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 6.99 (m, 2H), 6.87 (m, 2H), 6.74 (m, 2H), 6.59 (m, 4H), 1.40 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) δ 149.7 (s), 139.30 (t, $J = 8.3$ Hz), 137.7 (s), 135.9 (t, $J = 10.3$ Hz), 134.0 (t, $J = 9.2$ Hz), 133.8 (t, $J = 3.7$ Hz), 133.5 (s), 132.8 (t, $J = 12.5$ Hz), 131.9 (t, $J = 19.6$ Hz), 131.0 (s), 129.5 (s), 129.5 (t, $J = 14.9$ Hz), 129.2 (t, $J = 5.4$ Hz), 129.0 (t, $J = 3.6$ Hz), 128.4 (s), 127.8 (s), 127.8 (s), 127.7 (s), 126.9 (s), 126.6 (s), 124.9 (s), 121.2 (s), 115.3 (s), 114.9 (s), 34.7 (s), 32.4 (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2) δ -1.3 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: C, 74.88; H, 5.60; N, 1.35; Gemessen: C, 75.0; H, 5.5; N, 1.4.

[Cu((*R*)-BINAP))(Cbz^{tBu})] ((*R*)-82)

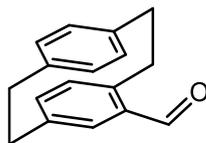


In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß werden 100 mg (161 μmol , 1.0 Äq.) (**S**)-BINAP und 16 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq.) **Kupfer(I)-chlorid** in 5 ml THF gegeben und für 20 min gerührt. Zur Reaktionslösung wurde eine Lösung aus 45 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq.) **3,6-Di-tert-butyl-9H-carbazol** und 32 mg (0.16 mol, 1.0 Äq.) **KHMDS** in 2 ml THF gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Das orangene Reaktionsgemisch wurde über Celite und basischem Aluminiumoxid filtriert und unter verminderten Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Heptan und Pentan in die Lösung als gelbe Kristalle erhalten (133 mg, 138 μmol , 86%).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen des **[Cu(Cbz^{tBu}))((S)-BINAP)] 17** überein.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 74.88; H, 5.60; N, 1.35; Gemessen: C, 75.2; H, 5.5; N, 1.4.

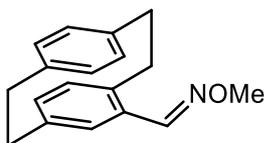
***rac*-4-Formyl[2.2]paracyclophan**



In einem 500 ml Schlenk Kolben wurden 2.00 g (9.60 mmol, 1.0 Äq.) **-[2.2]Paracyclophan** in 150 ml DCM auf 0°C gekühlt. Es wurden 0.90 ml (10 mmol, 1.05 Äq.) **Titan(IV)-chlorid** und 2.1 ml (19 mmol, 2 Äq.) **Dichlormethoxymethan** vorsichtig zugegeben und über Nacht gerührt. Die schwarze Reaktionslösung wurde auf 200 ml Eis gegeben. Die türkise Suspension wurde für 2 h gerührt. Die farblose organische Phase wird abgetrennt und die farblose wässrige Phase zweifach mit 50 ml DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde nach waschen mit Pentan als farbloser Feststoff. (2.10 g, 8.89 mmol, 93%) erhalten.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[239]

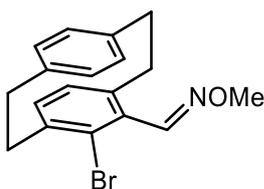
***rac*-4-Formyl[2.2]paracyclophan-O-methylaldoxime**



In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 424 mg (5.08 mmol, 1.2 Äq.) **Methoxyaminhydrochlorid**, 0.67 ml (8.4 mmol, 2 Äq.) **Pyridin** und 0.5 g Molsieb (4 Å) in 12 ml DCM für 5 min gerührt. Es wurden 1.00 g (4.23 mmol, 1 Äq.) ***rac*-4-Formyl[2.2]paracyclophan** zugegeben und über Nacht gerührt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde dreifach mit 20 ml DCM extrahiert und über Silica filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatografie (Silica; Pentan:Ethylacetat 100:0 → 50:1) als farblosen Feststoff 660 mg, 2.49 mmol, 59%) erhalten.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[239]

***rac*-4-Bromo-5-formyl[2.2]paracyclophan-O-methylaldoxime**

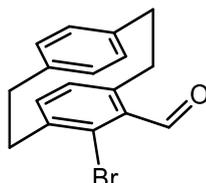


In einem 100 ml Young-Rohr wurden 200 mg (754 µmol, 1 Äq.) ***rac*-4-Formyl[2.2]paracyclophan-O-methylaldoxime**, 34 mg (0.15 mmol, 0.2 Äq.) **Palladium(II)-acetat**, 33 mg (0.15 mmol, 0.2 Äq.) **Silber(I)-trifluoroacetat** und 161 mg (905 µmol, 1.2 Äq.)

N-Bromsuccinimid in 25 ml DCE für 6 h bei 100°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und mit 25 ml DCM und 20 ml dest. Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde zweifach mit 20 ml DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[239]

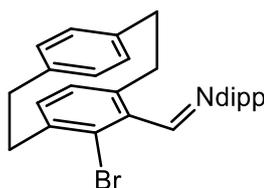
***rac*-4-Bromo-5-formyl[2.2]paracyclophan**



In einem 10 ml Mikrowellenvial wurden 160 mg (465 µmol, 1 Äq.) ***rac*-4-Bromo-5-formyl[2.2]paracyclophan-O-methylaldoxime**, 180 mg (946 µmol, 2.0 Äq.) ***para*-Toluolsulfonsäure-monohydrat** und 0.35 ml (4.7 mmol, 10 Äq., 37% in Wasser) **Formaldehyd** in 5 ml THF und 1 ml Wasser bei 70 W (120°C) für 4 h mit Mikrowellen bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatografie (Silica; Cyclohexan:Ethylacetat 100:0 → 50:1) als farblosen Feststoff 140 mg, 0.444 mmol, 96%) erhalten.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[239]

***rac*-4-Bromo-5-formyl[2.2]paracyclophan-N-(2,6-diisopropylphenyl)methanimin**

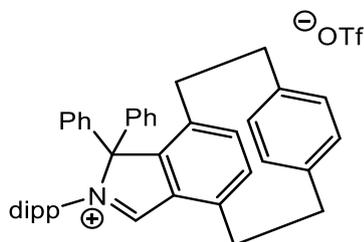


Zu einer Lösung aus 100 mg (317 µmol, 1.0 Äq.) ***rac*-4-Bromo-5-formyl[2.2]paracyclophan** und 0.60 mg (0.34 mmol, 1.1 Äq.) **N-(2,6-diisopropylphenyl-amin** in 1 ml Toluol wurden 0.07 ml (0.6 mmol, 2 Äq.) **Titan(IV)-chlorid** bei 0°C vorsichtig zugegeben und für 2 h zum Reflux erhitzt. Das orange Reaktionsgemisch wurde in 3 ml Isopropanol gegeben. Es wurden 3 ml dest. Wasser und 4 ml Diethylether zugegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 5 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, dekantiert und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatografie (Silica; Cyclohexan:Ethylacetat 100:0 → 50:1) als gelbes Öl 100 mg, 0.211 mmol, 66%) erhalten.

3. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.26 (s, 1H), 7.21 (m, 2H), 7.15 (m, 1H), 6.98 (m, 1H), 6.67 (m, 2H), 6.58 (m, 3H), 4.26 (m, 1H), 3.56 (m, 1H), 3.19 (m, 5H), 3.10 (m, 1H), 2.93 (m, 2H), 1.28 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.24 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H).

(HiPC)(OTf)



Bei -80°C wurde zu einer Lösung aus 5.40 g (11.4 mmol, 1.0 Äq.) **rac-4-Bromo-5-formyl[2.2]paracyclophan-N-(2,6-diisopropylphenyl)methanimin** in 15 ml Diethylether langsam 4.8 ml (2.5 M, 12 mmol, 1.05 Äq.) $n\text{-Buylithium}$ zugegeben. Die rote Lösung wurde für 1 h bei -80°C gerührt. Es wurde bei -80°C eine Lösung aus 2.20 g (12.1 mmol, 1.05 Äq.) Benzophenon in 10 ml Et_2O zugegeben, wobei sich die Lösung über grün nach violett färbte. Es wurden weitere 30 min bei -80°C und 30 min bei RT gerührt. Zur gelborangen Lösung wurde bei -80°C 2.0 ml (12 mmol, 1.05 Äq.) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben und über Nacht auf RT erwärmt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und dreifach mit 5 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde durch Sublimation von Diethylether in eine THF-Lösung als gelbe Kristalle erhalten (3.60 g, 5.07 mmol, 45%).

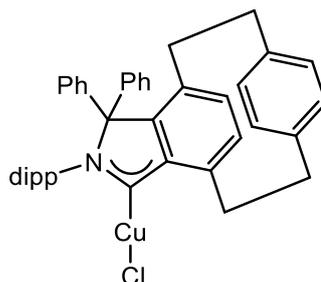
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.65 (s, 1H), 8.10 (bs, 1H), 7.71 (bs, 1H), 7.56 (m, 1H), 7.45 (bs, 1H), 7.37 (m, 1H), 7.33 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.17 (bs, 1H), 7.05 (bs, 1H), 6.93 (m, 1H), 6.85 (m, 1H), 6.82 (m, 1H), 6.80 (m, 1H), 6.78 (m, 1H), 6.61 (m, 1H), 5.29 (m, 1H), 3.99 (m, 1H), 3.75 (m, 1H), 3.56 (m, 1H), 3.31 (sept, $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.17 (m, 1H), 2.97 (m, 1H), 2.78 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 1.31 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.86 (sept., $J = 6.7$ Hz, 1H), 0.70 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.49 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), -0.12 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) δ 174.0 (s), 148.6 (s), 147.2 (s), 146.8 (s), 146.7 (s), 143.3 (s), 140.6 (s), 138.9 (s), 137.9 (s), 137.1 (s), 133.6 (s), 133.0 (s), 132.7 (s), 132.0 (s), 131.9 (s), 131.6 (s), 131.2 (s), 130.8 (s), 130.54 (d, $J = 1.5$ Hz), 130.2 (s), 130.1 (s), 128.8 (s), 126.6 (s), 124.8 (s), 95.7 (s), 35.1 (s), 34.5 (s), 32.8 (s), 31.1 (s), 29.8 (s), 26.2 (s), 25.4 (s), 22.9 (s), 21.7 (s).

$^{15}\text{N-NMR}$ (60.8 MHz, CD_2Cl_2) δ -163.4.

$^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz, THF) δ -78.55.

Elementaranalyse: Berechnet: C, 72.76; H, 5.96; N, 1.97; Gemessen: C, 72.8; H, 6.2; N, 1.9.

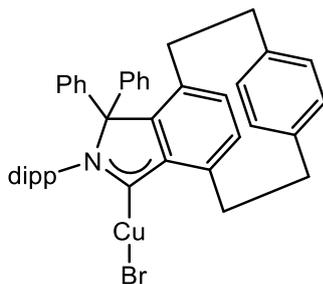
[CuCl(iPC)]

Bei -85°C wurde zu einer Suspension aus 300 mg (423 μmol , 1.0 Äq.) **[iPCH](OTf)** und 70 mg **Kupfer(I)-chlorid · Dimethylsulfid** (0.44 mmol, 1.05 Äq.) in 20 ml THF langsam eine Lösung aus 69 mg (0.43 mmol, 1. Äq.) **KHMDS** in 2 ml THF zugegeben. Die gelborange Suspension wurde über Nacht auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der gelbgrünen Suspension wurden unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde nach Extraktion mit DCM und Filtration über basischem Aluminiumoxid durch Zugabe von Pentan gefällt und zweifach mit 2 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde durch Sublimation von Pentan in eine THF/Cyclohexan-Lösung als 1:1-Addukt mit THF als orange Kristalle erhalten (112 mg, 170 μmol , 40%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF) δ 7.82 (m, 1H), 7.67 (m, 1H), 7.43 (m, 1H), 7.34 (m, 1H), 7.24 (m, 3H), 7.11 (bs, 2H), 6.95 (m, 1H), 6.90 (m, 1H), 6.79 (m, 1H), 6.74 (m, 1H), 6.67 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.38 (m, 1H), 5.00 (m, 1H), 4.81 (m, 1H), 3.54 (sept., $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.48 (m, 1H), 3.23 (m, 1H), 2.94 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 2.54 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.35 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.10 (sept., $J = 6.8$ Hz, 1H), 0.81 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.49 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), -0.20 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF) δ 229.4 (s), 149.6 (s), 145.9 (s), 144.8 (s), 143.1 (s), 143.1 (s), 140.4 (s), 139.6 (s), 139.3 (s), 138.9 (s), 136.4 (s), 136.1 (s), 134.7 (s), 133.5 (s), 132.9 (s), 132.8 (s), 132.7 (s), 132.6 (s), 131.6 (s), 131.0 (s), 130.3 (s), 129.5 (s), 129.2 (s), 129.1 (s), 128.3 (s), 125.9 (s), 124.4 (s), 95.8 (s), 35.6 (s), 34.8 (s), 34.4 (s), 30.6 (s), 30.3 (s), 29.9 (s), 27.1 (s), 23.2 (s), 21.3 (s).

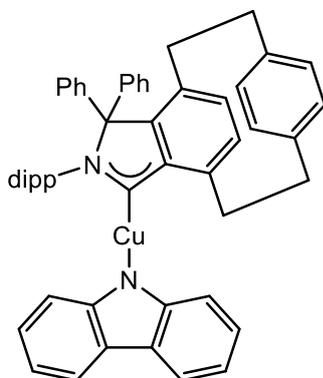
Elementar Analyse: Berechnet: C, 75.17; H, 6.97; N, 1.83; Gemessen: C, 75.1; H, 6.9; N, 1.9.

[CuBr(iPC)]

Bei -85°C wurde zu einer Suspension aus 300 mg (423 μmol , 1.0 Äq.) **[iPCH](OTf)** und 87 mg **Kupfer(I)-bromid · Dimethylsulfid** (0.42 mmol, 1.05 Äq.) in 20 ml THF langsam eine Lösung aus 69 mg (0.43 mmol, 1. Äq.) **KHMDS** in 2 ml THF zugegeben. Die gelborange Suspension wurde über Nacht auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der gelborangen Suspension wurden unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde nach Extraktion mit DCM und Filtration über basischem Aluminiumoxid durch Zugabe von Pentan gefällt und zweifach mit 2 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde durch Sublimation von Pentan in eine THF/Cyclohexan-Lösung als orange Kristalle erhalten (21 mg, 30 μmol , 7%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF) δ 7.82 (m, 1H), 7.67 (m, 1H), 7.43 (m, 1H), 7.34 (m, 1H), 7.24 (m, 3H), 7.11 (bs, 2H), 6.95 (m, 1H), 6.90 (m, 1H), 6.79 (m, 1H), 6.74 (m, 1H), 6.67 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.38 (m, 1H), 5.00 (m, 1H), 4.81 (m, 1H), 3.54 (sept., $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.48 (m, 1H), 3.23 (m, 1H), 2.94 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 2.54 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.35 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.10 (sept., $J = 6.8$ Hz, 1H), 0.81 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.49 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), -0.20 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

Elementar Analyse: Berechnet: C, 71.73; H, 5.88; N, 1.99; Gemessen: C, 71.4; H, 6.0; N, 1.8.

[Cu(Cbz)(iPC)]

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 16 mg (78 μmol , 1.03 Äq.) **KCbz** zu einer Lösung aus 50 mg (76 μmol , 1.0 Äq.) **[CuCl(iPC)]** in 4 ml THF gegeben und über Nacht gerührt. Die tiefrote Suspension wurde mit 2 ml Diethylether versetzt und über basischem Aluminiumoxid filtriert und unter verminderten Druck auf ein Viertel des Volumens eingengt. Das Produkt

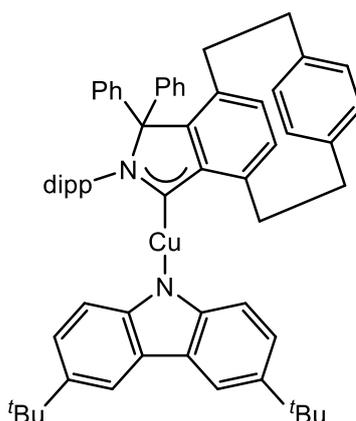
wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als 2:3-Addukt mit THF als gelbe Kristalle (45 mg, 57 μmol , 75%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF) δ 7.96 m, 1H), 7.83 m, 2H), 7.67 (m, 1H), 7.49 (m, 1H), 7.45 (m, 1H), 7.38 (m, 2H), 7.29 (m, 1H), 7.17 (bs, 21H), 7.01 (m, 1H), 6.97 (m, 4H), 6.80 (m, 3H), 6.73 (m, 3H), 6.62 (m, 1H), 6.50 (m, 1H), 5.13 (m, 2H), 3.90 (m, 1H), 3.72 (m, 1H), 3.64 (sept., $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.37 (m, 1H), 2.98 (m, 1H), 2.74 (m, 1H), 2.61 (m, 1H), 2.43 (m, 1H), 1.26 (m, 1H), 1.13 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.87 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.51 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), -0.16 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF) δ 230.9 (s), 151.0 (s), 150.3 (s), 146.4 (s), 144.7 (s), 143.3 (s), 143.3 (s), 140.2 (s), 139.9 (s), 139.4 (s), 136.4 (s), 136.3 (s), 134.9 (s), 133.6 (s), 133.1 (s), 132.9 (s), 132.8 (s), 132.6 (s), 131.6 (s), 131.1 (s), 130.5 (s), 129.6 (s), 129.3 (s), 129.2 (s), 128.2 (s), 126.5 (s), 125.4 (s), 125.1 (s), 123.5 (s), 119.4 (s), 115.6 (s), 115.0 (s), 96.0 (s), 35.7 (s), 35.1 (s), 30.8 (s), 30.4 (s), 30.1 (s), 26.8 (s), 26.2 (s), 25.5 (s), 23.2 (s), 21.7 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: C, 80.28; H, 6.85; N, 3.12; Gemessen: C, 79.9; H, 6.9; N, 3.3.

[Cu(Cbz^{tBu})(iPC)]



In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 28 mg (77 μmol , 1 Äq.) $[\text{KCbz}^{\text{tBu}} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_{2/3}]$ zu einer Lösung aus 50 mg (76 μmol , 1.0 Äq.) $[\text{CuCl}(\text{iPC})]$ in 4 ml THF gegeben und über Nacht gerührt. Die tiefrote Suspension wurde mit 2 ml Diethylether versetzt und über basischem Aluminiumoxid filtriert und unter verminderten Druck auf ein Viertel des Volumens eingengt. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als 4:5-Addukt mit THF als gelbe Kristalle (51 mg, 57 μmol , 75%) erhalten.

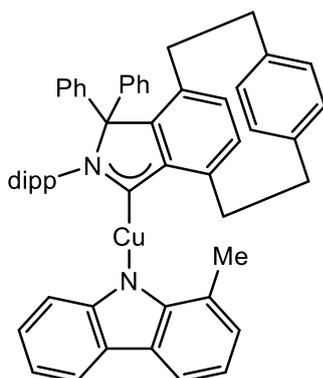
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF) δ 7.94 (m, 1H), 7.91 (m, 2H), 7.66 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.44 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.28 (m, 1H), 7.16 (bs, 2H), 7.08 (m, 2H), 6.99 (m, 1H), 6.97 (m, 1H), 6.91 (m, 1H), 6.76 (m, 1H), 6.68 (m, 2H), 6.61 (m, 1H), 6.53 (m, 1H), 5.12 (m, 1H), 5.09 (m, 1H), 3.82 (m, 1H), 3.67 (m, 1H), 3.29 (m, 1H), 2.94 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.58 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.41 (s, 18H), 1.26 (m, 1H), 1.12 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.50 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), -0.17 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

3. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (151 MHz, THF) δ 231.0 (s), 150.3 (s), 149.6 (s), 146.3 (s), 144.7 (s), 143.3 (s), 143.2 (s), 140.2 (s), 139.8 (s), 139.8 (s), 139.4 (s), 137.6 (s), 136.4 (s), 136.2 (s), 135.0 (s), 133.7 (s), 133.0 (s), 132.9 (s), 132.8 (s), 132.6 (s), 131.5 (s), 131.0 (s), 130.4 (s), 129.5 (s), 129.3 (s), 129.1 (s), 128.2 (s), 126.4 (s), 125.3 (s), 125.0 (s), 121.1 (s), 115.3 (s), 114.5 (s), 95.9 (s), 35.6 (s), 35.0 (s), 34.9 (s), 32.6 (s), 30.8 (s), 30.4 (s), 30.1 (s), 26.9 (s), 23.2 (s), 21.7 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: 81.13; H, 7.62; N, 2.82; Gemessen: C, 81.0; H, 7.3; N, 3.1.

[Cu(^{Me}Cbz)(iPC)]

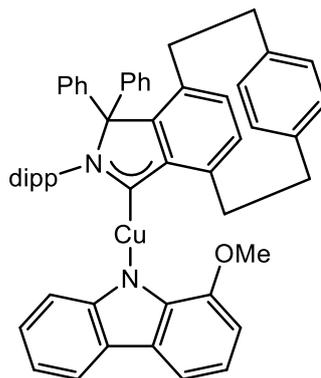


In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 17 mg (78 μmol , 1 Äq.) **K^{Me}Cbz** zu einer Lösung aus 50 mg (76 μmol , 1.0 Äq.) **[CuCl(iPC)]** in 4 ml THF gegeben und über Nacht gerührt. Die tiefrote Suspension wurde mit 2 ml Diethylether versetzt und über basischem Aluminiumoxid filtriert und unter verminderten Druck auf ein Viertel des Volumens eingeeengt. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als 2:3-Addukt mit THF als gelbe Kristalle (48 mg, 60 μmol , 79%) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, THF) δ 7.95 (m, 1H), 7.87 (m, 1H), 7.78 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.60 (bs, 1H), 7.48 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.29 (m, 3H), 7.22 (m, 2H), 7.02 (m, 3H), 6.93 (m, 1H), 6.90 (m, 1H), 6.86 (m, 1H), 6.82 (m, 1H), 6.79 (m, 1H), 6.78 (m, 1H), 6.69 (m, 1H), 6.61 (m, 1H), 6.40 (m, 1H), 5.06 (m, 1H), 4.97 (m, 1H), 3.64 (sept., $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.60 (m, 1H), 3.53 (m, 1H), 3.18 (m, 1H), 2.99 (m, 1H), 2.74 (m, 1H), 2.65 (m, 1H), 2.61 (s, 3H), 2.42 (m, 1H), 1.25 (m, 1H), 1.09 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.94 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.47 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR (151 MHz, THF) δ 231.4 (s), 151.2 (s), 149.8 (s), 149.6 (s), 145.9 (s), 144.8 (s), 143.5 (s), 143.0 (s), 140.3 (s), 140.0 (s), 139.7 (s), 139.5 (s), 136.5 (s), 136.4 (s), 135.1 (s), 133.7 (s), 133.0 (s), 132.7 (s), 132.7 (s), 132.5 (s), 131.8 (s), 131.0 (s), 130.6 (s), 129.6 (s), 129.4 (s), 129.3 (s), 128.2 (s), 126.3 (s), 125.9 (s), 125.3 (s), 124.8 (s), 124.6 (s), 123.2 (s), 121.5 (s), 119.5 (s), 117.6 (s), 115.8 (s), 115.8 (s), 115.7 (s), 96.1 (s), 35.7 (s), 34.6 (s), 30.8 (s), 30.5 (s), 30.2 (s), 27.0 (s), 26.2 (s), 23.5 (s), 21.7 (s), 20.9 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: C, 80.36; H, 6.97; N, 3.07; Gemessen: C, 80.4; H, 6.9; N, 3.3.

[Cu(^{OMe}Cbz)(iPC)]

In einem 20 ml-Schraubdeckelgefäß wurden 20 mg (76 μ mol, 1 Äq.) [**K^{OMe}CBz** · (**Et2O**)_{1/3}] zu einer Lösung aus 50 mg (76 μ mol, 1.0 Äq.) [**CuCl(iPC)**] in 4 ml THF gegeben und über Nacht gerührt. Die tiefrote Suspension wurde mit 2 ml Diethylether versetzt und über basischem Aluminiumoxid filtriert und unter verminderten Druck auf ein Viertel des Volumens eingeeengt. Das Produkt wurde durch Sublimation einer Mischung aus Cyclohexan und Pentan in die Lösung als 2:3-Addukt mit THF als gelbe Kristalle (46 mg, 56 μ mol, 74%) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF) δ 8.01 (m, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.73 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.47 (m, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.28 (m, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.24 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.01 (m, 1H), 6.89 (m, 2H), 6.84 (m, 1H), 6.80 (m, 3H), 6.75 (m, 2H), 6.68 (m, 1H), 6.59 (m, 1H), 6.40 (m, 1H), 5.03 (m, 1H), 4.94 (m, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.71 (sept., J = 6.7 Hz, 1H), 3.55 (m, 1H), 3.45 (m, 1H), 3.14 (m, 1H), 2.98 (m, 1H), 2.73 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 2.45 (m, 1H), 1.30 (sept., J = 6.7 Hz, 1H), 1.28 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.98 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.52 (d, J = 6.7 Hz, 3H), -0.13 (d, J = 6.7 Hz, 3H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF) δ 232.0 (s), 150.5 (s), 149.8 (s), 148.2 (s), 146.0 (s), 145.4 (s), 143.8 (s), 143.2 (s), 141.1 (s), 140.4 (s), 139.6 (s), 139.5 (s), 139.4 (s), 136.4 (s), 135.9 (s), 135.2 (s), 133.7 (s), 132.9 (s), 132.7 (s), 132.6 (s), 131.7 (s), 130.9 (s), 130.3 (s), 129.5 (s), 129.2 (s), 128.1 (s), 126.6 (s), 126.0 (s), 125.5 (s), 124.6 (s), 123.1 (s), 119.4 (s), 116.2 (s), 115.5 (s), 115.4 (s), 113.1 (s), 103.7 (s), 96.0 (s), 55.5 (s), 35.8 (s), 34.9 (s), 34.8 (s), 30.8 (s), 30.5 (s), 30.1 (s), 26.9 (s), 23.4 (s), 21.7 (s).

Elementaranalyse: Berechnet: C, 79.47; H, 6.67; N, 3.14; Gemessen: C, 79.4; H, 6.3; N, 3.4.

4. Literaturverzeichnis

- [1] D. Y. Kim, T.-H. Lai, J. W. Lee, J. R. Manders, F. So, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5946.
- [2] a) Y. Fan, F. Zhang, *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7*, 1801417; b) G.-Q. Jin, Y. Ning, J.-X. Geng, Z.-F. Jiang, Y. Wang, J.-L. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 289.
- [3] Q. Zhao, C. Huang, F. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508.
- [4] J. U. Porep, D. R. Kammerer, R. Carle, *Trends Food Sci. Technol.* **2015**, *46*, 211.
- [5] V. da Silva Oliveira, R. S. Honorato, F. A. Honorato, C. F. Pereira, *Forensic. Sci. Int.* **2018**, *286*, 121.
- [6] V. Pansare, S. Hejazi, W. Faenza, R. K. Prud'homme, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 812.
- [7] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J. J. Chruma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128.
- [8] H. Patrick, S. L. Gilbert, A. Lidgard, *Opt. Mater.* **1994**, *3*, 209.
- [9] B. A. Flusberg, E. D. Cocker, W. Piyawattanametha, J. C. Jung, E. L. M. Cheung, M. J. Schnitzer, *Nat. Methods* **2005**, *2*, 941.
- [10] H. J. Eichler, J. Eichler, O. Lux in *Springer Series in Optical Sciences*, v.220 (Hrsg.: H. J. Eichler), Springer International Publishing AG, Cham, **2018**, S. 245–266.
- [11] Y. Sang, J. Han, T. Zhao, P. Duan, M. Liu, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1900110.
- [12] L. Zhang, H.-X. Wang, S. Li, M. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 9095.
- [13] R. Farshchi, M. Ramsteiner, J. Herfort, A. Tahraoui, H. T. Grahn, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 162508.
- [14] P. Boher, T. Leroux, T. Bignon, V. Collomb-Patton in *SPIE Proceedings* (Hrsg.: A. J. Woods, N. S. Holliman, N. A. Dodgson), SPIE, **2010**, 75240R.
- [15] J. R. Brandt, F. Salerno, M. J. Fuchter, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*.
- [16] D.-W. Zhang, M. Li, C.-F. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1331.
- [17] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, **2006**.
- [18] a) M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14; b) B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [19] D. S. M. Ravinson, M. E. Thompson, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1210.
- [20] a) M. Hissler, P. W. Dyer, R. Réau, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 1; b) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479.
- [21] a) A. R. Brown, K. Pichler, N. C. Greenham, D.D.C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 61; b) H. Yersin in *Springer eBook Collection*, Vol. 241 (Hrsg.: H. Yersin), Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, S. 1–26.
- [22] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books, Sausalito, California, **2010**.
- [23] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975.
- [24] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.
- [25] E. Yu-Tzu Li, T.-Y. Jiang, Y. Chi, P.-T. Chou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26184.
- [26] P. J. Wagner, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *1*.
- [27] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2411.
- [28] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 440.
- [29] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145.

- [30] P. Klán, *Photochemistry of organic compounds. From concepts to practice*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [31] M. Etinski, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15665.
- [32] a) A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **2004**, *38*, 354; b) D. H. A. ter Steege, A. C. Wirtz, W. J. Buma, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 547.
- [33] T. A. Nguyễn, *Frontier orbitals. A practical manual*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, **2007**.
- [34] M. Klessinger, J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*, VCH, New York, Weinheim, **1995**.
- [35] C. M. Marian in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 17* (Hrsg.: D. B. Boyd, K. B. Lipkowitz), Wiley-VCH, New York, **2001**, S. 99–204.
- [36] F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 321.
- [37] A. Steffen, B. Hupp in *Comprehensive Coordination Chemistry III* (Hrsg.: E. Constable), Elsevier, San Diego, **2021**, S. 466–502.
- [38] G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6500.
- [39] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622.
- [40] a) J. C. Deaton, R. H. Young, J. R. Lenhard, M. Rajeswaran, S. Huo, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9151; b) H.-Y. Chen, C.-H. Yang, Y. Chi, Y.-M. Cheng, Y.-S. Yeh, P.-T. Chou, H.-Y. Hsieh, C.-S. Liu, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 309.
- [41] D. Volz, M. Wallesch, C. Fléchon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1988.
- [42] a) A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802; b) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234; c) A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 83302.
- [43] H. Yersin, R. Czerwieńiec, M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3508.
- [44] J. Föllner, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7508.
- [45] V. Balzani, S. Campagna (Hrsg.) *Topics in Current Chemistry, Vol. 280*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [46] I. Lyskov, C. M. Marian, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 21145.
- [47] J. Gibson, A. P. Monkman, T. J. Penfold, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2956.
- [48] G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*, Dover Publications, Inc, New York, **2012**.
- [49] D. J. Griffiths, *Einführung in Die Physik des 20. Jahrhunderts. Relativitätstheorie, Quantenmechanik, Elementarteilchenphysik und Kosmologie*, Pearson Education Deutschland GmbH, Hallbergmoos, **2015**.
- [50] D. J. Griffiths, *Introduction to elementary particles*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [51] in *Springer eBook Collection, Vol. 108* (Hrsg.: V. Devanathan), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**, S. 165–198.
- [52] P. Zimmermann, *Einführung in die Atom- und Molekülphysik. Studienbuch für Studierende der Physik, Chemie und Physikalischen Chemie ab 3. Semester*, Akad. Verl.-Ges, Wiesbaden, **1978**.

4. Literaturverzeichnis

- [53] J. A. Schellman, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 323.
- [54] N. Berova (Hrsg.) *Circular dichroism. Principles and applications*, Wiley-VCH, New York, Weinheim, **2000**.
- [55] L. Rosenfeld, *Z. Physik* **1929**, *52*, 161.
- [56] Y. Nagata, T. Mori, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 448.
- [57] H. Kubo, T. Hirose, T. Nakashima, T. Kawai, J.-Y. Hasegawa, K. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 686.
- [58] S. C. J. Meskers, *ChemPhotoChem* **2022**, *6*.
- [59] L. Arrico, L. Di Bari, F. Zinna, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2920.
- [60] T. M. Fukunaga, C. Sawabe, T. Matsuno, J. Takeya, T. Okamoto, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19097.
- [61] S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi, H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 13097.
- [62] S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi, H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 5194.
- [63] J. J. Stephanos, A. W. Addison (Hrsg.) *Electrons, atoms, and molecules in inorganic chemistry. A worked examples approach*, Academic Press, London, San Diego, CA, **2017**.
- [64] F. Zinna, L. Di Bari in *Micro and Nano Technologies Ser* (Hrsg.: P. Martin-Ramos), Elsevier, San Diego, **2018**, S. 171–194.
- [65] T. Harada, H. Tsumatori, K. Nishiyama, J. Yuasa, Y. Hasegawa, T. Kawai, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6476.
- [66] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., De Gruyter, Berlin, Germany, Boston, Massachusetts, **2014**.
- [67] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 487.
- [68] F. Zinna, L. Di Bari, *Chirality* **2015**, *27*, 1.
- [69] a) J. L. Lunkley, D. Shirotni, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13814; b) J. L. Lunkley, D. Shirotni, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12724.
- [70] F. Zinna, L. Arrico, L. Di Bari, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6607.
- [71] J.-Y. Hu, Y. Ning, Y.-S. Meng, J. Zhang, Z.-Y. Wu, S. Gao, J.-L. Zhang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2702.
- [72] a) F. Gendron, S. Di Pietro, L. Abad Galán, F. Riobé, V. Placide, L. Guy, F. Zinna, L. Di Bari, A. Bensalah-Ledoux, Y. Guyot, G. Pilet, F. Pointillart, B. Baguenard, S. Guy, O. Cadot, O. Maury, B. Le Guennic, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 914; b) C. L. Maupin, D. Parker, J. A. G. Williams, J. P. Riehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10563.
- [73] R. Martín-Rodríguez, R. Valiente, F. Rodríguez, M. Bettinelli, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 265707.
- [74] J.-R. Jiménez, M. Poncet, S. Míguez-Lago, S. Grass, J. Lacour, C. Besnard, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, C. Piguet, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 10183.
- [75] C. Dee, F. Zinna, W. R. Kitzmann, G. Pescitelli, K. Heinze, L. Di Bari, M. Seitz, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13078.

- [76] C. Wang, S. Otto, M. Dorn, E. Kreidt, J. Lebon, L. Sršan, P. Di Martino-Fumo, M. Gerhards, U. Resch-Genger, M. Seitz, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1112.
- [77] J.-R. Jiménez, B. Doistau, C. M. Cruz, C. Besnard, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, C. Piguët, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13244.
- [78] C. Murawski, K. Leo, M. C. Gather, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6801.
- [79] E. Zysman-Colman (Hrsg.) *Iridium (III). In optoelectronic and photonics applications*, John Wiley & Sons Inc, Chichester, West Sussex, **2017**.
- [80] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2005630.
- [81] V. Balzani, S. Campagna (Hrsg.) *Topics in Current Chemistry, Vol. 281*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [82] Y. Zhang, Y. Wang, J. Song, J. Qu, B. Li, W. Zhu, W.-Y. Wong, *Adv. Optical Mater.* **2018**, *6*, 1800466.
- [83] M. Schulze, A. Steffen, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1570.
- [84] Y. Zhang, J. Qiao, *iScience* **2021**, *24*, 102858.
- [85] A. Barbieri, E. Bandini, F. Monti, V. K. Praveen, N. Armaroli, *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 47.
- [86] K. Tuong Ly, R.-W. Chen-Cheng, H.-W. Lin, Y.-J. Shiau, S.-H. Liu, P.-T. Chou, C.-S. Tsao, Y.-C. Huang, Y. Chi, *Nat. Photon.* **2017**, *11*, 63.
- [87] a) Ulrich Knof, Alex von Zelewsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 302; b) D. L. Davies, K. Singh, S. Singh, B. Villa-Marcos, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6546.
- [88] J. Qin, V. A. Larionov, K. Harms, E. Meggers, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 320.
- [89] J. Han, S. Guo, H. Lu, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang, *Adv. Optical Mater.* **2018**, *6*, 1800538.
- [90] B. Doistau, J.-R. Jiménez, C. Piguët, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 555.
- [91] K. Takaishi, Y. Nakatsuka, H. Asano, Y. Yamada, T. Ema, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104212.
- [92] C. Shen, E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, K. K. Deol, T. D. Jefferson, G. Muller, J. A. Gareth Williams, L. Toupet, C. Roussel, J. Autschbach, R. Réau, J. Crassous, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1915.
- [93] Z.-P. Yan, X.-F. Luo, W.-Q. Liu, Z.-G. Wu, X. Liang, K. Liao, Y. Wang, Y.-X. Zheng, L. Zhou, J.-L. Zuo, Y. Pan, H. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5672.
- [94] J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743.
- [95] J. Song, H. Xiao, L. Fang, L. Qu, X. Zhou, Z.-X. Xu, C. Yang, H. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2233.
- [96] S. Madayanad Suresh, D. Hall, D. Beljonne, Y. Olivier, E. Zysman-Colman, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908677.
- [97] X. Yin, Y. He, X. Wang, Z. Wu, E. Pang, J. Xu, J.-A. Wang, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 725.
- [98] M. Yu, X. Zhu, J. Zeng, H. Liu, R. Huang, Z. Zhuang, P. Shen, Z. Zhao, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 14808.
- [99] S. Shao, L. Wang, *Aggregate* **2020**, *1*, 45.
- [100] M. Yang, I. S. Park, T. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19468.
- [101] a) J. Liang, C. Li, Y. Cui, Z. Li, J. Wang, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 1614; b) Y.-L. Zhang, Q. Ran, Q. Wang, Y. Liu, C. Hähnisch, S. Reineke, J. Fan, L.-S. Liao, *Adv. Mater.* **2019**,

4. Literaturverzeichnis

- 31, e1902368; c) L. Duan, *Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes (TADF-OLEDs)*, Elsevier Science & Technology, San Diego, **2022**.
- [102] J. H. Kim, J. H. Yun, J. Y. Lee, *Adv. Optical Mater.* **2018**, *6*, 1800255.
- [103] a) Y.-J. Yu, Y. Hu, S.-Y. Yang, W. Luo, Y. Yuan, C.-C. Peng, J.-F. Liu, A. Khan, Z.-Q. Jiang, L.-S. Liao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21578; b) J. Xue, Q. Liang, R. Wang, J. Hou, W. Li, Q. Peng, Z. Shuai, J. Qiao, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1808242.
- [104] U. Balijapalli, R. Nagata, N. Yamada, H. Nakanotani, M. Tanaka, A. D'Aléo, V. Placide, M. Mamada, Y. Tsuchiya, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8477.
- [105] Y.-J. Yu, X.-Q. Wang, J.-F. Liu, Z.-Q. Jiang, L.-S. Liao, *iScience* **2021**, *24*, 102123.
- [106] N. Notsuka, H. Nakanotani, H. Noda, K. Goushi, C. Adachi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 562.
- [107] Y. Zhang, D. Zhang, T. Huang, G. Li, C. Zhang, Y. Lu, Z. Liu, L. Duan, *ChemRxiv* **2020**, unveröffentlicht.
- [108] a) S.-Y. Yang, Y.-K. Wang, C.-C. Peng, Z.-G. Wu, S. Yuan, Y.-J. Yu, H. Li, T.-T. Wang, H.-C. Li, Y.-X. Zheng, Z.-Q. Jiang, L.-S. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17756; b) N. Sharma, E. Spuling, C. M. Mattern, W. Li, O. Fuhr, Y. Tsuchiya, C. Adachi, S. Bräse, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6689.
- [109] X. Wu, J.-W. Huang, B.-K. Su, S. Wang, L. Yuan, W.-Q. Zheng, H. Zhang, Y.-X. Zheng, W. Zhu, P.-T. Chou, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2105080.
- [110] M.-Y. Zhang, Z.-Y. Li, B. Lu, Y. Wang, Y.-D. Ma, C.-H. Zhao, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6868.
- [111] M. Li, Y.-F. Wang, D. Zhang, L. Duan, C.-F. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3500.
- [112] L. Bergmann, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, D. Volz, *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 22.
- [113] W.-P. To, G. Cheng, G. S. M. Tong, D. Zhou, C.-M. Che, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 653.
- [114] N. Lüdtke, J. Kuhnt, T. Heil, A. Steffen, C. M. Marian, *ChemPhotoChem* **2022**, unveröffentlicht.
- [115] K.-T. Chan, T.-L. Lam, D. Yu, L. Du, D. L. Phillips, C.-L. Kwong, G. S. M. Tong, G. Cheng, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14896.
- [116] Y. Zhang, T. S. Lee, J. M. Favale, D. C. Leary, J. L. Petersen, G. D. Scholes, F. N. Castellano, C. Milsmann, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 345.
- [117] D. Zhou, W.-P. To, Y. Kwak, Y. Cho, G. Cheng, G. S. M. Tong, C.-M. Che, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1802297.
- [118] P. Pander, A. V. Zaytsev, A. Sil, J. A. G. Williams, P.-H. Lanoe, V. N. Kozhevnikov, F. B. Dias, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 10276.
- [119] J. Nitsch, L. P. Wolters, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 614.
- [120] Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3181.
- [121] N. Lüdtke, J. Föllner, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 23530.
- [122] M. Grupe, P. Boden, P. Di Martino-Fumo, X. Gui, C. Bruschi, R. Israil, M. Schmitt, M. Nieger, M. Gerhards, W. Klopffer, C. Riehn, C. Bizzarri, R. Diller, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15251.
- [123] J.-G. Yang, X.-F. Song, J. Wang, K. Li, X. Chang, L.-Y. Tan, C.-X. Liu, F.-H. Yu, G. Cui, G. Cheng, W.-P. To, C. Yang, C.-M. Che, Y. Chen, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17834.

- [124] F. Chotard, V. Sivchik, M. Linnolahti, M. Bochmann, A. S. Romanov, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 6114.
- [125] A. S. Romanov, S. T. E. Jones, Q. Gu, P. J. Conaghan, B. H. Drummond, J. Feng, F. Chotard, L. Buizza, M. Foley, M. Linnolahti, D. Credgington, M. Bochmann, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 435.
- [126] M. Gernert, L. Balles-Wolf, F. Kerner, U. Müller, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. M. Marian, J. Pflaum, C. Lambert, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8897.
- [127] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185.
- [128] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I* (Hrsg.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 69–115.
- [129] T.-Y. Li, D. S. Muthiah Ravinson, R. Haiges, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6158.
- [130] a) Z. A. Siddique, Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Nozaki, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6366; b) S. Garakyaraghi, P. D. Crapps, C. E. McCusker, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10628.
- [131] R. Czerwieńiec, M. J. Leitzl, H. H.H. Homeier, H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 2.
- [132] C. Bizzarri, F. Hundemer, J. Busch, S. Bräse, *Polyhedron* **2018**, *140*, 51.
- [133] D. Di, A. S. Romanov, Le Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. Abdi Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann, D. Credgington, *Science* **2017**, *356*, 159.
- [134] R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Science* **2019**, *363*, 601.
- [135] R. Hamze, S. Shi, S. C. Kapper, D. S. Muthiah Ravinson, L. Estergreen, M.-C. Jung, A. C. Tadle, R. Haiges, P. I. Djurovich, J. L. Peltier, R. Jazzar, G. Bertrand, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8616.
- [136] S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadle, D. Sylvinson M R, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576.
- [137] L. Cao, S. Huang, W. Liu, H. Zhao, X.-G. Xiong, J.-P. Zhang, L.-M. Fu, X. Yan, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 17222.
- [138] A. Ruduss, B. Turovska, S. Belyakov, K. A. Stucere, A. Vembris, G. Baryshnikov, H. Ågren, J.-C. Lu, W.-H. Lin, C.-H. Chang, K. Traskovskis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 15478.
- [139] R. Tang, S. Xu, T.-L. Lam, G. Cheng, L. Du, Q. Wan, J. Yang, F.-F. Hung, K.-H. Low, D. L. Phillips, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202203982.
- [140] A. Ying, Y.-H. Huang, C.-H. Lu, Z. Chen, W.-K. Lee, X. Zeng, T. Chen, X. Cao, C.-C. Wu, S. Gong, C. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 13478.
- [141] J. Eng, S. Thompson, H. Goodwin, D. Credgington, T. J. Penfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 4659.
- [142] J. Feng, A.-P. M. Reponen, A. S. Romanov, M. Linnolahti, M. Bochmann, N. C. Greenham, T. Penfold, D. Credgington, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2005438.
- [143] A. S. Romanov, F. Chotard, J. Rashid, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15445.
- [144] M. Deng, N. F. M. Mukthar, N. D. Schley, G. Ung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1228.
- [145] E. E. Braker, N. F. M. Mukthar, N. D. Schley, G. Ung, *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 902.

4. Literaturverzeichnis

- [146] Y.-J. Kong, Z.-P. Yan, S. Li, H.-F. Su, K. Li, Y.-X. Zheng, S.-Q. Zang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5336.
- [147] J.-J. Wang, H.-T. Zhou, J.-N. Yang, L.-Z. Feng, J.-S. Yao, K.-H. Song, M.-M. Zhou, S. Jin, G. Zhang, H.-B. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10860.
- [148] L. Yao, G. Niu, J. Li, L. Gao, X. Luo, B. Xia, Y. Liu, P. Du, D. Li, C. Chen, Y. Zheng, Z. Xiao, J. Tang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 1255.
- [149] Stefan C. J. Meskers, Harry P. J. M. Dekkers, Gwénaél Rapenne, Jean-Pierre Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2129.
- [150] M. S. Gernert, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2020**.
- [151] A. M. T. Muthig, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2017**.
- [152] J. Wieland, *Masterarbeit*, TU Dortmund University, Dortmund, **2020**.
- [153] a) J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824; b) M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 295; c) D. Hu, H. P. Lu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9861; d) R. J. Hughes, D. M. Alde, P. Dyer, G. G. Luther, G. L. Morgan, M. Schauer, *Contemp. Phys.* **1995**, *36*, 149; e) A. J. Bennett, P. Atkinson, P. See, M. B. Ward, R. M. Stevenson, Z. L. Yuan, D. C. Unitt, D. J. P. Ellis, K. Cooper, D. A. Ritchie, A. J. Shields, *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 3730.
- [154] M. Nothaft, S. Höhla, F. Jelezko, N. Frühauf, J. Pflaum, J. Wrachtrup, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 628.
- [155] E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3722.
- [156] T. Abe, A. Miyazawa, H. Konno, Y. Kawanishi, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *491*, 199.
- [157] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva in *Springer Series on Fluorescence, Vol. 7* (Hrsg.: P. Hänninen, H. Härmä, T. Ala-Kleme), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, S. 1–45.
- [158] a) X. Cao, J. Miao, M. Zhu, C. Zhong, C. Yang, H. Wu, J. Qin, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 96; b) J.-L. Liao, Y. Chi, C.-C. Yeh, H.-C. Kao, C.-H. Chang, M. A. Fox, P. J. Low, G.-H. Lee, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4910; c) W. Xiong, F. Meng, H. Tan, Y. Wang, P. Wang, Y. Zhang, Q. Tao, S. Su, W. Zhu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6007; d) M. Cocchi, J. Kalinowski, D. Virgili, J. A. G. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 113302; e) S.-H. Wu, S. E. Burkhardt, J. Yao, Y.-W. Zhong, H. D. Abruña, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3959.
- [159] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572.
- [160] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931.
- [161] R. Czerwieniec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4322.
- [162] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293.
- [163] 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.
- [164] M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348.
- [165] T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 399.
- [166] M. Osawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801.

- [167] J. Nitsch, F. Lacemon, A. Lorbach, A. Eichhorn, F. Cisnetti, A. Steffen, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2932.
- [168] C.-W. Hsu, C.-C. Lin, M.-W. Chung, Y. Chi, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-H. Chang, P.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12085.
- [169] C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 49.
- [170] M. J. Leittl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16032.
- [171] K. J. Lotito, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3690.
- [172] a) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6696; b) J. Min, Q. Zhang, W. Sun, Y. Cheng, L. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 686; c) J.-L. Chen, X.-F. Cao, W. Gu, H.-R. Wen, L.-X. Shi, G. Rong, P. Luo, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 1894; d) X. Liu, W. Sun, L. Zou, Z. Xie, X. Li, C. Lu, L. Wang, Y. Cheng, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1312; e) T. Hou, J. Bian, X. Yue, S. Yue, J. Ma, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 394, 15; f) W. Chai, M. Hong, L. Song, G. Jia, H. Shi, J. Guo, K. Shu, B. Guo, Y. Zhang, W. You, X. Chen, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4200.
- [173] B. Hupp, C. Schiller, C. Lenczyk, M. Stanoppi, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8996.
- [174] M. Gernert, U. Mueller, M. Haehnel, J. Pflaum, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 2206.
- [175] R. Hamze, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9008.
- [176] L. Kuehn, A. F. Eichhorn, T. B. Marder, U. Radius, *J. Organomet. Chem.* **2019**, 881, 25.
- [177] D. M. Andrada, N. Holzmann, T. Hamadi, G. Frenking, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 2727.
- [178] K. C. Mondal, S. Roy, B. Maity, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 163.
- [179] a) S. H. Strauss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1; b) J. S. Thompson, A. Z. Bradley, K.-H. Park, K. D. Dobbs, W. Marshall, *Organometallics* **2006**, 25, 2712; c) H. G. S. Halbert, *New J. Chem.* **2015**, 39, 5410.
- [180] a) W. C. Herndon, I. Haiduc, *J. Mol. Struct.* **2001**, 598, 127; b) I. Haiduc, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, C. Silvestru, *Polyhedron* **1995**, 1067.
- [181] A. S. Romanov, C. R. Becker, C. E. James, D. Di, D. Credgington, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 4625.
- [182] Indra Noviadri, Kylie N. Brown, Douglas S. Fleming, Peter T. Gulyas, Peter A. Lay,*, Anthony F. Masters, and, and Leonidas Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 6713.
- [183] T. Hölzel, A. Belyaev, M. Terzi, L. Stenzel, M. Gernert, C. M. Marian, A. Steffen, C. Ganter, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 18529.
- [184] K. A. Barakat, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14228.
- [185] A. M. Polgar, A. Zhang, F. Mack, F. Weigend, S. Lebedkin, M. J. Stillman, J. F. Corrigan, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 3338.
- [186] U. Müller, P. Spenst, P. Kagerer, M. Stolte, F. Würthner, J. Pflaum, *Adv. Optical Mater.* **2022**, 2200234.
- [187] a) P. Kumar, R. K. Gupta, D. S. Pandey, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 707; b) G. M. Fusi, S. Gazzola, U. Piarulli, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 1.

4. Literaturverzeichnis

- [188] G. Wilkinson, T. S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 32.
- [189] R. Kumar, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, W. G. Lai, G. L. Griffin, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 577.
- [190] D. B. Beach, W. F. Kane, F. K. Legoues, C. J. Knors, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *181*, 73.
- [191] T. Kruck, C. Terfloth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1101.
- [192] H. Ren, X. Zhao, S. Xu, H. Song, B. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4109.
- [193] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kostas, M. Paffett, J. D. Farr, H. K. Shin, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 636.
- [194] T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5656.
- [195] a) L. T. J. Delbaere, D. W. McBride, R. B. Ferguson, *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 515; b) T. P. Hanusa, T. A. Ulibarri, W. J. Evans, *Acta Crystallogr. C* **1985**, *41*, 1036; c) M. Halim, R. D. Kennedy, M. Suzuki, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6841; d) M. Tacke, R. Teuber, *J. Mol. Struct.* **1997**, *408/409*, 507; e) H. Werner, H. Otto, T. Ngo-Khac, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 123; f) F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5114; g) D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, R. D. Priestler, C. U. Pittman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 884; h) T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 658; i) L. Lettko, M. D. Rausch, *Organometallics* **2000**, *19*, 4060; j) J. A. Tang, B. D. Ellis, T. H. Warren, J. V. Hanna, C. L. B. Macdonald, R. W. Schurko, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13049; k) N. A. Ogorodnikova, D. N. Kravtsov, *Polyhedron* **1985**, *4*, 311.
- [196] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 112.
- [197] A. L. Johnson, A. M. Willcocks, P. R. Raithby, M. R. Warren, A. J. Kingsley, R. Odedra, *Dalton Trans.* **2009**, 922.
- [198] a) F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 299; b) D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5325.
- [199] C. Zybilla, G. Mueller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2489.
- [200] G. C. Fortman, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3966.
- [201] a) P.-T. Chou, Y. Chi, M.-W. Chung, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653; b) B. Hupp, J. Nitsch, T. Schmitt, R. Bertermann, K. Edkins, F. Hirsch, I. Fischer, M. Auth, A. Sperlich, A. Steffen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13671.
- [202] A. Liske, L. Wallbaum, T. Hölzel, J. Föllner, M. Gernert, B. Hupp, C. Ganter, C. M. Marian, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5433.
- [203] 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.
- [204] S. Shi, L. R. Collins, M. F. Mahon, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 745.
- [205] A. S. Romanov, D. Di, Le Yang, J. Fernandez-Cestau, C. R. Becker, C. E. James, B. Zhu, M. Linnolahti, D. Credginton, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6379.
- [206] M. J. Willans, R. W. Schurko, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5144.
- [207] a) L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *ChemistryOpen* **2013**, *2*, 106; b) L. P. Wolters, W.-J. van Zeist, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11234.
- [208] S. Lu, V. V. Strelets, M. F. Ryan, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1013.

- [209] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197.
- [210] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713.
- [211] Z. Lu, T. P. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10329.
- [212] J. L. Greenfield, J. Wade, J. R. Brandt, X. Shi, T. J. Penfold, M. J. Fuchter, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8589.
- [213] a) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836; b) A. Singh, C. J. Fennell, J. D. Weaver, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6796.
- [214] D. C. Fabry, M. A. Ronge, M. Rueping, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5350.
- [215] D. R. Lide (Hrsg.) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, **1996**.
- [216] S. J. Bradberry, A. J. Savyasachi, M. Martinez-Calvo, T. Gunnlaugsson, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273-274*, 226.
- [217] G. Muller, *Dalton Trans.* **2009**, 9692.
- [218] M. Schadt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 305.
- [219] a) G. Albano, L. A. Aronica, A. Minotto, F. Cacialli, L. Di Bari, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2020**, *26*, 16622; b) Z.-G. Wu, Z.-P. Yan, X.-F. Luo, L. Yuan, W.-Q. Liang, Y. Wang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, Y. Pan, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7045; c) L. Wan, J. Wade, F. Salerno, O. Arteaga, B. Laidlaw, X. Wang, T. Penfold, M. J. Fuchter, A. J. Campbell, *ACS nano* **2019**, *13*, 8099.
- [220] E. J. Taffet, Y. Olivier, F. Lam, D. Beljonne, G. D. Scholes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1620.
- [221] J. Föllner, C. M. Marian, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5643.
- [222] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899.
- [223] a) C. E. Ayala, N. S. Dange, F. R. Fronczek, R. Kartika, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4641; b) C. E. Ayala, N. S. Dange, J. R. Stepherson, J. L. Henry, F. R. Fronczek, R. Kartika, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1084.
- [224] J. R. Stepherson, C. E. Ayala, T. H. Tugwell, J. L. Henry, F. R. Fronczek, R. Kartika, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3002.
- [225] L. Wen, L. Tang, Y. Yang, Z. Zha, Z. Wang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1278.
- [226] S. Lin, Q. Ou, Y. Wang, Q. Peng, Z. Shuai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 2944.
- [227] J. Feng, E. J. Taffet, A.-P. M. Reponen, A. S. Romanov, Y. Olivier, V. Lemaur, L. Yang, M. Linnolahti, M. Bochmann, D. Beljonne, D. Credgington, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4743.
- [228] A.-P. M. Reponen, F. Chotard, A. Lempelto, V. Shekhovtsev, D. Credgington, M. Bochmann, M. Linnolahti, N. C. Greenham, A. S. Romanov, *Adv. Optical Mater.* **2022**, 2200312.
- [229] a) Y. Kitayama, T. Amako, N. Suzuki, M. Fujiki, Y. Imai, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4342; b) H. Tanaka, Y. Inoue, T. Mori, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 386.
- [230] X. Zarate, E. Schott, R. Ramirez-Tagle, D. MacLeod-Carey, R. Arratia-Pérez, *Polyhedron* **2012**, *37*, 54.

4. Literaturverzeichnis

- [231] A. A. Titov, O. A. Filippov, A. F. Smol'yakov, A. A. Averin, E. S. Shubina, *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 570.
- [232] G. Hattori, K. Sakata, H. Matsuzawa, Y. Tanabe, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10592.
- [233] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099.
- [234] F. Zinna, M. Pasini, F. Galeotti, C. Botta, L. Di Bari, U. Giovanella, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603719.
- [235] E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9909.
- [236] F. Zinna, U. Giovanella, L. Di Bari, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1791.
- [237] B. Rao, H. Tang, X. Zeng, L. L. Liu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14915.
- [238] C. J. Friedmann, S. Ay, S. Bräse, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4612.
- [239] J. J. P. Kramer, C. Yildiz, M. Nieger, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 1287.
- [240] S. Banfi, A. Manfredi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 77.
- [241] J. Lorkowski, M. Krahfuß, M. Kubicki, U. Radius, C. Pietraszuk, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11365.
- [242] N. Boysen, B. Misimi, A. Muriqi, J.-L. Wree, T. Hasselmann, D. Rogalla, T. Haeger, D. Theirich, M. Nolan, T. Riedl, A. Devi, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 13752.
- [243] Y. D. Bidal, M. Lesieur, M. Melaimi, F. Nahra, D. B. Cordes, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, G. Bertrand, C. S. J. Cazin, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3155.
- [244] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [245] A. Radojicic, A. Steffen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [246] C. Chen, K. C. Chong, Y. Pan, G. Qi, S. Xu, B. Liu, *ACS Materials Lett.* **2021**, *3*, 1081.
- [247] a) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73; b) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [248] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
- [249] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [250] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; b) Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, Helge Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; c) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456; d) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1998**, *101*, 9783.

5. Anhang

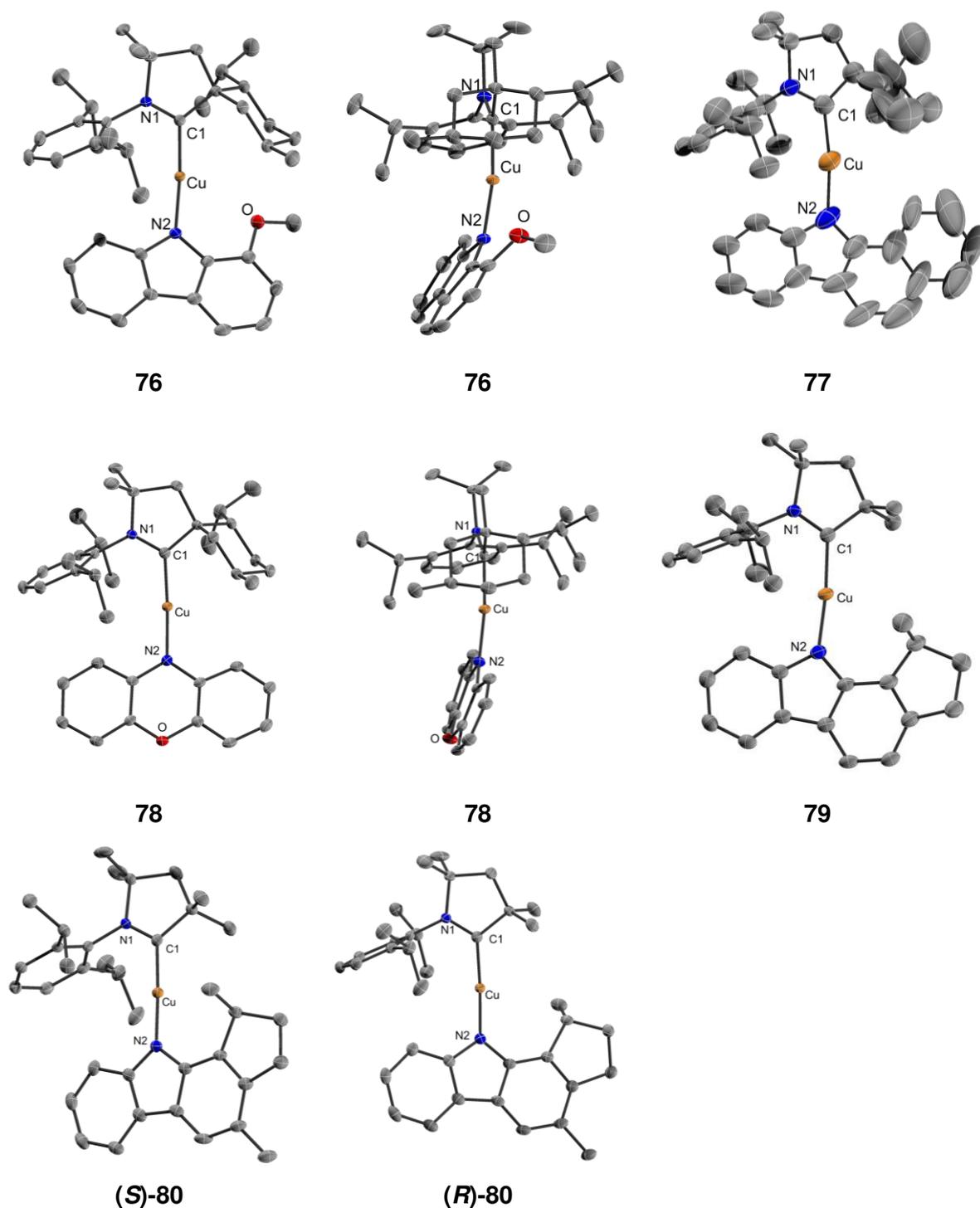


Abbildung 5.1: Molekülstrukturen der linearen $[\text{Cu}(\text{Amid})(\text{CAAC}^{\text{R}})]$ **76-80** im Einkristall bei 100 K. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die H-Atome und weitere unabhängige Moleküle nicht abgebildet. Zur Verdeutlichung der Abknickens der C1-Cu-N2-Z-Achse, wurden die Komplexe **76** und **78** aus zwei zueinander um 90° gedrehten Perspektiven gezeigt.

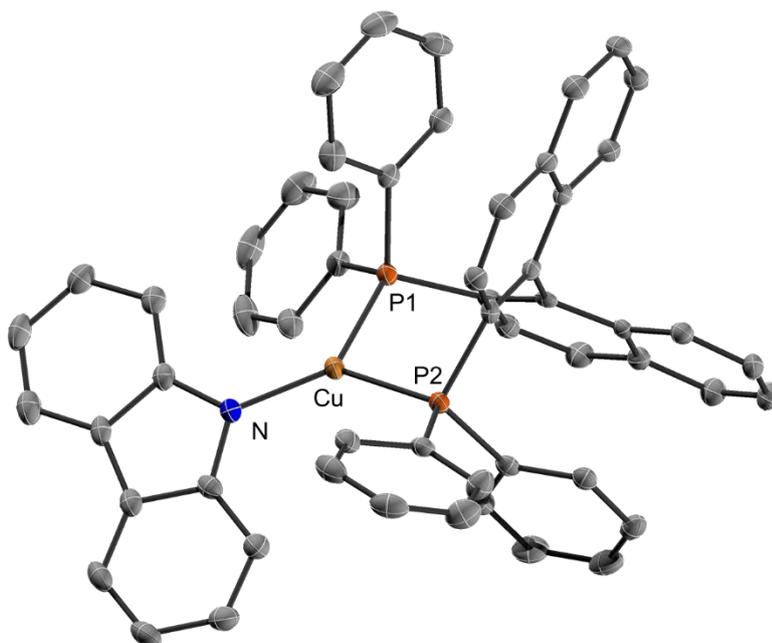
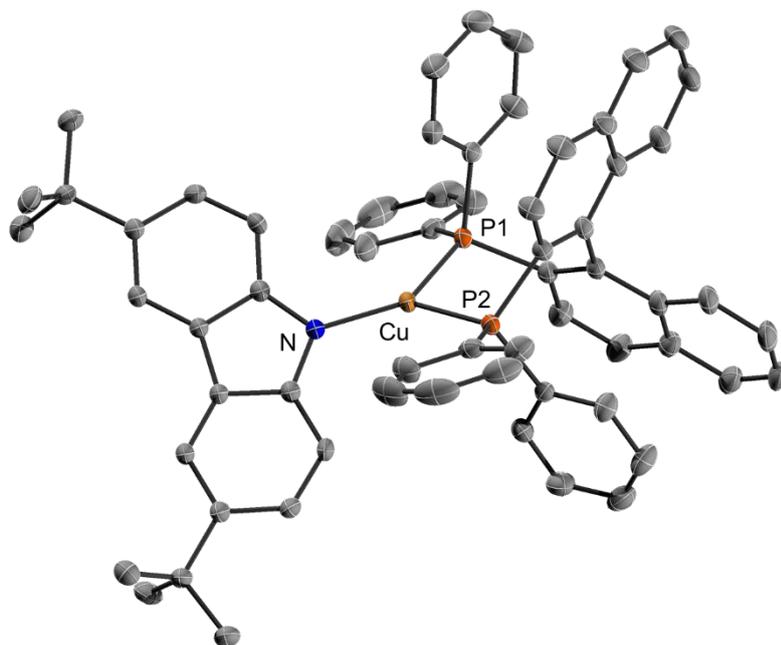
**(S)-81****(S)-82**

Abbildung 5.2: Molekülstrukturen der $[\text{Cu}((S)\text{-BINAP})(\text{Cbz}^{\text{R}})]$ ((**S**)-81/((**S**)-82) im Einkristall bei 100 K. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die H-Atome und weitere unabhängige Moleküle nicht abgebildet.

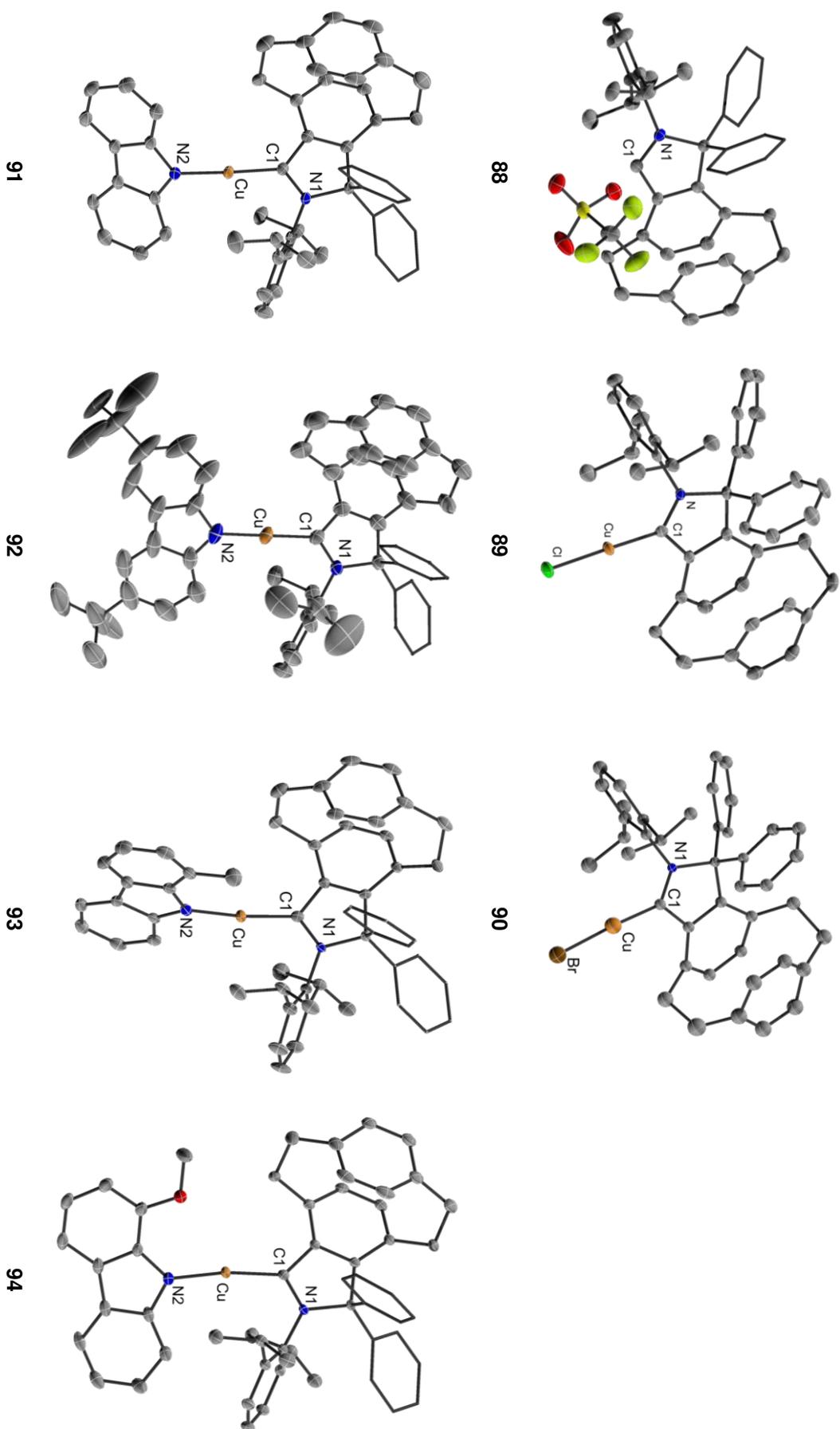


Abbildung 5.3: Molekülstrukturen des iPC-Ligandensalzes **88** und der iPC-Komplexe (**89-94**) im Einkristall bei 100 K. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die H-Atome und weitere unabhängige Moleküle nicht abgebildet.

Tabelle 5.1 : Kristalldaten und -parameter der trigonal [Cu(CAAC^{Me})(L^N)] 51-56 und linearem [Cu(CAAC^{Me})(C₇H₅O₂)] 57.

Data	51	52	53	54	55	56	58
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₈ CuNO ₂	C ₃₅ H ₄₂ CuNO ₂	C _{27.75} H ₃₆ Cu _{0.75} N _{2.25}	C ₂₈ H ₄₆ CuN ₂ O	C ₄₄ H ₅₁ CuN ₂ P ₂ S ₂	C ₄₄ H ₅₁ CuN ₂ P ₂ Se ₂	C ₂₇ H ₃₆ CuNO ₂
Formula weight (g·mol ⁻¹)	448.10	572.23	448.74	489.20	797.46	891.26	470.11
Temperature (K)	100(2)?	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P1	P2 ₁ /n	P1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a (Å)	11.909(9)	9.378(3)	11.343(3)	19.141(5)	12.551(8)	12.675(7)	26.293(8)
b (Å)	13.738(9)	13.561(5)	17.432(3)	17.259(5)	12.797(7)	12.825(6)	12.626(2)
c (Å)	16.383(10)	23.914(8)	26.951(6)	17.903(4)	25.820(13)	25.680(14)	15.996(12)
α (°)	100.41(2)	90	72.037(10)	90	90	90	90
β (°)	99.24(2)	97.939(15)	78.134(12)	112.111(11)	103.34(3)	103.08(2)	107.07(3)
γ (°)	106.64(2)	90	78.60(2)	90	90	90	90
Volume (Å ³)	2461(3)	3012.4(19)	4909(2)	5479(2)	4035(4)	4066(4)	5076(4)
Z	4	4	8	8	4	4	8
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.209	1.262	1.214	1.186	1.313	1.456	1.230
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.906	0.756	0.696	0.818	0.757	2.439	0.882
F(000)	960.0	1216	1920	2112	1680	1824	2000
2θ _{max} (°)	52	62	58	58	52	52	56
Independent reflections	9679	9607	26420	14685	7933	8010	12105
Minimum/maximum transmission	0.556/0.745	0.6665/0.7464	0.6998/0.7463	0.6542/0.7458	0.6867/0.7457	0.4481/0.5481	0.6507/0.7460
Parameters	543	360	1138	601	468	468	576
Goodness-of-fit on F ²	0.703	1.016	1.018	0.996	0.975	0.909	1.106
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0426	0.0391	0.0367	0.0366	0.0391	0.0382	0.0513
ωR ₂ (all data)	0.1489	0.0925	0.0874	0.0881	0.0856	0.0965	0.1297

Tabelle 5.2: Kristalldaten und -parameter der Halbsandwichkomplexe 63-69.

Data	63	64	65	66	67	68	69
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₆ CuN	C ₃₀ H ₄₆ CuN	C ₂₉ H ₃₈ CuN	C ₂₇ H ₃₈ CuNO ₂	C ₃₇ H ₆₀ CuN	C ₆₈ H ₁₀₄ Cu ₂ N ₂ O	C ₃₇ H ₅₈ CuN
Formula weight (g·mol ⁻¹)	414.09	484.22	464.14	472.12	582.40	1092.61	580.38
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	173(2)	103(2)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073			
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic	Hexagonal
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 21 21 21	<i>P</i> 61
<i>a</i> (Å)	9.148(5)	19.164(10)	11.2699(3)	9.407(3)	9.811(3)	10.207(2)	10.388(3)
<i>b</i> (Å)	10.410(5)	15.012(7)	17.8566(5)	13.472(5)	17.771(6)	16.003(7)	10.388
<i>c</i> (Å)	26.839(12)	20.315(11)	12.6632(4)	19.511(6)	21.149(6)	19.585(9)	53.685(10)
α (°)	83.990(18)	90	90	89.640(10)	73.301(14)	90	90
β (°)	89.68(2)	110.85(2)	100.642(1)	88.452(5)	78.19(3)	90	90
γ (°)	64.431(13)	90	90	87.672(12)	83.994(18)	90	120
Volume (Å ³)	2290.7(19)	5461(5)	2504.54(13)	2469.7(15)	3452.8(18)	3199.(2)	5017.(3)
<i>Z</i>	4	8	4	4	4	2	6
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.201	1.178	1.231	1.270	1.120	1.134	1.153
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.962	0.816	0.887	0.907	0.656	0.705	0.677
<i>F</i> (000)	888	2096	992	1008	1272	1184	1896
$2\theta_{\max}$ (°)	28.700°	30.033°	30.529	27.519°	27.103°	26.01°	26.02°
Independent reflections	11852	15973	7657	14809	15232	6292	6560
Minimum/maximum transmission	0.6180/0.7460	0.6531/0.7461	0.668/0.746	0.634513/0.745553	0.6939/0.7455	0.9050/0.8650	0.9210/0.8430
Parameters	503	603	288	578	737	407	366
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.016	1.007	1.017	1.070	1.028	1.078	1.053
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0372	0.0467	0.0337	0.0339	0.0347	0.0327	0.0215
ωR_2 (all data)	0.0945	0.1172	0.0803	0.0843	0.0830	0.0935	0.0549

Tabelle 5.3: Kristalldaten und -parameter der [Cu(Amid)(CAAC^R)]-Komplexe **76-80**.

Data	76	78	79	(R)-80	(S)-80
Empirical formula	C ₄₀ H ₅₃ CuN ₂ O	C ₃₉ H ₅₁ CuN ₂ O	C ₃₆ H ₄₅ CuN ₂	C ₃₇ H ₄₇ CuN ₂	C ₃₇ H ₄₇ CuN ₂
Formula weight (g·mol ⁻¹)	641.38	627.35	569.28	583.30	583.30
Temperature (K)	100(2)	100.0	100(2)	100(2)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	CuKα, 1.54178	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 1 21/c 1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	9.6958(13)	9.4658(5)	10.0324(9)	10.395(2)	10.406(2)
b (Å)	17.800(5)	17.7238(11)	17.431(2)	14.921(4)	14.903(4)
c (Å)	20.529(5)	20.6132(13)	17.6802(16)	20.629(6)	20.617(6)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	99.328(12)	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90
Volume (Å ³)	3543.0(13)	3458.3(4)	3050.9(5)	3199.6(14)	3197.3(14)
Z	4	4	4	4	4
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.202	1.205	1.239	1.211	1.212
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.649	0.663	1.191	0.709	0.710
F(000)	1376	932.0	1216	1248	1248
2θ _{max} (°)	26.7	52	72.1	26	26
Independent reflections	7517	7102	5991	6297	6293
Minimum/maximum transmission	0.9500/0.7980	0.692/0.734	0.9210/0.7320	0.9440/0.8150	0.9110/0.8580
Parameters	407	555	361	371	371
Goodness-of-fit on F ²	1.054	1.045	1.034	1.037	1.028
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0210	0.0446	0.0473	0.0220	0.0262,
ωR ₂ (all data)	0.0545	0.1187	0.1212	0.0591	0.0659

Tabelle 5.4: Kristalldaten und -parameter der [Cu(BINAP)(Cbz^F)]-Komplexe **81/82**.

Data	(S)- 81	(R)- 81	(S)- 82	(R)- 82
Empirical formula	C ₆₀ H ₄₈ CuNOP ₂	C ₅₇ H ₄₂ Cl ₂ CuNP ₂	C ₈₂ H ₉₂ CuNP ₂	C ₆₅ H ₆₈ Cl ₂ CuNP ₂
Formula weight (g·mol ⁻¹)	924.47	937.29	1217.04	1049.50
Temperature (K)	100(2)	100(2)	103(2)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2 2 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	12.9733(5)	12.981(4)	16.461(7)	15.932(3)
<i>b</i> (Å)	17.6310(7)	17.429(5)	16.986(7)	17.016(4)
<i>c</i> (Å)	20.1391(9)	19.788(5)	23.688(6)	19.653(4)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
Volume (Å ³)	4606.5(3)	4477(2)	6623(4)	5327.9(19)
<i>Z</i>	4	4	4	4
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.333	1.391	1.220	1.308
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.588	0.720	0.424	0.613
<i>F</i> (000)	1928	1936	2600	2192
2θ _{max} (°)	26.02	26.02	28.28	26.02
Independent reflections	9058	8799	8217	110051
Minimum/maximum transmission	0.9210/0.8760	0.9240/0.8050	0.9530/0.9270	0.9320/0.9160
Parameters	586	568	529	674
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.041	0.946	1.066	1.048
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0312	0.0230	0.0358	0.0280
ω <i>R</i> ₂ (all data)	0.0661	0.0692	0.0838	0.0739

Tabelle 5.5: Kristalldaten und -parameter der [Cu(^{F1}Cbz)(IPc)]-Komplexe **S 2-S 7** und des Ligandensalzes (HiPC)(OTf).

Data	[HiPC](OTf)	[CuCl](IPc)	[Cu(Cbz)(IPc)]	[Cu(^{Me} Cbz)(IPc)]	[Cu(^{OMe} Cbz)(IPc)]
Empirical formula	C ₄₃ H ₄₂ F ₃ NO ₃ S	C ₄₂ H ₄₁ ClCuN	C ₅₄ H ₄₉ CuN ₂	C ₅₆ H ₅₃ Cl ₂ CuN ₂	C ₅₅ H ₅₁ CuN ₂ O
Formula weight (g·mol ⁻¹)	709.83	730.85	789.49	888.44	819.51
Temperature (K)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Radiation, λ (Å)	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>C</i> 1 2/c 1	P-1	P-1	P-1	<i>C</i> 1 2/c 1
<i>a</i> (Å)	39.1326(17)	9.770(2)	14.5590(5)	12.6764(4)	20.6394(6)
<i>b</i> (Å)	11.1427(4)	15.193(4)	16.8310(6)	14.4116(5)	14.7201(4)
<i>c</i> (Å)	22.6859(8)	15.794(4)	19.7336(7)	15.3308(5)	31.6213(11)
α (°)	90	63.057(7)	89.1390(10)	69.3780(10)	90
β (°)	118.8000(10)	79.152(8)	84.7080(10)	74.5390(10)	97.147(1)
γ (°)	90	86.052(8)	79.8220(10)	64.5130(10)	90
Volume (Å ³)	8668.4(6)	2052.4(9)	4739.2(3)	2344.15(14)	9532.4(5)
Z	8	2	4	2	8
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.088	1.183	1.107	1.259	1.142
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.122	0.630	0.496	0.619	0.497
<i>F</i> (000)	2992.0	772	1664.0	932.0	3456.0
θ _{max} (°)	30.0	25.998	26.69	29.011	30.020
Independent reflections	12618	9847	9846	9196	12008
Minimum/maximum transmission	0.673/0.746	0.575/0.746	0.657/0.745	0.886/0.967	0.932/0.961
Parameters	464	455	1035	555	537
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.034	0.998	0.997	1.045	1.030
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0514	0.0629	0.0458	0.0446	0.0397
ω <i>R</i> ₂ (all data)	0.1461	0.1846	0.1332	0.1187	0.1110

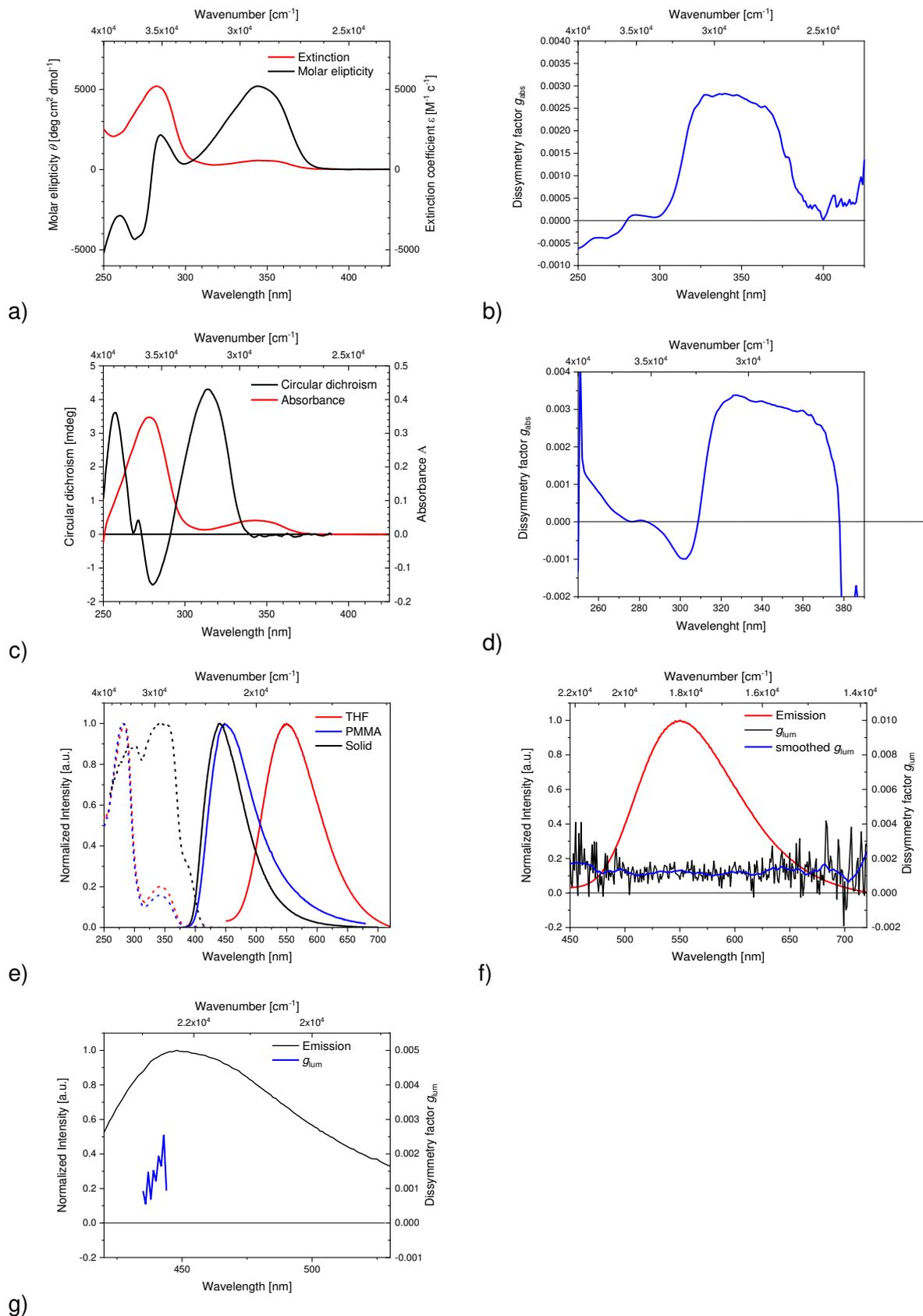


Abbildung 5.4: Zusammenfassung der chiroptischen und photophysikalischen Spektren des [Cu(CAAC^{Ment})Cl] **61** bei RT. a) Molare Elliptizität und b) Dissymmetriefaktor g_{abs} in THF; c) CD und d) Dissymmetriefaktor g_{abs} in PMMA, e) Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektrum in verschiedenen Umgebungen, f) Dissymmetriefaktor g_{lum} in THF und g) in PMMA.

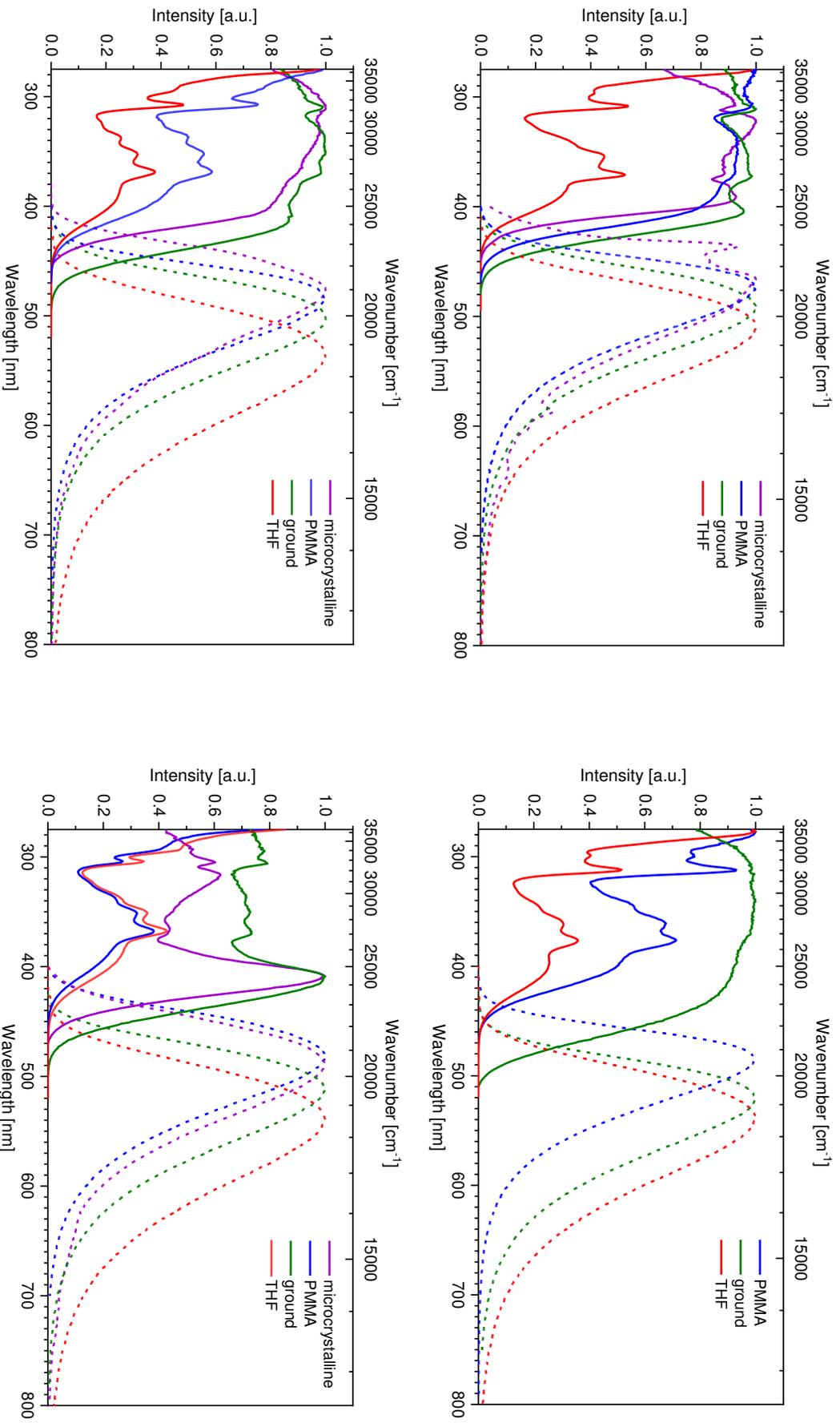


Abbildung 5.5: Normierte Anregungs- (durchgezogen) und Emissionsspektren (gestrichelt) von Komplexen [Cu(CAAC^{Ment})(Cbz)] (73) (oben links), [Cu(CAAC^{Ment})(Cbz^{2Bu})] (74) (oben rechts), [Cu(CAAC^{Ment})(^{Me}Cbz)] (75) (unten links) und [Cu(CAAC^{Ment})(^{OMe}Cbz)] (76) (unten rechts) in verschiedenen Medien bei RT.

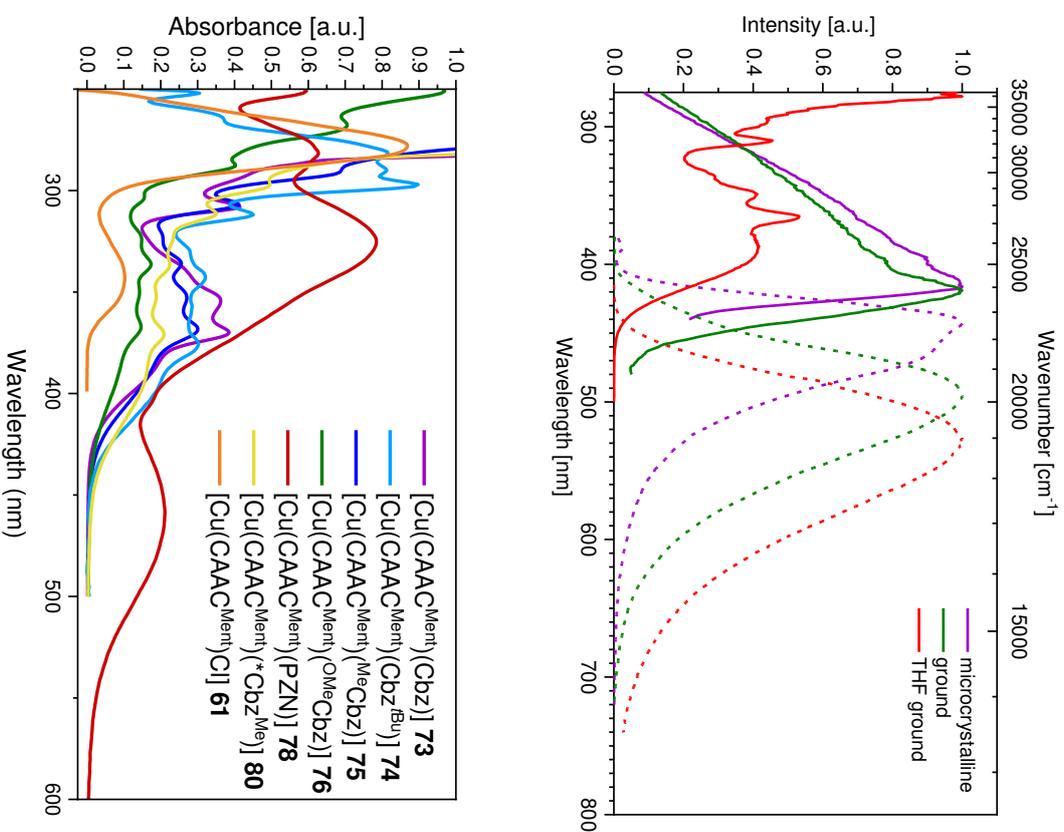
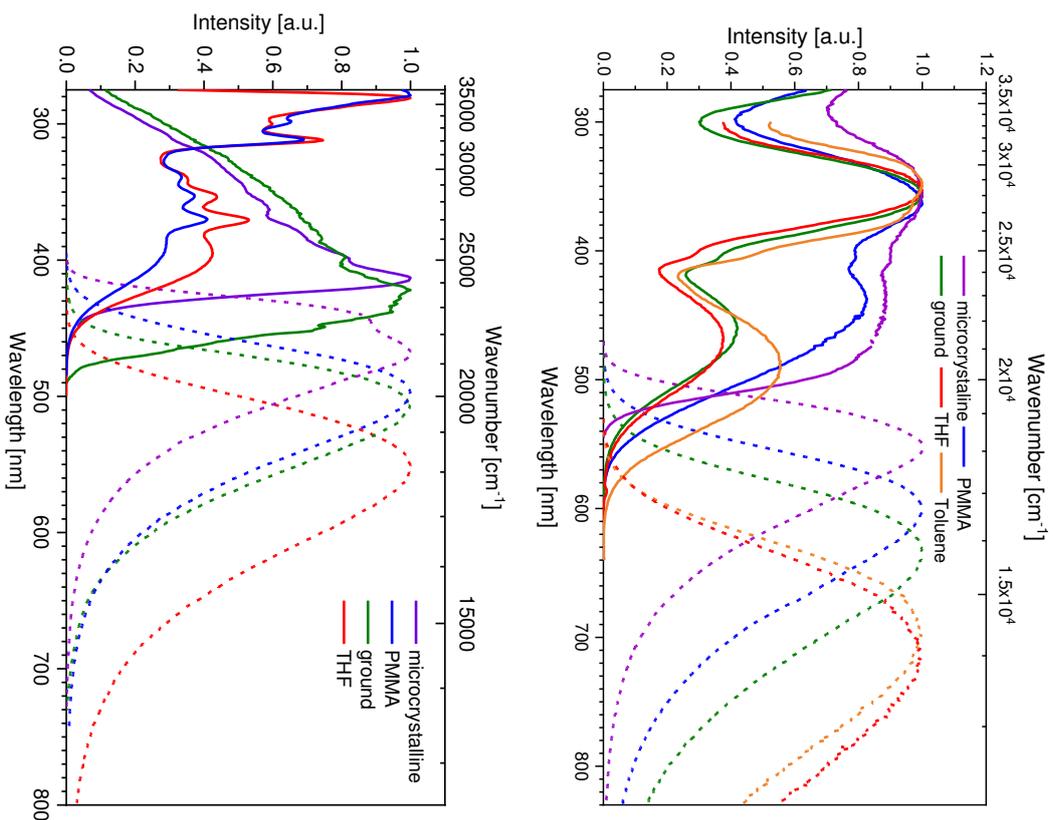
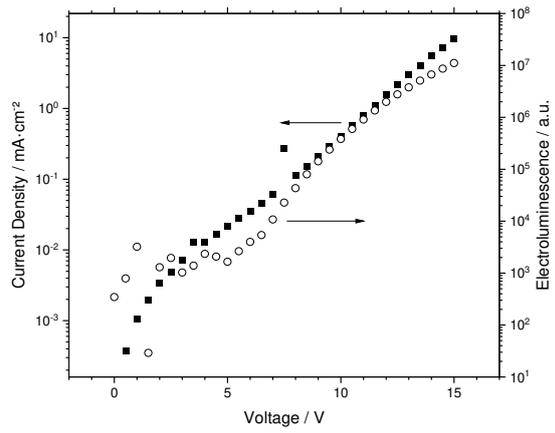
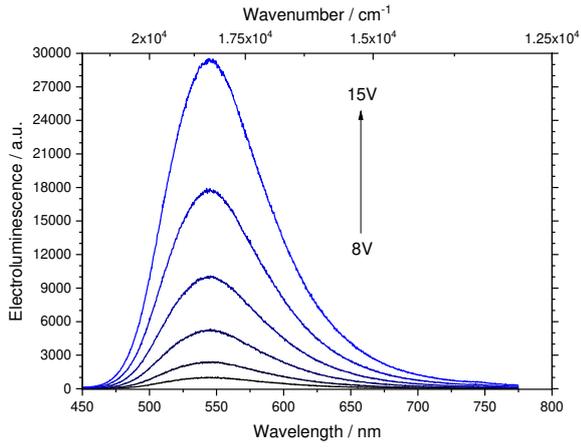
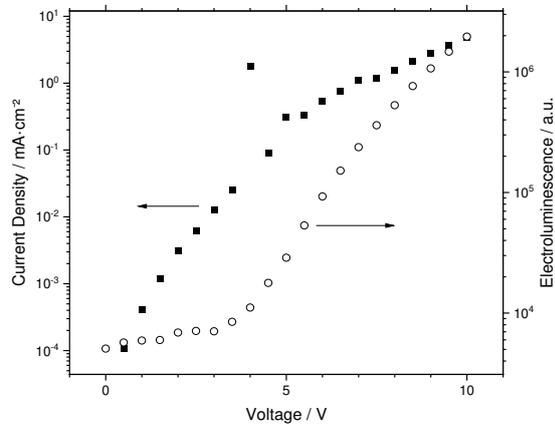
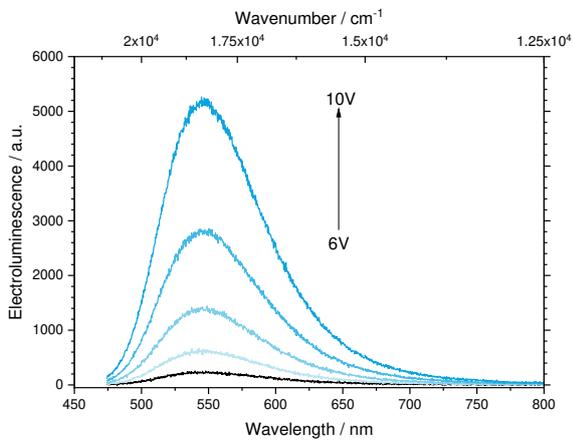


Abbildung 5.6: Normierte Anregungs- (durchgezogen) und Emissionsspektren (gestrichelt) von Komplexen [Cu(CAAC^{Menth})(PZN)] (**78**) (oben links), [Cu(CAAC^{Menth})(^{*}Cbz)] (**79**) (oben rechts), [Cu(CAAC^{Menth})(Cbz^{Me})] (**80**) (unten links) in verschiedenen Medien sowie normierte Absorptionsspektren in PMMA (unten rechts) bei RT.

mCP



TPBi



CzSi

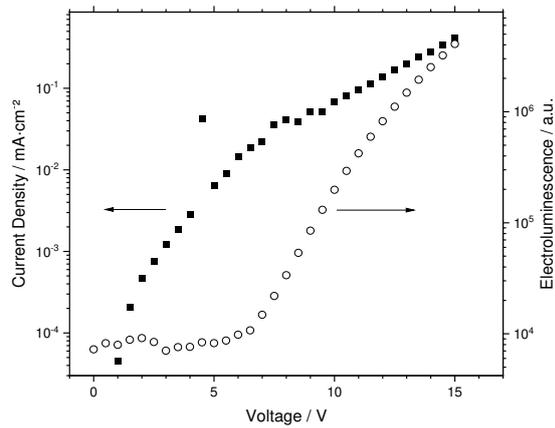
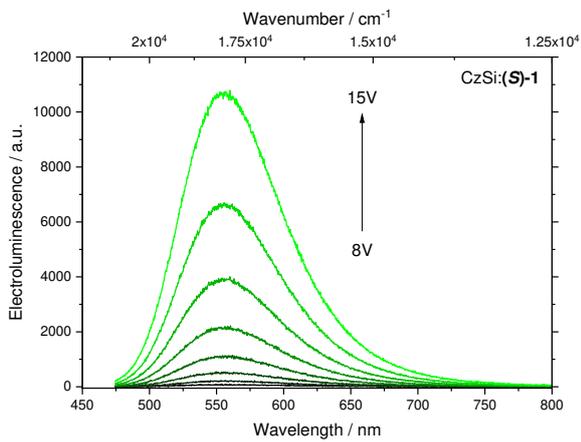
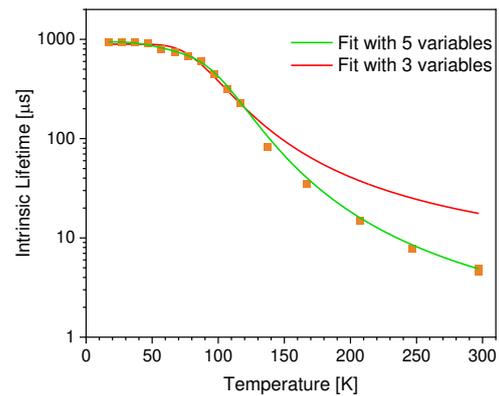
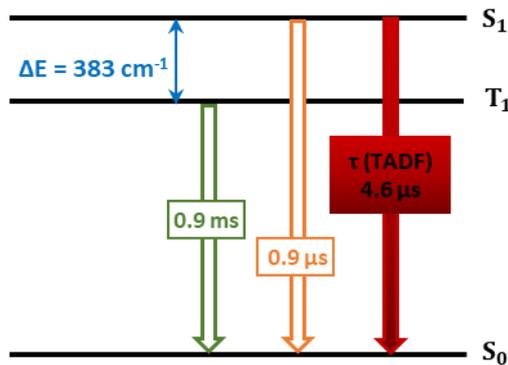


Abbildung 5.7: Elektrolumineszenzspektren (links) und elektronische Charakteristika als Funktion der Spannung für die OLEDs mit den Matrizen mCP, CzSi und TPBi, die jeweils mit [Cu((S)-BINAP)(Cbz)] (S)-81 dotiert sind. Bei allen OLEDs findet sich die Schwellenspannung etwa bei 5 ± 1 V.

Gemörsert



PMMA

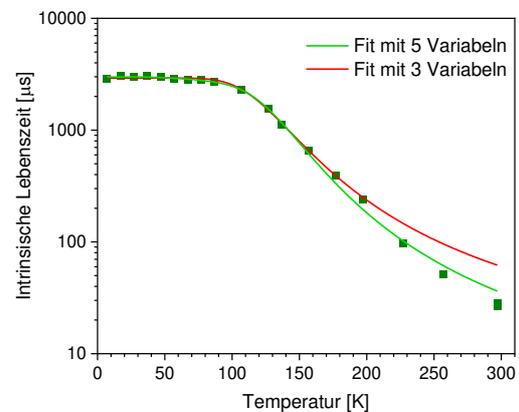
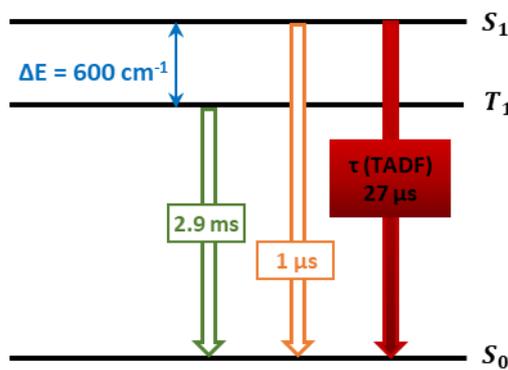


Abbildung 5.8: Weitere Ergebnisse der temperaturabhängigen Studien an Komplex [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**). Vergleich der Fits der temperaturabhängigen Verläufe der intrinsischen Lebenszeiten $\tau_{\text{int}} = \tau / \phi$ (rechts) mit 3 und 5 Variablen und Darstellung der Ergebnisse des Fits mit 3 Variablen als TADF-Energieniveauschemata (links) der gemörserten Probe (oben) und der PMMA-Matrix ($c = 1 \text{ Gew.-%}$) (unten). Die Fits mit 3 Variablen geben den Bereich niedriger Temperatur T gut wieder, weichen aber bei höherer Temperatur zunehmend ab, woraufhin die reine Singulettlebenszeit $t(S_1 \rightarrow S_0)$ überschätzt wird bzw. die Energieaufspaltung $\Delta E(S_1 - T_1)$ unterschätzt wird. Dennoch wird auch aus diesen Fits ersichtlich, dass das $\Delta E(S_1 - T_1)$ des Komplex **81** in rigideren Umgebungen größer ist als in weniger rigiden.

Tabelle 5.6: Temperaturabhängiger Verlauf der Lebenszeitkomponenten und deren pre-exponentielle Faktoren B der Emission von [Cu(BINAP)(Cbz)] (81) als gemürserter Probe. Von 17-117 K wurde eine $\mu\text{F}2$ gepulste 60 W Xenon Mikrosekundenflaslampe und von 137 K to 297 K eine 450 nm VPLED und Mehrkanalskalierungsmodulbenutzt um die Lebenszeiten zu bestimmen. $\text{PLQY } \phi$ um τ_{int} bei $T < 77 \text{ K}$ zu bestimmen, wurden aus dem linearen Anstieg bei Abkühlen von 297 K zu 77 K extrapoliert. ^avorab und ^bnach dem Messzyklus.

Temperatur	τ_1 [μs]	B1	τ_2 [μs]	B2	τ_3 [μs]	B3	$[\chi^2]$	τ_{exp} [μs]	ϕ_{PL} [%]
17	223.4	0.434	839.5	0.46	2421.2	0.106	1.2223	738.9	79.6
27	238.9	0.454	872.6	0.448	2433.6	0.098	1.189	738.7	78.7
37	232.7	0.441	835.1	0.453	2293.2	0.106	1.2349	723.5	77.8
47	194.9	0.391	729.1	0.476	2063.7	0.133	1.1973	697.1	76.9
57	109	0.301	490.8	0.486	1569.5	0.213	1.1395	605.9	76.3
67	118	0.37	523.1	0.451	1589.2	0.179	1.1497	564.1	75.4
77	105.4	0.379	479.7	0.444	1466.4	0.177	1.1652	512.4	75.7
87	77	0.325	364.6	0.455	1165.3	0.22	1.0452	447.4	73.5
97	62.4	0.338	273.1	0.451	863.4	0.211	1.0132	326.7	72.6
107	57	0.436	214.5	0.395	654	0.169	1.0806	220.1	69.6
117	33.2	0.303	131.4	0.495	420	0.203	0.966	160.1	70.8
137	15.4	0.414	56.6	0.436	170.4	0.15	1.027	56.7	68.7
167	7.33	0.353	21.8	0.497	62.1	0.151	1.1107	22.8	65
207	4.76	0.473	12.1	0.379	35.2	0.148	1.1126	9.75	65.3
247	3.6	0.862	11.9	0.138			1.1476	4.75	61.7
297a	1.56	0.717	3.679	0.268	19.9	0.015	1.0697	2.4	52.3
297b	2.14	0.951	12.8	0.049			1.1905	2.67	55

Tabelle 5.7: Temperaturabhängiger Verlauf der Lebenszeitkomponenten und deren pre-exponentielle Faktoren B der Emission von [Cu(BINAP)(Cbz)] (**81**) als 1 Gew.-% in PMMA. Von 7-197 K wurde eine $\mu\text{F}2$ gepulste 60 W Xenon Mikrosekundenflashlampe und von 227 K – 297 K eine 450 nm VPLED und Mehrkanalskalierungsmodul benutzt um die Lebenszeiten zu bestimmen. PLQY ϕ um τ_{int} bei <77 K zu bestimmen wurden als der Wert bei 77 K angenommen. ^avorab und ^bnach dem Messzyklus.

Temperatur	τ_1 [μs]	B1	τ_2 [μs]	B2	τ_3 [μs]	B3	$[X^2]$	τ_{exp} [μs]	ϕ_{PL} [%]
7	282.3	0.312	1231.3	0.513	3555.5	0.175	1.083	1342.9	0.47
17	491.8	0.381	1471.3	0.483	3907.8	0.136	1.1209	1428.5	0.47
27	530.1	0.439	1607.6	0.453	4136.4	0.108	1.1344	1407.4	0.47
37	545	0.424	1618.9	0.469	4156	0.107	1.1631	1435	0.47
47	522.5	0.423	1591.8	0.472	4083.9	0.105	1.1609	1401.4	0.47
57	447	0.348	1303.4	0.495	3460.8	0.157	1.1898	1343.9	0.47
67	492.8	0.409	1452.3	0.47	3741.8	0.121	1.1839	1335.6	0.47
77	461.1	0.385	1403.7	0.49	3615.6	0.125	1.1735	1315.8	0.47
87	457.2	0.39	1361.9	0.489	3548.8	0.121	1.2227	1273.9	0.43
107	342.4	0.38	1196.6	0.52	3265.3	0.01	1.1792	1078.6	0.44
127	215.4	0.394	808.7	0.51	2501.4	0.097	1.1338	738.5	0.42
137	139.3	0.428	588.1	0.473	1957	0.099	1.1649	531.1	0.45
157	103.5	0.57	412.3	0.372	1688.7	0.058	1.1457	310.7	0.47
177	74	0.672	278.4	0.283	1250.6	0.047	1.1107	184.4	0.42
197	46.5	0.673	163.6	0.286	837.4	0.041	1.1446	112.3	0.44
227	20.2	0.699	72.2	0.272	424.6	0.029	1.2141	46	0.46
257	11.3	0.677	36.1	0.286	172.9	0.036	1.1311	24.3	0.45
297a	6.65	0.717	19.5	0.252	75.8	0.032	1.1684	12.1	0.47
297b	6.42	0.635	18.4	0.327	84.6	0.038	1.1151	13.3	0.45

Tabelle 5.8: Temperaturabhängiger Verlauf der Lebenszeitkomponenten und deren pre-exponentielle Faktoren B der Emission von [Cu(BINAP)(Cbz^{Bu})] (**82**) als mikrokristalline Probe. Von 5.3-147 K wurde eine μ F2 gepulste 60 W Xenon Mikrosekundenflaschlampe und von 147 K to 297 K eine 450 nm VPLED und Mehrkanalskalierungsmodulbenutzt um die Lebenszeiten zu bestimmen. ^avorab und ^bnach dem Messzyklus.

Temperatur	τ_1 [μs]	B1	τ_2 [μs]	B2	τ_3 [μs]	B3	[K ²]	τ_{exp} [μs]	ϕ_{PL} [%]
5.3	2400.1	0.475	8252.5	0.475	23900.9	0.049	1.2255	6243.9	
7	2401	0.47	8190.7	0.485	21862.3	0.045	1.1969	6077.7	
17	2327.3	0.545	7397.8	0.429	23414.6	0.026	1.2097	5049.7	
27	2237.9	0.643	6956.2	0.328	20781.2	0.03	1.2431	4331.9	
37	2044.7	0.717	6233.3	0.256	19319.9	0.027	1.3025	3583	
47	1869	0.779	5491.2	0.193	17316.8	0.028	1.1905	2995	
57	1509.9	0.757	4245.9	0.212	15097.1	0.031	1.105	2515	
67	1136.7	0.669	2980.3	0.297	12704.6	0.034	1.2405	2075.8	
77	557.5	0.566	1651.7	0.434			0.9922	1032.7	14.5
87	431.7	0.535	1363.3	0.465			1.0596	864.8	11.9
97	267.4	0.555	1009.2	0.445			1.0773	597.3	13.1
107	197.4	0.581	755	0.419			1.0058	431	13.3
117	162.2	0.556	544.5	0.444			1.068	331.7	15.6
127	115.6	0.538	364.9	0.462			0.9777	230.7	18.3
137	87.3	0.525	247.8	0.475			1.079	163.4	18.7
147	52	0.514	168.3	0.486			1.0176	108.5	15.2
147	71.3	0.51	172.7	0.49			1.0271	121.1	15.2
157	43.1	0.478	118.1	0.522			0.9847	82.3	21.1
167	28.6	0.332	86.3	0.668			1.0164	67.2	20.3
177	23.2	0.29	70	0.71			1.0172	56.4	19.4
197	36.2	0.642	70.3	0.358			1.022	48.4	20.3
217	34.3	0.865	89.5	0.135			1.0291	41.8	21.3
237	27.9	0.833	81.5	0.167			1.0082	36.9	21.8
257	21.2	0.791	67.9	0.209			0.9477	31	23.1
277	15.4	0.726	51.2	0.274			1.0602	25.2	21.6
297 ^a	13.9	0.75	46.3	0.25			0.981	22	22.0
297 ^b	16.9	0.841	65.2	0.159			0.9363	24.6	22.0

5. Anhang

Tabelle 5.9: Temperaturabhängiger Verlauf der Lebenszeitkomponenten und deren pre-exponentielle Faktoren B der Emission von $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{Cbz}^{\text{Br}})]$ (82) als gemörserte Probe. Von 5.3-77 K wurde eine $\mu\text{F}2$ gepulste 60 W Xenon Mikrosekundenflahlampe und von 87 K to 297 K eine 450 nm VPLED und Mehrkanalkalierungsmodulbenutzt um die Lebenszeiten zu bestimmen. $\text{PLQY } \phi$ um τ_{int} bei <77 K zu bestimmen wurden als der Wert bei 77 K angenommen ^aVorab und ^bnach dem Messzyklus.

Temperatur	τ_1 [μs]	B1	τ_2 [μs]	B2	τ_3 [μs]	B3	χ^2	τ_{exp} [μs]	ϕ_{PL} [%]	τ_{int} [μs]
5.8	239.4	0.474	1037.6	0.424	2817.3	0.101	1.2943	839.3	34.0	3343.9
7	238.4	0.444	974.2	0.451	2579.7	0.105	1.2391	815.2	34.0	3248
17	271.9	0.432	919.1	0.475	2469.6	0.094	1.172	784.8	34.0	3126.8
27	290.5	0.469	941.1	0.444	2456.7	0.088	1.2692	769.1	34.0	3064.3
37	268.6	0.441	894.2	0.457	2342.7	0.102	1.2318	766.2	34.0	3052.5
47	282	0.467	921.8	0.437	2324.1	0.096	1.308	758	34.0	3020
57	234.1	0.437	809.4	0.454	2069.1	0.109	1.1875	695.4	34.0	2770.7
67	82.7	0.262	313.7	0.397	865	0.289	2031.4	503.4	34.0	2005.5
77	59.8	0.231	233.7	0.427	672.6	0.295	1639.2	388.3	34.0	1547
87	66	0.665	350.6	0.335			1.2372	161.3	30.5	716.8
97	54.1	0.718	245.2	0.282			1.1144	107.9	32.0	457.4
107	39.4	0.739	158.2	0.261			0.8367	70.3	30.2	315.5
117	29.5	0.777	109.7	0.223			1.1004	47.4	32.5	197.8
127	18.9	0.689	62.3	0.311			0.9731	32.4	34.7	126.7
137	9.86	0.706	36.1	0.294			0.9805	17.6	33.6	70.9
147	5.7	0.709	21.3	0.291			1.0897	10.2	32.5	42.6
157	4.23	0.708	14.7	0.292			0.9638	7.28	36.5	28.2
167	3.73	0.698	11.7	0.302			1.0252	6.15	37.5	22.2
177	3.49	0.684	9.82	0.316			0.9781	5.49	37.3	20
197	3.23	0.746	7.8	0.254			0.9773	4.39	37.0	16.1
217	2.55	0.741	5.7	0.259			1.0283	3.36	36.6	12.5
237	2.13	0.852	5.42	0.148			1.135	2.62	36.1	9.83
257	1.28	0.711	3.15	0.289			1.1845	1.82	35.6	6.93
277	1.09	0.782	2.89	0.218			1.2056	1.48	34.6	5.82
297 ^a	1.01	0.879	3.03	0.121			1.219	1.25	34.2	4.97
297 ^b	1.4	0.943	6.61	0.057			1.3893	1.7	53.0	4.35

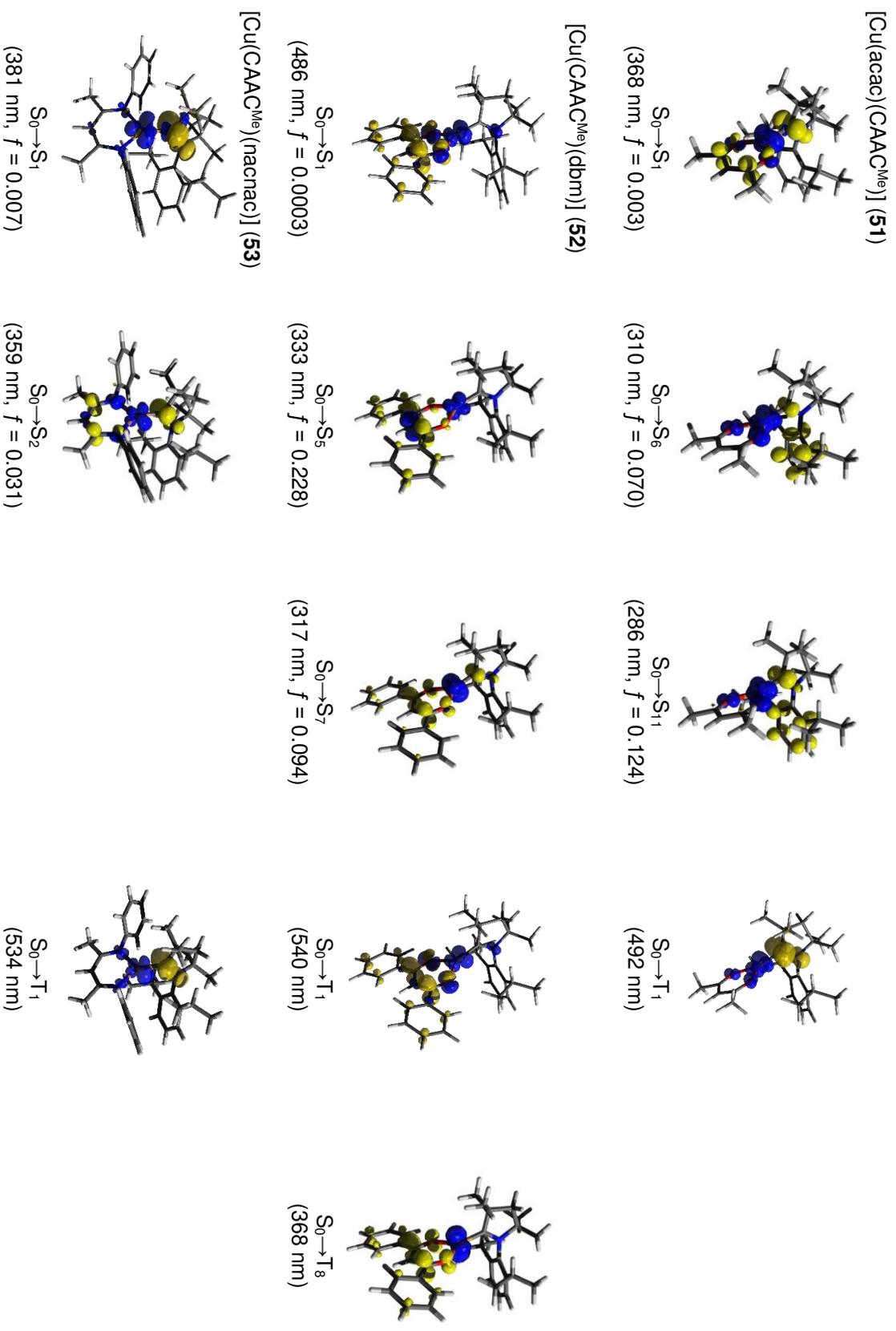


Abbildung 5.9: Elektronendichtedifferenzen zwischen dem geometrieoptimierten S_0 -Zustand und ausgewählten angeregten Zuständen von trigonalen Cu^{I} -Komplexen (**51-53**) (blau: Zunahme von Elektronendichte; gold: Verlust von Elektronendichte).

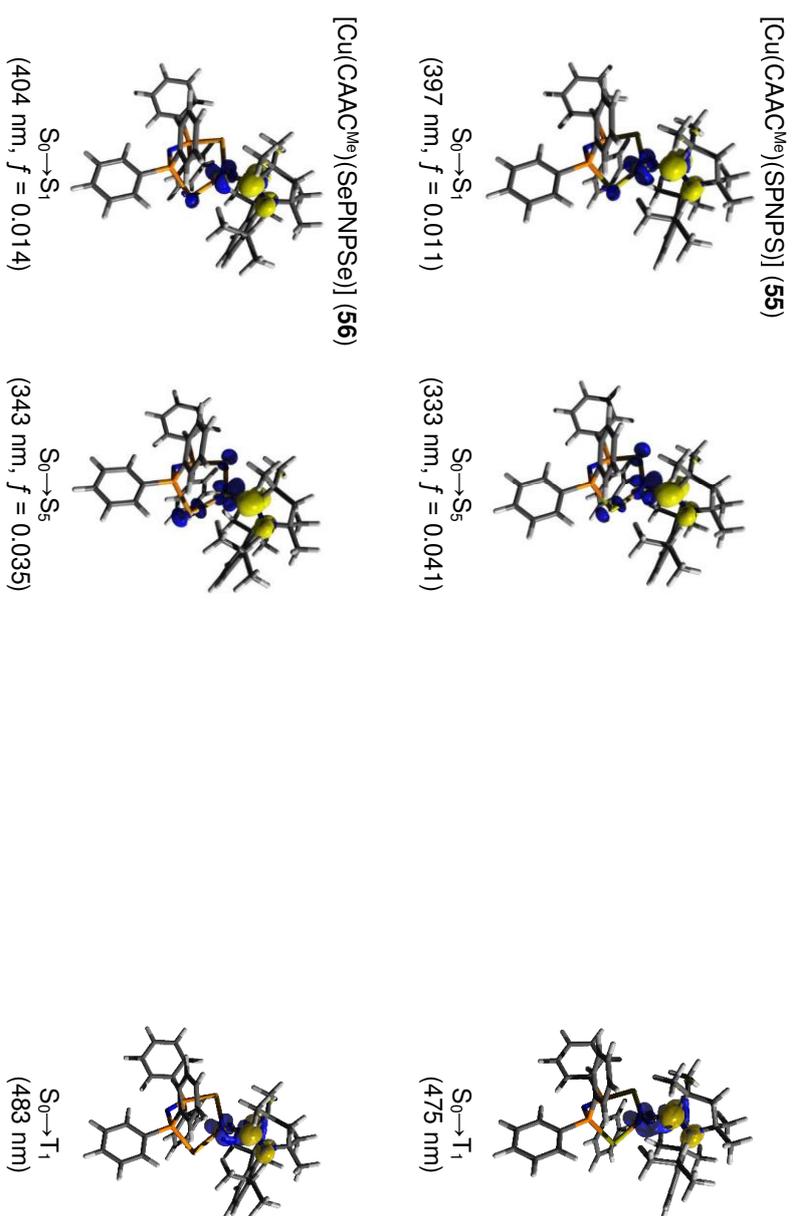


Abbildung 5.10: Elektronendichtedifferenzen zwischen dem geometrieoptimierten S_0 -Zustand und ausgewählten angeregten Zuständen von trigonalen [Cu(CAAC^{Me})(SPN/SePN)] (**55-56**) (blau: Zunahme von Elektronendichte; gold: Verlust von Elektronendichte).

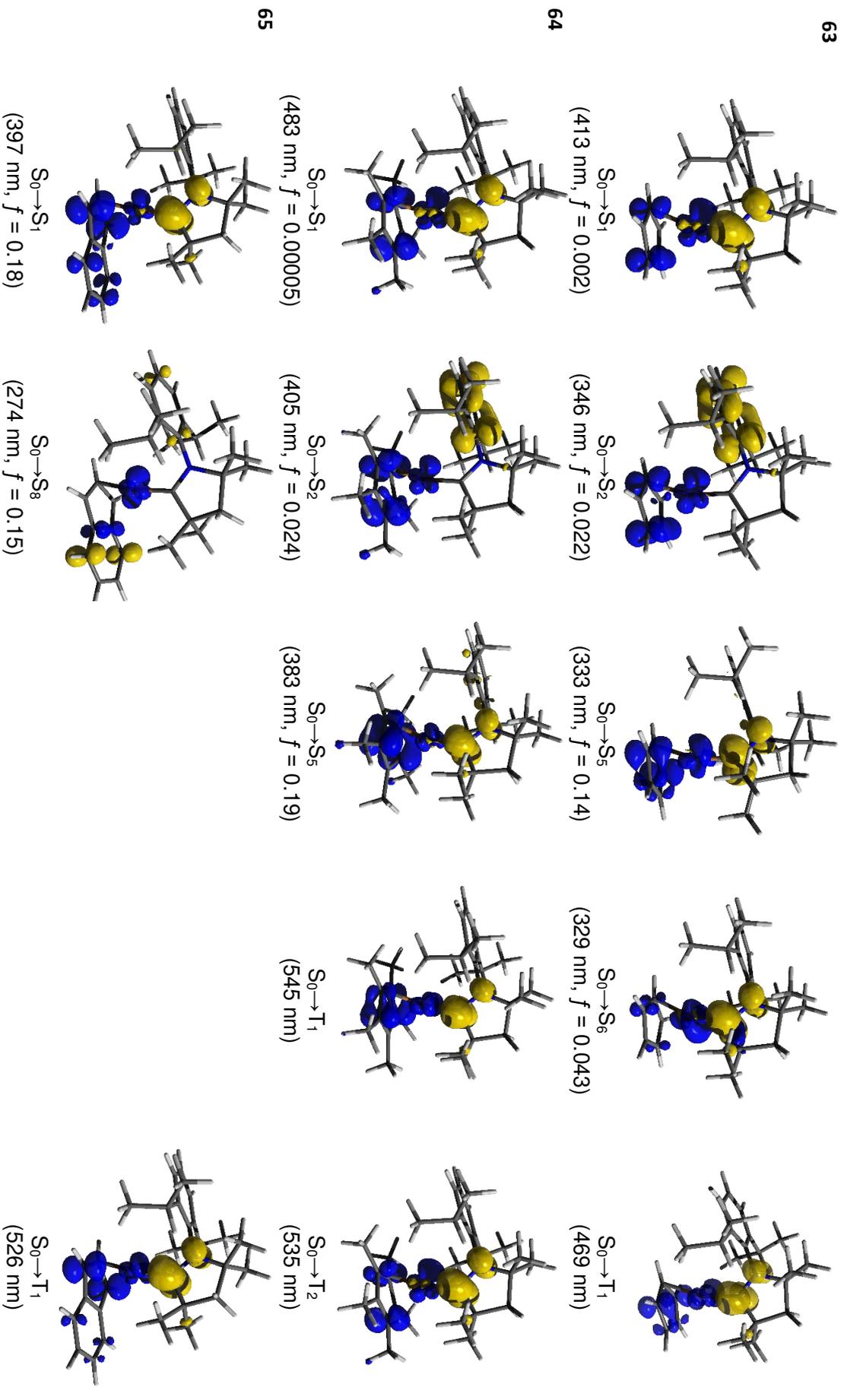
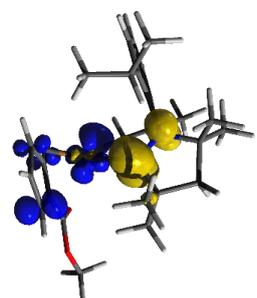
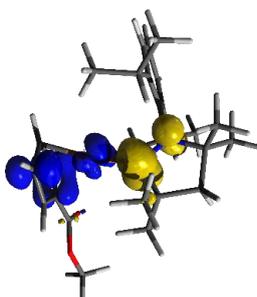
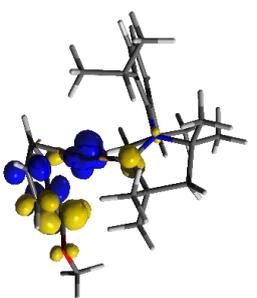
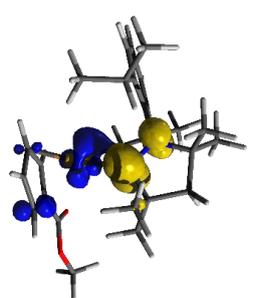
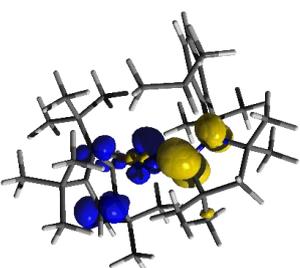
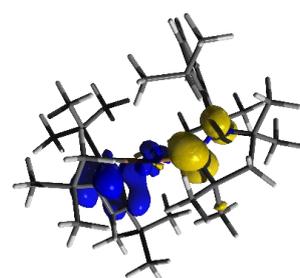
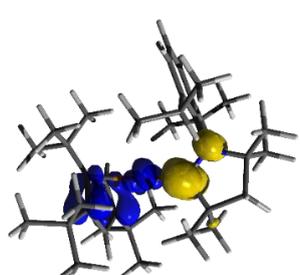


Abbildung 5.11: Elektronendichtedifferenzen zwischen dem geometrioptimierten S_0 -Zustand und ausgewählten angeregten Zuständen von $[\text{Cu}(\text{Cp}^*)(\text{CAAC}^{\text{Me}_9})]$ (**63-65**) (blau: Zunahme von Elektronendichte; gold: Verlust von Elektronendichte).

66


 $S_0 \rightarrow S_1$
 (395 nm, $f = 0.006$)

 $S_0 \rightarrow S_2$
 (335 nm, $f = 0.18$)

 $S_0 \rightarrow S_{12}$
 (253 nm, $f = 0.13$)

 $S_0 \rightarrow T_1$
 (438 nm)

67


 $S_0 \rightarrow S_1$
 (437 nm, $f = 0.008$)

 $S_0 \rightarrow S_2$
 (392 nm, $f = 0.19$)

 $S_0 \rightarrow T_1$
 (541 nm)

61

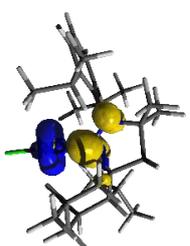
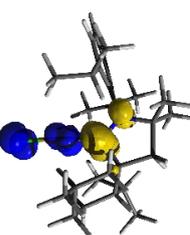
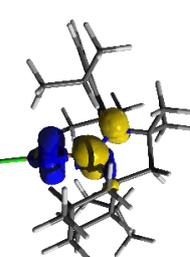

 $S_0 \rightarrow S_1$
 (364 nm, $f = 0.012$)

 $S_0 \rightarrow S_6$
 (278 nm, $f = 0.08$)

 $S_0 \rightarrow T_1$
 (420 nm)

Abbildung 5.12: Elektronendichtedifferenzen zwischen dem geometriepoptimierten S_0 -Zustand und ausgewählten angeregten Zuständen von [Cu(Cp)^Y](CAAC^{Me}) (**66/67**) und [Cu(CAAC^{Me})Cl] **61** (blau: Zunahme von Elektronendichte; gold: Verlust von Elektronendichte).

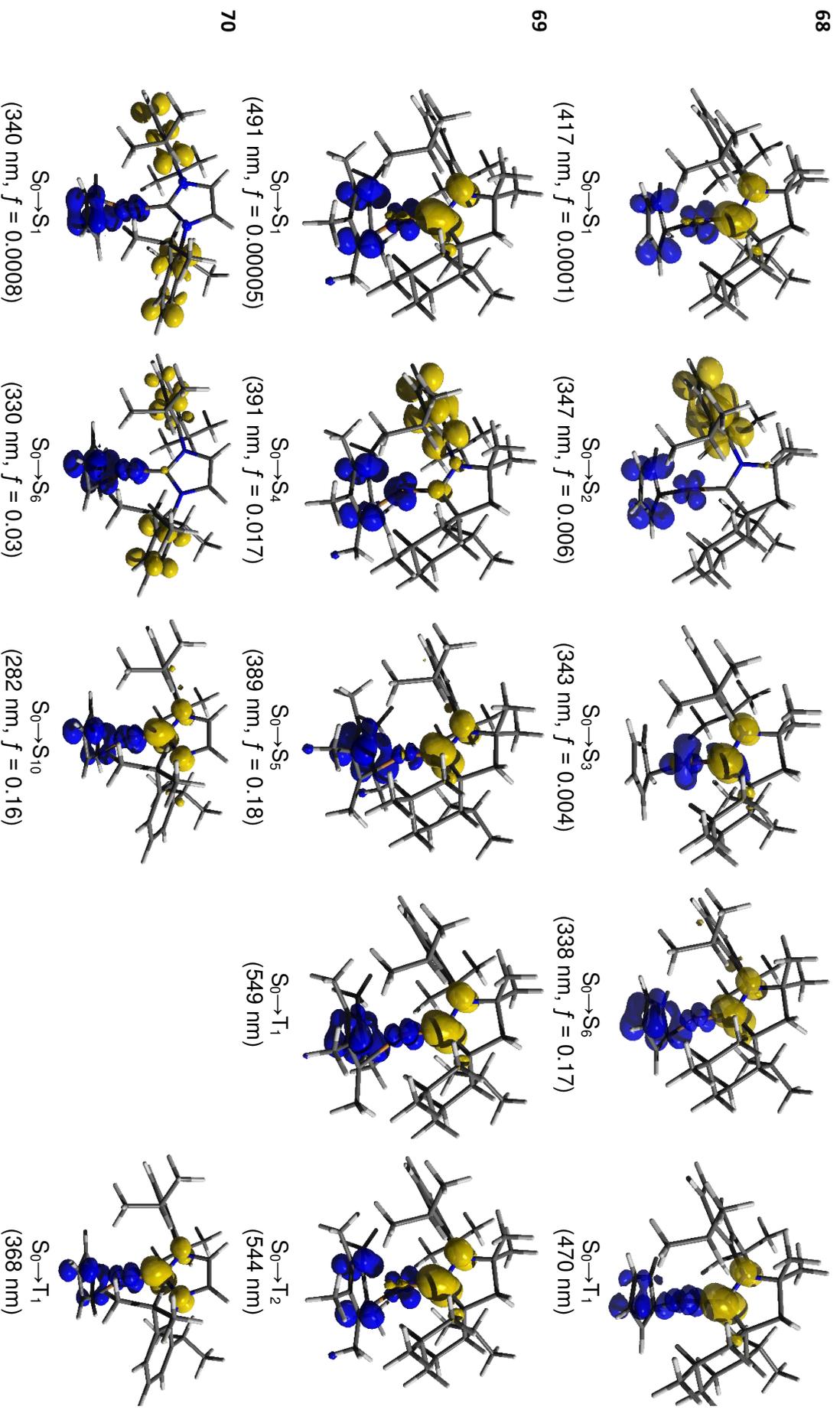


Abbildung 5.13: Elektronendichtedifferenzen zwischen dem geometrioptimierten S_0 -Zustand und ausgewählten angeregten Zuständen von [Cu(Cp)^x(CAAC^{Me^t})] (**68/69**) und [Cu(Cp)(Dipp)] (**70**) (blau: Zunahme von Elektronendichte; gold: Verlust von Elektronendichte).

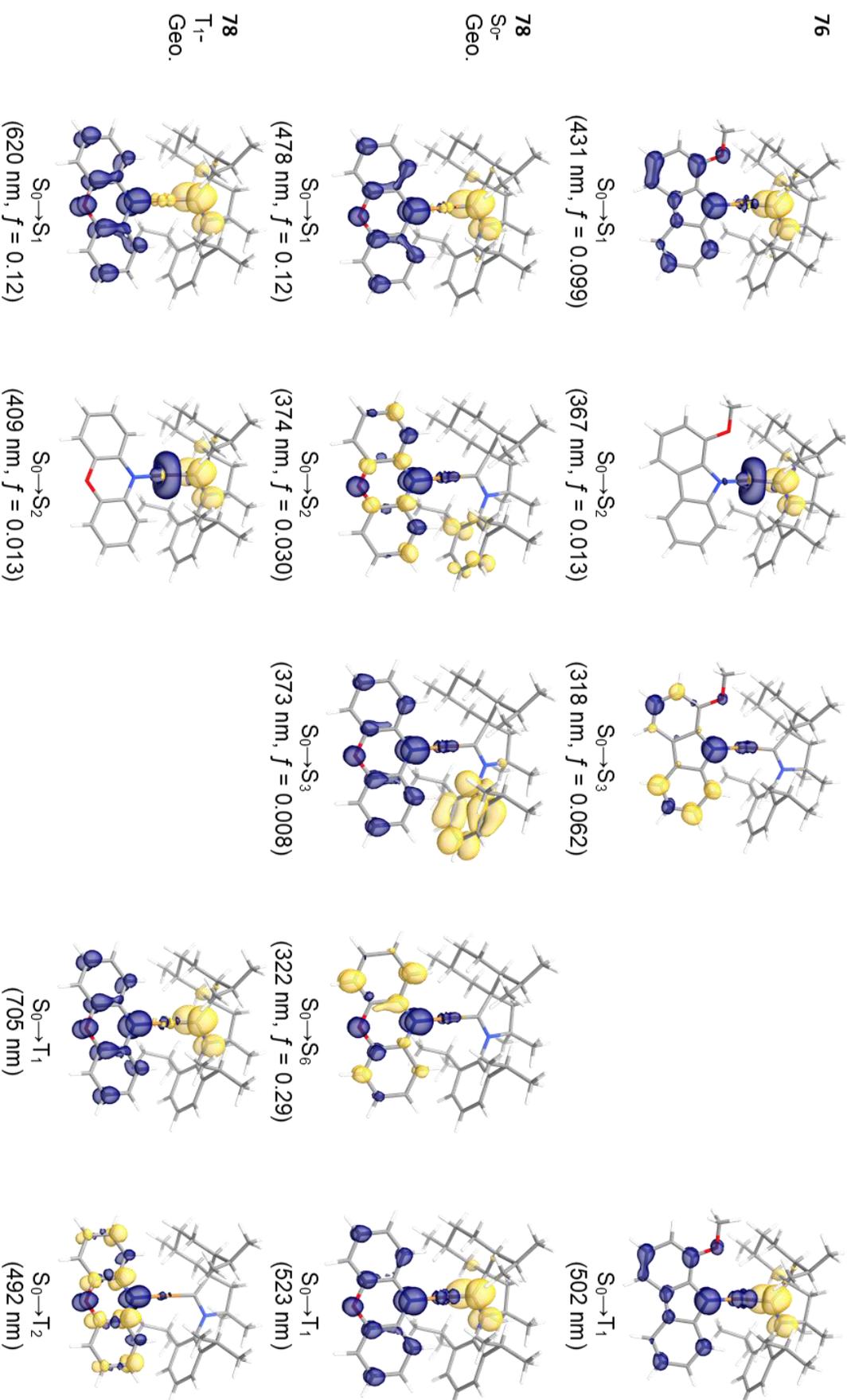


Abbildung 5.14: Elektronendichtedifferenzen zwischen S_0 -Zustand und ausgewählten angeregten Zuständen von [Cu(CAAC^{Menth})(^{OMe}Cbz)] (**76**) und [Cu(CAAC^{Menth})(PZN)] (**78**) in dem geometrioptimierten (Geo.) S_0 - oder T_1 -Geometrien (blau: Zunahme von Elektronendichte; gold: Verlust von Elektronendichte).

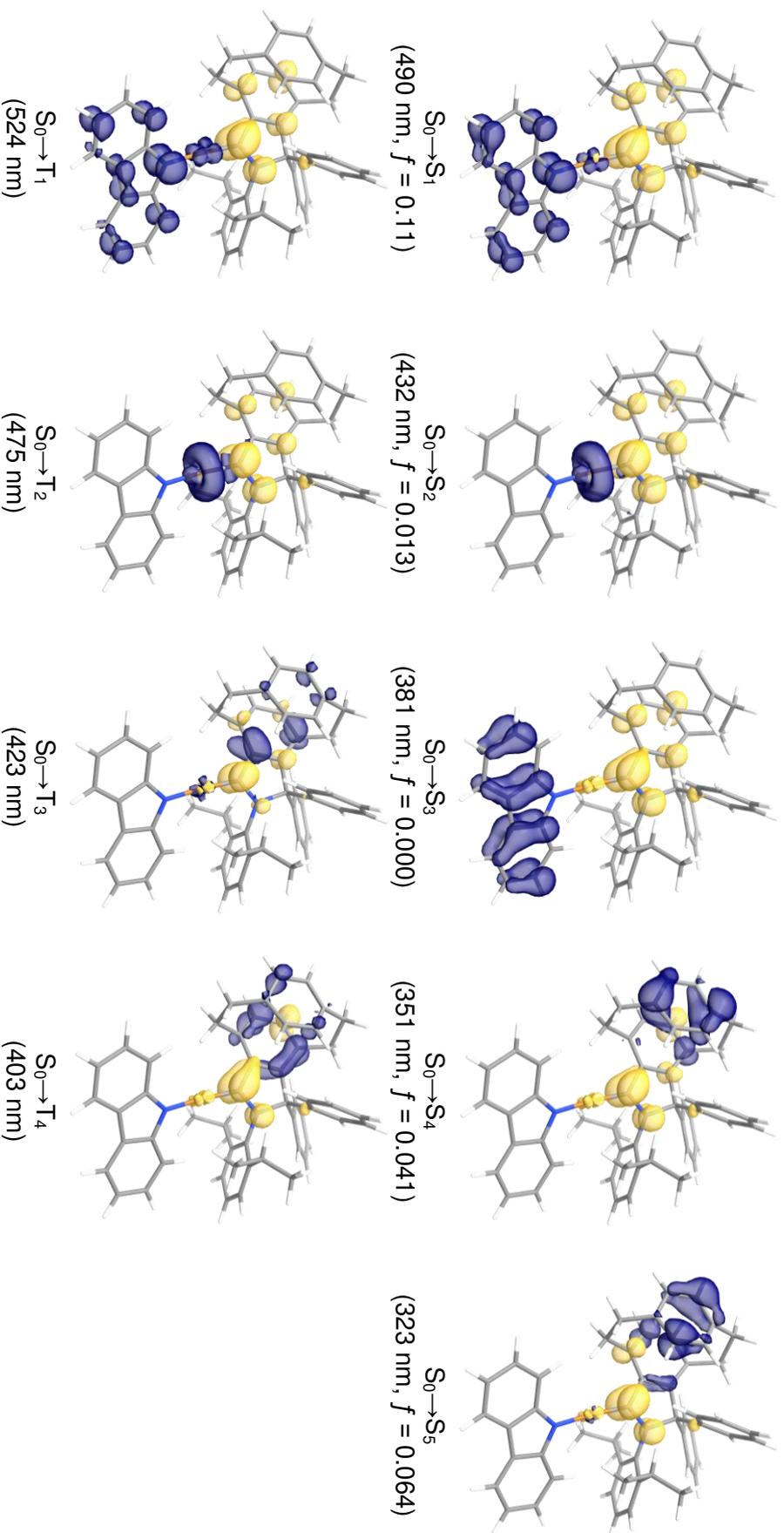


Abbildung 5.15: Elektronendichtedifferenzen zwischen dem geometrieoptimierten S_0 -Zustand und ausgewählten angeregten Zuständen von $[\text{Cu}(\text{Cbz})(i\text{PC})]$ (**91**) (blau: Zunahme von Elektronendichte; gold: Verlust von Elektronendichte).

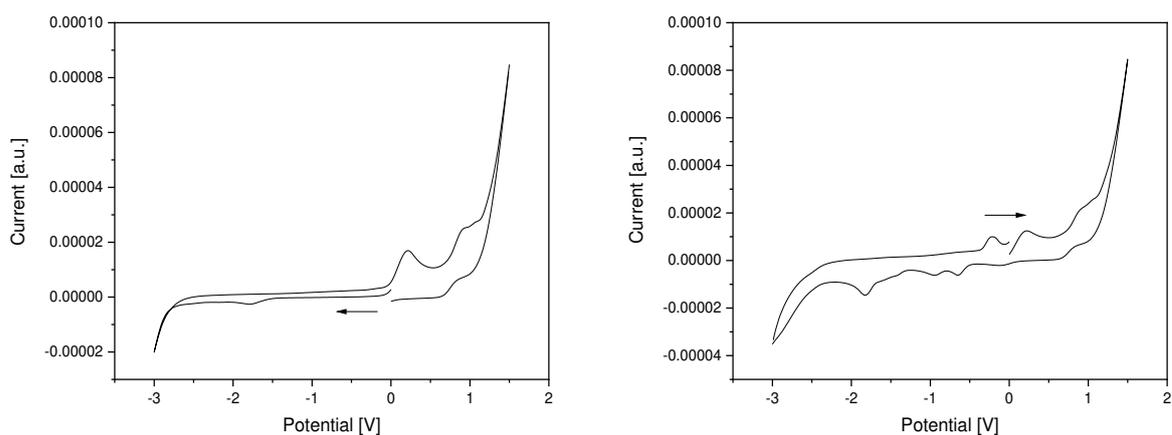
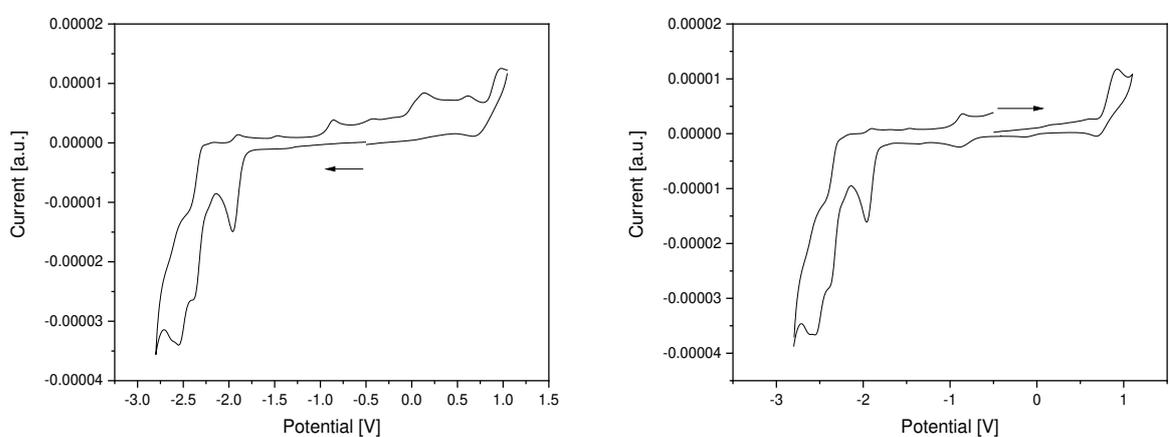
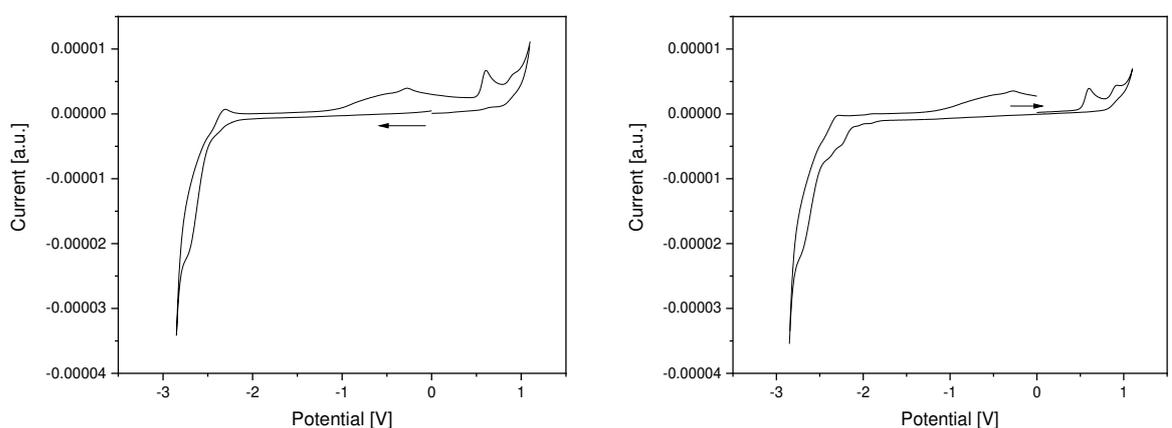
[Cu(acac)(CAAC^{Me})] (51)**[Cu(CAAC^{Me})(dbm)] (52)****[Cu(CAAC^{Me})(nacnac)] (53)**

Abbildung 5.16: Zyklovoltammogramme der Komplexe [Cu(L^ΛL)(CAAC^{Me})] (51-53) (in THF-Lösung, 0.1 M TBAPF, Scanrate 250 meV/s und Fc/Fc⁺ bei 0.63 V).

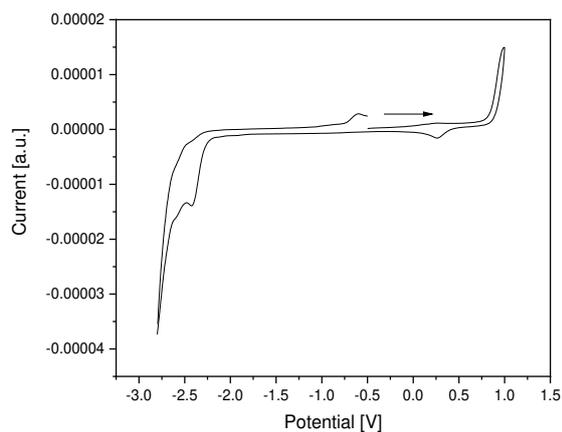
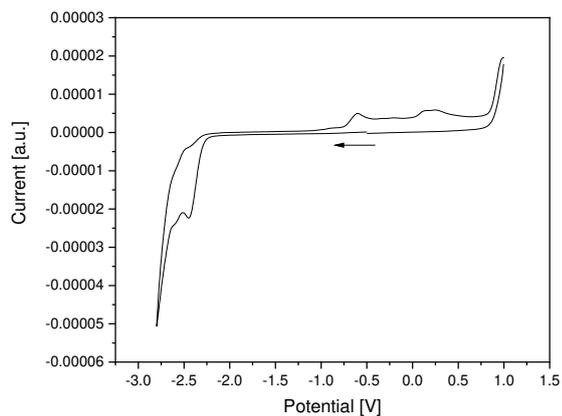
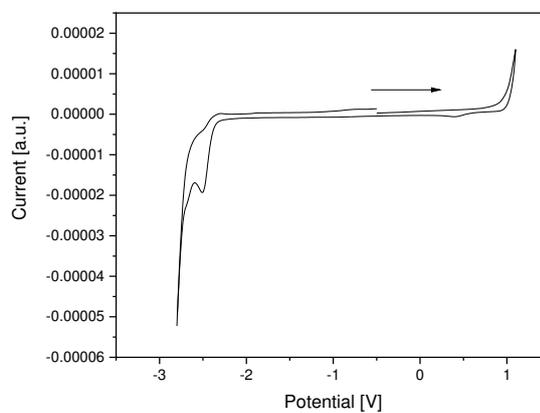
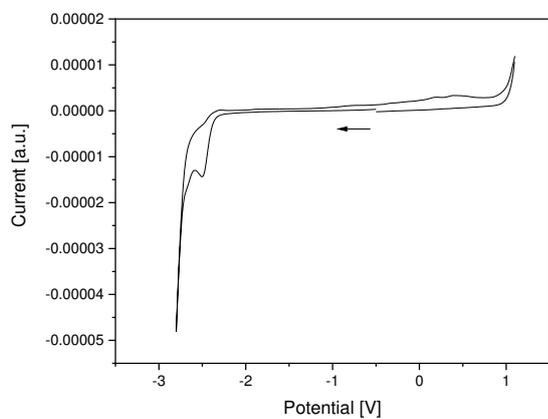
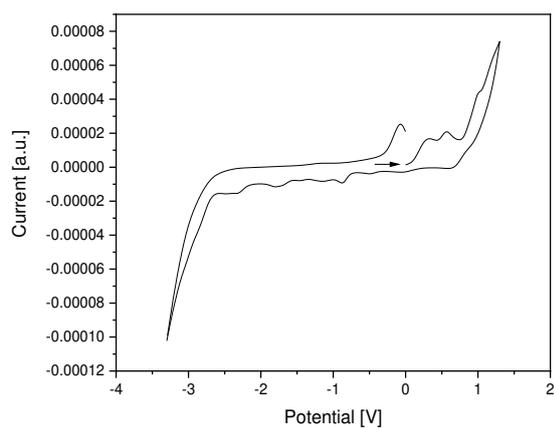
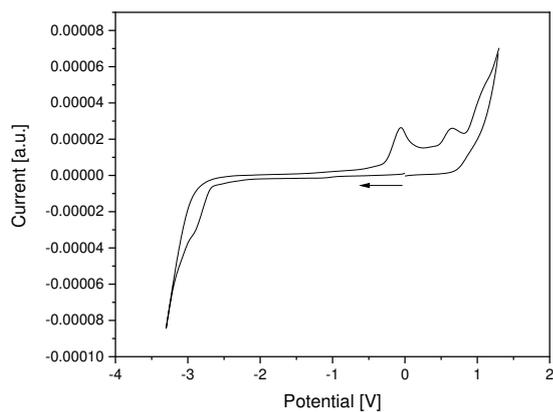
[Cu(CAAC^{Me})((SPh²)²N)] (55)**[Cu(CAAC^{Me})((SePh²)²N)] (56)****[Cu(C₇H₅O₂)(CAAC^{Me})] (57)**

Abbildung 5.17: Zyklovoltammogramme der Komplexe [Cu(L^Λ)(CAAC^{Me})] (55-57) (in THF-Lösung, 0.1 M TBAPF, Scanrate 250 meV/s und Fc/Fc⁺ bei 0.63 V).

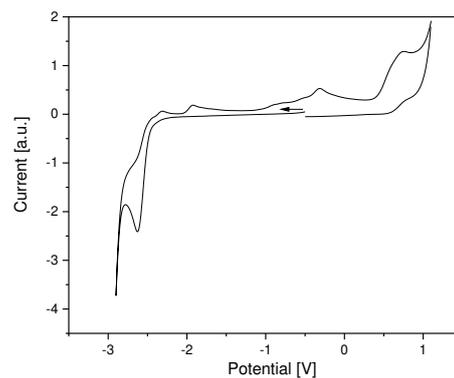
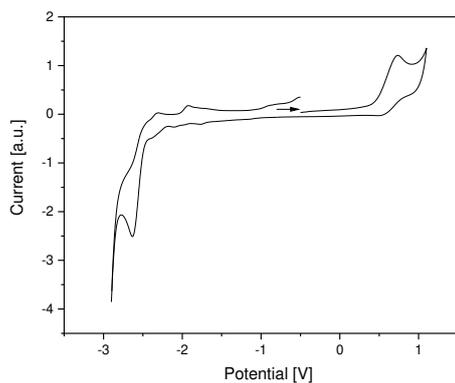
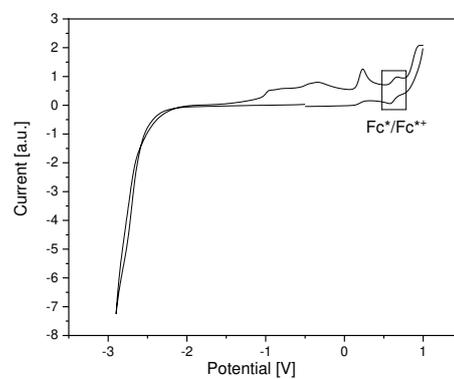
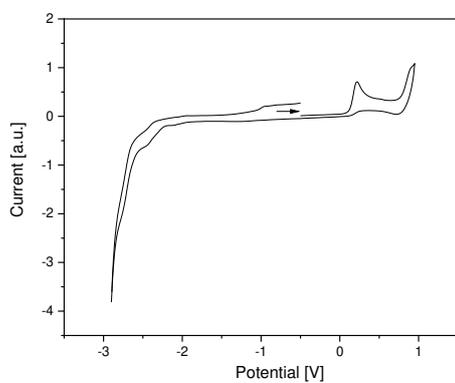
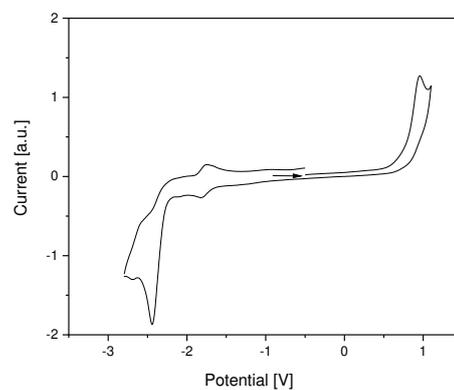
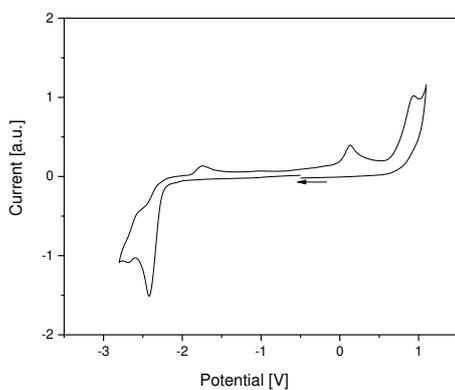
[Cu(CAAC^{Me})(Cp)] (63)**[Cu(CAAC^{Me})(Cp^{*})] (64)****[Cu(CAAC^{Me})(Cp^{CO2Me})] (66)**

Abbildung 5.18: Zyklovoltammogramme der Komplexe [Cu(CAAC^{Me})(Cp^R)] (**63-66**) (in THF-Lösung, 0.1 M TBAPF, Scanrate 250 meV/s und Fc/Fc⁺ bei 0.63 V).

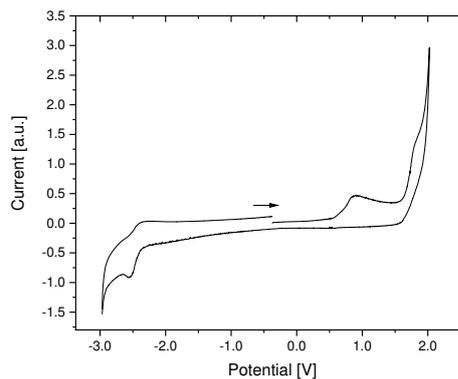
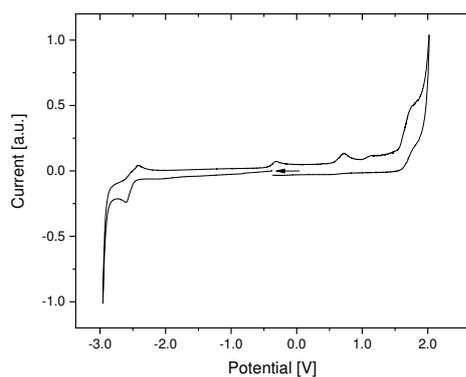
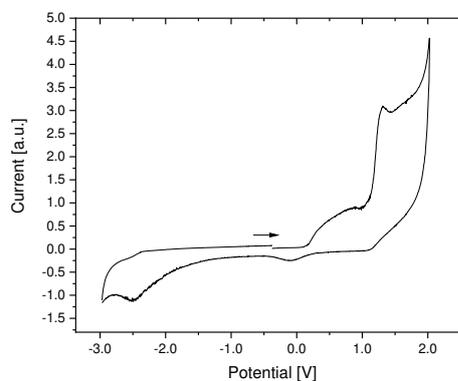
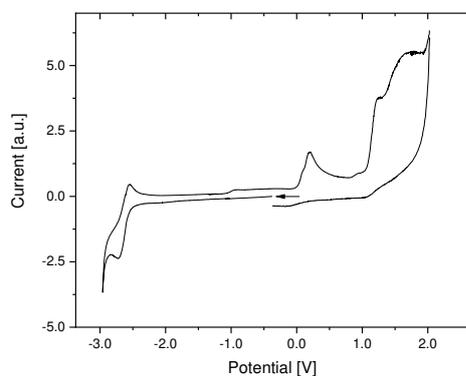
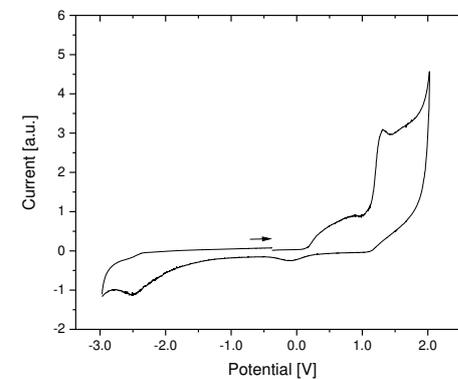
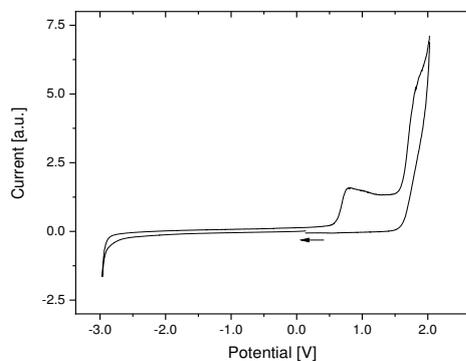
[Cu(CAAC^{Ment})(Cp)] (68)**[Cu(CAAC^{Ment})(Cp^{*})] (68)****[Cu(Cp)(IDipp)] (71)**

Abbildung 5.19: Zyklovoltammogramme der Komplexe [Cu(CAAC^{Ment})(Cp^R)] (68/69) und [Cu(Cp)(IDipp)] (71) (in THF-Lösung, 0.1 M TBAPF, Scanrate 250 meV/s und Fc/Fc⁺ bei 0.63 V).

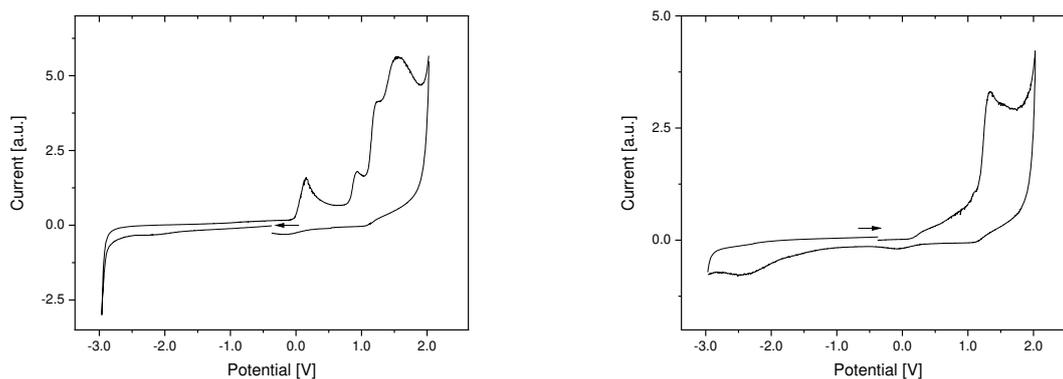
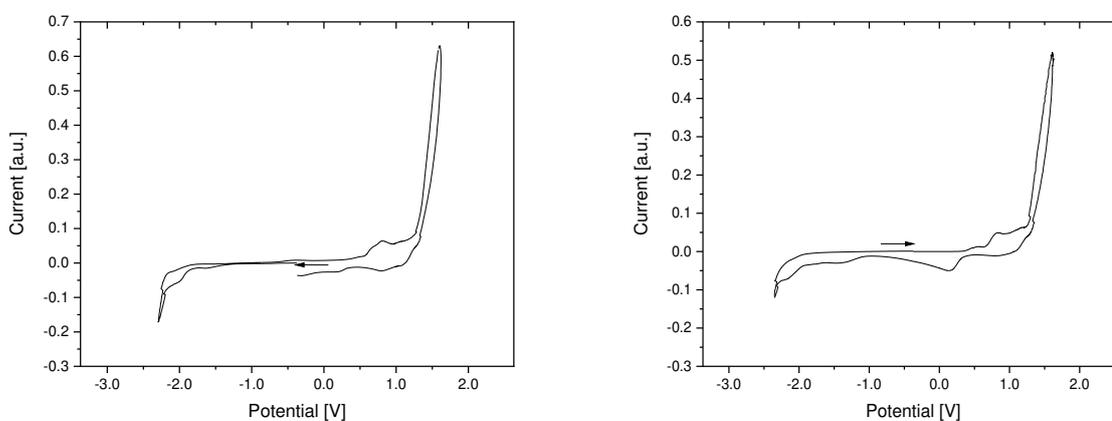
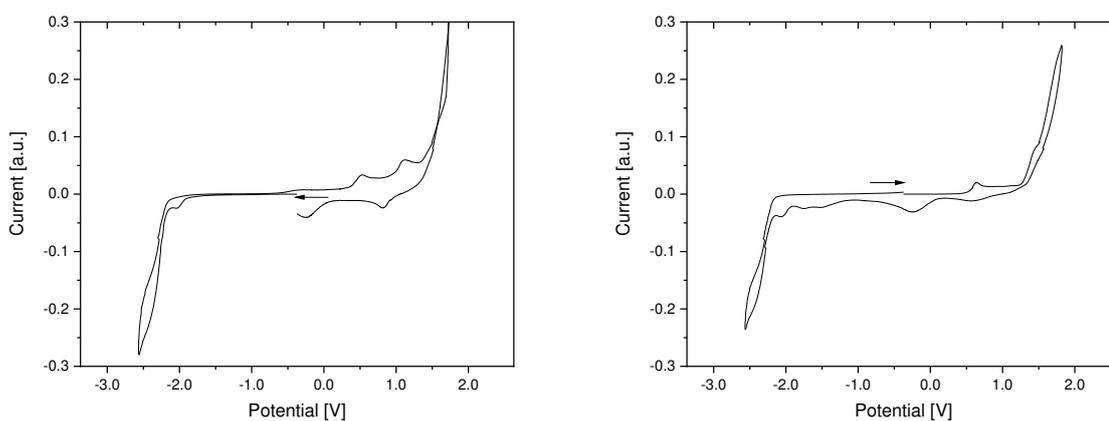
[Cu(Cp*)(IDipp)] (72)**[Cu(BINAP)(Cbz)] (81)****[Cu(BINAP)(Cbz)] (82)**

Abbildung 5.20: Zyklovoltammogramme der Komplexe [Cu(Cp*)(IDipp)] (72) und [Cu(BINAP)(Cbz^R)] (81/82) (in THF-Lösung, 0.1 M TBAPF, Scanrate 250 meV/s und Fc/Fc⁺ bei 0.63 V).

Abschließend möchte ich mich bei der langen Reihe an Personen bedanken, ohne deren maßgebliche wissenschaftliche und oder zwischenmenschliche Hilfe, diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Allen voran möchte ich mich von ganzem Herzen bei Prof. Dr. Andreas Steffen bedanken. Andreas, vielen Dank, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast, in deinem Arbeitskreis meine Promotion unter so freien Entfaltungsmöglichkeiten zu gestalten. Danke für die vielen konstruktiven und positiven Kritiken, die mir immer weitergeholfen haben.

Ebenfalls beim Kanalisieren meiner Ideen haben maßgeblich Dr. Markus Gernert und Dr. Benjamin Hupp geholfen. Markus und Benni, vielen Dank, dass ihr mir während meiner Promotion immer ein Vorbild wart. Ein besonderer Dank an dich Benni, dass du dir so viel Zeit für das Korrekturlesen dieser Arbeit genommen hast.

To all the other current and former members of the Steffen group, especially my phd colleagues Julia, Stefan, Lars, Hendrik, Justin, Mousree and Sachi, as well as Uwe and Jana, and the postdocs Carsten, Andrei and Ondřej, for keeping the laboratories running. Thank you for all solved crystal structures and all the calculations you run. Thank you for all the fun and discussions and beer we've drunk. Nicht zu vergessen seien hier natürlich Helga Schulte und Peggy Sieg ohne die im AK natürlich nichts laufen würde. Für ihre praktischen Beiträge zu dieser Arbeit möchte ich mich bei meinen Bachelorstudenten und Praktikanten bedanken. Paul, Andre, Katharina, Umut: Danke für eure tatkräftige Unterstützung.

Furthermore, I want to say thank you to Prof. Todd Marder and his group. I really appreciate the great first six months, you enabled for my PhD. Besonders Dr. Florian Kerner ein Dank, für das unermüdliche Messen meiner Einkristalle.

After the move to Dortmund, the workgroups of Prof. Dr. Guido Clever and Prof. Dr. Carsten Strohmann helped me a lot. Thank you for allowing me to use all your nice equipment. Special thanks to Jacopo, Irene, Qianqian, André, Kristina, Philip, Robin, Maike, Andreas, Becky and Felix, who helped me, at the devices, supervising practical courses and "beyond:").

Ebenfalls direkt nach dem Umzug, war die Möglichkeit, die für diese Arbeit essenziellen, spektroskopischen Messungen durchzuführen sehr beschränkt. Ich möchte deshalb Prof. Christian Strassert und seiner Arbeitsgruppe danken, mir die Möglichkeit gegeben zu haben, diese in Münster durchführen zu können.

Weiterhin möchte ich mich bei den zahlreichen Kooperationspartnern bedanken, durch die ein tieferer Einblick in die Grundlagen meiner wissenschaftlichen Arbeit möglich wurde oder ein Anwendungsbezug bewiesen werden konnte. Namentlich zu nennen sind hierbei Prof. Jens Pflaum, Dr. Christopher Larsen, Prof. Dr. Oliver Wenger und Prof. Dr. Michael Seitz. Der Dank gilt aber auch den zugehörigen Doktoranden und wissenschaftlichen Mitarbeitern.

Ferner möchte ich mich bei den Service-Abteilungen (NMR-Spektroskopie, CHN-Analyse, Massenspektrometrie, Röntgenstrukturanalyse, Technische Werkstatt, Glasbläserei) der Julius-Maximilians-Universität Würzburg und der Technischen Universität Dortmund bedanken. Die von Ihnen durchgeführten Messungen und angefertigten Glasgeräten, waren das Rückgrat dieser Arbeit.

Nicht zu vergessen, sollen die Beiträge meiner Kommilitonen sein, die mich im Studium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg und darüber hinaus, begleitet haben. Dr. Dustin Kaiser, Simon Rachor, Marvin Schock und Joshua Weinmann, ohne euch wäre ich gar nicht erst in die Lage gekommen, mit dieser Arbeit beginnen zu können.

Auch meinen Eltern, Alexandra und Alban, bin ich dankbar, die vieles für meinen Bruder und mich aufgegeben haben und mir meine Begeisterung für die Naturwissenschaften vermacht haben. Danke Mama, Danke Papa.

Worte für dich, Franzi, zu finden, ist beinahe unmöglich. Mit deiner unermüdlichen Opferbereitschaft hast du so vieles unschweigend ertragen. Mit deinem Rückhalt hast du mir die Kraft gegeben, diesen anspruchsvollen Lebensabschnitt zu meistern. Ich freue mich auf unseren weiteren gemeinsamen Lebensweg.