

Chirale Kupfer(I)-basierte TADF-Emitter

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

M. Sc. Laura Maria Schwarz

aus Freudenstadt

Tübingen

2019

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls
Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Prüfung:

14.02.2020

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Michael Seitz

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2017 bis Dezember 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. Lars Wesemann durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. Lars Wesemann, danke ich herzlich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die interessante Aufgabenstellung und die gute Betreuung und Unterstützung. Zudem danke ich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und das Interesse an meiner Arbeit.

Meiner Familie

„Lass deine Träume nicht nur Träume bleiben.“

Jack Johnson

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	2
2.1. Photophysikalische Grundlagen	2
2.1.1. Jablonski-Termschema	2
2.1.2. Franck-Condon-Prinzip und Stokes-Verschiebung	4
2.2. TADF und Chiralität	6
2.2.1. TADF und Molekülstruktur	6
2.2.2. Spin-Bahn-Kopplung und ΔE_{ST}	8
2.2.3. Kupferkomplexe	10
2.2.4. Chirale Verbindungen	11
2.2.5. Stand der Forschung	11
2.2.6. Beiträge der Arbeitsgruppe Wesemann	15
2.3. Optische Spektroskopie	17
2.3.1. Lumineszenzmessungen	17
2.3.2. Lebensdauer, ΔE_{ST} und Quantenausbeute	19
2.3.3. Messungen zur Chiralität	22
2.4. Organische lichtemittierende Dioden	24
2.4.1. Historische Entwicklung	25
2.4.2. Elektrolumineszenz	26
2.4.3. Aufbau und Funktion von OLED's	27
2.4.4. Ladungsträgerinjektion, Ladungsträgertransport und Rekombination	29
2.4.5. Externe Quantenausbeute und Quenching-Effekte	31
2.4.6. Chiralität und Bildschirmaufbau	32
3. Ziele der Arbeit	34
4. Ergebnisse und Diskussion	35
4.1. Allgemeines	35
4.1.1. Liganden	35
4.1.2. Komplexe	36

4.2. Ligandsynthesen	37
4.2.1. (<i>R/S</i>)-BOX ^{Ph-^{<i>i</i>}Pr} H (1)	37
4.2.2. (<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr} H (2)	41
4.2.3. (<i>R</i>)-BOX ^{Me-^{<i>i</i>}Pr} H (3)	42
4.3. Cu(I)((<i>R/S</i>)-BOX ^{Ph-^{<i>i</i>}Pr})(Co-Ligand)-Komplexe – Synthese und Analytik	43
4.3.1. Cu(I)((<i>R/S</i>)-BOX ^{Ph-^{<i>i</i>}Pr})(Xantphos) ((<i>R/S</i> -4)	44
4.3.2. Cu(I)((<i>R/S</i>)-BOX ^{Ph-^{<i>i</i>}Pr})(NiXantphos) ((<i>R/S</i> -5)	57
4.3.3. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-^{<i>i</i>}Pr})(ThiaXantphos) (6)	63
4.3.4. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-^{<i>i</i>}Pr})(DPEPhos) (7)	68
4.3.5. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-^{<i>i</i>}Pr})(dppf) (8)	70
4.3.6. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-^{<i>i</i>}Pr})(NHC) (9)/(10)	73
4.3.7. Zusammenfassung	77
4.4. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(Co-Ligand)-Komplexe – Synthese und Analytik	80
4.4.1. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(Xantphos) (11)	81
4.4.2. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(NiXantphos) (12)	87
4.4.3. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(ThiaXantphos) (13)	92
4.4.4. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(DPEPhos) (14)	96
4.4.5. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(dppb) (15)	101
4.4.6. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(dppf) (16)	105
4.4.7. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(PPh ₃) (17)	108
4.4.8. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-^{<i>i</i>}Pr})(PCy ₃) (18)	111
4.4.9. Zusammenfassung	115
4.5. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-^{<i>i</i>}Pr})(Co-Ligand)-Komplexe – Synthese und Analytik	118
4.5.1. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-^{<i>i</i>}Pr})(dppb) (19)	119
4.5.2. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-^{<i>i</i>}Pr})(Xantphos) (20)	123
4.5.3. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-^{<i>i</i>}Pr})(NiXantphos) (21)	129
4.5.4. [Cu(I)(<i>R</i>)-BOX ^{Me-^{<i>i</i>}Pr}] ₂ (dppf) (22)	133
4.5.5. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-^{<i>i</i>}Pr})(PCy ₃) (23)	135
4.5.6. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-^{<i>i</i>}Pr})(NHC) (24)/(25)	138
4.5.7. Zusammenfassung	143

5. Zusammenfassung

145

6. Experimenteller Teil	147
6.1. Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	147
6.2. Analytik	148
6.2.1. Kernresonanzspektroskopie	148
6.2.2. Röntgenstrukturanalyse	148
6.2.3. Elementaranalyse	149
6.2.4. Optische Spektroskopie	149
6.2.5. Elektrochemische Messungen	151
6.2.6. Massenspektrometrie	151
6.2.7. Quantenmechanische Rechnungen	152
6.3. Ligandsynthesen	153
6.3.1. (<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr} H ((R)-1)	153
6.3.2. (<i>S</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr} H ((S)-1)	154
6.4. Komplexverbindungen	155
6.4.1. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(Xantphos) ((R)-4)	155
6.4.2. Cu(I)((<i>S</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(Xantphos) ((S)-4)	157
6.4.3. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(NiXantphos) ((R)-5)	158
6.4.4. Cu(I)((<i>S</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(NiXantphos) ((S)-5)	159
6.4.5. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(ThiaXantphos) (6)	160
6.4.6. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(DPEPhos) (7)	161
6.4.7. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(dppf) (8)	162
6.4.8. [(<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr}] ⁻ Na ⁺ (ZP-9/10)	163
6.4.9. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(<i>i</i> Pr-NHC) (9)	163
6.4.10. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Ph-<i>i</i>Pr})(DIPP-NHC) (10)	164
6.4.11. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-<i>i</i>Pr})(Xantphos) (11)	165
6.4.12. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-<i>i</i>Pr})(NiXantphos) (12)	166
6.4.13. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-<i>i</i>Pr})(Thiaxantphos) (13)	167
6.4.14. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-<i>i</i>Pr})(DPEPhos) (14)	168
6.4.15. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-<i>i</i>Pr})(dppb) (15)	169
6.4.16. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-<i>i</i>Pr})(dppf) (16)	170
6.4.17. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-<i>i</i>Pr})(PPh ₃) ₂ (17)	171

6.4.18. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{CN-<i>i</i>Pr})(PCy ₃) (18)	171
6.4.19. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-<i>i</i>Pr})(dppb) (19)	172
6.4.20. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-<i>i</i>Pr})(Xantphos) (20)	173
6.4.21. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-<i>i</i>Pr})(NiXantphos) (21)	174
6.4.22. [Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-<i>i</i>Pr})] ₂ (dppf) (22)	175
6.4.23. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-<i>i</i>Pr})(PCy ₃) (23)	176
6.4.24. [(<i>R</i>)-BOX ^{Me-<i>i</i>Pr}] ⁻ Na ⁺ (ZP-24/25)	176
6.4.25. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-<i>i</i>Pr})(<i>i</i> Pr-NHC) (24)	177
6.4.26. Cu(I)((<i>R</i>)-BOX ^{Me-<i>i</i>Pr})(DIPP-NHC) (25)	178

Literatur **179**

A. Anhang **198**

A.1. Abkürzungsverzeichnis	198
A.2. Lumineszenzspektren	200
A.3. NMR-Spektren	201
A.4. Lumineszenzfotos	202
A.5. Kristallstrukturdaten	203
A.6. Daten der TDDFT-Rechnung	210
A.7. Verbindungen	224

1. Einleitung

Licht. Ein Phänomen, das für das Leben auf der Welt verantwortlich ist. Durch die Sonne ist die Helligkeit tagsüber von der Natur gegeben. Nachts muss auf technische Innovationen zurückgegriffen werden, um Licht zu erzeugen. Diese lassen unseren Planeten auch bei Dunkelheit strahlen (Abbildung 1).



Abbildung 1: Aufnahme einer Stadt bei Nacht. Das Bild wurde vom deutschen Astronauten *A. Gerst* bei seinem Aufenthalt auf der Internationalen Raumstation (ISS) aufgenommen und auf einer Online-Plattform veröffentlicht.^[1]

Die wohl bekannteste und älteste Lichtquelle stellt das Feuer da. Diese wurde viele Jahrtausende verwendet und weiterentwickelt und in Öllampen und Kerzen verwendet. Um 1800 wurden dann effizientere Beleuchtungsmittel entdeckt, die auf Gas oder Petroleum basierten. Der Durchbruch gelang 1880 *T. Edison* mit der Entwicklung der marktfähigen Glühlampe.^[2] Auf dieser Basis wurden bis heute immer effizientere Leuchtquellen entwickelt. Die neueste Innovation gilt den organischen leuchtmitternden Dioden (OLED: Organic Light Emitting Diode). Diese bieten im Vergleich zu bis dahin verwendeten Leuchtmitteln vor allem anwendungstechnisch ein hohes Potential. Bauteile können durch OLEDs dünner aufgebaut werden und sind somit auch leichter. Außerdem können sie biegsam gestaltet werden, was eine enorme Flexibilität in der Bildschirmgestaltung mit sich bringt. Ein weiterer ökologischer Vorteil liegt im geringeren Stromverbrauch, da auf die Hintergrundbeleuchtung verzichtet werden kann. Der größte Vorteil liegt allerdings in ihrer Effizienz, die im Vergleich zu bisher verwendeten Leuchtmitteln um ein Vielfaches größer ist.^[3] Um das Licht, das von einer OLED ausgeht, zu erzeugen, werden unter anderem Verbindungen benötigt, die in der Lage sind, photochemisch bzw. elektrochemisch Licht zu emittieren. Mit der Synthese und den Eigenschaften einer Gruppe solcher Verbindungen beschäftigt sich diese Arbeit.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Photophysikalische Grundlagen

Erste Anhaltspunkte über die Eignung einer Verbindung als OLED-Emitter liefert dessen Photolumineszenz. Hierbei wird ein Molekül durch Absorption eines Photons in dessen angeregten Zustand überführt. Aus diesem angeregten Zustand kann die Verbindung nun durch strahlende und nicht-strahlende Prozesse desaktiviert werden.

2.1.1. Jablonski-Termschema

Photophysikalische Prozesse können anschaulich durch ein von *A. Jablonski* im Jahre 1933 entwickeltes und über die Jahre erweitertes Termschema dargestellt werden (Abbildung 2).^[4,5] Hierbei sind neben dem elektronischen Singulett-Grundzustand ($S_{n=0}$) und den elektronisch angeregten Singulett- und Triplettzuständen ($S_{n=1,2,\dots}$, $T_{n=1,\dots}$; dickere Linien in Abbildung 2) und den Schwingungsniveaus (v) der jeweiligen elektronischen Zustände ($S_{n=1,2,\dots}^{v=1,2,\dots}$, $T_{n=1,2,\dots}^{v=1,2,\dots}$; schmalere Linien in Abbildung 2) auch strahlende und strahlungslose Desaktivierungsprozesse gezeigt. Rotationsniveaus sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Absorption: Durch Aufnahme von Energie $E = h\nu$, z.B. in Form von UV-Licht kann eine Verbindung in einen angeregten Singulettzustand (S_n^v) überführt werden. In welchen Zustand (S_n^v) angeregt wird, wird durch das Franck-Condon-Prinzip beschrieben (siehe Kapitel 2.1.2). Die im Anschluss stattfindende Desaktivierung des Teilchens kann durch strahlungslose und strahlende Prozesse erfolgen.

Strahlungslose Prozesse: Aufgrund von *Kasha's Regel* kann spontane Emission nur aus dem niedrigsten angeregten Zustand ($S_{n=1}^{v=0}$; $T_{n=1}^{v=0}$) stattfinden.^[6] Um in diesen angeregten Zustand zu gelangen, kann das angeregte Molekül durch Stöße mit Teilchen aus der Umgebung strahlungslos Energie abgeben. Diese strahlungslose Desaktivierung wird als *innere Umwandlung (IC: Internal Conversion)* bezeichnet. Hierbei geht die angeregte Verbindung aus einem angeregten Zustand (z.B. $S_{n=3}^{v=0,1,\dots}$) in ein energetisch tieferes Niveau (z.B. $S_{n=2}^{v=1,2,\dots}$) unter Erhalt der Spinmultiplizität der Elektronen über. IC tritt auf, wenn sich zwei Potentialkurven elektronischer Zustände schneiden. Tritt eine Änderung der Multiplizität auf, spricht man von einem *Interkombinationsübergang (ISC: InterSystem Crossing)*. Hierbei wechselt die Verbindung strahlungslos unter Spinumkehr eines Elektrons vom niedrigsten

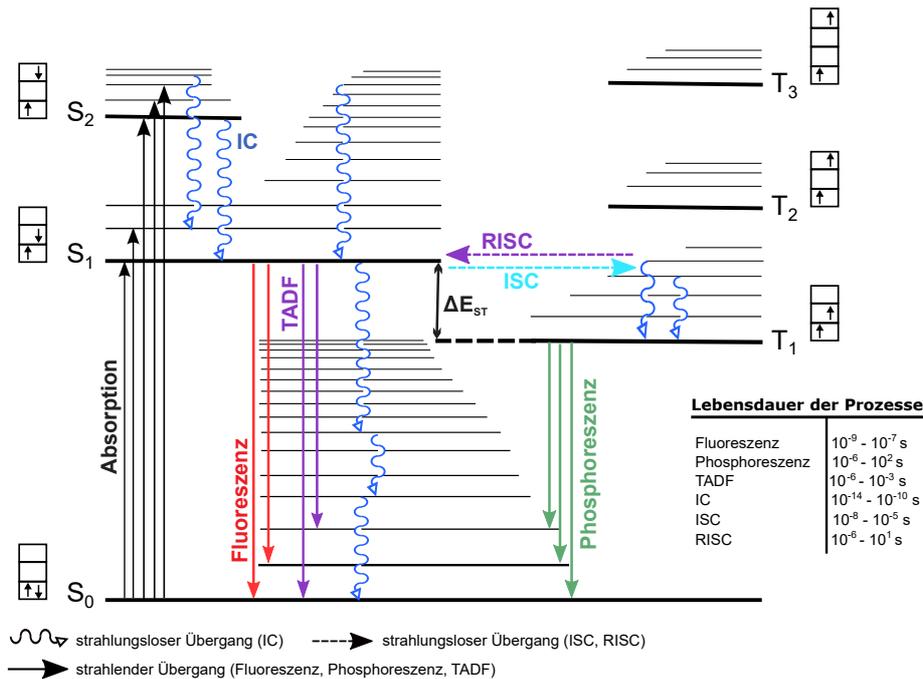


Abbildung 2: Nicht maßstabsgetreues erweitertes Jablonski-Termschema.^[7-9] Gezeigt sind neben einigen Singulett (S_n)- und Triplettzuständen (T_n) auch strahlende und strahlungslose Übergänge. IC = Internal Conversion; ISC = InterSystem Crossing; RISC = Reverse InterSystem Crossing; TADF = Thermally Activated Delayed Fluorescence. Außerdem sind die Lebensdauern der einzelnen Prozesse tabelliert.

angeregten Singulettgrundzustand ($S_{n=1}^{v=0}$) in ein angeregtes Schwingungsniveau eines Triplettzustandes $T_{n=1}^{v=1,2,\dots}$. Dieser Übergang ist verboten. Die Wahrscheinlichkeit, dass er trotzdem stattfindet, nimmt allerdings mit wachsender Spin-Bahn-Kopplung (SOC: Spin-Orbit Coupling), also mit steigender Ordnungszahl der Elemente zu (siehe hierzu auch Kapitel 2.2.2). Der *rückwärtige Interkombinationsvorgang* (RISC: Reverse InterSystem Crossing)^[10,11] beschreibt die thermische Rückbesetzung aus dem angeregten Triplettzustand ($T_{n=1}^{v=0,1,\dots}$) in den angeregten Singulettzustand ($S_{n=1}^{v=0,1,\dots}$).

Strahlende Prozesse: Befindet sich die Verbindung nach den strahlungslosen Desaktivierungsprozessen im niedrigsten angeregten Singulettzustand ($S_{n=1}^{v=0}$), kann *Fluoreszenz* auftreten. Dieser Prozess erfolgt nach dem *Franck-Condon-Prinzip* in ein Schwingungsniveau des Singulettgrundzustandes ($S_{n=0}^{v=1,2,\dots}$) mit anschließender inneren Umwandlung (siehe Kapitel 2.1.2). Erfolgt die Emission aus dem niedrigsten angeregten Triplettzustand $T_{n=1}^{v=0}$, spricht man von *Phosphoreszenz*. Diese tritt bei Elementen mit großer SOC und somit großem ΔE_{ST} auf (siehe Kapitel 2.2.2). Da während der Emission ein Elektronen-Spin geändert wird, sind die Lebensdauern der Phosphoreszenz deutlich länger als die der Fluoreszenz.^[12] Liegt nun ein kleiner Singulett-Triplett-Abstand vor, kann durch RISC der $S_{n=1}^{v=0,1,\dots}$ Zustand rückbesetzt werden.

Der im Anschluss stattfindende strahlende Übergang wird als *Thermisch Aktivierte Verzögerte Fluoreszenz (TADF: Thermally Activated Delayed Fluorescence)* bezeichnet. Dieser unterscheidet sich von der Fluoreszenz lediglich in seiner etwas längeren Lebensdauer.^[10,11] Zur genaueren Erklärung siehe Kapitel 2.2.

2.1.2. Franck-Condon-Prinzip und Stokes-Verschiebung

Um die Schwingungsstruktur vibronischer Übergänge in Elektronenspektren erklären zu können, kann das *Franck-Condon-Prinzip* angewandt werden.^[13,14] Dieses besagt, dass ein elektronischer Übergang zwischen den Zuständen mit 10^{-15} s so schnell stattfindet, dass die im Vergleich zu den Elektronen, schweren Atomkerne keine Zeit haben, darauf zu reagieren (als Basis dient hier die Born-Oppenheimer-Näherung^[15]). Findet nun ein Übergang zwischen zwei quantenmechanischen Zuständen statt, ist die Wahrscheinlichkeit, mit der der Übergang stattfindet, proportional zum Überlappungsintegral der Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes. Die Anregung erfolgt in der Regel aus der Gleichgewichtsgeometrie der Kerne R_e des elektronischen Grundzustandes, wobei temperaturabhängig mindestens das Nullpunkts-Schwingungsniveau besetzt ist. Der eigentliche Übergang wird aufgrund des Franck-Condon-Prinzips als vertikaler Übergang dargestellt.^[12,16,17]

Ob ein Übergang zwischen zwei Zuständen erlaubt oder verboten ist, lässt sich quantenmechanisch durch das Übergangsdipolmoment μ_{EA} beschreiben (Gleichung 1). Klassisch betrachtet, beschreibt dieses die Änderung des Dipolmoments des Moleküls vom elektronischen Grundzustand zum entsprechenden angeregten Zustand und schwingt dabei mit der Frequenz des elektromagnetischen Feldes.

$$\mu_{EA} = \int \Psi_E^* \hat{\mu} \Psi_A d\tau \quad (1)$$

Hierbei beschreibt Ψ_E die Wellenfunktion des Endzustandes und Ψ_A die Wellenfunktion des Anfangszustands. Der Operator des elektrischen Dipolmoments $\hat{\mu}$ setzt sich hierbei aus dem Anteil der Elektronen ($\hat{\mu}_e$) und der Kerne ($\hat{\mu}_K$) im System zusammen.

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_K = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_I Z_I \mathbf{R}_I \quad (2)$$

Hierbei ist e die Elementarladung eines Elektrons, r_i beschreibt die Koordinaten des Elektrons, eZ_I sind die Ladungen der Atomkerne und R_I sind die Koordinaten der Atomkerne.

Die Intensität dieses Übergangs μ_{EA} ergibt sich aus dem Betragsquadrat $|\mu_{EA}|^2$, welches wiederum proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals ist. Letzteres gibt das Maß der Überlappung der Wellenfunktionen des Anfang- und Endzustandes an.^[12,18]

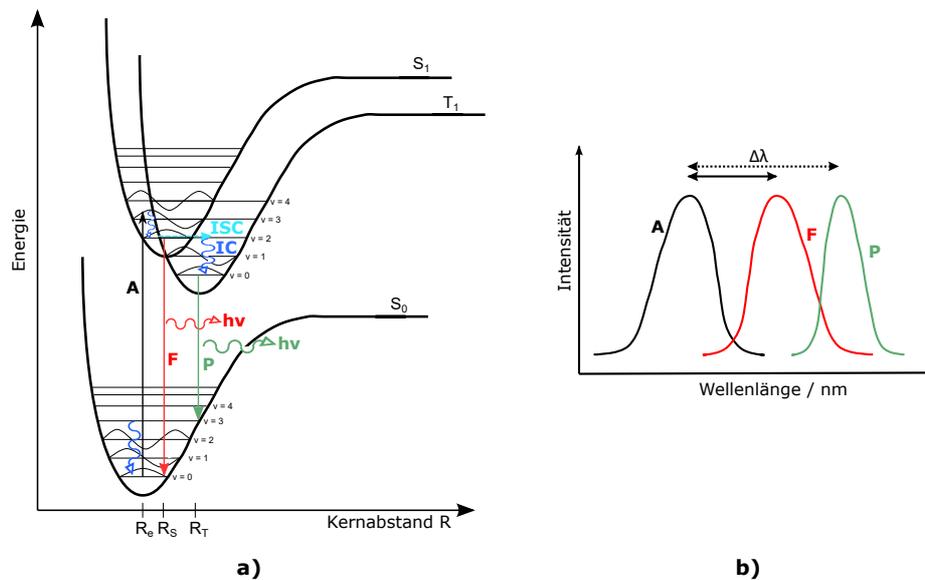


Abbildung 3: a) Darstellung des Franck-Condon-Prinzips anhand anharmonischer Oszillatoren. Die dicken Linien stellen die elektronischen Zustände dar, die dünnen die Schwingungsniveaus. Hier sind teilweise die zugehörigen Schwingungswellenfunktionen eingezeichnet. E ist die Energie der Niveaus, R_e der Kernabstand im Gleichgewicht, R_S/T der Kernabstand im angeregten Singulett-/ Tripletzustand. Außerdem ist der vertikale Übergang der Absorption A , sowie strahlungslose (ISC, IC) und strahlende (F/ P) Prozesse gezeigt. b) Einfaches Beispiel der Stokes-Verschiebung. Hierbei ist $\Delta\lambda$ die Differenz der Maxima zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum.^[9]

Hat ein Übergang in ein höheres elektronisches Niveau stattgefunden, braucht das System eine gewisse Zeit, um sich zu reorganisieren, bevor es in den Grundzustand übergehen kann. Hierbei wird Energie an die Umgebung abgegeben. Dementsprechend sind Emissionsspektren im Vergleich zu Absorptionsspektren bathochrom im Spektrum verschoben ($E \sim \frac{1}{\lambda}$). Dabei wird die Differenz zwischen langwelligster Absorptions- und kurzwelligster Emissionsbande ($\Delta\lambda$) als *Stokes-Shift* bezeichnet (Abbildung 3b).^[19] Je größer die Reorganisation nach der Anregung ist, desto größer ist der Stokes-Shift. Die Emissionsspektren phosphoreszenter Verbindungen sind aufgrund der Änderung ihrer Spinmultiplizität und der somit einhergehenden größeren Reorganisationsenergie des Systems zu größeren Wellenlängen verschoben als bei fluoreszenten Verbindungen. Da bei TADF die Emission durch den Singulettzustand stark beeinflusst wird, verhält sich der Stokes-Shift vergleichbar mit dem von Fluoreszenz-Emissionen, wobei

die Lebensdauer der Emission um 1-2 Größenordnungen länger ist. Je starrer also das System im angeregten Zustand ist, desto weniger Reorganisationsenergie geht verloren. Emitter benötigen demnach starre Systeme mit geringer Reorganisationsenergie, also geringem Stokes-Shift, um effizient zu sein.^[11,20] Können die Zustände, in die absorbiert bzw. emittiert wird, nicht genauer bestimmt werden, wird auch von einem *Stokes-like Shift* gesprochen.^[21]

2.2. TADF und Chiralität

Da sich diese Arbeit hauptsächlich mit potentiellen TADF-Emittern beschäftigt, soll hier ein detaillierterer Einblick über die Funktionsweise und die Voraussetzungen dieser Lumineszenzart gegeben werden. Außerdem soll erläutert werden, wie durch elektronische Änderungen im System Einfluss auf die Lage der Grenzorbitale genommen werden kann. Neben TADF soll auch auf die Chiralität eingegangen werden. Hierbei liegt der Fokus darauf, wie diese synthetisch in den Emitter eingebracht werden kann, um später im Bauteil von Nutzen zu sein (Kapitel 2.4.6).

2.2.1. TADF und Molekülstruktur

Um TADF zu zeigen, muss eine Verbindung nach Anregung zuerst durch ISC in den Triplettzustand übergehen. Liegt nun der Singulettzustand bei Raumtemperatur energetisch nahe am Triplettzustand, kann eine strahlungslose Rückbesetzung vom Triplettzustand in den Singulettzustand stattfinden (RISC). Im Anschluss kann die Verbindung durch verzögerte Fluoreszenz in den Grundzustand übergehen. Da dieser Vorgang thermisch aktiviert wird und ein Elektron des Moleküls zweimal seinen Spin ändern muss, bevor Strahlung abgegeben werden kann, wird auch von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz gesprochen. Die Lebensdauer (τ) der TADF liegt zwischen der prompten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz. Hier liegt der große Vorteil von TADF-Verbindungen in Anwendungen. Die Ansteuerung der einzelnen Pixel kann so viel schneller erfolgen als bei Bildschirmen mit phosphoreszenten Materialien. Ein weiterer nicht zu verachtender Vorteil von TADF-Emittern ist der, dass deren interne Fluoreszenzquantenausbeute (IQE: Internal Quantumefficiency) 100 % betragen kann. Laut Spinstatistik liegt diese bei reinen Fluoreszenzemittern in OLED's bei maximal 25 %, da für jeden gebildeten Singulettzustand drei Triplettzustände gebildet werden (genauerer hierzu siehe Kapitel 2.4.2).^[10,22]

Damit der Singulett-Triplett-Übergang (sowie auch der anschließende Triplett-Singulett-Übergang) stattfinden kann, müssen einige Voraussetzungen gegeben sein. Diese können hauptsächlich über die Molekülgeometrie bestimmt und gesteuert werden. Hierfür müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- der Abstand ΔE_{ST} zwischen dem niedrigsten angeregten Singulett- und dem zugehörigen niedrigsten angeregten Triplettzustand sollte möglichst klein sein.^[23] Dies wird über die Molekülgeometrie erreicht. Hierfür müssen starke intramolekulare Charge-Transfer (CT)-Übergänge im System möglich sein. Dies wird durch die räumliche Trennung des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) begünstigt. Die räumliche Trennung erfolgt am Besten durch Platzierung der Donor- und Akzeptoreinheiten auf verschiedenen Struktureinheiten der Verbindung, die orthogonal zueinander stehen (Abbildung 4). So kann eine minimale Überlappung der Grenzorbitale gewährleistet werden und die Austauschenergie bleibt gering.^[24,25] Häufig werden bei organischen Molekülen noch sogenannte „Linker“ zwischen Donor und Akzeptor eingebracht. Dies führt zu höheren Ratenkonstanten und Quantenausbeuten (siehe Abbildung 4b).^[26,27]
- Zwischen dem Singulett- und Triplettzustand muss ein thermisches Gleichgewicht bestehen, das sich schneller einstellt, als unerwünschte Lumineszenzprozesse (siehe auch Kapitel 2.3.2).
- Strahlungslose Desaktivierungen müssen unterdrückt werden. Dies kann über starre Systeme verwirklicht werden, die auch im angeregten Zustand ihre Struktur wenig verändern. Hierbei müssen auch Schwingungsrelaxationen wie C-H Quenching berücksichtigt werden.^[28]

Da die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Singulett und Triplettzustand einer Boltzmann-Verteilung¹ folgt, kann über $\Delta E_{ST} = k_B T$ die Energie, die bei einer Temperatur T thermisch verfügbar ist, berechnet werden (für $T = 300 \text{ K}$ beträgt $\Delta E_{ST} = 26 \text{ meV}$ (210 cm^{-1})). Der maximale Wert, den der Singulett-Triplett-Abstand (ΔE_{ST}) bei einem TADF-Emitter haben sollte, liegt bei 10^3 cm^{-1} ($0,12 \text{ eV}$).^[10]

¹ k_B beschreibt die Boltzmann-Konstante und beträgt $8,617333262145 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$.^[12]

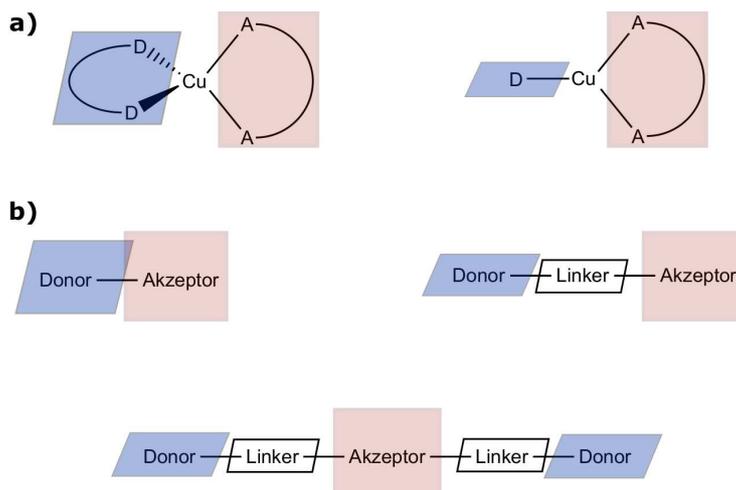


Abbildung 4: Orthogonale Donor-Akzeptor-Systeme. **a)** tetragonale und trigonale koordinierte Kupfer(I)-Komplexe und **b)** mögliche (über einen Linker verbundene) Donor-Akzeptor-Systeme organischer Verbindungen.

2.2.2. Spin-Bahn-Kopplung und ΔE_{ST}

Um den Übergang zwischen Singulett- und Triplettzustand besser verstehen zu können, soll kurz auf die *Spin-Bahn-Kopplung* (SOC) eingegangen werden. Um die SOC verstehen zu können, muss man wissen, dass jedes Elektron einen Spin hat und somit ein magnetisches Moment besitzt. Da die Elektronen zusätzlich um den Atomkern kreisen, dies wird durch den Bahndrehimpuls beschrieben, resultiert auch hier ein magnetisches Moment.^[12] Der Radius (r) der Bahn, auf der das Elektron hierbei rotiert, hängt folgendermaßen von der Ordnungszahl (Z) ab:

$$r \sim \frac{1}{Z} \quad (3)$$

Wechselwirken nun die magnetischen Momente von Spin und Bahn miteinander, resultiert dies in einer Spin-Bahn-Kopplung. Die Energie kann beschrieben werden durch:^[20,29]

$$\Delta E_{SOC} = \frac{Ze^2 \mu_0 \cdot \vec{S} \cdot \vec{L}}{8\pi m_e \cdot r^3} \quad (4)$$

Hierbei beschreibt e die Elektronenladung, μ_0 die magnetische Feldkonstante, m_e die Elektronenmasse, \vec{S} den Gesamtspin und \vec{L} den Gesamtbahndrehimpuls.

Somit ergibt sich die folgende Proportionalität zwischen der Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie ΔE_{SOC} und der Ordnungszahl:^[12,20,29]

$$\Delta E_{\text{SOC}} \sim Z^4 \quad (5)$$

Hieraus ist nun ersichtlich, dass Emitter basierend auf Iridium- ($Z = 77$) oder Platin-Komplexen ($Z = 78$) eine starke SOC ($\zeta(\text{Ir})_{5d} = 4430 \text{ cm}^{-1}$; $\zeta(\text{Pt})_{5d} = 4430 \text{ cm}^{-1}$)^[30] aufweisen und somit dominant aus dem Triplettzustand emittieren können. Kupfer hingegen mit einer Ordnungszahl von $Z = 29$, hat eine deutlich geringere SOC ($\zeta(\text{Cu}) = 851 \text{ cm}^{-1}$)^[31], was zu einem TADF-Mechanismus führen kann.

Das Überlappungsintegral ($S_{\text{H,L}}$) der Wellenfunktionen der Grenzorbitale ist von grundlegender Bedeutung für die Aufspaltung von ΔE_{ST} . Nach Anregung einer Verbindung kann diese, je nach Anordnung der Spins der Elektronen, im Singulett ($\uparrow\downarrow$)- oder im Triplett ($\uparrow\uparrow$)-Zustand vorliegen. Hierbei wird ein Energieunterschied zwischen beiden Zuständen erhalten, der anhand des *Pauli-Prinzips* erklärt werden kann.^[12] Liegt ein Singulett-Zustand vor, kommen sich die beiden gepaarten Elektronen nahe, ihre Coulomb-Abstoßung ist groß. Im Triplett-Zustand liegen ungepaarte Elektronenspins vor. Die Elektronen kommen sich deutlich weniger nahe, was zu einer kleinen Coulomb-Abstoßung führt. Hier liegt der Grund, wieso der Triplettzustand energetisch immer unter dem Singulettzustand zu liegen kommt. Quantenmechanisch lässt sich nun zeigen,^[32,33] dass der Energieunterschied des Singulett- und Triplett-Zustands proportional zum Überlappungsintegral $S_{\text{H,L}}$ der Wellenfunktionen der Grenzorbitale ist. Ist $S_{\text{H,L}}$ groß, erhält man eine große energetische Aufspaltung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand. Ist $S_{\text{H,L}}$ aber klein, so wird auch der Abstand ΔE_{ST} klein.^[32,33]

Da einer der wichtigsten Parameter eines TADF-Emitters die Ratenkonstante des ISC/RISC ($k_{\text{ISC,RISC}}$) ist und diese auch durch Moleküldesign maßgeblich beeinflusst werden kann, soll hier auch kurz darauf eingegangen werden. Sie kann quantenmechanisch wie folgt beschrieben werden:^[32]

$$k_{\text{ISC,RISC}} \sim \frac{\langle \Psi_A | H_{\text{SOC}} | \Psi_E \rangle^2}{(\Delta E_{\text{ST}})^2} \quad (6)$$

Hierbei beschreiben Ψ_A und Ψ_E die Wellenfunktionen des Anfangs-/Endzustandes und H_{SOC} den Hamiltonoperator der SOC.

Die Wahrscheinlichkeit für ISC/RISC hängt also nicht nur davon ab, wie stark SOC stattfindet (Zähler in Gleichung 6), sondern auch vom energetischen Abstand zwischen Singulett- und Triplett-Zustand.

Je kleiner dieser ist, desto eher kann ein Interkombinationsvorgang stattfinden. Daher können auch rein organische Verbindungen, die kein Schwermetallatom mit SOC beinhalten, TADF zeigen, sofern durch ihre Molekülgeometrie ein kleines ΔE_{ST} gegeben ist.

2.2.3. Kupferkomplexe

Kupfer ist eines der häufigsten Elemente in der Erdkruste. Es liegt gediegen oder in Form von Mineralien wie z.B. Kupferkies vor. Bereits vor vielen Jahrtausenden wurde Kupfer in Form von Legierungen wie Bronze oder Messing verwendet. Da Kupfer auf der Erde in großen natürlichen Mengen vorkommt, ist es im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen kostengünstig, gut zugänglich und somit für Anwendungen gut geeignet. Heutzutage wird es zum Beispiel in Münzen, elektrischen Leitungen oder in Form von Kupferkomplexen in optoelektronischen Bauteilen verwendet.^[34–36] Bei Letzterem sind diese von Vorteil, da sie z.B. auf OLED's durch Aufdampfverfahren aufgebracht werden können (siehe Kapitel 2.4.3).^[37]

Kupferkomplexe liegen meist in den Oxidationsstufen +I (d^{10}) und +II (d^9) vor. Für lumineszente Anwendungen ist lediglich Kupfer(I) (d^{10}) von Bedeutung, da hier eine vollbesetzte d-Schale vorliegt und somit lumineszierende CT-Übergänge stattfinden können. Die Koordination der meist bidentaten Liganden erfolgt tetraedrisch. Hierbei wird die Entartung der d-Orbitale eines kugelsymmetrischen Ligandenfelds teilweise aufgehoben. Dabei werden die Orbitale d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} energetisch angehoben und d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ energetisch abgesenkt. Für eine d^{10} -Konfiguration ist die resultierende Ligandenfeldstabilisierungsenergie demnach null.^[37–39] Durch die räumliche Anordnung der zweizähligen Liganden im Tetraeder stehen diese paarweise nahezu orthogonal zueinander (Kapitel 2.2.1). Da sowohl HOMO als auch LUMO räumlich getrennt sind, kann durch elektronische Veränderung der Liganden der HOMO-LUMO-Abstand variiert werden (z.B. durch Einführung funktioneller Gruppen). So können gezielt die Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen gesteuert werden. Die Liganden können dabei homoleptisch oder heteroleptisch sein.^[40–45] Der Vorteil heteroleptischer Liganden, also zweier unterschiedlicher Ligandensysteme liegt darin, dass man ein elektronenreiches (Donor; HOMO) und ein elektronenarmes (Akzeptor; LUMO) System verwenden kann, welche über CT-Übergänge miteinander wechselwirken können.^[37] Erste Untersuchungen hierzu wurden 1978 von *McMillin et al.* durchgeführt.^[46] Welche Liganden für Cu(I) am Besten geeignet sind, lässt sich über das HSAB-Prinzip (hard and soft acids and bases) abschätzen. Da Cu(I) eine weiche Säure ist, sollten weiche Basen als Liganden in Frage kommen. Als weiche Basen gelten hierbei z.B. Phosphane (PR_3), S-Heterozyklen

(Thiophen etc.) oder auch Aromaten. Außerdem gibt es Grenzfälle wie Amine (NR_3) oder N-Heterozyklen (Pyridin, etc.).^[39]

Cu(II)-Verbindungen sind für lumineszente Anwendungen nicht geeignet, da hier keine vollbesetzte d-Schale vorliegt und somit bei elektronischer Anregung der Verbindung Übergänge in das metallzentrierte d-Orbital stattfinden können, welche meist strahlungslos desaktiviert werden.^[37]

2.2.4. Chirale Verbindungen

Chirale Moleküle sind im klassischen Sinne so definiert, dass keine Drehspiegelachse in der Verbindung vorliegt. Sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Chemie ist Chiralität beispielsweise zu realisieren, indem an ein Kohlenstoffatom oder Metallzentrum vier verschiedene Liganden gebunden sind. Enantiomerenreine Verbindungen sind chirale Verbindungen, bei denen lediglich ein Stereoisomer vorliegt. In einer Verbindung sind laut Stereochemie 2^n Stereoisomere möglich (n = Anzahl der Stereoelemente). Hierbei kann es sich z.B. um Enantiomere oder Diastereomere handeln.^[47,48] Anwendung finden enantiomerenreine Verbindungen heutzutage häufig in der enantioselektiven Katalyse.^[49–52] Verbindungen, die in einem Enantiomerenüberschuss vorliegen, haben außerdem einige charakteristische Eigenschaften. Sie sind zum Beispiel in der Lage, linear polarisiertes Licht um einen gewissen Winkel zu drehen. Außerdem können sie zirkular polarisiertes Licht absorbieren und emittieren (Kapitel 2.3). Letztere Fähigkeit wurde in den letzten Jahren immer stärker in optoelektronischen Bauteilen ausgenutzt.^[53,54] Hierauf soll in Kapitel 2.2.5 genauer eingegangen werden.

2.2.5. Stand der Forschung

Die erste detaillierte Beschreibung von TADF, bzw. damals noch *E-type fluorescence* genannt, wurde 1961 von *Parker* und *Hatchard* publiziert.^[55,56] Hierbei handelte es sich um Eosin. Zwei Jahre später folgte eine weitere Veröffentlichung.^[57] Ab 1970 wurden vermehrt aromatische Systeme wie Benzil, Benzophenon, Anthrachinon und Thione auf TADF untersucht. Hier war ΔE_{ST} allerdings noch relativ groß.^[58–62] 1980 konnten *Blasse et al.* an $[\text{Cu}(\text{I})(\text{PPH}_3)_2(\text{phen})]\text{BF}_4$ TADF nachweisen.^[63] Hierauf folgten in den darauffolgenden Jahren weitere Publikationen über TADF-Kupfer(I)-Komplexe.^[64–66] 1996 entdeckten *Berberan-Santos et al.* TADF an C_{70} Fullerenen ($\Delta E_{\text{ST}} = 0,26 \text{ eV}$).^[67] Der Durchbruch für die Anwendung von TADF-Emittern in OLED's gelang 2009 *Adachi et al.*^[68] Hierbei wurde als Emitter eine Sn^{4+} -Porphorin-Verbindung verwendet. Die Effizienz dieser OLED war allerdings noch

sehr gering. *Deaton et al.* veröffentlichte 2010 den ersten OLED-Aufbau, in dem ein Kupfer(I)komplex ($[\text{Cu}(\text{PNP}-t\text{Bu})_2]$) als Emmitter verwendet wurde.^[69] Weitere wichtige Arbeiten wurden ab 2011 von der Arbeitsgruppe um *Adachi* veröffentlicht.^[11,70–74] Hierbei handelte es sich um organische Verbindungen, die ihr HOMO und LUMO auf getrennten Einheiten in der Verbindung lokalisiert haben (siehe auch Kapitel 2.2.1) und um einen Exziplex, der aus einem Donor- und einem Akzeptor-Teil besteht. Abbildung 5 zeigt einige ausgewählte Beispiele an organischen Emitterverbindungen, ihre Donor- und Akzeptoreinheit sowie deren Singulett-/ Triplettabstand (ΔE_{ST}).

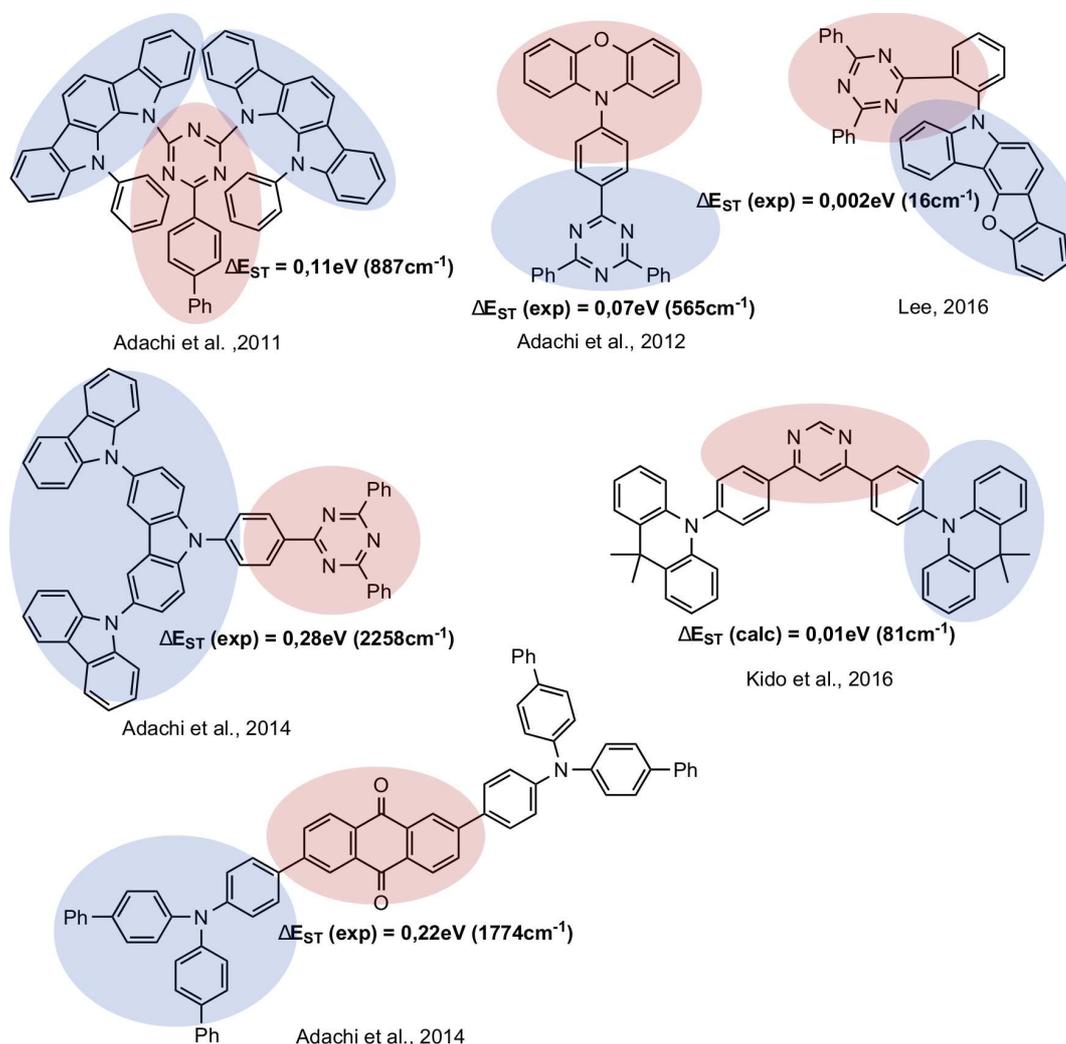


Abbildung 5: Ausgewählte Beispiele einiger organischer Emitterverbindungen.^[26,70,72,75–77] Die elektronenreichen Teile (Donoren) sind blau dargestellt, die elektronenarmen (Akzeptoren) rot. Außerdem ist der Energieunterschied der Singulett-/ Triplettabstände ΔE_{ST} angegeben.

2011 stellte *Yersin et al.* weitere Cu(I)-Komplexe ($\text{Cu}(\text{pop})(\text{NN})$) vor, die TADF zeigen.^[78] Diese waren in sich neutral, da die positive Ladung am Kupfer und die Negative am Stickstoffliganden (Borat) zentriert war. 2012 wurden weitere Cu(I)-Emitter auf die Lumineszenzeigenschaften von *Adachi et al.*

untersucht.^[28] Hierbei wurde das Augenmerk auch auf die Unterdrückung von nichtradiativen Prozessen gelegt. 2013 wurden von *Bräse et al.* neutrale Kupfer(I)-TADF-Emitter veröffentlicht, die auf Pyridyltetrazolat-Liganden und Phosphan Co-Liganden beruhen.^[43] Abbildung 6 zeigt einige Beispiele an Cu(I)-TADF-Emittern.

Auf Basis dieser Vorarbeiten wurden bis heute zahlreiche weitere organische TADF-Emitter^[79–111] und auch Kupfer(I)-TADF-Emitter^[22,28,35,112–131] synthetisiert und charakterisiert.

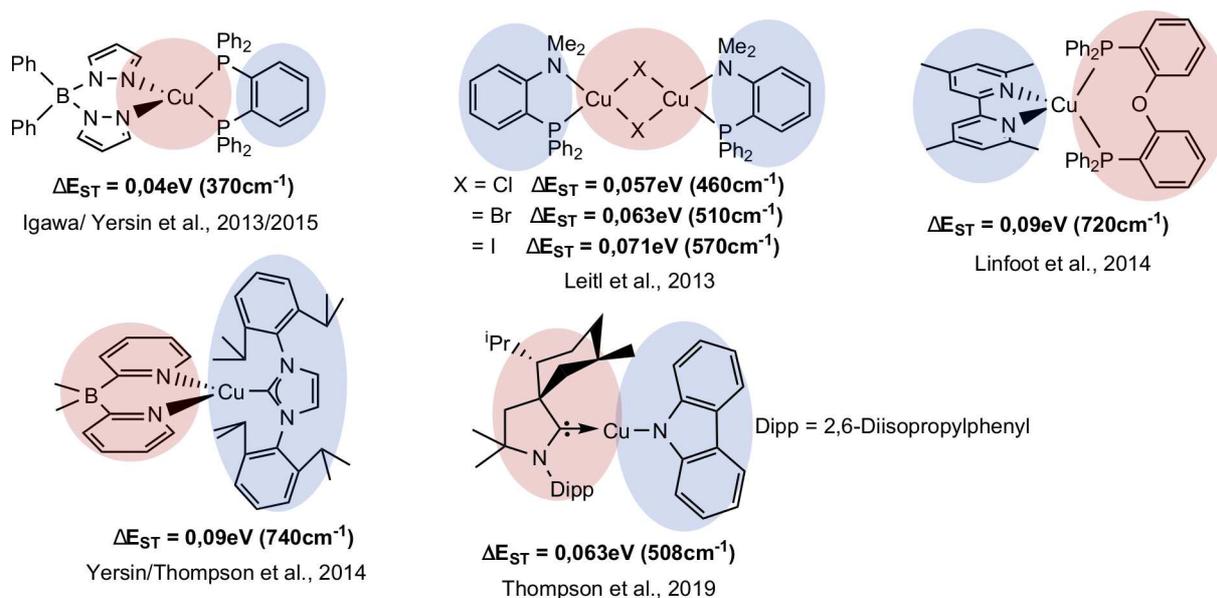


Abbildung 6: Einige literaturbekannte Kupfer(I)-Verbindungen.^[113,129,132–135] Dargestellt ist ein Dimer, sowie tetraedrisch, trigonal-planar und linear koordinierte Komplexe. Elektronendonoren sind blau, Elektronenakzeptoren rot dargestellt.

Ein weiteres Konzept zur Realisierung von TADF-Emittern wurde 2015 von *Kawasumi et al.* vorgestellt.^[136] Dieses beruht auf der Homokonjugation über den Raum. Hierbei befinden sich HOMO und LUMO in Konjugation, liegen aber dennoch separiert in der Verbindung vor (Abbildung 7). Auch dieses Konzept führt zu einem kleinen $\Delta E_{ST} = 0,08\text{ eV}$ (605 cm^{-1}).

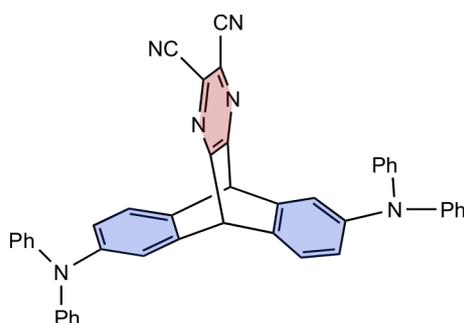
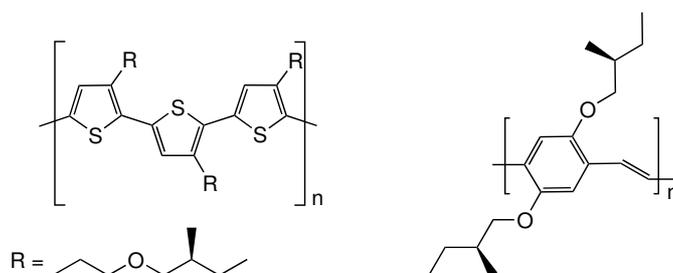


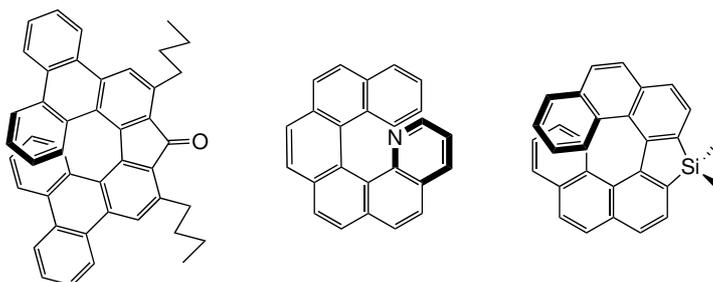
Abbildung 7: Beispielverbindung von *Kawasumi et al.* zur Homokonjugation über den Raum.^[136] Der Donor ist hierbei blau und der Akzeptor rot dargestellt. Beide stehen orthogonal zueinander.

Um *Chiralität* in eine Verbindung und später in eine CP-OLED (CP: circularly polarized) einzubringen, wurden bisher drei Ansätze verfolgt, die im Folgenden genannt sind:

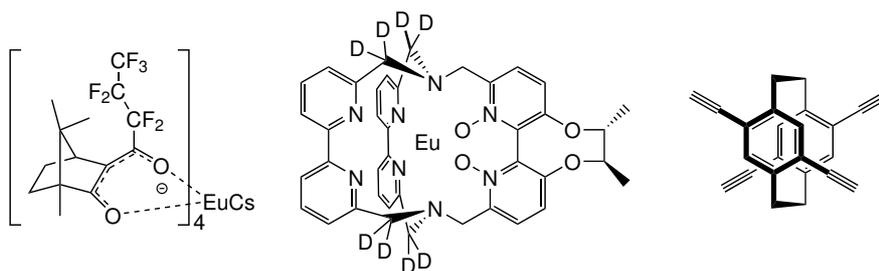
1.) Verwendung von Polymeren mit Seitenketten, die chiral sind^[137–143]



2.) Dotierung von achiralen Polymeren mit chiralen Elementen^[144–146]



3.) Einbringen von chiralen Bausteinen über die Synthese^[147–153]



Der erste Kupfer(I)-Komplex, der CPL zeigt, wurde 2019 von *Deng et al.* publiziert.^[154] Hierbei handelt es sich um einen linearen Cu(I)Carbenchlorid-Komplex, der einen g_{lum} -Wert von $1,2 \cdot 10^{-3}$ zeigt (siehe Kapitel 2.3.3).

Ein aktueller Forschungsschwerpunkt liegt außerdem auf der Synthese chiraler TADF-Emitter (Abbildung 8).^[155–164] Dadurch kann die Effizienz einer OLED weiter erhöht werden.

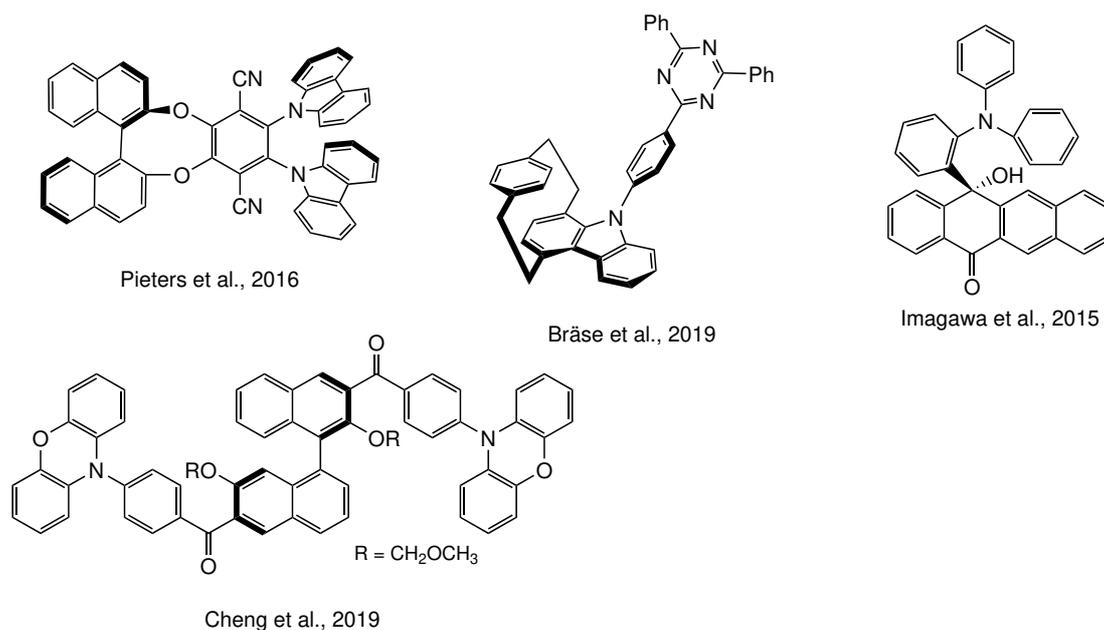


Abbildung 8: Chirale TADF-Emitter.

2.2.6. Beiträge der Arbeitsgruppe Wesemann

Bisherige Arbeiten von *A. Auch* haben sich mit der Synthese und Charakterisierung möglicher TADF-Emitter beschäftigt, die auf den Münzmetallen Kupfer, Silber und Gold basieren.^[165] Hierbei wurden verschiedene stickstoffhaltige Liganden als Donoren verwendet (Abbildung 9).

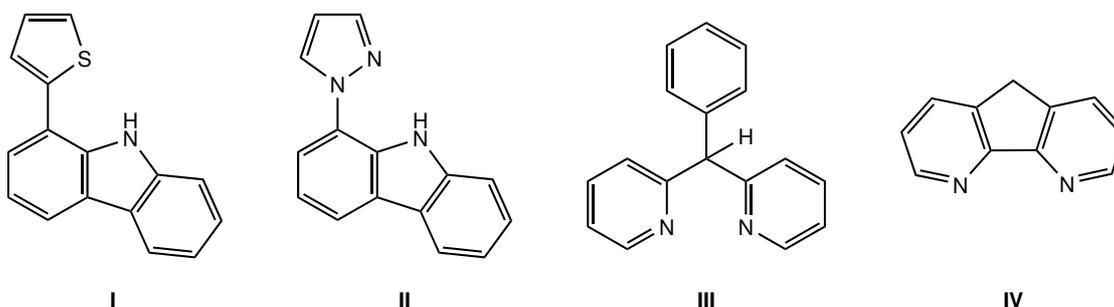


Abbildung 9: Von *A. Auch* verwendete stickstoffhaltige Liganden.^[165] **I**: 1-(Thien-2-yl)carbazol (1-TpCaH); **II**: 1-(Pyrazol-2-yl)carbazol (1-PyzCaH); **III**: 2-(Phenyl(pyridin-2-yl)methyl)pyridin (2-ppympH); **IV**: 4,5-Diazafluoren (4,5-DiazaF).

Diese Liganden konnten durch Deprotonierung mit dem entsprechenden Metall(I)mesitylen in ihre anionische Form überführt werden und mit Co-Liganden (z.B. Phosphanen) umgesetzt werden. Diese Syntheseroute wurde von *M. Kleih* in der Arbeitsgruppe etabliert.^[20] Eine weitere Umsetzung bestand in der Deprotonierung der Liganden mittels Natrium-/ Kaliumhexamethyldisilazan ($\text{Na/K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$) und anschließender Umsetzung des entstandenen Salzes mit dem entsprechenden Metall(I)carbenchlorid (Abbildung 10).

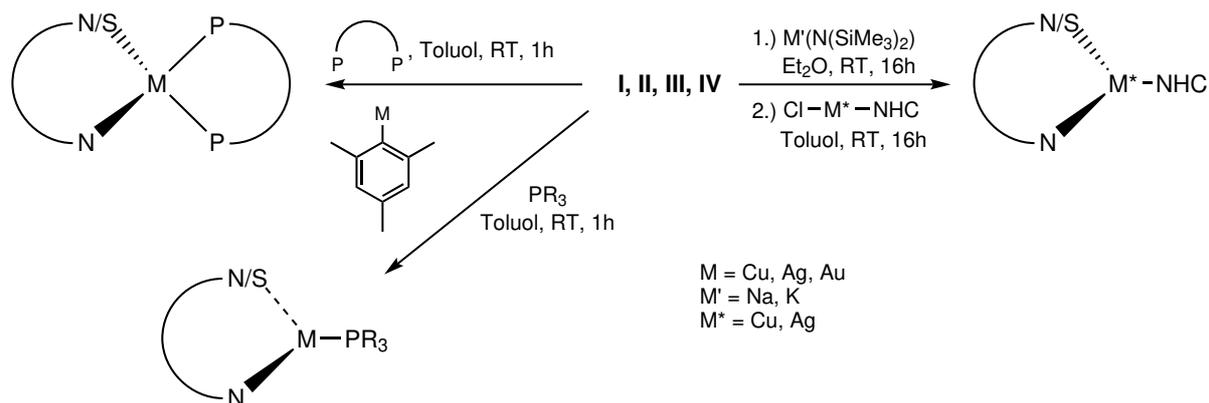
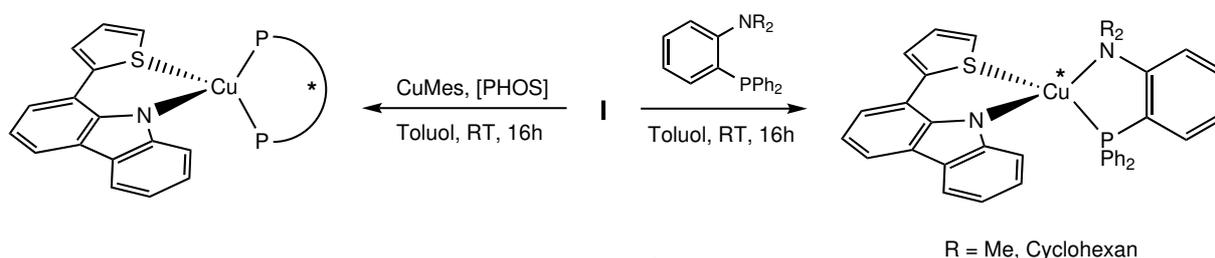


Abbildung 10: Synthesewege zur Bildung der Komplexe.

Hierbei konnte festgestellt werden, dass bei Änderung des Co-Liganden bei gleichem Liganden und Metallzentrum eine Verschiebung des Emissionsmaximums auftritt. Der gleiche Effekt konnte ebenfalls bei Änderung des Liganden mit gleichbleibenden Co-Liganden und Metallzentrum erhalten werden. Wurde das Metallzentrum variiert, konnte beim Wechsel zu Silber eine Blauverschiebung und beim Wechsel zu Gold eine Rotverschiebung aufgezeigt werden.

Ein weiterer Aspekt der Arbeit von A. Auch war die Synthese chiraler Cu(I)-Emitter.^[165] Hierbei wurden zwei Ansätze aufgegriffen. Der erste beruhte darauf, das Cu(I)-Zentrum als Stereozentrum zu nutzen, indem zwei asymmetrische Ligandsysteme eingeführt wurden. Im zweiten Ansatz wurden chirale Phosphan-Co-Liganden eingesetzt. Hier liegt das Stereozentrum auf dem Phosphanliganden (Abbildung 11).



[PHOS] = (+)-1,2-Bis[(2*R*,5*R*)-2,5-diisopropylphospholano]benzol (***i*PrDuPHOS**)
 = 1,1'-Bis[(2*R*,5*R*)-2,5-diisopropylphospholano]ferrocen (**FerroLANE**)
 = 4,6-Bis[(2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholano]dibenzofuran (**Me-DBFPhos**)

Abbildung 11: Reaktion zur Bildung der chiralen Cu(I)-Komplexe. Das Stereozentrum ist mit * markiert.

Weitere Vorarbeiten wurden von der Autorin an chiralen dinuklearen halogenidverbrückten Kupfer(I)komplexen durchgeführt.^[9] Das Stereozentrum wurde hierbei über den eingesetzten chiralen Bisphosphan-Co-Liganden *i*Pr-DuPHOS eingeführt. Die Synthese erfolgte durch den stöchiometrischen

Einsatz des Bisphosphans und des entsprechenden Kupfer(I)halogenids. Hierbei konnte anhand des Drehwerts gezeigt werden, dass immer ein Enantiomerenüberschuss der jeweiligen Verbindung vorliegt. Außerdem konnte für das Iodid-verbrückte Dimer sowohl in Lösung als auch im Festkörper gezeigt werden, dass Lumineszenz vorliegt. Weitere Untersuchungen bezüglich TADF und Chiralität wurden bisher nicht durchgeführt.

2.3. Optische Spektroskopie

Durch optische Spektroskopie können erste Aussagen zur Absorptions-, Emissions- und Anregungsfähigkeit einer Verbindung getroffen werden. Des Weiteren können Lebensdauern angeregter Zustände und interne Quantenausbeuten des Emitters bestimmt werden. Durch Variieren der Temperatur bei diesen Messungen kann außerdem eine Einschätzung zum vorliegenden Lumineszenzmechanismus der Verbindung gegeben werden. Ebenso kann mittels optischer Methoden festgestellt werden, ob ein Enantiomerenüberschuss der Verbindung vorliegt und ob die Verbindung zirkular polarisiertes Licht emittiert.

2.3.1. Lumineszenzmessungen

Absorptionsspektroskopie: Durch UV/ VIS-Spektroskopie kann bestimmt werden, wie gut ein Stoff Licht absorbieren kann. Dies kann über das Lambert-Beer'sche-Gesetz beschrieben werden (Gleichung 7). Hierbei ist die Absorption linear vom molaren Extinktionskoeffizient ϵ (L/(mol · cm)), der Konzentration c (mol/L) der zu messenden Substanz und der Schichtdicke d (in cm) der Küvette abhängig.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (7)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Kupferkomplexe sind sogenannte Charge-Transfer(CT)-Übergänge von Bedeutung. Wie der Name schon sagt, werden in diesen Komplexen die Elektronen in der Regel intramolekular übertragen. Die Absorption liegt hierbei oft im nahen UV sowie im sichtbaren Bereich (ca. zwischen 350–450 nm) und zeichnet sich durch breite Banden aus. Es ist außerdem bekannt, dass CT-Übergänge lösemittelabhängig sind. Je polarer das eingesetzte Lösungsmittel, desto besser kann der angeregte Zustand stabilisiert werden und desto stärker ist die CT-Bande zu kleineren Wellenlängen verschoben. Es kann weiterhin zwischen verschiedenen CT-Übergänge unterschieden werden. Im Folgenden werden die wichtigsten für Kupfer(I)komplexe kurz erläutert:^[37]

MLCT (Metall-Ligand-CT): Übertragung eines Elektrons aus einem besetzten d-Orbital des Metalls in ein unbesetztes π^* -Orbital des Liganden.

LMCT (Ligand-Metall-CT): Übertragung eines Elektrons aus einem π -Orbital des Liganden auf ein niedrig liegendes leeres oder teilweise besetztes d-Orbital des Metalls.

LLCT (Ligand-Ligand-CT): Intramolekularer Übergang eines Elektrons von einem besetzten n- oder π -Orbital des elektronenreichen Liganden auf ein unbesetztes π^* -Orbital des elektronenarmen Liganden.

ILCT (Interligand-CT): Übertragung eines Elektrons innerhalb eines Liganden von einem elektronenreichen Teil des Liganden (n/ π -Orbital) auf einen elektronenarmen Teil (π^* -Orbital).^[166]

Lumineszenzspektroskopie: Mittels *Emissionsspektroskopie* kann ermittelt werden, bei welcher Wellenlänge das Maximum der Emission einer Verbindung vorliegt. Für TADF-Verbindungen sind die Spektren hierbei aufgrund des CT-Übergangs symmetrisch und breit. Sie zeigen keine Asymmetrie und vibronische Feinstruktur, wie dies bei phosphoreszenten Verbindungen der Fall sein kann.^[25] Liegen TADF-Emitter vor, zeigt sich außerdem eine temperaturabhängige Verschiebung des Intensitätsmaximums zu größeren Wellenlängen bei tiefen Temperaturen. Dies ist auf das Einschränken des RISC zurückzuführen, wodurch zunehmend aus dem Triplett-Zustand emittiert wird. Bei zu tiefen Temperaturen kann nicht mehr genug Energie aufgewandt werden, um eine Spinumkehr vom Triplett in den Singulettzustand zu bewirken. Berechnet man mittels $\Delta E_{ST} = k_B T$ die Energie, die bei 77 K noch zu Verfügung steht, erhält man einen Wert von 6,6 meV (53 cm^{-1}). Vergleicht man diesen Wert mit der Energie, die bei 300 K zu Verfügung steht (26 meV (210 cm^{-1})), ist dies gerade mal 1/4 davon. Die *Anregungsspektren* von TADF-Emittern zeigen ebenfalls breite symmetrische Banden. Sie zeigen, bei welcher Wellenlänge eine Verbindung für ein bestimmtes Maximum am Besten angeregt werden kann. Analog zu den Emissionsspektren tritt auch hier bei Abkühlung eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen auf. Liegt diese Eigenschaft bei einer Verbindung vor, deutet dies auf einen TADF-Emitter hin.^[10]

Quenching: Bei jedem Lumineszenzprozess gibt es Nebenprozesse, die die Intensität der Lumineszenz verringern. Diese Lumineszenzlöschung wird auch als *Quenching* bezeichnet. Einige Quenching-Prozesse werden durch den Zusammenstoß der Emittermoleküle im angeregten Zustand mit sogenannten Quenchern initiiert (Dynamisches Quenching). Hierbei findet keine chemische Änderung der

Moleküle statt. Der Übergang in den Grundzustand erfolgt schließlich durch Wärmeabgabe. Ein typisches Beispiel für einen Quencher ist Sauerstoff, weswegen die Messung am Besten unter Luftausschluss durchgeführt wird. Findet die Lumineszenzlöschung durch Veränderung des Ausgangszustandes statt, spricht man von *statischem Quenching*. Hierbei bildet das Emittermolekül mit dem Quencher eine nicht fluoreszierende Spezies. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn das Lösemittel als Quencher fungiert oder Verunreinigungen im Stoff vorliegen. Für tetraedrische Kupfer(I)-Komplexe liegt der größte Quenchingeffekt darin, dass bei Anregung der Verbindung die Geometrie des Komplexes in Richtung einer planaren Struktur verzerrt werden kann, um in einen Zustand möglichst niedriger Energie zu gelangen. Diese Verzerrung des Komplexes kann minimiert werden, indem die Lumineszenz zum Beispiel im Festkörper anstatt in Lösung gemessen wird.^[22] Neben den genannten Lumineszenzlöschungen gibt es auch noch weitere, wie den *Resonanz-Energie-Transfer*, auf die hier allerdings nicht weiter eingegangen werden soll.^[17]

2.3.2. Lebensdauer, ΔE_{ST} und Quantenausbeute

Lebensdauer und ΔE_{ST} : Nach Anregung einer Verbindung befindet sich diese in einem instabilen angeregten Zustand. Die Zeit, die sich die Verbindung in diesem Zustand befindet, bevor sie durch strahlende Prozesse wieder in den Grundzustand übergeht, kann über die Ratenkonstanten k beschrieben werden. Da sich diese Arbeit mit verzögerter Fluoreszenz befasst, wird im Folgenden auf diese Ratenkonstante eingegangen. Diese setzt sich aus den Ratenkonstanten der radiativen (k^r) und nicht radiativen Prozesse (k^{nr}) aus dem Singulett (S)- und Triplett-Zustand (T), sowie den Ratenkonstanten des (R)ISC ($k_{(R)ISC}$) wie folgt zusammen:^[33]

$$k_{DF} = k_T^{nr} + \left(1 + \frac{k^{ISC}}{k_S^r + k_S^{nr} + k^{ISC}} \right) k^{RISC} = \frac{\Phi}{\tau} \quad (8)$$

Anhand von Gleichung 8 sieht man die Abhängigkeit der Ratenkonstante k_{DF} von der Quantenausbeute Φ und der Lebensdauer τ der angeregten Zustände. Die letzten beiden Werte sind experimentell bestimmbar. Durch Änderung der elektronischen Eigenschaften der Emittermoleküle lässt sich hierüber Einfluss auf die Ratenkonstanten nehmen. Ratenkonstanten der strahlenden Prozesse k^r und strahlungslosen Prozesse k^{nr} lassen sich über folgenden Zusammenhang berechnen:^[37,113]

$$k^r = \Phi \cdot \tau^{-1} \quad k^{nr} = (1 - \Phi)\tau^{-1} \quad (9)$$

Die Lebensdauer τ ist für TADF-Emitter temperaturabhängig. Bei tiefen Temperaturen wird aus dem Triplettzustand emittiert und bei Raumtemperatur erhält man TADF aus dem Singulettzustand. Beide Zustände müssen dafür in einem thermisch äquilibrierten Gleichgewicht stehen, welches sich schneller einstellen muss als mögliche Lumineszenzprozesse. Aufgrund des thermischen Gleichgewichts kann die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstante k_{RISC} (neben der schon definierten quantenmechanischen Abhängigkeit in Gleichung 6) auch über eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden (Gleichung 10).^[33] k_{B} beschreibt die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

$$k_{\text{RISC}} \sim \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (10)$$

Geht man zunächst davon aus, dass der Triplettzustand nicht in seine drei Unterzustände (T_1^I , T_2^{II} , T_1^{III}) aufspaltet ($k_{\text{B}}T \gg \Delta E(\text{ZFS})$ ^[69]), können die aus der temperaturabhängigen Messung der Lebensdauern erhaltenen Messpunkte mittels der folgenden Zwei-Komponenten-Boltzmann-Gleichung angenähert werden (Gleichung 11). Hierbei beschreibt $\tau(T)$ die Zerfallsrate bei der jeweiligen Temperatur.^[10,22,78,113]

$$\tau(T) = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_{\text{B}}T}\right)}{\frac{3}{\tau(T_1)} + \frac{1}{\tau(S_1)} \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (11)$$

Wenn die thermische Energie $k_{\text{B}}T$ kleiner wird als die Nullfeldaufspaltung (ZFS: Zero Field Splitting) der Triplett-Unterzustände, kann die energetische Lage der unterschiedlichen Zustände zueinander und die Lebensdauer der Unterzustände bestimmt werden.^[69] Nimmt man an, dass die ersten beiden Triplett-Unterzustände (T_1^I , T_1^{II}) sich energetisch nicht unterscheiden (dies ist bei Cu(I)-Komplexen meist der Fall: $\Delta E < 10 \text{ cm}^{-1}$), können die erhaltenen Messdaten mit Gleichung 12 angenähert werden.^[167] Der Unterschied zu Gleichung 11 besteht lediglich in der Verwendung eines weiteren Boltzmann-Faktors.

$$\tau(T) = \frac{(2 + \exp\left(-\frac{\Delta E(III-I)}{k_{\text{B}}T}\right)) + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1-I)}{k_{\text{B}}T}\right)}{\left(2/\tau_{I,II} + \exp\left(-\frac{\Delta E(III-I)}{k_{\text{B}}T}\right)/\tau_{III} + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1-I)}{k_{\text{B}}T}\right)/\tau_{S_1}\right)} \quad (12)$$

So können der Singulett-Triplettabstand (ΔE_{ST}), der Energieabstand zwischen dem ersten (zweiten) und dritten Unterzustand des Triplett-niveaus ($\Delta E(III-I)$) und die Lebensdauern für den Singulettzustand (τ_{S_1}), den dritten Unterzustand des Triplettzustands (τ_{III}), sowie die gemittelte Lebensdauer der ersten beiden Unterzustände des Triplettzustands ($\tau_{I,II}$) erhalten werden.

Sofern es die Messdaten zulassen, lässt sich durch Einführen eines weiteren Boltzmann-Faktors auch der dritte Triplett-Unterzustand (T_1^{III}) berechnen.^[10,69,132,168]

Quantenausbeuten: Das Licht, das nach allen strahlenden und strahlungslosen Prozessen emittiert wird, bezeichnet man als Quantenausbeute (QE, Φ_{PL}). Es ist das Verhältnis der emittierten Photonen zu den absorbierten Photonen und kann zwischen 0 und 100 % liegen, wobei der Mindestwert für effiziente Bauteile bei 40 % liegen sollte. Sie ist abhängig von den Ratenkonstanten der strahlenden (k^r) und strahlungslosen Prozesse (k^{nr}) in einer Verbindung (Gleichung 13). τ beschreibt die Lebensdauer. Durch Änderung der Molekülstruktur einer Verbindung lässt sich auf diese Parameter Einfluss nehmen.^[169]

$$\Phi_{PL} = \frac{k^r}{k^r + k^{nr}} = \tau k^r \quad (13)$$

Quantenausbeuten können über zwei Methoden bestimmt werden.

Die Ermittlung der Quantenausbeute nach der **absoluten Methode** erfolgt in einer sogenannten Ulbricht-Kugel. Hierbei wird das von der Probe emittierte Licht in einer mit einem reflektierenden Material beschichteten Hohlkugel diffus reflektiert. Über die detektierten Photonen kann so auf die Gesamtanzahl der emittierten Photonen und so auf die Quantenausbeute geschlossen werden.^[170,171]

Die Bestimmung der Quantenausbeute mittels der **relativen Methode** kann durch Messen der Probe in Lösung gegen einen externen Standard erfolgen. Hierbei ist es wichtig darauf zu achten, dass Probe und Standard bei derselben Anregungswellenlänge absorbieren. Die Werte der Standard-Lösungen müssen hierbei literaturbekannt sein. Nach Messung der Emission der Probe und des Standards bei verschiedenen Konzentrationen werden die Integrale unter den Kurven berechnet und diese gegen die entsprechende Konzentration aufgetragen. Im Anschluss wird eine Gerade durch die Messpunkte gelegt und mittels der erhaltenen und literaturbekannten Werte kann die Quantenausbeute der Probe ($\Phi_{rel,PL}$) mit folgender Gleichung bestimmt werden,^[172]

$$\Phi_{\text{rel,PL}} = \Phi_{\text{ST}} \left(\frac{\text{grad}_X}{\text{grad}_{\text{ST}}} \right) \left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{\text{ST}}^2} \right) \quad (14)$$

wobei Φ_{ST} die literaturbekannte Quantenausbeute des Standards, *grad* die Steigung der Geraden der Probe (X) und des Standards (ST) und η der Brechungsindex des jeweiligen verwendeten Lösungsmittels der Probe (X) und des Standards (ST) ist.

2.3.3. Messungen zur Chiralität

Drehwert: Erste Erkenntnisse über die optische Aktivität einer Verbindung liefert der spezifische Drehwert $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{T}}$ (in $\frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$). Dieser ist durch Gleichung 15 definiert und abhängig von der verwendeten monochromatischen Strahlung, der Massenkonzentration w , der gemessenen Lösung, dem Lösungsmittel und der Temperatur T . α ist hierbei der gemessene Drehwinkel und d die Weglänge, die das Licht in der Küvette zurücklegt.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{T}} = \frac{\alpha}{w \cdot d} \quad (15)$$

Über den gemessenen Drehwinkel lassen sich Aussagen über die Enantiomerenreinheit einer Verbindung machen. Die Messung erfolgt mit einem Polarimeter. Hierbei wird linear polarisiertes Licht der Na-*D*-Linie (589 nm) durch die Probe gestrahlt. Enthält diese eine optisch aktive Substanz, wird die Polarisationssebene des eingestrahnten linear polarisierten Lichts um einen für die Verbindung charakteristischen Winkel gedreht. Hierbei können für den Drehwinkel sowohl positive als auch negative Werte erhalten werden. Ist der erhaltene Wert positiv, überwiegt die rechtsdrehende Verbindung, ist er negativ, überwiegt die linksdrehende. Man spricht auch von optischer Aktivität. Ist der Wert = 0, liegt die Verbindung als Racemat vor und die Substanz ist optisch inaktiv. Enantiomere unterscheiden sich hierbei lediglich in ihrem Vorzeichen.^[173,174]

Zirkulardichroismus: Die Fähigkeit von chiralen Verbindungen, rechts- und linksdrehendes zirkular polarisiertes Licht unterschiedlich stark zu absorbieren, wird als Zirkulardichroismus bezeichnet (CD: Circular Dichroism). Findet die Absorption im UV/ VIS-Bereich statt, spricht man auch von ECD (engl. Electronic Circular Dichroism). Mittels ECD-Spektroskopie an Enantiomeren kann nun festgestellt werden, ob diese tatsächlich als Enantiomere vorliegen. Absorbiert das *R*-Enantiomer beispielsweise das rechtsdrehende zirkular polarisierte Licht stärker, wird das *S*-Enantiomer das linksdrehende

stärker absorbieren. Man erhält demnach Kurven, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (siehe Abbildung 12).^[175] Da die CD-Spektroskopie den thermisch äquilibrierten Grundzustand eines Systems wiedergibt, können die erhaltenen CD-Banden mit den Absorptionsbanden verglichen werden. Die entscheidende Größe bei der CD-Spektroskopie ist der Dissymmetrie Faktor der Absorption g_{abs} . Dieser setzt sich wie folgt zusammen, wobei $\epsilon_{\text{R/L}}$ die molaren Extinktionskoeffizienten für rechts- bzw. linksdrehendes Licht sind.^[176]

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{\epsilon_{\text{L}} - \epsilon_{\text{R}}}{\frac{1}{2}(\epsilon_{\text{L}} + \epsilon_{\text{R}})} \quad (16)$$

Zirkular polarisierte Lumineszenz: Viele optisch aktive Substanzen können nicht nur zirkular polarisiertes Licht absorbieren, sondern es auch emittieren (siehe auch Kapitel 2.4.6). Dies kann mit zirkular polarisierter Lumineszenz-Spektroskopie (CPL: Circular Polarized Luminescence) gemessen werden. Hierbei können über Intensitätsunterschiede des rechts- bzw. linkszirkular polarisierten Lichts Aussagen zur angeregten Emissionsstruktur einer Verbindung gemacht werden. Damit CPL emittiert werden kann, muss im Molekül eine chirale Information vorhanden sein oder der angeregter Zustand muss Chiralität aufweisen. Durch diese kann zirkular polarisiertes Licht einer bestimmten Drehrichtung bevorzugt emittiert und gemessen werden. Da die Messung im angeregten Zustand stattfindet, kann das CPL-Spektrum mit dem der Emission verglichen werden. Außerdem sind rigide Molekülstrukturen von Vorteil, da so strahlungslose Quenchingprozesse minimiert werden. Die CPL ist, analog der CD-Spektroskopie, über den Dissymmetriefaktor g_{lum} definiert (Gleichung 17), wobei $I_{\text{R/L}}$ die rechts- und linkszirkular polarisierten Teile der gemessenen Emission darstellen.

$$g_{\text{lum}} = \frac{\Delta I}{I} = \frac{I_{\text{L}} - I_{\text{R}}}{\frac{1}{2}(I_{\text{L}} + I_{\text{R}})} \quad (17)$$

g_{lum} -Werte können in einem Bereich zwischen -2 und 2 liegen, wobei beim Minimal-/ Maximalwert nur Licht einer Drehrichtung emittiert wird.^[176-178]

Eine der ersten Veröffentlichungen einer organischen Verbindung, die CPL zeigt, geht auf das Jahr 1967 zurück. *Emeis* und *Oosterhoff* konnten an einem bicyclischen Keton zeigen, dass dieses CPL emittiert.^[179] Sie erhielten einen g_{lum} -Wert von $+3,5 \cdot 10^{-2}$. Bis heute liegen in organischen Molekülen die g_{lum} -Werte in Bereichen um 10^{-3} .^[144,180] Lanthanoid-Verbindungen haben deutlich höhere g_{lum} -Werte. Dies liegt unter anderem daran, dass hier viele elektronisch verbotene, allerdings magnetisch erlaubte Übergänge möglich sind, was zu höheren g_{lum} -Werten führt.^[176] Für Lanthanoid-Verbindungen liegen

diese im Bereich zwischen 0,1–1,38.^[148,151,181–183] Auch chirale Verbindungen mit Übergangsmetallen (z.B. Ir, Pt, Ag oder Cr) weisen g_{lum} -Werte auf. Diese liegen für die ersten drei im Bereich von 10^{-4} – 10^{-2} .^[184–186] Eine im Jahr 2019 publizierte Chromverbindung zeigt sogar einen g_{lum} -Wert von 0,2.^[187]

In Abbildung 12 sind ECD (gestrichelt) und CPL (durchgezogen)-Spektren einer chiralen organischen Verbindung dargestellt.^[150] Hierbei wird deutlich, dass sich die Spektren für die jeweiligen Enantiomere wie Bild und Spiegelbild verhalten. Außerdem ist erkenntlich, dass die erhaltenen Werte sowohl positiv als auch negativ sein können.

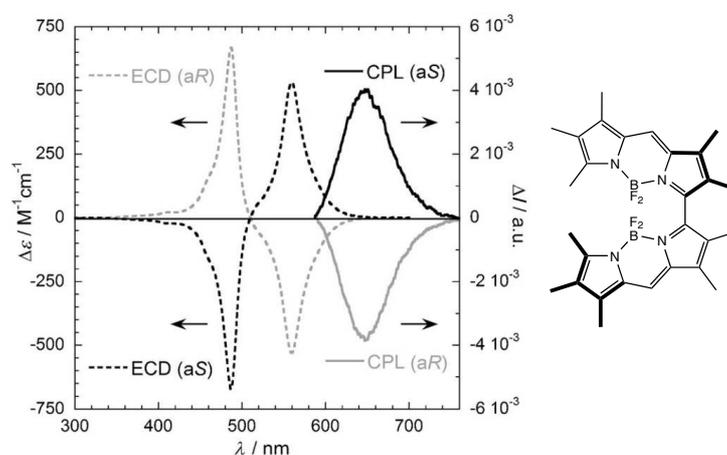


Abbildung 12: Darstellung von ECD (gestrichelt)- und CPL (durchgezogen)-Spektren einer organischen Verbindung nach *Pescitelli* und *Di Bari*.^[150] Hierbei wurden beide Enantiomere des hier dargestellten *aR*-Enantiomers gemessen.

2.4. Organische lichtemittierende Dioden

Organische lichtemittierende Dioden (OLEDs) verdrängen zunehmend die bisherige Technologie der Flüssigkristallbildschirme (LCD: Liquid Crystal Display). Da sie ohne Hintergrundbeleuchtung auskommen, hat dies primär einen ökologischen Vorteil, da der Stromverbrauch drastisch sinkt. Außerdem wird der Kontrast durch fehlende Hintergrundbeleuchtung erhöht. Weitere Vorteile der OLED liegen in ihrer Effizienz und in der Flexibilität der Bauteile.

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über den Aufbau und die Funktion einer OLED gegeben werden. Anhand der Elektrolumineszenz kann erklärt werden, wieso die TADF-Eigenschaften von synthetisierten Verbindungen von Vorteil sind. Außerdem soll über den Aufbau eines Bauteils der Einsatz von chiralen Emitttern erläutert werden.

2.4.1. Historische Entwicklung

Die Entwicklung der organischen Leuchtdiode (OLED: Organic Light Emitting Diode) begann 1936 mit der Entdeckung der Elektrolumineszenz durch *Destriau*.^[188] Dennoch dauerte es weitere 20 Jahre, bis das Phänomen von *Bernanose et al.* in den 50ern an organischen Molekülen weiter untersucht wurde.^[189–191] In etwa zur selben Zeit stellte *Eley* Kupferphthalocyanin als Halbleiter vor.^[192] Weitere Untersuchungen zu organischen Halbleiter-Verbindungen wurden um 1953 durchgeführt.^[193–195] 1960 wurden von *Kallmann* und *Pope* Ergebnisse zu Ladungsträgerinjektionen an Anthracen-Kristallen veröffentlicht.^[196,197] Die erste anorganische LED wurde 1962 von *Holonyak et al.* in Form eines Ga(As_{1-x}P_x)-Halbleiters publiziert.^[198] 1963/65 konnte dann die Elektrolumineszenz an Anthracen-Kristallen von *Pope et al.*, *Helfrich* und *Schneider* beobachtet werden.^[199,200] Für eine Anwendung hatte dies allerdings keine Bedeutung, da eine hohe Spannung (100 V) benötigt wurde, um Ladungsträger zu injizieren. Der Durchbruch der OLED-Forschung gelang 1987 *Tang* und *Van Slyke* bei Kodak.^[201] Mittels Gasabscheidung konnte eine organische zwei-Schicht-Diode hergestellt werden, die bei kleiner angelegter Spannung (10 V) hohe externe Quantenausbeuten (EQE: External Quantum Efficiency) und große Helligkeit (> 1000 cd/m²) zeigte. Die Diode war dabei wie folgt aufgebaut: Indium-Zinn-Oxid (ITO: Indium-Tin-Oxide) auf einem Glas als Anode, der ersten organischen Schicht aus einem Diamin als Lochtransportschicht, die zweite organische Schicht bestehend aus dem Emittermolekül Aluminium-tris(8-hydroxychoinolin) (Alq₃) und einer Magnesium-Silber Kathode. Um die strukturelle Stabilität der Emitter zu erhöhen, wurden um 1990 von *Burroughes et al.* und *Heeger et al.* Dioden mit organisch halbleitenden Polymeren vorgestellt.^[202,203] Die verwendeten Polymere waren hierbei Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV) und Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylethoxy)-1,4-phenylen-vinyl) (MeH-PPV). Der Ladungstransfer erfolgte über die delokalisierten π -Elektronen. *Heeger* erhielt für diese Forschung, zusammen mit *Hideki Shirakawa* und *Alan G. MacDiarmid*, im Jahr 2000 den Chemie-Nobelpreis.^[204] Der erste Triplett Emitter mit hoher OLED-Effizienz wurde 1998 von *Baldo et al.* publiziert.^[205] Hierbei handelte es sich um einen Platin(II)-Komplex. Allerdings war dieser aufgrund seiner langen Triplett-Lebensdauer ungeeignet für die Anwendung. Hier stellten sich Iridium(III)-Verbindungen als bessere Alternativen heraus.^[206–210] 2009 publizierte *C. Adachi et al.* Sn⁴⁺-Porphyrin-Komplexe und deren Anwendung in Dioden.^[68] Dieser Emitter basiert auf dem noch effizienteren Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz (Kapitel 2.2), was in den letzten Jahren zu steigenden Publikationszahlen führte.^[11,27,70,71,167,211–213] Die erste effiziente TADF-OLED auf der Grundlage von Kupfer wurde 2010 von *Deaton et al.* veröffentlicht (EQE = 16 %).^[69] Dieser basierte

auf einer dinuklearen Kupferkomplexverbindung. Ein weiterer aktueller Forschungsschwerpunkt liegt in der Synthese chiraler Emittterverbindungen, die CPL zeigen. In einer OLED soll diese Eigenschaft die externe Quantenausbeute nochmals erhöhen.^[147,214–216] Hier publizierte *Meijer et al.* 1997 eine der ersten chiralen OLEDs. Diese basierte auf dem, in diesem Fall chiralen, π -konjugierten Polymer PPV.^[141] 2016 wurde dann von *Pieters et al.* die erste Verbindung publiziert, die sowohl TADF als auch CPL im Bauteil zeigt (mehr hierzu siehe Kapitel 2.2.5).^[156]

2.4.2. Elektrolumineszenz

Neben der schon beschriebenen Photolumineszenz (Kapitel 2.1) gibt es noch die Elektrolumineszenz. Diese ist für das Bauteil von grundlegender Bedeutung. Während bei der Photolumineszenz photochemisch angeregt wird, geschieht dies bei der Elektrolumineszenz durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes. Hierbei werden positive (Löcher)² und negative (Elektronen) Ladungsträger injiziert, welche in der Emitterschicht durch Coulomb-Anziehung angeregte Zustände (Exzitonen) bilden, die beim Übergang in den Grundzustand lumineszieren (siehe Kapitel 2.4.3). Diese angeregten Zustände können als Singulett- oder Triplettzustände vorliegen. Da sowohl Elektronen als auch Löcher einen Spin von $1/2$ haben, sind vier verschiedene Spinkombinationen möglich (Abbildung 13b). Aus (spin)statistischen Gründen liegen hierbei Singulett- zu Triplettzuständen im Verhältnis $1:3$ vor. In der Emitterschicht werden also 75 % Triplett- und 25 % Singulett-Excitonen gebildet. Abbildung 13 zeigt ein von *Yersin et al.*^[169] entwickeltes und von *L.Schwarz*^[9] bearbeitetes Schema zur Bildung genannter Zustände und zu den unterschiedlichen Lumineszenzprozessen je nach enthaltener Verbindung in der Emitterschicht.

Nach Bildung der angeregten Zustände und Relaxierung von diesen in den jeweiligen ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1 , T_1) können je nach Verbindung in der Emitterschicht verschiedene Lumineszenzprozesse auftreten. Liegen rein organische Verbindungen in der Emitterschicht vor (Abbildung 13a), ist ein Übergang (ISC) vom S_1 in den T_1 -Zustand eher unwahrscheinlich, da dieser langsam stattfindet. Da außerdem die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang von $T_1 \rightarrow S_0$ sehr gering ist, können bei organischen Emitttern nur 25 % der Exzitonen aus dem gebildeten Singulettzustand genutzt werden. Man erhält demnach eine maximale interne Quantenausbeute (IQE) von 25 %. Die gebildeten Triplettexzitonen (75 %) gehen strahlungslos durch Abgabe von Wärme (IC) verloren. Hier bietet sich als Lösung die Verwendung von Übergangsmetallen mit großer Spin-Bahn-Kopplung

² Ein Loch oder auch Defektelektron beschreibt das Fehlen eines negativen Ladungsträgers. Es ist demnach ein Quasiteilchen, dass durch den Transport von Elektronen entsteht.^[217]

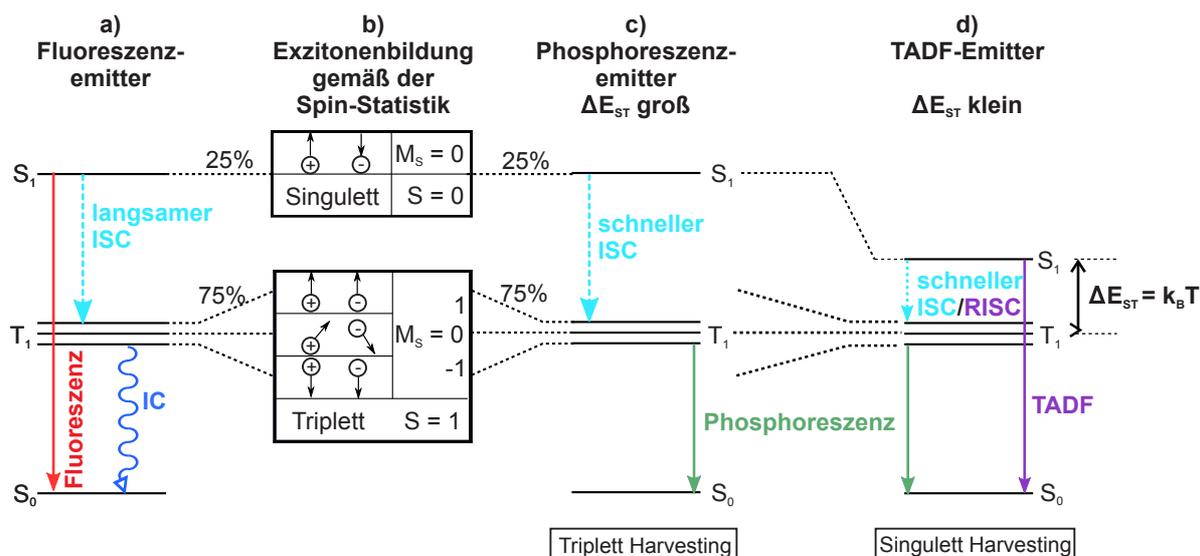


Abbildung 13: Exzitonbildung gemäß der Spinstatistik und Elektrolumineszenzprozesse für organische und Übergangsmetallverbindungen nach Yersin.^[9,169] **a)** Prozess für rein organische Emitter; **b)** Bildung angeregter Zustände nach quantenmechanischer Spinstatistik; **c)** Lumineszenzprozess für phosphoreszente Emitter mittels *Triplet Harvesting*; **d)** Lumineszenzprozess für Übergangsmetalle mit kleinem Singulett-Triplett-Abstand durch *Singlet Harvesting*. k_B = Boltzmann-Konstante; S = Spinzahl; M_S = magnetische Quantenzahl; S_n/T_n = Singulett/Triplett-Zustand.

an. Durch SOC kann die Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung von Singulett- in Triplettexzitonen erhöht werden. Der strahlungslose ISC-Vorgang ist hierbei schneller als der strahlende Übergang der angeregten Zustände mittels Fluoreszenz in den Grundzustand. Dadurch können die 25 % der gebildeten Singulettzustände vollständig in Triplettzustände umgewandelt werden. Aufgrund des großen Abstands ΔE zwischen S_1 und T_1 kann außerdem keine Rückumwandlung (RISC) stattfinden. Dementsprechend können 100 % der gebildeten Exzitonen strahlend als Phosphoreszenz abgegeben werden. Dies wird auch als *Triplet Harvesting* bezeichnet (Abbildung 13c). Wird die Emittterverbindung so gewählt, dass ΔE_{ST} bei Raumtemperatur im Bereich von $k_B T$ liegt, können die angeregten Singulett- bzw. Triplettzustände durch einen schnellen ISC/RISC-Vorgang umgewandelt werden. Dadurch kann eine interne Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 100 % erhalten werden. Dieser Vorgang wird auch als *Singlet Harvesting* oder auch als TADF bezeichnet (Abbildung 13d).^[68,169]

2.4.3. Aufbau und Funktion von OLED's

Der allgemeine Aufbau einer OLED hat sich seit ihrer Entdeckung von Einschicht- über Zweischicht- zu Multischichtsystemen entwickelt und variiert je nach Diode und Material. Durch die Verwendung verschiedener organischer und anorganischer Schichtmaterialien kann die Effizienz einer Diode erhöht werden. In Abbildung 14 ist beispielhaft eine Multischicht-OLED dargestellt.

Die Ladungsträger werden über die Elektroden injiziert. Hierbei liefert die Kathode die Elektronen

und die Anode die Löcher. Die Kathode besteht in der Regel aus einem unedlen Metall wie Aluminium oder Calcium. Ein typisches Anodenmaterial ist Indium dotiertes Zinnoxid (ITO: Indium Tin Oxide). Letzteres wird noch auf ein Substrat (Glas) aufgebracht. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes gelangen die Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjectionsschicht (EIL: Electron Injection Layer).

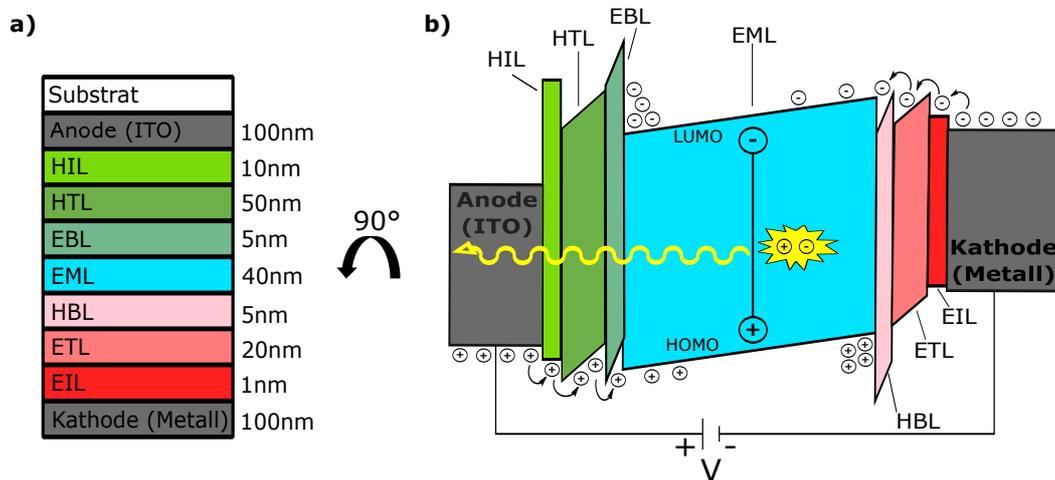


Abbildung 14: Nicht maßstabsgetreue Darstellung einer Multischicht-OLED mit *bottom emission*. **a)** Darstellung der Schichtabfolge inklusive Schichtdicken und **b)** energetische Verhältnisse in einer OLED bei angelegter Spannung. HIL/ EIL = Loch-/ Elektroninjektionsschicht; HTL/ ETL = Loch-/ Elektrontransport-schicht; HBL/ EBL = Loch- / Elektronblockierschicht; EML = Emitterschicht.

Diese Schicht besteht aus Lithiumfluorid oder Cäsiumfluorid, schützt die Elektronentransportschicht (ETL: Electron Transport Layer) vor Reaktionen mit der Kathode und setzt die Eintrittsbarriere für die Elektronen herunter. Die Elektronentransportschicht dient dazu, die Elektronen optimal zur Emitterschicht zu transportieren. Sie besteht zum Beispiel aus Alq_3 und sollte große Elektronenmobilität gewährleisten. Die Lochblockierschicht (HBL: Hole Blocking Layer) und die Elektronenblockierschicht (EBL: Electron Blocking Layer) sind um die Emitterschicht (EML: Emitting Layer) angeordnet. Sie sorgen dafür, dass die Ladungsträger die EML nicht mehr verlassen können und somit miteinander rekombinieren müssen, um in den Grundzustand zu gelangen. Die Emitterschicht selbst besteht aus einer Matrix, welche mit 5–10 % der Emitterverbindung dotiert ist. Als Matrixmaterial wird hier z.B. BCP (4,4'-bis(carbazol-9-yl)-biphenyl) verwendet. Zum Transport der Löcher dient die Lochtransport-schicht (HTL: Hole Transport Layer). Hierfür werden z.B. Arylamine (α -NPD) verwendet. Zwischen HTL und Anode befindet sich noch die Lochinjektionsschicht (HIL: Hole Injection Layer). Diese verringert die Injektionsbarriere für Löcher und eine Reaktion der HTL mit der Anode. Hier werden z.B. Kupferphthalocyanine verwendet. Die Auskopplung des Lichts kann entweder mittels lichtdurchlässiger Anode und reflektierender Kathode erfolgen (*bottom emission*, siehe Abbildung 14) oder durch die Wahl einer reflektierenden Anode und transparenter Kathode (*top emission*).^[218–221]

Die Herstellung der einzelnen Schichten erfolgt bei kleinen Molekülen über Aufdampfverfahren (engl. vapour deposition). Dieses hat den Vorteil, dass das aufgedampfte Material vorher gereinigt wird und eine Mehrschichtanordnung problemlos möglich ist. Bei größeren Verbindungen wie Polymeren wird ein nasschemisches Aufschleuderverfahren (engl. Spin Coating) angewendet. Hierbei ist die Dicke des erhaltenen Films unter anderem von der Konzentration der Lösung und der Rotationsgeschwindigkeit der Aufschleuderanlage abhängig. Da bei diesem Verfahren in Lösung gearbeitet wird, ist eine Vermischung der Filme leichter möglich.^[218–221]

2.4.4. Ladungsträgerinjektion, Ladungsträgertransport und Rekombination

Die Ladungsträgerinjektion erfolgt über die Elektroden entweder quantenmechanisch durch tunneln^[217] oder thermisch (Abbildung 15a).

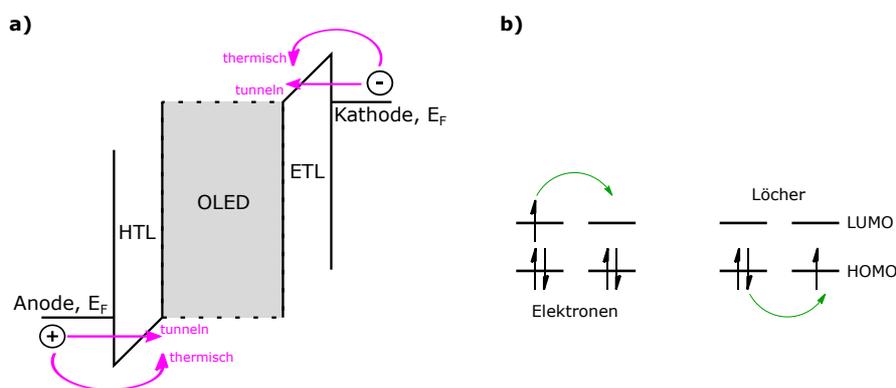


Abbildung 15: a) Ladungsträgerinjektion durch tunneln oder thermisch angeregt und b) Ladungsträgertransport durch Hopping.^[218] E_F = Fermienergie; HTL/ ETL = Loch-/ Elektronentransportschicht.

Hierbei werden die Elektronen/ Löcher, die nahe an der Fermienergie der Elektrode liegen, injiziert. Die Anode hat hierbei eine hohe Austrittsarbeit und die Kathode eine niedrige. Wird nun eine Spannung (üblicherweise 5–10 V) angelegt, müssen die Ladungen zuerst die Barriere überwinden, bevor ein Stromfluss einsetzen kann. Ist dies geschehen, werden die Ladungsträger transportiert (Abbildung 15b). Dieser Transport kann als Redoxvorgang im elektrischen Feld betrachtet werden, wobei der Lochtransport die Oxidation (im HOMO) und der Elektronentransport als Reduktion (im LUMO) angesehen werden kann. Die Überlappung der Grenzorbitale ist hierbei essentiell. Außerdem müssen die verwendeten Materialschichten sauber dargestellt sein, da sonst die Beweglichkeit der Ladungsträger gehemmt wird.^[218,219]

Die Rekombination der Ladungsträger findet ausschließlich in der Emitterschicht statt (Abbildung 16). Um den Prozess in der Emitterschicht beschreiben zu können, geht man davon aus, dass das Loch bereits im Emittermolekül (genauer im HOMO des S_0 -Zustandes) lokalisiert ist.^[222,223]

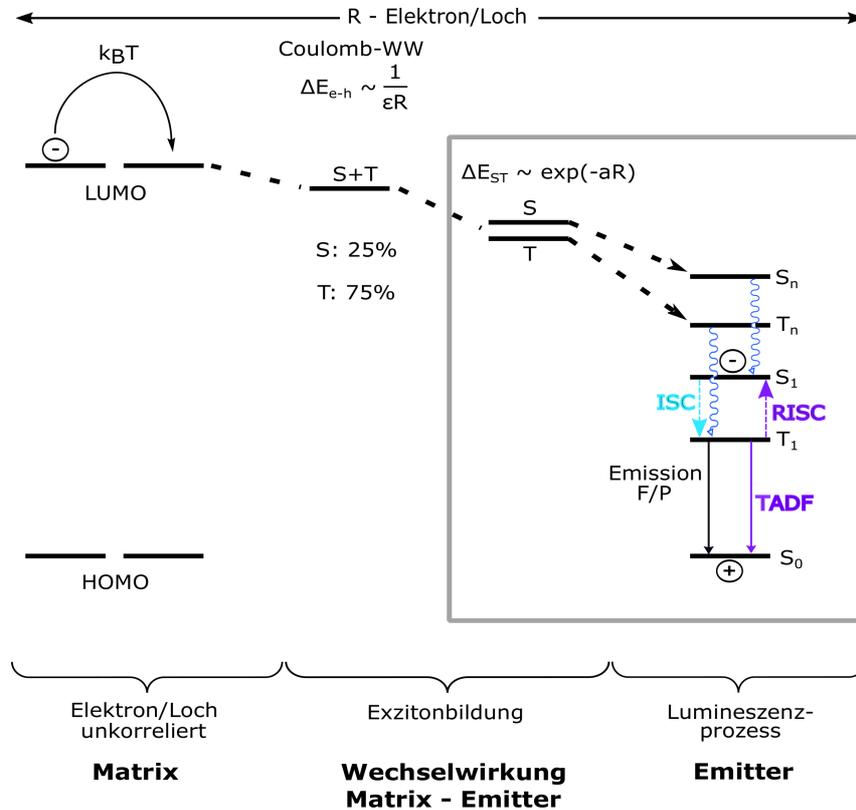


Abbildung 16: Rekombinationsprozess in der EML nach Yersin.^[224] Die Geschwindigkeit der einzelnen Übergänge liegen bis zur Emission im Bereich von 10^{-12} s. R ist hierbei der Abstand zwischen Elektron und Loch, ϵ die Dielektrizitätskonstante, a eine von der Matrix und dem Emitter abhängige Konstante, ΔE_{ST} der Energieunterschied zwischen Singulett (S)- und Triplett (T)-Niveau, ΔE_{e-h} die Bindungsenergie zwischen Elektron (e) und Loch (h), k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, (R)ISC der (Rückwärtige) Interkombinationsvorgang, F/P die Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz, TADF die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz.

Das von der Kathode injizierte Elektron driftet nun mittels thermischer Aktivierung durch sog. *electron Hopping* im LUMO der Matrix. Je näher sich Elektron und Loch dabei kommt, desto größer wird die Wechselwirkung durch Coulomb-Anziehung. Hierbei ist ΔE_{e-h} umgekehrt proportional zum Abstand (R) der beiden Teilchen. Hier kann aufgrund des noch zu großen Abstands der Ladungen kein Energieunterschied zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand ausgemacht werden. Erst bei weiterer Annäherung können die Wellenfunktionen des Elektrons und des Lochs überlappen und somit eine Aufspaltung der Zustände bewirken. In diesem Fall ist dann die Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplett ΔE_{ST} exponentiell vom Abstand beider Teilchen R abhängig. Ist das Elektron in der Matrix nahe genug am Loch im Emitter, kann das Elektron von der Matrix auf den Emitter

übergehen. Der resultierende Zustand entspricht nun aber genau einem angeregten Zustand des Emittermoleküls. Ob dieser im Singulett- oder Triplettzustand vorliegt, hängt vom Spin des vorherigen Exzitons ab.^[224,225] Die im Anschluss stattfindenden Lumineszenzprozesse sind elektrochemisch in Kapitel 2.4.2 und photochemisch in Kapitel 2.1.1 erläutert.

2.4.5. Externe Quantenausbeute und Quenching-Effekte

Die externe Quantenausbeute η_{ext} beschreibt die Lichtausbeute, die aus einer OLED ausgekoppelt wird (Abbildung 13).

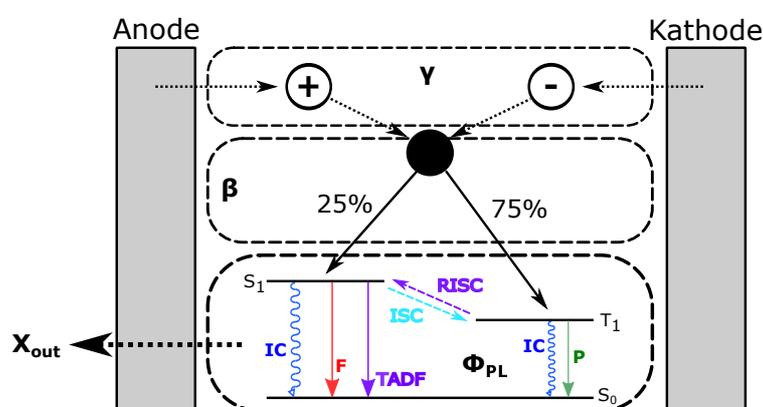


Abbildung 17: Mechanismus der Elektrolumineszenz (siehe auch Kapitel 2.4.2) und externe Quantenausbeute nach C. Adachi.^[68] γ : Ladungsbilanzfaktor; Φ_{PL} : interne Quantenausbeute; X_{out} : optischer Auskopplungsfaktor; β : Exzitonenteil der strahlend rekombinieren kann.

Mathematisch kann η_{ext} als Quotient der Anzahl emittierter Photonen zu der Anzahl der injizierten Ladungen gesehen werden.^[169]

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der injizierten Ladungen}} = X_{\text{out}} \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \Phi_{\text{PL}} \quad (18)$$

Der optische Auskopplungsfaktor X_{out} beschreibt die Effizienz der Lichtauskopplung und beträgt ca. 0,2. Der Anteil strahlend rekombinierender Exzitonen (β) beträgt sowohl bei *singlet harvesting*-Verbindungen als auch bei *triplet harvesting*-Verbindungen 1. Bei reinen Fluoreszenzemittern liegt der Wert bei 0,25. Φ_{PL} beschreibt die interne Quantenausbeute (siehe Kapitel 2.3.2). Der Ladungsbilanzfaktor γ gibt das Verhältnis der gebildeten Exzitonen zu den injizierten Ladungsträgern an und nimmt für sehr gute OLED's den Wert 1 an. Liegen nun angeregte Zustände mit sehr langer Lebensdauer (τ) vor, kann es bei zu hoher Stromdichte zu Feld-induzierten Sättigungseffekten in der Emitterschicht kommen. Der Ladungsbilanzfaktor nimmt dann einen Wert von $\gamma \ll 1$ an. Dies ist vor allem bei

phosphoreszenten Emittern der Fall. Hier bietet sich der Einsatz von TADF-Emittern an.^[169,226,227] Ein weiterer Quenching-Effekt bei phosphoreszenten Emittern ist die *Triplet-Triplet-Annihilation*.^[228] Dabei werden zwei Spezies, die sich im angeregten Triplet-Zustand befinden, durch Energieübertragung in einen angeregten Singulettzustand und einen Singulettgrundzustand umgewandelt. Die angeregte Spezies kann im Anschluss durch verzögerte Fluoreszenz in den Grundzustand übergehen. Somit ist auch hier ein Einsatz von TADF-Emittern von Vorteil.^[169,226,227]

Generell kann auch durch die Emitter-Matrix-Konzentration in der EML das Quenching reduziert werden. Hierbei gilt, je höher die Emitterkonzentration, desto größer die Quenchingeffekte.^[169,207,229]

2.4.6. Chiralität und Bildschirmaufbau

An den Aufbau von OLED-Bauteilen werden heutzutage große Anforderungen gestellt. Dadurch sind ständige Optimierungen der Bauteile nötig, um die nötige Auflösung oder auch einen verbesserten Kontrast zu erhalten. Im Folgenden wird kurz auf den Bildschirmaufbau eingegangen, da dieser essentiell für die Verwendung chiraler Emitter ist.

OLED-Bildschirme bestehen aus Pixeln und diese wiederum aus den drei Subpixeln rot, grün und blau. Die einzelnen Pixel eines Bildschirms können passiv oder aktiv angesteuert werden, wobei dies bei großen Bildschirmen ausschließlich über eine Aktiv-Matrix (AMOLED, SuperAMOLED, etc.) geschieht.^[221] Die vollständige Funktionsweise dieser Ansteuerung soll in dieser Arbeit allerdings nicht genauer erläutert werden.

Ein Problem des OLED-Aufbaus stellt die Kathode dar. Da diese metallisch ist, reflektiert sie einfallendes Umgebungslicht, was sich negativ auf den Kontrast auswirkt. Um diesen in OLED-Bildschirmen zu erhöhen, werden oftmals Polarisatoren und Verzögerungsplättchen eingesetzt (Abbildung 18). Das einfallende Licht wird hierbei am Polarisator linear polarisiert (vertikal). Am $\lambda/4$ -Plättchen wird das zuvor linear polarisierte Licht zirkular polarisiert. Hierbei entsteht entweder rechts- (ϵ_R) oder linksdrehendes (ϵ_L) Licht. Dieses Licht wird im Anschluss an der metallischen Kathode reflektiert, wobei sich die zirkuläre Polarisation des Lichts umkehrt. Beim erneuten Durchlaufen des $\lambda/4$ -Plättchens entsteht dann wieder linear polarisiertes Licht (horizontal). Das nun horizontal linear polarisierte Licht kann das Bauteil nicht mehr verlassen. Die Reflexion wurde somit um die Hälfte verringert (Abbildung 18a).^[53,54,230]

OLED-Emitter emittieren nun bei angelegter Spannung zirkular polarisiertes Licht. Dieses ist bei achiralen Verbindungen zu gleichen Anteilen rechts (ϵ_R)- wie linksdrehend (ϵ_L). Der in Abbildung 18b beschriebene Aufbau hat nun den Nachteil, dass eine Komponente des Lichts (in diesem Fall die linksdrehende (ϵ_L)) horizontal linear polarisiert wird und somit vom Polarisator gehindert wird, das Bauteil zu verlassen. Man erhält demnach nur 50% externe Quantenausbeute (EQE).

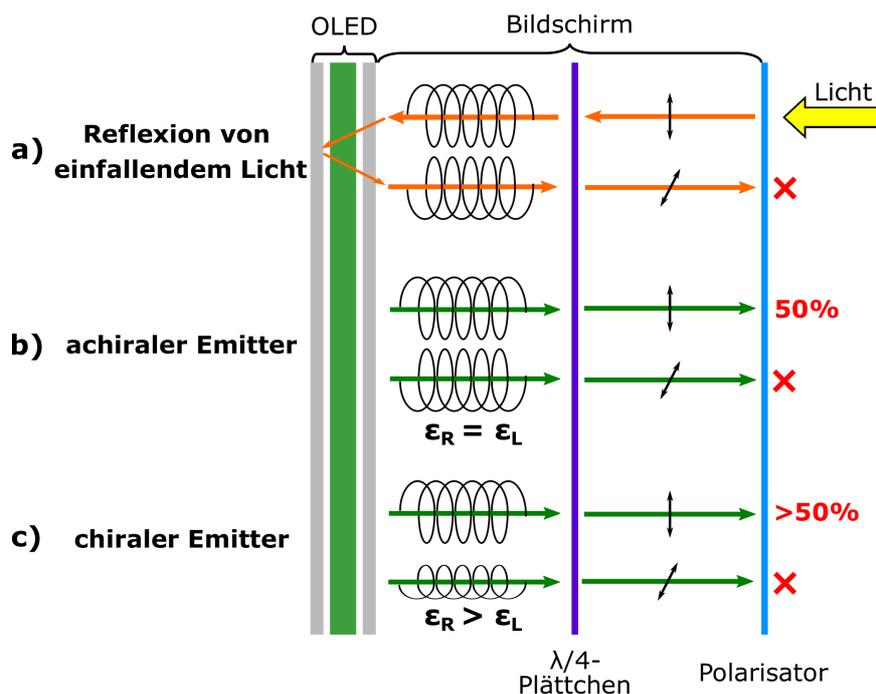


Abbildung 18: Reflexion und Strahlengang in einem OLED-Bauteil. ^[155] **a)** Reflexion von einfallendem Licht an der Kathode, **b)** Emission eines achiralen Emitters ($\epsilon_R = \epsilon_L$) und **c)** Emission eines chiralen Emitters ($\epsilon_R > \epsilon_L$). $\epsilon_{R/L}$ = Drehrichtung des Lichts.

Setzt man chirale Emitter ein, emittieren diese mit einer bevorzugten Drehrichtung (in Abbildung 18c ist dies die rechtsdrehende Komponente (ϵ_R)). Am $\lambda/4$ -Plättchen werden diese wieder linear polarisiert. Die Minoritätskomponente (horizontal) kann das Bauteil nun, im Gegensatz zur Majoritätskomponente ϵ_R (senkrecht) nicht mehr verlassen und man erhält eine höhere Lichtauskopplung. Die externe Quantenausbeute wäre demnach $> 50\%$. ^[155]

3. Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit steht die Synthese und die anschließende photophysikalische Charakterisierung potentieller chiraler Cu(I)-basierter TADF-Emitter im Vordergrund. Anhand von vorangegangenen Arbeiten wurde zuerst eine Strategie entwickelt, chirale Cu(I)-Komplexe zu synthetisieren, die sowohl TADF als auch CPL zeigen sollen. Hierbei soll die Chiralität, im Gegensatz zu bisherigen Versuchen in der Arbeitsgruppe, auf dem Stickstoffliganden zentriert werden. Als Co-Liganden werden sowohl Phosphane als auch Carbene eingesetzt. Außerdem sollen tetraedrische und trigonal planare Verbindungen hergestellt werden (Abbildung 19).

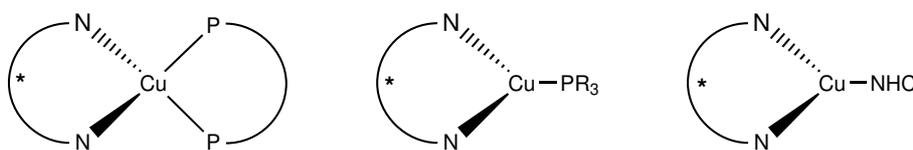


Abbildung 19: Zielverbindungen dieser Arbeit. Der Stern kennzeichnet die Position des stereogenen Elements im Komplex.

Durch elektronische Änderung des stickstoffhaltigen Donorliganden und des Phosphan/Carben-Akzeptor-Coliganden sollen zudem die Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen variiert und untersucht werden.

Im Anschluss sollen die Cu(I)-Komplexe photochemisch auf ihre Eigenschaften als TADF-Emitter untersucht werden. Dies geschieht sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist zudem die Untersuchung eines Emitters auf zirkular polarisierte Lumineszenz und sein Redoxverhalten.

4. Ergebnisse und Diskussion

Wie in Kapitel 2.2 bereits erläutert, müssen bestimmte Voraussetzungen gegeben sein, damit Verbindungen TADF zeigen. Zudem sollen chirale Elemente vorhanden sein, die im angeregten Zustand zirkular polarisiertes Licht emittieren. Aufgrund des ökologischen Vorteils von Kupfer und der bereits in der Arbeitsgruppe geleisteten Vorarbeiten von *M. Kleih*^[20] und *A. Auch*^[165] werden neutrale Kupfer(I)komplexe verwendet. Diese liegen aufgrund ihrer d^{10} -Konfiguration als Tetraeder vor. Dies hat den Vorteil, dass verschiedene Ligandsysteme verwendet und variiert werden können. Außerdem ist es möglich, aufgrund der Tetraedergeometrie gezielt die Grenzorbitale (HOMO/ LUMO) orthogonal zueinander anzuordnen.

4.1. Allgemeines

4.1.1. Liganden

An die in dieser Arbeit verwendeten Ligandsysteme werden hohe Anforderungen gestellt. Primär sollen die verwendeten stickstoffhaltigen Bausteine als Elektronendonoren (im Folgenden **Liganden**) bzw. die phosphorhaltigen Bausteine als Elektronenakzeptoren (im Folgenden **Co-Liganden**) fungieren und so das HOMO/LUMO gezielt platziert werden. In den Liganden sollen funktionelle Gruppen vorhanden sein, die über die Synthese gezielt ausgetauscht werden können, um so die elektronischen und damit auch die lumineszenten Eigenschaften der Komplexe steuern zu können. Außerdem soll über die Liganden Chiralität in die Verbindung eingebracht werden. Dazu werden Liganden benötigt, in denen mit einfachen Mitteln ein Stereozentrum eingebaut werden kann. Des Weiteren müssen die Liganden deprotonierbar sein, da ein monoanionischer Ligand benötigt wird, um die neutralen Cu(I)-Komplexe aufzubauen. Die Änderung der Co-Liganden soll über die Verwendung verschiedener, meist käuflich erwerblicher, (Bis)Phosphane bzw. Carbene, die eine koordinative Bindung zum Kupfer ausbilden, geschehen.

Als Liganden wurden in dieser Arbeit die dargestellten Bisoxazoline (BOX) verwendet (Abbildung 20). Die funktionelle, austauschbare Gruppe (R) befindet sich hier an der Brücke zwischen den Oxazolin-einheiten (R = Me, CN, Ph). Diese Gruppen haben unterschiedliche mesomere sowie induktive Effekte, die sich auf das System auswirken können. Die Stereozentren können synthetisch simpel eingebracht werden und befinden sich auf den Kohlenstoffatomen des Oxazolinrings, an denen die *Isopropylgruppen* gebunden sind (mit * markiert).

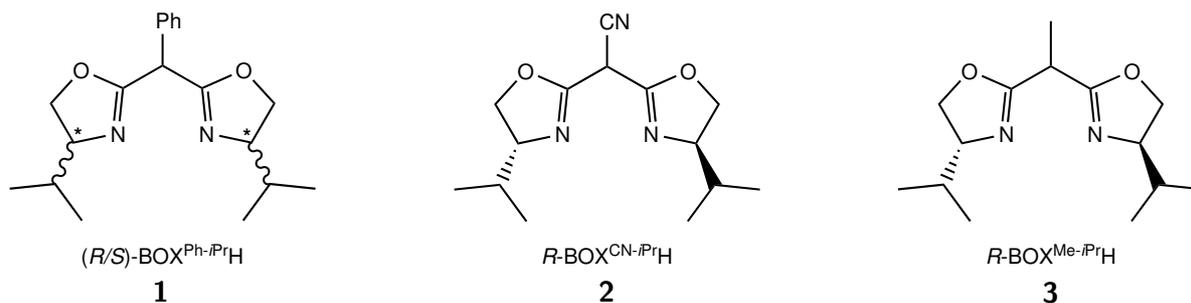


Abbildung 20: Die in dieser Arbeit eingesetzten chiralen Liganden. **1:** 2,2'-Phenylmethylenbis[(4*R*/5*S*,4'*R*/5'*S*)-isopropyl-2-oxazolin] ((*R/S*)-**BOX**^{Ph-*i*PrH}); **2:** 2,2'-Cyanidomethylenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] ((*R*)-**BOX**^{CN-*i*PrH}); **3:** 2,2'-Ethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] ((*R*)-**BOX**^{Me-*i*PrH}).

Die Verbindungen können außerdem, je nach Art der funktionellen Gruppe am Rückgrat, in einem Tautomerengleichgewicht vorliegen.^[231] Demnach kann entweder die C-H Gruppe am Rückgrat oder die N-H Einheit am Oxazolinring deprotoniert werden (Abbildung 21).

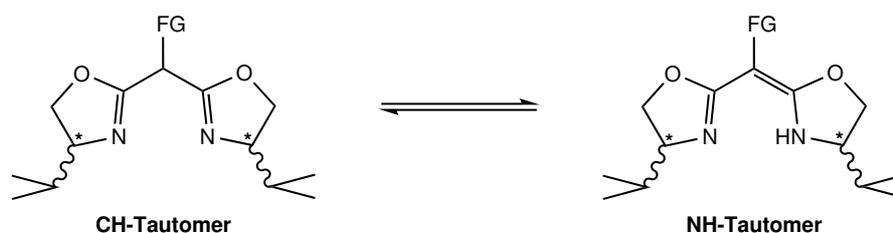


Abbildung 21: Tautomerie der Bisoxazoline. FG = funktionelle Gruppe.

4.1.2. Komplexe

Die Synthese der tetraedrischen und trigonal planaren Kupfer(I)-Komplexe erfolgt mit einer von *M. Kleih* in der Arbeitsgruppe etablierten Methode.^[20] Hierzu wird Mesitylkupfer (ab jetzt nur noch CuMes) als Kupfer(I)-Quelle verwendet. Dies hat den Vorteil, dass als Nebenprodukt Mesitylen entsteht, welches einfach entfernt werden kann.^[20,232] Hierbei sei auch erwähnt, dass oftmals statt den gewünschten tetraedrischen Komplexen halogenidverbrückte Kupfer(I)-Dimere entstehen, welche von verunreinigtem Mesitylkupfer herrühren. Dieses wird über eine Grignard-Synthese hergestellt, aus der scheinbar nicht alle Salze ausgefällt werden konnten.

Ein weiterer Vorteil von CuMes ist, dass neutrale Komplexe erhalten werden und man nicht auf Salze zurückgreifen muss, die zu kationischen Verbindungen führen. Kationische Verbindungen sind deswegen von Nachteil, da immer ein Anion vorhanden ist, das Emissionsprozesse beeinflussen kann oder später in OLED's an Transportprozessen teilnimmt, die unerwünscht sind. Außerdem lassen sich diese nicht durch Aufdampfverfahren in eine OLED einbringen.

Die erhaltenen Komplexe sollen, neben den etablierten Charakterisierungsmethoden wie NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse, hauptsächlich auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Hierbei wird die Diskussion der Lumineszenz und der Lebensdauer bei Raumtemperatur und Tieftemperatur (77 K) im Vordergrund stehen, da diese Rückschlüsse auf einen TADF-Mechanismus zulassen. Zusätzlich werden theoretische Rechnungen an den Verbindungen durchgeführt, um einen Vergleich mit den experimentellen Daten zu erhalten. Hierbei wird die Molekülstruktur zuerst mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) optimiert und anschließend eine zeitabhängige Rechnung (TDDFT) durchgeführt. Hierbei können die Lage der Grenzorbitale, Singulett-/ Tripletzustände und UV/VIS-Spektren erhalten werden, welche im Anschluss mit den experimentell bestimmten Daten verglichen werden können.

Die Zuordnung der Singulett- und Tripletzustände erfolgt über die beteiligten Orbitale am jeweiligen Übergang und nicht anhand ihrer energetischen Lage. Hierbei wird ein Tripletzustand dem Singulettzustand zugeordnet, an dem die größte Ähnlichkeit der Orbitale gegeben ist, die Überlappung dieser also am größten ist. Dies kann dazu führen, dass nicht der T_1 -Zustand der energetisch niedrigste Tripletzustand ist, sondern ein Triplettniveau mit $T_{n>1}$ (siehe auch^[20,165]).

Die Benennung der Komplexe erfolgt in dieser Arbeit anhand der Stereoinformation des eingesetzten Liganden. Liegt dieser als *R*-Enantiomer vor, wird der mit dem *R*-Enantiomer synthetisierte Komplex als *R*-Komplex bezeichnet. Analoges gilt für die *S*-konfigurierten Verbindungen.

4.2. Ligandsynthesen

4.2.1. (*R/S*)-BOX^{Ph-^{*i*}PrH} (1)

Die Synthese von 2,2'-Phenylmethylenbis[(4*R/S*,4'*R/S*)-*isopropyl*-2-oxazolin] (**(*R/S*)-BOX^{Ph-^{*i*}PrH}**) erfolgte, in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese von *Tang et al.*^[233], durch Umsetzung von 1 eq Diethylphenylmalonat mit 2 eq *D/L*-Valinol zum entsprechenden Diamid. Die Generierung der Abgangsgruppe erfolgte durch Zugabe von 3 eq Methansulfonylchlorid (MsCl) und 5 eq Triethylamin unter Kühlen und anschließendem 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur. Der Ringschluss wurde anschließend durch Zugabe einer Base in Methanol/ Wasser durchgeführt (Abbildung 22). Beim Abkühlen fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mit warmen Wasser gewaschen wird. Die Ausfällung des Produktes wurde bei einem ähnlichen System und fast identischer Syntheseroute von *Meyer et al.* ebenfalls beobachtet.^[231] Durch das Einführen einer Ph-Gruppe liegt beim Liganden ein

+M-Effekt vor. Die Verbindung mit diesen Resten ist, nach bestem Wissen, noch nicht literaturbekannt.

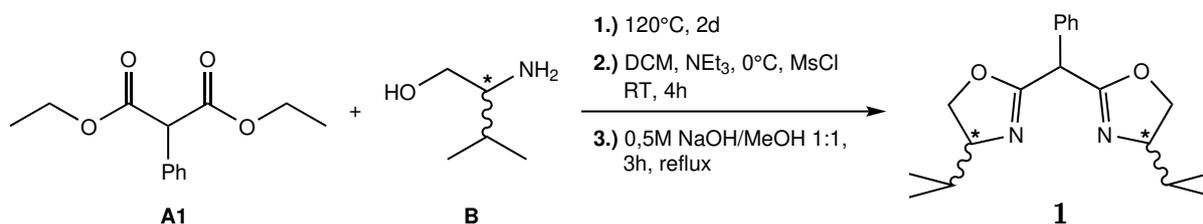


Abbildung 22: Darstellung von (*R/S*)-BOX^{Ph-*i*Pr}H (**1**).

Kristallstrukturanalyse: Vom *R*-Enantiomer des Liganden **1** konnten Einkristalle durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung aus **1** in DCM/MeOH 9/1 bei 5 °C erhalten werden. Hierbei konnte allerdings aufgrund schlechter Streuung der Kristalle keine absolute Struktur bestimmt werden (Flack-Parameter: 0,1(10) siehe Tabelle 35. Die Stereoinformation sollte an C10 und C14 sein). Allerdings können Aussagen zur Konfiguration des Liganden im Festkörper gemacht werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Verbindung als *S*-Enantiomer vorliegt, da dies beim Lösen der Struktur die besseren Werte lieferte. Im Festkörper liegt die Verbindung als NH-Tautomer mit C₂-Symmetrie vor.^[231] Das Wasserstoffatom befindet sich zwischen beiden Stickstoffatomen und koordiniert zu keinem bevorzugt.

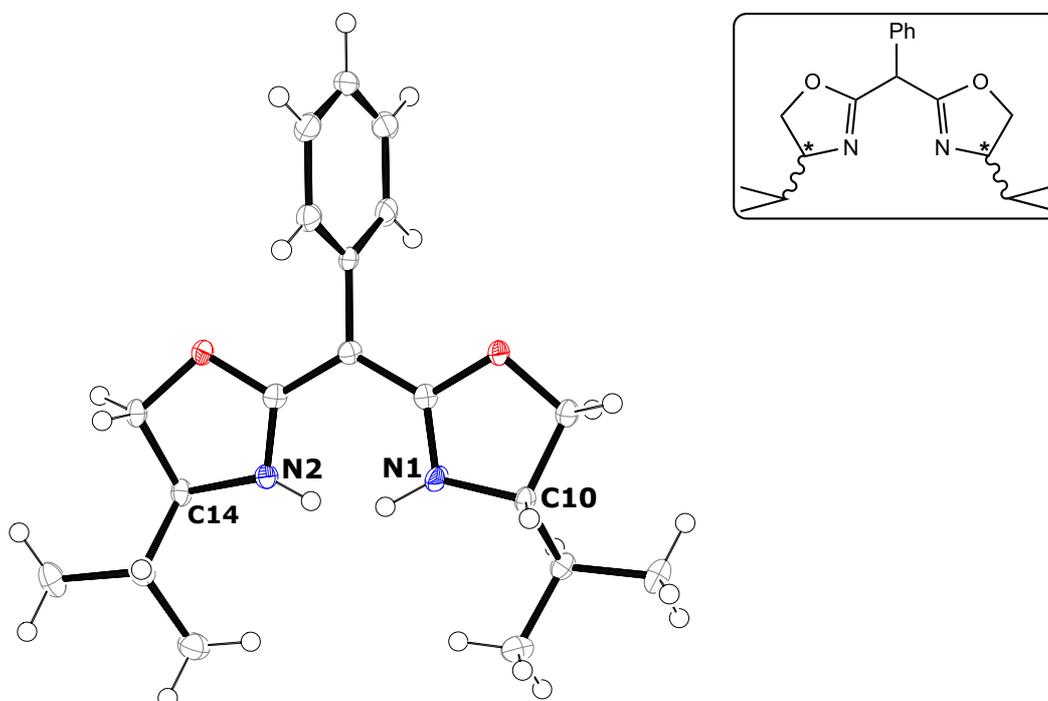


Abbildung 23: ORTEP-Darstellung von Verbindung **1** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Raumgruppe: P 2₁. Aufgrund schlechter Messwerte kann hier keine absolute Struktur dargestellt werden (Flack-Parameter: 0,1(10)). Sie dient lediglich zur Darstellung der Konfiguration.

NMR-Spektroskopie: In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen zwei Tautomeren vor (siehe Abbildung 21). In Toluol- d_8 stellt sich nach 10 Minuten ein Gleichgewicht ein, das laut ^1H NMR-Spektrum zu 85 % beim NH-Tautomer und zu 15 % beim CH-Tautomer liegt. Das NH-Tautomer liefert, aufgrund seiner C_2 -Symmetrie im ^1H NMR-Spektrum in Toluol- d_8 , jeweils einen Signalsatz für beide Ringe des Bisoxazolins. Außerdem wird ein breites Signal für das NH-Proton bei 10,07 ppm erhalten. Das CH-Tautomer besitzt C_1 -Symmetrie, woraus ein komplexerer Signalsatz resultiert. Auffällig ist hier, dass im verwendeten Lösungsmittel Toluol- d_8 die Methylgruppen nicht in vier, sondern nur zwei Signale liefern. Über 2D spektroskopische Methoden konnte hier allerdings gezeigt werden, dass jeweils zwei Signale eine identische Verschiebung aufweisen. Wechselt man das Lösungsmittel (zu CDCl_3 oder C_6D_6), erhält man den erwartungsgemäßen Signalsatz von vier Dubletts für die vier Methylgruppen. Das charakteristische Singulettsignal für die CH-Gruppe am Rückgrat findet sich bei 4,81 ppm wieder.

Um zu zeigen, dass es sich bei Verbindung **1** sowohl beim *R*- als auch beim *S*-Enantiomer um einen enantiomerenreinen Liganden und nicht etwa um ein Racemat handelt, wurde ein Experiment mit einem Chiralen Lanthanoiden Shift Reagenz (CLSR) durchgeführt. Bei diesem enantiomerenreinen Reagenz handelt es sich hier um paramagnetisches Praseodymium(III)tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-(-)-camphorat] ($\text{Pr}(\text{hfc})_3$). Durch Koordination des CLSR an ein Molekül werden, sollte die Verbindung mehrere Enantiomere beinhalten, Diastereomere erzeugt, die über NMR-Spektroskopie unterscheidbar lassen.

Für die Durchführung des Experiments wurde zum jeweiligen *R/S*-Enantiomer von Verbindung **1** portionsweise definierte Mengen an $\text{Pr}(\text{hfc})_3$ zugegeben. Hierbei war darauf zu achten, dass die Konzentrationen in beiden Proben ähnlich waren, um später die erhaltenen Messdaten besser vergleichen zu können. Außerdem wurde noch ein racemisches Gemisch beider Enantiomere präpariert, zu dem ebenfalls das CLSR als Vergleich zugegeben wurde, um die Signale beider Enantiomere später zuordnen zu können. Als Lösemittel wurde immer Toluol- d_8 verwendet. Außerdem wurde eine Kapillare mit einem externen Standard (CF_3TMS) zugegeben, um später auf ein Signal kalibrieren zu können. Dies ist wichtig, da sich alle Signale der Verbindung durch die Koordination, in Abhängigkeit von der Konzentration des CLSR, verschieben. Hierbei wurde festgestellt, dass die Signale bei einer Konzentration von Ligand und $\text{Pr}(\text{hfc})_3$ von 1/1 am besten zu vergleichen sind. In Abbildung 24 sind drei ^1H NMR-Spektren zu sehen. Hierbei beträgt die Konzentration von Ligand und $\text{Pr}(\text{hfc})_3$ immer 1/1. Das untere Spektrum zeigt hierbei das racemische Gemisch von (*R*)- und (*S*)-Enantiomer + $\text{Pr}(\text{hfc})_3$.

Das mittlere Spektrum zeigt das (*R*)-Enantiomer + Pr(hfc)₃ und das obere das (*S*)-Enantiomer + Pr(hfc)₃.

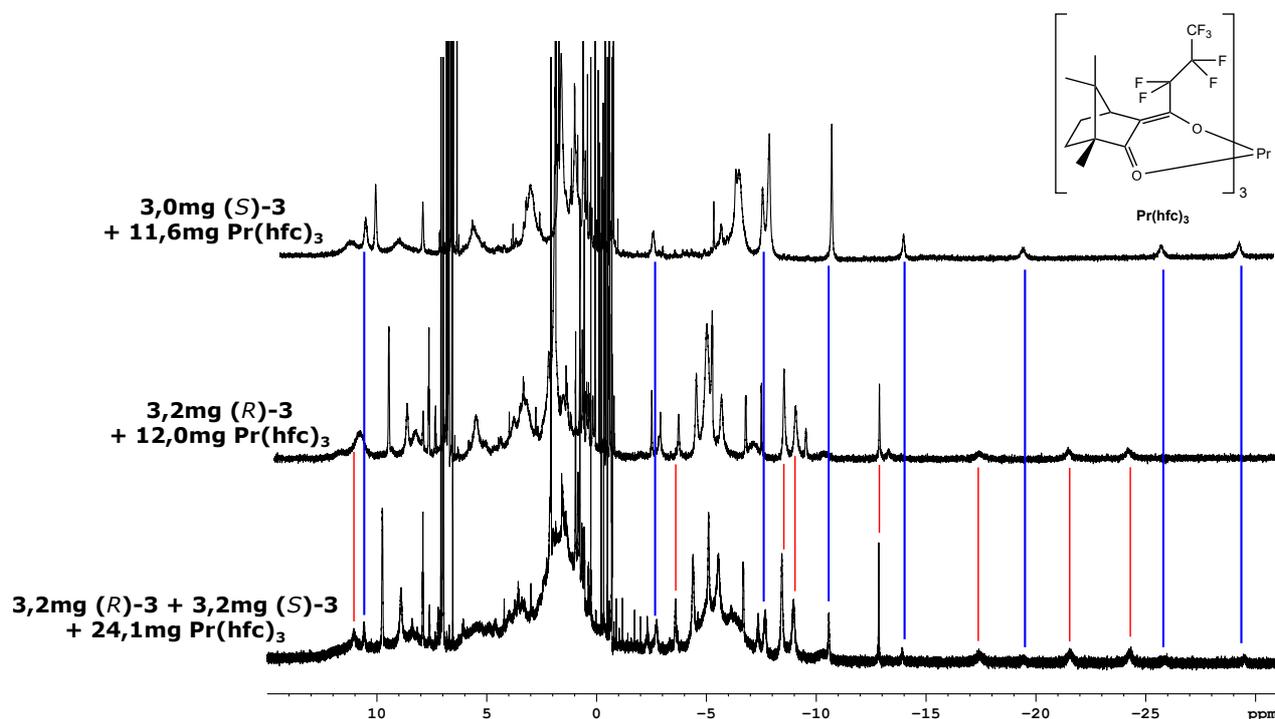


Abbildung 24: ¹H NMR-Spektren (Toluol-d₈, CF₃TMS, 300,13 MHz) beider Enantiomere von Verbindung (*R/S*)-**1** + Pr(hfc)₃ (mitte/ oben) sowie das racemische Gemisch beider mit Pr(hfc)₃ (unten). Die Signale des (*S*)-Enantiomers sind über blaue Linien dem racemischen Gemisch zugeordnet, die des (*R*)-Enantiomers über rote Linien.

Betrachtet man die Spektren in Abbildung 24, erkennt man im unteren Spektrum einen doppelten Signalsatz, der von den jeweiligen gebildeten Diastereomeren der (*R*)- und (*S*)-Verbindung mit Pr(hfc)₃ herrührt. Legt man die Spektren übereinander, können die jeweiligen Signale dem (*R*)- und (*S*)-Enantiomer zugeordnet werden. Es ist außerdem ersichtlich, dass im Spektrum der (*R*)-Verbindung (mittleres Spektrum) keine Signale für die diastereomere (*S*)-Verbindung (oberes Spektrum) auftreten. Hieraus lässt sich folgern, dass die jeweiligen synthetisierten Verbindungen über die Synthese enantiomerenrein dargestellt werden konnten und dies über NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Minimale Verunreinigungen mit dem jeweiligen anderen Diastereomer, die im NMR-Spektrum nicht sichtbar sind, können natürlich nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Die Erkenntnisse, die von Verbindung **1** über die Enantiomerenreinheit erhalten wurden, werden im Folgenden auch auf die Liganden **2** und **3** übertragen. Da die Durchführung der Synthesen sehr ähnlich ist, kann vermutlich auch hier von nahezu vollständiger Enantiomerenreinheit ausgegangen werden. Abschließend lässt sich dies natürlich nur durch weitere CLSR-Untersuchungen bestätigen.

DFT/ TDDFT: Zur weiteren Untersuchung des Liganden wurden theoretische Berechnungen durchgeführt, um die Lage der Grenzorbitale zu bestimmen. Diese sind in Abbildung 25 dargestellt.

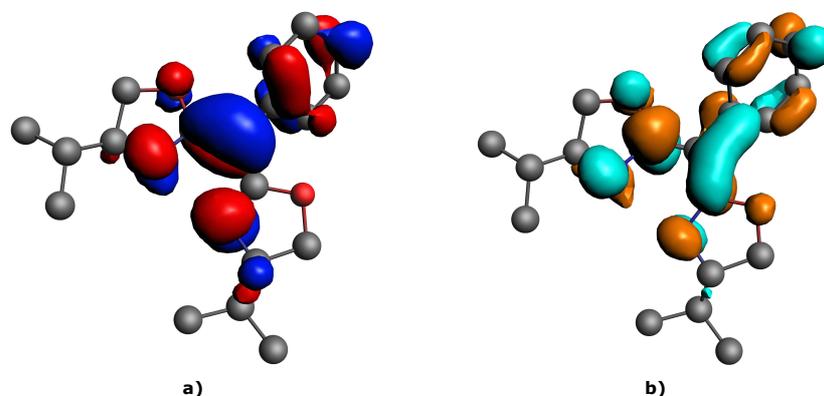


Abbildung 25: Grenzorbitale von Ligand 1. a) HOMO, b) LUMO (Isovalue 0,03).

Sowohl das HOMO als auch das LUMO befinden sich an derselben Stelle im Molekül. Das HOMO hat hier einen großen Anteil am C-Atom im Rückgrat. Das LUMO liegt eher auf dem Phenyl-Ring. Bei Anregung werden in diesem System vermutlich hauptsächlich $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Übergänge zum Tragen kommen (UV/VIS-Spektren aller Liganden sind im Anhang zu finden, Abbildung 129 und 130).

4.2.2. (*R*)-BOX^{CN-*i*PrH} (2)

Die Synthese von 2,2'-Cyanidomethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-*isopropyl*-2-oxazolin] ((*R*)-BOX^{CN-*i*PrH}) ist literaturbekannt.

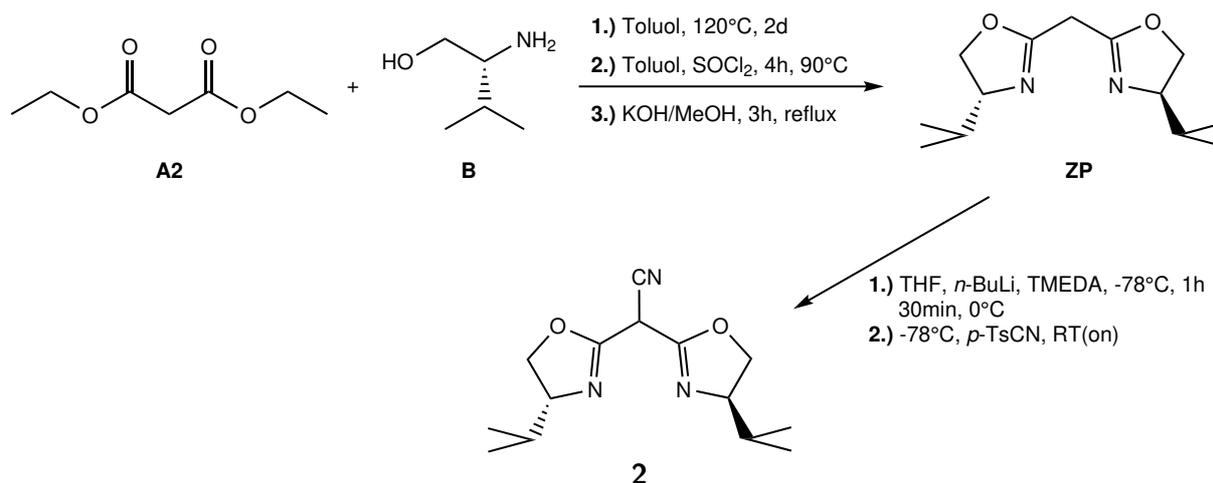


Abbildung 26: Darstellung von (*R*)-BOX^{CN-*i*PrH} (2).

Dabei wurde Schritt 1.) nach einer Synthesevorschrift von *Tang et al.*, allerdings mit Diethylmalonat anstelle von Diethylmethylmalonat durchgeführt.^[233] Schritt 2.) und 3.) erfolgten nach einer

Vorschrift von *Bellemin-Laponnaz* zu Verbindung **ZP**.^[234] Hier wurde über eine Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Der letzte Schritt zu Ligand **2** erfolgte ebenfalls nach Literaturvorschrift.^[235,236] In dieser Synthese wurde allerdings das *R*-Enantiomer des Valinols eingesetzt. Die Ausbeute, bezogen auf den BOX^{HH-^{*i*}PrH}-Liganden (**ZP**), beträgt 36 %. Aufgrund der CN-Gruppe am Rückgrat liegt bei diesem Liganden ein -M- und ein -I-Effekt vor.

4.2.3. (*R*)-BOX^{Me-^{*i*}PrH} (**3**)

Die Synthese von 2,2'-Ethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] ((*R*)-BOX^{Me-^{*i*}PrH}) erfolgte anhand bereits bekannter Literatur nach *Tang et al.*^[233] Die Aufarbeitung wurde nach *Welter et al.* durchgeführt.^[237] Außerdem wurde anstelle von *S*- bzw. *L*-Valinol das *D*- bzw. *R*-Enantiomer des Valinols eingesetzt. Die Ausbeute, bezogen auf das nach Schritt 1.) entstandene Diamid (M = 288,39 g/mol), beträgt 47 %. Durch die Methylgruppe am Rückgrat liegt ein schwacher +I-Effekt vor.

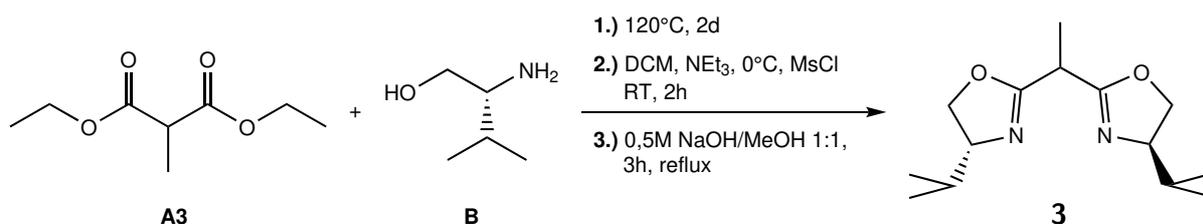


Abbildung 27: Darstellung von (*R*)-BOX^{Me-^{*i*}PrH} (**3**).

4.3. Cu(I)((*R/S*)-BOX^{Ph-^{*i*}Pr})(Co-Ligand)-Komplexe – Synthese und Analytik

Die Synthese der Komplexe erfolgte immer unter Argonatmosphäre in einem Handschuhkasten nach den Routen a) und b), je nach eingesetzten Co-Liganden (Abbildung 28). Die Syntheserouten sind in der Arbeitsgruppe bekannt. [20,165]

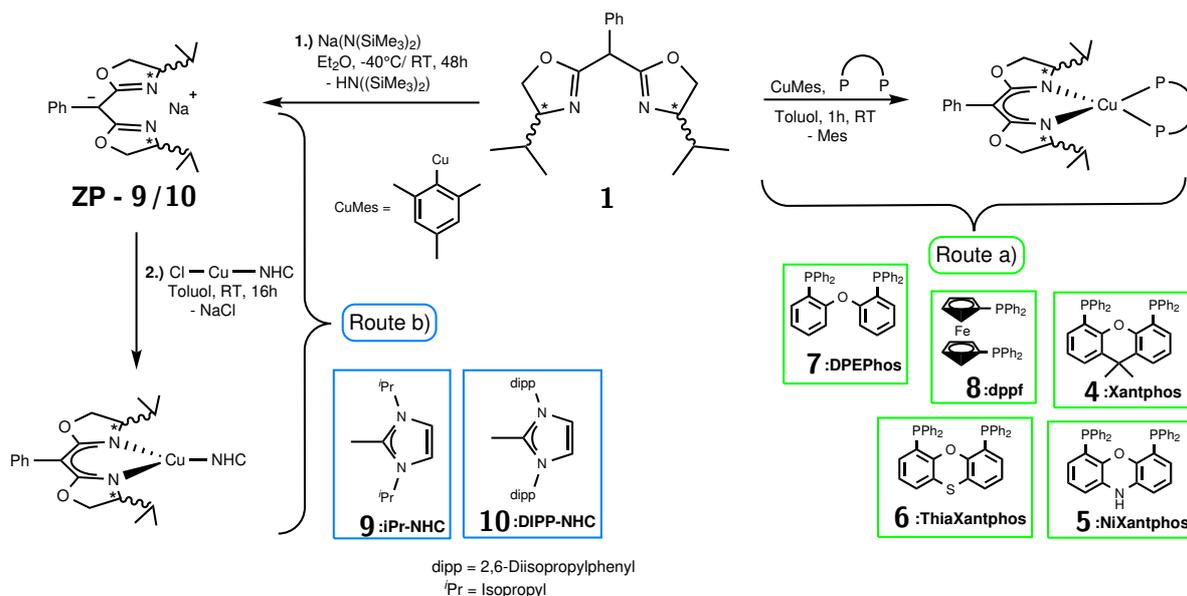


Abbildung 28: Darstellung der Cu(I)((*R/S*)-BOX^{Ph-^{*i*}Pr})(Co-Ligand)-Komplexe. Die Co-Liganden sind farblich markiert, je nachdem, in welcher Syntheseroute sie eingesetzt werden.

Route a): 1 eq (*R/S*)-BOX^{Ph-^{*i*}Pr}H (**1**) und 1 eq CuMes werden in 5 ml abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 1 eq des Bisphosphans zugegeben und das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur unter Rühren gehalten. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile kann das Rohprodukt mit *n*-Hexan und wenig Diethylether aufgereinigt oder direkt kristallisiert werden.

Route b): 1 eq (*R/S*)-BOX^{Ph-^{*i*}Pr}H (**1**) wird unter Kühlung mit 1,1 eq Natrium-bis(trimethylsilyl)amid versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Die Umsetzung des Salzes erfolgt im Anschluss mit dem entsprechenden Cu(I)Carbenchlorid zur jeweiligen Verbindung in abs. Toluol bei Raumtemperatur. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und durch Waschen mit *n*-Hexan und wenig Diethylether aufgereinigt.

4.3.1. Cu(I)((*R/S*)-BOX^{Ph-ⁱPr})(Xantphos) ((*R/S*)-4)

Die Darstellung erfolgte für beide Enantiomere nach Route a) mit dem entsprechenden (*R*)- bzw. (*S*)-BOX^{Ph-ⁱPr}H-Ligand (**1**). Man erhält einen gelben Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % für das (*R*)-Enantiomer und 54 % für das (*S*)-Enantiomer.

Kristallstrukturanalyse: Die Kristallisation erfolgte für (*R*)-**4** durch Eindiffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung aus (*R*)-**4** in Benzol. Einkristalle von Verbindung (*S*)-**4** konnten durch Eindiffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung von (*S*)-**4** in THF erhalten werden. Beide Molekülstrukturen sind in Abbildung 29 dargestellt.

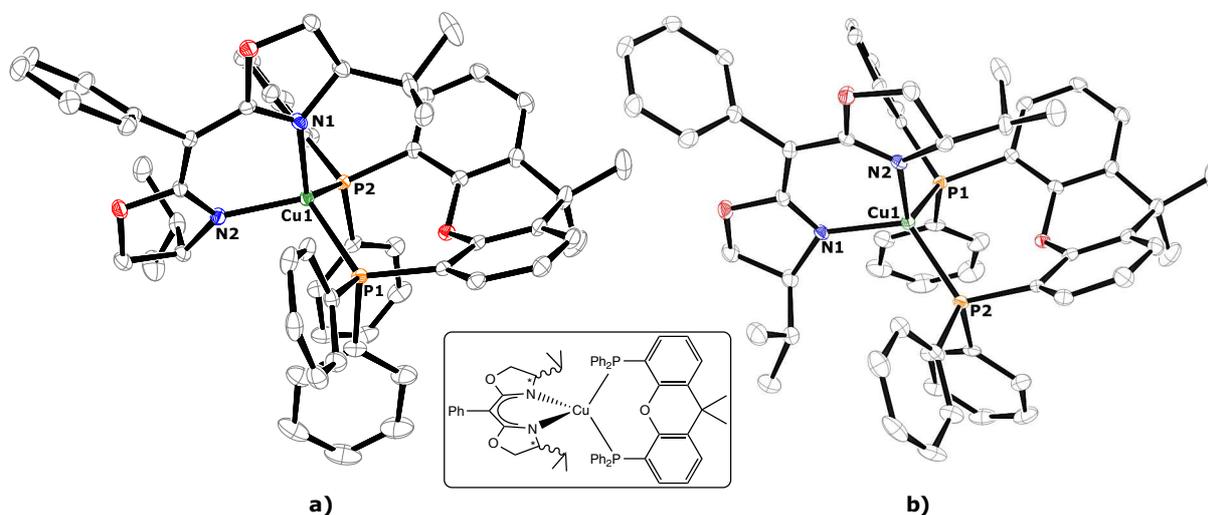


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung von Verbindung **4** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]/ -winkel [$^\circ$]: **a) (*R*)-4:** Cu1-N1 2,0248(16), Cu1-N2 2,0178(15), Cu1-P1 2,3221(5), Cu1-P2 2,2470(5), N1-Cu1-N2 92,96(6), P1-Cu1-P2 110,482(18), N2-Cu1-P1 107,28(5), N1-Cu1-P2 114,89(5). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁. **b) (*S*)-4:** Cu1-N1 2,0194(19), Cu1-N2 2,0235(19), Cu1-P1 2,3233(6), Cu1-P2 2,2482(6), N1-Cu1-N2 92,90(7), P1-Cu1-P2 110,52(2), N1-Cu1-P2 117,31(6), N2-Cu1-P1 112,78(6). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

Die Kristallisation erfolgt in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe P 2₁2₁2₁. Anhand der Molekülstruktur ist ersichtlich, dass Verbindung **4** mit einer C₁-Symmetrie vorliegt. Das Xanthenrückgrat des Xantphos-Co-Liganden ist zu einer Seite geklappt, sodass der eine Teil des BOX-Liganden über dem Rückgrat und der andere Teil näher an den Phenylgruppen liegt. Dies lässt sich auf alle Xanthenverbindungen dieser Arbeit übertragen. Beide Verbindungen liegen, wie zu erwarten, mit fast identischen Bindungslängen und -winkeln vor. Die Cu-N-Bindungen sind mit 2,0 \AA etwas länger als in der Literatur beschrieben, gleiches gilt für die N-Cu-N-Winkel, die etwas größer sind.^[238,239] Die Cu-P-Bindungslängen liegen im Bereich bekannter Cu(I)(Xantphos)-Komplexe, der P-Cu-P-Winkel weicht

mit $110,5^\circ$ etwas ab.^[123] Durch den kleinen N-Cu-N-Winkel, der doch stark vom idealen Tetraederwinkel von 109° abweicht, kann eine verzerrte tetraedrische Struktur um das Kupferatom angenommen werden. Legt man eine Ebene durch N-Cu-N und P-Cu-P erhält man einen Winkel von $86,77^\circ$ zwischen diesen. Diese Orthogonalität ist eine Voraussetzung für ein kleines ΔE_{ST} .

NMR-Spektroskopie: Beide Entantiomere wurden in Lösung über ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei konnte eine C_1 -Symmetrie der Verbindung festgestellt werden. Abbildung 30 zeigt das erhaltene ^1H NMR-Spektrum in THF- d_8 .

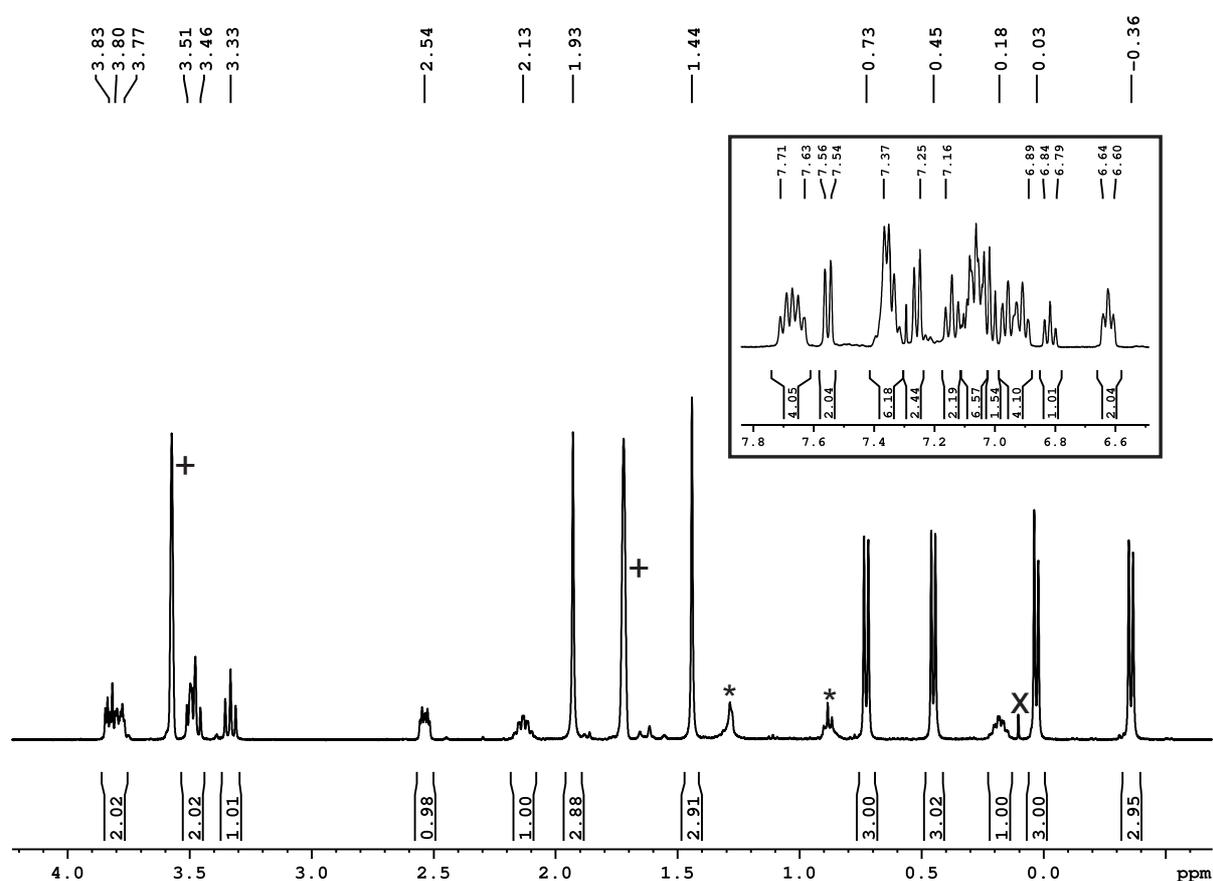


Abbildung 30: ^1H NMR-Spektrum von Verbindung (*R*)-4. X = Schliff fett, * = *n*-Hexan, + = THF- d_8 .

Hierbei ist zu erkennen, dass die Signale der *CH*-Isopropylgruppen eine stark unterschiedliche chemische Verschiebung besitzen (0,18 ppm; 2,13 ppm). Dies lässt sich über die Lage dieser zum Xanthenrückgrat des Co-Liganden erklären. Mittels NOESY-Spektroskopie konnten die Signale der Methylgruppen bei -0,36 ppm und 0,03 ppm, sowie das Signal der *CH*-Gruppe bei 0,18 ppm der Isopropylgruppe zugeordnet werden, die sich über dem aromatischen Rückgrat des Co-Liganden befindet. Dementsprechend konnten die Signale der Methylgruppen bei 0,45 ppm und 0,73 ppm und das *CH*-Signal

bei 2,13 ppm der gegenüberliegenden Isopropylgruppe zugeordnet werden. Außerdem konnte über die EXSY-Signale im Spektrum ein chemischer Austausch zwischen den Protonen der beiden Isopropylgruppen beobachtet werden (NOESY-Spektrum siehe Anhang). Dies wurde bereits von *Housecroft et al.* an Cu(I)(Bipy)(Xantphos)⁺-Komplexen untersucht und konnte auf ein dynamisches Verhalten des Xantphos-Co-Liganden durch Inversionsprozesse von diesem zurückgeführt werden.^[240,241] Das ³¹P{¹H} NMR-Spektrum zeigt aufgrund der chemischen Inäquivalenz der Phosphoratome ein AB-Spektrum (Abbildung 31). Die chemischen Verschiebungen beider Dubletts wurden mittels Simulation bestimmt und betragen -16,0 ppm und -18,1 ppm (²J_{PP} = 153,4 Hz).

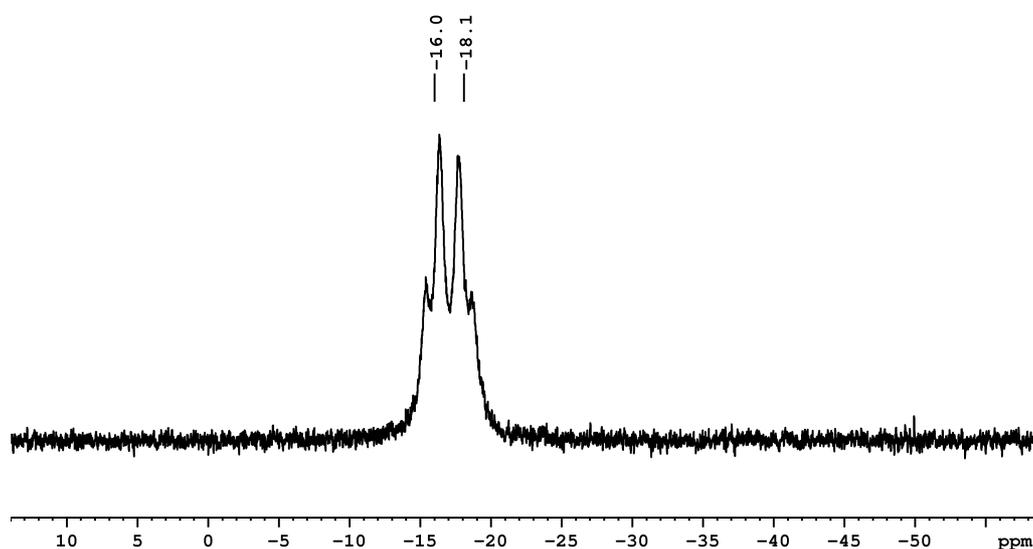


Abbildung 31: ³¹P{¹H} NMR-Spektrum von Verbindung (**R**)-**4** in THF-*d*₈. Die Phosphoratome sind chemisch inäquivalent und erzeugen ein AB-Spektrum.

Photophysikalische Messungen: Verbindung **4** wurde in Lösung, im Festkörper und in einer Polystyrolmatrix auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Für die Messung in 2-MeTHF wird im UV/VIS-Spektrum ein Maximum bei 325 nm erhalten, welche bis 450 nm strukturlos ist und flach abfällt. Dies spricht für einen CT-Übergang. Das Emissionsspektrum zeigt eine symmetrische Bande mit einem Maximum bei 521 nm. Die Bande im Anregungsspektrum weist eine kleine Schulter auf und hat ihr Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 375 \text{ nm}$ (Abbildung 32a). Sie liegt damit auf der Höhe der langwelligen Schulter des Absorptionsspektrums.

Um einen CT-Übergang in Lösung zu bestätigen, wurde Emitter **4** bei gleicher Konzentration ($2,61 \text{ E}^{-4} \text{ mol/L}$) in verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Toluol, 2-MeTHF, Acetonitril) vermessen (Abbildung 32b).

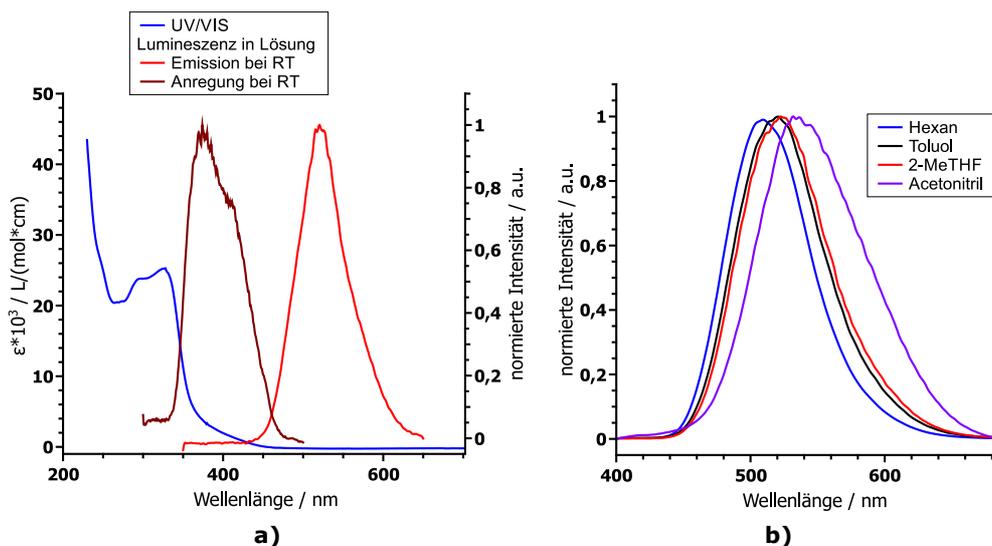


Abbildung 32: a) Lumineszenzspektren in 2-MeTHF bei Raumtemperatur von (*R*)-4. b) Emissionsspektren von (*S*)-4 bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Da CT-Übergänge im Allgemeinen sehr starke Dipole sind, werden sie durch polare Lösemittel stärker stabilisiert. Dies führt mit zunehmender Polarität des Lösemittels zu einer Rotverschiebung des Emissionsspektrums (Tabelle 1). Dies wird auch als positive Solvatochromie bezeichnet und ist ein erstes Indiz für vorliegende TADF.^[129,242]

Tabelle 1: Emissionsmaxima in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Anregungswellenlänge beträgt immer $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$.

(<i>S</i>)-4	<i>n</i> -Hexan	Toluol	2-MeTHF	Acetonitril
$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	509	519	522	534

Um die Quantenausbeute nach der relativen Methode in Lösung bestimmen zu können, wurde eine Konzentrationsreihe von Verbindung (*S*)-4 in THF aufgenommen. Außerdem wurde eine Konzentrationsreihe einer Chininsulfat-Lösung (1 %-ige H_2SO_4 in H_2O) als Standard gemessen.^[243] Bei Beiden wurde die integrierte Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion bei der Anregungswellenlänge aufgetragen und eine Gerade durch die Messpunkte gelegt (Abbildung 33). Hierbei wurde keine Nullpunktsgerade verwendet, allerdings weichen die erhaltenen Werte der Nullpunktsgerechten auch nur minimal von den hier erhaltenen ab. Von den beiden Ausgleichsgeraden für Chinin und 4 wird die Steigung erhalten. Mit den literaturbekannten Brechungsindices der verwendeten Lösungsmittel ($\eta_{\text{X(THF)}} = 1,407$; $\eta_{\text{ST}} = 1,334$) und der Quantenausbeute der Chinin-Lösung (54,6 %) kann nach Gleichung 14 die relative Quantenausbeute berechnet werden. Es wird hierbei ein Wert von $\Phi_{\text{rel,PL}} = 13 \%$ erhalten.

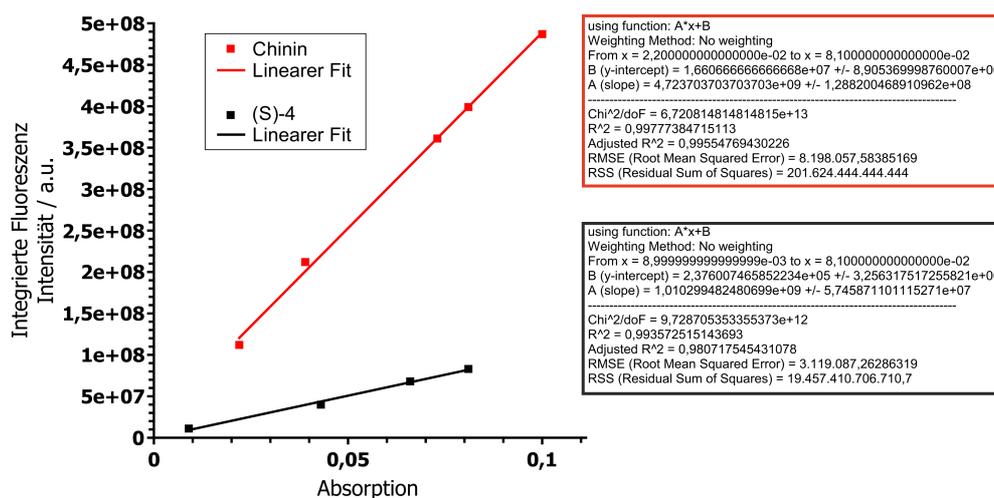


Abbildung 33: Bestimmung der Quantenausbeute von (S)-4 in THF. Als Standard wurde eine Chinin-Lösung verwendet in 1%-iger H_2SO_4 in H_2O . Die Daten in dem roten und schwarzen Kasten zeigen die erhaltenen Werte des jeweiligen linearen Fits durch die Messpunkte.

Tabelle 2 fasst die erhaltenen Daten für die Messung in 2-MeTHF nochmals zusammen.

Tabelle 2: Lumineszenzdaten für die Messung von (R)-4 in Lösung (2-MeTHF). Der Wert in den Klammern zeigt die Wellenlänge bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}$ / nm	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}}$ / nm	$\Phi_{\text{rel,PL}}$ / %
RT	521 (327)	375 (520)	13

Lumineszenzmessungen im Festkörper wurden, in Zusammenarbeit mit W. Leis (Uni Tübingen, AG Seitz), bei Temperaturen zwischen 4 K – 310 K durchgeführt. Die erhaltenen Banden sind symmetrisch und strukturlos, was für einen CT-Übergang spricht. Die Verschiebung des Emissionsmaximums reicht von $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(310 \text{ K}) = 480 \text{ nm}$ bis $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(4 \text{ K}) = 491 \text{ nm}$ (Abbildung 34a). Dies entspricht einem Unterschied von 11 nm (466 cm^{-1}), was im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen klein ist.^[10,127,135] Die Struktur der Anregungsbanden ist für alle Temperaturen breit und unstrukturiert. Außerdem findet hier so gut wie keine temperaturabhängige Verschiebung der Bande statt.

Um Verbindung 4 genauer zu untersuchen, wurden die Lebensdauern der angeregten Zustände bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Zwei Zerfallskurven sind beispielhaft in Abbildung 34b dargestellt. Hierbei handelt es sich um die Lebensdauer bei 4 K und 305 K. Diese betragen, monoexponentiell angenähert, $\tau(4 \text{ K}) = 262 \mu\text{s}$ und $\tau(305 \text{ K}) = 5,3 \mu\text{s}$. Diese Werte lassen bereits auf ein Einfrieren des RISC bei tiefen Temperaturen und somit einem TADF-Mechanismus schließen.

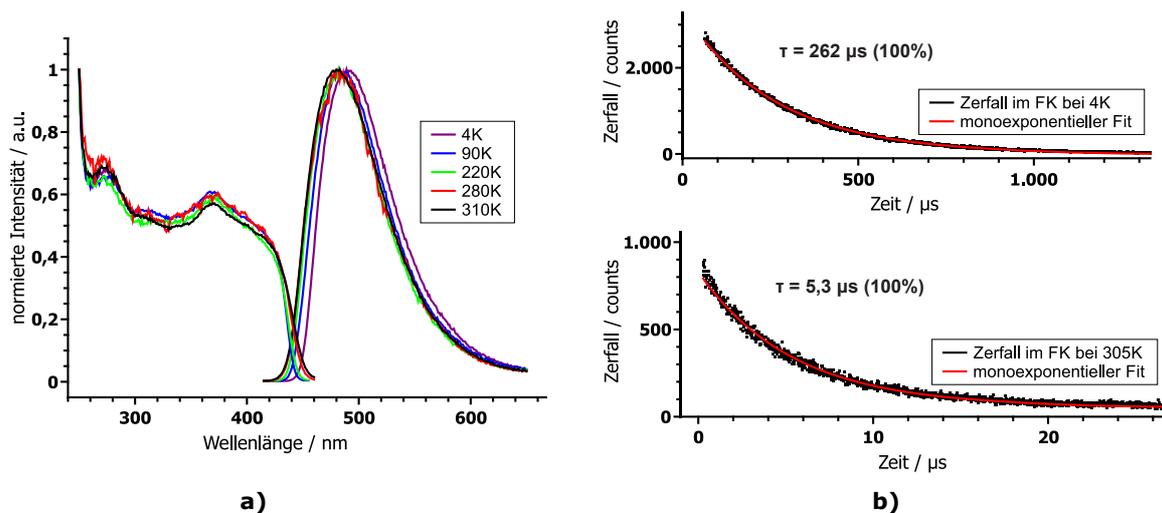


Abbildung 34: a) Lumineszenzspektren von Emitter (*S*)-4 im Festkörper bei unterschiedlichen Temperaturen (zusammengehörige Emissions- und Anregungsspektren sind hierbei in derselben Farbe dargestellt) und b) gemessener Zerfall der angeregten Zustände bei 4 K und 305 K; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 4 \text{ K}) = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 480 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{PS}, 305 \text{ K}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 305 \text{ K}) = 480 \text{ nm}$. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 3 zusammengefasst (Messung in Kooperation mit AG Seitz (W. Leis), Universität Tübingen).

Die erhaltenen Daten aus den Plots in Abbildung 34 sind in Tabelle 3 nochmals übersichtlich zusammengefasst.

Tabelle 3: Daten der Messungen im Festkörper von (*S*)-4. Der Wert in den Klammern zeigt die Wellenlänge bei der angeregt bzw. emittiert wurde. Die Zerfallskurven wurden immer monoexponentiell angenähert.

Temperatur / K	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$
4	492 (370)	370 (480)	262
90	485 (370)	370 (475)	180
220	482 (370)	370 (470)	–
280	481 (370)	370 (470)	–
305	–	–	5,3
310	480 (370)	370 (480)	–

Um dieses Ergebnis zu untermauern und um die genauen Werte der einzelnen Lebensdauern der Zustände und den Singulett-/ Triplettabstand zu bestimmen, wurden die gemessenen Lebenszeiten gegen die Temperatur in einem Bereich zwischen 4 K – 350 K aufgetragen (Abbildung 35; hierbei wurde immer von monoexponentiellen Zerfällen ausgegangen). Die Messdaten τ zeigen, dass von 4 K – 70/80 K eine Lebensdauer um $260 \mu\text{s}$ erhalten wird. Diese deuten darauf hin, dass die Verbindung in einem angeregten Zustand vorliegt, der durch einen Triplettzustand dominiert wird. Anschließend fällt die Lebensdauer bis circa 200 K ab, bevor sie bei Werten um $4 \mu\text{s}$ zu liegen kommt. Diese Werte deuten auf einen angeregten Zustand hin, dessen Singulettcharakter deutlich zugenommen hat. Da keine Werte im Nanosekundenbereich erhalten werden konnten, lässt sich reine Fluoreszenz ausschließen.

Die erhaltenen Messpunkte wurden im Anschluss durch Gleichung 11 (Abbildung 35a) und Gleichung 12 (Abbildung 35b) angenähert.

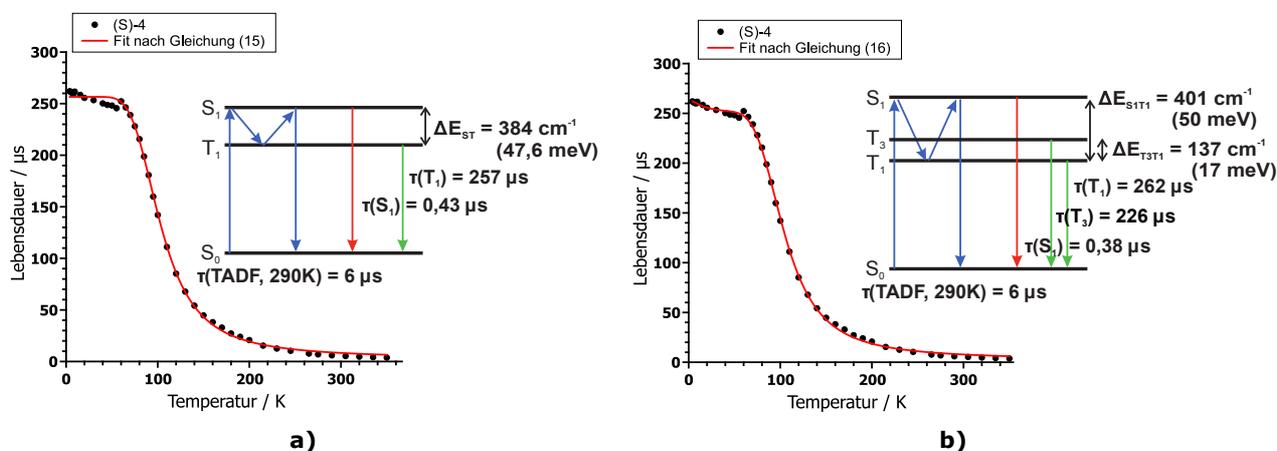


Abbildung 35: Die gemessenen Lebensdauern gegen die Temperatur aufgetragen für (*S*)-4 im Festkörper (schwarze Punkte). Die rote Linie stellt den Fit nach a) Gleichung 11 und b) Gleichung 12 dar. Im Spektrum wurde jeweils ein Energiediagramm mit den erhaltenen Werten eingefügt. Die Anregung erfolgte bis zu einer Temperatur von 200 K bei $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm und ab 210 K bei $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm. Als Maximum wurde immer $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 480$ nm gewählt (Messung in Kooperation mit AG Seitz (W. Leis), Universität Tübingen).

Der grundlegende Unterschied zwischen den beiden Regressionen ist, dass bei der Annäherung mit Gleichung 11, neben den Lebensdauern, lediglich der S_1 -/ T_1 -Abstand bestimmt werden kann, während bei der Anpassung mit Gleichung 12 zusätzlich die energetische Lage der Triplettunterniveaus bestimmt werden kann. Die erhaltenen Werte liegen für beide Regressionen im ähnlichen Bereich und sind in Abbildung 35 in den Energiediagrammen eingezeichnet. Die Daten zeigen, dass ein S_1 -/ T_1 -Abstand von 384 cm^{-1} ($47,6 \text{ meV}$) [401 cm^{-1} (50 meV)] vorliegt. Außerdem werden Lebensdauern von $\tau(T_1) = 257 \mu\text{s}$ [$\tau(T_1) = 262 \mu\text{s}$], $\tau(S_1) = 0,43 \mu\text{s}$ [$\tau(S_1) = 0,38 \mu\text{s}$] und $\tau(\text{TADF}) = 6 \mu\text{s}$ erhalten. Zusätzlich wird bei der Annäherung mit Gleichung 12 (Abbildung 35b) ein T_1 -/ T_3 -Abstand von 137 cm^{-1} (17 meV) und eine Lebensdauer des T_3 -Zerfalls mit $\tau(T_3) = 226 \mu\text{s}$ erhalten. Die erhaltenen Daten deuten alle auf einen TADF-Mechanismus für 4 im Festkörper hin. Beim Vergleich mit der Literatur haben ähnliche Kupferkomplexe meist einen größeren S_1 -/ T_1 -Abstand und oftmals eine Lebensdauer des angeregten Singulettzustands S_1 im Nanosekundenbereich.^[10,127]

Da in einer OLED die Emittterverbindungen immer in einer Matrix vorliegen, ist es sinnvoll, die hier untersuchte Emittterverbindung ebenfalls in einer Matrix zu untersuchen. Hierbei wurde 1 wt% von Emittter (*S*)-4 und eine definierte Menge Polystyrol (PS) in THF gelöst, vermengt und das Lösemittel entfernt. Hierbei wird ein Film erhalten, der spektroskopisch untersucht werden konnte (Abbildung 36a).

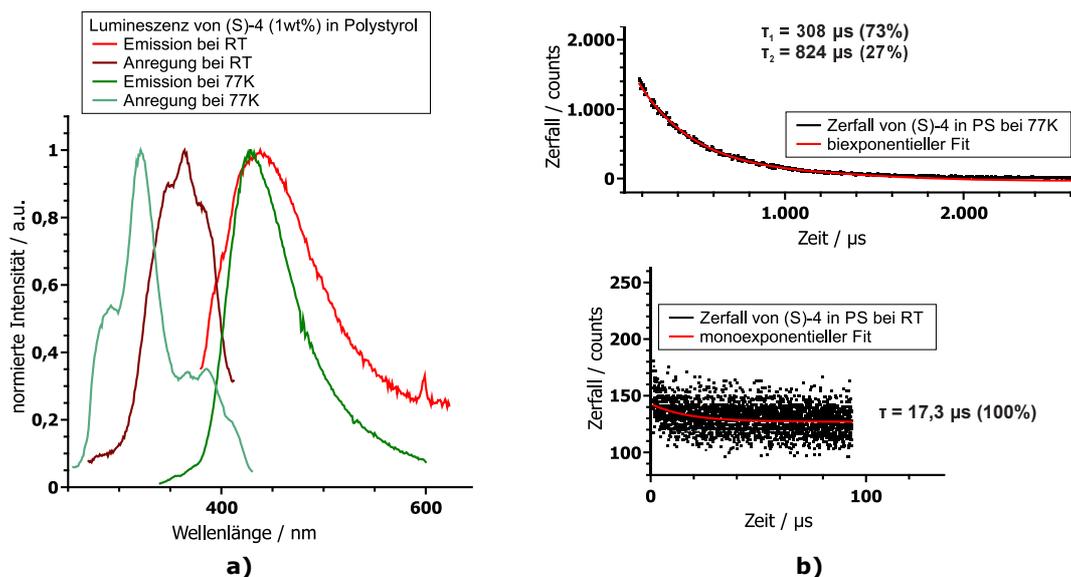


Abbildung 36: a) Lumineszenzspektren von Emitter (*S*)-4 (1 wt%) in Polystyrol bei Raumtemperatur und 77 K und b) gemessene Lebensdauern von Emitter (*S*)-4 (1 wt%) in Polystyrol (PS) bei Raumtemperatur und 77 K; $\lambda_{\text{exc}}(\text{PS}, 77 \text{ K}) = 325 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{PS}, 77 \text{ K}) = 430 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{PS}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{PS}, \text{RT}) = 440 \text{ nm}$. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Hierbei konnten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K Emissionsspektren erhalten werden. Die Maxima liegen bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{RT}) = 437 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(77 \text{ K}) = 423 \text{ nm}$. Die Bande bei Raumtemperatur ist sehr breit. Die Bande bei 77 K ist im Vergleich schmaler und kommt unter der Bande bei Raumtemperatur zu liegen. Die Verschiebung der Maxima beträgt 14 nm. Hierbei ist allerdings die Bande bei Raumtemperatur bathochrom verschoben. Betrachtet man die Banden auf halber Höhe, erhält man eine bathochrome Verschiebung der Bande bei 77 K um 15 nm. Die Banden des Anregungsspektrums sind breit und unstrukturiert, was eventuell zu mehreren Emissionsprozessen führen kann. Da Polystyrol Aromaten enthält, kann es zudem sein, dass diese in den Emissionsmechanismus eingreifen, bzw. die Ergebnisse verfälschen. Die Ergebnisse, die für die Messungen von **4** in Lösung und im Festkörper erhalten wurden, unterscheiden sich stark von den erhaltenen Daten der Messung in Polystyrol. Hier kann ohne weitere Messungen nicht von einem TADF-Mechanismus ausgegangen werden. Eventuell wäre ein anderes Matrixmaterial ebenfalls besser geeignet, um CT-Übergänge zu erhalten.

Die bestimmte Lebensdauer kann bei 77 K biexponentiell angenähert werden ($\tau_1 = 308 \mu\text{s}$ (73 %) und $\tau_2 = 824 \mu\text{s}$ (27 %)) (Abbildung 36b). Bei Raumtemperatur beträgt diese $\tau = 17,3 \mu\text{s}$ (100 %). Man erkennt, dass die Lebensdauer beim Abkühlen größer wird, was auf einen dominierenden angeregten Tripletzustand bei 77 K hindeutet. Tabelle 4 zeigt die erhaltenen Daten nochmal übersichtlich.

Tabelle 4: Photophysikalische Daten von Emitter (**S**)-**4** (1 wt%) in Polystyrol. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}(\%)$
RT	437 (365)	363 (430)	385	17,3 (100)
77 K	423 (325)	321 (450)	403	308 (73) 824 (27)

Chiralitätsmessungen: Um eine Aussage zum Enantiomerenüberschuss zu machen, wurden die Drehwerte beider Enantiomere von Komplex **4** bestimmt. Für (**R**)-**4** ist dieser negativ und beträgt $[\alpha]_D^{20} = -41 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [2,1 mg/2,0 mL, abs. THF]. Für (**S**)-**4** ist er positiv und nimmt den Wert $[\alpha]_D^{20} = +45 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [2,1 mg/ 2,0 mL, abs. THF] an. Diese Werte sind betragsmäßig im Bereich der geschätzten Abweichungen (10–20 %) gleich. Die Änderung des Vorzeichens zeigt, dass eine Änderung der Drehrichtung des Lichts vorliegt und somit wohl Enantiomere vorliegen.

Um die chiralen Lumineszenzeigenschaften zu untersuchen, wurden von L. Di Bari (F. Zinna, Universität Pisa) ECD-Spektren im Bereich 220–460 nm aufgenommen. Diese sind in Abbildung 37 dargestellt.

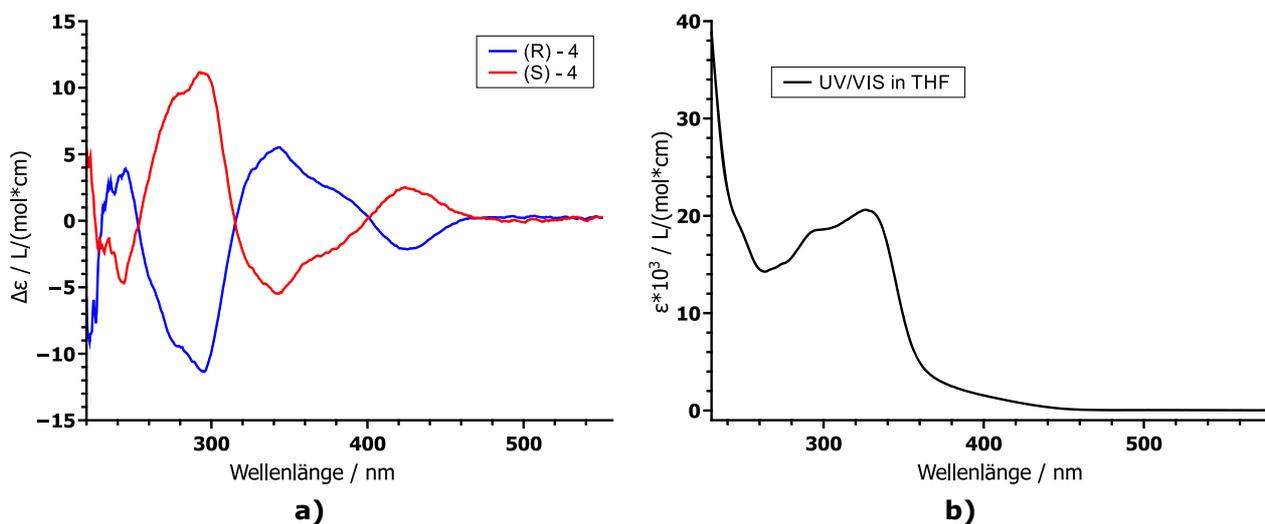


Abbildung 37: a) ECD-Spektren von Verbindung **4** in THF und b) UV/VIS-Spektrum von Verbindung **4** in THF (Messungen: L. Di Bari, F. Zinna, Universität Pisa).

Für beide Enantiomere werden Banden erhalten, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die schwache Bande bei 425 nm kann dem CT-Übergang zugeordnet werden. Für diese Wellenlänge wird nach Gleichung 16 ein g_{abs} -Wert von $|2,9 \cdot 10^{-3}|$ erhalten.

Weitere Untersuchungen wurden, ebenfalls von L. Di Bari (F. Zinna, Universität Pisa), zur Fähigkeit der Emission von chiralem Licht durchgeführt. Die Ergebnisse der CPL-Messung sind in Abbildung 38 dargestellt.

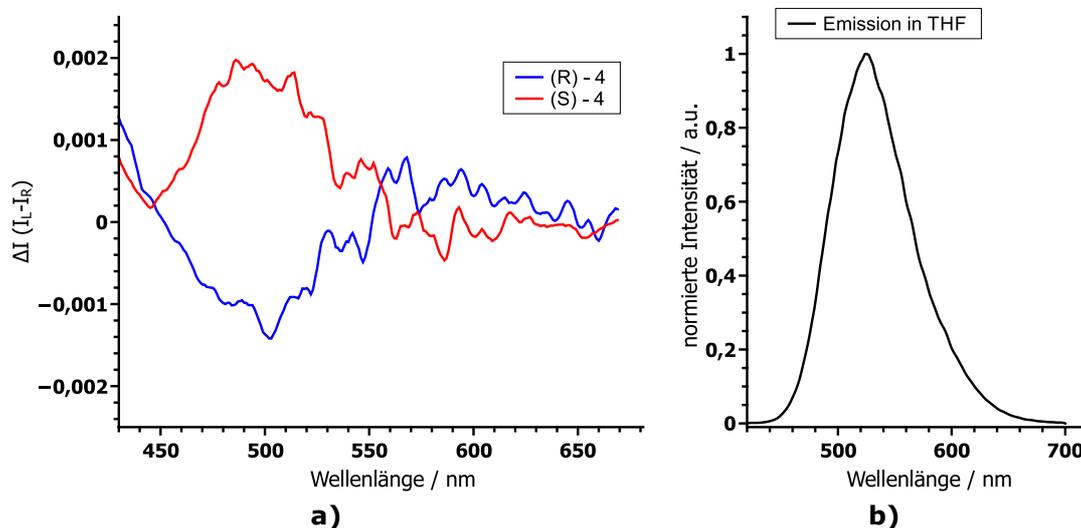


Abbildung 38: a) CPL-Spektren von Verbindung **4** in THF und b) Emissionsspektrum von **4** in THF (Messungen: L. Di Bari, F. Zinna, Universität Pisa).

Die erhaltene Emissionsbande zeigt ein Maximum bei 525 nm. Die CPL-Banden sind spiegelbildlich und zeigen ein Maximum bei circa 500 nm. Diese geringe Verschiebung der Maxima kann entweder einer zusätzlichen Emission aus einem anderen angeregten Zustand der Verbindung oder einer anderen vorliegenden Spezies geschuldet sein. Der g_{lum} -Wert wurde nach Gleichung 17 bei 500 nm bestimmt und beträgt $|2 \cdot 10^{-3}|$.

Sowohl das Vorzeichen der Banden, als auch die g -Werte stimmen für beide Messungen überein. Hier kann davon ausgegangen werden, dass der CT-Übergang zirkular polarisiertes Licht sowohl absorbiert als auch emittiert. Die erhaltenen g_{abs} - und g_{lum} Werte können mit literaturbekannten Cu(I)-Komplexen in Einklang gebracht werden.^[154]

Elektrochemische Messungen: (Messungen: AG Scheele (K. Wurst), Universität Tübingen) Zur Bestimmung des Formalpotentials der Oxidation wurden das Cyclovoltammogramm (CV) (Abbildung 39a) und das Differentielle Pulsvoltammogramm (DPV) von Verbindung **4** (Abbildung 39b) aufgenommen. Hierbei wurde das Cyclovoltammogramm bei einer Konzentration von 0,086 mM bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen. Die erhaltene oxidative Kurve zeigt einen reversiblen Prozess. Welche Spezies hierbei oxidiert wird, kann ohne weitere Messungen nicht eindeutig geklärt werden, da das HOMO sowohl auf dem BOX-Liganden als auch auf dem Kupferatom lokalisiert ist

(siehe **DFT/ TDDFT**). Das Formalpotential der Oxidation beträgt bei den verwendeten Messbedingungen $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -0,31 \text{ V vs. Fc/ Fc}^+$. Außerdem ist anhand des Cyclovoltammogramm ersichtlich, dass der Oxidationsprozess bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten diffusionskontrolliert und bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten kinetisch kontrolliert abläuft. Dies ist zunächst aus der Vergrößerung der Peakpotentialdifferenz bei zunehmender Vorschubgeschwindigkeit ersichtlich. Außerdem verhält sich der Peakstrom der Oxidationswelle nicht mehr proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Dieser ist für hohe Vorschubgeschwindigkeiten geringer, als man es für einen diffusionskontrollierten Prozess erwarten würde.^[244]

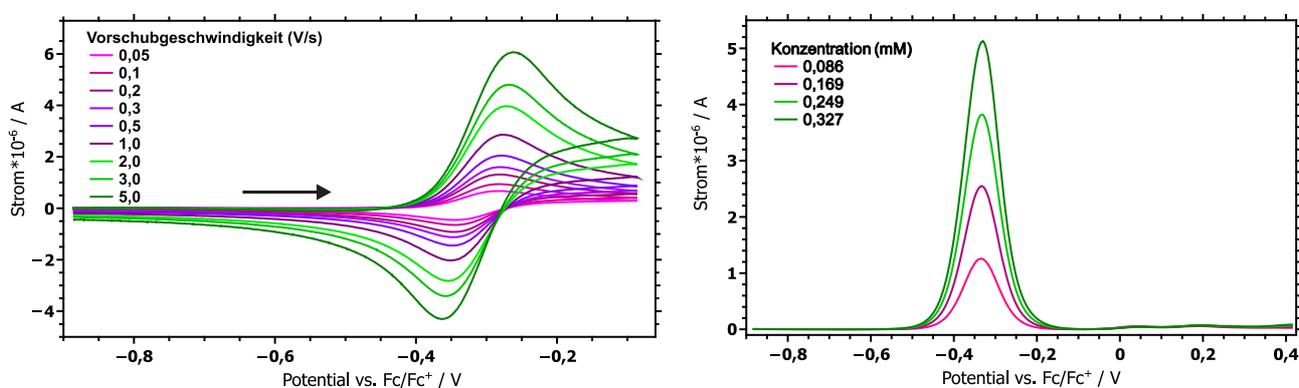


Abbildung 39: Elektrochemische Messungen von (*S*)-4 in 0,1 M NBu₄PF₆/THF. **a)** Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit des Cyclovoltammogramms bei einer Konzentration von 0,086 mM. **b)** Konzentrationsabhängiges DPV bei einer Pulsamplitude von 50 mV. Der schwarze Pfeil beschreibt die Scan-Richtung (Messungen: AG Scheele (K. Wurst), Universität Tübingen).

Die Messung des differentiellen Pulsvoltammogramms wurde mit einer Pulsamplitude von 50 mV bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Da der Strom proportional zur Konzentration des Analyten sein muss, kann hier gezeigt werden, dass es sich bei dem gemessenen Signal um die gewünschte Verbindung und nicht etwa um Verunreinigungen der Messlösung handelt. Hier wurde ebenfalls ein Formalpotential der Oxidation von $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -0,31 \text{ V vs. Fc/ Fc}^+$ erhalten, was mit der Messung des Cyclovoltammogramms in Einklang gebracht werden kann. Das erhaltene Formalpotential liegt im Bereich literaturbekannter linearer Cu(I)(CAAC)(NR₂)-Verbindungen.^[212] Außerdem kann es mit literaturbekannten tetraedrisch koordinierenden Cu(I)(pz₂Bph₂)(dppb)- und Cu(I)(P[^]S)(dppb)-Verbindungen verglichen werden.^[134,245] In beiden Fällen liegt beim bidentaten (pz₂Bph₂) bzw. (P[^]S)-Liganden eine monoanionische Struktur vor.

Das experimentell bestimmte Formalpotential der Oxidation gibt die energetische Lage des HOMOs bei den verwendeten Messbedingungen an. Um dieses mit theoretischen Gasphasenrechnungen vergleichen

zu können, muss die energetische Lage des HOMOs von Ferrocen gegen die Vakuumenergie (Vac.) einberechnet werden. Diese Energie liegt bei $-4,8 \text{ eV vs. Vac.}$ [125,246,247] Die energetische Lage des HOMOs im Vakuum von Verbindung **4** beträgt somit $-4,49 \text{ eV vs. Vac.}$ Mittels theoretischer Rechnung wird ein Wert von $-4,23 \text{ eV vs. Vac.}$ erhalten, welcher, im Rahmen der angenommenen Bedingungen, mit dem Experimentellen übereinstimmt.

Die energetische Lage des LUMOs wurde durch theoretische Betrachtung mit $-1,26 \text{ eV vs. Vac.}$ erhalten. Berechnet man von diesem, ebenfalls mittels des Korrekturfaktors $-4,8 \text{ eV vs. Vac.}$ die potentielle Lage des Formalpotentials der Reduktion der Verbindung gegen Ferrocen, erhält man einen Wert von $-3,54 \text{ eV vs. Fc/ Fc}^+$. Experimentell konnte dies bisher nicht bestimmt werden, da das Potential außerhalb des zugänglichen Messfensters liegt.

DFT/ TDDFT: Um die Art des CT-Übergangs besser charakterisieren zu können, wurde die Lage der Grenzorbitale von Emitter (**R**)-**4** theoretisch berechnet und abgebildet (Abbildung 40). Das HOMO ist hauptsächlich auf dem BOX-Liganden zu finden. Hier befindet es sich überwiegend auf dem Rückgrat zwischen den Oxazolinringen. Geringe Anteile sind auch auf dem Metall lokalisiert. Das LUMO befindet sich gänzlich auf dem Xanthen-Rückgrat. LUMO+1/+2/+3 befinden sich ebenfalls auf dem Co-Liganden (siehe Anhang Tabelle 42). Hier kommt auch ein Anteil auf den Phenylringen zu liegen. Anhand der beteiligten Orbitale kann in Emitter **4** von LLCT und MLCT-Übergängen ausgegangen werden.

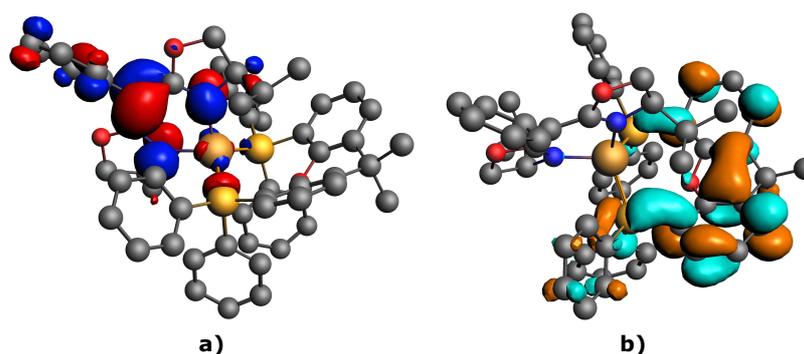


Abbildung 40: Grenzorbitale von Emitter (**R**)-**4**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden und Cu(I), b) LUMO auf dem Xanthenphos Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das berechnete Spektrum ist in Abbildung 41a zu sehen. Hierbei wurden die unverschobenen Daten des Spektrums verwendet und die Betrachtung auf die ersten fünf Übergänge beschränkt (Analoges gilt für sämtliche TDDFT-Spektren dieser Arbeit). Dem S_0 - S_4 -Übergang kann hierbei die höchste

Oszillatorstärke zugeordnet werden. Das Spektrum ist dem experimentellen UV/VIS-Spektrum ähnlich, allerdings 50–70 nm langwellig verschoben. Die beschriebenen Übergänge können den CT-Übergängen zugeordnet werden. Berücksichtigt man eine Verschiebung des berechneten Spektrums, kann der S_0 - S_1 -Übergang, im Rahmen der Genauigkeit, den experimentellen Emissionsmaxima zugeordnet werden.

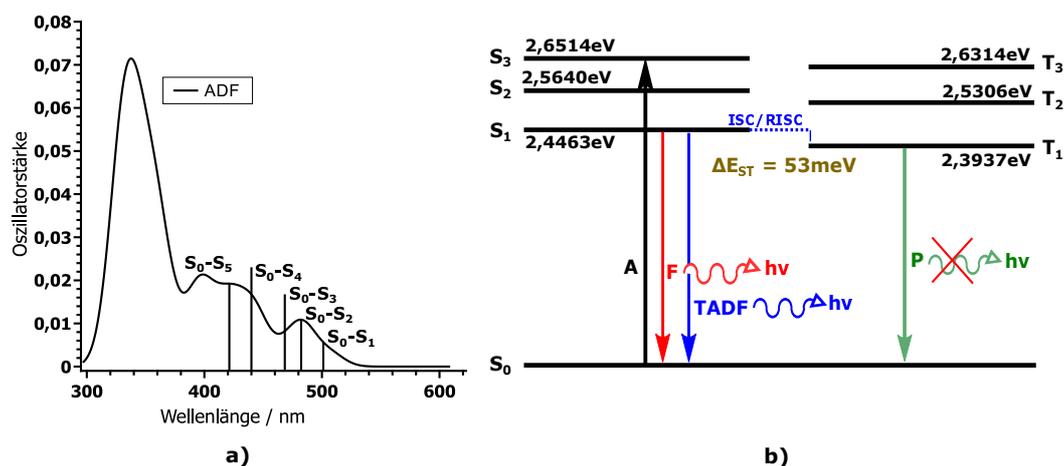


Abbildung 41: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung (*R*)-4 und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Abbildung 41b zeigt das aus den berechneten Daten erhaltene Jablonski-Termschema. Der Singulett-/Triplettabstand beträgt hier $\Delta E_{ST} = 53 \text{ meV}$ (427 cm^{-1}). Dieser Wert spricht für einen potentiellen TADF-Mechanismus. Phosphoreszenz kann anhand der erhaltenen Daten ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann Verbindung 4 als starrer Emittter in Lösung im hellblau-grünen Bereich, im Festkörper im blauen und in Polystyrol im dunkelblauen Bereich angesehen werden. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper scheint TADF vorzuliegen. In Polystyrol ist dies mit bisherigen Messungen nicht vollständig ersichtlich. Im Festkörper konnten des Weiteren ΔE_{ST} und die Lebensdauer der dominierenden angeregten Zustände bestimmt werden. Es konnte außerdem anhand des Drehwertes ein Enantiomerenüberschuss für das jeweilige Enantiomer nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Verbindung sowohl zirkular polarisiertes Licht absorbiert als auch emittiert. Durch elektrochemische Messungen konnte das Formalpotential des HOMOs gegen Ferrocen bestimmt und auf die energetische Lage im Vakuum übertragen werden. Verbindung 4 ist demnach der erste Cu(I)-basierte TADF-Emitter, der CPL zeigt.

4.3.2. Cu(I)((*R/S*)-BOX^{Ph-ⁱPr})(NiXantphos) ((*R/S*)-5)

Die Synthese erfolgte nach Route a). Hierbei wurde der entsprechende (*R*)- bzw. (*S*)-BOX^{Ph-ⁱPr}H-Ligand (**1**) eingesetzt. Das (*R*)-Enantiomer wurde mit einer Ausbeute von 84 % und das (*S*)-Enantiomer mit einer Ausbeute von 34 % erhalten.

Kristallstrukturanalyse: Für Verbindung **5** konnten, für beide Enantiomere, gelbe Einkristalle erhalten werden. Dies geschah für beide Enantiomeren durch Eindiffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von (*R/S*)-**5** in THF. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 42 dargestellt.

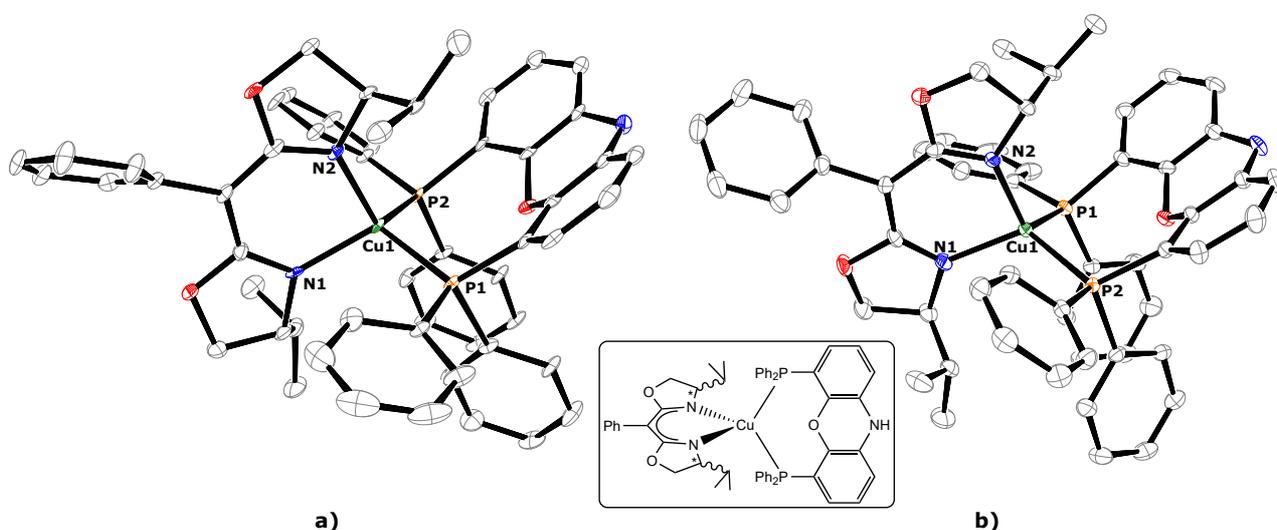


Abbildung 42: ORTEP-Darstellung von Verbindung **5** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]: **a) (*R*)-5:** Cu1-N1 2,038(4), Cu1-N2 2,021(4), Cu1-P1 2,3079(13), Cu1-P2 2,3323(12), N1-Cu1-N2 90,77(15), P1-Cu1-P2 111,25(5), N1-Cu1-P1 109,67(12), N2-Cu1-P2 111,05(11). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁. **b) (*S*)-5:** Cu1-N1 2,0487(18), Cu1-N2 2,0229(18), Cu1-P1 2,3101(6), Cu1-P2 2,3320(6), N1-Cu1-N2 90,80(7), P1-Cu1-P2 111,19(2), N1-Cu1-P2 117,33(6), N2-Cu1-P1 115,56(5). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

Beide Enantiomere kristallisieren in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe P 2₁2₁2₁. Außerdem liegt eine C₁-Symmetrie vor. Alle Bindungslängen und -winkel sind wie zu erwarten ähnlich. Die Cu-N-Bindungslängen und die N-Cu-N-Winkel weichen mit 2,0 Å und 90° etwas von literaturbekannten monoanionischen Cu(I)(BOX)-Systemen ab.^[238,239] Ähnlich verhält es sich mit den Cu-P-Bindungslängen bzw. -winkeln. Diese sind etwas kürzer/ kleiner als bereits bekannte Cu(I)(NiXantphos)-Komplexe.^[248] Durch den kleinen N-Cu-N-Winkel sind alle anderen Winkel aufgeweitet, was zu einer verzerrt tetraedrischen Struktur um das Kupferatom führt. Die Ebenen zwischen N-Cu-N und P-Cu-P führen zu einem Torsionswinkel von 85,25°, was ideale Voraussetzungen für einen kleinen Singulett-/ Triplettabstand sind.

NMR-Spektroskopie: Beide Enantiomere wurden in Lösung NMR-spektroskopisch bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF- d_8 untersucht, da bei Raumtemperatur keine definierte Aufspaltung der Signale erhalten werden konnte. Hierbei wurden für beide Enantiomere identische chemische Verschiebungen der einzelnen Signale erhalten. In Lösung erhält man, identisch zum Festkörper, C_1 -Symmetrie. Hierbei sei die stark unterschiedliche chemische Verschiebung der CH -Wasserstoffe an den Isopropylgruppen erwähnt (0,93 ppm, 2,03 ppm). Diese kommt vermutlich aufgrund ihrer unterschiedlichen Lage zum Xanthenrückgrat des Co-Liganden zustande. Gleiches gilt für die Dubletts der Methylgruppen und dem CH -Proton am Oxazolinring. Die Phosphoratome spalten ebenfalls in ein Dublett auf, was im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zu einem AB-Spektrum mit zwei Dubletts führt. Da diese eine ähnliche Kopplungskonstante aufweisen und somit die chemische Verschiebung nicht genau bestimmt werden konnte, wurde dies durch Simulation gemacht. Hierbei wurden chemische Verschiebungen von $-17,5$ ppm und $-20,2$ ppm erhalten ($^2J_{\text{PP}} = 151,6$ Hz).

Photophysikalische Messungen: Die photophysikalische Untersuchung wird anhand des (*R*)-Enantiomers diskutiert, da Enantiomere gleiche physikalischen Eigenschaften haben und so alle Ergebnisse auf das (*S*)-Enantiomer übertragen werden können.

Das UV/VIS-Spektrum zeigt ein Maximum bei 312 nm, welches vermutlich $\pi\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden kann. Die strukturlose, abfallende Bande um 400 nm kann CT-Übergängen zwischen den Liganden zugesprochen werden. Das Maximum der symmetrischen Emissionsbande befindet sich bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 519$ nm, das Maximum des Anregungsspektrums bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 374$ nm. Diese zeigt außerdem an der rechten Flanke eine leichte Schulter, was auf weitere Prozesse hindeutet (Abbildung 43a).

Die Emissionsmaxima im Festkörper unterscheiden sich lediglich durch die bathochrome Verschiebung der Bande bei 77 K um 2 nm ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{RT}) = 476$ nm; $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(77\text{ K}) = 478$ nm). Beide Banden sind strukturlos und symmetrisch. Die Banden der Anregungsspektren sind breit und asymmetrisch. Der Bande bei Raumtemperatur kann hierbei ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 321$ nm zugeordnet werden. Es ist bei beiden Temperaturen hierbei egal, bei welcher Wellenlänge innerhalb der Anregungsbande das Emissionsspektrum angeregt wird. Man erhält immer die symmetrische Emissionsbande (Abbildung 43b). Diese Ergebnisse deuten auf einen TADF-Mechanismus in Emitter **5** hin.

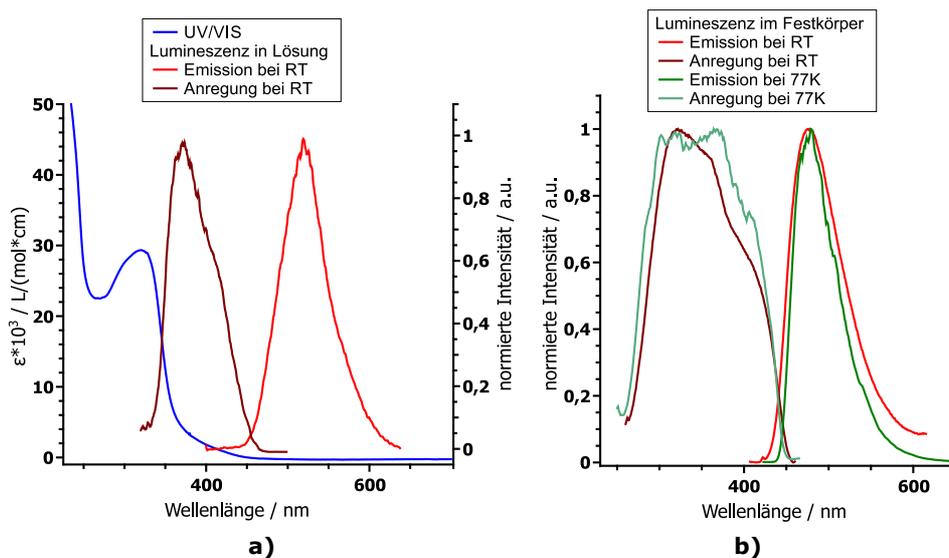


Abbildung 43: Lumineszenzspektren von Emitter (*R*)-5 **a)** in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und **b)** im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Für einige Kurven wurden Glättungsfunktionen (QTI-Plot; MovingAverageWindow) angewendet. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Zur Bestätigung wurden die Lebensdauern der angeregten Zustände im Festkörper bestimmt. Der erhaltene Zerfall bei Raumtemperatur kann monoexponentiell angenähert werden und es wird eine Lebenszeit von $\tau = 84 \text{ ns}$ erhalten (Abbildung 44a). Hier liegt also nur ein angeregter Zustand vor. Die Lebensdauer ist sehr kurz, was erstmal auf einen angeregten Zustand mit dominierenden Singulettcharakter hindeutet. Hier ist die Lebensdauer so kurz, dass auch von reiner Fluoreszenz ausgegangen werden kann.

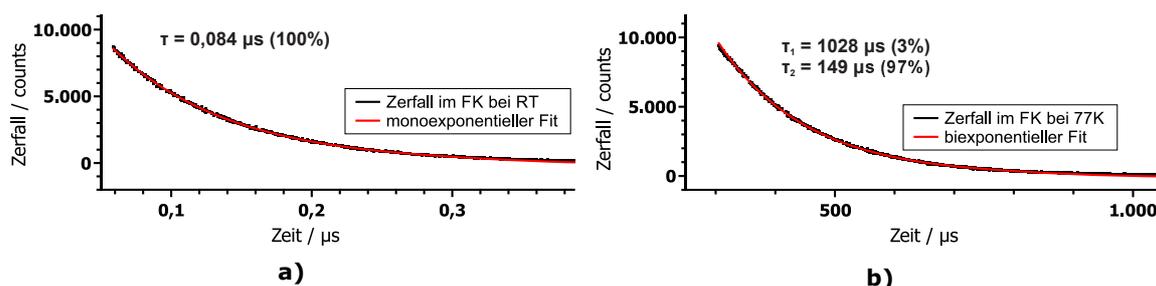


Abbildung 44: Gemessene Lebensdauern von Emitter (*R*)-5 im Festkörper. **a)** Bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 480 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 475 \text{ nm}$.

Bei 77 K wird ein biexponentiell annäherbarer Zerfall erhalten (Abbildung 44b). Hier wird aus zwei angeregten Zuständen emittiert. Ob es sich hierbei um Zustände handelt, die in unterschiedliche Schwingungsniveaus emittieren oder um zwei grundsätzlich unterschiedliche Verbindungen, kann nicht gesagt werden. Die zwei erhaltenen Lebensdauern betragen $\tau_1 = 1028 \mu\text{s}$ (3%) und $\tau_2 = 149 \mu\text{s}$ (97%). Die erste Lebensdauer liegt hierbei nur im geringen Prozentsatz vor, ist also nahezu zu vernachlässigen. Für

einen TADF-Emitter ist diese auch zu hoch. Die zweite vorliegende Hauptkomponente weist aufgrund ihres Werts auf einen angeregten Zustand mit überwiegendem Triplettcharakter hin. Anhand der Erhöhung der Lebensdauer kann tendenziell von einem TADF-Emitter ausgegangen werden. Aufgrund der geringen Lebensdauer bei Raumtemperatur kann diese Aussage allerdings ohne weitere Messungen nur bedingt getroffen werden. Tabelle 5 fasst die erhaltenen Daten der photophysikalischen Messungen zusammen.

Tabelle 5: Photophysikalische Daten von Emitter (**R**)-**5**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	476 (325)	321 (480)	450	0,084 (100)	519 (365)	374 (519)
77 K	478 (360)	303–376 (475)	445	1028 (3) 149 (97)	–	–

Chiralitätsmessungen: Um zu zeigen, dass Chiralität in der Verbindung vorliegt, bzw. ob ein Enantiomerenüberschuss vorliegt, wurde der Drehwert bestimmt. Dieser beträgt für (**S**)-**5** $[\alpha]_D^{20} = +80 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3, 6 mg/2, 0 mL, abs. THF] und für (**R**)-**5** $[\alpha]_D^{20} = -85 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3, 6 mg/2, 0 mL, abs. THF]. Die Werte weisen unterschiedliche Vorzeichen auf und sind betragsmäßig im Bereich der geschätzten Abweichung (10–20 %) gleich, was das Vorliegen von Enantiomeren bestätigt.

Weitere Messungen wurden von L. Di Bari (F. Zinna, Universität Pisa) mittels ECD-Spektroskopie durchgeführt. Hierbei wurden Spektren beider Enantiomere in THF aufgenommen. Diese sind in Abbildung 45 dargestellt. Man erhält im Bereich zwischen 220–460 nm spiegelbildliche Banden. Hierbei kann die Bande bei 425 nm dem CT-Übergang zugeordnet werden. Diese ist hier für das (*R*)-Enantiomer negativ und für das (*S*)-Enantiomer positiv. Berechnet man hier den g_{abs} -Wert nach Gleichung 16, erhält man einen Wert von $|4,1 \cdot 10^{-3}|$. Dieser ist etwas größer als bei literaturbekannten Verbindungen.^[154] CPL-Messungen lieferten kein eindeutiges Ergebnis für diese Verbindung.

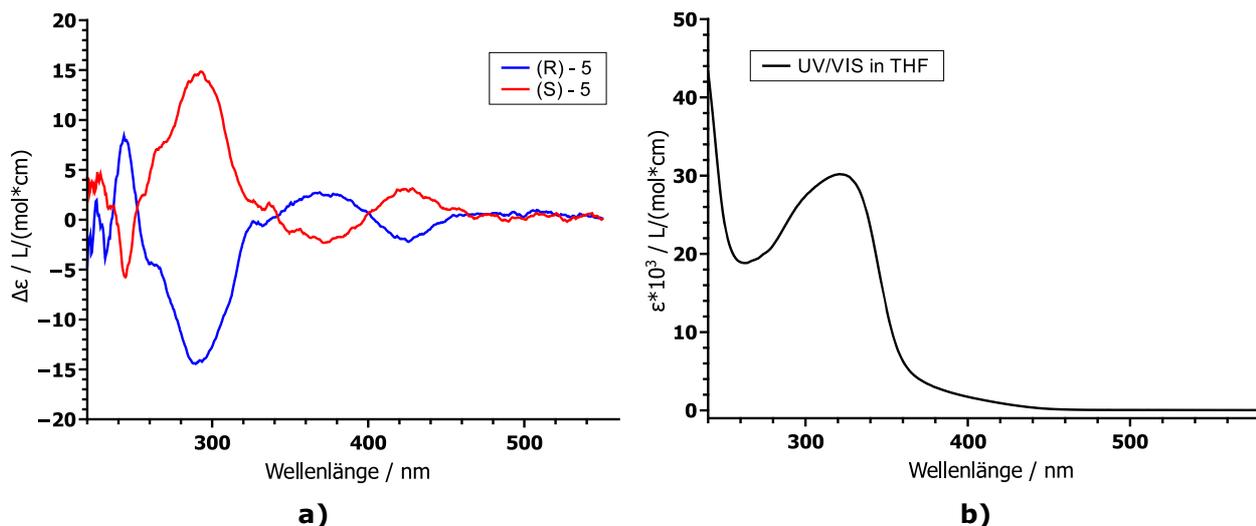


Abbildung 45: a) ECD-Spektren von Verbindung **5** in THF und b) UV/VIS-Spektrum von (*S*)-**5** in THF (Messungen: L. Di Bari, F. Zinna, Universität Pisa).

DFT/ TDDFT: Die theoretisch berechneten Grenzorbitale von Emitter (*R*)-**5** sind in Abbildung 46 dargestellt. Hierbei unterscheiden sich (*R*)- und (*S*)-Enantiomer etwas in ihrer Lage des LUMO's. Diese ist wie in Abbildung 46b gezeigt auf der Seite des Xanthenrückgrats lokalisiert, die der Isopropylgruppe gegenüber liegt. Da diese beim (*S*)-Enantiomer auf der anderen Seite liegt, kommt das LUMO dementsprechend ebenfalls auf der gegenüberliegenden Seite des Xanthenrückgrats zu liegen. Dies ändert allerdings nichts an möglichen HOMO-LUMO-Übergängen. Die höheren unbesetzten Orbitale LUMO+1/+2/+3 liegen ebenfalls auf dem NiXantphos-Co-Liganden (siehe Anhang Tabelle 43). Dementsprechend kommen hauptsächlich LLCT- und in geringeren Anteilen MLCT-Übergänge zum Tragen.

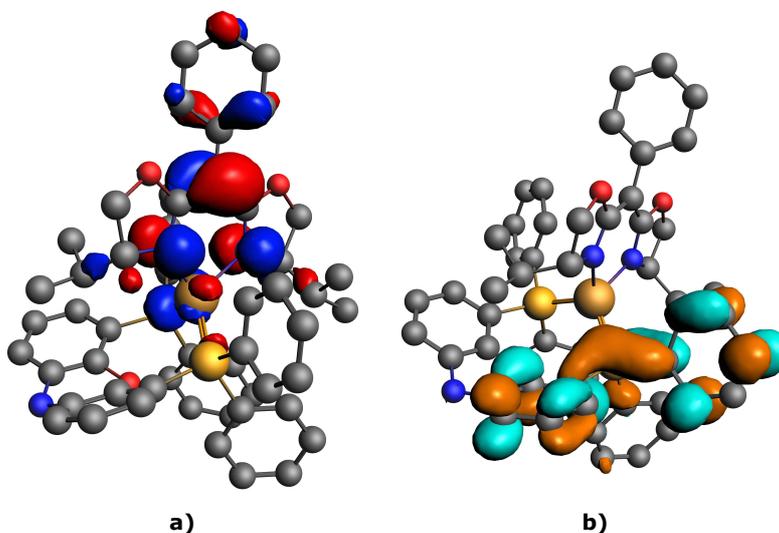


Abbildung 46: Grenzorbitale von Emitter (*R*)-**5**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden und Cu(I), b) LUMO auf dem Xantphos Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das berechnete Spektrum und das aus den erhaltenen Daten erstellte Jablonski-Termschema ist in Abbildung 47 zu sehen. Das Spektrum ähnelt dem experimentellen UV/VIS-Spektrum, ist allerdings 50–70 nm langwellig verschoben, was auf Gasphasenrechnungen zurückzuführen ist. Die theoretisch betrachteten Übergänge können der abfallenden Flanke im experimentellen Spektrum zugeordnet werden. Dies kann durch die Bande des experimentelle Anregungsspektrums bestätigt werden. Berücksichtigt man die langwellige Verschiebung des berechneten Spektrums, liegen die experimentellen Emissionsmaxima im Bereich des berechneten S_0 - S_1 -Übergangs.

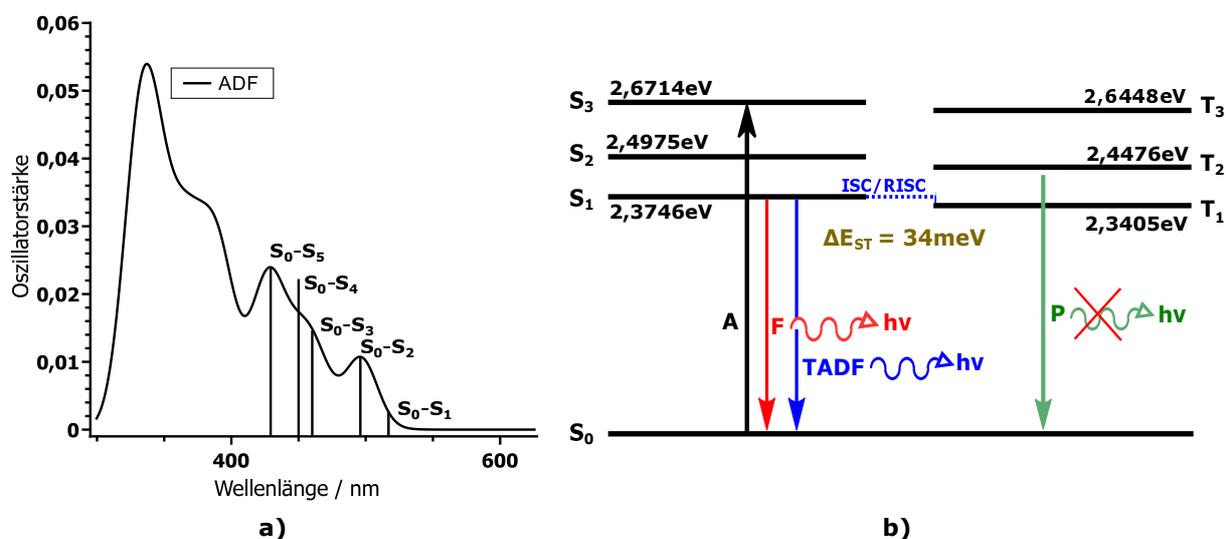


Abbildung 47: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung (*R*)-**5** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden. Das für das (*S*)-Enantiomer berechnete Spektrum und das aus den Daten abgeleitete Jablonski-Termschema gleicht dem hier gezeigten.

Trotz der Abweichungen wird ein berechneter Singulett-/ Triplettabstand von 34 meV (274 cm^{-1}) erhalten. Dieser ist wie gewünscht sehr klein und bestätigt somit, dass Emitter **5** als potentieller TADF-Emitter vorliegt.

Zusammenfassend kann Verbindung **5** als Emitter im blau-grünen Bereich beschrieben werden. Die erhaltenen Werte der Messungen deuten nicht sofort auf einen reinen TADF-Emitter hin. Durch die Rechnungen wird allerdings bestätigt, dass TADF vorliegt und dass der Singulett-/ Triplettabstand sehr klein ist. Um dies experimentell deutlich zu bestimmen, müssten weitere temperaturabhängige Messungen der Lebensdauer durchgeführt und ausgewertet werden. Es konnte außerdem gezeigt

werden, dass eine chirale Verbindung in hoher Enantiomerenreinheit vorliegt. Diese ist zumindest in der Lage, chirales Licht zu absorbieren. Ob sie dieses auch emittieren kann, ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abschließend geklärt.

4.3.3. Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(ThiaXantphos) (6)

Verbindung **6** wurde nach Route a) mit einer Ausbeute von 83 % synthetisiert. Man erhält einen gelben Feststoff.

Kristallstrukturanalyse: Einkristalle konnten durch Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **6** in Toluol erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 48 dargestellt.

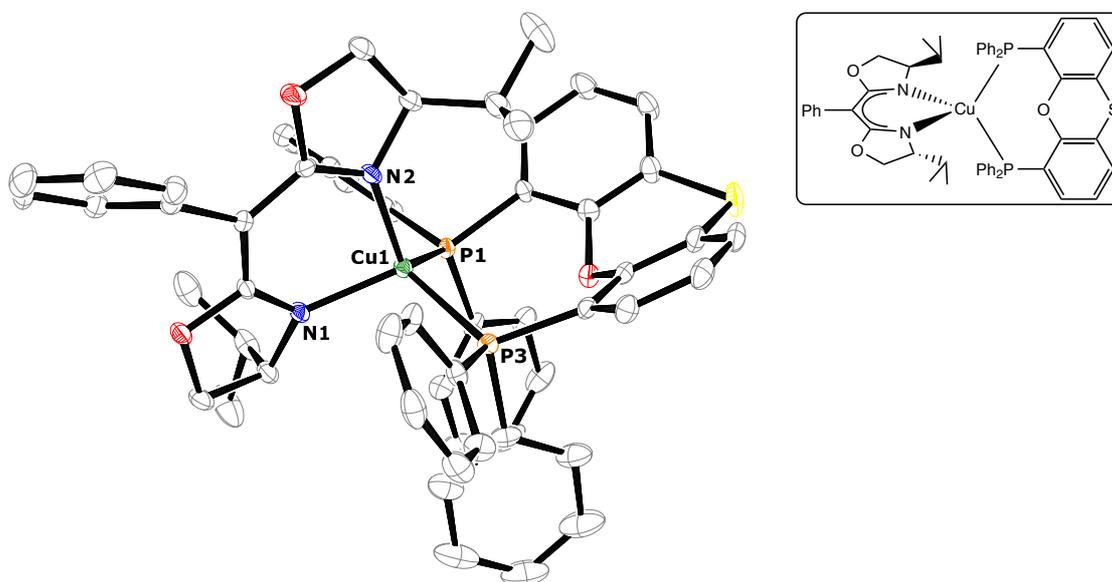


Abbildung 48: ORTEP-Darstellung von Verbindung **6** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]/-winkel [$^\circ$]: Cu1-N1 2,019(2), Cu1-N2 2,029(2), Cu1-P1 2,2456(7), Cu1-P3 2,3117(8); N1-Cu1-N2 91,23(9), P1-Cu1-P3 109,26(3), N1-Cu1-P3 107,78(7), N2-Cu1-P1 116,55(6). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

Die Kristallisation erfolgt C₁-symmetrisch in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe P 2₁2₁2₁. Die Cu1-N-Bindungslängen sind etwas länger und der N1-Cu1-N2-Winkel ist kleiner als von bekannten monoanionischen Cu(I)(BOX)-Komplexe.^[238,239] Die Cu1-P-Bindungslängen liegen bei 2,2456(7) \AA und 2,3117(8) \AA . Hierbei ist eine Cu-P-Bindung länger als die andere, was auf die Lage der Isopropylgruppe und ihren Raumanspruch zurückzuführen sein kann. Der P1-Cu1-P3-Winkel beträgt 109,26(3)° und ist noch etwas kleiner als bei den vorangegangenen Komplexen **4** und **5**. Der Grund hierfür könnte die stärkere Abwinklung des Xanthenrückgrats aufgrund der freien Elektronenpaare

am Schwefelatom sein. Alle anderen Winkel sind dementsprechend aufgeweitet, was zu einer verzerrten tetraedrischen Struktur um das Kupferatom führt. Der Torsionswinkel zwischen der N1-Cu1-N2- und der P1-Cu1-P3-Ebene beträgt $87,2^\circ$, ist also nahezu orthogonal, was für eine kleine Singulett-/Triplettaufspaltung spricht.

NMR-Spektroskopie: Verbindung **6** wurde über ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht. Hierbei wurde eine C_1 -Symmetrie der Verbindung festgestellt (vgl. Verbindung **4** und **5**). Auffällig ist hier die chemische Verschiebung des CH -Protons der Isopropylgruppe, je nach Lage zum Xanthenrückgrat. Dieses erfährt eine Verschiebung von 0,61 ppm bzw. 2,10 ppm. Ebenfalls ungewöhnlich ist die chemische Verschiebung der Methylgruppen. Neben der Aufspaltung in vier Dubletts ist eines hiervon im negativen Bereich zu finden (-0,08 ppm, 0,16 ppm, 0,40 ppm, 0,72 ppm). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein AB-Spektrum mit Dach-Effekt. Die beiden Phosphoratome spalten jeweils in ein Dublett auf. Die chemische Verschiebungen konnten hier mittels Simulation bestimmt werden und betragen -15,2 ppm und -17,4 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 168,5$ Hz).

Photophysikalische Messungen: Verbindung **6** wurde in Lösung und im Festkörper auf seine photophysikalischen Eigenschaften untersucht (Abbildung 49). Hierbei wird im UV/VIS-Spektrum ein Maximum bei 304 nm erhalten, welches $\pi\pi^*$ -Übergängen im Liganden zugeordnet werden kann. Allerdings handelt es sich hier um eine strukturlose, bis 500 nm abfallende Bande, die CT-Übergängen zugesprochen werden kann. Die Bande des Emissionsspektrums und des Anregungsspektrums der Messung in Lösung bei Raumtemperatur sind symmetrisch und weisen Maxima bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 532$ nm und $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 372$ nm auf. Letzteres kommt über der rechten Flanke des UV/VIS-Spektrums zu liegen.

Die Messung im Festkörper erfolgte bei Raumtemperatur und 77 K. Hierbei wird, im Vergleich zu anderen Emittlern dieser Arbeit eine relativ schmale Emissionsbande mit einem Maximum bei 482 nm erhalten. Im Vergleich hierzu ist die Emissionsbande der Messung bei 77 K breit und unsymmetrisch, was auf einen weiteren Übergang hindeutet. Dieses Maximum befindet sich bei 488 nm. Die Banden des Anregungsspektrums sind breit und unstrukturiert und weisen kein definiertes Maximum auf, liegen aber ebenfalls über der rechten Flanke des UV/VIS-Spektrums. Hier wird einfach die Mitte der Bande als Maximum angesehen (Tabelle 6). Die Verschiebung der Emissionsbanden beträgt am Maximum 6 nm. Hier könnte bei Anregung ein CT-Übergang vorliegen, allerdings sind die Banden doch sehr

unterschiedlich in ihrer Form, was eine genaue Aussage schwierig macht.

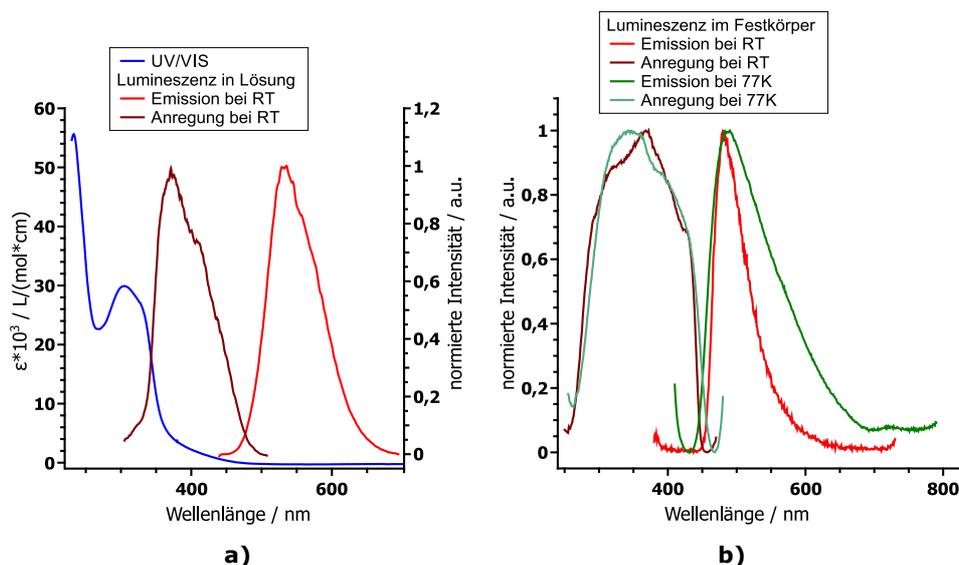


Abbildung 49: Lumineszenzspektren von Emittor **6** **a)** in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und **b)** im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Um genauere Einblicke zu erhalten, wurden die Lebensdauern der angeregten Zustände im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 dargestellt.

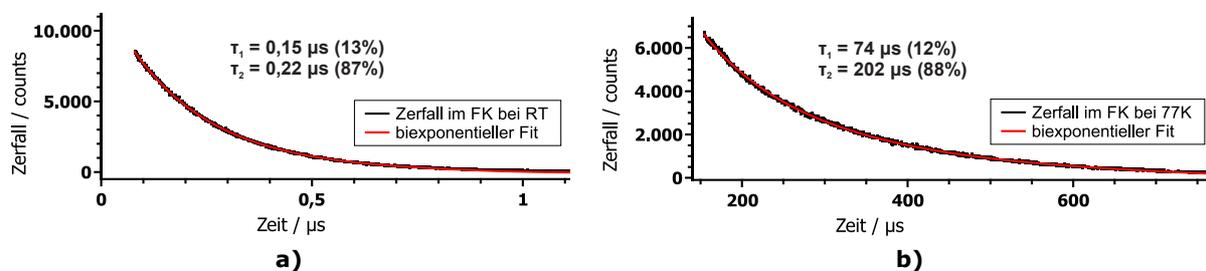


Abbildung 50: Gemessene Lebensdauern von Emittor **6** im Festkörper. **a)** Bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 344 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 485 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 480 \text{ nm}$.

Man erhält bei Raumtemperatur einen Zerfallskurve des angeregten Zustands, die mit einer biexponentiellen Funktion angenähert werden kann. Hierbei betragen die Lebenszeiten $\tau_1 = 0,15 \mu\text{s}$ (13 %) und $\tau_2 = 0,22 \mu\text{s}$ (87 %). Hier dominiert eine emittierende Spezies mit Singulettcharakter deutlich mehr als die andere. Bei 77 K erhöht sich die Lebensdauer beider Komponenten. Wieder wird eine biexponentiell annäherbarer Zerfallskurve erhalten. Die angeregten Zustände weisen hier allerdings mehr Triplettcharakter auf, was anhand der Lebensdauern ersichtlich ist ($\tau_1 = 74 \mu\text{s}$ (12 %), $\tau_2 = 202 \mu\text{s}$ (88 %)). Dies bedeutet, dass im angeregten Zustand entweder zwei unterschiedliche Spezies vorliegen, die aber vermutlich beide nach einem TADF-Mechanismus emittieren oder eine Spezies in unterschiedliche

Niveaus abgeregt wird. Hierzu können zum jetzigen Zeitpunkt keine genaueren Aussagen gemacht werden. Tabelle 6 fasst die erhaltenen photophysikalischen Daten nochmals zusammen.

Tabelle 6: Photophysikalische Daten von Emitter **6**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ / nm	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}}$ / nm	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ / nm	τ / μs (%)	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ / nm	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}}$ / nm
RT	482 (306)	369 (480)	465	0,15 (13) 0,22 (87)	532 (306)	372 (535)
77 K	488 (370)	344 (480)	458	74 (12) 202 (88)	–	–

Da eine chirale Verbindung vorliegt, wurde der Drehwert bestimmt, um zu zeigen, dass diese im Enantiomerenüberschuss vorliegt. Dieser beträgt $[\alpha]_D^{20} = -59,50 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [4,0 mg/2,0 mL, abs. THF] und bestätigt dies.

DFT/ TDDFT: Um die Lage der Grenzorbitale zu bestimmen, wurden theoretische Rechnungen durchgeführt. Hierbei ist aus Abbildung 51 ersichtlich, dass das HOMO zum größten Teil auf dem BOX-Liganden und das LUMO auf dem ThiaXantphos-Co-Liganden lokalisiert ist. Gleiches gilt für die Übergänge in die höheren unbesetzten Orbitale LUMO+1, LUMO+2 und LUMO+3 (siehe Anhang Tabelle 44). Somit kann hauptsächlich von LLCT-Übergängen vom BOX-Liganden zum ThiaXantphos-Co-Liganden ausgegangen werden.

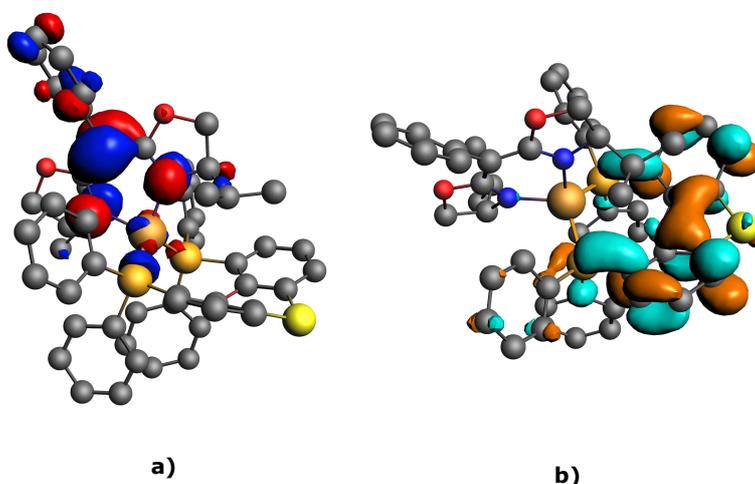


Abbildung 51: Grenzorbitale von Emitter **6**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden und Cu(I), b) LUMO auf dem Xantphos Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das berechnete Spektrum ist in Abbildung 52a dargestellt. Dieses ist im Vergleich zum experimentellen Spektrum langwellig verschoben. Berücksichtigt man dies, zeigt das berechnete Spektrum gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten UV/VIS-Spektrum. Die eingezeichneten Übergänge können demnach den CT-Übergängen zugeordnet werden. Das erhaltene Anregungsspektrum kommt ebenfalls an der rechten Flanke des UV/VIS-Spektrums zu liegen, was die Übergänge bestätigt (siehe hierzu Anhang Tabelle 44). Abbildung 52b zeigt das anhand der erhaltenen Daten erstellte Jablonski-Termschema. Hierbei wird ein Singulett-/ Triplettabstand von 50 meV (403 cm⁻¹) erhalten. Dies spricht dafür, dass Emittor **6** nach einem TADF-Mechanismus emittiert.

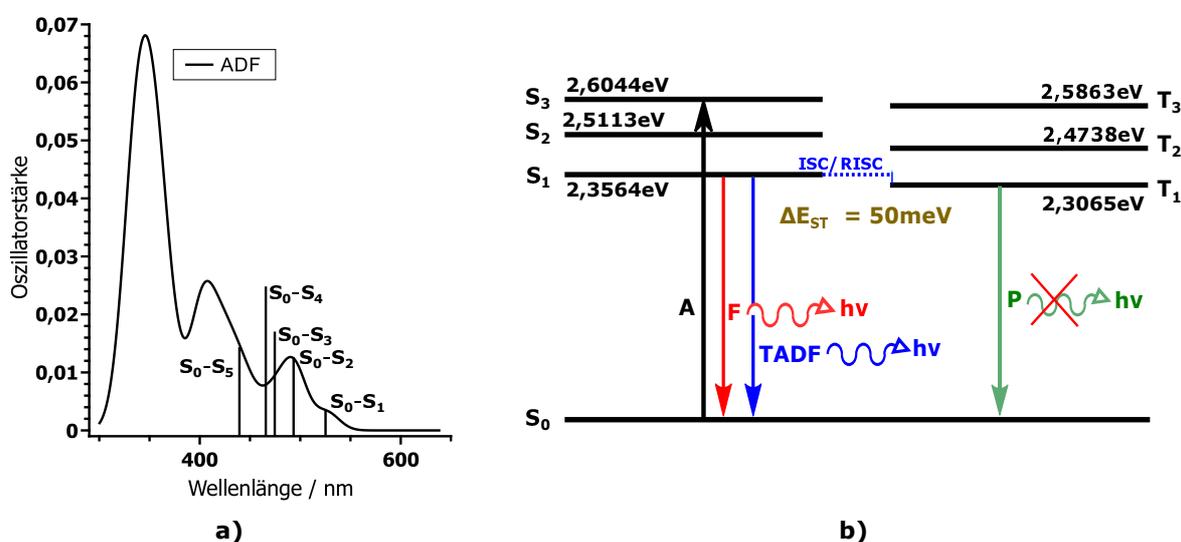


Abbildung 52: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **6** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett- und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S₃-Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Werte deuten auf einen Emittor im hellblau-türkisen Bereich hin. Die Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedlichen Aggregatzustände der Probe bzw. der Gasphasenrechnung zurückzuführen. Beide Ergebnisse liefern dennoch ähnliche Werte für den Singulett-/ Triplettabstand. Außerdem spricht die Erhöhung der Lebensdauer bei tiefen Temperaturen für einen TADF-Emitter.

4.3.4. Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(DPEPhos) (7)

Die Darstellung von Emitter **7** erfolgte nach Route a) mit einer Ausbeute von 48 % als hellgelber Feststoff. Da bisher keine messbaren Einkristalle erhalten werden konnten, wird auf eine Diskussion im Festkörper verzichtet. Ebenso wird auf theoretische Betrachtungen nicht weiter eingegangen, da keine Ausgangsstruktur für die Rechnungen vorhanden ist.

NMR-Spektroskopie: In Lösung kann Verbindung **7** als C₂-symmetrisch angesehen werden. Durch eine vorhandene Drehachse sind die Atome chemisch äquivalent und man erhält einen Signalsatz. Das ³¹P{¹H} NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei -14,9 ppm mit einer Halbwertsbreite (FWHM = Full Width at Half Maximum) von FWHM = 30 Hz, was auf Dynamik in Lösung schließen lässt. Im ¹H NMR-Spektrum sind die Signale etwas verbreitert, vor allem das Signal bei 7,11 – 7,19 ppm (H-13; Experimenteller Teil) erscheint als eine breite Resonanz. Die Dynamik scheint auf dieses Proton die meiste Auswirkung zu haben.

Photophysikalische Messungen: Emitter **7** wurde in Lösung (Abbildung 53a) und im Festkörper (Abbildung 53b) untersucht.

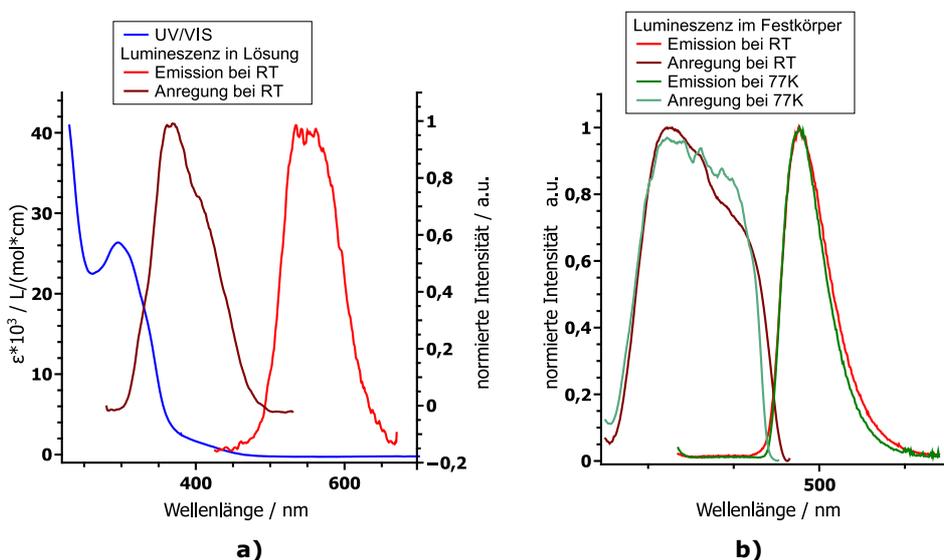


Abbildung 53: Lumineszenzspektren von Emitter **7** a) in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und b) im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Das Maximum des UV/VIS-Spektrums liegt bei 296 nm und fällt bis 500 nm ab, was typisch für einen CT-Übergang ist. Das Emissionsspektrum in Lösung hat ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 550$ nm

($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$) und das Anregungsspektrum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 367 \text{ nm}$. Beide Banden sind symmetrisch. Das Emissionsspektrum weist um das Maximum Rauschen auf, was dem Messgerät geschuldet ist und unter der Anregungsbande scheint ein weiterer Übergang zu liegen, was anhand der Schulter bei 400 nm zu sehen ist.

Die Emissionsbanden der Festkörpermessungen sind bei beiden Temperaturen im Maximum und in ihrer Form fast identisch. Sie weisen lediglich einen Unterschied im Maxima von 1 nm auf. Die Anregungsspektren sind sich ebenfalls ähnlich. Hier erkennt man beim Spektrum bei 77 K Peaks, die durch die Bewegung der Probe in flüssigem Stickstoff herrühren. Beide Banden haben ihr Maximum um 330 nm . Außerdem sind sie asymmetrisch. Anhand dieser Messungen lassen sich keine Aussagen zu einem möglichen TADF-Mechanismus machen.

Weitere Messungen wurden im Festkörper zum Zerfall der angeregten Zustände der Verbindung bei Raumtemperatur und 77 K gemacht (Abbildung 54).

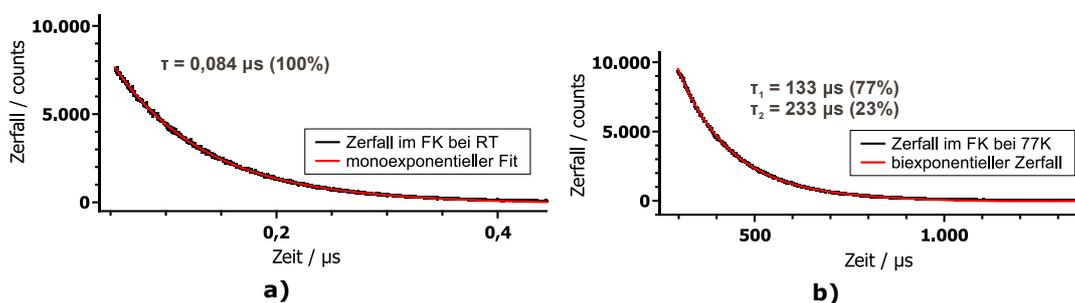


Abbildung 54: Gemessene Lebensdauern von Emitter **7** im Festkörper. **a)** Bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K . $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 325 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 483 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 480 \text{ nm}$.

Man erkennt, dass bei Raumtemperatur eine sehr kurze Lebensdauer von 84 ns vorliegt. Diese lässt erstmal auf einen angeregten Zustand mit dominierendem Singulettcharakter schließen. Durch die kurze Lebensdauer kann erstmal von reiner Fluoreszenz ausgegangen werden. Beim Abkühlen verlängert sich diese deutlich und man kann einen biexponentiellen Zerfall aus zwei angeregten Zuständen mit Triplettcharakter annehmen, die mit $\tau_1 = 133 \mu\text{s} (77\%)$ und $\tau_2 = 233 \mu\text{s} (23\%)$ im Bereich tetraedrischer TADF-Emitter liegt.^[114,135] Durch diese Erhöhung der Lebensdauer kann davon ausgegangen werden, dass ein Singulett-/ Triplett-Übergang stattfindet und dass der RISC beim Abkühlen eingefroren wird. Um diese Ergebnisse zu untermauern, sollten weitere temperaturabhängige Messungen der Lebensdauer vorgenommen werden. Tabelle 7 listet die erhaltenen Werte der photophysikalischen Messungen nochmal auf.

Tabelle 7: Photophysikalische Daten von Emitter **7**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	477 (325)	335 (480)	454	0,084 (100)	550 (300)	367 (550)
77 K	478 (325)	327 (483)	454	133 (77) 233 (23)	–	–

In dieser Verbindung liegt aufgrund der erhaltenen Drehung linear polarisierten Lichts ein Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -18,09 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [2, 1 mg/2, 0 mL, abs. THF] vor. Dieses Ergebnis sagt aus, dass Emitter **7** im Enantiomerenüberschuss synthetisiert wurde. Mögliche Emission zirkular polarisierten Lichts müsste mit CPL-Messungen weiter untersucht werden.

Zusammenfassend kann für Verbindung **7** in Lösung ein gelber und im Festkörper ein blauer chiraler Emitter dargestellt werden. Die Lumineszenzmessungen lassen keine Rückschlüsse auf einen TADF-Mechanismus zu, allerdings kann anhand der Erhöhung der Lebensdauer von einem ausgegangen werden. Durch die fehlende Festkörperstruktur kann bisher keine Aussage zur Symmetrie der Verbindung im festen Zustand gemacht werden. Zum Vergleich der experimentellen Daten wären außerdem noch theoretische Rechnungen von Vorteil.

4.3.5. $\text{Cu(I)}((R)\text{-BOX}^{\text{Ph-}i\text{Pr}})(\text{dppf})$ (8)

Diese Verbindung wurde über Route a) dargestellt. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff in 54 %iger Ausbeute.

Kristallstrukturanalyse: Orangefarbene Einkristalle konnten durch Übersichten einer gesättigten Lösung aus **8** in Toluol mit *n*-Hexan erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 55 dargestellt. Die Kristallisation erfolgt in der chiralen triklinen Raumgruppe P 1. Man erkennt, dass im Festkörper eine offene, dimere Struktur vorliegt. Diese ist aufgrund sterischer Ansprüche der Liganden und Packungseffekten im Festkörper vermutlich bevorzugt. Die Cu-N-Bindungslängen liegen im Bereich literaturbekannter Verbindungen.^[238,239] Eine diesem Komplex ähnliche dimere Struktur wurde von A. Auch bereits veröffentlicht.^[165] Hierbei handelt es sich um einen Silber-basierten Komplex mit einem Thienylcarbazol-Liganden und einem dppf-Co-Liganden. Die Cu-P-Bindungslängen sind

etwas kürzer als bei bekannten Cu(I)(dppf)-Komplexen.^[249] Sie sind aber ähnlich zu dem in dieser Arbeit ebenfalls beschriebenen [Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-ⁱPr})₂(dppf)-Komplex (**22**). Die N-Cu-N-Winkel liegen bei circa 95°. Alle anderen Winkel sind aufgeweitet. Man erhält eine verzerrt trigonal planare Anordnung um die Kupferatome.

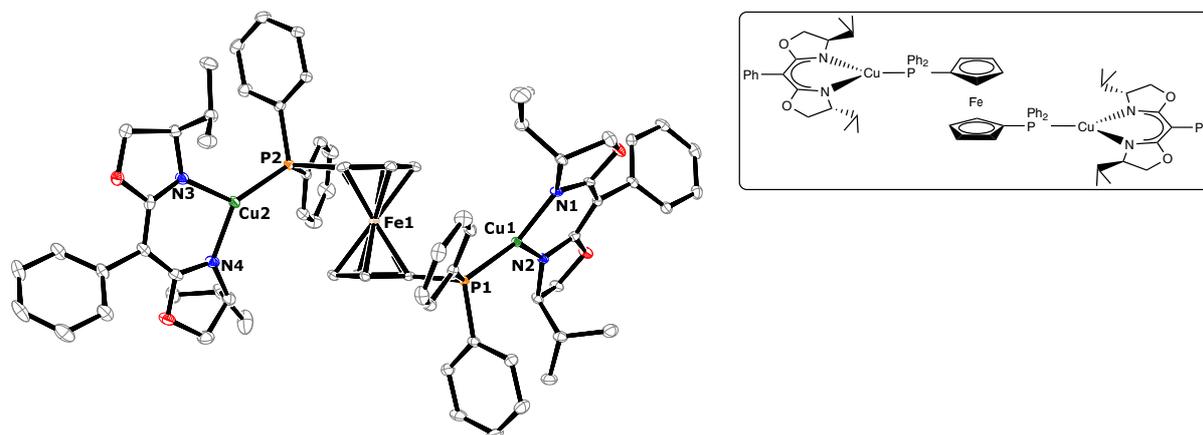


Abbildung 55: ORTEP-Darstellung von Verbindung **8** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/-winkel [°]: Cu1-N1 1,943(2), Cu1-N2 1,945(2), Cu2-N3 1,960(2), Cu2-N4 1,950(2), Cu1-P1 2,1546(7), Cu2-P2 2,1626(8); N1-Cu1-N2 95,53(8), N1-Cu1-P1 140,61(6), N2-Cu1-P1 123,58(6), N4-Cu2-N3 93,20(9), N4-Cu2-P2 142,01(7), N3-Cu2-P2 124,73(7) Raumgruppe: P 1.

NMR-Spektroskopie: In Lösung liegt, aufgrund der Integrationsverhältnisse der einzelnen Signale im ¹H NMR-Spektrum, Verbindung **8** als tetraedrisch koordinierte Verbindung vor. Die Cp-Protonen ergeben drei breite Singulets bei einer chemischen Verschiebung zwischen 4,13 – 4,26 ppm. Die restlichen Signale sind unauffällig. Das ³¹P{¹H} NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei –14,7 ppm mit einer FWHM = 297 Hz. Diese große Halbwertsbreite deutet auf starke Dynamik in Lösung hin, weswegen man von einer C₂-Symmetrie der Verbindung in Lösung ausgehen kann.

Photophysikalische Messungen: Verbindung **8** konnte UV/VIS-spektroskopisch untersucht werden (Abbildung 56). Das Spektrum zeigt ein Maximum bei 299 nm. Die Bande fällt außerdem bis 350 nm ab. Im Vergleich mit anderen UV/VIS-Spektren dieser Arbeit und der Tatsache, dass Verbindung **8** in Lösung als Tetraeder vorliegt, kann von einer lumineszenten Verbindung, zumindest in Lösung ausgegangen werden. Betrachtet man den Komplex allerdings unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm), erkennt man, dass weder die Lösung, noch der Festkörper Lumineszenz zeigen. Deswegen wurde auf eine eingehende Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften verzichtet.

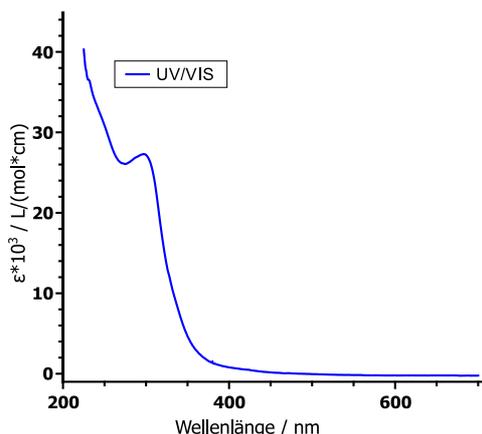


Abbildung 56: UV/VIS-Spektrum von Komplex **8** in 2-MeTHF bei Raumtemperatur.

Ein Grund für die nicht vorhandene Lumineszenz kann im Festkörper die offene, dimere Struktur sein. Die Orbitale können vermutlich nicht miteinander wechselwirken. In Lösung könnte die hohe Dynamik eine Rolle spielen oder die Elektronenakzeptorfähigkeit des dppf-Co-Liganden ist nicht ideal.

Trotz der fehlenden Lumineszenz wurden Untersuchungen zum Enantiomerenüberschuss der Verbindung durchgeführt. Es wurde ein Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -15,38 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3,9 mg/2,0 mL, abs. THF] erhalten, was die Chiralität der Verbindung bestätigt.

DFT/ TDDFT: Wie schon die Molekülstruktur zeigt, liegt im Festkörper eine offene Struktur vor. Um die fehlende Lumineszenz zu erklären, wurden die Grenzorbitale berechnet. Diese sind in Abbildung 57 dargestellt.

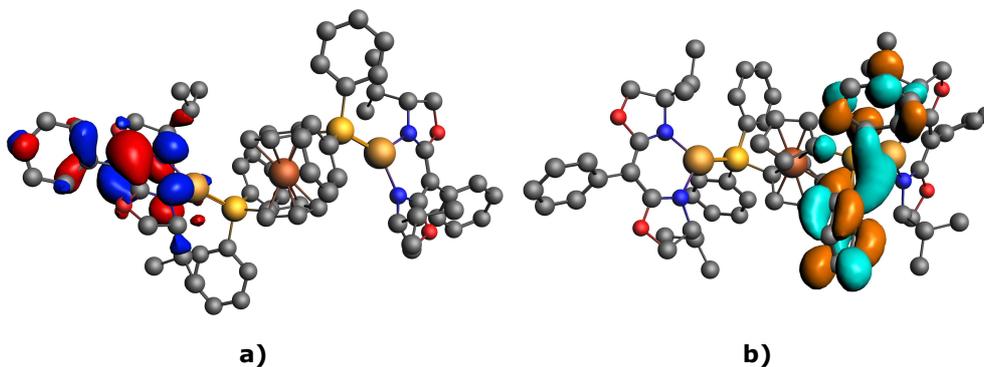


Abbildung 57: Grenzorbitale von Emitter **8**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden und b) LUMO auf den Phenylgruppen des dppf-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Anhand der bildlichen Darstellung erkennt man, dass HOMO und LUMO getrennt voneinander vorliegen. Die nicht vorhandene Überlappung ist vermutlich der Grund für die nicht vorhandene Lumineszenz. Des Weiteren könnte auch die unvorteilhafte dimere Struktur dafür verantwortlich sein. Deswegen wird für diese Verbindung auf weitere theoretischen Betrachtungen verzichtet.

4.3.6. Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(NHC) (9)/(10)

Die Synthese der Komplexe Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(*i*PrNHC) (**9**) und Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(DIPP-NHC) (**10**) erfolgte über das Zwischenprodukt **ZP-9/10** welches ebenfalls, nach bestem Wissen, literaturunbekannt ist, nach Route b). Die Ausbeute von **ZP-9/10** beträgt 45 %. Für Verbindung **9** wurden 57 % und für Verbindung **10** 89 % Ausbeute erhalten. Alle drei Verbindungen wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Einkristalle konnte von keiner der Verbindungen erhalten werden, weswegen auf eine Diskussion im Festkörper verzichtet wird. Außerdem wird aufgrund der fehlenden Molekülstruktur auf eine theoretische Betrachtung der Grenzorbitale und der Übergänge verzichtet.

NMR-Spektroskopie: **ZP-9/10** konnte mittels ¹H und ¹³C{¹H} NMR Spektroskopie charakterisiert werden. Hierbei ist das NH/CH-Signal des freien Liganden **1** nicht mehr vorhanden, was auf eine erfolgreiche Deprotonierung schließen lässt. Die Verbindung liegt in Lösung mit C₂-Symmetrie vor, die Protonen beider Bisoxazolinringe sind chemisch äquivalent und ergeben einen Signalsatz.

Verbindung **9** liegt ebenfalls in Lösung C₂-symmetrisch vor. Die Protonen beider Bisoxazolinringe sind chemisch äquivalent, ebenso die des *i*Pr-NHC's. Man erhält die erwarteten Aufspaltungsmuster.

Komplex **10** liegt mit C₁-Symmetrie in Lösung vor. Dabei spalten die Methylgruppen des BOX-Liganden noch in 2 Dubletts auf, das CH-Proton der BOX-Isopropylgruppe ergibt zwei Dubletts von Septetts, die bei ähnlicher chemischer Verschiebung vorliegen und somit als Multiplett zu sehen sind. Alle anderen Protonen des Bisoxazolinrings sind chemisch äquivalent. Anders verhält sich der NHC-Co-Ligand. Sämtliche Protonen der vier Methylgruppe ergeben separate Signalsätze, für die CH-Gruppen werden zwei Septetts erhalten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Drehbarkeit um die Cu-C^{Carben}-Achse aufgrund der sterisch anspruchsvollen DIPP-Gruppen eingeschränkt ist und somit ein für Carbene recht starres System vorliegt.

Photophysikalische Messungen: Verbindung **9** konnte in Lösung und im Festkörper spektroskopisch untersucht werden. Das UV/VIS-Spektrum zeigt eine Bande bei 309 nm, die bis 350 nm abfällt. Dies spricht auf den ersten Blick für einen $\pi\pi^*$ -Übergang. Das in 2-MeTHF gemessene Emissionsspektrum zeigt ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 525 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$). Es ist symmetrisch und scheint durch einen CT-Übergang hervorgerufen zu werden. Das Anregungsspektrum ist schmal mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 341 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ nm}$) (Abbildung 58a).

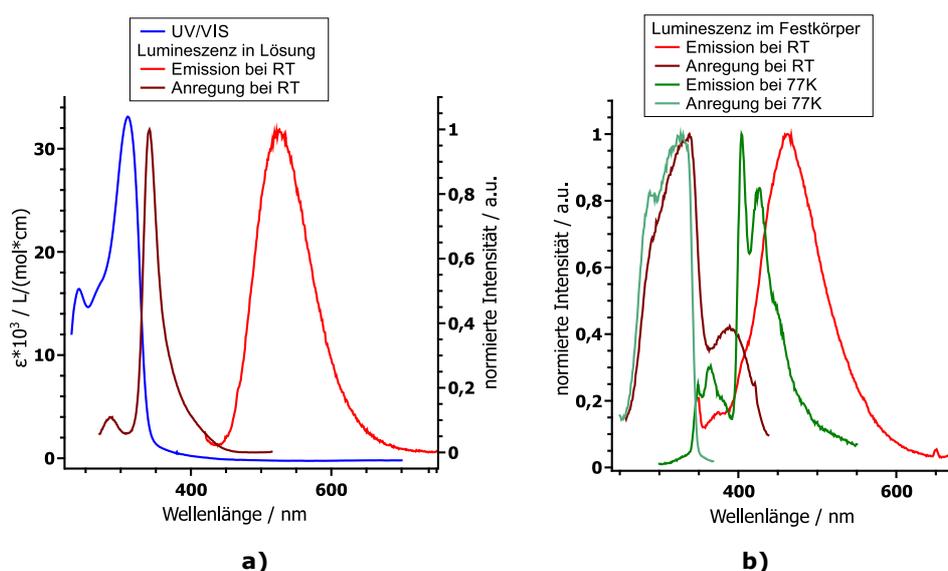


Abbildung 58: Lumineszenzspektren von Emitter **9** a) in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und b) im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Die Festkörper-Emission scheint auf den ersten Blick etwas komplexer zu sein (Abbildung 58b). Bei Raumtemperatur wird noch eine symmetrische Emissionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 462 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 341 \text{ nm}$) erhalten. Das dazugehörige Anregungsspektrum besitzt zwei Banden mit Maximas bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 339 \text{ nm}$ und 388 nm . Es wurde hierbei festgestellt, dass bei der Messung der Emission bei beiden Maxima angeregt werden kann, um das genannte Emissionsmaximum zu erhalten. Bei 77 K wurde ein komplexeres Emissionsspektrum mit vier Maxima erhalten (siehe Tabelle 8). Hier kann nun nicht mehr von einer emittierenden Spezies ausgegangen werden. Die beiden höchsten Signale könnten zu einer Spezies gehören, die in ihre Feinstruktur aufspaltet. Dies sollte für CT-Übergänge normal nicht der Fall sein. Die anderen beiden Maxima im kurzwelligen Bereich könnten ebenfalls eine weitere Spezies darstellen. Auf dies wird an dieser Stelle allerdings nicht weiter eingegangen. Das Anregungsspektrum zeigt für das Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 427 \text{ nm}$ eine asymmetrische breite Bande mit einem Maximum zwischen $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 284\text{--}336 \text{ nm}$. Anhand der hier erhaltenen Spektren ist es schwer, CT-Übergänge und

einen TADF-Mechanismus anzunehmen. Die symmetrischen Emissionsbanden sprechen zwar dafür, sind allerdings kein eindeutiger Beweis. Tabelle 8 zeigt die erhaltenen Daten zusammengefasst.

Tabelle 8: Photophysikalische Daten von Emitter **9**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper		Lösung	
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	462 (341)	339 (462)	525 (410/340)	341 (525)
77 K	427 (280)	284–336 (427)	–	–
	405,365,349			

Die Messung der Lebensdauer für Verbindung **9** erwies sich im Festkörper als schwierig, da die erhaltenen Lebensdauern je nach verwendeter Parameter, stark voneinander abwichen. Da das Ergebnis nicht reproduzierbar war, wird auf eine genauere Diskussion an dieser Stelle verzichtet.

Für Verbindung **9** konnte ein negativer Drehwert erhalten werden. Er beträgt $[\alpha]_D^{20} = -18,09 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2,1 mg/2,0 mL, abs. THF]. Hiermit liegt ein Enantiomerenüberschuss vor.

Verbindung **10** konnte ebenfalls in Lösung und im Festkörper untersucht werden. Abbildung 59a zeigt die Messungen in 2-MeTHF.

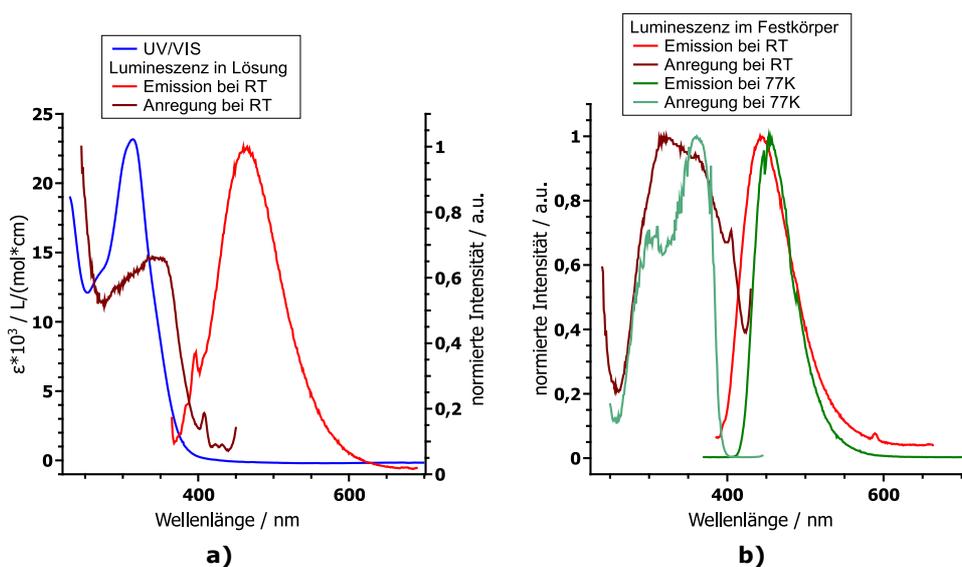


Abbildung 59: Lumineszenzspektren von Emitter **10** a) in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und b) im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Das UV/VIS-Spektrum zeigt hierbei eine Bande, die bis 400 nm abfällt. Das Emissionsspektrum ist symmetrisch und besitzt ein Maximum bei $\lambda_{\max}^{\text{Em}} = 465 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$). Das Maximum des Anregungsspektrum für dieses Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{\max}^{\text{Exc}} = 353 \text{ nm}$.

Abbildung 59b zeigt die Festkörpermessungen. Beide Emissionsspektren liegen symmetrisch vor und zeigen Maxima bei $\lambda_{\max}^{\text{Em}}(\text{RT}) = 445 \text{ nm}$ und $\lambda_{\max}^{\text{Em}}(77 \text{ K}) = 454 \text{ nm}$. Zweitere Bande ist somit bathochrom um 9 nm verschoben, was auf einen TADF-Mechanismus im Festkörper hindeutet. Die zugehörigen Anregungsspektren sind breit und besitzen mehrere Maxima.

Die Bestimmung der Lebensdauer konnte bei Verbindung **10** lediglich bei 77 K im Festkörper erfolgen (Abbildung 60), da die Intensität der Lumineszenz bei Raumtemperatur nur gering war und somit keine aussagekräftigen Zerfälle erhalten werden konnten. Bei 77 K kann der Zerfall monoexponentiell angenähert werden. Dieser beträgt $\tau = 18 \mu\text{s}$. Ob der angeregte Zustand hier mehr Singulett- oder Triplettcharakter hat, kann nicht gesagt werden.

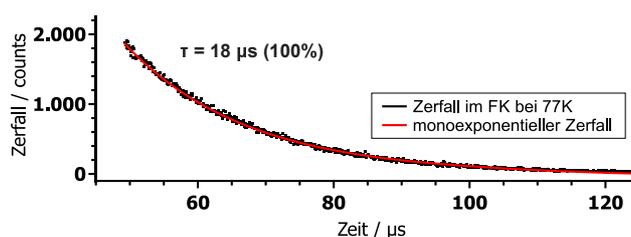


Abbildung 60: Gemessene Lebensdauer von Emitter **10** im Festkörper bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 454 \text{ nm}$.

Tabelle 9 listet die erhaltenen Daten nochmals auf.

Tabelle 9: Photophysikalische Daten von Emitter **10**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauer. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	445 (360)	320–360 (445)	414	–	465 (353)	353 (465)
77 K	454 (360)	360	432	18	–	–

Für Emitter **10** wurde ebenfalls ein Drehwert gemessen. Dieser liegt bei $[\alpha]_D^{20} = -56,77 \frac{\text{°mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3,1 mg/2,0 mL, abs. THF] und sagt aus, dass die Verbindung im Enantiomerenüberschuss vorliegt.

Ob bei Verbindung **10** tatsächlich ein TADF-Emitter vorliegt, kann abschließend nicht gesagt werden. Die geringe Lebensdauer bei 77 K ist ungewöhnlich, allerdings konnte *Yersin et al.* bereits an Cu(I)(Bipy)(Carben)-Komplexen zeigen, dass deren Emissionsmechanismus abhängig von der Lage des Carben-Co-Liganden bzw. seines Grenzorbitals zum Liganden des Komplexes ist.^[132] Hierbei erhielt er ebenfalls kleine Lebensdauern, die er auf effektive SOC im Komplex zurückführte und konnte zeigen, dass trotz der bathochromen Verschiebung des Emissionsspektrums und geringen Erhöhung der Lebensdauer bei Abkühlen ein phosphoreszenter Emitter vorliegen kann, je nachdem, wie stark die Austauschenergie der Grenzorbitale untereinander ist.

4.3.7. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt konnten die Verbindungen **4–10** erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass für Emitter **4**, **5** und **6** sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine C₁-Symmetrie vorliegt. Dies führt zu starren Systemen, die im angeregten Zustand ihre Geometrie nur wenig zu ändern scheinen und somit Quenchingprozesse minimieren, was zu einer größeren Quantenausbeute führen kann. Sterisch weniger anspruchsvolle Liganden liegen, zumindest in Lösung, in einer C₂-Symmetrie vor. Sämtliche Verbindungen emittieren unter 500 nm, d.h. hier liegen bei Raumtemperatur potentielle Emitter im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums vor. Die Daten für die Lumineszenz im Festkörper und daraus bestimmte bzw. berechnete Singulett-/Triplettabstände sind in Tabelle 10 nochmals dargestellt.

Tabelle 10: Zusammengefasste Daten für die Verbindungen **4–10**. Alle Messwerte beziehen sich auf den Festkörper der jeweiligen Verbindung. $\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ beschreibt das Maximum der Emissions-(Em) bei Raumtemperatur (RT) und 77 K, sowie die experimentellen (exp) und berechneten (calc) Daten des Singulett-Triplett-Abstands ΔE_{ST} . $\lambda_{1/2}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der ansteigenden Emissionskurve, $\Delta\lambda_{1/2}$ die Differenz dieser.

FK	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ (RT) / nm(eV)	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ (77 K) / nm(eV)	$\Delta E_{\text{ST}}(\text{exp})$ / meV(nm)	$\Delta E_{\text{ST}}(\text{calc})$ / meV
4	480 (2,5830)	482 (2,5723)	11 (2)	53
5	476 (2,6047) $\lambda_{1/2} = 450$ (2,7552)	478 (2,5938) $\lambda_{1/2} = 445$ (2,7862)	11 (2) $\Delta\lambda_{1/2} = 32$ (5)	34
6	482 (2,5723) $\lambda_{1/2} = 465$ (2,6663)	488 (2,5407) $\lambda_{1/2} = 458$ (2,7071)	32 (6) $\Delta\lambda_{1/2} = 41$ (7)	50
7	477 (2,5993) $\lambda_{1/2} = 454$ (2,7309)	478 (2,5938) $\lambda_{1/2} = 454$ (2,7309)	6 (1) –	–
9	462 (2,6836)	427 (2,9036) 405 (3,0613)	–	–
10	445 (2,7862)	454 (2,7305)	56 (9)	–

Über die Lumineszenzdaten konnten die Stokes-like-Shifts bestimmt werden. Hierbei ist der Wert für alle Verbindungen in Lösung höher als im Festkörper. Im Festkörper werden für Verbindung **4** und **6** die geringsten Werte erhalten, was aufgrund des starren Systems erklärt werden kann. Auffällig ist hier der Stokes-like-Shift für Verbindung **5**. Dieser ist im Vergleich zu seinen strukturell ähnlichen Komplexen **4** und **6** groß.

Tabelle 11: Stokes-like-Shifts ($\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}}$) von Verbindungen **4–10**. Diese ergeben sich aus der Differenz der Maxima zwischen Emissions- und Anregungsspektrum. Wurde ein breites Maximum erhalten, wurde ein Mittelwert der Maxima gewählt. Bei mehreren Maxima wurde die Bande gewählt die aufgrund ihrer Form am ehesten einem CT-Übergang entspricht.

	4	5	6	7	9	10
Lösung, RT						
$\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}} / \text{nm}$	146	145	160	183	184	112
Festkörper, RT (77 K)						
$\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}} / \text{nm}$	108 (112)	155 (138)	113 (144)	142 (151)	123	105 (94)

Erstaunlich ist auch der kleinste Stokes-like-Shift für Verbindung **10**. Hier muss aufgrund des sterischen Anspruchs des Carbens ein recht starres System vorliegen, das die Rotation um die Cu-Carben-Achse unterdrückt und die Reorganisationsenergie gering hält. Alle Werte sind trotz ihrer Größe mit Stokes-like-Shifts anderer literaturbekannter Verbindungen mit CT-Übergang zu vergleichen. Diese liegen im Durchschnitt ebenfalls über 100 nm.^[11,28,250]

Die erhaltenen Lebensdauern der Emitter **4–7** sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die tabellierten Daten legen für jede dieser Verbindungen TADF als bevorzugten Emissions-Prozess nahe. Um dies vollständig experimentell zu untermauern, müssen weitere Messdaten gesammelt werden.

Tabelle 12: Zusammengefasste Daten für Verbindungen **4–7**. Alle Messwerte beziehen sich auf den Festkörper der jeweiligen Verbindung. τ beschreibt die Lebensdauer der einzelnen Zustände der Verbindungen bei Raumtemperatur (RT) und 77 K, in Klammern ist bei bi-exponentieller Anpassung der prozentuale Anteil der, mit der entsprechenden Lebensdauer emittierten, Photonen angegeben.

FK	τ (RT) / μs (%)	τ (77 K) / μs (%)
4	5,95 (100) [290 K]	233 (100)
5	0,084	1028 (3) 149 (97)
6	0,15 (13) 0,22 (87)	74 (12) 202 (88)
7	0,084 (100)	233 (23) 133 (77)

Außerdem wurden für alle Verbindungen Drehwerte erhalten. Dies macht sie zu Verbindungen, die potentiell zirkular polarisiertes Licht aussenden können. Das heißt, sie sind mit deutlichem Enationmerenüberschuss (enationmerenrein) darzustellen und damit zumindest grundsätzlich als CPL-Emitter zu betrachten.

Für Emitter **4** wurden TADF Eigenschaften experimentell bestätigt. Durch Messung der Lebensdauern zwischen 4 K–350 K konnte eine für TADF-Emitter typische Kurve erhalten werden. Ebenso ist **4** ausreichend konfigurationsstabil, um CPL-Spektren zu gewinnen. Diese Verbindung muss somit als chiraler TADF-Emitter angesehen werden.

Tabelle 13 zeigt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Verschiebungen der erhaltenen Komplexe.

Tabelle 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Verschiebungen für Verbindungen **4–8**.

	4	5	6	7	8
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-16,0 -18,1	-17,5 -20,2	-15,2 -17,4	-14,9	-14,7

4.4. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-ⁱPr})(Co-Ligand)-Komplexe – Synthese und Analytik

Die Umsetzung von Ligand **2** erfolgte mittels einzähligen und zweizähligen Phosphan-Co-Liganden nach Route a) und b). Die Synthese wurde in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Syntheserouten sind in der Arbeitsgruppe bekannt.^[20,165]

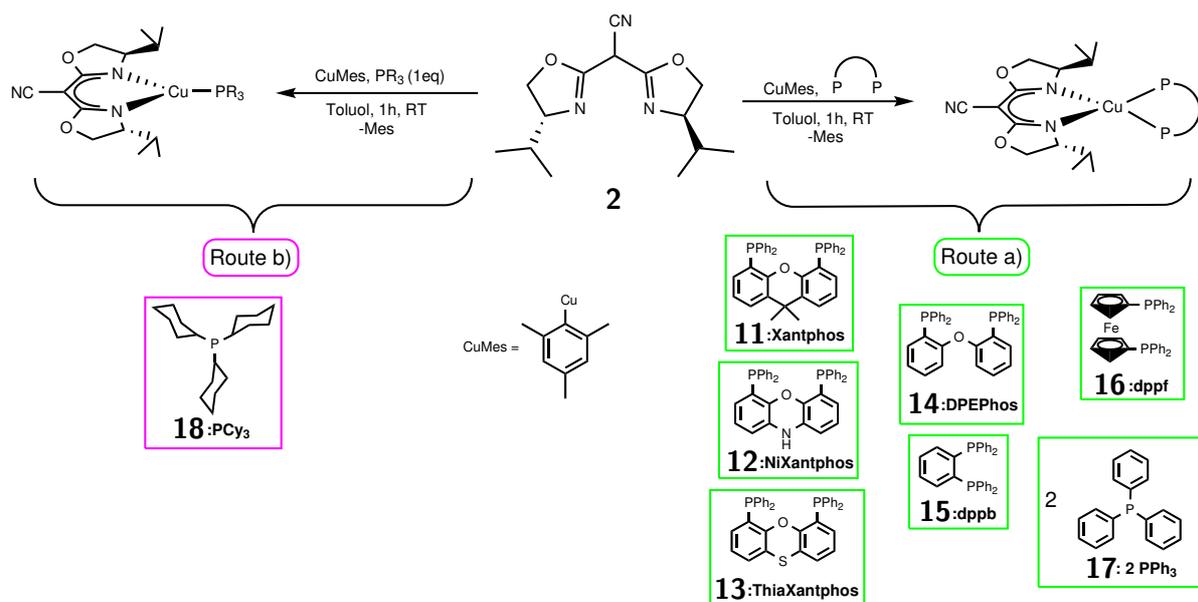


Abbildung 61: Darstellung der Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-ⁱPr})(Co-Ligand)-Komplexe. Die Co-Liganden sind farbig markiert, je nachdem, in welcher Syntheseroute sie eingesetzt werden.

Route a): 1 eq (*R*)-BOX^{CN-ⁱPr}H (**2**) und 1 eq CuMes werden in 5 ml abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 1 eq (2 eq bei PPh₃) des Phosphor Co-Liganden zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile kann die erhaltene Verbindung mittels *n*-Hexan und wenig Diethylether aufgereinigt werden oder direkt aus der Rohlösung kristallisiert werden.

Route b): 1 eq (*R*)-BOX^{CN-ⁱPr}H (**2**) und 1 eq CuMes werden 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird 1 eq des Phosphan-Co-Liganden zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile werden mit einem Spritzenfilter abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Die Aufreinigung kann über Waschen mit *n*-Hexan und wenig Diethylether oder durch Kristallisation der Rohlösung erfolgen.

4.4.1. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(Xantphos) (11)

Die Synthese erfolgte nach Route a). Man erhält einen beigefarbenen Feststoff mit einer Ausbeute von 95 %.

Kristallstrukturanalyse: Messbare Einkristalle von Verbindung **11** konnten durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung aus **11** in abs. Toluol erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 62 dargestellt.

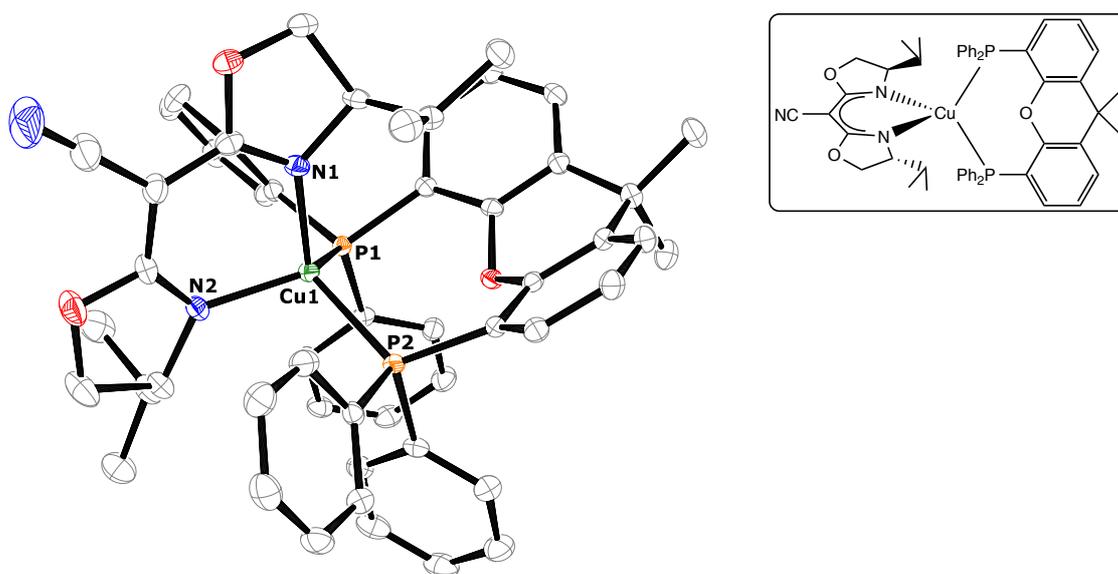


Abbildung 62: ORTEP-Darstellung von Verbindung **11** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]: Cu1-N1 2,0417(17), Cu1-N2 2,0230(18), Cu1-P1 2,2667(5), Cu1-P2 2,2733(5); N1-Cu1-N2 92,06(7), P1-Cu1-P2 111,08(2), N1-Cu1-P1 109,20(5), N2-Cu1-P2 104,45(5). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe P 2₁2₁2₁. Außerdem sind 2 Moleküle Toluol einkristallisiert. Die Cu-N-Bindungslängen sind mit 2,0 Å etwas länger als in der Literatur beschrieben.^[238,239] Die Cu-P-Bindungslängen befinden sich im Bereich bekannter Cu(I)(N[^]N)(Xantphos)-Verbindungen.^[43,123] Anhand der Winkel um das Kupfer kann die Struktur als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Der N1-Cu1-N2-Winkel beträgt 92°. Die anderen Winkel sind dementsprechend aufgeweitet. Der Torsionswinkel zwischen der N1-Cu1-N2-Ebene und der P1-Cu1-P2-Ebene beträgt 80,28°. Die Ebenen liegen demnach fast orthogonal zueinander, was eine Notwendigkeit für einen TADF-Mechanismus darstellt (siehe Kapitel 2.2).

NMR-Spektroskopie: Verbindung **11** liegt in Lösung (THF- d_8) als C_1 -symmetrische Verbindung vor. Auffällig ist hier die stark unterschiedliche Verschiebung der Isopropyl-CH Wasserstoffatome (0,06 – 0,14 ppm und 2,14 ppm; Abbildung 63). Dies ist vermutlich auf den Einfluss des Xanthen-Rückgrats des Co-Liganden zurückzuführen, der sich räumlich näher an der einen Isopropylgruppe befindet (siehe hier auch **Kristallstruktur**). Dieser Einfluss macht sich auch an der Verschiebung des Wasserstoffatoms der CH-Gruppe am Bisoxazolinring bemerkbar (2,60 ppm; 3,78 ppm).

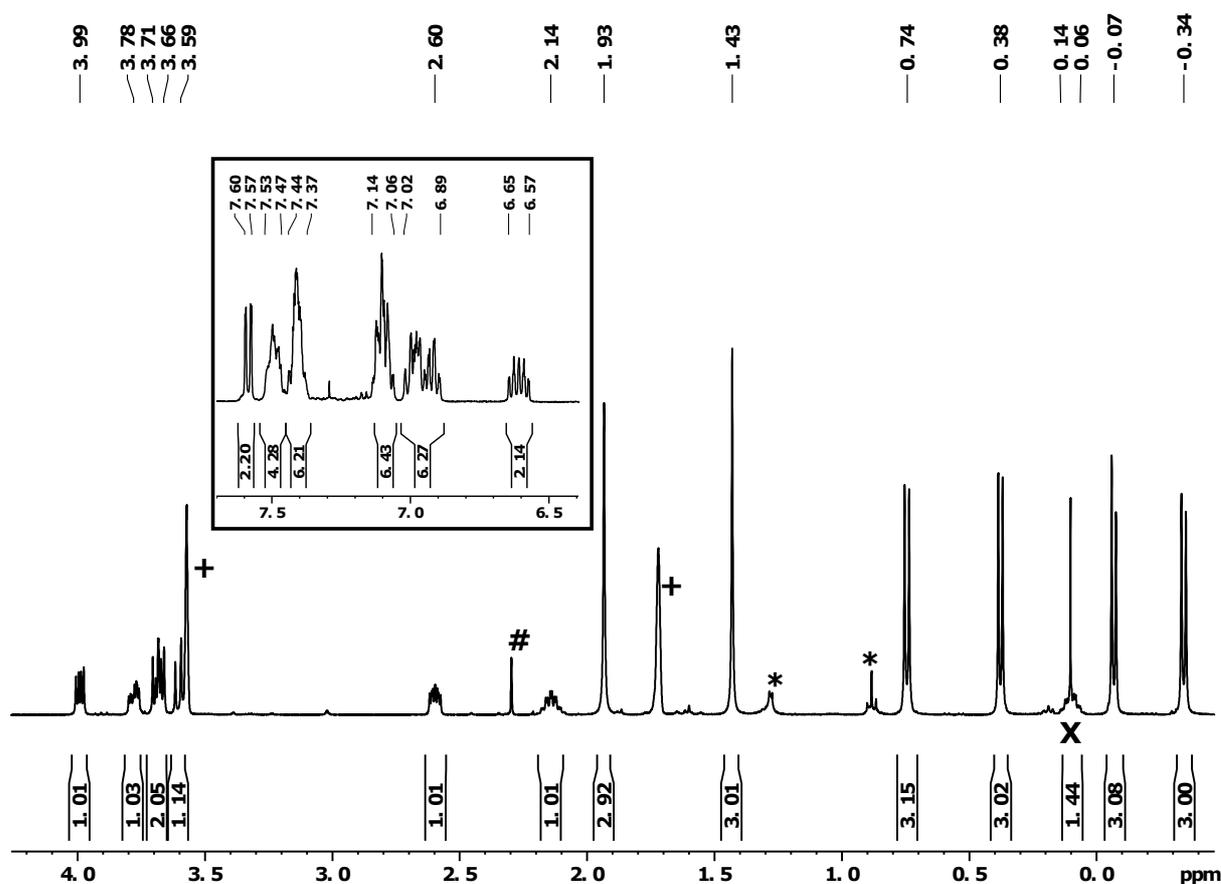


Abbildung 63: ^1H NMR-Spektrum von Verbindung **11**. Das Signal, dass mit **X** gekennzeichnet ist, muss ein Integral von 1 ergeben, allerdings ist dieses von einem Schliffett-Signal überlagert. * = *n*-Hexan, # = Toluol, + = THF- d_8 .

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein AB-Spektrum mit Dacheffekt (Abbildung 64). Die beiden Phosphoratome spalten hierbei in zwei Dubletts auf. Da beide Signale eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen, wird diese für die beiden Dubletts mittels Simulation bestimmt. Diese beträgt $-15,2$ ppm und $-16,9$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 145,2$ Hz).

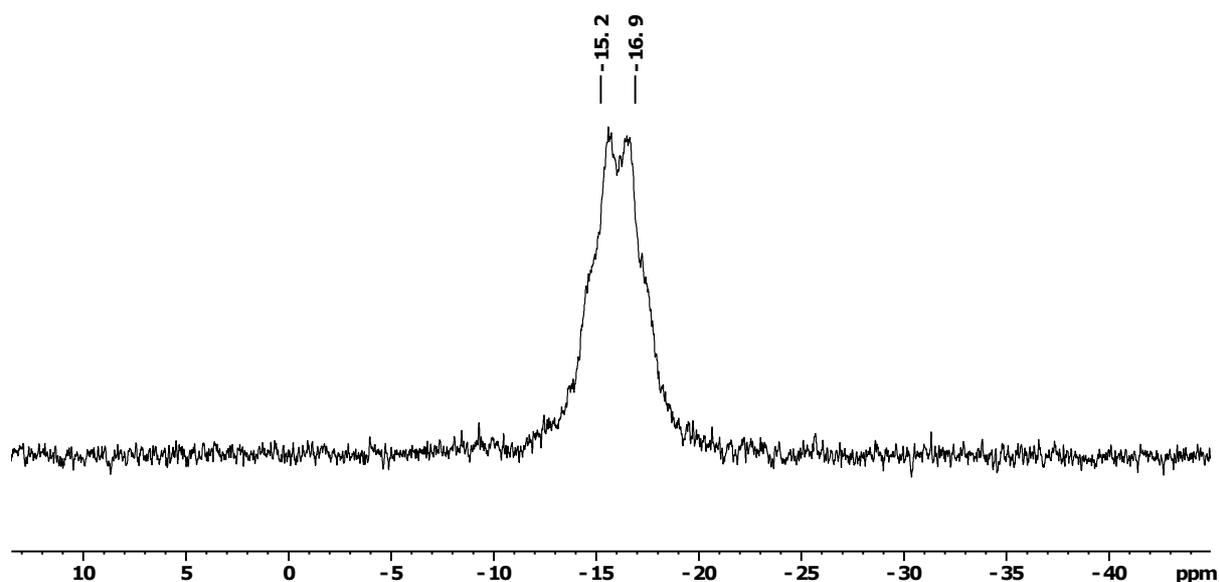


Abbildung 64: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von Verbindung **11** in THF-*d*₈. Die Phosphoratome sind chemisch inäquivalent und erzeugen ein AB-Spektrum.

Photophysikalische Messungen: Diese Verbindung wurde sowohl in Lösung als auch im Festkörper auf ihre lumineszenten Eigenschaften untersucht (Abbildung 65).

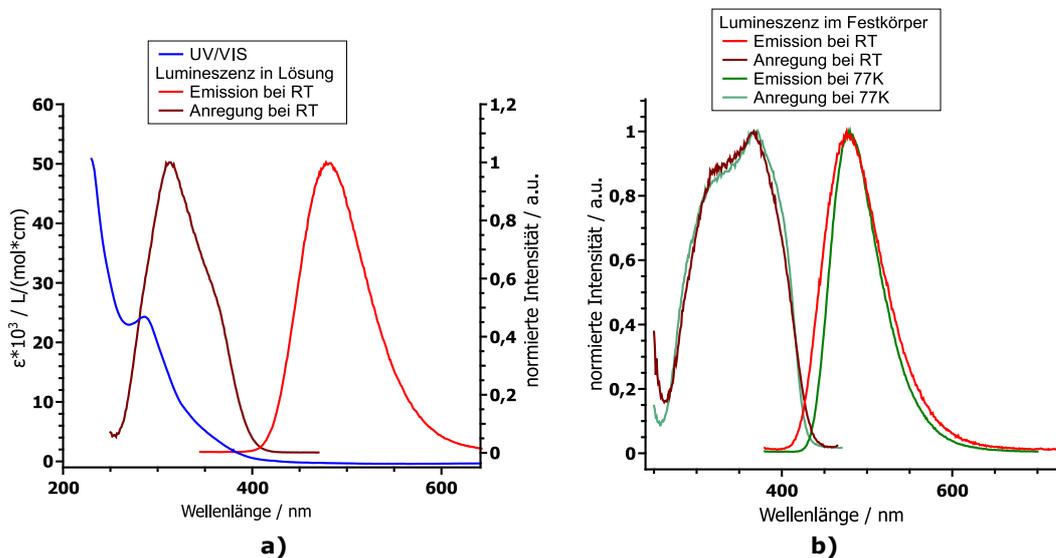


Abbildung 65: Lumineszenzspektren von Emitter **11** a) in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und b) im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Das UV/VIS-Spektrum zeigt eine ab 300 nm abfallende Bande bis 400 nm. Diese kann durch einen CT-Übergang hervorgerufen werden. Das Maximum der symmetrischen und breiten Emissionsbande in 2-MeTHF befindet sich bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 480 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$). Das Maximum der Anregungsbande für dieses Emissionsmaximum befindet sich bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 313 \text{ nm}$. Auch diese zeigt ein breites Anregungspotential

für den CT-Übergang (Abbildung 65a). Im Festkörper (Abbildung 65b) erhält man bei Raumtemperatur ein Emissionsmaximum von $\lambda_{\max}^{\text{Em}} = 478 \text{ nm}$ und bei 77 K von $\lambda_{\max}^{\text{Em}} = 480 \text{ nm}$. Da hier die Verschiebung von $\Delta\lambda$ nur 2 nm beträgt und am Maximum nur schwer zu erkennen ist, können auch die Wellenlängen bei einer Intensität von 0,5 a.u. betrachtet werden. Diese betragen hier $\lambda_{1/2}(\text{RT}) = 443 \text{ nm}$ und $\lambda_{1/2}(77 \text{ K}) = 454 \text{ nm}$. Sie weisen einen Unterschied von $\Delta\lambda_{1/2} = 11 \text{ nm}$ auf. Die Anregungsbanden sind bei beiden Temperaturen nahezu identisch und weisen ein Maximum bei circa $\lambda_{\max}^{\text{Exc}} = 368 \text{ nm}$ auf. Diese experimentellen Ergebnisse weisen auf einen TADF-Mechanismus im Festkörper hin.

Zur weiteren Unterstützung der These wurden die Lebensdauern im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K bestimmt (Abbildung 66). Bei Raumtemperatur konnte der erhaltene Zerfall monoexponentiell angenähert werden. Die Lebensdauer des dominierenden angeregten Singulettzustands beträgt hier $\tau = 8,85 \mu\text{s}$. Bei 77 K konnte der Zerfall bi- oder triexponentiell angenähert werden, wobei letztere die bessere Annäherung an die Messwerte liefert. Hierbei wird allerdings lediglich eine weitere Komponente mit 1 % erhalten, die vermutlich vernachlässigt werden kann. Die beiden anderen Lebenszeiten befinden sich im ähnlichen Bereich und betragen im Mittelwert $\tau_1 = 236 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 439 \mu\text{s}$. Demnach liegen hier mindestens zwei angeregte Zustände mit dominierendem Triplettcharakter vor. Da sich die Lebensdauern bei 77 K deutlich erhöhen, kann aufgrund der erhaltenen Daten ebenfalls von einem TADF-Mechanismus ausgegangen werden.

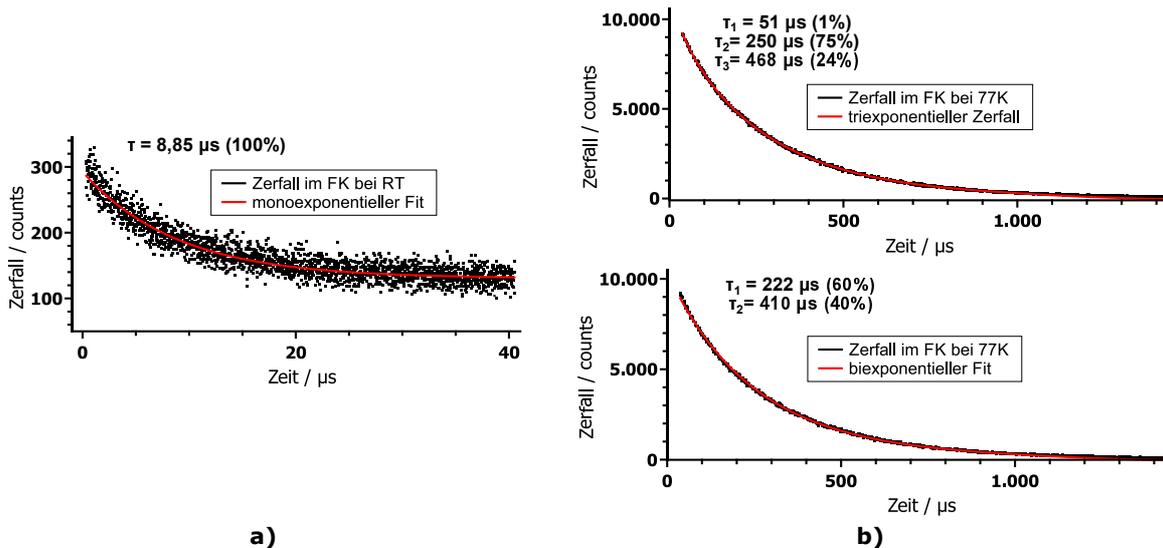


Abbildung 66: Gemessene Lebensdauern von Emitter 11 im Festkörper. **a)** Bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 480 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 475 \text{ nm}$.

Der erhaltene Drehwert für Verbindung **11** beträgt $[\alpha]_D^{20} = -126,67 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [4, 8 mg/2, 0 mL, abs. THF]. Hier liegt ein Enantiomer im Überschuss vor. Die Wahrscheinlichkeit zirkular polarisierter Lumineszenz ist somit gegeben. Tabelle 14 stellt die erhaltenen Werte nochmals übersichtlich dar.

Tabelle 14: Photophysikalische Daten von Emitter **11**. Hierbei beschreibt λ_{max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	478 (370)	366	443	8,85 (100)	480	313
77 K	480 (370)	370	454	222 (60) 410 (40)	–	–

DFT/ TDDFT: Die theoretische Berechnung der Grenzorbitale zeigt, dass das HOMO auf dem BOX-Liganden und dem Metallatom und das LUMO auf dem Xanthenrückgrat des Emitters lokalisiert ist (Abbildung 67). Betrachtet man diese Anordnung, kann von LLCT- und MLCT-Übergängen ausgegangen werden. Die Lokalisation des HOMO's erstreckt sich außerdem auch etwas auf die Phosphoratome des Xantphos-Co-Liganden. Hier könnten also auch geringe ILCT-Übergänge eine Rolle spielen. Gleiches gilt für die Orbitale HOMO-1 und LUMO+1/+2 (siehe Anhang Tabelle 45).

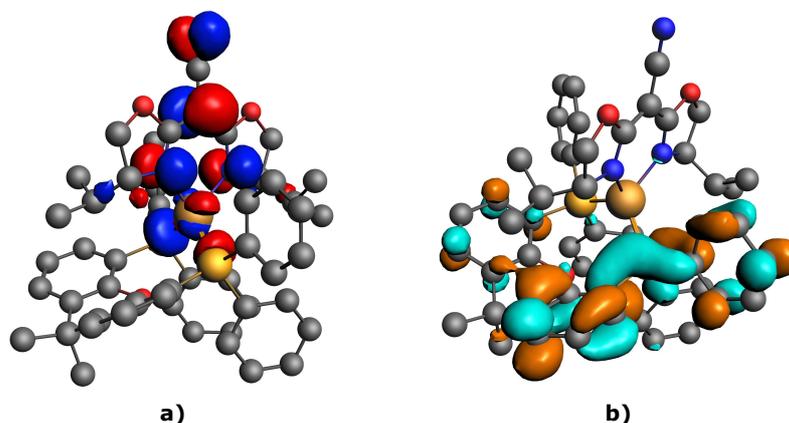


Abbildung 67: Grenzorbitale von Emitter **11**. **a)** HOMO auf dem BOX-Liganden und Cu(I), **b)** LUMO auf dem Xantphos-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das mittels geometrieoptimierter Struktur berechnete theoretische Spektrum ist in Abbildung 68a dargestellt. Abbildung 68b zeigt das anhand der erhaltenen Daten gezeichnete Jablonski-Termschema. Die Daten sind in Tabelle 45 im Anhang einsehbar.

Das erhaltene Spektrum ist ungefähr 100 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Berücksichtigt man dies, können die Banden mit dem experimentellen UV/VIS-Spektrum verglichen werden. Hierbei liegen

die eingezeichneten S_0 - S_{1-5} -Übergänge unter dem Maximum und der rechten Flanke des UV/VIS-Spektrums. Diese spielen mit hoher Wahrscheinlichkeit bei den CT-Übergängen im System eine Rolle. Das Anregungsspektrum kommt ebenfalls über den genannten Übergängen zu liegen, was die Vermutung bestätigt. Der berechnete Singulett-/ Triplettabstand beträgt 65 meV (524 cm^{-1}). Dieser ist so gering, dass RISC und somit TADF stattfinden kann.

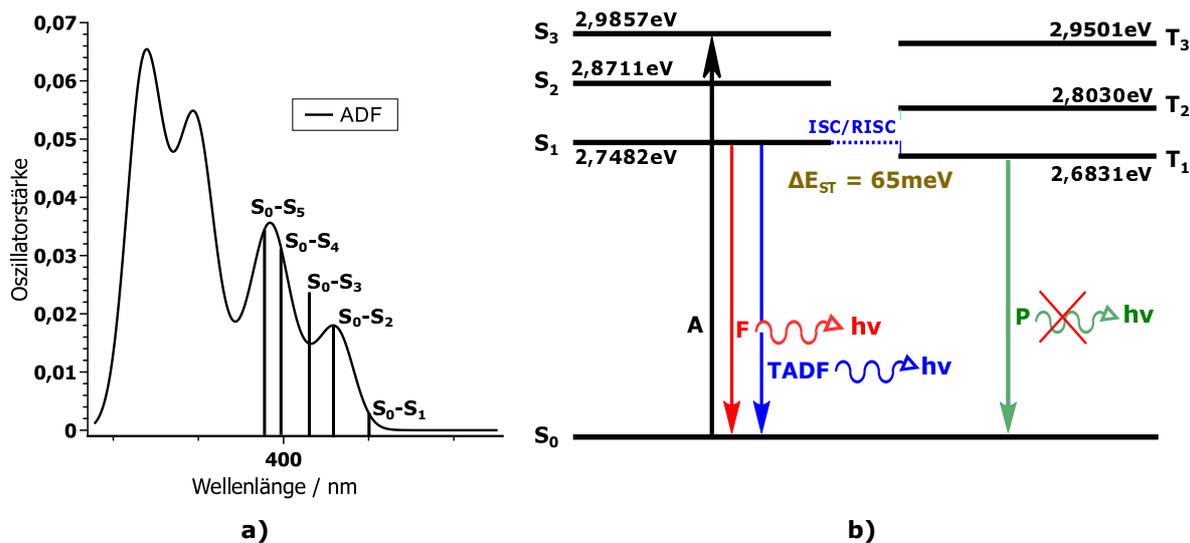


Abbildung 68: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **11** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Anhand der experimentellen Daten kann Verbindung **11** sowohl im Festkörper als auch in Lösung als Emittor im blau-türkisen Bereich angesehen werden. Durch die bathochrome Verschiebung der Emissionsbande und die Erhöhung der Lebensdauer bei tiefen Temperaturen scheint ein TADF-Mechanismus des Emittors sehr wahrscheinlich. Um diese Vermutung vollständig zu bestätigen, sind weitere Messungen nötig. Die theoretische Rechnung ist mit den experimentellen Werten gut in Einklang zu bringen. Durch den erhaltenen Enantiomerenüberschuss ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Verbindung zirkular polarisierte Lumineszenz emittiert, gegeben. Dies müsste durch CPL-Messungen bestätigt werden.

4.4.2. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(NiXantphos) (12)

Verbindung **12** wurde nach Route a) mit einer Ausbeute von 59 % als hellgelber Feststoff synthetisiert.

Kristallstrukturanalyse: Messbare, farblose Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **12** in abs. THF mit *n*-Hexan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der chiralen, monoklinen Raumgruppe $P 2_1$.

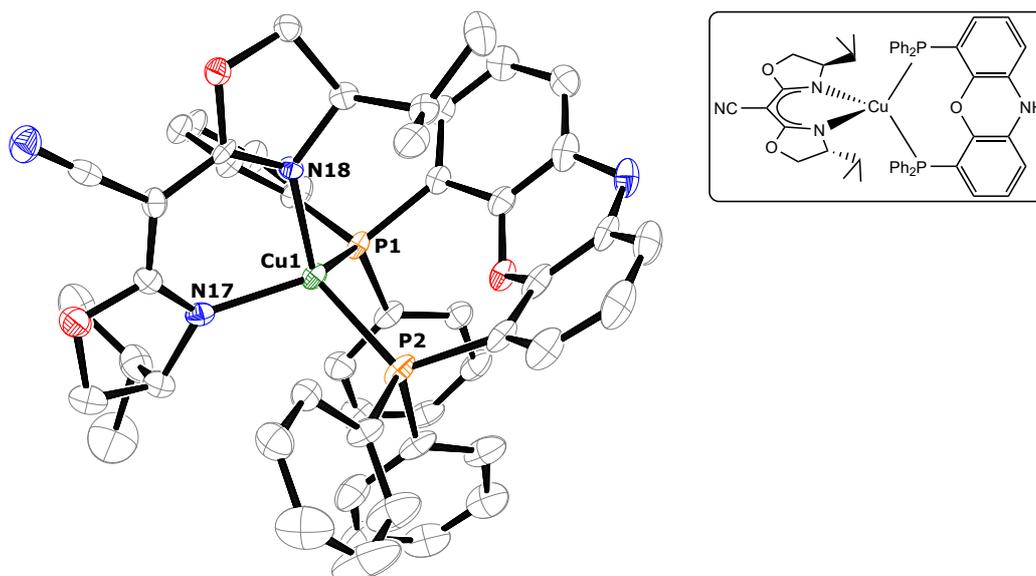


Abbildung 69: ORTEP-Darstellung von Verbindung **12** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]: Cu1-N17 2,040(5), Cu1-N18 2,051(5), Cu1-P1 2,2778(16), Cu1-P2 2,3045(17); N17-Cu1-N18 91,43(19), P1-Cu1-P2 108,97(6), N17-Cu1-P2 107,12(15), N18-Cu1-P1 107,71(14). Raumgruppe: $P 2_1$.

Anhand der Molekülstruktur erkennt man, dass im Festkörper C_1 -Symmetrie vorliegt. Eine Isopropylgruppe des BOX-Liganden liegt hierbei über dem Xanthenrückgrat, die andere liegt gegenüber. Die Cu-N-Bindungslängen sind etwas länger als bereits publizierte Cu(BOX)-Verbindungen.^[238,239] Der N17-Cu1-N18 -Winkel beträgt $91,4^\circ$. Die Cu-P-Bindungslängen liegen im Bereich bekannter Cu(I)(NiXantphos)-Komplexe.^[248] Die Winkel P1-Cu1-P2, N17-Cu1-P2 und N18-Cu1-P1 liegen alle nahe am idealen Tetraederwinkel, die Winkel N17-Cu1-P1 und N18-Cu1-P2 sind mit $123,14(15)^\circ$ und $121,77(14)^\circ$ aufgeweitet. Der Komplex liegt also als verzerrter Tetraeder vor. Der Torsionswinkel zwischen der N17-Cu1-N18 und P1-Cu1-P2 Ebene beträgt $78,84^\circ$. Somit ist die Voraussetzung orthogonal aufeinanderliegender Orbitale für ein kleines ΔE_{ST} gegeben.

NMR-Spektroskopie: NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung wurden bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol- d_8 durchgeführt, da bei Raumtemperatur keine definierte Aufspaltung der Signale beobachtet werden konnte. Auch in Lösung liegt eine C_1 -Symmetrie der Verbindung vor, was auf ein starres System schließen lässt (vgl. Verbindung **11** und Abbildung 63/64). Charakteristisch im ^1H NMR-Spektrum ist die starke chemische Verschiebung der Signale der Protonen der Isopropylgruppen, was auf die unterschiedliche chemische Umgebung, in der sich diese befinden, zurückzuführen ist. Beispielsweise erfährt das CH -Proton an der einen Isopropylgruppe eine chemische Verschiebung von $0,92\text{ ppm}$, während das andere deutlich tieffeldverschoben ist ($2,04\text{ ppm}$). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein AB-Spektrum mit Dacheffekt. Hierbei spaltet jedes Phosphoratom in ein Dublett auf. Mittels Simulation der Spektren konnte die chemische Verschiebung beider Dubletts auf $-16,6\text{ ppm}$ und $-19,0\text{ ppm}$ bestimmt werden ($^2J_{\text{PP}} = 132,0\text{ Hz}$).

Photophysikalische Messungen: Emittter **12** wurde in Lösung und im Festkörper auf seine Lumineszenzeigenschaften untersucht (Abbildung 70). Das UV/VIS-Spektrum zeigt ein Maximum bei 291 nm , welches bis 400 nm abfällt. In 2-MeTHF wird ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 483\text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 325\text{ nm}$) erhalten. Das Maximum der Bande des Anregungsspektrums befindet sich für dieses Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 328\text{ nm}$. Beide Banden ähneln sich, sind symmetrisch und zeigen keinerlei Feinstruktur (Abbildung 70a).

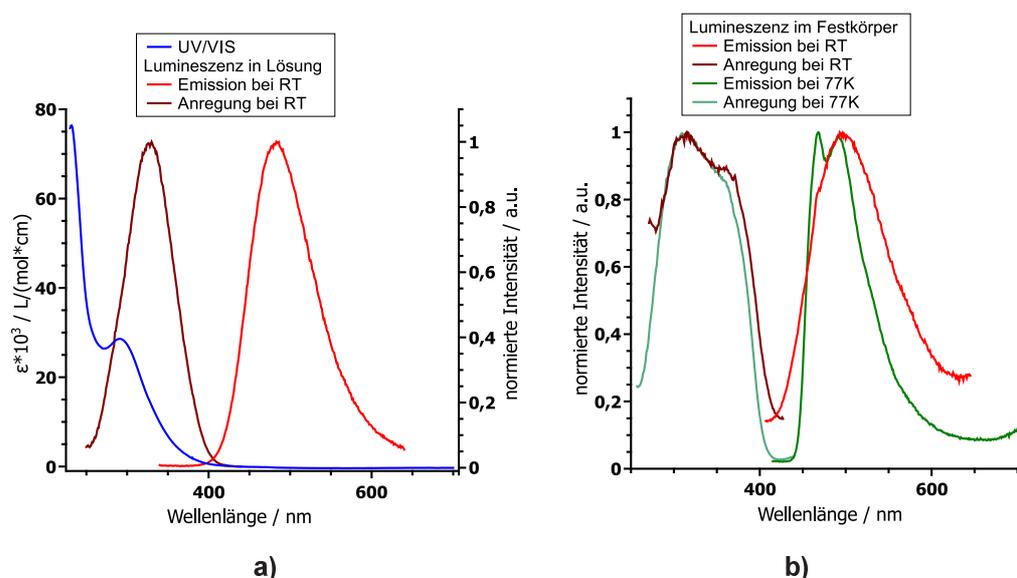


Abbildung 70: Lumineszenzspektren von Emittter **12** a) in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und b) im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Abbildung 70b zeigt die Lumineszenzmessungen von Verbindung **12** im Festkörper. Das Maximum der Bande im Emissionsspektrum liegt bei Raumtemperatur bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 496 \text{ nm}$. Die Bandenform ist symmetrisch und ohne Feinstruktur. Anders verhält es sich für die Emissionsbande bei 77 K. Hier werden 2 Maxima erhalten bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(1) = 468 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(2) = 491 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$). Grund dafür können zwei unterschiedlich emittierende Spezies sein oder es handelt sich um eine Feinstruktur, d.h. die Emission einer Spezies findet aus bzw. in unterschiedlichen vibronischen Niveaus statt. Die Bande des Anregungsspektrums weist dasselbe Maximum wie bei Raumtemperatur auf. Bei beiden Temperaturen kann in einem Wellenlängenbereich von 310–360 nm angeregt werden, um die entsprechenden Emissionsbanden zu erhalten. Gleiches gilt für die Anregungsspektren im Bereich 466–490 nm. Auf den ersten Blick lässt sich anhand dieser Messung keine Aussage zu einem TADF-Mechanismus machen. Die Bandenform in Lösung und im Festkörper spricht für TADF, allerdings fehlt die charakteristische bathochrome Verschiebung der Emissionsbande bei 77 K.

Um genauere Aussagen zum Mechanismus dieses Emitters zu erhalten, wird die Lebensdauer der angeregten Zustände im Festkörper bei Raumtemperatur und bei 77 K gemessen (Abbildung 71). Bei Raumtemperatur kann die erhaltene Zerfallskurve mit einer biexponentiellen Funktion angenähert werden. Man erhält zwei Lebenszeiten $\tau_1 = 47 \mu\text{s}$ (43 %) und $\tau_2 = 167 \mu\text{s}$ (57 %) (Abbildung 71a). Hier liegen zwei angeregte Zustände in fast gleichen Anteilen vor. Bei 77 K liegen ebenfalls zwei Spezies im angeregten Zustand vor. Diese haben längere Lebensdauern von $\tau_1 = 1758 \mu\text{s}$ (46 %) und $\tau_2 = 247 \mu\text{s}$ (54 %) (Abbildung 71b).

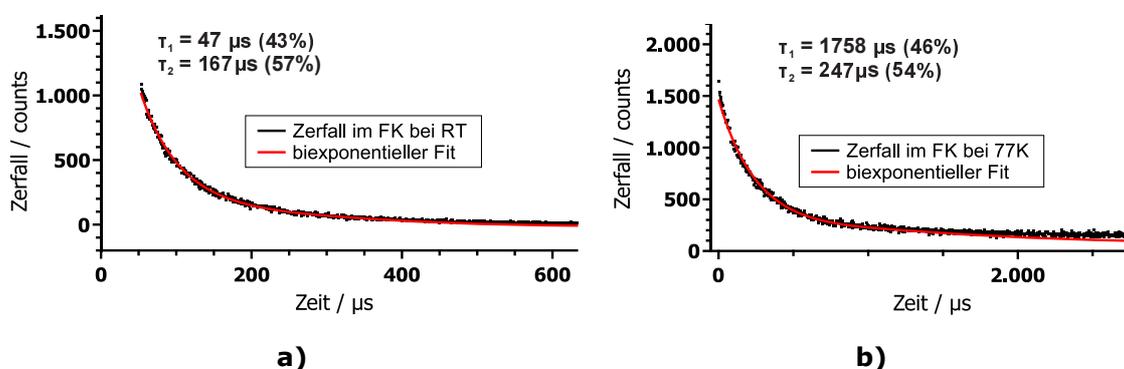


Abbildung 71: Gemessene Lebensdauern von Emitter **12** im Festkörper. **a)** Bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 470 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 495 \text{ nm}$.

Anhand der Daten ist zu erkennen, dass sich die Lebensdauer einer Komponente beim Abkühlen

deutlich erhöht. Dies zeigt, dass der Triplettcharakter des angeregten Zustands zunimmt. Die andere Komponente erfährt nur eine geringe Erhöhung der Lebensdauer. Hier lassen sich nur wage Aussagen zum Mechanismus machen. Vermutlich liegt in Emitter **12** eine TADF-Komponente vor, allerdings zeigen die Daten, dass noch eine weitere Spezies vorhanden ist, die vermutlich nach einem anderen Mechanismus emittiert. Genauere Aussagen können zum jetzigen Zeitpunkt nicht getroffen werden. Die erhaltenen photophysikalischen Daten sind nochmals in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Photophysikalische Daten von Emitter **12**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) bzw. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ die Wellenlänge bei halber Höhe der Emissionskurve und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	496 (360)	314 (480) 360	449	47 (43) 167 (57)	483 (325)	328 (480)
77 K	468 (360) 491	313 (466)	453	1758 (46) 247 (54)	–	–

Der Drehwert dieser Verbindung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -174,6 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [4, 1 mg/2, 0 mL, abs. THF]. Somit liegt **12** im Enantiomerenüberschuss vor und kann potentiell zirkular polarisiert emittieren.

DFT/ TDDFT: Betrachtet man die Grenzorbitale, die mittels theoretischen Rechnungen bestimmt wurden, ist das HOMO hauptsächlich auf dem BOX-Liganden lokalisiert. Außerdem liegen gewisse Anteile auch auf dem Metall und den beiden Phosphoratomen (Abbildung 72). Gleich verhält es sich beim HOMO-1-Orbital. Das LUMO ist auf dem Xanthenrückgrat des Co-Liganden lokalisiert. Auch LUMO+1 und LUMO+2 liegen auf dem Co-Liganden. Je nach Übergang können demnach LLCT, MLCT und ILCT-Übergänge zum tragen kommen (Anhang Tabelle 46).

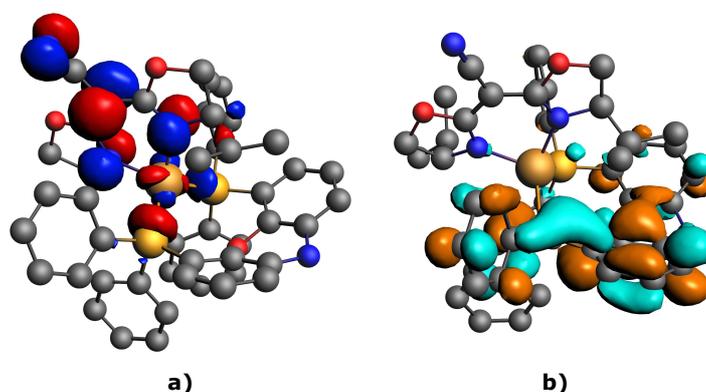


Abbildung 72: Grenzorbitale von Emitter **12**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphor, b) LUMO auf dem NiXantphos Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das berechnete Spektrum ist in Abbildung 73a dargestellt. Die ersten fünf Übergänge sind hierbei eingezeichnet. Es ähnelt dem experimentellen UV/VIS-Spektrum, ist allerdings langwellig um 50–70 nm verschoben. Die ersten drei Übergänge kommen, unter Berücksichtigung der Verschiebung, unter der rechten Flanke des UV/VIS-Spektrums zu liegen und sind demnach vermutlich am CT-Übergang beteiligt. Die Daten sind im Anhang Tabelle 46 zu finden. Mit den erhaltenen Werten wurde außerdem ein Jablonski-Termschema abgebildet. Der Singulett-/ Triplettabstand beträgt 70 meV (565 cm⁻¹) und macht somit RISC und TADF möglich. Phosphoreszenz ist hier unwahrscheinlich.

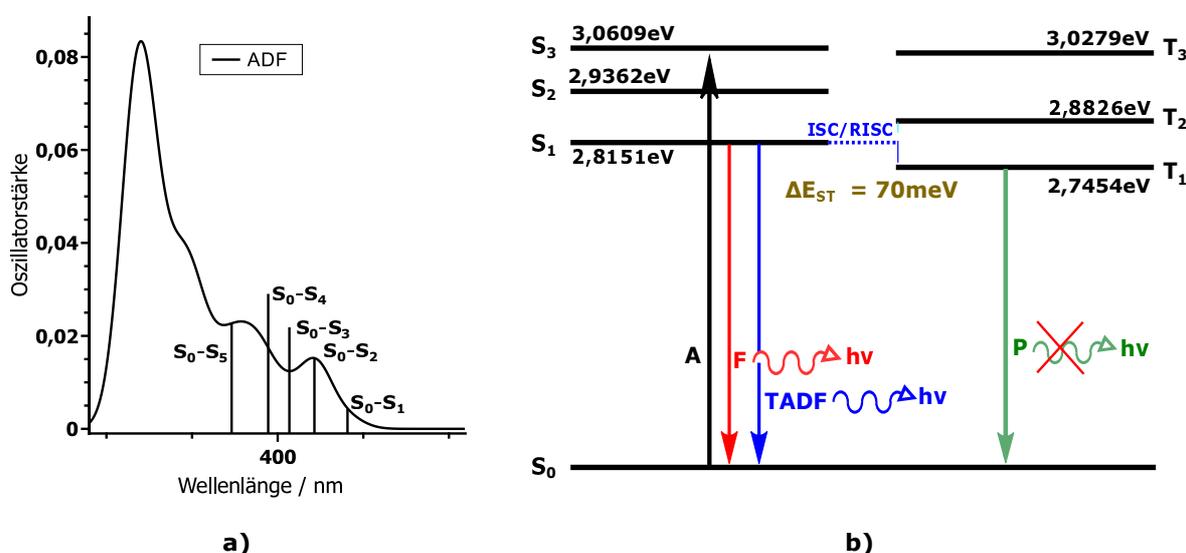


Abbildung 73: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **12** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Tripletübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Im Vergleich bestätigen sowohl experimentelle und berechnete Daten einen vorliegenden TADF-Mechanismus von Emitter **12**. Durch die erhaltenen zwei Emissionsmaxima bei 77 K im Festkörper liegt hier vermutlich noch ein weiterer Mechanismus vor. Dies könnte auch den biexponentiellen Zerfall des angeregten Zustands erklären. Durch die Messung eines Drehwertes konnte gezeigt werden, dass die Verbindung zum Großteil nur ein Enantiomer enthält. Um zu zeigen, dass CPL emittiert werden kann, sind weitere Messungen nötig.

4.4.3. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(ThiaXantphos) (13)

Die Synthese von Verbindung **13** erfolgte nach Route a). Hierbei wurde ein leicht beiger Feststoff in 23 %-iger Ausbeute erhalten.

Kristallstrukturanalyse: Farblose Einkristalle konnten durch Eindiffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung von **13** in abs. Toluol erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 74 dargestellt.

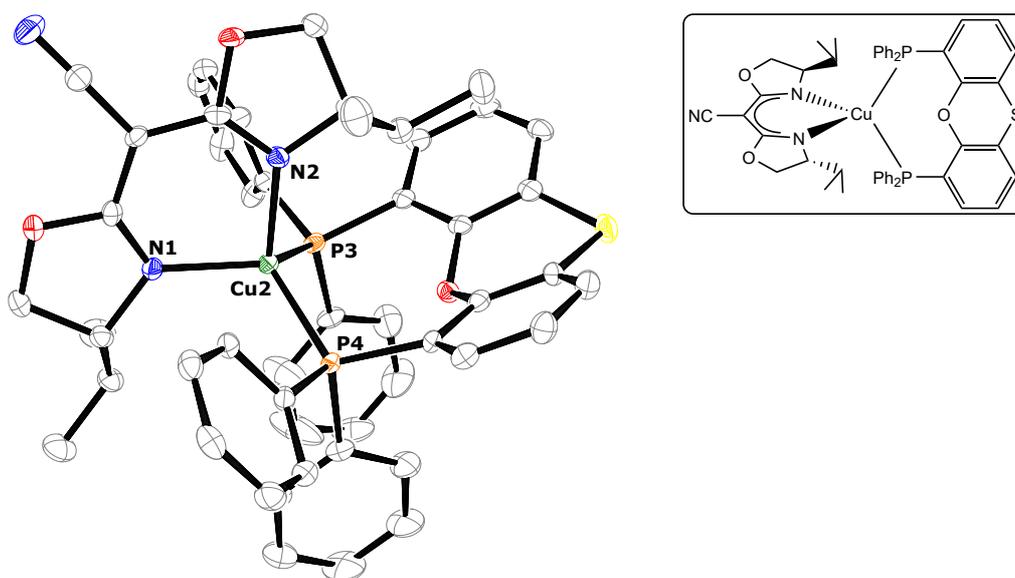


Abbildung 74: ORTEP-Darstellung von Verbindung **13** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] / -winkel [°]: Cu2-N1 2,046(3), Cu2-N2 2,048(3), Cu2-P3 2,2916(10), Cu2-P4 2,2826(10); N1-Cu2-N2 92,66(12), P3-Cu2-P4 111,80(4), N1-Cu2-P4 110,59(9), N2-Cu2-P3 102,73(9). Raumgruppe: P 2₁.

Die Kristallisation erfolgt in der chiralen monoklinen Raumgruppe P 2₁. Die Cu-N-Bindungslängen sind etwas länger als bereits literaturbekannte ähnliche Verbindungen.^[238,239] Sie sind allerdings vergleichbar mit den Cu-N-Bindungslängen von Emitter **11** und **12** dieser Arbeit. Die Cu-P-Bindungslängen sind unauffällig und mit ähnlichen Kupfer-Xanthen-Derivaten zu vergleichen.^[123,248] Der N1-Cu2-N2-Winkel beträgt 92,66° und liegt damit im Normbereich.^[239] Der P3-Cu2-P4-Winkel beträgt 111,80° und liegt damit im Bereich von Emitter **11** dieser Arbeit. Vergleicht man den Winkel der N1-Cu2-N2 mit der P3-Cu2-P4 Ebene, erhält man einen Wert von 80,48°. Dieser liegt also nahe an den idealen orthogonalen 90°. Somit sind im Festkörper gute Voraussetzungen für TADF gegeben.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund des sterischen Anspruchs des ThiaXantphos-Co-Liganden liegt der Komplex auch in Lösung C₁-symmetrisch vor (vgl. Verbindungen **11/12** und Abbildungen 63/ 64). Auffällig ist hier, dass sich, wie bei allen Xanthen-Co-Liganden, die Protonen der Isopropylgruppen in ihrer chemischen Verschiebung stark unterscheiden. Dies liegt an ihrer unterschiedlichen Lage und somit unterschiedlicher Umgebung zum Xanthenrückgrat des Co-Liganden. Betrachtet man die CH-Gruppe der Isopropylgruppe, erhält man zwei Dublett von Septetts mit einer chemischen Verschiebung von 0,58 ppm und 2,10 ppm. Das ³¹P{¹H} NMR-Spektrum zeigt wie erwartet ein AB-Spektrum mit Dach-Effekt. Die genaue chemische Verschiebung der beiden Dubletts wurde mittels Simulation bestimmt und beträgt -14,3 ppm und -15,9 ppm (²J_{PP} = 162,2 Hz).

Photophysikalische Messungen: Von Emitter **13** wurde in 2-MeTHF ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt bei 291 nm ein Maximum und fällt bis 400 nm ab. Die Bande im Emissionsspektrum bei Raumtemperatur hat ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 512 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$). Die Bande des Anregungsspektrums hat ihr Maximum bei 349 nm. Beide Banden sind symmetrisch und sprechen für CT-Übergänge (Abbildung 75a).

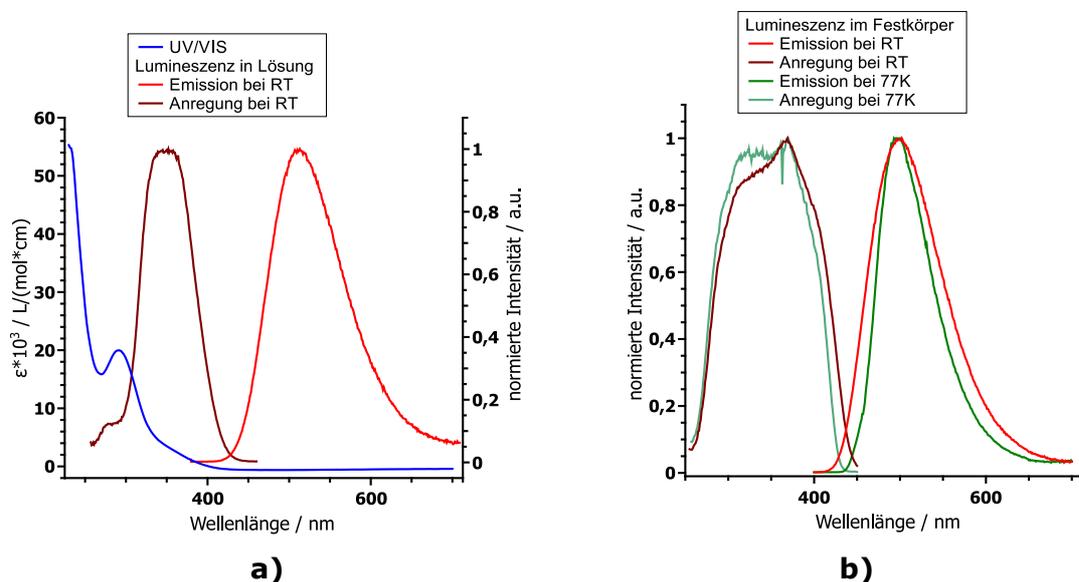


Abbildung 75: Lumineszenzspektren von Emitter **13** a) in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und b) im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Die Maxima der Banden im Festkörper befinden sich sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 498 \text{ nm}$. Um hier eine mögliche Verschiebung zu beobachten, kann die Wellenlänge auf halber Höhe des Spektrums $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ betrachtet werden. Hier kann man eine bathochrome Verschiebung der

Tiefemperaturbande um 12 nm erkennen, was auf einen TADF-Mechanismus hindeutet. Die Anregungsspektren sind im Festkörper asymmetrisch und weisen einen breiten Anregungsbereich für die genannten Emissionswellenlängen auf (Abbildung 75b).

Um den vermuteten TADF-Mechanismus zu bestätigen, wurden die Zerfälle der angeregten Zustände von Emitter **13** bestimmt (Abbildung 76).

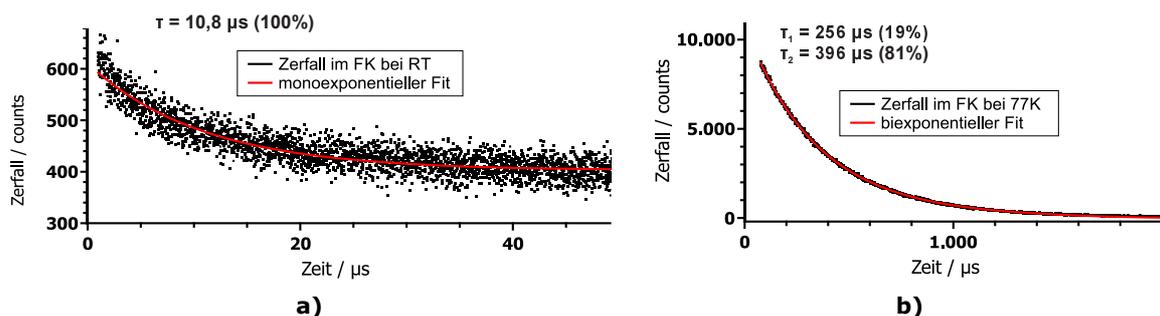


Abbildung 76: Gemessene Lebensdauern von Emitter **13** im Festkörper. **a)** Bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77\text{ K}) = 370\text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77\text{ K}) = 498\text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308\text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 498\text{ nm}$.

Bei Raumtemperatur wird eine monoexponentiell annäherbare Zerfallskurve mit $\tau = 10,8\ \mu\text{s}$ erhalten. Hier scheint nur aus einem angeregten Zustand mit dominierendem Singulettcharakter emittiert zu werden. Bei 77 K wird ein biexponentieller Fit der Messdaten erhalten, der mit $\tau_2 = 396\ \mu\text{s}$ eine Majoritätskomponente des angeregten Zustands mit vorwiegendem Triplettcharakter enthält. Durch die Erhöhung der Lebensdauer bei 77 K kann hier von einem Einfrieren des Singulett-/ Triplett-Übergangs ausgegangen werden und somit ein TADF-Mechanismus angenommen werden. In Tabelle 16 sind die diskutierten Daten zusammengefasst.

Tabelle 16: Photophysikalische Daten von Emitter **13**. Hierbei beschreibt λ_{max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) bzw. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ die Wellenlänge bei halber Höhe der Emissionskurve und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	498 (370)	368 (500)	458	10,8 (100)	512 (360)	349 (500)
77 K	498 (370)	309–377 (500)	470	256 (19) 396 (81)	–	–

Der gemessene Drehwert der Verbindung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -166,86 \frac{\circ\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3, 5 mg/2, 0 mL, abs. THF]. Hier liegt ein Enantiomerenüberschuss vor, was von Vorteil für CPL sein könnte.

DFT/ TDDFT: Die berechneten Grenzorbitale von Verbindung **13** sind in Abbildung 77 dargestellt. Das HOMO befindet sich hierbei zum größten Teil auf dem BOX-Liganden. Ein Teil liegt außerdem auch auf dem Kupferatom und den Phosphoratomen des Co-Liganden. Der HOMO-LUMO-Übergang kann somit hauptsächlich als LLCT-Übergang angesehen werden. Vermutlich spielen auch ILCT und MLCT-Übergänge eine Rolle.

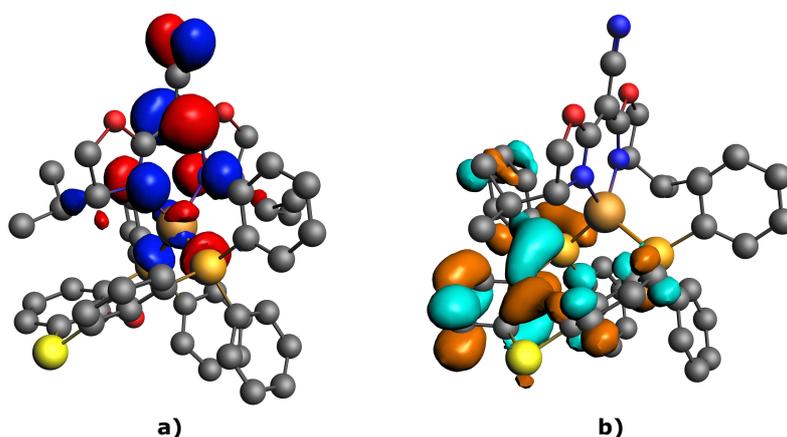


Abbildung 77: Grenzorbitale von Emitter **13**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphoratomen, b) LUMO auf dem ThiaXantphos-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das mittels TDDFT-Rechnung erhaltene Spektrum ist in Abbildung 78a dargestellt. Verschiebt man das erhaltene Spektrum um 100 nm kurzwellig, kann es mit dem experimentellen UV/VIS-Spektrum verglichen werden. Die Banden sind sich ähnlich.

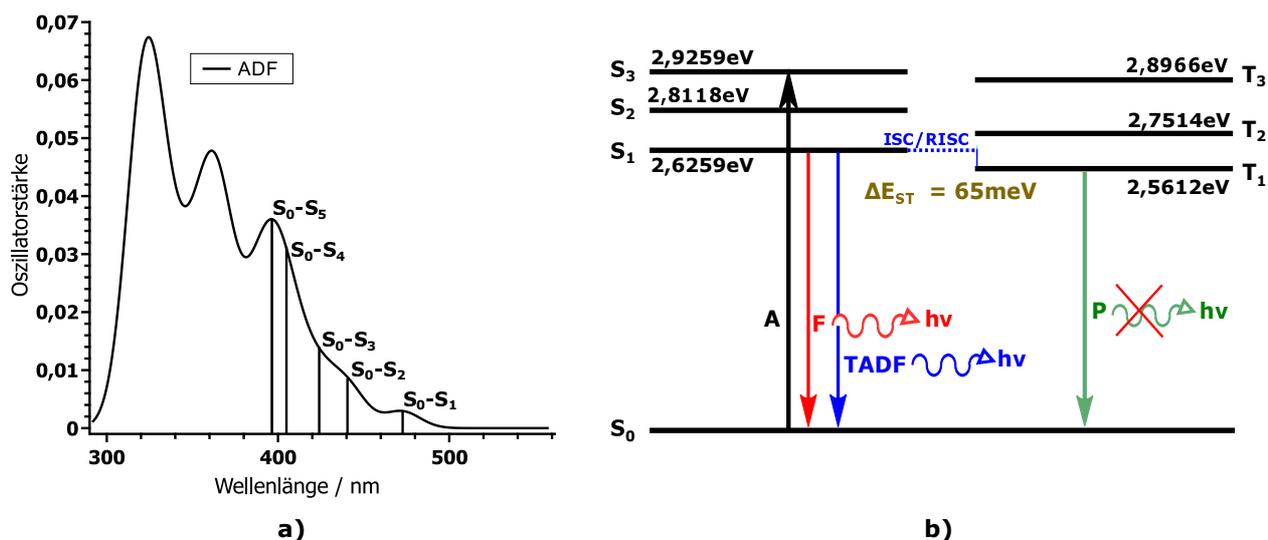


Abbildung 78: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **13** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Die ersten fünf Übergänge können der rechten Flanke des UV/VIS-Spektrums zugeordnet werden. Hier kommt auch das Anregungsspektrum der CT-Übergänge zu liegen. Abbildung 78b beschreibt ein auf den berechneten Daten erstelltes Jablonski-Termschema. Der Singulett-/ Triplettabstand beträgt hier $\Delta E_{ST} = 65 \text{ meV}$ (524 cm^{-1}). Somit ist TADF möglich.

Vergleicht man experimentelle und theoretische Daten, sprechen beide für einen TADF-Mechanismus bei Emitter **13**. Der Singulett-/ Triplett-Abstand ist experimentell kleiner als berechnet. Dies ist allerdings nur von Vorteil. Durch den erhaltenen Drehwert kann außerdem davon ausgegangen werden, dass ein Enantiomer im Überschuss vorliegt. Ob der Emitter wirklich CPL zeigt, bleibt abzuwarten.

4.4.4. $\text{Cu(I)}((R)\text{-BOX}^{\text{CN-}i\text{Pr}})(\text{DPEPhos})$ (14)

Emitter **14** wurde nach Route a) dargestellt. Die Ausbeute des farblosen Feststoffs beträgt 84 %.

Kristallstrukturanalyse: Farblose, röntgendiffraktometrisch messbare Einkristalle wurden nach einem Tag durch Überschichten einer Lösung aus **14** in abs. THF mit *n*-Hexan erhalten. Die mit ORTEP dargestellte Molekülstruktur ist in Abbildung 79 dargestellt.

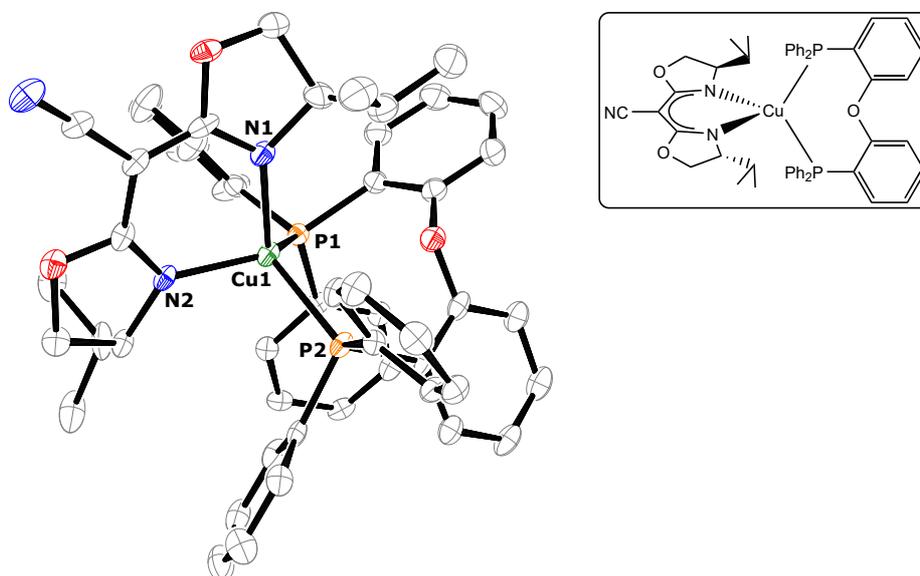


Abbildung 79: ORTEP-Darstellung von Verbindung **14** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]/ -winkel [$^\circ$]: Cu1-N1 2,057(3), Cu1-N2 2,040(3), Cu1-P1 2,2762(12), Cu1-P2 2,2798(11); N1-Cu1-N2 91,00(12), P1-Cu1-P2 107,73(4), N2-Cu1-P2 106,56(9), N1-Cu1-P1 105,95(10). Raumgruppe: P 2₁.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen chiralen Raumgruppe P 2₁. Es ist zu erkennen, dass der DPEPhos-Co-Ligand nicht perfekt orthogonal zum Bisoxazolin-Liganden liegt. Die beiden über

die Etherbrücke verbundenen Benzolringe sind, ähnlich wie bei den Xantphos-Verbindungen **11**, **12** und **13**, zu einer Seite abgewinkelt. Demnach kann in der Festkörperstruktur C₁-Symmetrie angenommen werden. Die Cu-N-Bindungen betragen 2,05 Å bzw. 2,04 Å. Im Vergleich zu literaturbekannten Cu-Bisoxazolin-Komplexen sind die Bindungslängen etwas länger.^[238,239] Die Cu-P-Bindungslängen liegen im Bereich literaturbekannter Cu(I)(N[^]N)(DPEPhos)-Komplexe, der P1-Cu1-P2-Winkel liegt mit 107° etwas darunter.^[43,123] Der N1-Cu1-N2-Winkel beträgt 91° und liegt im Bereich aller bisher in dieser Arbeit diskutierten Komplexe. Alle anderen Winkel weichen ebenfalls vom idealen Tetraederwinkel ab, weshalb als Struktur ein verzerrter Tetraeder angenommen werden kann. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen N1-Cu1-N2 und P1-Cu1-P2 beträgt 76,61°. Die Orthogonalität der Orbitale der Liganden zueinander ist somit gegeben.

NMR-Spektroskopie: Betrachtet man Verbindung **14** in Lösung, erhält man im ³¹P{¹H} NMR-Spektrum ein breites Signal bei -17,5 ppm mit einer FWHM = 97,3 Hz. Dies deutet auf eine gewisse Dynamik des DPEPhos-Co-Liganden in Lösung hin. Durch diese Dynamik entsteht eine C₂-symmetrische Verbindung. Dies spiegelt sich auch im ¹H NMR- und ¹³C{¹H} NMR-Spektrum wieder. Hier wird nur ein Signalsatz für beide Bisoxazolinringe und für den DPEPhos-Co-Liganden erhalten.

Photophysikalische Messungen: Emitter **14** wurde sowohl in Lösung als auch im Festkörper photophysikalisch untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 80 dargestellt. Das UV/VIS-Spektrum zeigt in 2-MeTHF eine breite, abfallende Bande, welche auf einen CT-Übergang hindeutet. Diese Vermutung wird durch das Emissionsspektrum in Lösung von Emitter **14** bestätigt. Die erhaltene Bande hat ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 533 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$) und liegt symmetrisch und breit ohne Feinstruktur vor, was ebenfalls für einen CT-Übergang spricht. Die Bande des Anregungsspektrums für dieses Maximum liegt ebenfalls symmetrisch vor. Das Maximum liegt in einem Bereich zwischen $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 324\text{--}364 \text{ nm}$ (Abbildung 80a), was der rechten Flanke des UV/VIS-Spektrums entspricht.

Die Messungen im Festkörper wurden bei Raumtemperatur und Tieftemperatur durchgeführt (Abbildung 80b). Hierbei wird beim Abkühlen eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 6 nm beobachtet. Betrachtet man diese auf halber Höhe der Emissionskurven, ist die Verschiebung visuell deutlicher zu sehen. Sie beträgt $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{Em}} = 17 \text{ nm}$ (Maxima der Emission siehe Tabelle 17). Diese Verschiebung kommt durch das Einfrieren des RISC im TADF-Mechanismus zustande, weswegen von

einem solchen in Emitter **14** ausgegangen werden kann. Die Anregungsspektren weisen bei beiden Temperaturen zwei Maxima auf. Beide Banden sind breit und führen in einem Anregungsbereich zwischen 300–375 nm zum entsprechenden Emissionsmaximum ($\lambda_{\max}^{\text{Em}}(\text{RT}) = 487 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}^{\text{Em}}(77 \text{ K}) = 493 \text{ nm}$).

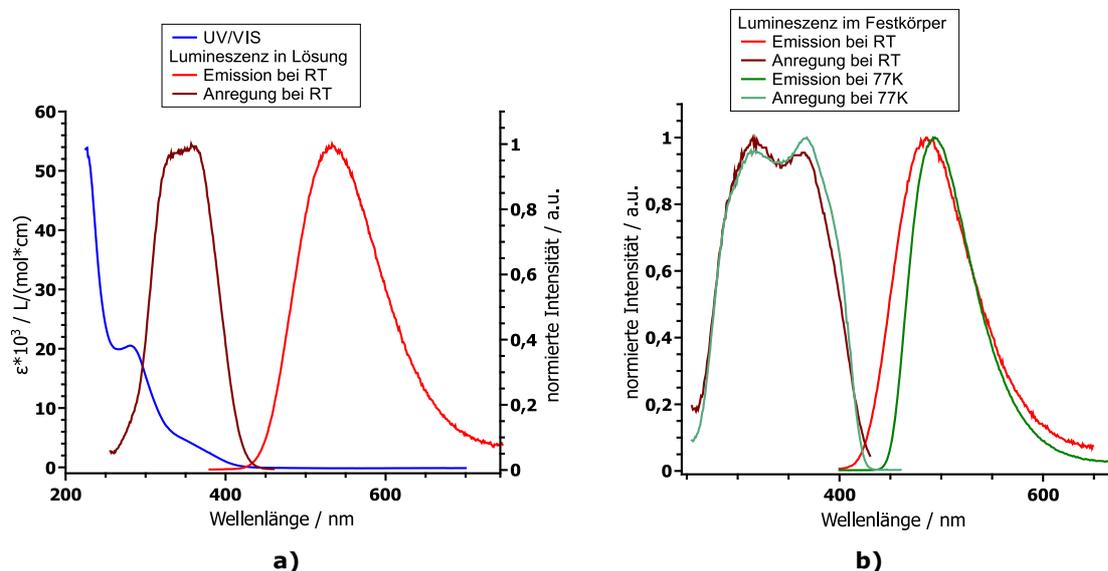


Abbildung 80: Lumineszenzspektren von Emitter **14** **a)** in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und **b)** im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Weitere Untersuchungen zu TADF wurden durch Bestimmung der Lebenszeiten der angeregten Zustände bei oben gemessenen Maxima im Festkörper bestimmt (Abbildung 81). Man erhält sowohl bei Raumtemperatur einen monoexponentiell annäherbaren Zerfall von $\tau = 8,67 \mu\text{s}$ als auch bei 77 K ($\tau = 283 \mu\text{s}$). Diese bei tiefen Temperaturen erhöhte Lebensdauer ist ein eindeutiger Beweis für TADF, da hier der RISC eingefroren wird und man aus einem dominierenden angeregten Triplettzustand emittiert, also Phosphoreszenz vorliegt, welche eine höhere Lebensdauer aufweist.

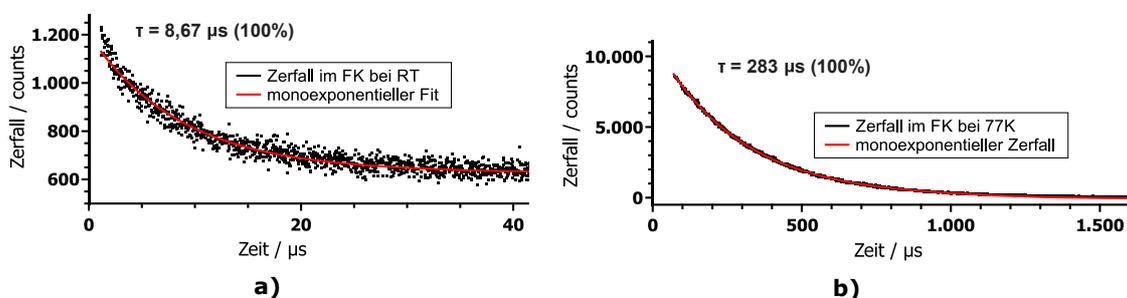


Abbildung 81: Gemessene Lebensdauern von Emitter **14** im Festkörper. **a)** Bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 490 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 475 \text{ nm}$.

Tabelle 17 fasst die erhaltenen Daten nochmal übersichtlich zusammen.

Tabelle 17: Photophysikalische Daten von Emitter 14. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) bzw. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ die Wellenlänge bei halber Höhe der Emissionskurve und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ / nm	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}}$ / nm	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ / nm	τ / μs (%)	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ / nm	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}}$ / nm
RT	487 (370)	287–372 (475)	449	8,67 (100)	533 (360)	324–364 (515)
77 K	493 (370)	312–375 (490)	466	283 (100)	–	–

Aufgrund des erhaltenen Drehwerts von $[\alpha]_D^{20} = -77,14 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2,8 mg/2,0 mL, abs. THF] kann bei der Synthese von Emitter 14 davon ausgegangen werden, dass ein Enantiomer bevorzugt gebildet wurde.

DFT/ TDDFT: Zur Bestätigung und zum Vergleich der erhaltenen Daten wurden theoretische Berechnungen durchgeführt. Die erhaltenen Grenzorbitale sind in Abbildung 82 bildlich dargestellt. Das HOMO ist hierbei auf dem BOX-Liganden und das LUMO auf dem DPEPhos-Co-Liganden lokalisiert. Außerdem sind noch geringe Anteile des HOMO's auf dem Metallatom zu finden. LUMO+1 und LUMO+2 befinden sich ebenfalls auf dem Co-Liganden (siehe Anhang Tabelle 48). Dies spricht für LLCT und MLCT-Übergänge in der Verbindung.

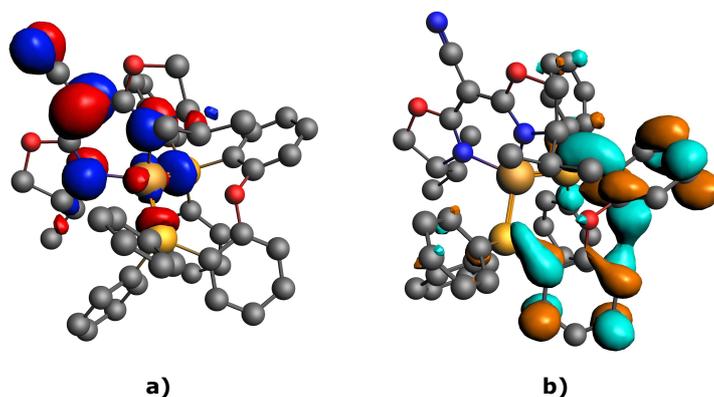


Abbildung 82: Grenzorbitale von Emitter 14. a) HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphoratomen, b) LUMO auf dem DPEPhos Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Die berechneten Singulett- und Triplettenergien sind im Anhang in Tabelle 48 dargestellt. Abbildung 83a zeigt das erhaltene Spektrum und die Lage der ersten fünf berechneten Singulett-Übergänge. Das berechnete Spektrum ist zum experimentellen UV/VIS-Spektrum langwellig (ca. 100 nm) verschoben. Die erhaltenen Übergänge liegen unter der rechten Flanke des experimentellen Spektrums und ebenfalls unter dem Anregungsspektrum der CT-Übergänge.

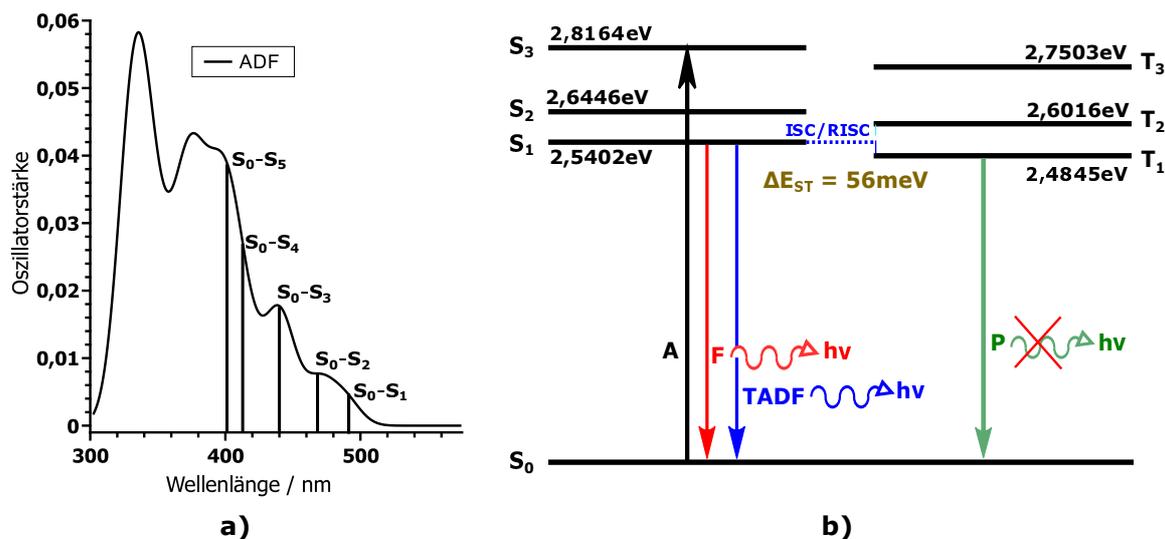


Abbildung 83: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **14** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Abbildung 83b zeigt das anhand der berechneten Daten dargestellte Jablonski-Termschema. Man erhält einen Singulett-/ Triplettabstand von 56 meV (452 cm^{-1}), was auf einen möglichen RISC und somit auf einen TADF-Mechanismus schließen lässt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Verbindung **14** als TADF-Emitter im türkis-grünen Bereich beschrieben werden kann. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den theoretisch Berechneten überein. Der berechnete Singulett-/ Triplettabstand ist zwar etwas größer als der experimentell bestimmte, dennoch liegen beide unter dem für TADF bestimmten Maximalwert von $\Delta E_{ST} = 0,12 \text{ eV}$.^[10] In Lösung liegt außerdem im Vergleich zum Festkörper eine Rotverschiebung des Maximums vor, was auf die Rotation des Co-Liganden in Lösung und somit auf eine veränderte LUMO-Lage, im Vergleich zum Festkörper zurückzuführen sein kann. Durch den erhaltenen Drehwert konnte bestätigt werden, dass die Verbindung vorwiegend als ein Enantiomer vorliegt. Ob diese ebenfalls zirkular polarisiertes Licht emittiert, muss durch CPL-Messungen bestätigt werden.

4.4.5. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(dppb) (15)

Emitter **15** wurde nach Route a) mit einer Ausbeute von 95 % dargestellt. Hierbei wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Kristallstrukturanalyse: Gelbe Einkristalle der Verbindung konnten nach zwei Tagen durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **15** in abs. THF mit *n*-Hexan erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 84 dargestellt.

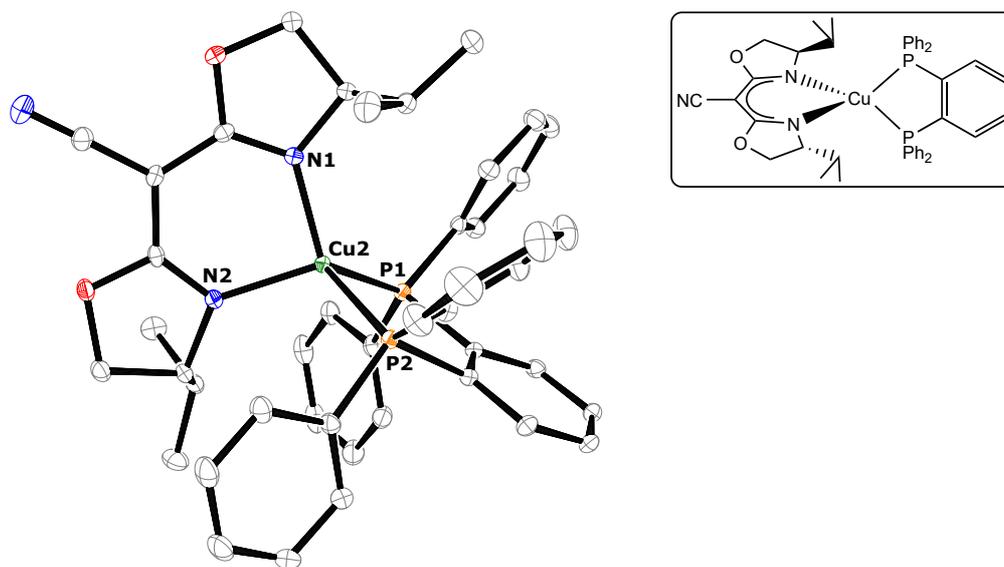


Abbildung 84: ORTEP-Darstellung von Verbindung **15** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]: Cu2-N1 1,9964(14), Cu2-N2 2,0137(12), Cu2-P1 2,2426(4), Cu2-P2 2,2900(4); N1-Cu2-N2 93,14(6), P1-Cu2-P2 90,415(16), N2-Cu2-P2 106,86(4), N1-Cu2-P1 120,90(4). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

Emitter **15** kristallisiert in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe P 2₁2₁2₁. Man erkennt anhand der Festkörperstruktur, dass in dieser Verbindung eine C₂-Symmetrie im Festkörper vorliegt. Die Cu-N-Bindungslängen sind minimal länger als bisher bekannt.^[238,239] Die Cu-P-Bindungslängen befinden sich im Bereich literaturbekannter Cu(I)(N[^]N)(dppb)-Komplexe.^[251,252] Der Bindungswinkel von P1-Cu2-P2 beträgt 90,1°. Durch den geringen Raumanspruch des dppb-Co-Liganden kann sich der N1-Cu2-N2-Winkel, im Vergleich zu den bisher behandelten Komplexen, auf 93,1° vergrößern. Die anderen Winkel sind dementsprechend größer. Die Struktur kann um das Kupferatom demnach als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Der Diederwinkel zwischen der N1-Cu2-N2 Ebene und der P1-Cu2-P2 Ebene beträgt 80,76° und ist somit nahezu orthogonal.

NMR-Spektroskopie: Die schon im Festkörper vorherrschende C_2 -Symmetrie findet sich ebenfalls in Lösung wieder. Durch die vorhandene Drehachse sind die Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome chemisch äquivalent und ergeben nur einen Signalsatz. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $-8,4$ ppm mit einer $\text{FWHM} = 149$ Hz. Dies deutet auf Dynamik in Lösung hin.

Photophysikalische Messungen: Emitter **15** wurde in Lösung bei Raumtemperatur UV/VIS-spektroskopisch und bei 77 K auf seine Lumineszenzeigenschaften untersucht (Abbildung 88a). Das UV/VIS-Spektrum zeigt hierbei zwei Banden, die ihr Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(1) = 282$ nm und $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(2) = 355$ nm aufweisen. Bei Letzterer wird es sich vermutlich um eine CT-Bande handeln. Die Lumineszenzspektren konnten in Lösung nur bei 77 K aufgenommen werden. Bei Raumtemperatur wurden undefinierbare Banden erhalten. Der Grund hierfür ist die schwache Lumineszenz der Verbindung bei Raumtemperatur. Bei 77 K wird eine breite, symmetrische Emissionsbande mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 567$ nm erhalten. Die Anregung erfolgt hier bei $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, also beim zweiten Maximum des Anregungsspektrums. Dieses weist auch noch ein weiteres Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 327$ nm auf.

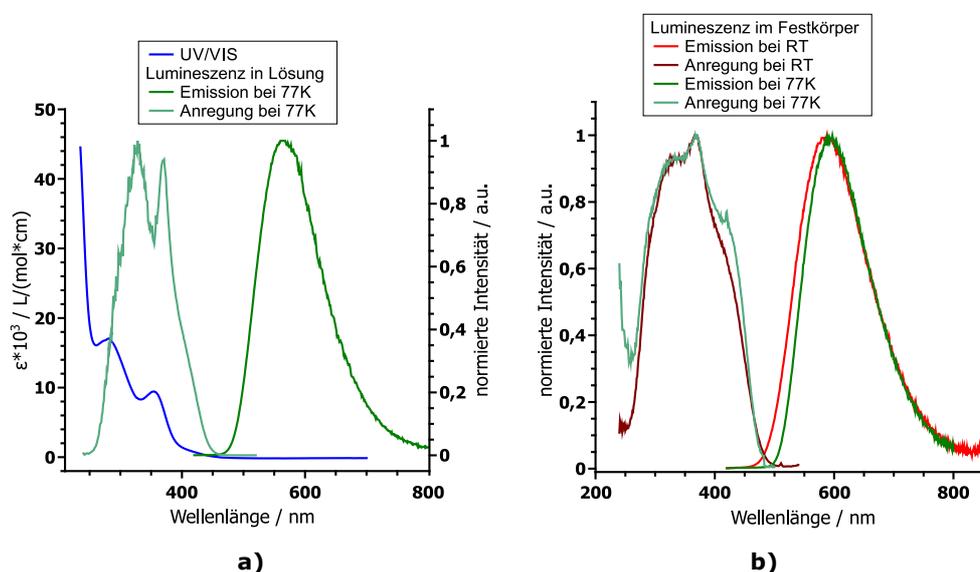


Abbildung 85: Lumineszenzspektren von Emitter **15** a) in 2-MeTHF bei 77 K und b) im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Die Messung im Festkörper erfolgte sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur. Man erhält für beide Temperaturen symmetrische, für TADF-Emitter typische Banden. Die Maxima betragen $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{RT}) = 587$ nm und $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(77 \text{ K}) = 594$ nm. Die Verschiebung der Bande bei 77 K ist für diese Verbindung deutlich zu sehen. Dies weist auf einen TADF-Mechanismus hin. Die Anregungsspektren von

Verbindung **15** sind sich ähnlich und weisen ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 370 \text{ nm}$ auf. Beide besitzen im langwelligen Bereich noch eine Schulter. Hier ist es allerdings unabhängig, in welchem Bereich des Anregungsspektrum man das Emissionsspektrum anregt. Es werden immer die gezeigten Emissionsbanden erhalten.

Um die Vermutung eines TADF-Emissionsmechanismus zu unterstützen, wurden die Zerfälle der angeregten Zustände im Festkörper bestimmt. Diese sind in Abbildung 86 dargestellt. Man erhält bei Raumtemperatur eine Lebenszeit von $\tau = 0,91 \mu\text{s}$ und bei 77 K eine Lebensdauer von $\tau = 80 \mu\text{s}$. Außerdem konnte der Zerfall in Lösung bei 77 K bestimmt und die erhaltene Zerfallskurve biexponentiell mit $\tau_1 = 221 \mu\text{s}$ (44 %) und $\tau_2 = 484 \mu\text{s}$ (56 %) angenähert werden. Die Erhöhung der Lebensdauer im Festkörper zeigt eine Zunahme des Triplettcharakters des angeregten Zustands und deutet mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen TADF-Mechanismus in Emitter **15** hin. Der erhaltene Wert in Lösung befindet sich im Bereich schon diskutierter Lebensdauern in dieser Arbeit. Hier müsste allerdings noch der Zerfall bei Raumtemperatur diskutiert werden, um absolut sicher zu sein. Dieser konnte allerdings, aufgrund der geringen Lumineszenzintensität der Verbindung, nicht bestimmt werden.

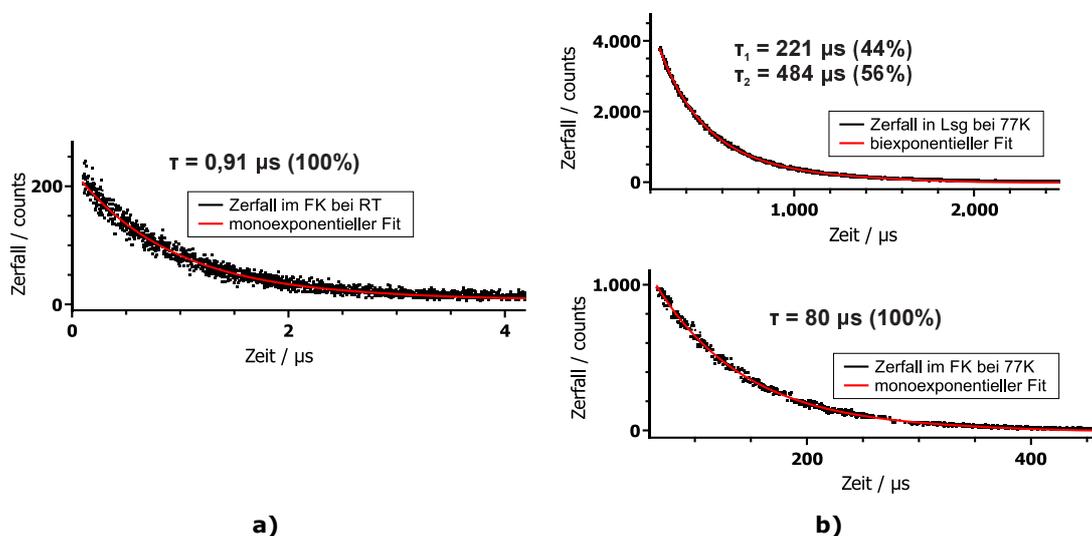


Abbildung 86: Gemessene Lebensdauern von Emitter **15** **a)** im Festkörper bei Raumtemperatur und **b)** im Festkörper und in Lösung bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 570 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 560 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{Lsg}, 77 \text{ K}) = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{Lsg}, 77 \text{ K}) = 550 \text{ nm}$.

Der erhaltene Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -84 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [5, 0 mg/2, 0 mL, abs. THF] besagt, dass ein Enantiomerenüberschuss vorliegt und somit die Möglichkeit von CPL besteht.

Tabelle 18 zeigt die erhaltenen Daten der photophysikalischen Messungen.

Tabelle 18: Photophysikalische Daten von Emitter **15**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) bzw. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ die Wellenlänge bei halber Höhe der Emissionskurve und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung		
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$
RT	587 (370)	370 (560)	528	0,91 (100)	–	–	–
77 K	594 (370)	370 (570)	542	80 (100)	567 (370)	327/ 370 (550)	211 (44) 44 (56)

DFT/ TDDFT: Um die Vermutung eines TADF-Mechanismus zu untermauern, wurden zunächst die Grenzorbitale von Emitter **15** berechnet. Anhand von Abbildung 87 erkennt man, dass das HOMO zum größten Teil auf dem BOX-Liganden lokalisiert ist und sich auch gewisse Anteile auf dem Metallatom und den Phosphoratomen des Co-Liganden befinden. Das LUMO ist auf dem dppb-Co-Liganden lokalisiert. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf LLCT oder MLCT-Übergänge. Im Festkörper können die Orbitale nahezu orthogonal vorliegen. In Lösung ist dies, aufgrund der Dynamik des Co-Liganden, vermutlich lösemittelabhängig (siehe **NMR-Spektroskopie**).

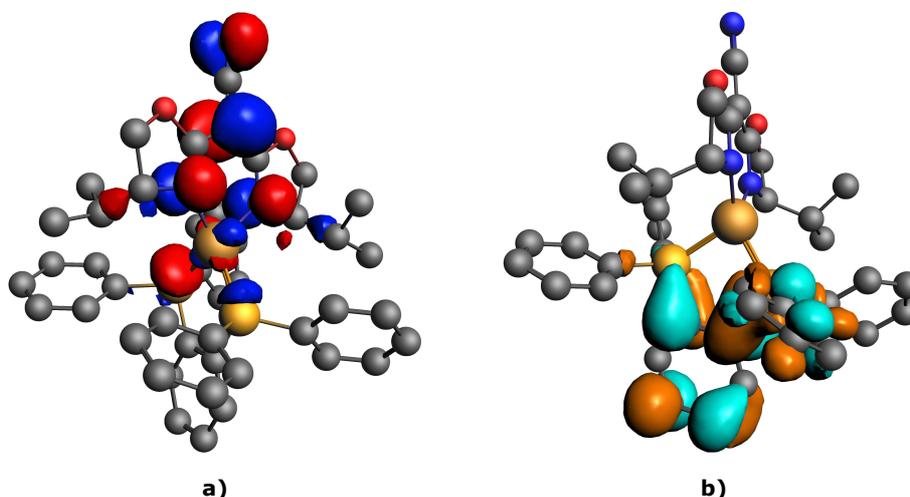


Abbildung 87: Grenzorbitale von Emitter **14**. **a)** HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphoratomen, **b)** LUMO auf dem dppb-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das berechnete Spektrum ist in Abbildung 88a dargestellt. Im Vergleich mit dem experimentellen UV/VIS-Spektrum ist es langwellig um ca. 50 nm verschoben. Die Banden beider können dennoch verglichen werden, wobei die intensive Bande bei 425 nm, der Bande bei 375 nm im UV/VIS-Spektrum entspricht (S_0 - $S_{3,4,5}$ -Übergänge). Der S_0 - S_1 -Übergang kommt an der rechten Flanke zu liegen. Die Daten sind im Anhang in Tabelle 49 zu finden.

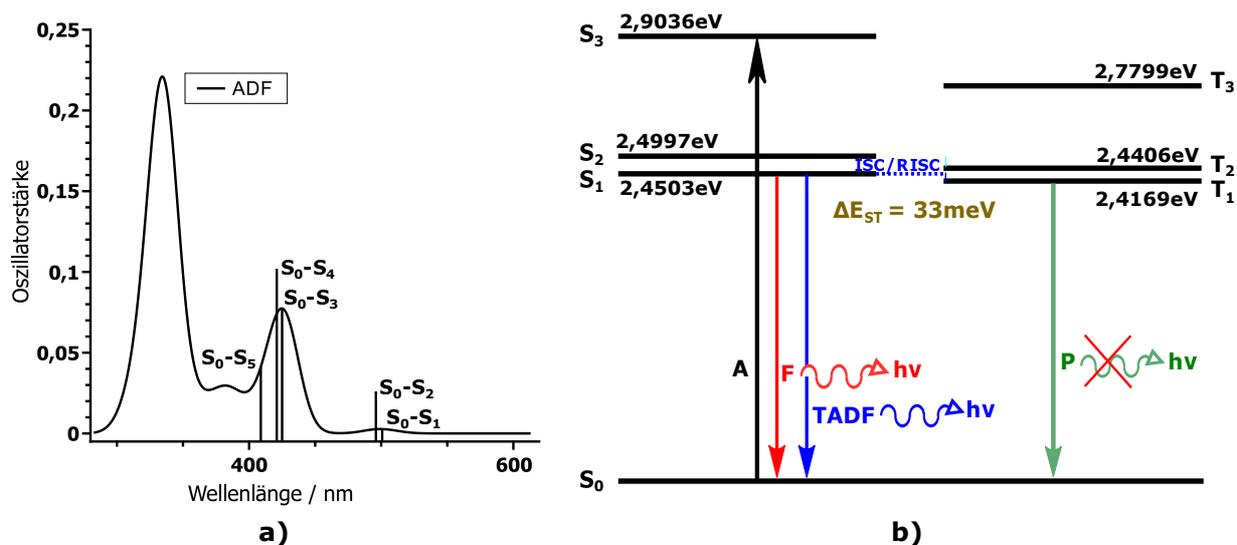


Abbildung 88: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **15** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettsübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Anhand der erhaltenen Daten wurde ein Jablonski-Termschema erstellt (Abbildung 88b). Der erhaltene Wert des Singulett-/ Triplettabstands beträgt $\Delta E_{ST} = 33 \text{ meV}$ (266 cm^{-1}). Dieser liegt im Bereich eines möglichen RISC, somit ist anhand der theoretischen Daten ein TADF-Mechanismus möglich.

Verbindung **15** kann als Emittor im gelb-orangen Bereich beschrieben werden. Die experimentellen Daten deuten im Festkörper auf einen TADF-Emittor hin. Der experimentell bestimmte Singulett-/ Triplettabstand auf halber Höhe der Emissionsspektren im Festkörper beträgt 25 meV. Verglichen mit dem theoretisch Berechneten von 33 meV liegen diese in einem ähnlichen Bereich. Bei Verbindung **26** kann von einem chiralen TADF-Emittor gesprochen werden.

4.4.6. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(dppf) (16)

Komplex **16** wurde nach Route a) mit 66 %-iger Ausbeute als orangefarbener Feststoff erhalten.

Kristallstrukturanalyse: Einkristalle wurden nach einem Tag durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **16** in THF mit *n*-Hexan erhalten. Hierbei sind 2 Moleküle THF einkristallisiert.

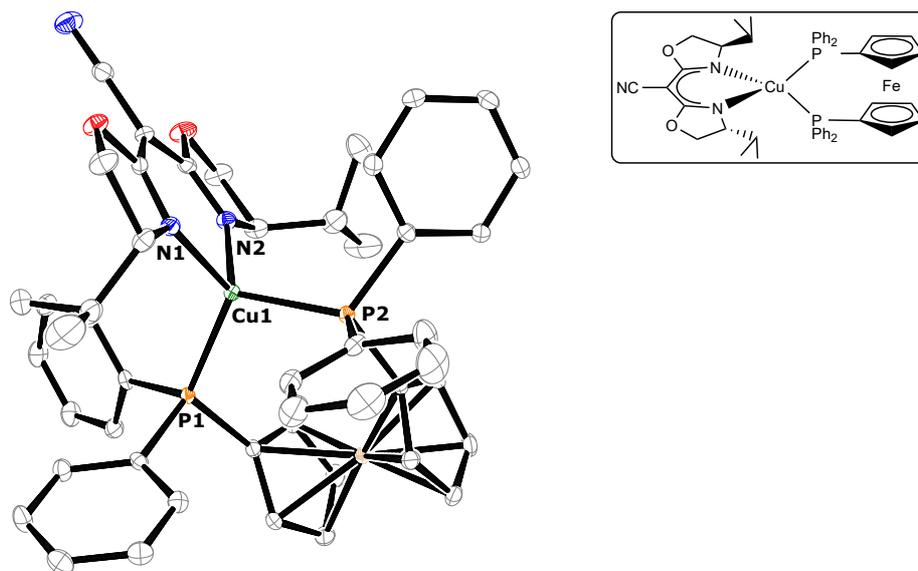


Abbildung 89: ORTEP-Darstellung von Verbindung **16** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]/-winkel [$^\circ$]: Cu1-N1 2,047(2), Cu1-N2 2,035(2), Cu1-P1 2,2736(7), Cu1-P2 2,2595(6); N1-Cu1-N2 92,01(8), P1-Cu1-P2 108,68(2), N2-Cu1-P2 116,20(6), N1-Cu1-P1 121,89(6). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

Verbindung **16** kristallisiert in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe P 2₁2₁2₁. Die Cu-N-Bindungslängen betragen 2,05 \AA bzw. 2,04 \AA und liegen damit im Bereich der in dieser Arbeit synthetisierten Emitter und etwas über literaturbekannten Cu(I)(BOX)-Verbindungen.^[238,239] Die Cu-P-Bindungslängen liegen im Bereich um 2,26 \AA und im Bereich bekannter Cu(I)(dppf)-Komplexe.^[249] Der N1-Cu1-N2-Winkel und der P1-Cu1-P2-Winkel sind unauffällig. Aufgrund der erhaltenen Winkelgrößen kann die Struktur um das Kupferatom als verzerrt tetraedrisch betrachtet werden. Die Symmetrie kann anhand dieser Molekülstruktur als C₁-symmetrisch beschrieben werden, da der dppf-Co-Ligand etwas aus der P-Cu-P-Ebene heraustritt und somit keine Drehachse durch das Molekül gelegt werden kann. Die N1-Cu1-N2- und die P1-Cu1-P2-Ebene liegen in einem 82°-Winkel zueinander. Somit müsste im Festkörper ein TADF-Mechanismus realisierbar sein.

NMR-Spektroskopie: Diese Verbindung liegt in Lösung als Monomer vor. Die Änderung der funktionellen Gruppe am Rückgrat hat also nicht nur einen Einfluss auf die Lumineszenz der Verbindungen, sondern in diesem Fall auch einen Einfluss darauf, ob eine dimere oder tetraedrische Struktur vorliegt (vgl. Verbindung **8/ 22**). Das Signal im ³¹P{¹H} NMR-Spektrum liegt bei -20,3 ppm mit einer FWHM = 204 Hz, was auf eine starke Dynamik in Lösung hindeutet. Außerdem liegt eine C₂-symmetrische Verbindung vor, was anhand des Aufspaltungsmusters der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome ersichtlich ist.

Photophysikalische Messungen: Für Verbindung **16** konnte in Lösung ein UV/VIS-Spektrum erhalten werden (siehe Abbildung 90).

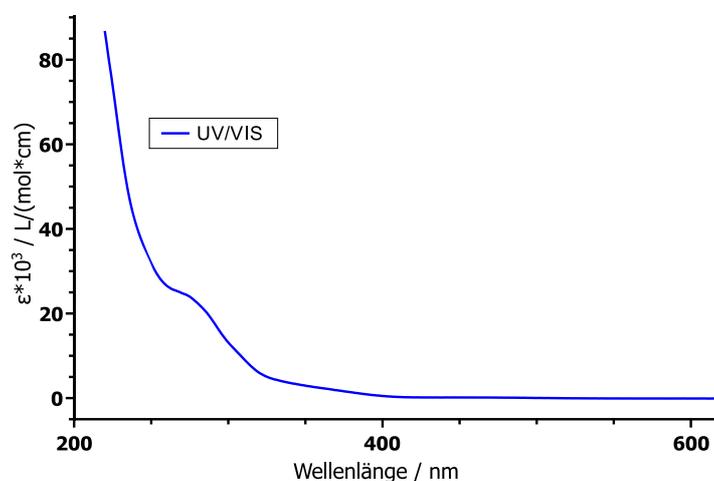


Abbildung 90: UV/VIS-Spektrum von Verbindung **17** in 2-MeTHF bei Raumtemperatur.

Man erkennt eine abfallende Bande, die allerdings nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den vorherigen Emittlern. Dies lässt einen sehr schwachen CT-Übergang erahnen. Tatsächlich konnten keine Lumineszenzspektren von Verbindung **16** im sichtbaren Bereich erhalten werden. Aufgrund dessen werden die Grenzorbitale berechnet, um eventuell weitere Aussagen zu Verbindung **16** machen zu können.

Der erhaltene Drehwert für diese Verbindung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -18,82 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3, 4 mg/2, 0 mL, abs. THF]. Somit liegt auch diese Verbindung im Enantiomerenüberschuss vor.

DFT/ TDDFT: Das berechnete HOMO liegt größtenteils auf dem BOX-Liganden, während das LUMO hauptsächlich auf dem Ferrocen des dppf-Co-Liganden lokalisiert ist (Abbildung 91).

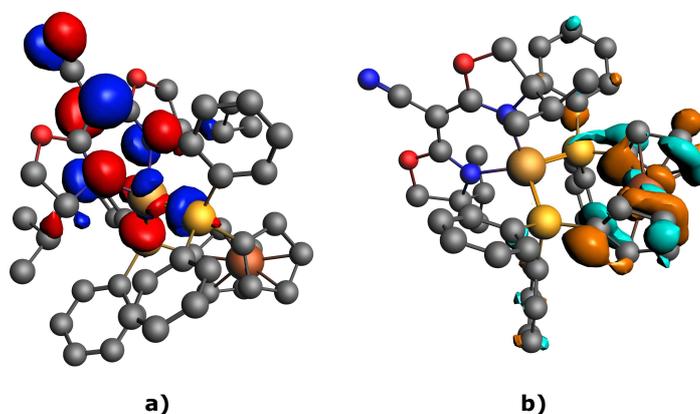


Abbildung 91: Grenzorbitale von Emittter **16**. **a)** HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphoratomen, **b)** LUMO auf dem dppf-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Die Grenzorbitale liegen getrennt voneinander vor, somit müsste TADF möglich sein. Aufgrund der fehlenden Lumineszenz wurde auf weitere theoretische Untersuchungen verzichtet.

Anhand der Struktur von Verbindung **16** sollte Lumineszenz nach einem TADF-Mechanismus realisierbar sein. Ein Grund, wieso dies nicht der Fall ist, könnte am Co-Liganden liegen. Dieser ist möglicherweise ein schlechter Elektronenakzeptor. Betrachtet man die Grenzorbitale, sieht man nur eine geringfügige Überlappung von HOMO und LUMO. Hier könnte ein weiteres Problem für die fehlende Lumineszenz/TADF der Verbindung vorliegen.

4.4.7. $\text{Cu(I)}((R)\text{-BOX}^{\text{CN-}i\text{Pr}})(\text{PPh}_3)$ (17)

Die Synthese von Emitter **17** erfolgte mit 2 eq PPh_3 nach Route a). Die Ausbeute des farblosen Feststoffs beträgt 56 %. Hier konnten bisher noch keine Einkristalle für eine röntgenkristallografische Untersuchung gewonnen werden. Aus diesem Grund wird neben der Kristallstrukturanalyse auf eine theoretische Betrachtung der Verbindung verzichtet.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopische Untersuchung von Verbindung **17** zeigt anhand der Integrationsverhältnisse, dass bei Verwendung von 2 eq Triphenylphosphan der Co-Ligand in Lösung mit beiden Äquivalenten an das Kupferatom bindet. Die Protonen und Kohlenstoffatome zeigen hierbei wieder chemische Äquivalenz, demnach liegt hier eine C_2 -Symmetrie im Molekül vor. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei 1,2 ppm. Die FWHM beträgt 22 Hz, was auf eine Dynamik in Lösung hindeutet.

Photophysikalische Messungen: Die photophysikalischen Untersuchungen wurden für Verbindung **17** in Lösung und im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K durchgeführt. Das UV/VIS-Spektrum zeigt ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 274$ nm. Dies deutet zunächst auf einen $n\pi^*$ - oder $\pi\pi^*$ -Übergang hin. Dies bestätigt auch das UV/VIS-Spektrum des freien Liganden (siehe Anhang Abbildung 129). Dieser hat ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm. Der Unterschied liegt in der etwas flacher abfallenden Bande bei Verbindung **17**.

Die gemessenen Lumineszenzspektren in 2-MeTHF (Abbildung 92a) zeigen bei Raumtemperatur zwei Banden für die Emission ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(1) = 357$ nm und $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(2) = 465$ nm; $\lambda_{\text{exc}} = 305$ nm). Bei letzterer handelt es sich, aufgrund der Bandenform, vermutlich um einen CT-Übergang. Um was es sich bei dem anderen Maximum handelt, ist unklar. Das Anregungsspektrum zeigt neben dem Maximum

bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 305 \text{ nm}$ eine Schulter bei $\lambda = 368 \text{ nm}$. Diese kann möglicherweise dem anderen Übergang zugeordnet werden.

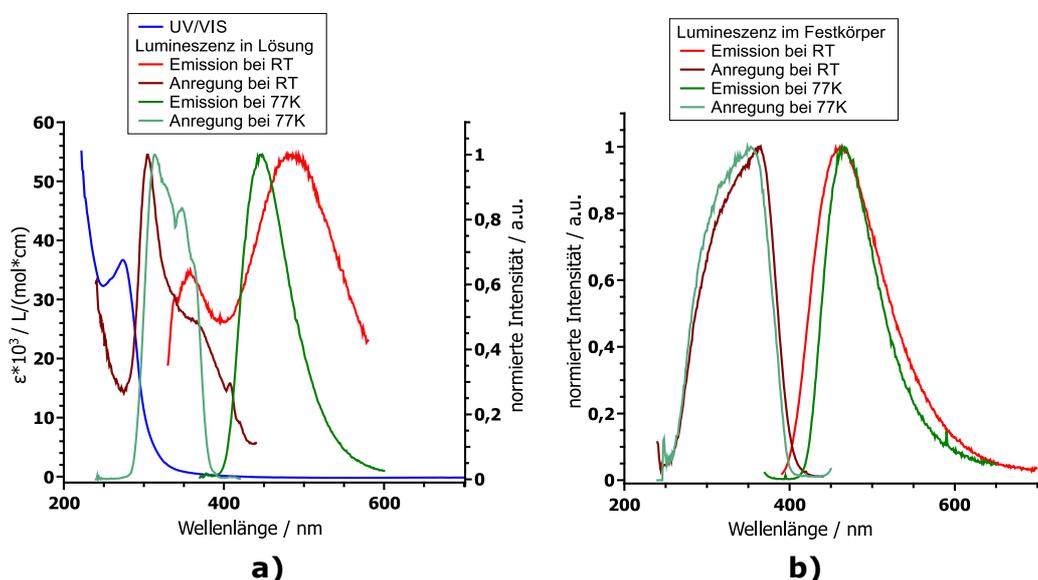


Abbildung 92: Lumineszenzspektren von Emitter **17 a)** in 2-MeTHF und **b)** im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Bei 77 K erhält man eine typische symmetrische CT-Bande mit einem Maximum von $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 446 \text{ nm}$, welche hypsochrom zum Maximum bei Raumtemperatur verschoben ist. Dieses Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass 2-MeTHF in der Kälte ein Glas ausbildet und somit die strukturellen Änderungen im angeregten Zustand unterdrückt. Das Spektrum in der Kälte gibt somit formal den Grundzustand des Systems wieder. Dieser Effekt wird auch als *luminescence rigidochroism* (Lumineszenz-Rigidochroismus) bezeichnet und wird CT-Verbindungen zugesprochen. Hierbei hängt die Verschiebung des Maximums nicht von der Temperatur, sondern von der Rigidität des Lösemittels ab.^[134,253,254] Die Anregungsbande ist ebenfalls breit und hat mehrere Maxima und Schultern. Im Festkörper erhält man das für TADF-Emitter erwartete Spektrum. Die Emissionsmaxima befinden sich bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{RT}) = 460 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(77 \text{ K}) = 467 \text{ nm}$. Die Verschiebung von 7 nm am Emissionsmaximum ist auf halber Höhe der Banden noch besser zu erkennen und beträgt dort $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{Em}} = 15 \text{ nm}$, was auf ein Einfrieren des RISC hindeutet. Die Anregungsspektren sind geringfügig zueinander verschoben, weisen allerdings eine nahezu identische Form auf. Im Festkörper kann anhand der bisherigen Daten von TADF ausgegangen werden.

Um die Lebensdauer der angeregten Zustände zu messen, wurden die Lebensdauern im Festkörper

bei den jeweiligen Emissionsmaxima bestimmt (siehe Abbildung 93).

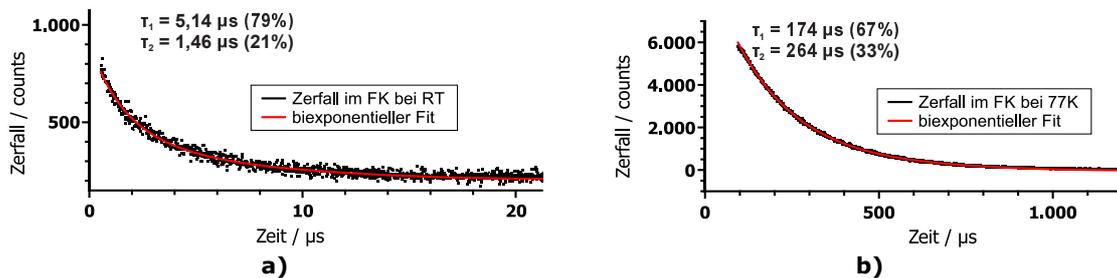


Abbildung 93: Gemessene Lebensdauern von Emitter **17** im Festkörper. **a)** Bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 460 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 420 \text{ nm}$.

Man erhält bei Raumtemperatur einen biexponentiellen Zerfall mit Lebensdauern von $\tau_1 = 5,14 \mu\text{s}$ (79 %) und $\tau_2 = 1,46 \mu\text{s}$ (21 %). Bei 77 K ist der Zerfall ebenfalls biexponentiell mit $\tau_1 = 174 \mu\text{s}$ (67 %) und $\tau_2 = 264 \mu\text{s}$ (33 %). Die deutliche Erhöhung der Lebensdauer spricht für eine Zunahme des Triplettcharakters des angeregten Zustands und somit für einen TADF-Mechanismus. In Tabelle 19 sind die erhaltenen Daten nochmals zusammengefasst.

Tabelle 19: Photophysikalische Daten von Emitter **17**. Hierbei beschreibt λ_{max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) bzw. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ die Wellenlänge bei halber Höhe der Emissionskurve und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung	
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$ (%)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	460 (370)	370 (460)	423	5,14 (79) 1,46 (21)	465 (305) 357	305 (465)
77 K	467 (360)	360 (460)	438	174 (67) 264 (33)	446 (350)	350 (440)

Da ein Drehwert für Verbindung **17** von $[\alpha]_D^{20} = -80,00 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [2, 0 mg/2, 0 mL, abs. THF] erhalten wird, liegt hier ein potentieller CPL-Emitter vor. Hierzu müssten allerdings weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Abschließend kann gesagt werden, dass anhand der experimentellen Daten Verbindung **17** zumindest im Festkörper nach einem TADF-Mechanismus emittiert. Der experimentelle Unterschied zwischen dem Singulett- und Triplettzustand, berechnet aus den Emissionsmaxima, beträgt $\Delta E_{\text{ST}} = 40 \text{ meV}$ (323 cm^{-1}). Die Grenzorbitale müssen demnach nahezu orthogonal zueinander lokalisiert sein. Dies lässt sich allerdings nur durch theoretische Berechnung genau bestimmen.

4.4.8. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-ⁱPr})(PCy₃) (18)

Die Synthese erfolgte nach Route b). Hierbei wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 47 % erhalten. Hierbei ist es egal, ob 1 eq oder 2 eq Tricyclohexylphosphan zugegeben werden. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Co-Liganden koordiniert stets nur ein Äquivalent.

Kristallstrukturanalyse: Röntgendiffraktometrisch messbare farblose Einkristalle konnten über Nacht durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **18** in THF mit *n*-Hexan erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 94 dargestellt.

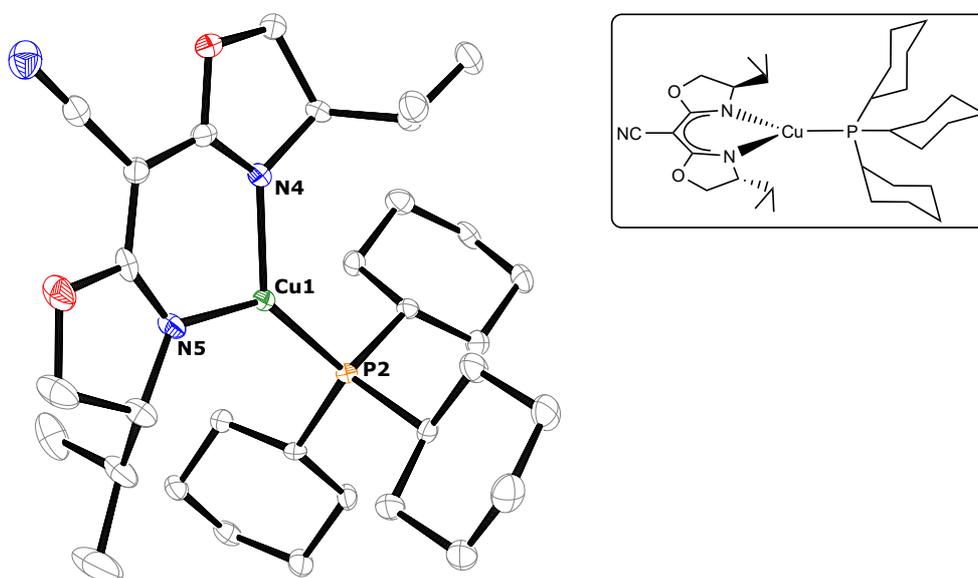


Abbildung 94: ORTEP-Darstellung von Verbindung **18** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/-winkel [°]: Cu1-N4 1,981(3), Cu1-N5 1,971(3), Cu1-P2 2,1781(9); N4-Cu1-N5 95,27(11), N4-Cu1-P2 129,56(8), N5-Cu1-P2 134,93(8). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

Die Kristallisation erfolgt in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe P 2₁2₁2₁. Da nur ein Äquivalent PCy₃ koordiniert, entsteht um das Kupferatom eine trigonal planar Geometrie. Der N4-Cu1-N5-Winkel beträgt 95°. Durch den im Vergleich zu den bisher verwendeten Co-Liganden geringen räumlichen Anspruch der PCy₃-Gruppe wird der N4-Cu1-N5-Winkel nochmal etwas aufgeweitet. Die beiden verbleibenden N-Cu-P-Winkel sind dementsprechend ebenfalls größer. Die Cu-N-Bindungslängen sind unauffällig. Die Cu1-P2-Bindungslänge liegt im Bereich bekannter Verbindungen.^[255]

NMR-Spektroskopie: Das Signal im ³¹P{¹H} NMR-Spektrum bei 29,9 ppm mit einer FWHM=29Hz, deutet erneut auf Dynamik in Lösung hin. Die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome beider Oxazolinringe sind chemisch äquivalent und ergeben einen Signalsatz. Die Protonen der PCy₃-Ringe zeigen

mehrere breite, unstrukturierte Signale bei einer chemischen Verschiebung zwischen 1,02 – 1,82 ppm.

Photophysikalische Messungen: Das UV/VIS-Spektrum zeigt einen Übergang bei $\lambda_{\max} = 277$ nm, welcher vermutlich $n\pi^*$ oder $\pi\pi^*$ -Übergängen zuzuordnen ist. Zwischen 300–400 nm ist noch eine Bande mit geringer Intensität sichtbar, die eventuell einen CT-Übergang darstellt. Allgemein ist der Extinktionskoeffizient der erhaltenen Übergänge im Vergleich zu den bisherigen Komplexen gering (Abbildung 95a). Die Lumineszenzspektren in Lösung bei Raumtemperatur weisen keine typische CT-Bande auf. Sie sind unsymmetrisch und weisen teilweise scharfe Signale auf. Hier könnte am ehesten das Maximum bei $\lambda_{\max}^{\text{Em}} = 344$ nm einem CT-Übergang zugeordnet werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit der visuell nur schwach wahrgenommenen Leuchtkraft in Lösung unter einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm).

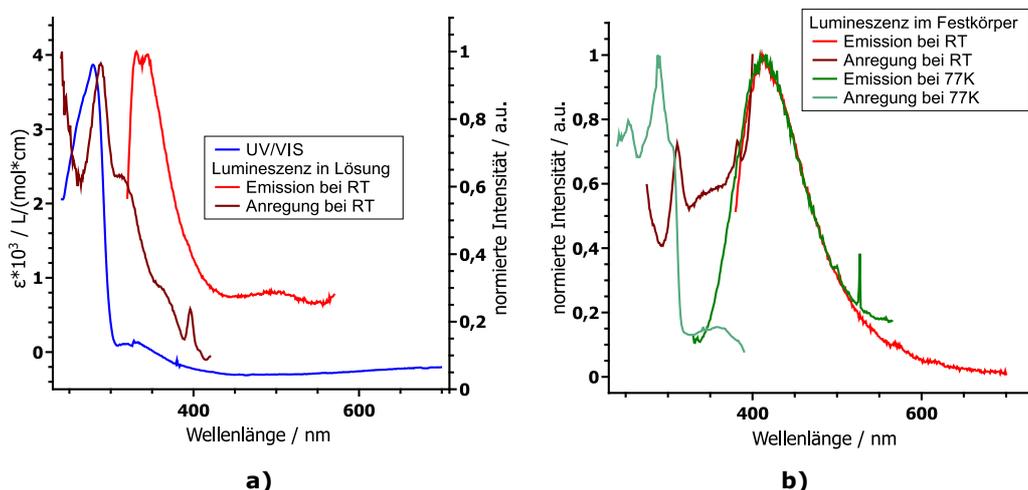


Abbildung 95: Lumineszenzspektren von Emitter 18 a) in 2-MeTHF bei Raumtemperatur und b) im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die einzelnen Messparameter sind in den Legenden angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Die Lumineszenzspektren im Festkörper sind in Abbildung 95b dargestellt. Bei Raumtemperatur wird bei einer Anregung von $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm ein Emissionsmaximum von $\lambda_{\max}^{\text{Em}} = 412$ nm erhalten. Gleiches gilt für die Bande bei 77 K. Beide Banden sind symmetrisch und am Maximum um 2 nm zueinander verschoben. Die Banden im Anregungsspektrum weisen mehrere scharfe Maxima auf, die vermutlich zu unterschiedlichen Übergängen gehören. Anhand der hier erhaltenen Spektren lassen sich nur schwer Aussagen zu einem möglichen TADF-Mechanismus machen. Im Festkörper scheint zumindest die Möglichkeit gegeben. Durch die freie Drehbarkeit des PCy₃-Co-Liganden in Lösung ist es durchaus möglich, dass in dieser Verbindung noch andere Lumineszenzmechanismen in Frage kommen. Diese wurden in dieser Arbeit allerdings nicht genauer untersucht.

Da im Festkörper vermutlich ein CT-Übergang vorliegt, wurden hierfür die Zerfallskurven der angeregten Zustände gemessen (Abbildung 96). Dieser kann bei Raumtemperatur biexponentiell angenähert werden und man erhält Werte von $\tau_1 = 0,14$ ns (63 %) und $\tau_2 = 1,1$ ns (37 %). Diese doch recht kurze Lebensdauer deutet eher auf einen Fluoreszenzmechanismus aus einem dominierten angeregten Singulettzustand bei moderaten Temperaturen hin. Beim Abkühlen erhöht sich die Dauer des angeregten Zustandes auf $\tau = 28$ μ s (100 %). Diese Lebenszeit ist zwar länger, wie man es für TADF-Emitter beim Abkühlen erwartet, allerdings ist sie im Vergleich zu den bisher diskutierten Verbindungen relativ kurz.

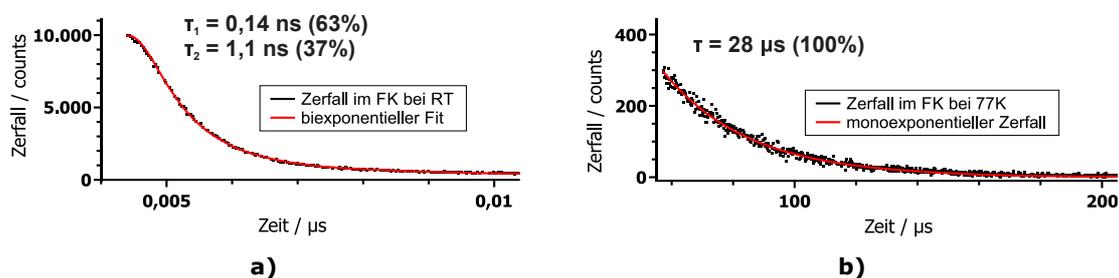


Abbildung 96: Gemessene Lebensdauern von Emitter **18** im Festkörper **a)** bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 305$ nm, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 415$ nm; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308$ nm, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 410$ nm.

Abschließend kann anhand der experimentell bestimmten Daten keine genaue Aussage zum vorhandenen Emissionsmechanismus gemacht werden. Tabelle 20 fasst die erhaltenen Daten nochmals zusammen.

Tabelle 20: Photophysikalische Daten von Emitter **18**. Hierbei beschreibt λ_{max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) bzw. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ die Wellenlänge bei halber Höhe der Emissionskurve und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper			Lösung	
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$
RT	412 (308)	311	0,00014 (63) 0,0011 (37)	332/ 344 (295)	288 (450)
77 K	414 (308)	289/ 305	28 (100)	–	–

Der erhaltene Drehwert bestätigt, dass die Verbindung im Enantiomerenüberschuss vorliegt ($[\alpha]_D^{20} = -15,0 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [2, 8 mg/3, 0 mL, abs. THF]).

DFT/ TDDFT: Die Berechnung der Grenzorbitale zeigt, dass das HOMO auf dem Liganden und dem Metallatom und das LUMO auf dem Co-Liganden lokalisiert ist (Abbildung 97). Das HOMO-1 und das LUMO+1 sind eher um das Metallatom zentriert. LUMO+3 hingegen ist ebenfalls auf dem BOX-Liganden lokalisiert. Übergänge vom HOMO ins LUMO+3, wie es beim Übergang in den S₅-Zustand

der Fall ist (siehe Anhang Tabelle 50), sind ILCT-Übergänge. Alle anderen können als LLCT oder MLCT beschrieben werden.

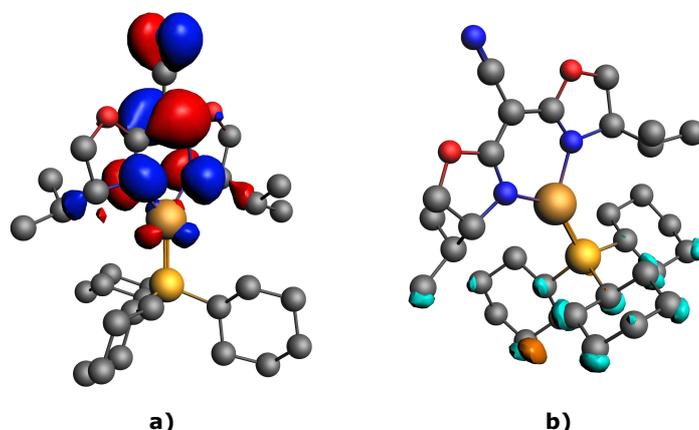


Abbildung 97: Grenzorbitale von Emitter 18. a) HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphoratomen, b) LUMO auf dem PCy₃-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das berechnete Spektrum in Abbildung 98a zeigt, dass die berechneten Übergänge alle im UV-Bereich stattfinden. Ein Vergleich mit dem experimentellen UV/VIS-Spektrum zeigt nur minimale Übereinstimmung, weswegen hierauf verzichtet wird. Die berechneten Übergänge sind vermutlich anhand der Lage ihrer Maxima alle $\pi\pi^*$ - oder ähnlichen Übergängen zuzuschreiben.

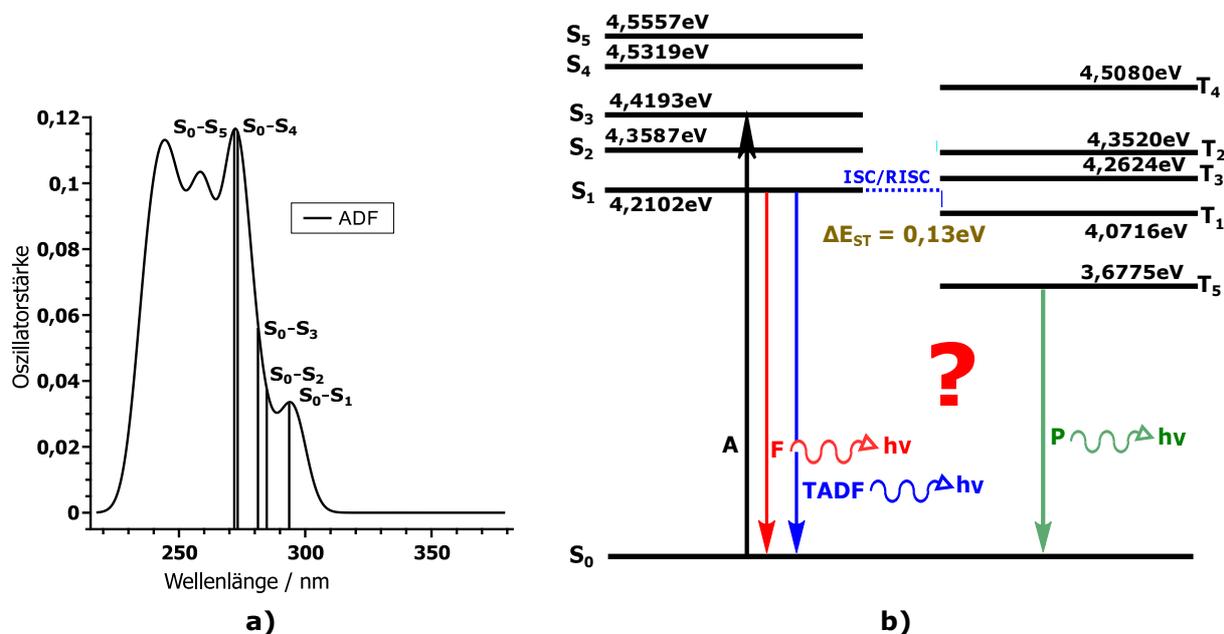


Abbildung 98: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung 18 und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten fünf Singulett- und die ersten fünf Triplettsübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Betrachtet man das anhand der Daten erstellte Jablonski-Termschema (Abbildung 98b), wird deutlich, dass der S₁-T₁-Abstand 0,13 eV beträgt und so knapp über dem Maximalwert von 0,1 eV für die Singulett-/ Triplettaufspaltung liegt.^[10] Betrachtet man zusätzlich die Tatsache, dass ein RISC deutlich langsamer ist als die innere Umwandlung in den T₅-Zustand unterhalb des T₁-Zustandes, kann ein TADF-Mechanismus anhand dieser Betrachtung ausgeschlossen werden.

Der Vergleich der Experimentellen mit den berechneten Ergebnissen fällt schwer, da diese doch recht unterschiedlich sind. Die Experimentellen deuten eher auf reine Fluoreszenz oder TADF hin. Außerdem liegen die erhaltenen Emissionsmaxima knapp im sichtbaren Bereich. Man hat mit **18** einen blauen, wenn auch schwachen Emitter. Die berechneten Daten gehen von einem UV-Emitter aus, der vermutlich durch thermische Äquilibrierung oder durch Phosphoreszenz in den Grundzustand übergeht. Ohne weitere temperaturabhängige Messungen lässt sich zu diesem Zeitpunkt keine genauere Aussage treffen.

4.4.9. Zusammenfassung

Die Verbindungen **11–18** konnten erfolgreich synthetisiert und auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht werden (Tabelle 21).

Tabelle 21: Zusammengefasste Daten für Verbindungen **11–18**. Alle Messwerte beziehen sich auf den Festkörper der jeweiligen Verbindung. $\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ beschreibt das Maximum der Emissions-(Em) bei Raumtemperatur (RT) und 77 K, sowie die experimentellen (exp) und berechneten (calc) Daten des Singulett-Triplett-Abstands ΔE_{ST} . $\lambda_{1/2}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der ansteigenden Emissionskurve, $\Delta\lambda_{1/2}$ die Differenz dieser.

FK	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ (RT) / nm(eV)	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ (77 K) / nm(eV)	ΔE_{ST} (exp) / meV(nm)	ΔE_{ST} (calc) / meV
11	478 (2,5938)	480 (2,5830)	11 (2)	65
12	496 (2,4997)	468 (2,6492) 491 (2,5251)	–	70
13	498 (2,4896) $\lambda_{1/2} = 458$ (2,7071)	498 (2,4896) $\lambda_{1/2} = 470$ (2,6379)	0 $\Delta\lambda_{1/2} = 69$ (12)	65
14	487(2,5459) $\lambda_{1/2} = 449$ (2,7613)	493(2,5149) $\lambda_{1/2} = 466$ (2,6606)	31 (6) $\Delta\lambda_{1/2} = 101$ (17)	56
15	587 (2,1122) $\lambda_{1/2} = 528$ (2,3482)	594 (2,0873) $\lambda_{1/2} = 542$ (2,2875)	25 (7) $\Delta\lambda_{1/2} = 61$ (14)	33
17	460 (2,6953) $\lambda_{1/2} = 423$ (2,9311)	467 (2,6549) $\lambda_{1/2} = 438$ (2,8307)	25 (7) $\Delta\lambda_{1/2} = 25$ (7)	–
18	412 (3,0093)	414 (2,9948)	15 (2)	1300

Hierbei wurde festgestellt, dass es sich bei **11**, **12** und **13** sowohl im Festkörper als auch in Lösung um starre Systeme handelt. Diese sollten den Vorteil haben, dass sich die Geometrien des Grund- und angeregten Zustandes nicht zu stark unterscheiden. Zusätzlich könnten Wege der strahlungslosen Desaktivierung erschwert sein und damit die Quantenausbeuten höher ausfallen. Die anderen Verbindungen sind, zumindest in Lösung, flexibler, was sich auf die Quantenausbeute auswirken müsste. Die Verbindungen **11**, **12**, **13** und **14** emittieren im Festkörper im blau-türkisen Bereich, während **15** orangefarben emittiert. Hier hat die Wahl des Co-Liganden einen starken Einfluss auf die Lage des LUMO des Komplexes. Tabelle 21 stellt die erhaltenen Messwerte der Verbindungen im Festkörper, sowie die aus Rechnungen erhaltenen Singulett-/ Triplettabstände nochmals zusammen.

Anhand der erhaltenen Lumineszenzspektren wurde der Stokes-like-Shift der Verbindungen berechnet und in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Stokes-like-Shifts ($\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}}$) der Verbindungen **11–15** und **17**. Diese ergeben sich aus der Differenz der Maxima zwischen Emissions- und Anregungsspektrum. Wurde ein breites Maximum erhalten, wurde ein Mittelwert der Maxima gewählt. Bei mehreren Maxima wurde die Bande gewählt, die aufgrund ihrer Form am ehesten einem CT-Übergang entspricht.

	11	12	13	14	15	17
Lösung, RT (77 K)						
$\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}}$ / nm	167	167	163	189	–	160 (96)
Festkörper, RT (77 K)						
$\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}}$ / nm	112 (110)	159 (167)	130 (155)	157 (149)	217 (244)	90 (107)

Die erhaltenen Werte sind in Lösung nochmal höher als im Festkörper, was auf die größere strukturelle Flexibilität in Lösung zurückzuführen sein dürfte. Die Werte sind auf CT-Übergänge zurückzuführen und liegen im Vergleich zur Literatur in ähnlichen Bereichen.^[11,28,250] Auffällig ist hier, dass Emitter **17** den kleinsten Stokes-like-Shift besitzt. Erstaunlich ist auch, dass Emitter **11–13** deutlich unterschiedliche Werte aufzeigen, trotz der strukturellen Ähnlichkeit. Hier weist der Xantphos-Komplex **11** den geringsten Wert auf, was auf die geringste Reorganisationsenergie im angeregten Zustand schließen lässt, was eventuell mit den beiden Methylgruppen am Xanthenrückgrat zusammenhängt, die die Struktur noch etwas starrer machen.

Die erhaltenen Lebensdauern (hier nochmal in Tabelle 23 zusammengefasst) sprechen bei allen Verbindungen für einen TADF-Emissionsmechanismus. Verbindung **18** hat zwar eine längere Lebensdauer bei tiefen Temperaturen, allerdings kann aufgrund der sehr kurzen Lebenszeit bei Raumtemperatur

reine Fluoreszenz nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 23: Zusammengefasste Daten für die Verbindungen **11–18**. Alle Messwerte beziehen sich auf den Festkörper der jeweiligen Verbindung. τ beschreibt die Lebensdauer der einzelnen Zustände der Verbindungen bei Raumtemperatur (RT) und 77 K, in Klammern ist bei bi-exponentieller Anpassung der prozentuale Anteil der, mit der entsprechenden Lebensdauer emittierten, Photonen angegeben.

FK	τ (RT) / μs (%)	τ (77 K) / μs (%)
11	8,85	222 (60)
		410 (40)
12	47 (43)	1758 (46)
	167 (57)	247 (54)
13	10,8	256 (19)
		396 (81)
14	8,67	283
15	0,91	80
17	5,14 (79)	174 (67)
	1,46 (21)	264 (33)
18	0,00014 (63)	28
	0,0011 (37)	

Die Berechnung der Grenzorbitale zeigt, dass das HOMO bei jeder Verbindung auf dem BOX-Liganden und dem Kupferatom lokalisiert ist. In den Komplexen können demnach immer LLCT und MLCT-Übergänge vorkommen. Reine LLCT-Übergänge wären allerdings effektiver, da das Metall nur wenig Anteil am Übergang hätte und somit bei der Anregung nur eine geringe Jahn-Teller-Verzerrung auftreten würde. Da sich hier aber das HOMO zu einem größeren Anteil auch auf dem Metallatom befindet, ist die Wahrscheinlichkeit einer Verzerrung im angeregten Zustand hoch. Eine Jahn-Teller artige Verzerrung im angeregten Zustand, ist häufig Ursache für recht effiziente strahlungslose Desaktivierung und damit wäre mit einer eher geringen Quantenausbeute zu rechnen. Dies kann abschließend nur durch weitere Untersuchungen sowie theoretischen Rechnungen der angeregten Zustände und Bestimmung der Quantenausbeute geklärt werden.

Tabelle 24 fasst nochmals die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Verschiebungen für die dargestellten Verbindungen zusammen:

Tabelle 24: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Verschiebungen für die Verbindungen **11–18**.

	11	12	13	14	15	16	17	18
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-15,2	-16,6	-14,3	-17,5	-8,4	-20,3	1,2	29,9
	-16,9	-19,0	-15,9					

4.5. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(Co-Ligand)-Komplexe – Synthese und Analytik

Die Synthese der Komplexe erfolgt nach in Abbildung 99 dargestellten Routen. Hierbei wurde immer in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre gearbeitet. Die Syntheserouten sind in der Arbeitsgruppe bekannt. [20,165]

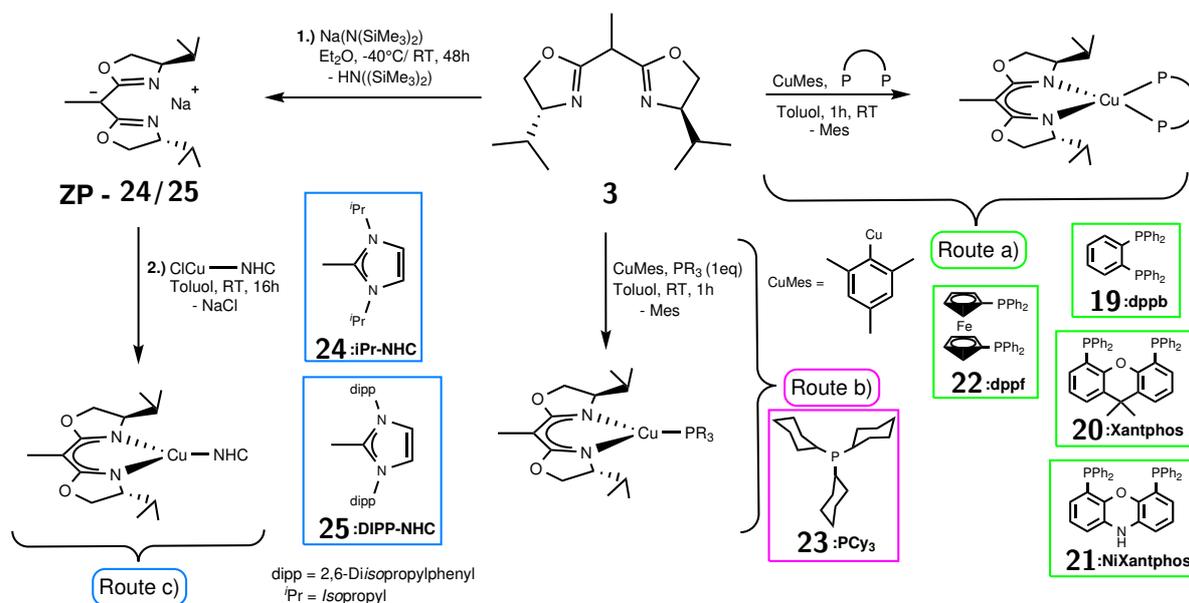


Abbildung 99: Darstellung der Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(Co-Ligand)-Komplexe. Die Co-Liganden sind farblich markiert, je nachdem, in welcher Syntheseroute sie eingesetzt werden.

Route a): 1 eq (*R*)-BOX^{Me-*i*Pr}H (**3**), 1 eq CuMes und 1 eq Bisphosphan werden in 4–5 ml abs. Toluol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Lösemittel entfernt/eingeeengt und mit *n*-Hexan gewaschen/ausgefällt. Die Aufreinigung erfolgt durch Waschen mit *n*-Hexan und geringen Mengen an Diethylether oder durch Kristallisation.

Route b): 1 eq (*R*)-BOX^{Me-*i*Pr}H (**3**), 1 eq CuMes und 1 eq Phosphan werden in 5 ml abs. Toluol bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile und Ausfällen mit *n*-Hexan wird das gewünschte Produkt erhalten. Die Aufreinigung erfolgt durch Waschen mit *n*-Hexan, geringen Mengen an Diethylether oder durch Kristallisation des Komplexes.

Route c): Zur Deprotonierung des (*R*)-BOX^{Me-*i*Pr}H-Liganden (**3**) wird unter Kühlung eine starke, nicht-nukleophile Base (Natrium-bis(trimethylsilyl)amid) etwas im Überschuss zugegeben (1,1 eq). Nach 2 Tagen bei Raumtemperatur kann die Reaktion abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen werden. Die weitere Umsetzung erfolgt im Anschluss mit dem entsprechenden Cu(I)Carbenchlorid in abs.

Toluol bei Raumtemperatur (16 h). Nach dem Abfiltrieren wird das Produkt erhalten, welches mit *n*-Hexan und wenig Diethylether gewaschen werden kann.

4.5.1. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-^{*i*}Pr})(dppb) (19)

Die Synthese erfolgte nach Route a). Die Ausbeute betrug hierbei 85 %.

Kristallstrukturanalyse: Orangefarbene Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Benzol-Lösung von **19** mit Hexamethyldisiloxan erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 100 dargestellt.

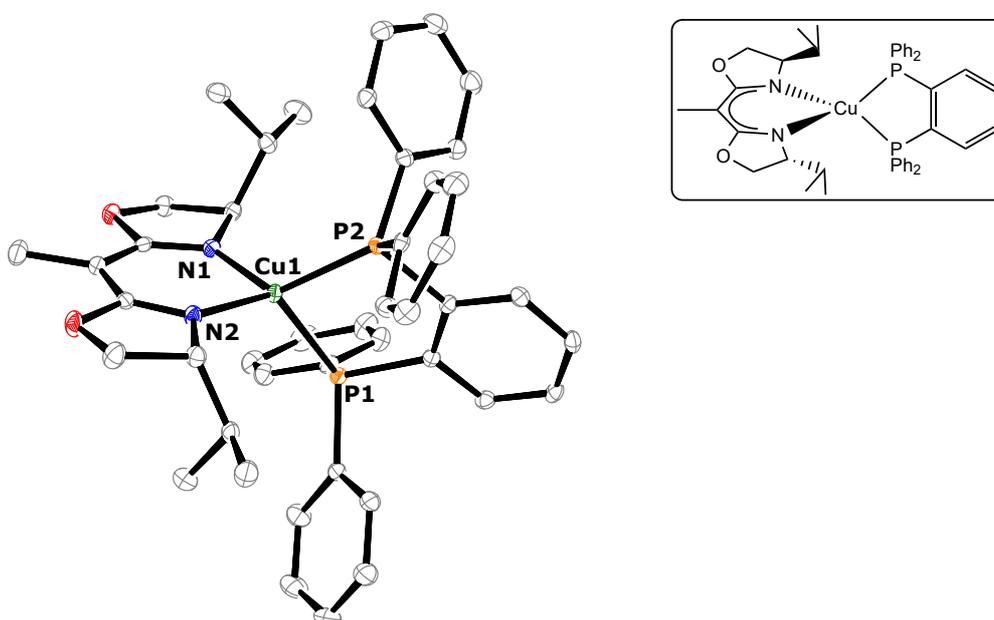


Abbildung 100: ORTEP-Darstellung von Verbindung **19** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]: Cu1-N1 1,9946(18), Cu1-N2 1,978(2), Cu1-P2 2,2467(6), Cu1-P1 2,2840(6); N1-Cu1-N2 93,09(8), P1-Cu1-P2 90,16(2), N1-Cu1-P2 125,40(6), N2-Cu1-P1 123,67(6). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

Die Kristallisation erfolgt orthorhombisch in der Raumgruppe P 2₁2₁2₁. Die Koordination der Verbindung kann aufgrund der Winkel als verzerrt tetraedrisch angesehen werden. Der P1-Cu-P2 Winkel und die Cu1-P-Bindungslängen liegen hierbei im Bereich von bereits publizierten Cu(I)(N[^]N)(dppb)-Verbindungen.^[251,252] Der N1-Cu1-N2-Winkel liegt bei 93,09°. Damit ist er etwas kleiner als in der Literatur.^[238,239] Der Torsionswinkel der N-Cu-N-Ebene des BOX-Liganden zur P-Cu-P-Ebene des dppb Liganden beträgt 79,46°. Dies bestätigt die geringe, verzerrt tetraedrische Geometrie des Komplexes. Die Bindungslängen der Cu-N-Bindungen liegen bei 1,9946(18) Å und 1,978(2) Å und sind damit im Bereich von ähnlichen monoanionischen Bisoxazolin-Systemen.^[238,239]

NMR-Spektroskopie: Das ^1H NMR-Spektrum zeigt bei 0,26 ppm und 0,30 ppm zwei Dubletts, die den vier Methylgruppen am BOX-Liganden zugeordnet werden können. Außerdem spaltet der CH -Wasserstoff der Isopropylgruppe zu einem Dublett von Septett auf. Charakteristisch sind hier die Signale bei 3,60 ppm und 3,74 ppm. Diese gehören zu den CH_2 -Gruppen und zeigen ein Pseudotriplett und ein Dublett vom Dublett mit $^2J_{\text{HH}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $-11,9$ ppm mit einer $\text{FWHM} = 75$ Hz. Dies deutet auf ein dynamisches Verhalten des Phosphanliganden in Lösung hin.

Photophysikalische Messungen: Verbindung **19** wurde bei Raumtemperatur UV/VIS-spektroskopisch in Lösung untersucht. Außerdem wurden im Festkörper sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K Emissionsspektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 101a dargestellt. Aussagekräftige Anregungsspektren konnten nicht gemessen werden. In Lösung zeigt die Verbindung keine Lumineszenz.

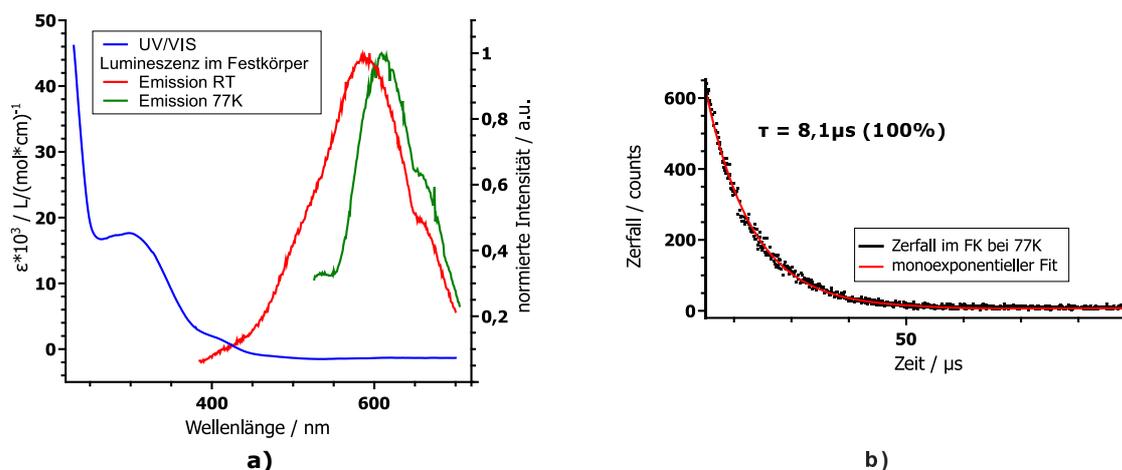


Abbildung 101: a) Darstellung des UV/VIS-Spektrums in Lösung (2-MeTHF) bei Raumtemperatur und der Emissionsspektren im Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K. Die scharfen Peaks im Spektrum bei 77 K lassen sich durch Bewegungen der Probe in flüssigem Stickstoff erklären und b) Lebensdauer im Festkörper bei 77 K bei $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm und $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 610$ nm. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Das UV/VIS-Spektrum zeigt um 306 nm eine breite Bande, die langsam abfällt. Diese kann dem CT-Übergang zugeordnet werden, da andere Übergänge, wie $n\pi^*$ - oder $\pi\pi^*$ -Übergänge bei geringeren Wellenlängen auftreten. Das Emissionsmaximum bei Raumtemperatur befindet sich bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 590$ nm und bei 77 K bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 611$ nm. Dies entspricht einer Verschiebung bei tiefen Temperaturen um 21 nm (72 meV) zu höheren Wellenlängen. Es wird für das Emissionsspektrum sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K bei 365 nm angeregt, da bei anderen Anregungswellenlängen keine Emissionsspektren

erhalten werden konnten. Außerdem kann anhand des nicht messbaren Anregungsspektrums die optimale Anregungswellenlänge für Komplex **19** nicht bestimmt werden. Die Bande im Emissionsspektrum ist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K breit, was für einen Übergang mit CT-Charakter spricht. Diese Daten sprechen für einen TADF-Mechanismus. Des Weiteren ist bei $\lambda = 654$ nm eine Schulter in beiden Banden zu sehen, was auf einen weiteren lumineszenten Übergang im System bei dieser Anregungswellenlänge schließen lässt, über den allerdings keine weiteren Aussagen gemacht werden können.

Weitere Untersuchungen zu einem möglichen TADF-Mechanismus wurden durch Messungen der Lebensdauer im Festkörper durchgeführt. Hier konnte bei Raumtemperatur allerdings kein aussagekräftiger Wert erhalten werden, da bei Anregung mit der LED bei 308 nm keine Emissionsbande erhalten werden konnte. Bei 77 K wird ein Zerfall erhalten, der monoexponentiell angenähert werden kann (Abbildung 101b). Die Lebensdauer beträgt hier $\tau = 8,1 \mu\text{s}$. Diese ist für tiefe Temperaturen relativ kurz. In der Literatur bekannte Cu(I)-TADF-Emitter haben hier deutlich längere Lebenszeiten.^[10] Da hier allerdings der Vergleich mit den Daten bei Raumtemperatur fehlt, können über einen möglichen TADF-Mechanismus keine weiteren Aussagen getroffen werden. Tabelle 25 fasst die diskutierten Daten zusammen.

Tabelle 25: Photophysikalische Daten von Emitter **19**. Hierbei beschreibt $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}$ das Maximum der Emissionsspektren und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

Festkörper			
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$ (%)
RT	590 (365)	514	8,1 (100)
77 K	611 (365)	568	–

Der Drehwert der Verbindung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -305,00 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [5, 6 mg/2 mL, abs. THF]. Dieser zeigt, dass die Verbindung im Enantiomerenüberschuss vorliegt.

DFT/ TDDFT: Die theoretischen Berechnungen zeigen, dass das HOMO auf dem BOX-Liganden und dem Cu(I)-Atom lokalisiert ist und auch gewisse Anteile auf einem Phosphoratom des dppb-Liganden liegen. Das LUMO ist auf dem dppb-Liganden lokalisiert (Abbildung 102). Das Überlappungsintegral müsste demnach relativ klein sein. Anhand von Abbildung 102 sieht man auch, dass sich die Grenzorbitale orthogonal zueinander befinden. Dies sind gute Voraussetzungen für ein kleines ΔE_{ST} . Anhand

der Lage der Grenzorbitale kann im System von LLCT- und MLCT-Übergängen ausgegangen werden. Eventuell spielen auch ILCT-Übergänge eine Rolle.

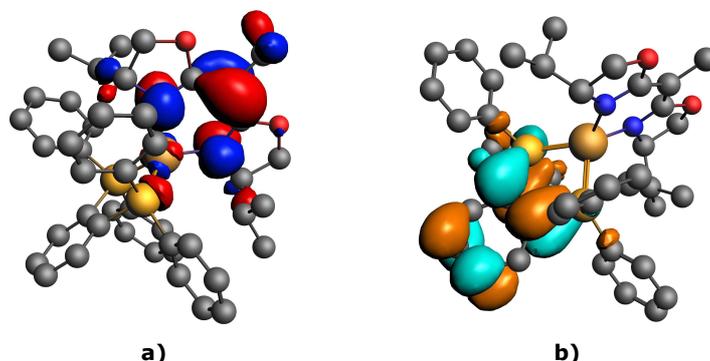


Abbildung 102: Grenzorbitale von Emitter **19**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphor, b) LUMO auf dem dppb-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Des Weiteren wurde ein Spektrum berechnet, das die Lage der Übergänge zeigt (Abbildung 103a). Verschiebt man dieses um circa 100 nm kurzwellig, kann es gut mit dem experimentellen UV/VIS-Spektrum verglichen werden. Hierbei können die S_0 - $S_{3,4,5}$ -Übergänge möglichen CT-Übergängen zugesprochen werden. Die Daten befinden sich im Anhang in Tabelle 51. Außerdem wurde anhand der Daten ein Jablonski Termschema der ersten drei angeregten Singulett- und Triplettzustände dargestellt (Abbildung 103b).

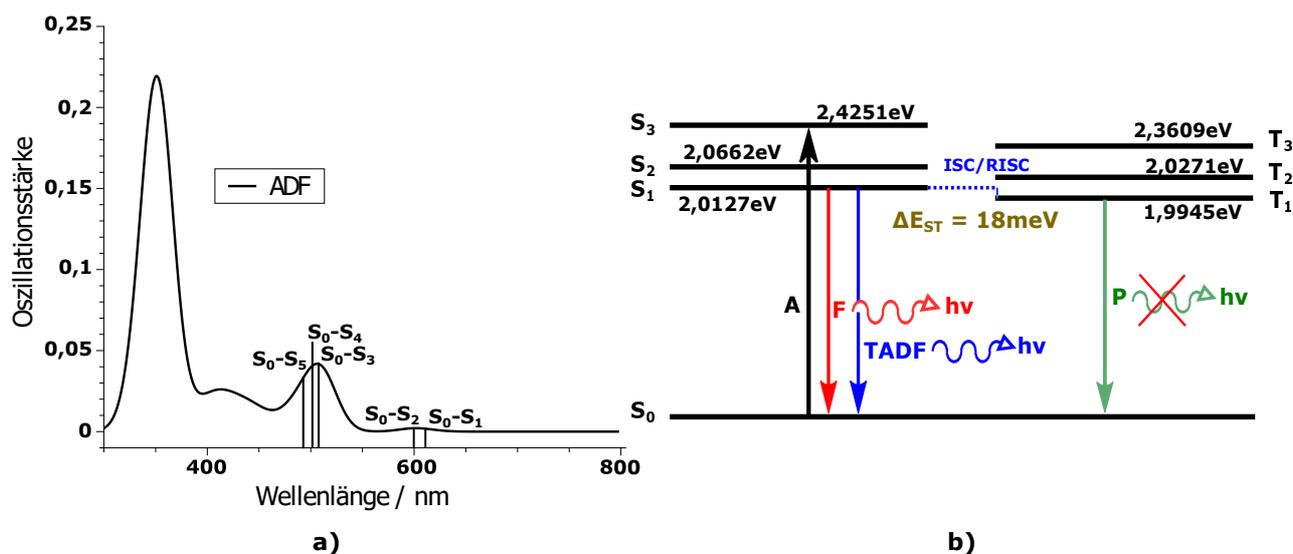


Abbildung 103: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **19** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Die Daten ergeben einen Energieunterschied zwischen S_1 und T_1 von $\Delta E_{ST} = 18 \text{ meV}$ (145 cm^{-1}). Im Vergleich zu den experimentell bestimmten Daten ($\Delta E_{ST} = 72 \text{ meV}$) liegt der berechnete etwas niedriger. Allerdings ist dieser Unterschied nicht so gravierend, dass ein möglicher RISC nicht stattfinden könnte.

Abschließend kann nicht vollständig geklärt werden, ob Verbindung **20** als TADF-Emitter vorliegt. Hierzu konnten zu wenig experimentelle Daten gesammelt werden. Anhand theoretischer Rechnungen müsste dieser allerdings nach einem TADF-Mechanismus emittieren können.

4.5.2. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-ⁱPr})(Xantphos) (**20**)

Dieser Emitter wurde mit einer Ausbeute von 70 % nach Route a) synthetisiert (Abbildung 99).

Kristallstrukturanalyse: Durch Übersichten einer gesättigten Benzollösung von **20** mit *n*-Hexan konnten gelbe Kristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 104 dargestellt.

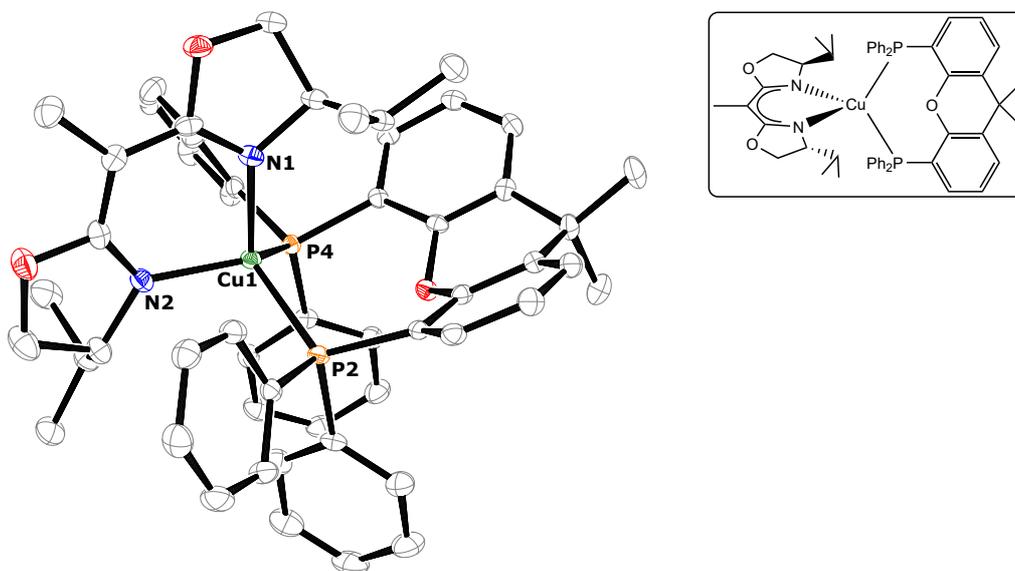


Abbildung 104: ORTEP-Darstellung von Verbindung **20** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]/ -winkel [$^\circ$]: Cu1-N1 2,0138(17), Cu1-N2 2,0112(19), Cu1-P2 2,2794(6), Cu1-P4 2,2610(6); N1-Cu1-N2 92,01(7), P2-Cu1-P4 110,07(2), N1-Cu1-P2 116,21(6), N2-Cu1-P4 126,59(6). Raumgruppe: P $2_12_12_1$.

Die Koordination dieser Verbindung lässt sich als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Der Winkel N1-Cu1-N2 beträgt $92,01(7)^\circ$ und weicht am stärksten vom idealen Tetraederwinkel von $109,47^\circ$ ab, liegt aber im Bereich bekannter Kupfer-Bisoxazolin-Komplexe.^[239] Die anderen Winkel liegen im Bereich zwischen 110° und 127° . Die Bindungslängen liegen bei ca. $2,1 \text{ \AA}$. Alle Daten sind im Bereich bekannter

Verbindungen.^[123,165] An der Molekülstruktur fällt auf, dass der Xanthenteil des Bisphosphans nicht wie bei Verbindung **19** orthogonal unter dem BOX-Liganden liegt, sondern zu einer Seite aus der Ebene geklappt ist. Dies führt, zumindest für diese Festkörperstruktur, zu einer C_1 -Symmetrie. Der Diederwinkel zwischen der N-Cu-N- und der P-Cu-P-Ebene beträgt $78,16^\circ$, ist also nahezu orthogonal, was zu kleinen ΔE_{ST} führen kann.

NMR-Spektroskopie: Das 1H NMR-Spektrum von Verbindung **20** ist in Abbildung 105 dargestellt.

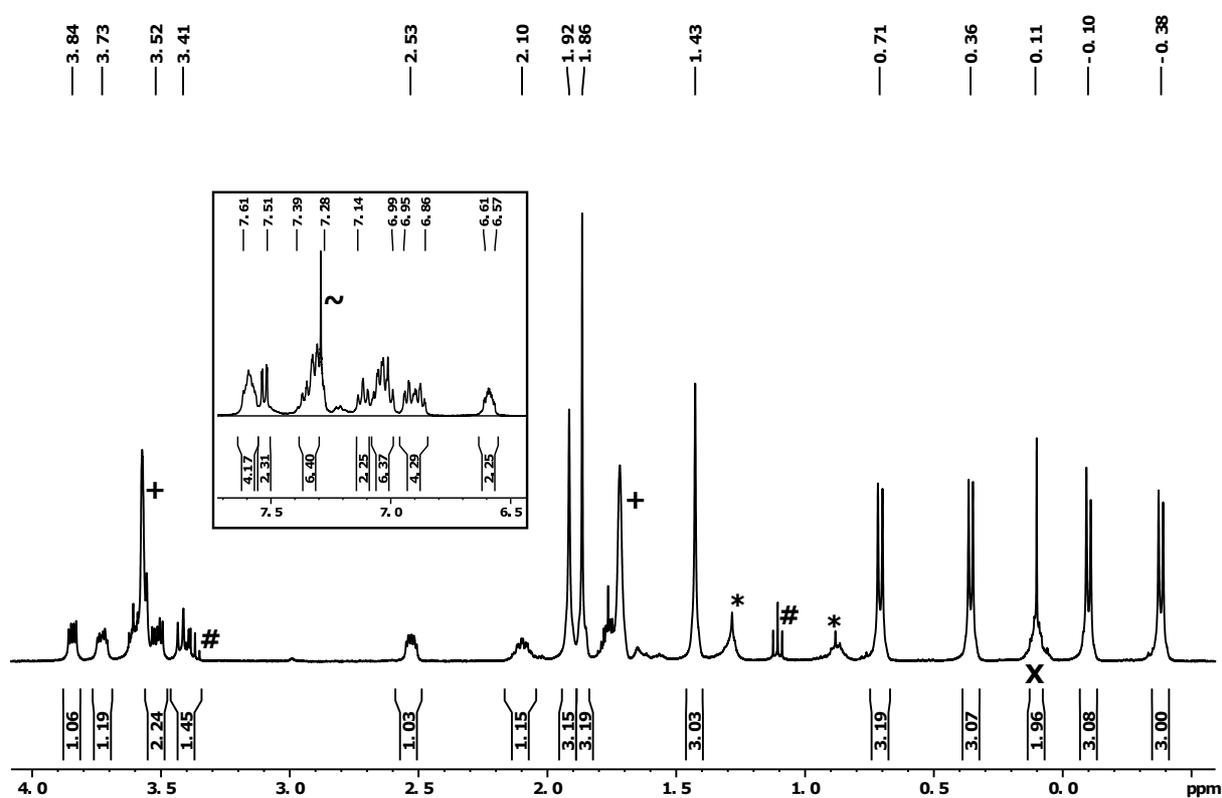


Abbildung 105: 1H NMR-Spektrum von Verbindung **20**. Das Integral, das mit **X** gekennzeichnet ist, muss ein Integral von 1 ergeben, allerdings ist dieses von einem Schliff fett-Signal überlagert. * = *n*-Hexan, # = Et_2O , ~ = Benzol aus Kristallisation + = $THF-d_8$.

Am 1H NMR-Spektrum erkennt man, dass jede Methylgruppe ein einzelnes Dublett erzeugt ($-0,38$ ppm, $-0,10$ ppm, $0,36$ ppm und $0,71$ ppm). Dies zeigt, dass die Protonen chemisch inäquivalent sind. Auffällig ist, dass sich die beiden CH -Signale der iPr -Gruppe (eines bei $0,11$ ppm und das andere bei $2,10$ ppm) und die $NCHCH_2$ -Signale (eines bei $2,53$ ppm und eines bei $3,73$ ppm) in ihrer chemischen Verschiebung stark unterscheiden. Dies könnte auf den Einfluss des Xantphos-Co-Liganden zurückzuführen sein. Nicht nur für jedes Proton des BOX-Liganden wird ein separates Signal erhalten, sondern auch für

den Xantphos-Co-Liganden. Dies führt zu dem Schluss, dass in Lösung eine asymmetrische Verbindung vorliegen muss. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ebenfalls für jedes Kohlenstoffatom ein separates Signal. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein AB-Spektrum mit Dach-Effekt. Die Phosphoratome sind demnach chemisch ebenfalls inäquivalent und spalten jeweils in ein Dublett auf, dessen jeweilige chemische Verschiebung durch Simulation berechnet werden kann. Diese befindet sich bei $-16,8$ ppm und $-18,9$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 167,4$ Hz) (Abbildung 106). Durch Messungen bei tiefen Temperaturen wird die Aufspaltung deutlicher.

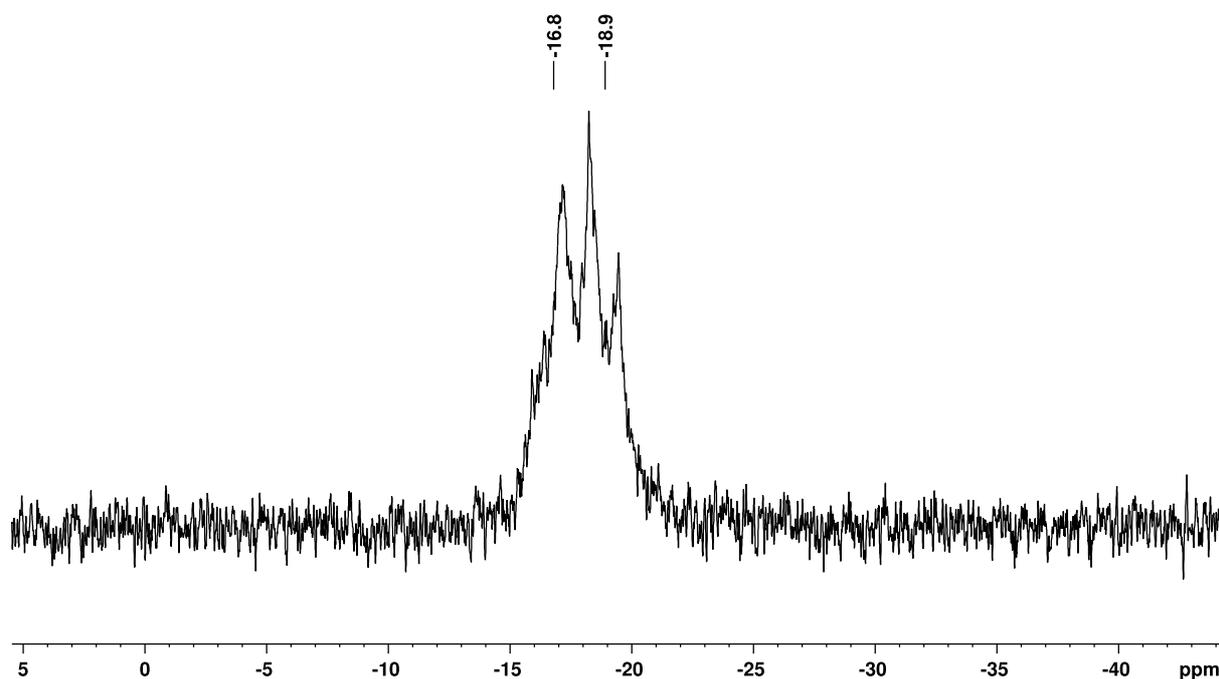


Abbildung 106: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von Verbindung **20** bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_8$. Die Phosphoratome sind chemisch inäquivalent und erzeugen ein AB-Spektrum.

Photophysikalische Messungen: (*R*)-(BOX^{Me-ⁱPr})(Xantphos) wurde im Festkörper und in Lösung auf seine lumineszenten Eigenschaften untersucht (Abbildung 107). Das UV/VIS-Spektrum zeigt bis ca. 450 nm eine abfallende Bande. Dies spricht dafür, dass ein CT-Übergang im Molekül stattfinden kann. In Lösung befindet sich bei Raumtemperatur das Maximum der Emissionsbande bei 530 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm). Das Maximum des Anregungsspektrums liegt für dieses Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 369$ nm. Bei 77 K verschiebt sich die Emissionsbande hypsochrom um 36 nm ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 494$ nm, $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm; Abbildung 107a). Dies kann dem *luminescence rigidochroism* zugesprochen werden (siehe auch Verbindung **11**).^[134,253,254] Im Festkörper findet eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bei Abkühlen um 5 nm (23 meV) statt (für beiden Spektren wurde bei 365 nm angeregt). Die Anregungsspektren sind breit und unsymmetrisch (Abbildung 107b).

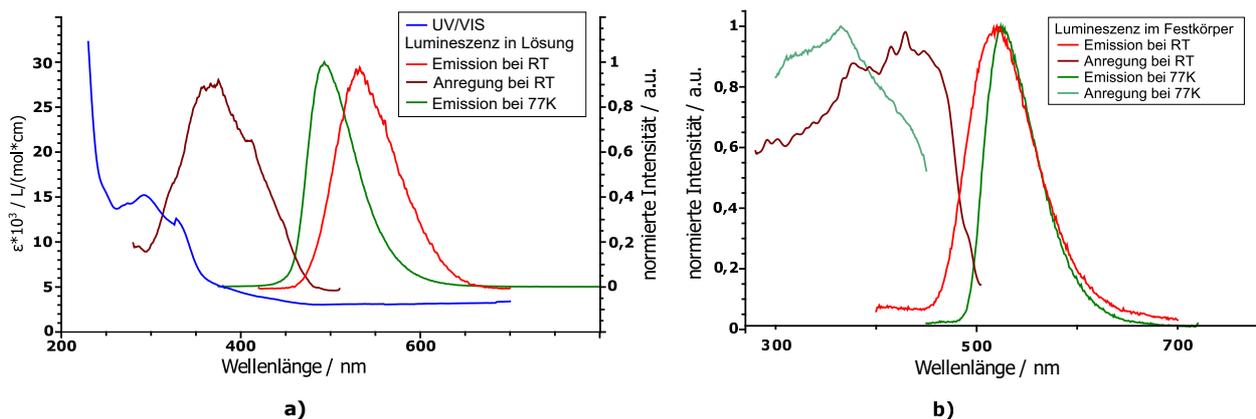


Abbildung 107: Lumineszenzspektren von Emitter **20** bei Raumtemperatur und 77 K **a)** in Lösung (2-MeTHF) und **b)** im Festkörper. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Für alle Emissionsspektren liegen symmetrische Banden vor, die keine Feinstruktur aufweisen. Betrachtet man die Emissionsspektren des Festkörpers auf halber Höhe, lassen sich genauere Aussagen zur Verschiebung der beiden Banden machen. Die Verschiebung beträgt hier $\Delta\lambda_{1/2} = 20$ nm.

Die Lebensdauer ist sowohl im Festkörper als auch in Lösung bei Raumtemperatur deutlich niedriger als bei 77 K (Abbildung 108).

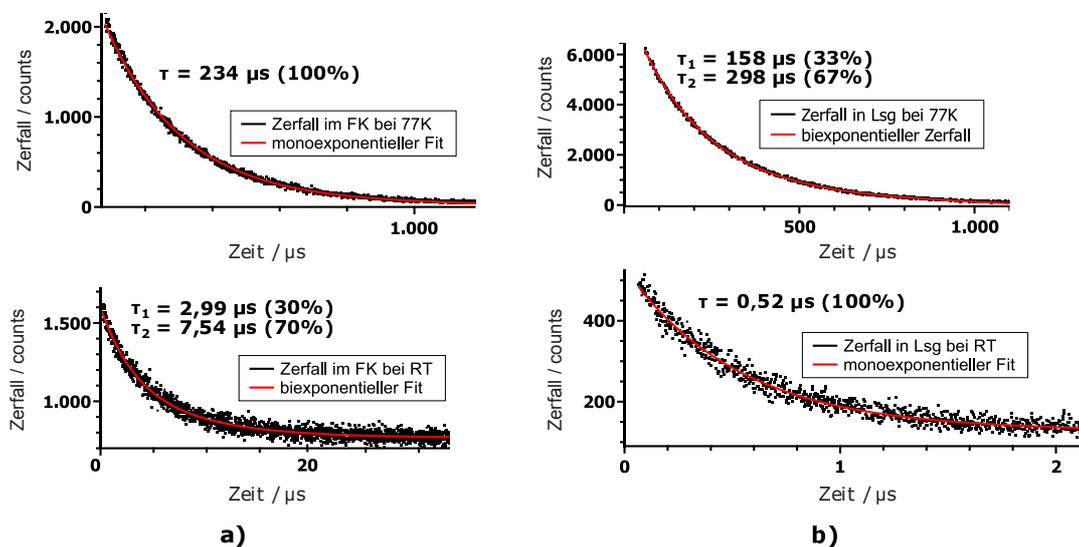


Abbildung 108: Gemessene Lebensdauern von Emitter **20** bei Raumtemperatur und 77 K **a)** im Festkörper und **b)** in Lösung (2-MeTHF). $\lambda_{exc}(FK, 77 K) = 365$ nm, $\lambda_{max}^{Em}(FK, 77 K) = 525$ nm; $\lambda_{exc}(FK, RT) = 306$ nm, $\lambda_{max}^{Em}(FK, RT) = 518$ nm; $\lambda_{exc}(Lsg, 77 K) = 365$ nm, $\lambda_{max}^{Em}(Lsg, 77 K) = 540$ nm; $\lambda_{exc}(Lsg, RT) = 306$ nm, $\lambda_{max}^{Em}(Lsg, RT) = 540$ nm.

In Lösung kann der Zerfall bei Raumtemperatur monoexponentiell, im Festkörper biexponentiell angenähert werden. Bei 77 K ist es genau anders herum. Im Fall eines monoexponentiellen Annäherung liegt nur eine emittierende Komponente vor, beim Biexponentiellen dementsprechend zwei. Um was für

Komponenten es sich hier genau handelt, bleibt unklar. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 108 dargestellt und entsprechen ähnlichen, literaturbekannten TADF-Verbindungen.^[114,127,135] Die längere Lebensdauer bei 77 K kann auf das Einfrieren des RISC und somit einer Erhöhung des Triplettcharakters des angeregten Zustands zurückgeführt werden. In Tabelle 26 sind die erhaltenen experimentellen Daten nochmals übersichtlich dargestellt.

Tabelle 26: Photophysikalische Daten von Emitter **20**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung		
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$	$\lambda_{\max}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s} (\%)$
RT	520(365)	377 439	485	2,99 (30) 7,54 (70)	530	369	0,52 (100)
77 K	525(365)	365	504	234 (100)	494	–	158 (33) 298 (67)

Der Drehwert für Verbindung **20** beträgt $[\alpha]_D^{20} = -170,67 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3, 0 mg/2 mL, abs. THF]. Demnach liegt auch bei diesem Emitter ein Enantiomerenüberschuss vor.

DFT/ TDDFT: Die berechneten Grenzorbitale von Emitter **20** liegen getrennt voneinander im Molekül vor (Abbildung 109). Das HOMO ist auf dem BOX-Liganden, dem Kupfer und den Phosphoratomen lokalisiert und das LUMO auf dem Xanthenteil und einem Phenylyring des Co-Liganden. Die Überlappung ist somit minimal, was für einen CT-Übergang wichtig ist. Die Orbitale LUMO+1, LUMO+2 und LUMO+3 sind ebenfalls auf dem Xantphos-Co-Liganden zentriert (Anhang Tabelle 52). Dies kann zu LLCT und MLCT-Übergängen führen.

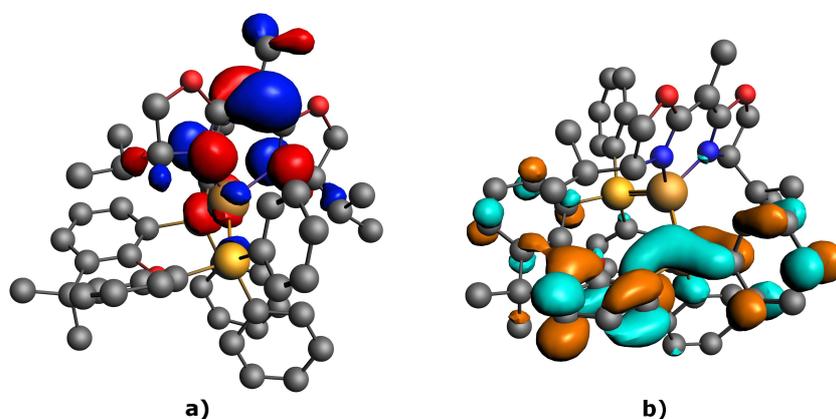


Abbildung 109: Grenzorbitale von Emitter **20**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphor, b) LUMO auf dem Xantphos-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das berechnete Spektrum ist in Abbildung 110a zu sehen. Anhand der erhaltenen berechneten Daten (Anhang Tabelle 52) wurde ein Jablonski Termschema von Verbindung **20** mit den ersten drei angeregten Singulett- und Triplettzuständen erstellt (Abbildung 110b).

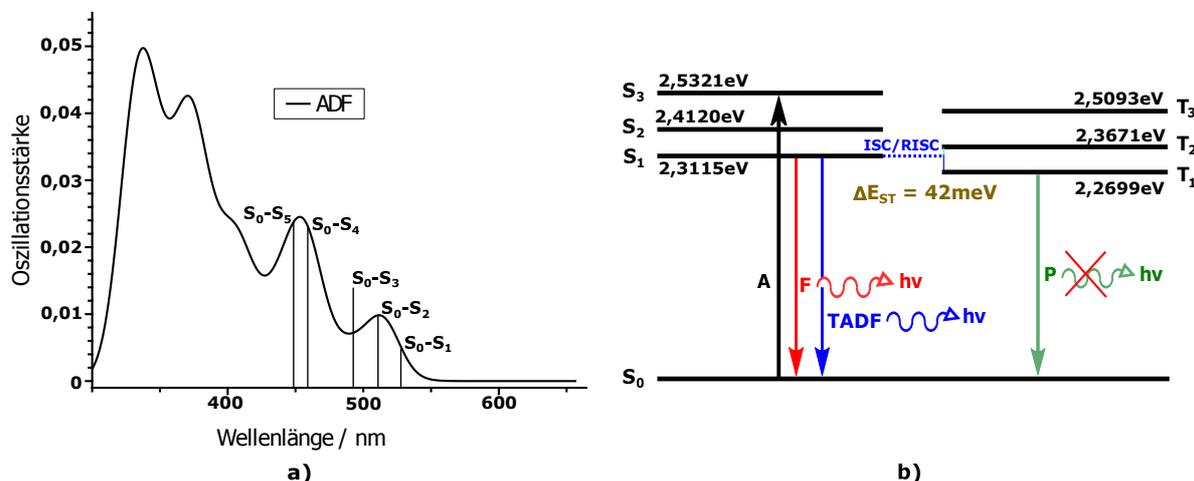


Abbildung 110: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **20** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Das berechnete Spektrum ist im Vergleich zum Experimentellen langwellig verschoben. Es stimmt im Groben mit dem erhaltenen UV/VIS-Spektrum überein. Die $S_0-S_{1,2,3}$ -Übergänge liegen hierbei an der rechten Flanke. Alle betrachteten Übergänge liegen außerdem innerhalb des experimentellen Anregungsspektrums des CT-Übergangs. Der Singulett-/ Triplettabstand beträgt 42 meV (339 cm^{-1}). Verglichen mit dem experimentellen Wert (23 meV) liegt dieser um 19 meV höher. Dies kann auf die Rechnung in Gasphase zurückzuführen sein.

Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Werte deuten auf einen TADF-Mechanismus hin. Die bathochrome Verschiebung des Emissionsspektrums im Festkörper bei 77 K liegt im Bereich eines genügend kleinen Energieabstandes zwischen Singulett- und Triplettzustand. Ein weiteres Indiz, welches auf TADF hinweist, ist die deutlich längere Lebensdauer bei tiefen Temperaturen, was auf einen angeregten Zustand hinweist, dessen Triplettcharakter dominiert. Dies wird von den theoretischen Rechnungen bestätigt. Man kann bei Emitter **20** von einem möglichen TADF-Emitter ausgehen, der, zumindest aufgrund des Drehwertes, im Enantiomerenüberschuss vorliegt.

4.5.3. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(NiXantphos) (21)

Die Darstellung von Verbindung **21** erfolgt nach Route a) mit einer Ausbeute von 51 %.

Kristallstrukturanalyse: Für diese Verbindung konnten plättchenförmige, gelbe Einkristalle durch Überschichten einer Toluol-Lösung von **21** mit Hexamethyldisiloxan erhalten werden. Abbildung 111 zeigt die erhaltene Molekülstruktur.

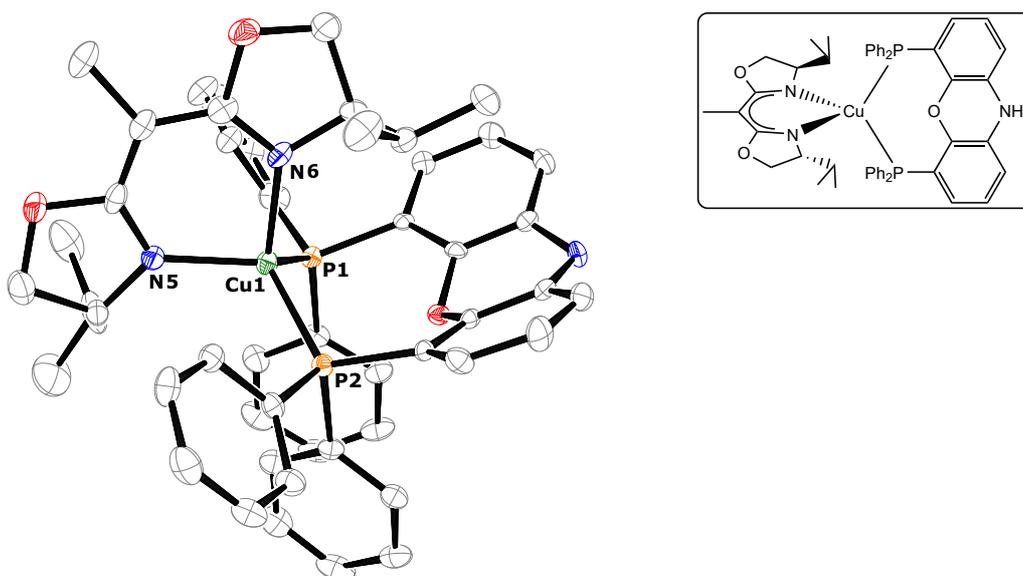


Abbildung 111: ORTEP-Darstellung von Verbindung **21** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]: Cu1-N5 2,019(3), Cu1-N6 2,031(4), Cu1-P1 2,3188(13), Cu1-P2 2,2888(13); N5-Cu1-N6 90,96(14), P1-Cu1-P2 109,14(5), N5-Cu1-P2 112,03(11), N6-Cu1-P1 104,76(10). Raumgruppe: P 2₁.

Die Geometrie im Festkörper kann bei Verbindung **21** ebenfalls als verzerrter Tetraeder beschrieben werden. Die Cu1-N-Bindungslängen sind im Bereich bereits diskutierter Verbindungen dieser Arbeit und die Cu1-P-Bindungslängen sind ebenfalls im Normbereich.^[248] Der N1-Cu1-N2 Winkel ist mit 90,96(14)° der kleinste und dem von Verbindung **20** ähnlich. Der P1-Cu1-P2-Winkel weicht mit 109,14° vom Literaturwert ab.^[248] Es fällt auf, dass die Cu1-P1-Bindung etwas länger ist als die Cu-P2-Bindung. Dies könnte auf die Lage der Isopropylgruppe zurückzuführen sein, da diese in Richtung der Cu1-P2-Bindung zeigt. Der Torsionswinkel um das Kupferatom beträgt 80,2°, was nahezu orthogonal ist.

NMR-Spektroskopie: Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(NiXantphos) wurde bei -20 °C untersucht, da bei Raumtemperatur keine definierte Aufspaltung der Signale beobachtet werden konnte. Auch hier liefert

jedes Proton ein einzelnes Signal (vgl. Verbindung **20**, Abbildung 105), was eine asymmetrische Spezies in Lösung vermuten lässt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt analog zu Verbindung **20** ein AB-Spektrum mit Dach-Effekt. Die simulierten Dubletts werden bei einer Verschiebung von $-18,3$ ppm und $-20,9$ ppm erhalten ($^2J_{\text{PP}} = 150,5$ Hz). Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt, wie das ^1H NMR-Spektrum, für jedes Kohlenstoffatom ein Signal.

Photophysikalische Messungen: Die Messungen für Verbindung **21** erfolgten in Lösung und im Festkörper bei Raumtemperatur und im Festkörper bei 77 K (Abbildung 112). Das UV/VIS-Spektrum zeigt eine bis 500 nm abfallende breite Bande. Die symmetrische Emissionsbande in Lösung hat ihr Maximum bei Raumtemperatur bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 529$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 306$ nm). Das Maximum des Anregungsspektrums befindet sich bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} = 361$ nm. Die Bande ähnelt dem der Emission (Abbildung 112a). Für diese Verbindung wurden nur im Festkörper Untersuchungen bei 77 K durchgeführt. Das Emissionsmaximum liegt bei Raumtemperatur bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 505$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) und bei 77 K bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 508$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm; Abbildung 112b).

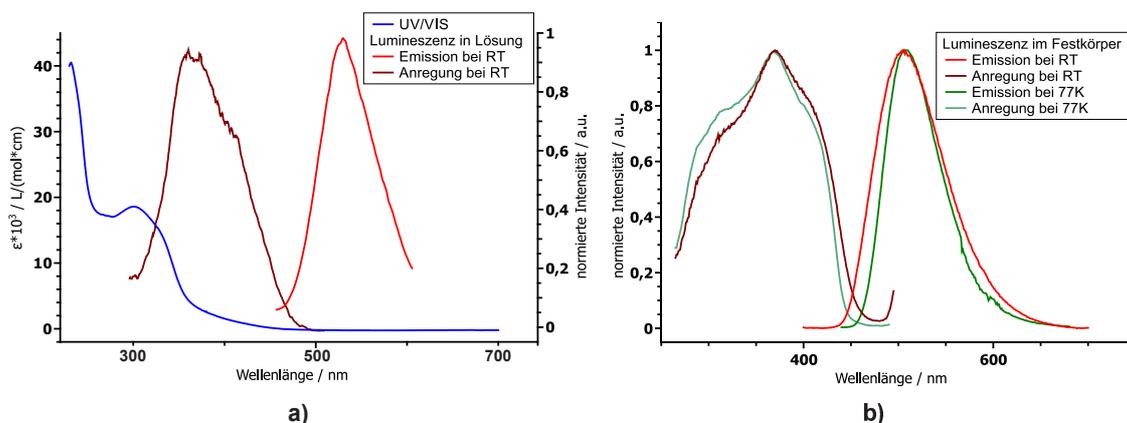


Abbildung 112: Lumineszenzspektren von Emitter **21** bei Raumtemperatur und 77 K **a)** in Lösung (2-MeTHF) und **b)** im Festkörper. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Die Emissionsbanden der Festkörpermessungen sind bei beiden Temperaturen bis auf die Verschiebung ähnlich. Am Maximum ergibt sich eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima von $\Delta\lambda = 3$ nm. Betrachtet man die Verschiebung bei der Hälfte der normierten Intensität, erhält man $\Delta\lambda_{1/2} = 12$ nm. Die Anregungsspektren haben ihr Maximum bei fast identischen Wellenlängen (siehe Tabelle 27). Sie ähneln sich außerdem in ihrer breiten Form. Anhand dieser experimentellen Ergebnisse liegt vermutlich ein TADF-Emitter im blau-grünen Bereich vor.

Die gemessenen Lebenszeiten von Emitter **21** im Festkörper sind in Abbildung 113 dargestellt. Man erhält bei Raumtemperatur einen monoexponentiell annäherbaren Zerfall von $\tau = 0,32 \mu\text{s}$ und bei 77 K einen biexponentiell annäherbaren Zerfall von $\tau_1 = 367 \mu\text{s}$ (72 %) und $\tau_2 = 182 \mu\text{s}$ (28 %). Dies spricht für eine Erhöhung des Triplettcharakters des angeregten Zustands bei tiefen Temperaturen und somit einen TADF-Mechanismus.

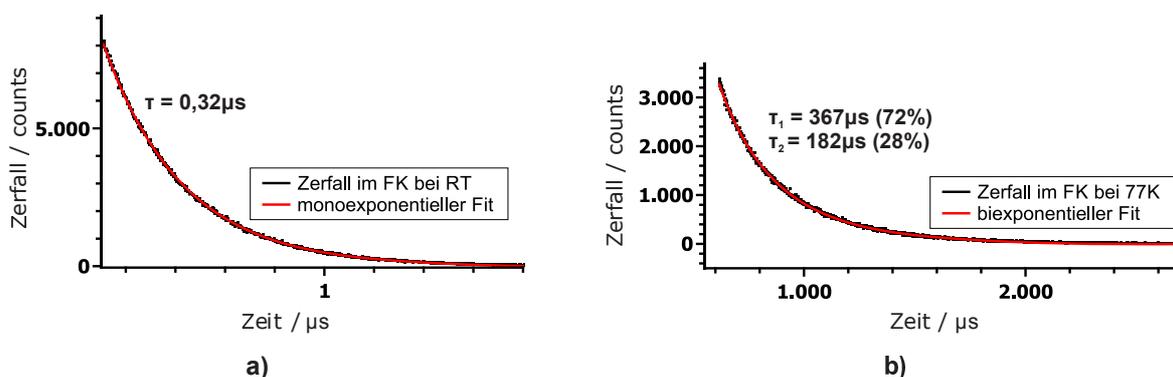


Abbildung 113: Gemessene Lebensdauern von Emitter **21** im Festkörper **a)** bei Raumtemperatur und **b)** bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 508 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 505 \text{ nm}$.

Tabelle 27 fasst die erhaltenen Daten der photophysikalischen Messungen nochmals zusammen.

Tabelle 27: Photophysikalische Daten von Emitter **21**. Hierbei beschreibt λ_{max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	Festkörper				Lösung		
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$	$\tau / \mu\text{s}$ (%)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Exc}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$ (%)
RT	505 (365)	371	470	0,32 (100)	529 (306)	361	–
77 K	508 (365)	368	482	367 (72) 182 (28)	–	–	–

Der gemessene Drehwert liegt für diese Verbindung bei $[\alpha]_D^{20} = -117,58 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3, 3 mg/2 mL, abs. THF].

DFT/ TDDFT: Die berechneten Grenzorbitale sind getrennt auf den Liganden lokalisiert. Das HOMO befindet sich auf dem BOX-Liganden und dem Kupferatom. Außerdem liegen geringe Anteile auf den Phosphoratomen. Das LUMO liegt auf dem Xanthenrückgrat des NiXantphos-Co-Liganden. Auch die höheren unbesetzten Orbitale LUMO+1, LUMO+2 und LUMO+3 befinden sich auf dem Co-Liganden (Anhang Tabelle 53). Hier können also bevorzugt LLCT- und MLCT-Übergänge auftreten.

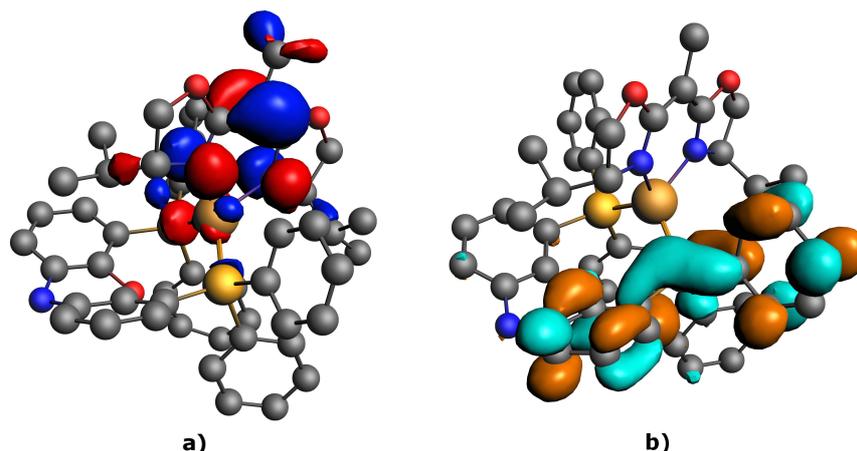


Abbildung 114: Grenzorbitale von Emitter **21**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden, Cu(I) und Phosphor, b) LUMO auf dem NiXantphos-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Für diesen Emitter wurden ebenfalls theoretische Berechnungen durchgeführt. Das mittels ADF berechnete Spektrum und das aus den berechneten Übergängen dargestellte Jablonski-Termschema ist in Abbildung 115 dargestellt.

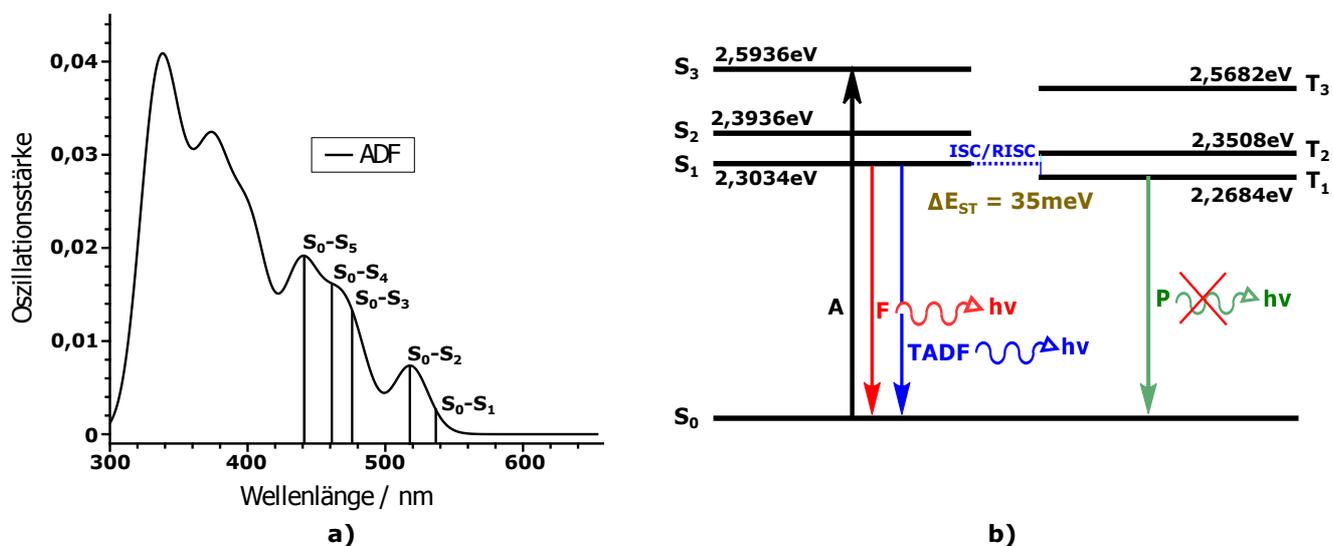


Abbildung 115: a) Theoretisch berechnetes Spektrum von Verbindung **21** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Das berechnete Spektrum ist im Vergleich zum Experimentellen ungefähr 100 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Schließt man dies in die Betrachtung mit ein, können beide Spektren miteinander verglichen werden. Hierbei liegen die beiden niedrigsten Übergänge an der rechten Flanke des UV/VIS-Spektrums. Alle Übergänge sind außerdem mit dem Anregungsspektrum des CT-Übergangs in Einklang zu bringen. Der erhaltenen Singulett-/Triplettabstand zwischen S_1 und T_1 beträgt 35 meV

(282 cm⁻¹). Dieser ist demnach klein genug, dass ein RISC zustande kommen kann (Daten siehe Anhang Tabelle 53).

Sowohl die experimentellen als auch die berechneten Daten deuten auf einen TADF-Emissionsmechanismus hin. Der experimentell bestimmte Singulett-/ Triplettabstand ist hierbei noch etwas geringer als der berechnete, aber es liegen beide im für TADF-Emitter benötigten Bereich. Durch den erhaltenen Enantiomerenüberschuss der Verbindung ist es gut möglich, dass diese zirkular polarisiertes Licht emittieren kann. Dies muss allerdings durch CPL-Messungen bestätigt werden.

4.5.4. $[\text{Cu(I)(R-BOX}^{\text{Me-}i\text{Pr}})]_2(\text{dppf})$ (22)

Die Synthese von Verbindung **22** erfolgte nach Route a) mit einer Ausbeute von 51 %.

Kristallstrukturanalyse: Gelbe Einkristalle konnten durch Überschichten der filtrierten Reaktionslösung mit Hexamethyldisiloxan erhalten werden (Abbildung 116).

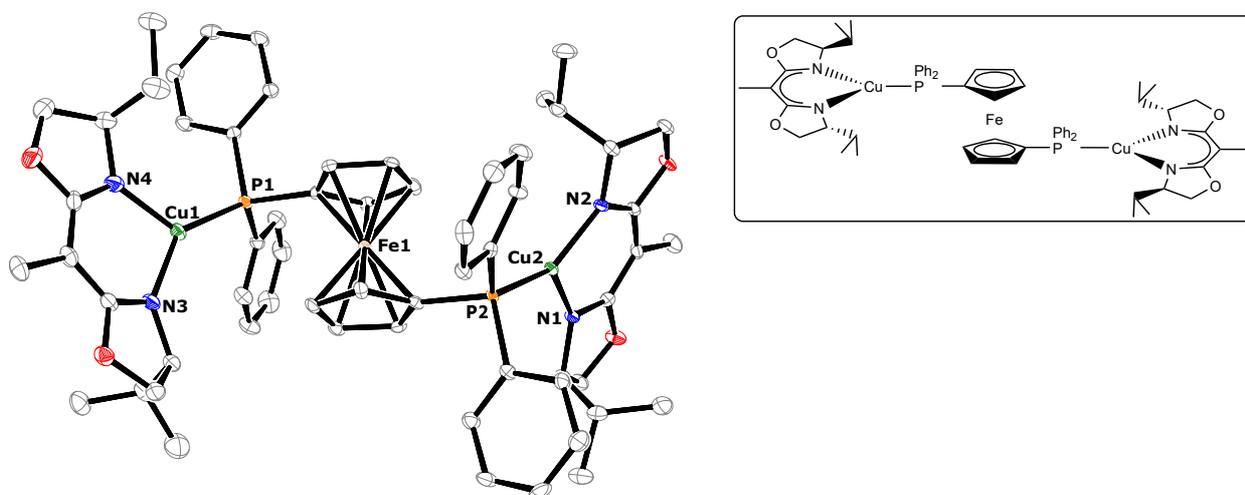


Abbildung 116: ORTEP-Darstellung von Verbindung **22** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]: Cu2-N1 1,947(3), Cu2-N2 1,953(3), Cu2-P2 2,1528(11), Cu1-N3 1,941(3), Cu1-N4 1,952(3), Cu1-P1 2,1472(12); N1-Cu2-N2 95,63(12), N2-Cu2-P2 139,65(9), N1-Cu2-P2 124,51(9), N3-Cu1-N4 94,56(14), N3-Cu1-P1 140,58(11), N4-Cu1-P1 124,80(10). Raumgruppe: P 1.

Verbindung **22** kristallisiert in der chiralen triklinen Raumgruppe P 1. Die erhaltenen Kristalle zeigen, dass der Komplex nicht als Tetraeder um ein Kupferatom vorliegt, sondern ein dppf über beide Phosphoratome an zwei Cu(I)(BOX^{Me-*i*Pr})-Einheiten gebunden ist. Diese offene Struktur lässt sich vermutlich auf sterische und Packungseffekte zurückführen. Die Koordination um das Kupferatom ist

trigonal planar. Die N-Cu-N-Winkel sind hierbei ca. 95° , was vom idealen Winkel von 120° abweicht. Dementsprechend sind die P-Cu-P-Winkel aufgeweitet. Die Bindungslängen weisen ähnliche Werte wie die vorherigen Emitter und ähnliche Cu(I)(dppf)-Verbindungen auf.^[165,249]

NMR-Spektroskopie: Die Verbindung liegt auch in Lösung als offene dppf-verbrückte Dimerstruktur vor. Dies kann über das Integrationsverhältnis der dppf zu den $\text{BOX}^{\text{Me-}i\text{Pr}}$ -Signalen bestimmt werden. Die Methylgruppen des BOX-Liganden spalten hierbei in zwei Dubletts bei 0,59 ppm und 0,60 ppm auf. Die Signale der Cp-Ringe sind breit und kommen bei einer Verschiebung von 4,06–4,53 ppm. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $-2,7$ ppm. Die Halbwertsbreite beträgt $\text{FWHM} = 35,2$ Hz. Dies deutet auf eine gewisse Dynamik in Lösung hin.

Photophysikalische Messungen: Das UV/VIS-Spektrum von Verbindung **22** konnte in Lösung (2-MeTHF) bei Raumtemperatur gemessen werden (Abbildung 117). Hierbei erkennt man ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 306$ nm. Die Bande zeigt nicht die typische, flach abfallende CT-Bande. Das Maximum ist eher auf andere Übergänge zurückzuführen. Die Verbindung zeigt weiterhin weder in Lösung noch im Festkörper Lumineszenz im sichtbaren Bereich. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die Grenzorbitale vermutlich auf verschiedenen Bereichen des Moleküls befinden und nicht in direkter Wechselwirkung miteinander stehen und somit keine CT-Übergänge angeregt werden können.

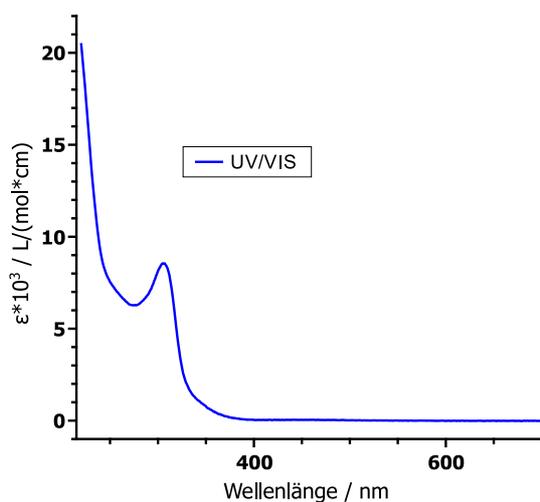


Abbildung 117: UV/VIS-Spektrum von **22** bei Raumtemperatur in Lösung.

Der Drehwert dieser Verbindung liegt bei $[\alpha]_D^{20} = -77,03 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3,7 mg/3,0 mL, abs. THF]. Trotz fehlender Lumineszenz liegt Verbindung **22** im Enantiomerenüberschuss vor.

DFT/ TDDFT: Aufgrund der fehlenden Lumineszenzeigenschaften wurde die Lage der Grenzorbitale theoretisch berechnet. Hierbei ist zu erkennen, dass das HOMO wie gewohnt auf dem BOX-Liganden liegt. Das LUMO liegt auf einem Phenylring des dppf-Co-Liganden. Somit ist eine Wechselwirkung zwischen diesen und somit ein CT-Übergang unmöglich.

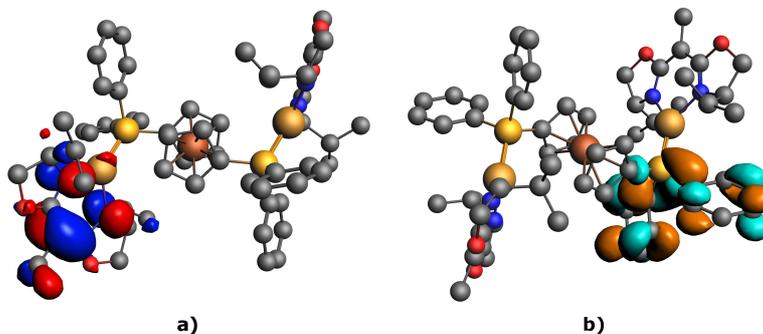


Abbildung 118: Grenzorbitale von Emitter **22**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden und Cu(I), b) LUMO auf dem Phenylrest des dppf-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Weitere Berechnungen, auf die hier aufgrund der fehlenden Lumineszenz nicht detailliert eingegangen werden soll, zeigen, dass der niedrigste Singulett- und Triplettzustand (S_1 und T_1) einen Energieunterschied von $\Delta E_{ST} = 630$ meV aufweisen. Die Verbindung ist somit als potenzieller TADF-Emitter ungeeignet.

4.5.5. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-ⁱPr})(PCy₃) (23)

Die Verbindung wurde nach Route b) dargestellt. Die Ausbeute beträgt 51 %. Durch Reaktion von 2 eq Tricyclohexylphosphan mit CuMes und dem BOX-Liganden wurde ebenfalls Verbindung **23** erhalten. Dies ist auf sterische Einflüsse des Co-Liganden zurückzuführen.

Kristallstrukturanalyse: Farblose, nadelartige Einkristalle konnten durch Übersichten einer gesättigten Lösung von **23** in abs. Toluol mit *n*-Hexan in der Kälte erhalten werden (Abbildung 119).

Verbindung **23** kristallisiert orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Wie schon in der vorherigen Verbindung **22** liegt der N1-Cu1-N3-Winkel bei ca. 95° und ist damit etwas größer als in den Verbindungen **19**, **20** und **21**. Die anderen Winkel sind dementsprechend aufgeweitet. Um das Kupferatom liegt eine trigonal planare Anordnung der Liganden vor. Die Cu1-P1-Bindung beträgt $2,1641(10)$ Å und die Cu1-N-Bindungslängen betragen $1,962(3)$ Å und $1,952(9)$ Å und liegen im Bereich bekannter Cu(I)(N[^]N)(PCy₃)-Bindungslängen.^[255]

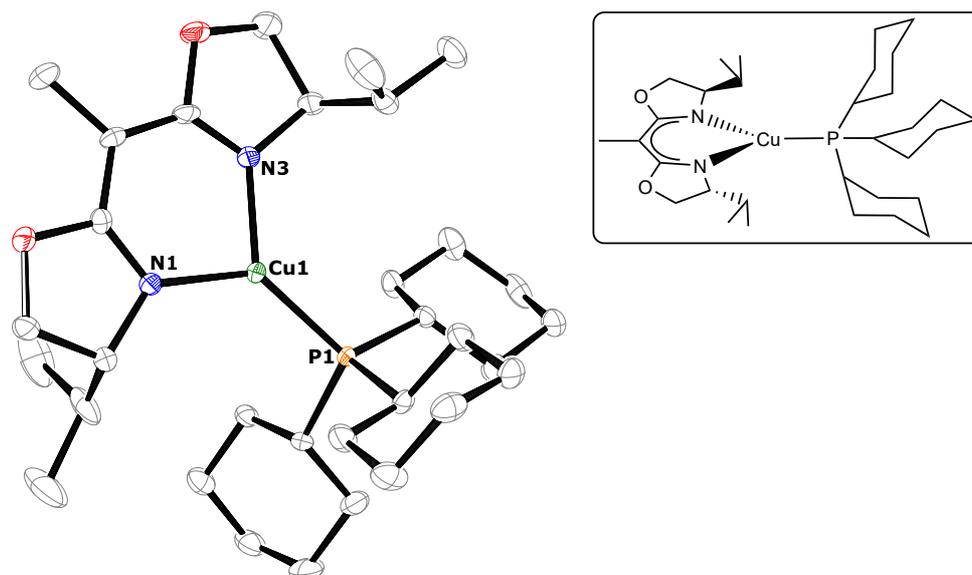


Abbildung 119: ORTEP-Darstellung von Verbindung **23** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/-winkel [°]: Cu1-N1 1,962(3), Cu1-N3 1,952(3), Cu1-P1 2,1641(10); N1-Cu1-N3 94,93(12), N1-Cu1-P1 132,09(9), N3-Cu1-P1 132,93(9). Raumgruppe: P 2₁2₁2₁.

NMR-Spektroskopie: Die Aufspaltung der ¹H NMR-Signale erfolgt erwartungsgemäß. Da eine C₂-Achse im Molekül vorhanden ist, geben die Protonen des BOX-Liganden nur einen Satz an Signalen. Die Protonen der Cyclohexylphosphan-Ringe ergeben zwischen 1,16–1,92 ppm fünf breite Multipletts. Das ³¹P{¹H} NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 19,7 ppm mit einer FWHM = 34 Hz. Dies deutet auf Dynamik in Lösung hin.

Photophysikalische Messungen: Das gemessene UV/VIS-Spektrum ist in Abbildung 120 dargestellt.

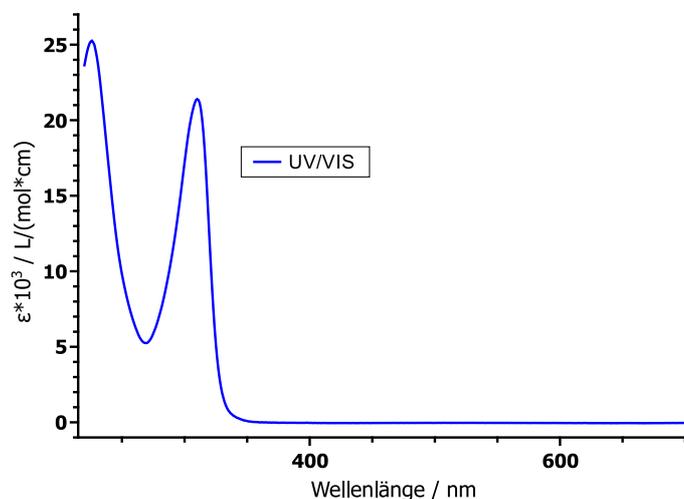


Abbildung 120: UV/VIS-Spektrum in Lösung (2-MeTHF) von Verbindung **23**.

Man erkennt ein scharfes Signal bei $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$. Die für einen CT-Übergang charakteristische breite, abfallende Bande zwischen 350–400 nm ist nicht zu beobachten. Hieraus lässt sich schließen, dass im Molekül mit hoher Wahrscheinlichkeit kein CT-Übergang zum Tragen kommt. Dies wird von den Lumineszenzmessungen bestätigt. Weder in Lösung noch im Festkörper zeigt Verbindung **23** im sichtbaren Bereich Lumineszenz.

Der Drehwert liegt bei $[\alpha]_D^{20} = -116,22 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3, 7 mg/2, 0 mL, abs. Toluol]. Somit liegt auch diese Verbindung bevorzugt in einer Konfiguration vor.

DFT/ TDDFT: Da keine sichtbare Lumineszenz der Verbindung beobachtet wurde, wurden die Grenzorbitale berechnet. Das HOMO befindet sich hierbei auf dem BOX-Liganden und das LUMO auf dem Co-Liganden.

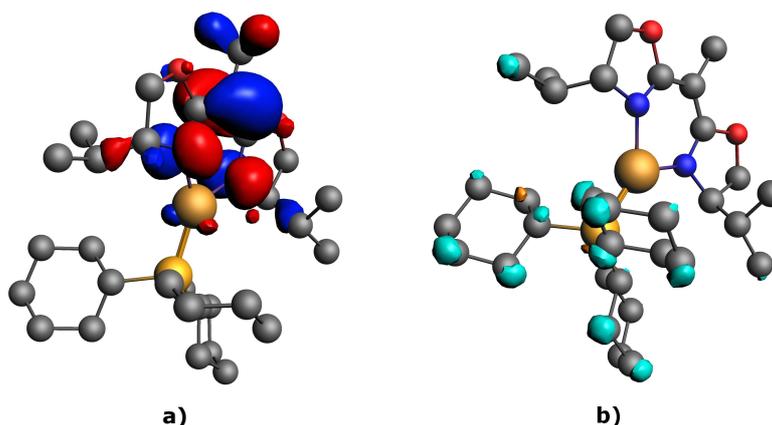


Abbildung 121: Grenzorbitale von Emittter **23**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden und Cu(I), b) LUMO auf dem PCy₃-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Augenscheinlich erkennt man keine Interaktion der Grenzorbitale. Betrachtet man die theoretischen Daten in Tabelle 54 (Anhang), erkennt man, dass sich sämtliche Übergänge im UV-Bereich befinden, was sich mit den beobachteten Ergebnissen deckt. Der Energieabstand zwischen S₁ und T₁ beträgt 86 meV (693 cm⁻¹). Somit wäre potentiell TADF gegeben. Da es sich hierbei allerdings um einen UV-Emitter handelt, wird nicht weiter auf Verbindung **23** eingegangen.

4.5.6. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(NHC) (24)/(25)

Verbindungen **24** und **25** wurden nach Route c) dargestellt. Hierbei wurde für Verbindung **24** eine Ausbeute von 81 % und für Verbindung **25** eine Ausbeute von 39 % als farboser Feststoff erhalten. Die Synthese erfolgte über das literaturunbekannte Natrium-Salz des BOX^{Me-*i*Pr}-Liganden ((BOX^{Me-*i*Pr})⁻Na⁺; **ZP-24/25**).

NMR-Spektroskopie: Neben Verbindungen **24** und **25** konnte auch das Zwischenprodukt **ZP-24/25** NMR-spektroskopisch untersucht werden.

ZP-24/25 zeigt ein charakteristisches Singulett für die Methylgruppe am Rückgrat bei 1,71 ppm. Das beobachtete Kopplungsmuster im freien Liganden ist aufgrund der Deprotonierung des Kopplungspartners nicht mehr gegeben. Innerhalb des Moleküls scheint eine C₂-Achse vorzuliegen, da für die Oxazolinringe nur ein Signalsatz erhalten wird. Gleiches gilt für das ¹³C{¹H} NMR-Spektrum.

Für Verbindung **24** werden im ¹H NMR-Spektrum breite Signale für den Carben-Co-Liganden erhalten. Dies deutet auf eine gewisse Dynamik in Lösung hin. Für das ¹³C{¹H} NMR-Spektrum sei nur die starke Tieffeldverschiebung vom Signal des Carben-Kohlenstoffs mit 185,2 ppm genannt.

Verbindung **25** zeigt im ¹H NMR-Spektrum keine Verbreiterung der Signale. Hier scheint in Lösung ein recht starres System vorzuliegen. Die NMR Spektren zeigen keine Auffälligkeiten. Das ¹³C{¹H} NMR-Spektrum zeigt wieder ein stark Tieffeld-verschobenes Signal für das Carben-Kohlenstoffatom bei 191,3 ppm.

Kristallstrukturanalyse: Von Verbindung **25** konnten farblose Einkristalle durch Abdampfen einer konzentrierten Lösung aus **25** in Toluol in der Kälte erhalten werden. Abbildung 122 zeigt die erhaltene Molekülstruktur.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen chiralen Raumgruppe P 1. Die Koordination um das Kupferatom lässt sich als trigonal planar beschreiben. Der N1-Cu1-N2-Winkel beträgt 93,13(8)° und ist deutlich kleiner als der ideale Winkel von 120°. Die N-Cu1-C15-Winkel sind mit 131,47(8)° und 135,39(8)° aufgeweitet. Die NHC-Einheit befindet sich verdreht zum Bisoxazolin-Liganden. Dies kann auf die Sterik der DIPP-Reste am NHC zurückzuführen sein. Die N-Cu1-Bindungen sind mit 1,9 Å im

Bereich von literaturbekannten Verbindungen.^[239,256] Die Cu1-C15-Bindung liegt ebenfalls im Bereich literaturbekannter Verbindungen.^[256,257] Legt man durch den Bisoxazolin-Liganden und den Fünfring des NHC's zwei Ebenen, erhält man einen Torsionswinkel von 70,52 °.

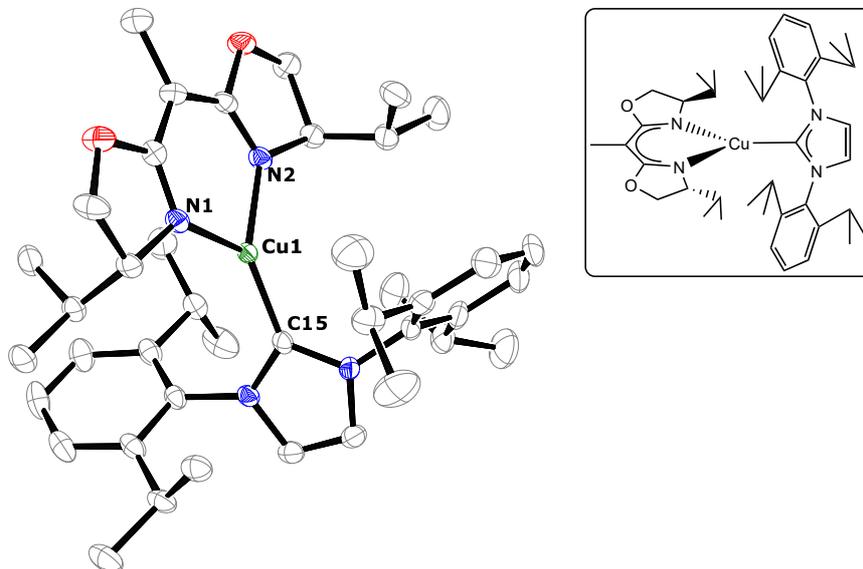


Abbildung 122: ORTEP-Darstellung von Verbindung **25** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Ellipsoide. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]: Cu1-N1 1,9809(19), Cu1-N2 1,9750(18), Cu1-C15 1,898(2); N1-Cu1-N2 93,13(8), N1-Cu1-C15 131,47(8), N2-Cu1-C15 135,39(8). Raumgruppe: P 1.

Von den Verbindungen **ZP-24/25** und **24** konnten bisher keine messbaren Einkristalle erhalten werden.

Photophysikalische Messungen:

Von Verbindung **24** konnte bei Raumtemperatur ein UV/VIS-Spektrum in 2-MeTHF und ein Emissionsspektrum im Festkörper aufgenommen werden (Abbildung 123a). Das Maximum liegt hier bei $\lambda_{\text{max}} = 457$ nm. Die Messung eines Anregungsspektrums war nicht möglich. Des Weiteren findet in Lösung keine Lumineszenz statt. Dies könnte auf die Rotation des Carbens in Lösung und damit vorhandenen Quenchingprozessen zusammenhängen.

In Abbildung 123b sind die Lumineszenzprozesse von Verbindung **25** dargestellt. Dieser Emittor luminesziert ebenfalls nur im Festkörper. Das UV/VIS-Spektrum zeigt Übergänge zwischen 300–400 nm, was auf CT-Übergängen schließen lässt. Das Lumineszenzmaximum befindet sich bei Raumtemperatur bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 450$ nm und bei 77 K bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 469$ nm. Die Anregung erfolgte bei beiden Temperaturen bei 306 nm. Die Anregungsspektren sind bei beiden Temperaturen ähnlich und weisen ein Maximum

bei $\lambda_{\max}^{\text{Exc}} = 362 \text{ nm}$ auf. Diese Banden sind breit und asymmetrisch. Anhand der bathochromen Verschiebung der Bande bei 77 K kann von einem Einfrieren des RISC und somit einer dominierenden Emission aus einem angeregten Triplettzustand ausgegangen werden.

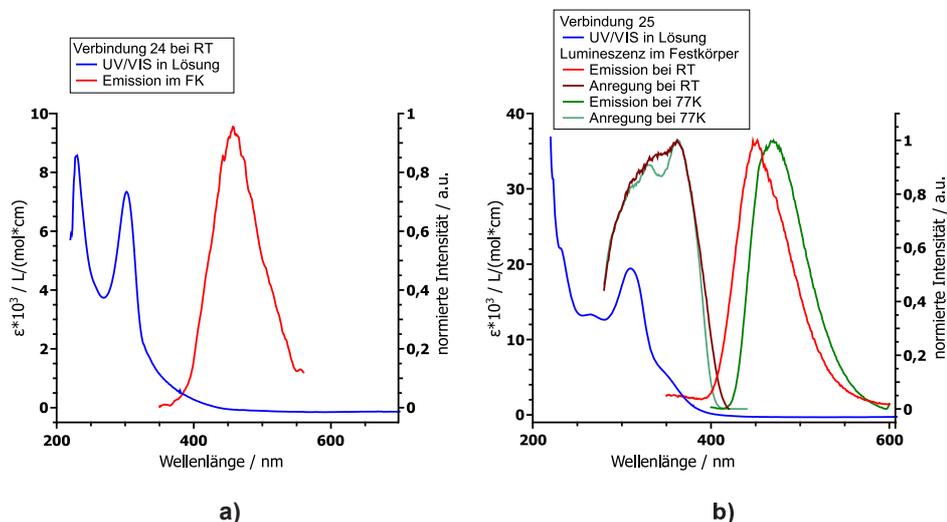


Abbildung 123: Lumineszenzspektren von a) Emitter 24 und b) Emitter 25. Die einzelnen Messparameter sind in den Legendes angegeben. Die spektroskopischen Daten der Banden sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Neben der Lumineszenz wurden auch die Lebensdauern im Festkörper untersucht. Diese sind in Abbildung 124 dargestellt. Bei Raumtemperatur kann der Zerfall biexponentiell angenähert werden und ergibt eine Minoritätskomponente von $\tau_1 = 1,88 \mu\text{s}$ (7 %) und eine Majoritätskomponente von $\tau_2 = 7,32 \mu\text{s}$ (93 %). Demnach scheinen bei Raumtemperatur zwei Prozesse vorzuliegen, deren angeregte Zustände Singulettcharakter aufweisen. Bei 77 K liegt ein monoexponentiell annäherbarer Zerfall vor ($\tau = 24,99 \mu\text{s}$). Hier wird scheinbar nur aus einem angeregten Zustand mit dominierendem Triplettcharakter emittiert.

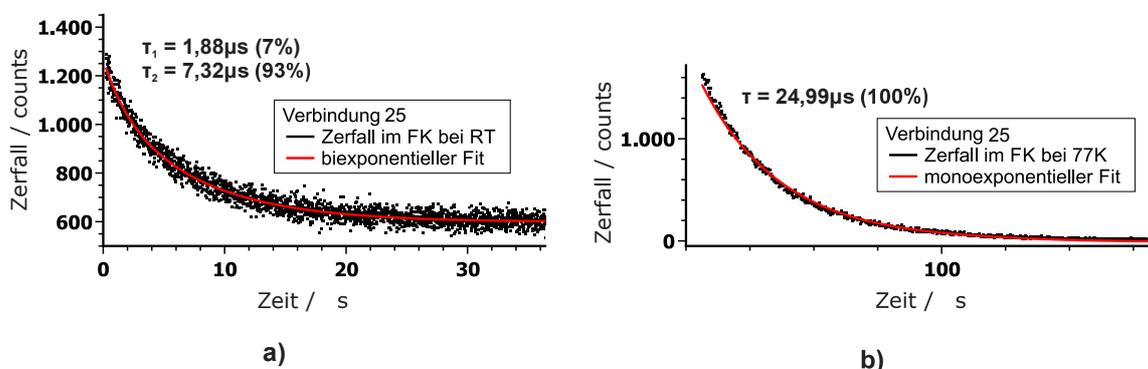


Abbildung 124: Gemessene Lebensdauern von Emitter 25 im Festkörper. a) Bei Raumtemperatur und b) bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 306 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, 77 \text{ K}) = 470 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}}(\text{FK}, \text{RT}) = 306 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}(\text{FK}, \text{RT}) = 450 \text{ nm}$

Die doch geringe Lebensdauer bei 77 K, im Vergleich zu den bisherigen Zerfällen, findet sich für ähnliche TADF-Carben-Systeme auch in der Literatur wieder.^[132] Die Erhöhung der Lebensdauer bei tiefen Temperaturen spricht demnach ebenfalls für einen TADF-Mechanismus. In Tabelle 28 sind die diskutierten Daten nochmal zusammengefasst.

Tabelle 28: Photophysikalische Daten von Emitter **24** und Emitter **25**. Hierbei beschreibt λ_{\max} das Maximum der Emissions-(Em) und Anregungsspektren (Exc) und τ die Lebensdauer der Zustände mit dem jeweiligen Anteil der erhaltenen Lebensdauern. $\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der Emissionsbande. Der Wert in den Klammern beschreibt die Wellenlänge λ_{exc} , bei der angeregt bzw. emittiert wurde.

	24 (FK)		25 (FK)			
	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ / nm	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}}$ / nm	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ / nm	$\lambda_{\max}^{\text{Exc}}$ / nm	$\lambda_{1/2}^{\text{Em}}$ / nm	τ / μs (%)
RT	457	–	450 (306)	362	425	1,88 (7) 7,32 (93)
77 K	–	–	469 (306)	362	441	24,99 (100)

Für alle drei Verbindungen konnten Drehwerte erhalten werden. Für Verbindung **ZP-24/25** beträgt dieser $[\alpha]_D^{20} = +36,00 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [4,5 mg/3,0 mL, abs. THF], für Verbindung **24** $[\alpha]_D^{20} = -35,38 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [2,6 mg/2,0 mL, abs. THF] und für Komplex **25** $[\alpha]_D^{20} = -261,6 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3,8 mg/2,0 mL, abs. THF]. Demnach liegen alle im Enantiomerenüberschuss vor.

DFT/ TDDFT: Die berechneten Grenzorbitale befinden sich bei Emitter **25** auf dem Liganden, Kupferatom bzw. den Phenylringen des Co-Liganden. Es ist ersichtlich, dass eine Überlappung stattfinden kann. Geht man davon aus, dass der NHC-Rest, zumindest im Festkörper, wie in Abbildung 125 vorliegt, kann von einem LLCT oder MLCT ausgegangen werden, wobei hier die Grenzorbitale nahezu orthogonal zueinander stehen.

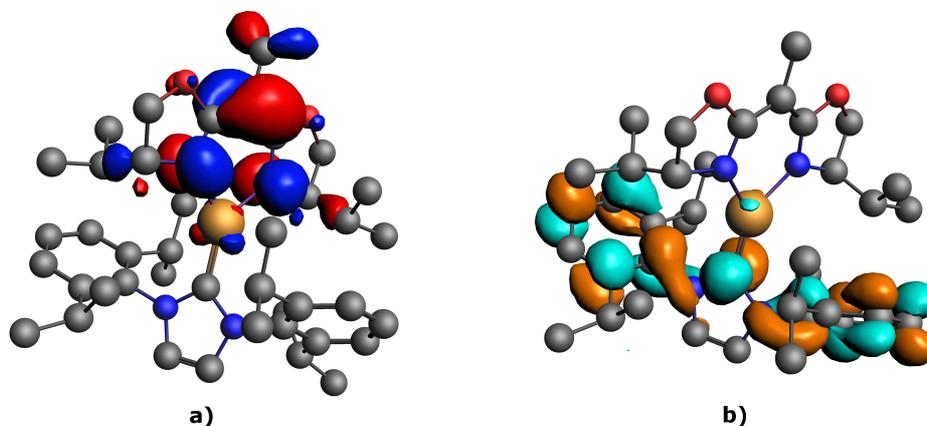


Abbildung 125: Grenzorbitale von Emitter **25**. a) HOMO auf dem BOX-Liganden und Cu(I), b) LUMO auf dem DIPP-NHC-Co-Liganden (Isovalue: 0,03).

Das berechnete Spektrum von **25** ist in Abbildung 126a dargestellt. Dieses ist im Vergleich zum Experimentellen circa 70 nm langwellig verschoben. Die Lage der Banden lässt sich gut mit dem Experimentellen vergleichen. Hierbei stellt der S_0 - S_5 -Übergang vermutlich einen $\pi\pi^*$ -Übergang dar. Die ersten vier Übergänge sind an der rechten Flanke der experimentellen UV/VIS-Bande zu finden. Abbildung 126b zeigt das aus den Daten abgebildete Jablonski-Termschema. Dieses zeigt einen Singulett-/ Triplettabstand von $\Delta E_{ST} = 28 \text{ meV}$ (226 cm^{-1}). Dies untermauert die experimentellen Daten zu einem TADF-Mechanismus in Verbindung **25**. Der Vergleich des theoretischen Singulett-/ Triplettabstands mit dem der experimentellen Daten zeigt eine deutliche Abweichung. Die experimentellen Daten liefern einen Abstand $\Delta E_{ST} = 112 \text{ meV}$. Dieser Wert liegt nur noch knapp im Bereich der für TADF-Emitter zulässigen Abstands für effizientes TADF.^[10]

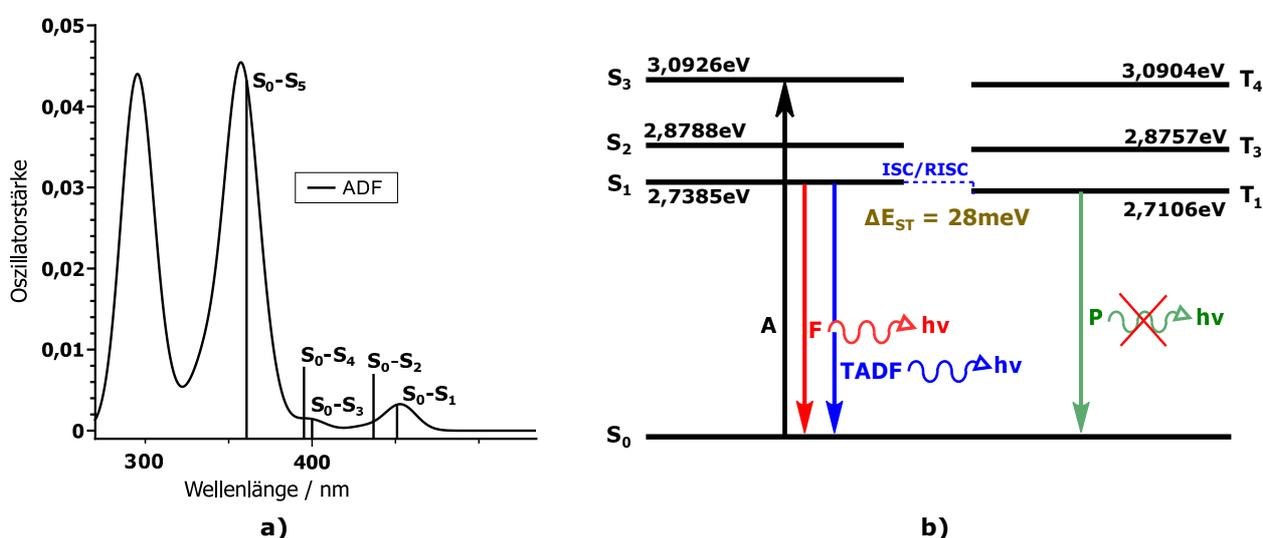


Abbildung 126: a) Theoretisch Berechnetes Spektrum von Verbindung **25** und Zuordnung der ersten fünf Singulettübergänge zu den jeweiligen Banden. Das Spektrum zeigt ein unverschobenes TDDFT-Spektrum und wurde mit einer Linienbreite von 28 nm unter der Annahme einer Gaussian Linienverbreiterung berechnet. b) Auf den berechneten Daten basierendes Jablonski-Termschema für die ersten drei Singulett und die ersten drei Triplettübergänge. Hierbei dient die Absorption in den S_3 -Zustand nur der Verdeutlichung. In welchen Zustand angeregt wird, kann nur abgeschätzt werden.

Abschließend kann gesagt werden, dass bei Emitter **25** anhand der experimentellen und theoretischen Daten mit hoher Wahrscheinlichkeit im Festkörper ein blauer TADF-Emitter vorliegt. Laut *Yersin et al.* ist diese Tatsache allerdings von der Lage der Grenzorbitale zueinander abhängig.^[132] Liegen diese coplanar, wird TADF erhalten, sind diese orthogonal zueinander angeordnet, wird nach einem anderen Emissionsmechanismus emittiert.

4.5.7. Zusammenfassung

Es wurden erfolgreich die Emitter **19–25** synthetisiert und charakterisiert. Außerdem konnte die Vorstufe **ZP-24/25** isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Vier der dargestellten Emitter lumineszieren im sichtbaren Bereich. In Tabelle 29 und 30 sind die Daten für diese Verbindungen nochmals übersichtlich dargestellt.

Tabelle 29: Zusammengefasste Daten für Verbindungen **19**, **20**, **21** und **25**. Alle Messwerte beziehen sich auf den Festkörper der jeweiligen Verbindung. $\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ beschreibt das Maximum der Emissions-(Em) bei Raumtemperatur (RT) und 77 K, sowie die experimentellen (exp) und berechneten (calc) Daten des Singulett-/Triplettabstands ΔE_{ST} . $\lambda_{1/2}$ beschreibt die Wellenlänge auf halber Höhe der ansteigenden Emissionskurve, $\Delta\lambda_{1/2}$ die Differenz dieser.

FK	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ (RT) / nm(eV)	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ (77 K) / nm(eV)	ΔE_{ST} (exp) / meV(nm)	ΔE_{ST} (calc) / meV
19	590 (2,1014)	611 (2,0292)	72 (21)	18
20	520 (2,3843) $\lambda_{1/2} = 485$ (2,5564)	525 (2,3616) $\lambda_{1/2} = 504$ (2,4600)	23 (5) $\Delta\lambda_{1/2} = 96$ (19)	42
21	505 (2,5662) $\lambda_{1/2} = 470$ (2,6379)	508 (2,4406) $\lambda_{1/2} = 482$ (2,5723)	15 (3) $\Delta\lambda_{1/2} = 66$ (12)	35
25	450 (2,7552) $\lambda_{1/2} = 425$ (2,9173)	469 (2,6436) $\lambda_{1/2} = 441$ (2,2,8114)	112 (19) $\Delta\lambda_{1/2} = 106$ (16)	28

Tabelle 30: Zusammengefasste Daten für Verbindungen **19–25**. Alle Messwerte beziehen sich auf den Festkörper der jeweiligen Verbindung. τ beschreibt die Lebensdauer der einzelnen Zustände der Verbindungen bei Raumtemperatur (RT) und 77 K, in Klammern ist bei bi-exponentieller Anpassung der prozentuale Anteil der, mit der entsprechenden Lebensdauer emittierten, Photonen angegeben.

FK	τ (RT) / μs (%)	τ (77 K) / μs (%)
19	–	8,1
20	2,99 (30) 7,54 (70)	234
21	0,32	367 (72) 182(28)
25	1,88 (7) 7,32 (93)	24,99

Emitter **20**, **21** und **25** lumineszieren hierbei im blauen Bereich, Emitter **19** im orangefarbenen. Für alle vier Verbindungen wird eine bathochrome Verschiebung des Emissionsspektrums und eine Erhöhung der Lebensdauer in der Kälte beobachtet. Dies lässt bei diesen vier Verbindungen auf TADF-Emitter schließen. Die Werte liegen hierbei im Bereich bekannter Cu(I)-TADF-Emitter.^[10,22]

Tabelle 31: Stokes-like-Shifts ($\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}}$) von Verbindungen **20**, **21** und **25**. Diese ergeben sich aus der Differenz der Maxima zwischen Emissions- und Anregungsspektrum. Wurde ein breites Maximum erhalten, wurde ein Mittelwert der Maxima gewählt. Bei mehreren Maxima wurde die Bande gewählt, die aufgrund ihrer Form am ehesten einem CT-Übergang entspricht.

	20	21	25
Lösung, RT			
$\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}}$ / nm	161	169	–
Festkörper, RT (77 K)			
$\Delta\lambda_{\text{Stokes-like}}$ / nm	143 (160)	134 (140)	88 (107)

Die Stokes-like-Shifts für **20** und **21** fallen eher groß aus (im Vergleich zu Verbindungen **19** und **25**), wie für Übergänge mit ausgeprägtem CT-Charakter zu erwarten ist. Je kleiner der erhaltene Stokes-like-Shift, desto geringer ist die Reorganisationsenergie im angeregten Zustand. In Lösung ist diese für die gemessenen Verbindungen immer größer als im Festkörper. Hier scheint Verbindung **25** die geringste Änderung im angeregten Zustand zu haben. Die Werte für Verbindungen **19** und **25** liegen im Bereich anderer CT-Verbindungen. ^[11,28,250]

Die theoretische Berechnung der Grenzorbitale ergab eine Separation des HOMO's und LUMOS's auf den einzelnen Ligandenteilen. Somit liegen in allen dargestellten Verbindungen hauptsächlich LLCT-Übergänge vor. Durch die geringe Beteiligung des Metalls am lumineszierenden Übergang kann mit großer Wahrscheinlichkeit von einer geringen Jahn-Teller-Verzerrung im angeregten Zustand ausgegangen werden, somit mit weniger strahlungslosen Desaktivierungsprozessen und einer Erhöhung der Quantenausbeute. Abschließend ließe sich dies nur durch weitere Berechnungen der einzelnen Verbindung im angeregten Singulett- und Triplettzustand zeigen und durch Messung der Quantenausbeute.

Tabelle 32 zeigt nochmals die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Verschiebungen für die dargestellten Verbindungen:

Tabelle 32: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Verschiebungen für Verbindungen **19–23**.

	19	20	21	22	23
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-11,9	-16,8 -18,9	-18,3 -20,9	-2,7	19,7

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Emitterverbindungen für potentielle Anwendungen in organischen Leuchtdioden (OLED's) synthetisiert und charakterisiert werden. Ein Schwerpunkt lag hier in der Synthese chiraler Verbindungen, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) zeigen. Hierfür wurden chirale Bisoxazolin-Liganden mit Kupfermesitylen und dem entsprechenden (Bis)phosphan- bzw. Carben-Co-Liganden umgesetzt, um die entsprechenden tetraedrischen bzw. trigonal-planaren Kupfer(I)-Komplexe zu erhalten (Abbildung 127).

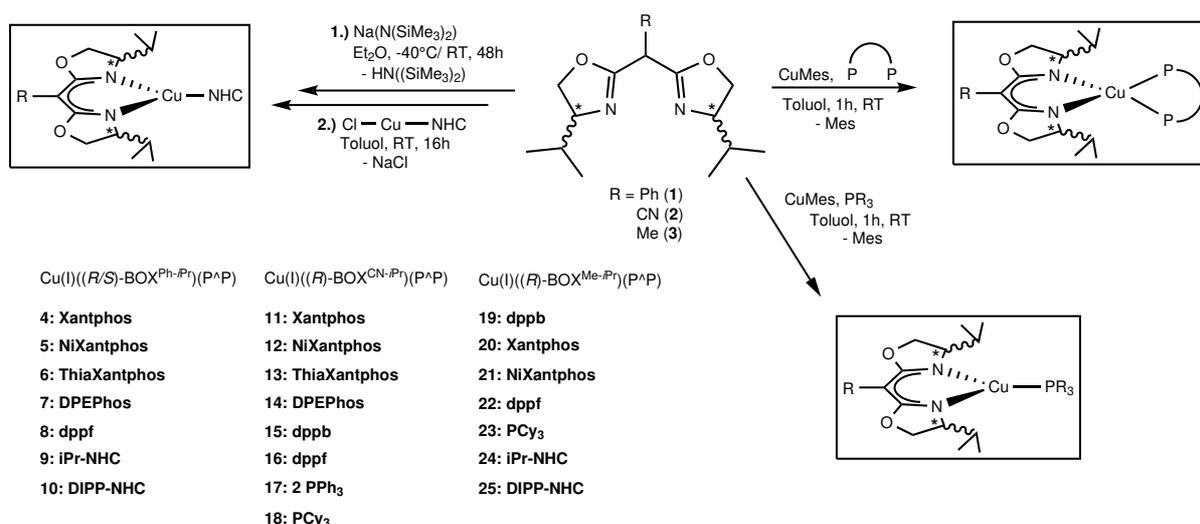


Abbildung 127: Darstellung chiraler Kupfer(I)-Komplexe.

Die Komplexe wurden auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Hierbei lag der Fokus auf den Messungen der Emission und der Lebensdauer der angeregten Zustände bei Raumtemperatur und bei 77 K, um Aussagen zu einem möglichen TADF-Mechanismus machen zu können. Hierbei zeigt ein Großteil der Emittier eine bathochrome Verschiebung ihres Emissionsmaximums beim Abkühlen. Außerdem zeigt ein Großteil der Emittier bei 77 K einen dominierenden angeregten Zustand mit Tripletcharakter. Das gemeinsame Vorkommen der beiden Effekte ist ein starker Hinweis darauf, dass die in dieser Arbeit hergestellten Kupfer-Komplexe TADF-Emitter darstellen.

Ein weitere Aspekt der photophysikalischen Messungen war die Untersuchung der Verschiebung der Emissionsmaxima der Komplexe bei Änderung der Reste am Liganden bzw. beim Austausch des Co-Liganden. Diese Beziehung ist in Abbildung 128 dargestellt. Man erkennt, dass fast alle Verbindungen im Festkörper unterhalb 500 nm, also im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums, emittieren. Durch den Austausch der Reste am Bisoxazolin-Liganden werden demnach nur minimale

Änderungen der Emissionswellenlänge erhalten. Die Änderung des Co-Liganden hat bei Verwendung ähnlicher Systeme nur einen geringen Einfluss auf die Verschiebung des Maximums. Um hier eine größere Verschiebung zu erhalten, müssten sich auch die elektronischen Eigenschaften deutlich stärker unterscheiden.

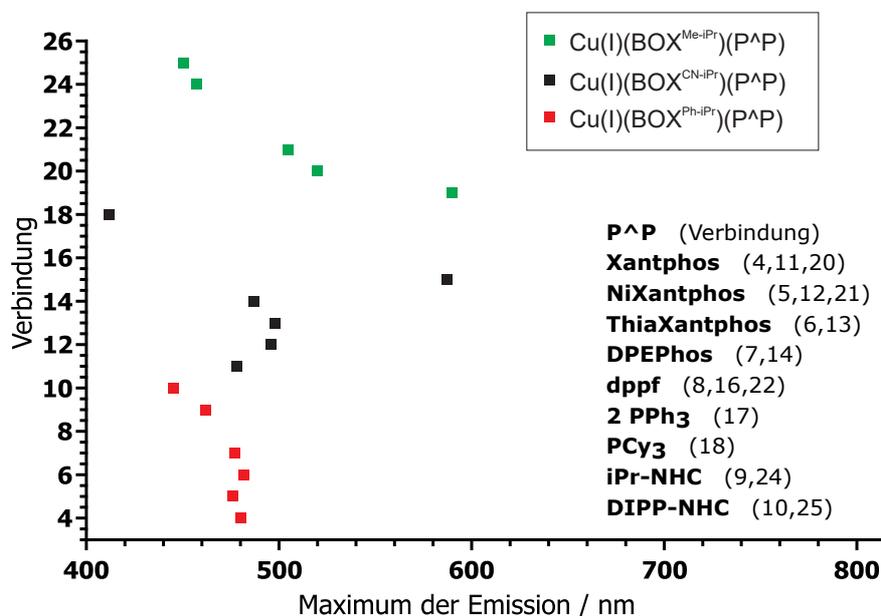


Abbildung 128: Beziehung zwischen den synthetisierten Verbindungen und ihren Emissionsmaxima im Festkörper im Bereich des sichtbaren Spektrums. Die Nummern der Verbindungen sind in Abbildung 127 einsehbar.

Der dritte Aspekt dieser Arbeit war die Einbringung von Chiralität in den Komplex. Dadurch sollen diese in die Lage versetzt werden zirkular polarisiertes Licht (CPL) zu emittieren. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Kupfer-Komplexe wurden, mindestens mit signifikantem Enantiomerenüberschuss oder sogar enantiomerenrein hergestellt. Bisher wurde allerdings nur Komplex **4** mittels CPL-Spektroskopie auch untersucht. Dieser Komplex zeigt allerdings eine eindeutige zirkular polarisierte Emission, welche für die beiden Enantiomere auch invertiert erhalten wird. Damit stellt **4** einen der ersten Kupfer-Komplexe dar, der als TADF-Emitter CPL zeigt.

6. Experimenteller Teil

6.1. Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle Arbeiten wurden, sofern nicht anders beschrieben in einem Handschuhkasten (*MBraun Unilab Glovebox*) oder mittels Standard-Schlenktechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt. Hierbei wurde über Phosphor(V)-oxid getrocknetes Argon verwendet. Glasgeräte wurden vor Verwendung bei 150 °C ausgeheizt, heiß zusammengesetzt und anschließend inertisiert.

Lösemittel wurden einer Lösemitteltrocknungsanlage (SPS: Solvent Purification System) der Firma *MBraun* entnommen, getrocknet und dreimal nach dem „Freeze-Pump-Thaw“-Verfahren entgast. Hierbei wurden die Lösemittel wie folgt getrocknet. Dichlormethan (DCM) über Phosphor(V)-oxid, Diethylether, Tetrahydrofuran (THF) und Toluol über Natrium und Hexamethyldisiloxan über Calciumhydrid. Benzol wurde über aktiviertes Aluminiumoxid geleitet. 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) wurde über Molsieb getrocknet und gelagert. *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden ohne zusätzliche Trocknung eingesetzt. N, N, N', N'-Tetramethylethyldiamin wurde mit einigen Tropfen *n*-Butyllithium versetzt, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend fraktioniert destilliert. Toluol-*d*₈ und THF-*d*₈ wurden mittels ausgeheiztem Molsieb (4 Å Porengröße) getrocknet. Deuteriertes Benzol wurde über Natrium destilliert. Die Entgasung der deuterierten Lösemittel erfolgte ebenfalls dreimal nach „Freeze-Pump-Thaw“. Alle Lösemittel wurden unter Schutzgas über Molsieb (4 Å Porengröße) gelagert. Der Lösemitteltransfer erfolgte mittels Spritzen-, Septum- und Kanülentechnik. Filtrationen wurden mittels Spritzenfilter durchgeführt.

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden über *Sigma Aldrich* und *abcr Chemicals* bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Mesitylkupfer^[258], CuCl(IPr) und CuCl(IDIPP)^[259] wurde nach Literaturvorschrift dargestellt. Thioxantphos^[260] wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert und eingesetzt. Die Reinheit literaturbekannter Verbindungen wurde über ¹H NMR-Spektroskopie bestimmt.

6.2. Analytik

6.2.1. Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanzspektren wurden an einem Bruker DRX-250 Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm ATM Probenkopf, einem Bruker AVIII-300 Nanobay Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm BBFO Probenkopf, einem Bruker AVII+400 Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm QNP Probenkopf und einem Bruker AVII+500 Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm ATM oder einem 5 mm TBO Probenkopf und einem Aufbau für Messungen bei variabler Temperatur aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ wurde in ppm relativ zu externen Standards angegeben und auf das Protonenrestsignal des jeweiligen deuterierten Lösemittels referenziert (Tabelle 33).^[261]

Tabelle 33: Häufigkeit, Spektrometerdaten und Standards einiger NMR aktiven Kerne.^[262]

Kern	nat. Häufigkeit / %	Spektrometerfrequenz / MHz				Referenz	Frequenzverhältnis
		DRX-250	AVIII-300	AVII+400	AVII+500		
^1H	99,9885	250,13	300,13	400,13	500,46	Me_4Si	100,00000
^{13}C	1,07	62,90	75,47	100,13	125,77	Me_4Si	25,14502
^{31}P	100	101,25	121,49	161,98	202,46	H_3PO_4 (85 %-ig)	40,48074

Die Multiplizität der Signale wurde hierbei wie folgt angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, pt = Pseudotriplett, q = Quartett, dsept = Dublett vom Septett, m = Multiplett, br = Breites Signal.

Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale erfolgte mittels ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135 Spektren. Die Zuordnung der Phosphorsignale erfolgte mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren. Soweit nicht anders angegeben wurden sämtliche Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

6.2.2. Röntgenstrukturanalyse

Die Bestimmung der Kristallstrukturen erfolgte mittels eines Bruker Smart APEX II Diffraktometers mit Graphit-Monochromator und Mo- K_α -Strahlung. Die Prozessierung der Daten erfolgte mittels Bruker's APEX2 v2011.8-0 mit SADABS für die Absorptionskorrektur, SAINT für die Datenreduktion und SHELXS zur Strukturlösung. Die Verfeinerung der Strukturen wurde entweder über die Benutzeroberfläche WinGX 1.70.01 oder GUI ShelXle mit SHELXL durchgeführt.^[263-270] Die Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mittels des Programms ORTEP-3 v2013.1.^[271] Stark fehlgeordnete Lösemittelmoleküle wurden mittels PLATON/ SQUEEZE entfernt.^[272,273]

6.2.3. Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden von Herrn Wolfgang Bock am Institut für Anorganische Chemie an der Universität Tübingen mit einem vario MICRO cube Analyzer durchgeführt.

6.2.4. Optische Spektroskopie

Die Probenpräparation erfolgte immer unter Argonatmosphäre in einem Handschuhkasten. Die Messungen erfolgten zum Teil durch Kooperation mit AG Seitz (W. Leis, Universität Tübingen).

UV/VIS-Messungen wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 35 Zweistrahlsspektrometer durchgeführt. Als Lösemittel wurde meist abs. 2-MeTHF verwendet. Die Probenpräparation der Kupferkomplexe erfolgte unter Argonatmosphäre in einem Handschuhkasten. Die Konzentration betrug bei Diesen immer circa $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Gemessen wurde in einer Quarzglasküvette mit Teflonstopfen ($d = 0,1 \text{ cm}$). Als Referenz wurde abs. 2-MeTHF ebenfalls in einer Quarzglasküvette ($d = 1 \text{ cm}$) verwendet. Des Weiteren wurde eine Messung mit reinem 2-MeTHF in einer $d = 0,1 \text{ cm}$ Küvette durchgeführt. Die Differenz aus den erhaltenen Messdaten der Verbindungen in der 1 mm Küvette und der Messung des reinen 2-MeTHFs in der 0,1 cm Küvette ergaben die verwendeten Messdaten für die Kupferkomplexe dieser Arbeit. Die Präparation der BOX-Liganden erfolgte unter Luft bei einer Konzentration von $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Hierbei wurde ebenfalls eine Quarzglasküvette mit Teflonstopfen verwendet ($d = 1 \text{ cm}$) und gegen eine Referenzlösung (reines 2-MeTHF; $d = 1 \text{ cm}$) gemessen. Bei abweichenden Lösemitteln wurde analog vorgegangen.

Lumineszenzmessungen wurden im Festkörper und in Lösung bei einer Konzentration von $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ für die BOX-Liganden und $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ für die Kupferkomplexe in abs. 2-MeTHF an den folgenden Geräten durchgeführt.

1.) *Horiba Fluorolog-3 DF* Spektrometer mit einer 450 W Xenon Lampe für steady state Messungen. Als Detektor wurde eine Hamamatsu R2658P PMT Einheit ($200 \text{ nm} < \lambda_{em} < 1010 \text{ nm}$) verwendet. Die Monochromatisierung erfolgte mit einem Doppelgittermonochromator für die Anregung (1200 Linien/mm, 330 nm blaze) und einem Eingittermonochromator für die Emission (1200 Linien/mm, 500 nm blaze). Je nach Intensität der Emission wurde entweder in einem 90° -Winkel oder in Front Phase gemessen. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper wurde in einem NMR Glasröhrchen gemessen. Bei

Tieftemperaturmessungen (77 K) wurde ein flüssig Stickstoff Dewar aus Quarz verwendet.

Für Messungen bei Temperaturen < 77 K wurde ein DE-204SE-4K-Kryostat mit Heliumkreislauf und ARS-4HW-Kompressor verwendet. Die Messung erfolgte hierbei im Ölpumpen-Vakuum bei ca. 10^{-3} hPa in einem Quarzröhrchen ($d = 2$ mm) mit Teflonstopfen.

2.) *Perkin Elmer LS55* Spektrometer mit einer Xenon-Blitzlichtlampe als Lichtquelle. In Lösung wurde hier eine Quarzglasküvette mit Teflonstopfen ($d = 1$ cm) verwendet. Für Messungen im Festkörper wurde eine Festkörperküvette mit entsprechendem Probenhalter verwendet.

3.) *PTI Quantmaster QM4* Spektrometer mit einer kontinuierlichen 75 W Xenon Gasentladungslampe. Die Monochromatisierung erfolgte mittels Eingittermonochromatoren für die Emission (1200 Linien/mm, 500 nm blaze) und die Anregung (1200 Linien/mm, 300 nm blaze). Die Probenpräparation erfolgte analog zu der an Gerät 1.).

Die Messung der **Quantenausbeute** mittels **relativer Methode** erfolgte an Spektrometer 1.) bei Raumtemperatur in Lösung. Als Referenz dienten, verschieden konzentrierte, zuvor hergestellte Chininlösungen in 1 %-iger wässriger H_2SO_4 .^[243]

Die Messung der **Lebensdauer** (τ) der Kupferverbindungen erfolgte im Festkörper bei Raumtemperatur und Tieftemperatur und wurde an einem *Horiba Fluorolog-3 DF*- Spektrometer mit einer gepulsten Xenon-Blitzlichtlampe (Hamamatsu L4633: Pulsweite ca. $1,5 \mu\text{s}$ FWHM) für Lebenszeiten $\tau > 10 \mu\text{s}$ (tiefe Temperaturen) durchgeführt. Bei Raumtemperatur wurde eine LED mit einer Anregungswellenlänge von 308 nm verwendet ($\tau < 10 \mu\text{s}$). Die Datenanalyse erfolgte über die DAS Analysis Software von *Horiba*. Die Lebensdauern wurden durch einen exponentiellen Fit des gemessenen Zerfalls erhalten. Hierbei wurden die Daten am Anfang des Zerfalls ausgespart um die Pulsbreite der Lampe nicht mit einzuberechnen.

ECD- und **CPL**-Messungen wurden von Lorenzo Di Bari und Francesco Zinna an der Universität Pisa durchgeführt. ECD-Spektren wurden hierbei an einem Jasco J-715 Spektropolarimeter aufgenommen. CPL-Messungen wurden an einem selbst gebauten Spektrofluoropolarimeter durchgeführt.^[274] Hierbei wurde mit einer LED bei 365 nm angeregt (4s Integrationszeit, ca. 10 nm Spaltbreite, 4

Akkumulierungen). Die Konzentration in abs. THF betrug immer ca. $2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Drehwerte wurden mit einem Perkin Elmer Polarimeter341 in 10 cm Küvetten gemessen. Die Messtemperatur betrug hierbei 20 °C und es wurde mit Licht der Na-*D*-Linie (589 nm) gemessen. Die Probenpräparation für luftempfindliche Verbindungen erfolgte ebenfalls in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre

6.2.5. Elektrochemische Messungen

Cyclovoltammetrie (CV)- und **Differentielle Pulsvoltammetrie (DPV)**-Messungen wurden an der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe Scheele durchgeführt. Diese wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem Handschuhkasten unter Verwendung eines CHI760E Bipotentiostats (CH-Instruments) durchgeführt. Hierbei wurde eine drei-Elektroden-Anordnung in einer bereits beschriebenen aus Vollglas bestehenden elektrochemischen Zelle verwendet.^[275] Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode ($d = 3 \text{ mm}$; Metrohm part Nr. 6.1204.310), als Gegenelektrode ein Platindraht und als Doppelreferenzelektrode ein Haber-Luggin-System mit einem Ag/Ag⁺ Referenz System (die Silberelektrode ist hierbei in eine 0,1 M AgClO₄-Lösung in 0,1 M NBu₄PF₆/CH₃CN getaucht, bezogen auf einen bekannten Aufbau der Referenzelektrode^[276]). Die elektrochemische Zelle war mit 12 mL einer 0,1 M NBu₄PF₆/THF-Lösung für Hintergrundmessungen gefüllt. Im Anschluss wurde in 200 μL -Schritten (bis 800 μL ; 5 mg/mL in 0,1, M NBu₄PF₆/THF-Lösung) die entsprechende Lösung des Komplexes zugegeben und die vorher beschriebene Messung wiederholt. Hierbei wurden die CV-Messungen mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0,05 V/s und 5 V/s ausgeführt. Für DPV-Messungen betrug die Pulsamplitude 0,05 V. Im oxidativen Bereich wurde der Hintergrundstrom von den erhaltenen Messdaten abgezogen. Alle Potentiale wurden gegen das externe Referenz Redox-Paar Ferrocen/Ferrocenium-Kation skaliert, dem formalen Potential, welches in der selben Zelle und Lösungsmittel-Elektrolyt-Kombination mit $186 \pm 1 \text{ mV}$ gegen das Ag/Ag⁺-Referenzsystem gemessen wurde.

6.2.6. Massenspektrometrie

EI-Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 95 (Thermo Scientific) der Firma MASCOM GmbH Bremen aufgenommen. Dies geschah mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV und einem Verdampfungsgradienten von 30 °C bis 350 °C. Die Temperatur der Ionenquelle lag bei 200 °C. Die pro-

gnostizierte Isotopenverteilung wurde bei einer Verdampfungstemperatur von 350 °C detektiert.

6.2.7. Quantenmechanische Rechnungen

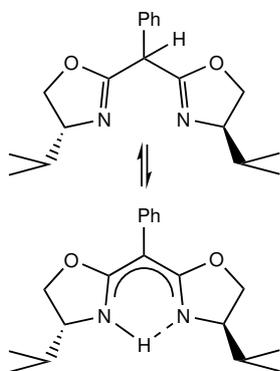
Für quantenmechanische Rechnungen wurde auf Rechenressourcen des bwForCluster JUSTUS Ulm zugegriffen. Hierbei wurde das Programm Amsterdam Density Functional (ADF v2017.105) verwendet.^[277–279]

Geometrieoptimierungen wurden ausgehend von den experimentell gefundenen Molekülstrukturen mittels Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) durchgeführt. Hierbei wurden die mit ORTEP-3 generierten xyz-files verwendet. Als Austauschfunktional wurde das General Gradient Approximation (GGA) Funktional revPBE^[280] mit der Grimme Dispersionskorrektur-D3^[281] verwendet. Als relativistische Korrektur wurde die Zeroth Order Regular Approximation (ZORA) eingesetzt.^[282,283] Für alle Atome wurde ein TZP-Basissatz auf der Basis von Slater-Typ Orbitalen (STO's) benutzt.^[284,285] Die Berechnung der Valenzelektronen erfolgte mit einem effektiven Kernpotential „Frozen Core“ = large.

Zeitabhängige (Time Dependent) DFT-Rechnungen (TDDFT) wurden mittels der zuvor geometrieoptimierten Struktur durchgeführt. Hierbei wurde das Hybrid-Funktional B3LYP mit Grimme Dispersionkorrektur-D3 benutzt.^[286–288] Die Berechnung der ersten 20 angeregten Singulett- und Triplettzustände erfolgte auf Basis der Einkomponentennäherung ZORA. Für alle Atome wurde ein TZP-Basissatz verwendet. Zur Beschleunigung der Rechnungen diente ein QZ4P-Slater „Fit Set“. Die Valenzelektronen wurden mit einem effektiven Kernpotential mit Frozen Core = none beschrieben. Hierbei wurden folgende Elektronen der jeweiligen Schalen dem Kernpotential des jeweiligen Elements zugeschrieben: H(klassisch), C[1s], N[1s], P[2p], O[1s], Cu[3p], wobei die Spin-Bahn-Kopplung störungstheoretisch berücksichtigt wurde.^[289]

6.3. Ligandsynthesen

6.3.1. (*R*)-BOX^{Ph-^{*i*}PrH} ((*R*)-1)



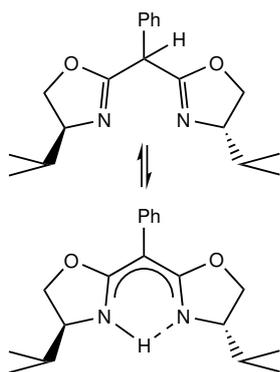
In einen intertisierten Schlenkkolben werden 800 mg (7,75 mmol) D-Valinol (entspricht dem (*R*)-Enantiomer) vorgelegt und 0,85 mL (3,88 mmol) Diethylphenylmalonat zugegeben. Die Lösung wird anschließend 2 Tage bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene gelbe Öl am HV getrocknet. Durch Koevaprieren mit Ethylacetat kann ein farbloser Feststoff erhalten werden, welcher wenn nötig durch Umkristallisation aus Ethylacetat und Ethanol aufgereinigt werden kann. Ausbeute von *N*¹,*N*³-Bis[(2*R*)-3-methylbutan-2-yl]-2-phenylmalonamid: 756 mg (*M* = 350,46 g/mol, 56 %).

1,19 g (3,39 mmol) *N*¹,*N*³-Bis[(2*R*)-3-methylbutan-2-yl]-2-phenylmalonamid werden in 20,0 mL abs. DCM gelöst, 2,37 mL (16,9 mmol) Triethylamin zugegeben, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren 0,79 mL (10,2 mmol) Methansulfonylchlorid langsam zugetropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 4 h gerührt. Die orangefarbene Suspension wird mit 10,0 mL DCM verdünnt und auf 10,0 mL ges. NH₄Cl-Lösung gegossen. Die wässrige Phase wird mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zu einem orangefarbenen Feststoff konzentriert. Das entstandene Bismesylat wird anschließend ohne weitere Aufreinigung mit 10,0 mL 0,5 M NaOH (Wasser/MeOH 1/1) versetzt und 4 h unter reflux gerührt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 699 mg (*M* = 314,43 g/mol, 66 %, bezogen auf das Phenylmalonamid).

Tautomer N-H: ¹H NMR (Tol-*d*₈, 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,65 (d, ³*J*_{HH} = 6,7 Hz, 6H, CH₃(^{*i*}Pr)-a), 0,88 (d, ³*J*_{HH} = 6,6 Hz, 6H, CH₃(^{*i*}Pr)-b), 1,38 (dsept, ³*J*_{HH} = 6,8 Hz, ³*J*_{HH} = 6,7 Hz, 2H, CH(^{*i*}Pr)-a/b), 3,37 (dt, ³*J*_{HH} = 8,5 Hz, ³*J*_{HH} = 7,0 Hz, 2H, NCHCH₂), 3,53 (dd, ²*J*_{HH} = 7,1 Hz, ³*J*_{HH} = 8,3 Hz, 2H, CH₂), 3,79 (pt, |²*J*_{HH}+³*J*_{HH} = 16,8 Hz|, 2H, CH₂), 7,05 – 7,07 (m, 1H, Ph-*H*(p)), 7,25 – 7,29 (m, 2H, Ph-*H*(m)), 7,60 – 7,62 (m, 2H, Ph-*H*(o)), 10,07 (s, br, NH). ¹³C{¹H} NMR (Tol-*d*₈, 100,6 MHz): δ (ppm) = 18,6 (s, CH₃(^{*i*}Pr)-a), 18,9 (s, CH₃(^{*i*}Pr)-b), 33,4 (s, CH(^{*i*}Pr)), 66,8 (s, NCHCH₂), 70,7 (s, CH₂), 75,6 (s, NCCPhCN), 124,9 (s, Ph-*C*(p)), 127,5 (s, Ph-*C*(m)), 131,9 (s, Ph-*C*(o)), 136,4 (s, Ph-*C*(ipso)), 166,2 (s, NCO).

Tautomer C-H: $^1\text{H NMR}$ (**Tol- d_8** , **400,11 MHz**): δ (ppm) = 0,74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -a), 0,86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -b), 1,47 – 1,56 (m, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})$ -a/b), 3,58 – 3,67 (m, 4H, NCHCH_2 , CH_2), 3,81 (m, 2H, CH_2), 4,81 (s, NCCCHCN), 7,03 (m, 1H, Ph-H(p)), 7,11 – 7,14 (m, 2H, Ph-H(m)), 7,52 – 7,55 (m, 2H, Ph-H(o)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **NMR** (**Tol- d_8** , **100,6 MHz**): δ (ppm) = 18,5 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -a), 18,7 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -b), 33,0 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})$), 33,1 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})$), 46,5 (s, NCCCN), 70,4 (s, CH_2) 70,5 (s, CH_2), 72,6 (s, NCHCH_2), 72,7 (s, NCHCH_2), 125,4 (s, Ph-C(p)), 128,4 (s, Ph-C(m)), 129,9 (s, Ph-C(o)), 136,0 (s, Ph-C(ipso)), 163,9 (s, NCO). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (%): C 72,58, H 8,33, N 8,91; gef. C 71,76, H 8,24, N 8,77. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = +16,24 \pm 1 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [9, 2 mg/1, 8 mL, CHCl_3].

6.3.2. (*S*)- $\text{BOX}^{\text{Ph-}^i\text{Pr}}\text{H}$ ((*S*)-1)



In einen intertisierten Schlenkkolben werden 5,00 g (47,7 mmol) L-Valinol (entspricht dem (*S*)-Enantiomer) vorgelegt, in 12,0 mL abs. Toluol gelöst und 5,15 mL (23,9 mmol) Diethylphenylmalonat zugegeben. Die Lösung wird anschließend 2 Tage bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene gelbe Öl am HV getrocknet. Durch Koevaprieren mit Ethylacetat kann ein farbloser Feststoff erhalten werden, welcher wenn nötig durch Umkristallisation aus Ethylacetat und Ethanol aufgereinigt werden kann. Ausbeute von N^1, N^3 -Bis[(2*S*)-3-methylbutan-2-yl]-2-phenylmalonamid: 8,38 g ($M = 350,46$ g/mol, 100 %).

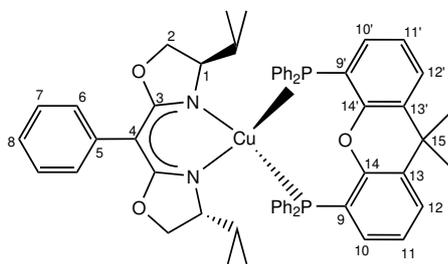
8,38 g (23,9 mmol) N^1, N^3 -Bis[(2*S*)-3-methylbutan-2-yl]-2-phenylmalonamid werden in 35,0 ml DCM gelöst, 16,5 mL (118 mmol) Triethylamin zugegeben, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren 5,60 mL (72,0 mmol) Methansulfonylchlorid langsam zugetropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 4 h gerührt. Die orangefarbene Suspension wird mit 25,0 mL DCM verdünnt und auf 25,0 mL ges. NH_4Cl -Lösung gegossen. Die wässrige Phase wird mit DCM (3 x 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zu einem orangefarbenen Feststoff konzentriert. Das entstandene Bismesylat wird anschließend ohne weitere Aufreinigung mit 25,0 mL 0,5 M NaOH (Wasser/MeOH 1/1) versetzt und 4 h unter reflux gerührt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 4,16 g ($M = 314,43$ g/mol, 55 %).

Tautomer N-H: $^1\text{H NMR}$ (Tol- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -a), 0,88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -b), 1,38 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})$ -a/b), 3,37 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 2H, NCHCH_2), 3,53 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 2H, CH_2), 3,79 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 16,8$ Hz, 2H, CH_2), 7,05 – 7,07 (m, 1H, Ph- $H(\text{p})$), 7,25 – 7,29 (m, 2H, Ph- $H(\text{m})$), 7,60 – 7,62 (m, 2H, Ph- $H(\text{o})$), 10,07 (s, br, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Tol- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 18,6 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -a), 18,9 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -b), 33,4 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})$), 66,8 (s, NCHCH_2), 70,7 (s, CH_2), 75,6 (s, NCCPhCN), 124,9 (s, Ph- $C(\text{p})$), 127,5 (s, Ph- $C(\text{m})$), 131,9 (s, Ph- $C(\text{o})$), 136,4 (s, Ph- $C(\text{ipso})$), 166,2 (s, NCO).

Tautomer C-H: $^1\text{H NMR}$ (Tol- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -a), 0,86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -b), 1,47 – 1,56 (m, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})$ -a/b), 3,58 – 3,67 (m, 4H, NCHCH_2 , CH_2), 3,81 (m, 2H, CH_2), 4,81 (s, NCCPhCN), 7,03 (m, 1H, Ph- $H(\text{p})$), 7,11 – 7,14 (m, 2H, Ph- $H(\text{m})$), 7,52 – 7,55 (m, 2H, Ph- $H(\text{o})$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Tol- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 18,5 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -a), 18,7 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ -b), 33,0 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})$), 33,1 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})$), 46,5 (s, NCCCN), 70,4 (s, CH_2), 70,5 (s, CH_2), 72,6 (s, NCHCH_2), 72,7 (s, NCHCH_2), 125,4 (s, Ph- $C(\text{p})$), 128,4 (s, Ph- $C(\text{m})$), 129,9 (s, Ph- $C(\text{o})$), 136,0 (s, Ph- $C(\text{ipso})$), 163,9 (s, NCO). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (%): C 72,58, H 8,33, N 8,91; gef. C 71,25, H 8,10, N 8,51. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -15,07 \pm 0,6 \frac{\text{c}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [9, 2 mg/1, 8 mL, CHCl_3].

6.4. Komplexverbindungen

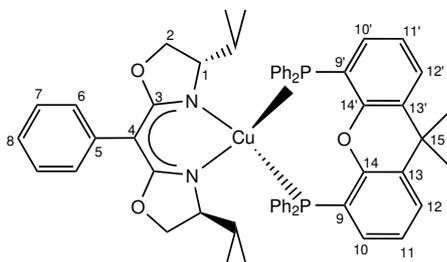
6.4.1. $\text{Cu}(\text{I})((R)\text{-BOX}^{\text{Ph-}^i\text{Pr}})(\text{Xantphos})$ ((R)-4)



50,6 mg (0,16 mmol) 2,2'-Phenylmethylenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 29,4 mg (0,16 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 93,2 mg (0,16 mmol) 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen

Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan ausgefällt. Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen hellgelben Feststoff. Ausbeute: 139 mg ($M = 955,6$ g/mol, 90 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = -0,36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 0,03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 0,18 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 1H, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-a}$), 0,45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 0,73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 1,44 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 1,93 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 2,13 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-b}$), 2,54 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 3,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 1H, H-1a), 3,33 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 17,2$ Hz, 1H, H-2a), 3,46 – 3,51 (m, 2H, H-2a/b), 3,77 – 3,58 (m, 2H, H-1b, H-2b), 6,60 – 6,64 (m, 2H, H-10/10'), 6,79 – 6,84 (m, 1H, H-8), 6,89 – 7,16 (m, 14H, H-11/11'; H-7; Ph- $H(\text{o/m/p})\text{-b/b'}$), 7,25 – 7,37 (m, 8H, H-6; Ph- $H(\text{m/p})\text{-a/a'}$), 7,54 – 7,56 (m, 2H, H-12/12'), 7,63 – 7,71 (m, 4H, Ph- $H(\text{o})\text{-a/a'}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 62,9 MHz):** δ (ppm) = 14,1 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 14,4 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 19,4 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 19,6 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 22,9 (s, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 31,3 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-a}$), 32,2 (s, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 32,4 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-b}$), 36,9 (s, C-15), 65,0 (s, C-2a), 65,2 (s, C-2b), 70,3 (s, C-1a), 70,7 (s, C-4), 71,7 (s, C-1b), 122,7 (s, C-8), 124,3 (m, C-9), 125,2 (m, C-11), 125,4 (m, C-11'), 125,9 (m, C-9'), 126,2 (s, C-12), 126,3 (s, C-12'), 126,6 (s, C-7), 128,6 (m, Ph- $C(\text{m})\text{-b/b'}$), 128,8 – 129,4 (m, Ph- $C(\text{m})\text{-a/a'}$; Ph- $C(\text{p})\text{-b/b'}$), 130,5 (s, Ph- $C(\text{p})\text{-a}$), 130,8 (s, Ph- $C(\text{p})\text{-a'}$), 131,0 (s, C-10), 131,4 (s, C-10'), 132,9 (m, Ph- $C(\text{o})\text{-b/b'}$), 133,5 (s, C-6), 134,6 (m, Ph- $C(\text{ipso})\text{-a}$), 134,9 (m, C-13/13'), 135,3 (m, Ph- $C(\text{ipso})\text{-a'}$), 135,8 (m, Ph- $C(\text{ipso})\text{-b}$), 136,8 (m, Ph- $C(\text{o})\text{-a}$), 136,9 (m, Ph- $C(\text{ipso})\text{-b'}$), 137,2 (m, Ph- $C(\text{o})\text{-a'}$), 141,9 (s, C-5), 156,6 (m, C14/14'), 168,6 (m, C-3a), 168,8 (m, C-3b). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 161,9 MHz):** δ (ppm) = -16,0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 153,4$ Hz), -18,1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 153,4$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{58}\text{H}_{57}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 72,90, H 6,01, N 2,93; gef. C 72,95, H 5,93, N 2,84. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -41 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2, 1 mg/2, 0 mL, abs. THF].

6.4.2. Cu(I)((*S*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(Xantphos) ((*S*)-4)

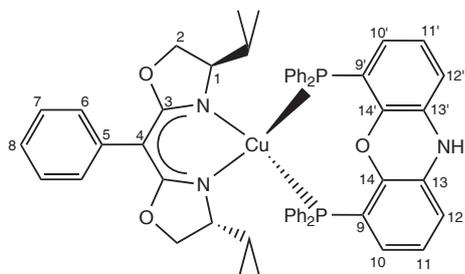
100 mg (0,32 mmol) 2,2'-Phenylmethylenbis[(4*S*,4'*S*)-isopropyl-2-oxazolin] und 61,2 mg (0,32 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 184 mg (0,32 mmol) 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen

Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan ausgefällt. Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen hellgelben Feststoff. Ausbeute: 164 mg ($M = 955,6 \text{ g/mol}$, 54 %).

¹H NMR (THF-*d*₈, 400,11 MHz): δ (ppm) = -0,36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-a}$), 0,03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-a}$), 0,18 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\textit{iPr})\text{-a}$), 0,45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-b}$), 0,73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-b}$), 1,44 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 1,93 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 2,13 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\textit{iPr})\text{-b}$), 2,54 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 3,9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,7 \text{ Hz}$, 1H, H-1a), 3,33 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 17,2 \text{ Hz}$, 1H, H-2a), 3,46 – 3,51 (m, 2H, H-2a/b), 3,77 – 3,58 (m, 2H, H-1b, H-2b), 6,60 – 6,64 (m, 2H, H-10/10'), 6,79 – 6,84 (m, 1H, H-8), 6,89 – 7,16 (m, 14H, H-11/11'; H-7; Ph-*H*(o/m/p)-b/b'), 7,25 – 7,37 (m, 8H, H-6; Ph-*H*(m/p)-a/a'), 7,54 – 7,56 (m, 2H, H-12/12'), 7,63 – 7,71 (m, 4H, Ph-*H*(o)-a/a'). **¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100,6 MHz):** δ (ppm) = 14,1 (s, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-a}$), 14,4 (s, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-b}$), 19,4 (s, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-b}$), 19,6 (s, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-a}$), 22,9 (s, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 31,3 (s, $\text{CH}(\textit{iPr})\text{-a}$), 32,2 (s, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 32,4 (s, $\text{CH}(\textit{iPr})\text{-b}$), 36,9 (s, C-15), 65,0 (s, C-2a), 65,2 (s, C-2b), 70,3 (s, C-1a), 70,7 (s, C-4), 71,7 (s, C-1b), 122,7 (s, C-8), 124,3 (m, C-9), 125,2 (m, C-11), 125,4 (m, C-11'), 125,9 (m, C-9'), 126,2 (s, C-12), 126,3 (s, C-12'), 126,6 (s, C-7), 128,6 (m, Ph-*C*(m)-b/b'), 128,8 – 129,4 (m, Ph-*C*(m)-a/a'; Ph-*C*(p)-b/b'), 130,5 (s, Ph-*C*(p)-a), 130,8 (s, Ph-*C*(p)-a'), 131,0 (s, C-10), 131,4 (s, C-10'), 132,9 (m, Ph-*C*(o)-b/b'), 133,5 (s, C-6), 134,6 (m, Ph-*C*(ipso)-a), 134,9 (m, C-13/13'), 135,3 (m, Ph-*C*(ipso)-a'), 135,8 (m, Ph-*C*(ipso)-b), 136,8 (m, Ph-*C*(o)-a), 136,9 (m, Ph-*C*(ipso)-b'), 137,2 (m, Ph-*C*(o)-a'), 141,9 (s, C-5), 156,6 (m, C14/14'), 168,6 (m, C-3a), 168,8 (m, C-3b). **³¹P{¹H} NMR (THF-*d*₈, 161,9 MHz):** δ (ppm) = -16,0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 152,6 \text{ Hz}$), -18,1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 152,6 \text{ Hz}$). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{58}\text{H}_{57}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 72,90, H 6,01, N 2,93; gef. C 72,83, H 6,13, N 2,92. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = +45 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2, 1 mg/2, 0 mL, abs. THF].

MS (EI, pos. mode): m/z (%) = 954,4 (12 %, [Bis(oxazolin)Cu^{II}(Xantphos)]⁺).

6.4.3. Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-ⁱPr})(NiXantphos) ((*R*)-5)



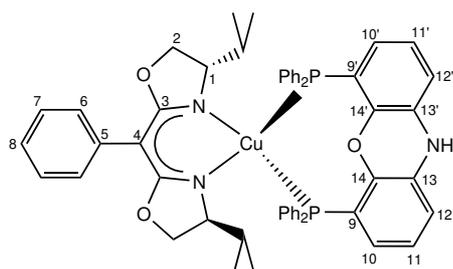
50,9 mg (0,16 mmol) 2,2'-Phenylmethylenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 31,2 mg (0,16 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 89,4 mg (0,16 mmol) 4,6-Bis(diphenylphosphino)-10*H*-phenoxazine zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit

n-Hexan ausgefällt. Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen gelben Feststoff. Dieser kann durch eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte THF-Lösung umkristallisiert werden. Ausbeute: 127 mg ($M = 928,53$ g/mol, 84 %).

¹H NMR (THF-*d*₈, 500,13 MHz, -20°C): δ (ppm) = 0,05 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH₃(^{*i*}Pr)-a), 0,19 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH₃(^{*i*}Pr)-a), 0,37 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH₃(^{*i*}Pr)-b), 0,68 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH₃(^{*i*}Pr)-b), 0,93 (dsept, ³ $J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, ³ $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 1H, CH(^{*i*}Pr)-a), 2,03 (dsept, ³ $J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz, ³ $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, CH(^{*i*}Pr)-b), 2,92 (dt, ³ $J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz, ³ $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, 1H, H-1a), 3,43 – 3,48 (m, 2H, H-2a/b), 3,64 (dd, ² $J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz, ³ $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 1H, H-2a), 3,78 (dt, ³ $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, ³ $J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz, 1H, H-1b), 3,83 (dd, ² $J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, ³ $J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, 1H, H-2b), 6,19 – 6,23 (m, 2H, H-10/10'), 6,74 – 6,76 (m, 2H, H-12/12'), 6,79 – 6,85 (m, 3H, H-8; H-11/11'), 6,92 – 6,96 (m, 2H, Ph-*H*(*m*)-b), 7,00 – 7,18 (m, 10H, H-7; Ph-*H*(*m*)-b', Ph-*H*(*o/p*)-b/b'), 7,24 – 7,28 (m, 2H, H-6), 7,33 – 7,39 (m, 6H, Ph-*H*(*m/p*)-a/a'), 7,62 – 7,71 (m, 4H, Ph-*H*(*o*)-a/a'), 7,99 (s, br, 1H, NH). ¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 125,8 MHz, -20°C): δ (ppm) = 14,3 (s, CH₃(^{*i*}Pr)-a/b), 19,4 (s, CH₃(^{*i*}Pr)-b), 20,1 (s, CH₃(^{*i*}Pr)-a), 32,0 (s, CH(^{*i*}Pr)-a), 32,4 (s, CH(^{*i*}Pr)-b), 65,1 (s, C-2a), 65,1 (s, C-2b), 70,4 (s, C-4), 70,6 (s, C-1a), 71,5 (s, C-1b), 115,5 (s, C-12), 115,6 (s, C-12'), 122,5 (s, C-8), 124,0 (m, C-9), 124,8 (s, C-10), 125,3 (m, C-11), 125,4 (s, C-10'), 125,5 (m, C-11'), 125,9 (m, C-9'), 126,6 (s, C-7), 128,7 (m, Ph-*C*(*m*)-b/b'), 129,1 – 129,3 (m, Ph-*C*(*m*)-a/a'; Ph-*C*(*p*)-b/b'), 130,4 (s, Ph-*C*(*p*)-a), 130,8 (s, Ph-*C*(*p*)-a'), 133,0 (m, Ph-*C*(*o*)-b), 133,4 (m, Ph-*C*(*o*)-b'), 133,5 (s, C-6), 134,2 – 134,7 (m, Ph-*C*(*ipso*)-a/a'), 135,3 (m, Ph-*C*(*ipso*)-b), 136,3 – 136,8 (m, Ph-*C*(*o*)-a; Ph-*C*(*ipso*)-b'; C-13/13'), 137,3 (m, Ph-*C*(*o*)-a'), 141,84 (s, C-5), 146,6 – 146,8 (m, C-14/14'), 168,3 (m, C-3a), 168,4

(m, C-3b). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 161,9 MHz): δ (ppm) = -17,4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 152,0$ Hz), -19,9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 151,6$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 71,15, H 5,64, N 4,53; gef. C 71,15, H 5,44, N 4,65. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -85 \frac{\text{°mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3,6 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.4. Cu(I)((*S*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(NiXantphos) ((*S*)-5)



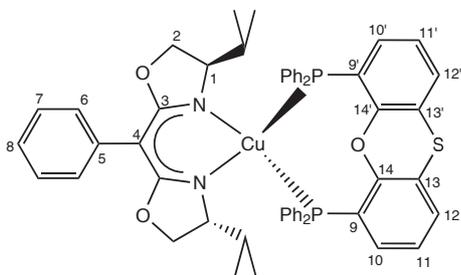
100 mg (0,32 mmol) 2,2'-Phenylmethylenbis[(4*S*,4'*S*)-*isopropyl*-2-oxazolin] und 61,2 mg (0,32 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 175 mg (0,32 mmol) 4,6-Bis(diphenylphosphino)-10*H*-phenoxazine zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit

n-Hexan ausgefällt. Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen gelben Feststoff. Dieser kann durch eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte THF-Lösung umkristallisiert werden. Ausbeute: 99,7 mg ($M = 928,53$ g/mol, 34 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 500,13 MHz, -20°C): δ (ppm) = 0,05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), 0,19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), 0,37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), 0,68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), 0,93 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 1H, CH (*i*Pr)-a), 2,03 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, CH (*i*Pr)-b), 2,92 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, 1H, H-1a), 3,43 – 3,48 (m, 2H, H-2a/b), 3,64 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 1H, H-2a), 3,78 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8,70$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz, 1H, H-1b), 3,83 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, 1H, H-2b), 6,19 – 6,23 (m, 2H, H-10/10'), 6,74 – 6,76 (m, 2H, H-12/12'), 6,79 – 6,85 (m, 3H, H-8; H-11/11'), 6,92 – 6,96 (m, 2H, Ph-*H*(m)-b), 7,00 – 7,18 (m, 10H, H-7; Ph-*H*(m)-b', Ph-*H*(o/p)-b/b'), 7,24 – 7,28 (m, 2H, H-6), 7,33 – 7,39 (m, 6H, Ph-*H*(m/p)-a/a'), 7,62 – 7,71 (m, 4H, Ph-*H*(o)-a/a'), 7,99 (s, br, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 125,8 MHz, -20°C): δ (ppm) = 14,3 (s, CH_3 (*i*Pr)-a/b), 19,4 (s, CH_3 (*i*Pr)-b), 20,1 (s, CH_3 (*i*Pr)-a), 32,0 (s, CH (*i*Pr)-a), 32,4 (s, CH (*i*Pr)-b), 65,1 (s, C-2a), 65,1 (s, C-2b), 70,4 (s, C-4), 70,6 (s, C-1a), 71,5 (s, C-1b), 115,5 (s, C-12), 115,6 (s, C-12'), 122,5 (s, C-8), 124,0 (m, C-9), 124,8 (s, C-10), 125,3 (m, C-11), 125,4 (s, C-10'), 125,5 (m, C-11'), 125,9 (m, C-9'), 126,6 (s, C-7), 128,7 (m, Ph-*C*(m)-b/b'), 129,1 – 129,3 (m, Ph-*C*(m)-a/a'; Ph-*C*(p)-b/b'), 130,4 (s, Ph-*C*(p)-a),

130,8 (s, Ph-*C*(p)-a'), 133,0 (m, Ph-*C*(o)-b), 133,4 (m, Ph-*C*(o)-b'), 133,5 (s, C-6), 134,2 – 134,7 (m, Ph-*C*(ipso)-a/a'), 135,3 (m, Ph-*C*(ipso)-b), 136,3 – 136,8 (m, Ph-*C*(o)-a; Ph-*C*(ipso)-b'; C-13/13'), 137,3 (m, Ph-*C*(o)-a'), 141,84 (s, C-5), 146,6 – 146,8 (m, C-14/14'), 168,3 (m, C-3a), 168,4 (m, C-3b). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 202,4 MHz, -20°C): δ (ppm) = $-17,4$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 152,0$ Hz), $-19,9$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 152,0$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 71,15, H 5,64, N 4,53; gef. C 70,92, H 5,66, N 4,48. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = +80 \frac{^\circ\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3,6 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.5. Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(ThiaXantphos) (6)



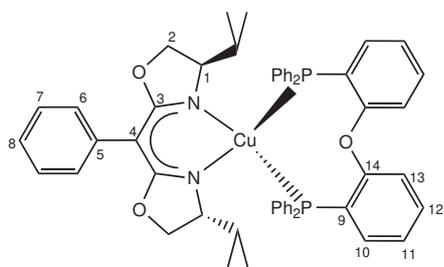
24,8 mg (0,08 mmol) 2,2'-Phenylmethylenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 15,2 mg (0,08 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 44,4 mg (0,08 mmol) 4,6-Bis(diphenylphosphino)phenoxathiin zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan

ausgefällt. Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute: 61,0 mg ($M = 945,58$ g/mol, 83 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = $-0,08$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), $0,16$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), $0,40$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), $0,61$ (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 1H, CH (*i*Pr)-a), $0,72$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), $2,10$ (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, 1H, CH (*i*Pr)-b), $2,74$ (dt, $^3J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, 1H, H-1a), $3,34 - 3,45$ (m, 2H, H-2a/b), $3,60$ (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 1H, H-2a), $3,72$ (dt, $^3J_{\text{HH}} = 3,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, 1H, H-1b), $3,81$ (dd, $^2J_{\text{HH}} = 3,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 1H, H-2b), $6,59 - 6,63$ (m, 2H, H-10/10'), $6,81 - 6,85$ (m, 1H, H-8), $6,92 - 7,15$ (m, 14H, H-11/11'; H-7; Ph-*H*(o/m/p)-b/b'), $7,25 - 7,28$ (m, 2H, H-6), $7,32 - 7,40$ (m, 8H, H-12/12'; Ph-*H*(m/p)-a/a'), $7,60 - 7,67$ (m, 4H, Ph-*H*(o)-a/a'). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 125,8 MHz): δ (ppm) = $14,2$ (s, CH_3 (*i*Pr)-a), $14,3$ (s, CH_3 (*i*Pr)-b), $19,4$ (s, CH_3 (*i*Pr)-b), $19,7$ (s, CH_3 (*i*Pr)-a), $32,1$ (s, CH (*i*Pr)-a), $32,4$ (s, CH (*i*Pr)-b), $65,2$ (s, C-2a), $65,3$ (s, C-2b), $70,6$ (s, C-1a), $70,8$ (s, C-4), $71,6$ (s, C-1b), $122,8$ (s, C-8), $123,6$ (m, C-13), $123,8$ (m, C-13'), $126,2$ (m, C-9), $126,3$ (m, C-11), $126,5$ (m, C-11'), $126,6$ (s, C-7), $127,7$ (m, C9'), $128,8$ (m, Ph-*C*(m)-b/b'),

129,1 – 129,5 (m, C-12/12'; Ph-*C*(m)-a/a'; Ph-*C*(p)-b/b'), 130,7 (s, Ph-*C*(p)-a), 130,9 (s, Ph-*C*(p)-a'), 132,2 (s, C-10), 132,7 (s, C-10'), 133,1 (m, Ph-*C*(o)-b/b'), 133,5 (s, C-6), 134,3 – 135,0 (m, Ph-*C*(ipso)-a/a'; Ph-*C*(ipso)-b), 135,8 (m, Ph-*C*(ipso)-b'), 136,7 (m, Ph-*C*(o)-a), 137,2 ((m, Ph-*C*(o)-a'), 141,7 (s, C-5), 155,8 (m, C14), 156,2 (m, C-14'), 168,7 (m, C-3a), 168,9 (m, C-3b). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 161,9 MHz): δ (ppm) = -15,2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 168,5$ Hz), -17,4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 168,5$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{55}\text{H}_{51}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$ (%): C 69,86, H 5,44, N 2,96, S 3,39; gef. C 69,53, H 5,39, N 3,14, S 3,36. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -59,50 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [4,0 mg/2,0 mL, abs. THF].

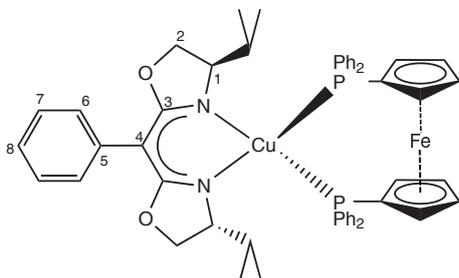
6.4.6. Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(DPEPhos) (7)



50,3 mg (0,16 mmol) 2,2'-Phenylmethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 30,8 mg (0,16 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 87,9 mg (0,16 mmol) Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan

ausgefällt. Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen hellgelben Feststoff. Ausbeute: 70,0 mg ($M = 915,53$ g/mol, 48 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,37 – 0,41 (m, 12H, CH_3 (*i*Pr)), 1,44 – 1,53 (m, 2H, CH (*i*Pr)), 3,37 – 3,45 (m, 4H, H-1; H-2), 3,70 – 3,72 (m, 2H, H-2), 6,80 – 6,86 (m, 3H, H-8; H-10), 6,95 – 7,02 (m, 4H, H-7; H-11), 7,11 – 7,19 (m, br, 2H, H-13), 7,19 – 7,31 (m, 24H, H-6; H-12; Ph-*H*(o/m/p)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 14,4 (s, CH_3 (*i*Pr)), 19,6 (s, CH_3 (*i*Pr)), 32,8 (s, CH (*i*Pr)), 65,5 (s, C-2), 70,9 (s, C-1), 71,2 (s, C-4), 120,3 (s, C-13), 122,9 (s, C-8), 124,9 (s, C-11), 126,6 (s, C-7), 127,6 (m, br, C-9), 129,0 (m, Ph-*C*(m)), 129,6 (s, Ph-*C*(p)), 129,8 (s, Ph-*C*(p)), 131,6 (s, C-12), 133,4 (s, C-6), 134,5 (m, Ph-*C*(o)), 134,8 (m, Ph-*C*(o)), 135,5 (s, C-10), 136,2 (m, br, Ph-*C*(ipso)), 141,5 (s, C-5), 159,9 (m, C-14), 169,1 (s, C-3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 161,9 MHz): δ (ppm) = -14,9 (s, br, FWHM = 30 Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{55}\text{H}_{53}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 72,16, H 5,83, N 3,06; gef. C 72,08, H 5,61, N 3,05. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -18,09 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2,1 mg/2,0 mL, abs. THF].

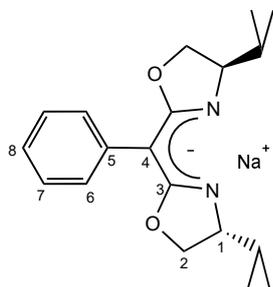
6.4.7. Cu(I)((*R*)-BOX^{Ph-*i*Pr})(dppf) (8)


50,3 mg (0,16 mmol) 2,2'-Phenylmethylenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 30,8 mg (0,16 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 91,4 mg (0,16 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan

ausgefällt. Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute: 80,0 mg (*M* = 923,29 g/mol, 54 %).

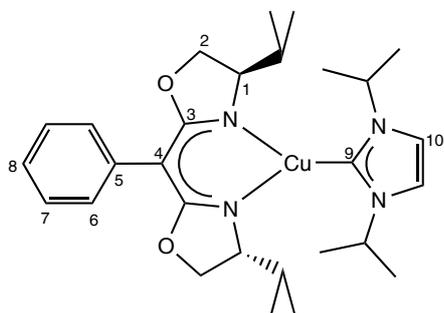
¹H NMR (C₆D₆, 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,50 (d, ³*J*_{HH} = 7,1 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)-a), 0,84 (d, ³*J*_{HH} = 6,7 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)-b), 1,87 (dsept, ³*J*_{HH} = 2,9 Hz, ³*J*_{HH} = 6,9 Hz, 2H, CH(*i*Pr)-a/b), 3,72 (pt, |²*J*_{HH} + ³*J*_{HH} = 17,2 Hz|, 2H, H-2), 3,83 (dd, ²*J*_{HH} = 3,7 Hz, ³*J*_{HH} = 8,4 Hz, 2H, H-2), 3,91 – 3,95 (m, 2H, H-1), 4,13 (s, br, 2H, Cp-*H*), 4,19 (s, br, 2H, Cp-*H*), 4,26 (m, br, 4H, Cp-*H*), 7,00 – 7,07 (m, 12H, Ph-*H*(m/p)), 7,15 (m, 1H, H-8), 7,38 – 7,41 (m, 2H, H-7), 7,51 – 7,57 (m, 8H, Ph-*H*(o)), 7,85 – 7,88 (m, 2H, H-6). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100,6 MHz): δ (ppm) = 14,5 (s, CH₃(*i*Pr)-a), 19,3 (s, CH₃(*i*Pr)-b), 33,6 (s, CH(*i*Pr)-a/b), 65,5 (s, C-2), 70,8 (s, C-1), 72,5 (s, C-4), 72,7 (s, br, Cp-*C*), 74,0 (m, br, Cp-*C*), 74,4 (m, br, Cp-*C*), 78,0 (m, Cp-*C*(ipso)), 124,3 (s, C-8), 127,3 (s, C-7), 128,5 (m, Ph-*C*(m/p)), 129,3 (m, br, Ph-*C*(m/p)), 133,7 (s, C-6), 133,9 (m, br, Ph-*C*(o)), 140,3 (s, C-5), 169,5 (s, C-3). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 101,3 MHz): δ (ppm) = -14,7 (s, br, FWHM = 297 Hz).

Elementaranalyse: ber. f. C₅₃H₅₃CuFeN₂O₂P₂ (%): C 68,95, H 5,74, N 3,03; gef. C 68,79 H 5,82, N 3,02. **Drehwert:** [α]_D²⁰ = -15,38 $\frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3,9 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.8. $[(R)\text{-BOX}^{\text{Ph-}i\text{Pr}}]^- \text{Na}^+$ (ZP-9/10)

203 mg (1,05 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 6,00 mL Diethylether bei -40°C 30 min vorgekühlt und anschließend zu einer ebenfalls 30 min bei -40°C vorgekühlten Lösung aus 330 mg (1,05 mmol) 2,2'-Phenylmethylenbis $[(4R,4'R)\text{-isopropyl-2-oxazolin}]$ in 6,00 mL Diethylether getropft. Anschließend wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit 10,0 mL *n*-Hexan erhält man einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 159 mg ($M = 336,41$ g/mol, 45%).

$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})\text{-a}$), 0,91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})\text{-b}$), 1,53 – 1,65 (m, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})\text{-a/b}$), 3,52 – 3,57 (m, 2H, H-2), 3,70 – 3,77 (m, 4H, H-1; H-2), 6,66 – 6,70 (m, 1H, H-8), 6,86 – 6,90 (m, 2H, H-7), 7,05 – 7,07 (m, 2H, H-6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 18,2 (s, $\text{CH}_3(i\text{Pr})\text{-a}$), 19,6 (s, $\text{CH}_3(i\text{Pr})\text{-b}$), 34,9 (s, $\text{CH}(i\text{Pr})\text{-a/b}$), 67,1 (s, C-2), 69,1 (s, C-4), 72,9 (s, C-1), 121,6 (s, C-8), 126,0 (s, C-7), 133,8 (s, C-6), 169,7 (s, C-5), 169,7 (s, C-3) **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{NaO}_2$ (%): C 67,84, H 7,49, N 8,33; gef. C 65,58 H 7,08, N 8,15 **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -7,50 \frac{^\circ\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2, 0 mg/3, 0 mL, abs. THF].

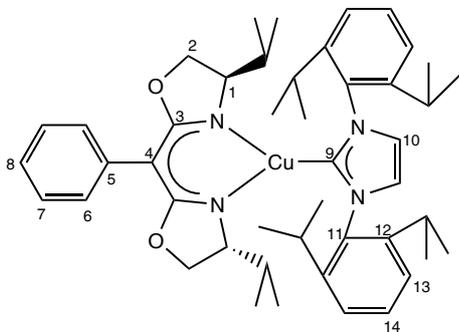
6.4.9. $\text{Cu(I)}((R)\text{-BOX}^{\text{Ph-}i\text{Pr}})(i\text{Pr-NHC})$ (9)

30,0 mg (0,09 mmol) $[(R)\text{-BOX}^{\text{Ph-}i\text{Pr}}]^- \text{Na}^+$ und 22,4 mg (0,09 mg) Chloro[1,3-Di(*isopropyl*)imidazol-2-yliden]kupfer(I) werden 20 h bei Raumtemperatur in 4,00 mL Toluol gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile und das Lösemittel entfernt. Man erhält einen leicht violetten Feststoff. Ausbeute: 27,1 mg ($M = 529,21$ g/mol, 57%).

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})^{\text{BOX-a}}$), 0,91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})^{\text{BOX-b}}$), 1,10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 1,11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 1,96 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 3,82 (dd, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 2H, H-2), 3,94 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}} = 17,3$ Hz|, 2H, H-2), 4,04 – 4,09 (m, 2H, H-1), 4,71 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 6,19 (s, 2H, H-10), 7,12 – 7,15 (m, 1H, H-8),

7,36 – 7,40 (m, 2H, H-7), 7,88 – 7,91 (m, 2H, H-6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 15,6 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX-b}}$), 19,3 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX-a}}$), 23,2 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 23,5 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 32,9 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 52,6 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 66,2 (s, C-2), 71,3 (s, C-1), 72,3 (s, C-4), 115,0 (s, C-10), 124,0 (s, C-8), 127,2 (s, C-7), 133,7 (s, C-6), 140,7 (s, C-5), 169,0 (s, C-3), 184,8 (s, C-9). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{CuN}_4\text{O}_2$ (%): C 63,55, H 7,81, N 10,59; gef. C 63,87, H 7,39, N 10,67. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = +150,0 \frac{\text{°mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [1,0 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.10. $\text{Cu(I)}((R)\text{-BOX}^{\text{Ph-}i\text{Pr}})(\text{DIPP-NHC})$ (10)



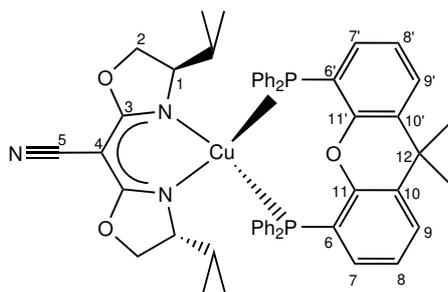
30,0 mg (0,09 mmol) $[(R)\text{-BOX}^{\text{Ph-}i\text{Pr}}]^- \text{Na}^+$ und 43,5 mg (0,09 mg) Chloro[1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden]-kupfer(I) werden in 4,00 mL Toluol 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Nach Waschen mit *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 60,9 mg ($M = 765,56 \text{ g/mol}$, 89%).

^1H NMR (C_6D_6 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX-a}}$), 0,71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX-b}}$), 0,84 – 0,92 (m, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 1,04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben-1}}$), 1,06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben-2}}$), 1,24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben-3}}$), 1,27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben-4}}$), 3,08 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 2,4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 3,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,0 \text{ Hz}$, 2H, H-1), 3,34 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 3,40 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 3,52 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 16,2 \text{ Hz}$, 2H, H-2), 3,77 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 2,4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,1 \text{ Hz}$, 2H, H-2), 6,55 (s, 2H, H-10), 7,05 – 7,15 (m, 7H, H-8; H-13; H-14), 7,29 – 7,33 (m, 2H, H-7), 7,72 – 7,74 (m, 2H, H-6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 15,3 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX-b}}$), 19,7 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX-a}}$), 22,6 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben-4}}$), 23,1 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben-3}}$), 24,4 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben-2}}$), 25,4 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben-1}}$), 28,7 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 29,1 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 32,4 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 65,4 (s, C-2), 70,1 (s, C-1), 71,2 (s, C-4), 121,7 (s, C-10), 123,6 (s, C-8), 124,8 (s, C-13), 124,9 (s, C-13'), 126,9 (s, C-7), 129,3 (C-14), 133,7 (s, C-6), 137,3 (s, C-11), 140,9 (s, C-5), 144,8 (s, C-12-2/3), 145,1 (s, C-12-1/4), 168,8 (s, C-3), 190,9 (s, C-9).

Elementaranalyse: ber. f. $C_{46}H_{61}CuN_4O_2$ (%): C 72,17, H 8,03, N 7,32; gef. C 72,22, H 8,19, N 7,46.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -56,77 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3, 1 mg/2, 0 mL, abs. THF].

6.4.11. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(Xantphos) (11)



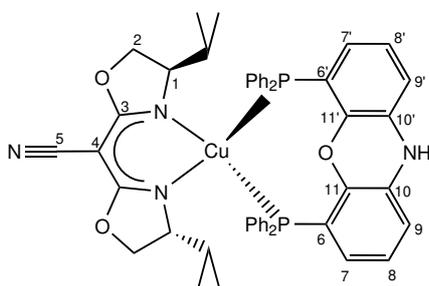
32,0 mg (0,12 mmol) 2,2'-Cyanidomethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 23,7 mg (0,12 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 72,8 mg (0,12 mmol) 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung

mit *n*-Hexan ausgefällt. Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen beigefarbenen Feststoff. Ausbeute: 110 mg ($M = 904,51 \text{ g/mol}$, 94 %).

¹H NMR (THF-*d*₈, 400,11 MHz): δ (ppm) = -0,34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), -0,07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), 0,06 – 0,14 (m, 1H, CH (*i*Pr)-a), 0,38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), 0,74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), 1,43 (s, 3H, CH_3 (Xantphos)), 1,93 (s, 3H, CH_3 (Xantphos)), 2,14 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, CH (*i*Pr)-b), 2,60 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 3,2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,2 \text{ Hz}$, 1H, H-1a), 3,59 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 18,4 \text{ Hz}$, 1H, H-2a), 3,66 – 3,71 (m, 2H, H-2a/b), 3,78 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 2,9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 4,2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,1 \text{ Hz}$, 1H, H-1b), 3,99 (dd, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 8,1 \text{ Hz}$, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 4,3 \text{ Hz}$, 1H, H-2b), 6,57 – 6,64 (m, 2H, H-7/7'), 6,89 – 7,02 (m, 6H, Ph-H(o/m)-b/b'), 7,06 – 7,14 (m, 6H, H-8/8'; Ph-H(o/p)-b/b'), 7,37 – 7,53 (m, 10H, Ph-H(o/m/p)-a/a'), 7,57 – 7,60 (m, 2H, H-9/9'). **¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100,6 MHz):** δ (ppm) = 13,8 (s, CH_3 (*i*Pr)-a), 14,1 (s, CH_3 (*i*Pr)-b), 19,3 (s, CH_3 (*i*Pr)-b), 19,5 (s, CH_3 (*i*Pr)-a), 22,9 (s, CH_3 (Xantphos)), 30,8 (s, CH (*i*Pr)-a), 32,0 (s, CH (*i*Pr)-b), 32,2 (s, CH_3 (Xantphos)), 37,0 (m, C-12), 46,9 (s, C-4), 66,0 (s, C-2a), 66,2 (s, C-2b), 70,6 (s, C-1a), 71,6 (s, C-1b), 120,1 (s, C-5), 123,7 (s, C-6), 125,2 (m, C-6'), 125,4 (m, C-8), 125,6 (m, C-8'), 126,6 (s, C-9), 126,7 (s, C-9'), 128,7 (m, Ph-C(m)-b/b'), 129,1 (s, Ph-C(p)-b), 129,3 (s, Ph-C(p)-b'), 129,4 – 129,6 (m, Ph-C(m)-a/a'), 130,9 (s, Ph-C(p)-a), 131,0 (s, C-7), 131,1 (s, Ph-C(p)-a'), 131,4 (s, C-7'), 132,9 (m, Ph-C(o)-b/b'), 134,1 (m, Ph-C(ipso)-a), 134,5 (m, Ph-C(ipso)-a'), 134,9 (m, C10/10'), 135,0 (m, Ph-C(ipso)-b), 135,9 (m, Ph-C(ipso)-b'), 136,3

(m, Ph-*C(o)-a*), 136,7 (m, Ph-*C(o)-a'*), 156,3 (m, C-11), 156,4 (s, C-11'), 168,8 (m, C-3), 168,9 (m, C-3'). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 161,9 MHz): δ (ppm) = -15,2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 145,2$ Hz), -16,9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 145,2$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{53}\text{H}_{52}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 70,38, H 5,79, N 4,65; gef. C 69,93, H 5,88, N 4,48. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -126,67 \frac{\text{°mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [4,8 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.12. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(NiXantphos) (12)



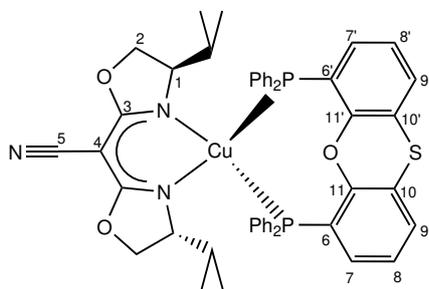
53,0 mg (0,20 mmol) 2,2'-Cyanidomethylenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 38,7 mg (0,20 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 111 mg (0,20 mmol) 4,6-Bis(diphenylphosphino)-10*H*-phenoxazin zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan ausgefällt.

Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen hellgelber Feststoff. Ausbeute: 104 mg ($M = 877,44$ g/mol, 59 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 500,13 MHz, -20°C): δ (ppm) = 0,07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), 0,09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), 0,27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), 0,69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), 0,92 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 1H, CH (*i*Pr)-a), 2,04 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH (*i*Pr)-b), 2,95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9,1$ Hz, 1H, H-1a), 3,66 – 3,73 (m, 2H, H-2a/b), 3,76 – 3,82 (m, 2H, H-1b; H-2a), 3,98 (dd, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 4,3$ Hz, 1H, H-2b), 6,15 – 6,20 (m, 2H, H-7/7'), 6,79 – 6,85 (m, 4H, H-8/8'; H-9/9'), 6,92 – 6,96 (m, 2H, Ph-*H(m)-b*), 7,00 – 7,04 (m, 4H, Ph-*H(m)-b'*; Ph-*H(o)-b*), 7,11 – 7,20 (m, 4H, Ph-*H(o)-b'*, Ph-*H(p)-b'*), 7,37 – 7,54 (m, 10H, Ph-*H(o/m/p)-a/a'*), 8,16 (s, br, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 125,8 MHz, -20°C): δ (ppm) = 13,9 (s, CH_3 (*i*Pr)-b), 14,0 (s, CH_3 (*i*Pr)-a), 19,2 (s, CH_3 (*i*Pr)-b), 19,9 (s, CH_3 (*i*Pr)-a), 31,5 (s, CH (*i*Pr)-a), 31,9 (s, CH (*i*Pr)-b), 46,6 (s, C-4), 66,0 (s, C-2a), 66,2 (s, C-2b), 70,9 (s, C-1a), 71,5 (s, C-1b), 115,9 (s, C-9), 116,0 (s, C-9'), 120,8 (s, C-5), 123,3 (m, C-6), 124,6 (s, C-7), 125,1 (m, C-6'), 125,3 (s, C-7'), 125,5 (s, C-8), 125,7 (s, C-8'), 128,8 (m, Ph-*C(m)-b/b'*), 129,2 – 129,7 (m, Ph-*C(m)-a/a'*; Ph-*C(p)-b/b'*), 130,8 (s, Ph-*C(p)-a*), 131,2 (s, Ph-*C(p)-a'*), 133,0 (m, Ph-*C(o)-b*), 133,3 (m, Ph-*C(o)-b'*), 133,6 – 134,2

(m, Ph-*C*(ipso)-a/a'), 134,5 (m, Ph-*C*(ipso)-b), 135,7 – 135,9 (m, Ph-*C*(o)-a; Ph-*C*(ipso)-b'), 136,7 (m, Ph-*C*(o)-a'; C-10/10'), 146,5 (m, C-11/11'), 168,4 (s, C-3a/b). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 202,4 MHz, -20°): δ (ppm) = $-16,6$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 132,0$ Hz), $-19,0$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 132,0$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{CuN}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 68,44, H 5,40, N 6,39; gef. C 68,16, H 5,60, N 6,09. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -174,6 \frac{^\circ\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [4, 1 mg/2, 0 mL, abs. THF].

6.4.13. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(Thiaxantphos) (13)



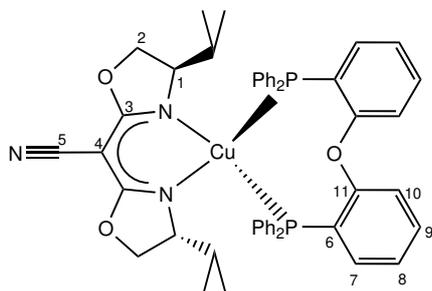
40,0 mg (0,15 mmol) 2,2'-Cyanidomethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 29,2 mg (0,15 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 86,4 mg (0,15 mmol) 4,6-Bis(diphenylphosphino)phenoxathiin zugegeben und 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und das erhaltene Öl mit 10,0 mL *n*-Hexan

gewaschen. Man erhält einen beigen Feststoff. Dieser wird durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluol-Lösung aufgereinigt. Ausbeute: 31,0 mg ($M = 894,49$ g/mol, 23 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = $-0,05$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), $0,06$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-a), $0,33$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), $0,58$ (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, CH (*i*Pr)-a), $0,74$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH_3 (*i*Pr)-b), $2,10$ (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 4,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, CH (*i*Pr)-b), $2,79 - 2,83$ (m, 1H, H-1a), $3,62 - 3,74$ (m, 3H, H-1b; H-2a/b), $3,78$ (dd, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 4,9$ Hz, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, 1H, H-2a), $3,98$ (dd, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 4,2$ Hz, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 1H, H-2b), $6,56 - 6,63$ (m, 2H, H-7/7'), $6,93 - 7,20$ (m, 12H, H-8/8', Ph-*H*(o/m/p)-b/b'), $7,39 - 7,48$ (m, 12H, H-9/9'; Ph-*H*(o/m/p)-a/a'). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = $13,9$ (s, CH_3 (*i*Pr)-a), $14,0$ (s, CH_3 (*i*Pr)-b), $19,3$ (s, CH_3 (*i*Pr)-b), $19,6$ (s, CH_3 (*i*Pr)-a), $31,6$ (s, CH (*i*Pr)-a), $32,0$ (s, CH_3 (*i*Pr)-b), $47,1$ (s, C-4), $66,1$ (s, C-2a), $66,3$ (s, C-2b), $70,8$ (s, C-1a), $71,6$ (s, C-1b), $119,9$ (s, C-5), $123,7$ (m, C-10/10'), $125,5$ (m, C-6), $126,5$ (m, C-8), $126,7$ (m, C-8'), $127,0$ (m, C-6'), $128,9$ (m, Ph-*C*(m)-b), $129,0$ (m, Ph-*C*(m)-b'), $129,4 - 129,7$ (m, Ph-*C*(p)-b/b'; Ph-*C*(m)-a/a'), $131,1$ (s, Ph-*C*(p)-a), $131,3$ (s, Ph-*C*(p)-a'), $132,2$ (s, C-7), $132,7$ (s, C-7'), $132,9$ (m, Ph-*C*(o)-b), $133,0$ (m, Ph-*C*(o)-b'), $133,6 - 134,4$ (m, Ph-*C*(ipso)-a/a'; Ph-*C*(ipso)-b), $134,9$ (m, Ph-*C*(ipso)-b'), $136,3$ (m,

Ph-*C*(o)-a), 136,6 (m, Ph-*C*(o)-a'), 155,5 (m, C-11), 156,0 (m, C-11'), 169,0 (m, C3/3'). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 161,9 MHz): δ (ppm) = -14,3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 162,2$ Hz), -15,9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 162,2$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$ (%): C 67,14, H 5,18, N 4,70, S 3,58; gef. C 68,08, H 4,98, N 4,60, S 2,85. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -166,86 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3,5 mg/2,0 mL, abs. THF].

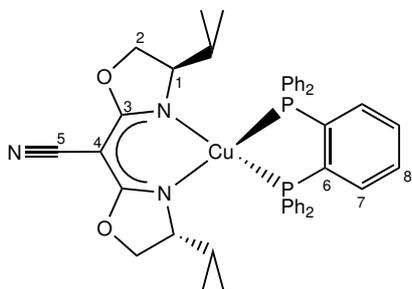
6.4.14. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(DPEPhos) (14)



40,0 mg (0,15 mmol) 2,2'-Cyanidomethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 29,2 mg (0,15 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 81,9 mg (0,15 mmol) Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Aus der zunächst klaren Lösung ist nach 60 Minuten ein beiger Feststoff ausgefallen. Nach Entfernen des Lösemittels

wird dieser mit 10,0 mL *n*-Hexan gewaschen. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 110 mg ($M = 864,44$ g/mol, 84 %).

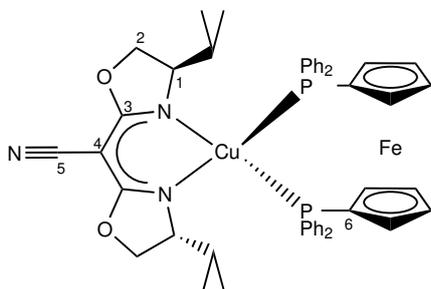
^1H NMR (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, CH_3 (*i*Pr)-a), 0,35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, CH_3 (*i*Pr)-b), 1,35 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 2H, CH (*i*Pr)-a/b), 3,18 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, 2H, H-1), 3,44 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 17,2$ Hz, 2H, H-2), 3,82 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 3,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, 2H, H-2), 6,75 – 6,79 (m, 2H, H-7), 6,99 (pt, $|^3J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 15,8$ Hz, 2H, H-8), 7,14 – 7,39 (m, 24H, H-9; H-10; Ph-*H*(o/m/p)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 14,0 (s, CH_3 (*i*Pr)-a), 19,4 (s, CH_3 (*i*Pr)-b), 31,6 (s, CH (*i*Pr)), 46,8 (s, C-4), 66,3 (s, C-2), 71,0 (s, C-1), 120,1 (s, C-5), 120,6 (s, br, C-10), 125,3 (s, C-8), 126,6 (s, br, C-6), 129,1 (m, Ph-*C*(m)), 129,8 (s, Ph-*C*(p)), 130,1 (s, Ph-*C*(p)), 131,9 (s, C-9), 134,1 (m, Ph-*C*(o)), 134,7 (m, Ph-*C*(o)), 135,3 (s, br, Ph-*C*(ipso)), 159,7 (m, C-11), 169,1 (s, C-3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 161,9 MHz): δ (ppm) = -17,5 (s, br, FWHM = 97,3 Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 69,47, H 5,60, N 4,86; gef. C 69,48, H 5,51, N 4,85. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -77,14 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2,8 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.15. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(dppb) (15)

40,0 mg (0,15 mmol) 2,2'-Cyanidomethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 29,2 mg (0,15 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei RT gerührt. Anschließend werden 70,0 mg (0,15 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Hierbei fällt ein gelber Feststoff aus. Nach Entfernen des Lösemittels wird der erhaltene Feststoff mit 10,0 mL *n*-Hexan gewaschen.

Man erhält eine hellgelben Feststoff. Ausbeute: 112 mg ($M = 772,35$ g/mol, 95 %).

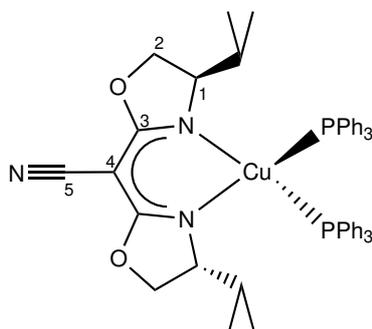
¹H NMR (THF-*d*₈, 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,18 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)-a), 0,29 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)-b), 1,26 (dsept, ³ $J_{\text{HH}} = 3,1$ Hz, ³ $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 2H, CH(*i*Pr)-a/b), 2,92 – 2,96 (m, 2H, H-1), 3,69 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}} = 17,5$ Hz|, 2H, H-2), 3,85 (dd, ^{2/3} $J_{\text{HH}} = 4,2$ Hz, ^{2/3} $J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, 2H, H-2), 7,23 – 7,28 (m, 10H, Ph-*H*(o/m/p)-b), 7,39 – 7,44 (m, 6H, Ph-*H*(m/p)-a), 7,51 – 7,64 (m, 8H, H-7; H-8; Ph-*H*(o)-a). ¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100,6 MHz): δ (ppm) = 13,9 (s, CH₃(*i*Pr)-a), 19,0 (s, CH₃(*i*Pr)-b), 31,6 (s, CH(*i*Pr)-a/b), 47,24 (s, C-4), 66,2 (s, C-2), 70,4 (s, C-1), 119,8 (s, C-5), 129,1 (m, Ph-*C*(m)-b), 129,4 (s, Ph-*C*(p)-b), 129,5 (m, Ph-*C*(m)-a), 130,2 (s, Ph-*C*(p)-a), 131,6 (s, C-8), 132,7 (m, Ph-*C*(o)-b), 133,7 (m, Ph-*C*(o)-a), 135,5 (m, Ph-*C*(ipso)-a), 136,5 (m, C-7), 136,8 (m, Ph-*C*(ipso)-b), 144,2 (m, C-6), 168,9 (m, C-3). ³¹P{¹H} NMR (THF-*d*₈, 161,9 MHz): δ (ppm) = -8,4 (s, br, FWHM = 149 Hz). Elementaranalyse: ber. f. C₄₄H₄₄CuN₃O₂P₂(%): C 68,43, H 5,74, N 5,44; gef. C 68,71, H 5,77, N 5,22. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -84 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [5,0 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.16. Cu(I)((*R*)-BOX^{CN-*i*Pr})(dppf) (16)


40,0 mg (0,15 mmol) 2,2'-Cyanidomethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 29,2 mg (0,15 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 86,9 mg (0,15 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Danach werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, das Lösemittel am HV entfernt und mit 10,0 mL *n*-Hexan gewaschen.

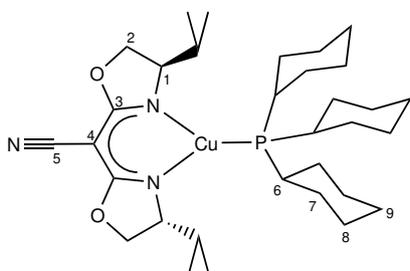
Man erhält einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute: 87,6 mg ($M = 880,27$ g/mol, 66 %).

¹H NMR (THF-*d*₈, 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH₃(*i*Pr)-a), 0,57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, CH₃(*i*Pr)-b), 1,60 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 2,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 2H, CH(*i*Pr)-a/b), 3,65 – 3,70 (m, 2H, H-1), 3,81 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 17,4$ Hz, 2H, H-2), 4,01 (dd, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 4,1$ Hz, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, 2H, H-2), 4,11 (s, br, Cp-*H*), 4,26 (s, br, Cp-*H*), 4,42 (s, br, Cp-*H*), 7,30 – 7,39 (m, 12H, Ph-*H*(m/p)), 7,43 – 7,50 (m, 8H, Ph-*H*(o)). **¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100,6 MHz):** δ (ppm) = 14,2 (s, CH₃(*i*Pr)-a), 19,3 (s, CH₃(*i*Pr)-b), 32,2 (s, CH₃(*i*Pr)-a/b), 47,8 (s, C-4), 66,4 (s, C-2), 71,3 (s, C-1), 71,7 (s, br, Cp-*C*), 72,0 (s, br, Cp-*C*), 73,8 (m, br, Cp-*C*), 74,3 (m, Cp-*C*), 80,1 (m, br, C-6), 119,6 (s, C-5), 129,1 (m, Ph-*C*(m)), 130,0 (s, Ph-*C*(p)), 130,6 (s, Ph-*C*(p)), 134,0 (m, Ph-*C*(o)), 135,3 (m, Ph-*C*(o)), 137,0 (m, Ph-*C*(ipso)), 169,5 (s, C-3). **³¹P{¹H} NMR (THF-*d*₈, 161,9 MHz):** δ (ppm) = -20,3 (m, br, FWHM = 204 Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. C₄₈H₄₈CuFeN₃O₂P₂(%): C 65,49, H 5,50, N 4,77; gef. C 65,13, H 5,77, N 4,56. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -18,82 \frac{\text{°mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3,4 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.17. $\text{Cu(I)((R)\text{-BOX}^{\text{CN-}i\text{Pr}})(\text{PPh}_3)_2$ (17)

40,0 mg (0,15 mmol) 2,2'-Cyanidomethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 29,2 mg (0,15 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 80,5 mg (0,30 mmol) Triphenylphosphan zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Danach werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, das Lösemittel am HV entfernt und mit 10,0 mL *n*-Hexan gewaschen. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 72,8 mg ($M = 850,46 \text{ g/mol}$, 56 %).

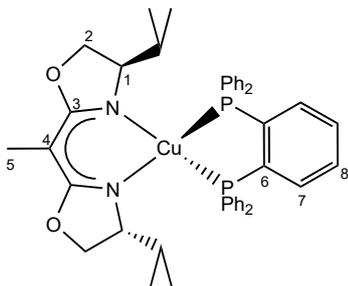
$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})\text{-a}$), 0,58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})\text{-b}$), 1,54 (dsept, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 3,5 \text{ Hz}$, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})\text{-a/b}$), 3,94 – 3,98 (m, 2H, H-1), 4,06 – 4,12 (m, 4H, H-2), 7,33 – 7,42 (m, 30H, Ph-*H*(o/m/p)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 14,2 (s, $\text{CH}_3(i\text{Pr})\text{-b}$), 19,1 (s, $\text{CH}_3(i\text{Pr})\text{-a}$), 33,1 (s, $\text{CH}(i\text{Pr})\text{-a/b}$), 49,1 (s, C-4), 67,1 (s, C-2), 71,1 (s, C-1), 118,7 (s, C-5), 129,5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,5 \text{ Hz}$, Ph-*C*(m)), 130,4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0,9 \text{ Hz}$, Ph-*C*(p)), 134,5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16,9 \text{ Hz}$, Ph-*C*(o)), 136,1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17,0 \text{ Hz}$, Ph-*C*(ipso)), 170,5 (s, C-3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 161,9 MHz): δ (ppm) = 1,2 (s, br, FWHM = 22,0 Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{CuN}_3\text{O}_2\text{P}_2$ (%): C 70,61, H 5,93, N 4,94; gef. C 69,34, H 6,03, N 5,35. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -80,00 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2,0 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.18. $\text{Cu(I)((R)\text{-BOX}^{\text{CN-}i\text{Pr}})(\text{PCy}_3)$ (18)

40,0 mg (0,15 mmol) 2,2'-Cyanidomethylidenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 29,2 mg (0,15 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 42,6 mg (0,15 mmol) Tricyclohexylphosphan zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Hierbei fällt ein hellgelber Feststoff aus. Das Lösemittel wird entfernt, der erhaltene Feststoff mit 10,0 mL *n*-Hexan gewaschen und am HV getrocknet. Man erhält eine farblosen Feststoff. Ausbeute: 43,5 mg ($M = 606,31 \text{ g/mol}$, 47 %).

^1H NMR (C_6D_6 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 0,71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 1,02 – 1,16 (m, br, H-9; H-8), 1,23 – 1,36 (m, br, H-7), 1,57 – 1,82 (m, br, H-9; H-6; H-8; H-7), 1,89 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-a/b}$), 3,68 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}} = 19,9$ Hz|, 2H, H-2), 3,81 – 3,86 (m, 4H, H-1; H-2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz):** δ (ppm) = 13,9 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 19,2 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 26,6 (s, C-9), 27,9 (m, C-8), 30,6 (m, C-7), 31,3 (m, C-7), 33,0 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-a/b}$), 34,3 (m, C-6), 49,4 (s, C-4), 66,1 (s, C-2), 70,9 (s, C-1), 119,5 (s, C-5), 170,2 (m, C-3). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 161,9 MHz):** δ (ppm) = 19,9 (s, br, FWHM = 29,0 Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{CuN}_3\text{O}_2\text{P}$ (%): C 63,39, H 8,81, N 6,93; gef. C 63,27, H 8,88, N 6,97. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -15,0 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2,8 mg/3,0 mL, abs. THF].

6.4.19. $\text{Cu(I)}((R)\text{-BOX}^{\text{Me-}^i\text{Pr}})(\text{dppb})$ (19)

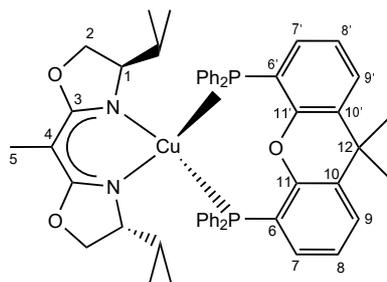


60,0 mg (0,24 mmol) 2,2'-Ethylenbis[4*R*,4'*R*]-isopropyl-2-oxazolin] und 45,7 mg (0,24 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 109 mg (0,24 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan ausgefällt. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute: 154 mg ($M = 761,36$ g/mol, 85 %).

^1H NMR ($\text{THF-}d_8$, 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 0,30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 1,35 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3,8$ Hz, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-a/b}$), 1,69 (s, 3H, H-5), 3,03 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3,3$ Hz, 2H, H-1), 3,60 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}} = 18,0$ Hz|, 2H, H-2), 3,74 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 2H, H-2), 7,16 – 7,23 (m, 10H, Ph-*H*(o)-b; Ph-*H*(m/p)-a), 7,32 – 7,34 (m, 6H, Ph-*H*(m/p)-b), 7,46 – 7,50 (m, 2H, H-8), 7,51 – 7,58 (m, 6H, H-7; Ph-*H*(o)-a). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{THF-}d_8$, 100,6 MHz):** δ (ppm) = 11,9 (s, C-5), 14,3 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 19,3 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 32,4 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-a/b}$), 58,2 (s, C-4), 65,2 (s, CH_2), 70,5 (s, C-1), 128,9 (m, Ph-*C*(m)-a), 129,0 (s, Ph-*C*(p)-a), 129,1 (m, Ph-*C*(m)-b), 129,8 (s, Ph-*C*(p)-b), 130,9 (s, C-8), 133,1 (m, Ph-*C*(o)-b), 134,1 (m, Ph-*C*(o)-a), 136,0 (m, C-7), 136,3 (m, Ph-*C*(ipso)-b), 137,7 (m, Ph-*C*(ipso)-a), 144,6 (m, C-6), 169,9 (s, C-3). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{THF-}d_8$, 161,9 MHz):** δ (ppm) = -11,9 (s, br,

FWHM = 75 Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $C_{44}H_{49}CuN_2O_2P_2$ (%): C 69,23, H 6,47, N 3,67; gef. C 69,28, H 6,02, N 4,02. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -305,00 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [5,6 mg/2 mL, abs. THF].

6.4.20. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(Xantphos) (20)

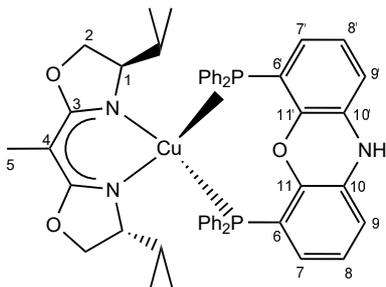


51,2 mg (0,20 mmol) 2,2'-Ethylenbis[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] und 39,0 mg (0,20 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 117 mg (0,20 mmol) 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan ausgefällt. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute: 127 mg ($M = 893,52 \text{ g/mol}$, 70 %).

$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = -0,38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,9 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-a}$), -0,10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-a}$), 0,08 – 0,13 (m, 1H, $\text{CH}(\textit{iPr})\text{-a}$), 0,36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-b}$), 0,71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-b}$), 1,43 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 1,86 (s, 3H, H-5), 1,91 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 2,10 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 1,8 \text{ Hz}$, 1H $\text{CH}(\textit{iPr})\text{-b}$), 2,51 – 2,55 (m, 1H, H-1a), 3,41 (pt, $|^2J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}}| = 17,0 \text{ Hz}$, 1H, H-2a), 3,45 – 3,53 (m, 2H, H-2a/b), 3,73 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8,3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 3,1 \text{ Hz}$, 1H, H-1b), 3,84 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4,1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,2 \text{ Hz}$, 1H, H-2b), 6,57 – 6,61 (m, 2H, H-7), 6,86 – 6,95 (m, 4H, Ph-*H*(m)-b), 6,99 – 7,14 (m, 8H, H-8; Ph-*H*(o/p)-b), 7,30 – 7,38 (m, 6H, Ph-*H*(m/p)-a), 7,52 – 7,54 (m, 2H, H-9), 7,56 – 7,62 (m, 4H, Ph-*H*(o)-b). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100,6 MHz):** δ (ppm) = 12,0 (s, C-5), 14,0 (s, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-a}$), 14,4 (s, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-b}$), 19,5 (s, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-b}$), 19,7 (s, $\text{CH}_3(\textit{iPr})\text{-a}$), 22,9 (s, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 31,5 (s, $\text{CH}(\textit{iPr})\text{-a}$), 32,2 (s, $\text{CH}_3(\text{Xantphos})$), 32,5 (s, $\text{CH}(\textit{iPr})\text{-b}$), 36,9 (s, C-12), 57,9 (s, C-4), 65,0 (s, C-2a), 65,2 (s, C-2b), 70,4 (s, C-1a), 71,7 (s, C-1b), 124,5 (m, C-6), 125,0 (m, C-8), 125,0 (m, C-8'), 125,9 (m, C-9), 126,1 (m, C-9'), 126,2 (m, C-6'), 128,5 (m, Ph-*C*(m)-b/b'), 128,7 (s, Ph-*C*(p)-b), 128,8 (s, Ph-*C*(p)-b'), 128,9 – 129,2 (m, Ph-*C*(m)-a/a'), 130,3 (s, Ph-*C*(p)-a), 130,6 (s, Ph-*C*(p)-a'), 130,9 (s, C-7), 131,3 (s, C-7'), 132,9 (m, Ph-*C*(o)-b/b'), 134,8 (m, C-10/10'), 134,9 (m, Ph-*C*(ipso)-a), 135,4 (m, Ph-*C*(ipso)-a'), 136,0 (m, Ph-*C*(ipso)-b), 136,7 (m, Ph-*C*(o)-a), 137,0 (m, Ph-*C*(ipso)-b'), 137,4 (m, Ph-*C*(o)-a'), 156,6 (m, C-11/11'), 169,7 (s, C-3a), 170,0 (s, C-3b).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 202,4 MHz, -20°C): δ (ppm) = $-16,8$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 167,4$ Hz), $-18,9$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 167,4$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 71,24, H 6,20, N 3,14; gef. C 71,65, H 5,90, N 3,09. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -170,67 \frac{^\circ\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3,0 mg/2 mL, abs. THF].

6.4.21. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(NiXantphos) (21)

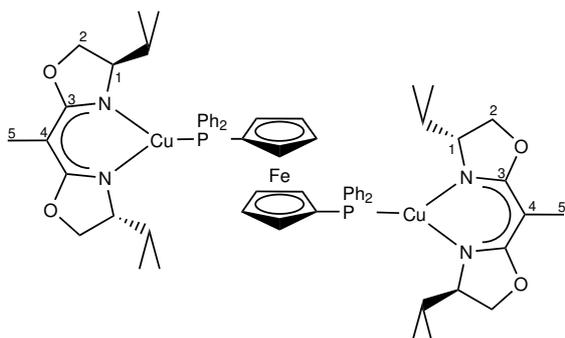


30,0 mg (0,12 mmol) 2,2'-Ethyldien[(4*R*,4'*R*)-*isopropyl*-2-oxazolin] und 22,9 mg (0,12 mmol) Mesitylkupfer werden in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 65,6 mg (0,12 mmol) 4,6-Bis(diphenylphosphino)-10*H*-phenoxazin zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan ausgefällt. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute: 53,0 mg ($M = 866,46$ g/mol, 51 %).

^1H NMR (THF- d_8 , 500,13 MHz, -20°C): δ (ppm) = 0,02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 0,05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 0,26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 0,66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 0,84 – 0,90 (m, 1H, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-a}$), 1,86 (s, 3H, H-5), 1,96 – 2,04 (m, 1H, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-b}$), 2,88 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, 1H, H-1a), 3,51 – 3,55 (m, 2H, H-2a/b), 3,63 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, 1H, H-2a), 3,71 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz, 1H, H-1b), 3,82 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 1H, H-2b), 6,15 – 6,18 (m, 2H, H-7/7'), 6,71 – 6,73 (m, 2H, H-9/9'), 6,77 – 6,81 (m, 2H, H-8/8'), 6,89 – 6,92 (m, 2H, Ph-*H*(m)-b), 6,96 – 6,99 (m, 2H, Ph-*H*(m)-b'), 7,02 – 7,15 (m, 6H, Ph-*H*(o/p)-b/b'), 7,29 – 7,39 (m, 6H, Ph-*H*(m/p)-a/a'), 7,55 – 7,60 (m, 4H, Ph-*H*(o)-a/a'), 7,96 (s, br, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 125,8 MHz, -20°C): δ (ppm) = 12,2 (s, C-5), 14,2 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 14,3 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 19,4 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-b}$), 20,1 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})\text{-a}$), 32,2 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-a}$), 32,5 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})\text{-b}$), 57,6 (s, C-4), 65,0 (s, C-2a), 65,2 (s, C-2b), 70,7 (s, C-1a), 71,5 (s, C-1b), 115,3 (s, C-9), 115,5 (s, C-9'), 124,2 (m, C-10), 124,7 (s, C-7), 125,1 (m, C-8), 125,3 (s, C-7'), 125,4 (m, C-8'), 126,2 (m, C-10'), 128,5 (m, Ph-*C*(m)-b/b'), 128,8 – 129,1 (m, Ph-*C*(m)-a/a'; Ph-*C*(p)-b/b'), 130,2 (s, Ph-*C*(p)-a), 130,6 (s, Ph-*C*(p)-a'), 133,0 (m, Ph-*C*(o)-b), 133,3 (m, Ph-*C*(o)-b'), 134,5 (m, Ph-*C*(ipso)-a), 134,9 (m, Ph-*C*(ipso)-a'), 135,6 (m, Ph-*C*(ipso)-b), 136,4 – 136,6 (m, Ph-*C*(o)-a; C-6/6'), 137,1 (m, Ph-*C*(ipso)-b'), 137,4 (m, Ph-*C*(o)-a'), 146,7 (m, C-11/11'), 169,4 (m, C-3a), 169,7 (m, C-3b). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 202,4 MHz, -20°): δ (ppm) = $-18,3$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 150,5$ Hz),

-20,9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 150,5$ Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}_2$ (%): C 69,31, H 5,82, N 4,85; gef. C 69,69, N 4,95, H 6,18. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -117,58 \frac{\circ\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3, 3 mg/2 mL, abs. THF].

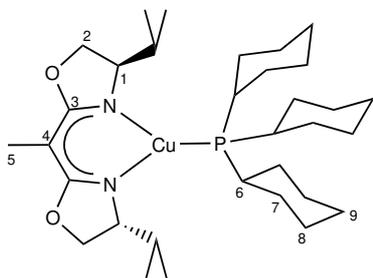
6.4.22. $[\text{Cu}(\text{I})((R)\text{-BOX}^{\text{Me-}i\text{Pr}})]_2(\text{dppf})$ (22)



54,3 mg (0,22 mmol) 2,2'-Ethylenedioxybis[2-(4*R*,4'*R*-isopropyl-2-oxazolin)] und 41,4 mg (0,22 mmol) Mesitylkupfer werden in 4,00 mL abs. Toluol gelöst und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 123 mg (0,22 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen zugegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das Lösemittel entfernt und die Verbindung mit *n*-Hexan ausgefällt.

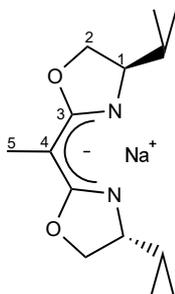
Zur Aufreinigung kann mit 10,0 mL *n*-Hexan und 1,00 mL Diethylether gewaschen werden. Man erhält einen beigen Feststoff. Ausbeute: 130 mg ($M = 1184,18$ g/mol, 51 %).

$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 0,60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 1,64 – 1,71 (m, 4H, $\text{CH}(i\text{Pr})$), 1,76 (s, 6H, H-5), 3,93 – 4,00 (m, 12H, H-1; H-2), 4,06 (m, br, 2H, *Cp*-H), 4,22 (s, br, 2H, *Cp*-H), 4,48 (s, br, 2H, *Cp*-H), 4,53 (s, br, 2H, *Cp*-H), 7,30 – 7,45 (m, 20H, *Ph*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 11,5 (s, C-5), 14,5 (s, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 19,4 (s, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 34,5 (s, $\text{CH}(i\text{Pr})$), 61,0 (s, C-4), 65,9 (s, C-2), 71,3 (s, C-1), 74,8 (m, *Cp*-C), 129,2 (m, *Ph*-C), 130,5 (m, *Ph*-C), 133,9 (m, *Ph*-C), 170,7 (s, C-3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 101,3 MHz): δ (ppm) = -2,7 (s, br, FWHM = 35,2 Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Cu}_2\text{FeN}_4\text{O}_4\text{P}_2$ (%): C 62,89, H 6,30, N 4,73; gef. C 63,42, H 6,26, N 4,52. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -77,03 \frac{\circ\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [3, 7 mg/3, 0 mL, abs. THF].

6.4.23. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(PCy₃) (23)


50,0 mg (0,20 mmol) 2,2'-Ethyliden[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin], 38,1 mg (0,20 mmol) Mesitylkupfer und 55,5 mg (0,20 mmol) Tricyclohexylphosphan werde in 5,00 mL abs. Toluol gelöst und 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels wird ein leicht violetter Feststoff erhalten, der mit 10,0 mL *n*-Hexan gewaschen wird. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 60,0 mg ($M = 595,33 \text{ g/mol}$, 51%).

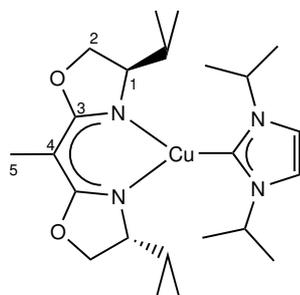
¹H NMR (C₆D₆, 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,81 (d, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)-a), 0,91 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)-b), 1,11 – 1,23 (m, 9H, H-9, H-8), 1,37 – 1,49 (m, 6H, H-7), 1,58 – 1,64 (m, 3H, H-8), 1,68 – 1,81 (m, 9H, H-6, H-8), 1,87 – 1,96 (m, 6H, H-7), 2,08 (dsept, ³J_{HH} = 7,0 Hz, ³J_{HH} = 3,0 Hz, 2H, CH(*i*Pr)-a/b), 2,61 (s, 3H, H-5), 3,91 (pt, |²J_{HH} + ³J_{HH} = 17,0 Hz|, 2H, H-2), 4,01 (dd, ²J_{HH} = 3,8 Hz, ³J_{HH} = 8,2 Hz, 2H, H-2), 4,21 (dt, ³J_{HH} = 8,8 Hz, 2H, H-1). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100,6 MHz): δ (ppm) = 12,2 (s, C-5), 14,3 (s, CH₃(*i*Pr)), 19,6 (s, CH₃(*i*Pr)), 26,7 (s, C-9), 28,0 (m, C-8), 30,6 (m, C-7), 31,3 (m, C-7), 34,2 (s, CH(*i*Pr)), 34,7 (m, C-6), 60,9 (s, C-4), 65,3 (s, C-2), 71,4 (s, C-1), 170,5 (m, C-3). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 161,9 MHz): δ (ppm) = 19,7 (s, br, FWHM = 34 Hz). **Elementaranalyse:** ber. f. C₃₂H₅₆CuN₂O₂P (%): C 64,56, H 9,48, N 4,71; gef. C 65,00, H 9,60, N 4,93. **Drehwert:** [α]_D²⁰ = -116,22 $\frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3,7 mg/2,0 mL, abs. Toluol].

6.4.24. [(*R*)-BOX^{Me-*i*Pr}]⁻ Na⁺ (ZP-24/25)


420 mg (2,18 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid werden in 6,00 mL Diethylether bei -40 °C 30 Minuten vorgekühlt und anschließend zu einer ebenfalls 30 Minuten bei -40 °C vorgekühlten Lösung aus 500 mg (1,98 mmol) 2,2'-Ethyliden[(4*R*,4'*R*)-isopropyl-2-oxazolin] in 6,00 mL Diethylether getropft. Anschließend wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach abfiltrieren und waschen mit 10,0 mL *n*-Hexan erhält man einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 300 mg ($M = 274,34 \text{ g/mol}$, 55%).

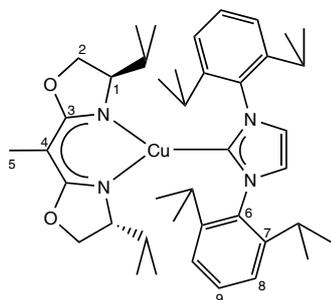
$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$), 0,87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$), 1,47 – 1,55 (m, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})$), 1,71 (s, 3H, H-5), 3,54 – 3,58 (m, 2H, H-1; H-2) 3,67 – 3,72 (m, 2H, H-1; H-2), 3,79 – 3,84 (m, 2H, H-1; H-2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 13,6 (s, C-5), 18,4 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$), 19,7 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$), 35,0 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})$), 56,4 (s, C-4), 67,2 (s, C-1), 73,4 (s, C-2), 171,2 (s, C-3). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{NaO}_2$ (%): C 61,29, H 8,45, N 10,21; gef. C 59,27, H 7,94, N 10,02. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = +36,00 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [4,5 mg/3,0 mL, abs. THF].

6.4.25. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(*i*Pr-NHC) (24)



30,0 mg (0,11 mmol) [*R*-BOX^{Me-*i*Pr}]⁻Na⁺ und 27,4 mg (0,11 mmol) Chloro[1,3-Di(*isopropyl*)imidazol-2-yliden]kupfer(I) werden in 5,00 mL abs. Toluol 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Man erhält einen leicht violetten Feststoff. Ausbeute: 40,9 mg ($M = 467,13$ g/mol, 80%).

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 0,90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 1,11 (m, 12H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 1,91 – 1,99 (m, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 2,66 (s, 3H, H-5), 3,95 (dd, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 5,9$ Hz, $^{2/3}J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 2H, H-2), 4,05 – 4,14 (m, 4H, H-1; H-2), 4,72 (s, br, 2H, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 6,20 (s, br, 2H, $\text{HC}=\text{CH}^{\text{Carben}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): δ (ppm) = 12,2 (s, C-5), 15,6 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 19,3 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 23,4 (s, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 33,0 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{BOX}}$), 52,6 (s, $\text{CH}(^i\text{Pr})^{\text{Carben}}$), 60,5 (s, C-4), 66,2 (s, C-2), 71,5 (s, C-1), 114,9 (s, $\text{HC}=\text{CH}^{\text{Carben}}$), 170,2 (s, C-3), 185,2 (s, C^{Carben}). **Elementaranalyse:** ber. f. $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{CuN}_4\text{O}_2$ (%): C 59,14, H 8,42, N 11,99; gef. C 58,91, H 8,24, N 11,87. **Drehwert:** $[\alpha]_D^{20} = -35,38 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{dm}\cdot\text{g}}$ [2,6 mg/2,0 mL, abs. THF].

6.4.26. Cu(I)((*R*)-BOX^{Me-*i*Pr})(DIPP-NHC) (25)


50,0 mg (0,18 mmol) [*R*-BOX^{Me-*i*Pr}]⁻ Na⁺ und 88,7 mg (0,18 mmol) Chloro[1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden]kupfer(I) werden in 5,00 mL abs. Toluol 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Man erhält einen leicht violetten Feststoff. Ausbeute: 50,0 mg (*M* = 703,49 g/mol, 39%).

¹H NMR (C₆D₆, 400,11 MHz): δ (ppm) = 0,59 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)^{BOX}), 0,61 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)^{BOX}), 0,73 – 0,81 (m, 2H, CH(*i*Pr)^{BOX}), 1,03 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)^{Carben}), 1,06 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)^{Carben}), 1,20 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)^{Carben}), 1,29 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)^{Carben}), 2,47 (s, 3H, H-5), 3,19 – 3,21 (m, 2H, H-1), 3,26 (sept, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 2H, CH(*i*Pr)^{Carben}), 3,53 (sept, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 2H, CH(*i*Pr)^{Carben}), 3,72 (pt, |²J_{HH} + ³J_{HH} = 16,0 Hz|, 2H, H-2), 3,94 (dd, ^{2/3}J_{HH} = 2,3 Hz, ^{2/3}J_{HH} = 8,0 Hz, 2H, H-2), 6,55 (s, 2H, HC=CH^{Carben}), 7,06 – 7,17 (m, 6H, H-8; H-9). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100,6 MHz): δ (ppm) = 12,2 (s, C-5), 15,2 (s, CH₃(*i*Pr)^{BOX}), 19,9 (s, CH₃(*i*Pr)^{BOX}), 22,5 (s, CH₃(*i*Pr)^{Carben}), 23,1 (s, CH₃(*i*Pr)^{Carben}), 24,2 (s, CH₃(*i*Pr)^{Carben}), 25,5 (s, CH₃(*i*Pr)^{Carben}), 28,6 (s, CH(*i*Pr)^{Carben}), 29,1 (s, CH(*i*Pr)^{Carben}), 32,5 (s, CH(*i*Pr)^{BOX}), 59,4 (s, C-4), 65,3 (s, C-2), 70,4 (s, C-1), 121,6 (s, HC=CH^{Carben}), 124,8 (s, C-8), 124,9 (s, C-8'), 129,2 (s, C-9), 137,4 (s, C-6), 144,5 (s, C-7), 145,3 (s, C-7'), 170,0 (s, C-3), 191,3 (s, C^{Carben}). **Elementaranalyse:** ber. f. C₄₁H₅₉CuN₄O₂(%): C 70,00, H 8,45, N 7,96; gef. C 70,08, H 8,17, N 8,10. **Drehwert:** [α]_D²⁰ = -261,6 $\frac{\text{°mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$ [3,8 mg/2,0 mL, abs. THF].

Literatur

- [1] A. Gerst, ESA/NASA-A.Gerst; entnommen am 19.11.2019 aus <https://www.facebook.com/ESAAlexGerst/photos/a.473549879434425/1773349099454490/?type=3&theater>, **23.09.2018**.
- [2] T. A. Edison, *Electric-Lamp*, US-Patent 223,898, **27.01.1880**.
- [3] D. Wagner, R. Wagner, *Licht* **2009**, 11/12, 808–812.
- [4] A. Jablonski, *Nature* **1933**, 131, 839–840.
- [5] A. Jablonski, *Zeitschrift für Physik* **1935**, 94, 38–46.
- [6] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, 9, 14–19.
- [7] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5te Auflage, Springer-Verlag, **2005**.
- [8] D. Frackowiak, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1988**, 2, 399.
- [9] L. M. Schwarz, *Masterarbeit*, Universität Tübingen, **2016**.
- [10] R. Czerwieniec, M. J. Leitl, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 325, 2–28.
- [11] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234–238.
- [12] P. M. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5te, Auflage, Wiley-VCH, **2013**.
- [13] J. Franck, E. G. Dymond, *Transactions of the Faraday Society* **1926**, 21, 536–542.
- [14] E. Condon, *Physical Review* **1926**, 28, 1182–1201.
- [15] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, 389, 457–484.
- [16] H. Moustroph, S. Ernst, *Chemie in unserer Zeit* **2011**, 45, 256–269.
- [17] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Band 3rd edition, Springer US, **2006**.
- [18] E. U. Condon, *Physical Review* **1928**, 32, 858–872.
- [19] G. G. Stokes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, 142, 463–562.
- [20] M. Kleih, *Dissertation*, Universität Tübingen, **2013**.

- [21] E. C. Riesgo, Y.-Z. Hu, F. Bouvier, R. P. Thummel, D. V. Scaltrito, G. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 3413–3422.
- [22] M. J. Leitl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz, H. Yersin, *Topics in Current Chemistry* **2016**, *374*, 25.
- [23] P. L. Santos, J. S. Ward, P. Data, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, F. B. Dias, A. P. Monkman, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 3815–3824.
- [24] F. B. Dias, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2015**, *373*, 20140447.
- [25] S. Reineke, *Nat Photon* **2014**, *8*, 269–270.
- [26] Q. Zhang, H. Kuwabara, W. J. Potscavage, S. Huang, Y. Hatae, T. Shibata, C. Adachi, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 18070–18081.
- [27] L.-S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J. U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 1571–1575.
- [28] A. Wada, Q. Zhang, T. Yasuda, I. Takasu, S. Enomoto, C. Adachi, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 5340–5342.
- [29] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, 8te Auflage, Springer-Verlag, **2003**.
- [30] B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 1719–1758.
- [31] J. Nitsch, C. Kleeberg, R. Fröhlich, A. Steffen, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 6944–6960.
- [32] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, University Science Books, **1991**.
- [33] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 7931–7958.
- [34] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7te Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [35] X.-L. Chen, C.-S. Lin, X.-Y. Wu, R. Yu, T. Teng, Q.-K. Zhang, Q. Zhang, W.-B. Yang, C.-Z. Lu, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 1187–1195.

- [36] F. Wei, J. Qiu, X. Liu, J. Wang, H. Wei, Z. Wang, Z. Liu, Z. Bian, Z. Lu, Y. Zhao, C. Huang, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 6333–6341.
- [37] V. Balzani, S. Campagna, *Topics in Current Chemistry - Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, **2007**.
- [38] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3te Auflage, Walter de Gruyter.Berlin.New York, **2007**.
- [39] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien und Struktur und Reaktivität*, 4te Auflage, Walter de Gruyter, **2012**.
- [40] N. Armaroli, *Chemical Society Reviews* **2001**, *30*, 113–124.
- [41] M. T. Miller, T. B. Karpishin, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 5246–5249.
- [42] A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 4290–4292.
- [43] L. Bergmann, J. Friedrichs, M. Mydlak, T. Baumann, M. Nieger, S. Bräse, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 6501–6503.
- [44] C. L. Linfoot, M. J. Leitl, P. Richardson, A. F. Rausch, O. Chepelin, F. J. White, H. Yersin, N. Robertson, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 10854–10861.
- [45] D. G. Cuttell, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 6–7.
- [46] M. T. Buckner, D. R. McMillin, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1978**, 759–761.
- [47] B. Testa, *Grundlagen der organischen Stereochemie*, Verlag Chemie, **1983**.
- [48] U. Knof, A. von Zelewsky, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 312–333.
- [49] L. M. Stanley, M. P. Sibi, *Chiral Bisoxazoline Ligands-Privileged Chiral Ligands and Catalysts*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2011**.
- [50] G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, PR284–PR437.
- [51] A.-L. Lee, *Annual Reports Section "B"(Organic Chemistry)* **2011**, *107*, 369–389.

- [52] W. Sun, Q. Sun, *Accounts of Chemical Research* **2019**, *52*, 2370–2381.
- [53] B. C. Kim, Y. J. Lim, J. H. Song, J. H. Lee, K.-U. Jeong, J. H. Lee, G.-D. Lee, S. H. Lee, *Optics Express* **2014**, *22*, A1725–A1730.
- [54] B. Park, Y. H. Huh, H. G. Jeon, *Optics Express* **2010**, *18*, 19824–19830.
- [55] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Transactions of the Faraday Society* **1961**, *57*, 1894–1904.
- [56] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 2506–2511.
- [57] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Transactions of the Faraday Society* **1963**, *59*, 284–295.
- [58] S. A. Carlson, D. M. Hercules, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 5611–5616.
- [59] P. F. Jones, A. R. Calloway, *Chemical Physics Letters* **1971**, *10*, 438–443.
- [60] M. W. Wolf, K. D. Legg, R. E. Brown, L. A. Singer, J. H. Parks, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 4490–4497.
- [61] L. Flamigni, F. Barigelletti, S. Dellonte, G. Orlandi, *Journal of Photochemistry* **1983**, *21*, 237–244.
- [62] A. Maciejewski, M. Szymanski, R. P. Steer, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 6314–6318.
- [63] G. Blasse, D. R. McMillin, *Chemical Physics Letters* **1980**, *70*, 1–3.
- [64] P. A. Breddels, P. A. M. Berdowski, G. Blasse, D. R. McMillin, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1982**, *78*, 595–601.
- [65] C. T. Cunningham, K. L. H. Cunningham, J. F. Michalec, D. R. McMillin, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 4388–4392.
- [66] D. Felder, J.-F. Nierengarten, F. Barigelletti, B. Ventura, N. Armaroli, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6291–6299.
- [67] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 9391–9394.
- [68] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4802–4806.

-
- [69] 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, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9499–9508.
- [70] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 083302.
- [71] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, *Nature Photonics* **2012**, *6*, 253–258.
- [72] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 11392–11394.
- [73] Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14706–14709.
- [74] S. Y. Lee, T. Yasuda, H. Nomura, C. Adachi, *Applied Physics Letters* **2012**, *101*, 093306.
- [75] S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Tanaka, S. Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. , K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Nature Materials* **2014**, *14*, 330.
- [76] R. Komatsu, H. Sasabe, Y. Seino, K. Nakao, J. Kido, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2274–2278.
- [77] D. R. Lee, J. M. Choi, C. W. Lee, J. Y. Lee, *Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 23190–23196.
- [78] R. Czerwieńiec, J. Yu, H. Yersin, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8293–8301.
- [79] K. Nasu, T. Nakagawa, H. Nomura, C.-J. Lin, C.-H. Cheng, M.-R. Tseng, T. Yasuda, C. Adachi, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 10385–10387.
- [80] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 326.
- [81] H. Wang, L. Xie, Q. Peng, L. Meng, Y. Wang, Y. Yi, P. Wang, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 5198–5204.
- [82] S. Wu, M. Aonuma, Q. Zhang, S. Huang, T. Nakagawa, K. Kuwabara, C. Adachi, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 421–424.
- [83] Y. J. Cho, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 6642–6646.

- [84] H. Tanaka, K. Shizu, J. Lee, C. Adachi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 2948–2955.
- [85] M. Aydemir, G. Haykır, F. Türksoy, S. Gümüş, F. B. Dias, A. P. Monkman, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 25572–25582.
- [86] M. Kim, S. K. Jeon, S.-H. Hwang, J. Y. Lee, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 2515–2520.
- [87] Q. Zhang, D. Tsang, H. Kuwabara, Y. Hatae, B. Li, T. Takahashi, S. Y. Lee, T. Yasuda, C. Adachi, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 2096–2100.
- [88] J. Lee, K. Shizu, H. Tanaka, H. Nakanotani, T. Yasuda, H. Kaji, C. Adachi, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 2175–2181.
- [89] P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Gandeepan, P.-Y. Huang, M.-J. Huang, C.-Z. Ren-Wu, C.-Y. Yang, M.-J. Chiu, L.-K. Chu, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *138*, 628–634.
- [90] P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Gandeepan, C.-Z. Ren-Wu, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 900–904.
- [91] J. S. Ward, R. S. Nobuyasu, A. S. Batsanov, P. Data, A. P. Monkman, F. B. Dias, M. R. Bryce, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 2612–2615.
- [92] D. Zhang, M. Cai, Y. Zhang, D. Zhang, L. Duan, *Materials Horizons* **2016**, *3*, 145–151.
- [93] Y. Zhang, H. Ma, S. Wang, Z. Li, K. Ye, J. Zhang, Y. Liu, Q. Peng, Y. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 19759–19767.
- [94] X. Cai, B. Gao, X.-L. Li, Y. Cao, S.-J. Su, *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 8042–8052.
- [95] K. Wu, T. Zhang, L. Zhan, C. Zhong, S. Gong, N. Jiang, Z.-H. Lu, C. Yang, *Chemistry-A European Journal* **2016**, *22*, 10860–10866.
- [96] S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 4626–4631.
- [97] X. Cao, D. Zhang, S. Zhang, Y. Tao, W. Huang, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 7699–7714.

- [98] K. Albrecht, K. Matsuoka, D. Yokoyama, Y. Sakai, A. Nakayama, K. Fujita, K. Yamamoto, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 2439–2442.
- [99] C.-C. Lin, M.-J. Huang, M.-J. Chiu, M.-P. Huang, C.-C. Chang, C.-Y. Liao, K.-M. Chiang, Y.-J. Shiau, T.-Y. Chou, L.-K. Chu, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 1527–1537.
- [100] N. Jürgensen, A. Kretzschmar, S. Höfle, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, G. Hernandez-Sosa, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 9154–9161.
- [101] D. H. Kim, K. Inada, L. Zhao, T. Komino, N. Matsumoto, J. C. Ribierre, C. Adachi, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 1216–1223.
- [102] G. A. Sommer, L. N. Mataranga-Popa, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, H. H. H. Homeier, T. J. J. Muller, H. Yersin, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 3692–3697.
- [103] Y. Xiang, Z.-L. Zhu, D. Xie, S. Gong, K. Wu, G. Xie, C.-s. Lee, C. Yang, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**.
- [104] Y. Yang, S. Wang, Y. Zhu, Y. Wang, H. Zhan, Y. Cheng, *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1706916.
- [105] T.-T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gigmes, F. Dumur, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2018**, *14*, 282–308.
- [106] M. Yokoyama, K. Inada, Y. Tsuchiya, H. Nakanotani, C. Adachi, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 8261–8264.
- [107] P. Data, Y. Takeda, *Chemistry – An Asian Journal* **2019**, *14*, 1613–1636.
- [108] X. Tang, Y. Tao, H. Liu, F. Liu, X. He, Q. Peng, J. Li, P. Lu, *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*, 1–12.
- [109] Y. Tsuchiya, K. Ikesue, H. Nakanotani, C. Adachi, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 5215–5218.
- [110] H. Wang, B. Zhao, P. Ma, Z. Li, X. Wang, C. Zhao, X. Fan, L. Tao, C. Duan, J. Zhang, C. Han, G. Chen, H. Xu, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 7525–7530.

- [111] T. Ohsawa, H. Sasabe, T. Watanabe, K. Nakao, R. Komatsu, Y. Hayashi, Y. Hayasaka, J. Kido, *Advanced Optical Materials* **2019**, *7*, 1801282.
- [112] D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopper, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 2292–2305.
- [113] M. J. Leitl, F.-R. Kühle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 11823–11836.
- [114] R. Czerwieńiec, K. Kowalski, H. Yersin, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 9826–9830.
- [115] X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang, C.-Z. Lu, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3910–3920.
- [116] H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 17317–17323.
- [117] M. Wallesch, D. Volz, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse, *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 6578–6590.
- [118] M. Osawa, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 1801–1803.
- [119] Gneu, M. J. Leitl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 8506–8520.
- [120] T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 399–404.
- [121] D. Volz, Y. Chen, M. Wallesch, R. Liu, C. Fléchon, D. M. Zink, J. Friedrichs, H. Flügge, R. Steininger, J. Göttlicher, C. Heske, L. Weinhardt, S. Bräse, F. So, T. Baumann, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 2538–2543.
- [122] Q. Zhang, J. Chen, X.-Y. Wu, X.-L. Chen, R. Yu, C.-Z. Lu, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 6706–6710.
- [123] F. Brunner, L. Martinez-Sarti, S. Keller, A. Pertegas, A. Prescimone, E. C. Constable, H. J. Bolink, C. E. Housecroft, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 15180–15192.
- [124] X. Hong, B. Wang, L. Liu, X.-X. Zhong, F.-B. Li, L. Wang, W.-Y. Wong, H.-M. Qin, Y. H. Lo, *Journal of Luminescence* **2016**, *180*, 64–72.

- [125] F. Zhang, Y. Guan, X. Chen, S. Wang, D. Liang, Y. Feng, S. Chen, S. Li, Z. Li, F. Zhang, C. Lu, G. Cao, B. Zhai, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 3742–3753.
- [126] Y. E. Kim, J. Kim, J. W. Park, K. Park, Y. Lee, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 2858–2861.
- [127] H. Yersin, R. Czerwieniec, M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, *Chemphyschem* **2017**, *18*, 3508–3535.
- [128] K. C. Chan, S. C. Cheng, L. T. L. Lo, S. M. Yiu, C. C. Ko, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 897–903.
- [129] 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*, 601–606.
- [130] S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadde, M. R. D. Sylvinson, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 3576–3588.
- [131] R. Hamze, S. Shi, S. C. Kapper, D. S. Muthiah Ravinson, L. Estergreen, M. C. Jung, A. C. Tadde, R. Haiges, P. I. Djurovich, J. L. Peltier, R. Jazzar, G. Bertrand, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 8616–8626.
- [132] M. J. Leitzl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 16032–16038.
- [133] C. L. Linfoot, M. J. Leitzl, P. Richardson, A. F. Rausch, O. Chepelin, F. J. White, H. Yersin, N. Robertson, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 10854–10861.
- [134] S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino, M. Osawa, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 542–551.
- [135] R. Czerwieniec, H. Yersin, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 4322–4327.
- [136] K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, T. M. Swager, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 11908–11911.
- [137] M. M. Bouman, E. W. Meijer, *Advanced Materials* **1995**, *7*, 385–387.
- [138] R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 2111–2113.

- [139] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 4908–4909.
- [140] E. Peeters, A. Delmotte, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 493–496.
- [141] E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 9909–9910.
- [142] M. Grell, D. D. C. Bradley, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 895–905.
- [143] M. Oda, H. G. Nothofer, U. Scherf, V. Šunjić, D. Richter, W. Regenstein, D. Neher, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6792–6798.
- [144] E. M. Sanchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, S. de la Moya, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 13488–13500.
- [145] Y. Sawada, S. Furumi, A. Takai, M. Takeuchi, K. Noguchi, K. Tanaka, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 4080–4083.
- [146] Y. Yang, R. C. da Costa, D.-M. Smilgies, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2624–2628.
- [147] F. Zinna, U. Giovanella, L. D. Bari, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 1791–1795.
- [148] F. Zinna, C. Resta, S. Abbate, E. Castiglioni, G. Longhi, P. Mineo, L. Di Bari, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 11903–11906.
- [149] M. Gon, Y. Morisaki, R. Sawada, Y. Chujo, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 2291–2298.
- [150] F. Zinna, T. Bruhn, C. A. Guido, J. Ahrens, M. Bröring, L. D. Bari, G. Pescitelli, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 16089–16098.
- [151] E. Kreidt, L. Arrico, F. Zinna, L. DiBari, M. Seitz, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 13556–13564.
- [152] F. J. Coughlin, M. S. Westrol, K. D. Oyler, N. Byrne, C. Kraml, E. Zysman-Colman, M. S. Lowry, S. Bernhard, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 2039–2048.

- [153] T. Ikeda, M. Takayama, J. Kumar, T. Kawai, T. Haino, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 13156–13162.
- [154] M. Deng, N. F. M. Mukthar, N. D. Schley, G. Ung, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, DOI: 10.1002/anie.201913672.
- [155] T. Imagawa, S. Hirata, K. Totani, T. Watanabe, M. Vacha, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 13268–13271.
- [156] S. Feuillastre, M. Pauton, L. Gao, A. Desmarchelier, A. J. Riives, D. Prim, D. Tondelier, B. Geffroy, G. Muller, G. Clavier, G. Pieters, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 3990–3993.
- [157] F. Song, Z. Xu, Q. Zhang, Z. Zhao, H. Zhang, W. Zhao, Z. Qiu, C. Qi, H. Zhang, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, J. W. Y. Lam, Z. Zhao, A. Qin, D. Ma, B. Z. Tang, *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1800051.
- [158] M. Li, S. H. Li, D. Zhang, M. Cai, L. Duan, M. K. Fung, C. F. Chen, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 2889–2893.
- [159] M.-Y. Zhang, Z.-Y. Li, B. Lu, Y. Wang, Y.-D. Ma, C.-H. Zhao, *Organic Letters* **2018**, *20*, 6868–6871.
- [160] S. Sun, J. Wang, L. Chen, R. Chen, J. Jin, C. Chen, S. Chen, G. Xie, C. Zheng, W. Huang, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 14511–14516.
- [161] Y. Wang, Y. Zhang, W. Hu, Y. Quan, Y. Li, Y. Cheng, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 26165–26173.
- [162] Z.-G. Wu, H.-B. Han, Z.-P. Yan, X.-F. Luo, Y. Wang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, Y. Pan, *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1900524.
- [163] Y.-F. Wang, H.-Y. Lu, C. Chen, M. Li, C.-F. Chen, *Organic Electronics* **2019**, *70*, 71–77.
- [164] N. Sharma, E. Spuling, C. Mattern, W. Li, O. Fuhr, Y. Tsuchiya, C. Adachi, S. Bräse, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *Chemical Science* **2019**, *10*, 6689–6696.
- [165] A. Auch, *Dissertation*, Universität Tübingen, **2016**.

- [166] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, *21*, 50–58.
- [167] S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadde, M. R. D. Sylvinson, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 3576–3588.
- [168] R. W. Harrigan, G. A. Crosby, *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 3468–3476.
- [169] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2622–2652.
- [170] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 230–232.
- [171] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Chemical Physics Letters* **1995**, *241*, 89–96.
- [172] J. Y. Horiba, *A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields*, Jobin Yvon Ltd. 2 Dalston Gardens, Stanmore; Middlesex HA7 1BQ UK.
- [173] P. L. Polavarapu, *Chirality* **2002**, *14*, 768–781.
- [174] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. überarbeitete Auflage; Thieme, Stuttgart, New York, **2005**.
- [175] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie - Eine Einführung*, 2te Auflage, Wiley-VCH, **2000**.
- [176] H. Tanaka, Y. Inoue, T. Mori, *Chemphotochem* **2018**, *2*, 386–402.
- [177] J. P. Riehl, F. S. Richardson, *Chemical Reviews* **1986**, *86*, 1–16.
- [178] G. Longhi, E. Castiglioni, J. Koshoubu, G. Mazzeo, S. Abbate, *Chirality* **2016**, *28*, 696–707.
- [179] C. A. Emeis, L. J. Oosterhoff, *Chemical Physics Letters* **1967**, *1*, 129–132.
- [180] J. Kumar, T. Nakashima, T. Kawai, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 3445–3452.
- [181] F. Zinna, L. Di Bari, *Chirality* **2015**, *27*, 1–13.
- [182] J. L. Lunkley, D. Shirotni, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 12724–12732.

-
- [183] J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13814–13815.
- [184] N. Hellou, M. Srebro-Hooper, L. Favereau, F. Zinna, E. Caytan, L. Toupet, V. Dorcet, M. Jean, N. Vanthuyne, J. A. G. Williams, L. Di Bari, J. Autschbach, J. Crassous, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 8236–8239.
- [185] T. Biet, T. Cauchy, Q. Sun, J. Ding, A. Hauser, P. Oulevey, T. Bürgi, D. Jacquemin, N. Vanthuyne, J. Crassous, N. Avarvari, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 9210–9213.
- [186] S. P. Morcillo, D. Miguel, L. Álvarez de Cienfuegos, J. Justicia, S. Abbate, E. Castiglioni, C. Bour, M. Ribagorda, D. J. Cárdenas, J. M. Paredes, L. Crovetto, D. Choquesillo-Lazarte, A. J. Mota, M. C. Carreño, G. Longhi, J. M. Cuerva, *Chemical Science* **2016**, *7*, 5663–5670.
- [187] J.-R. Jimenez, B. Doistau, C. M. Cruz, C. Besnard, J. M. Cuerva, A. G. Campana, C. Piguet, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 13244–13252.
- [188] G. Destriau, *Journal de Chimie Physique* **1936**, *33*, 587–625.
- [189] A. Bernanose, M. Comte, P. J. J. C. P. Vouaux, *Journal de Chimie Physique* **1953**, *50*, 64–68.
- [190] A. Bernanose, P. J. J. C. P. Vouaux, *Journal de Chimie Physique* **1953**, *50*, 261–263.
- [191] A. Bernanose, *British Journal of Applied Physics* **1955**, *6*, S54–S55.
- [192] D. D. Eley, *Nature* **1948**, *162*, 819.
- [193] D. D. Eley, G. D. Parfitt, M. J. Perry, D. H. Taysum, *Transactions of the Faraday Society* **1953**, *49*, 79–86.
- [194] H. Mette, H. J. Z. f. P. Pick, *Zeitschrift für Physik* **1953**, *134*, 566–575.
- [195] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature* **1954**, *173*, 168–169.
- [196] H. Kallmann, M. Pope, *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *32*, 300–301.
- [197] H. Kallmann, M. Pope, *Nature* **1960**, *186*, 31–33.
- [198] N. Holonyak, S. F. Bevacqua, *Applied Physics Letters* **1962**, *1*, 82–83.
- [199] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 2042–2043.

- [200] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Physical Review Letters* **1965**, *14*, 229–231.
- [201] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913–915.
- [202] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [203] D. Braun, A. J. Heeger, *Applied Physics Letters* **1991**, *58*, 1982–1984.
- [204] A. J. Heeger, *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 2660–2682.
- [205] M. A. Baldo, D. F. O’Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151–154.
- [206] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 1431–1432.
- [207] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Applied Physical Letters* **1999**, *75*, 4–6.
- [208] I. R. Laskar, T.-M. Chen, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 111–117.
- [209] L. Chen, H. You, C. Yang, D. Ma, J. Qin, *Chemical Communications* **2007**, 1352–1354.
- [210] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 7970–7977.
- [211] P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Y. Huang, C. C. Ren-Wu, H. W. Lin, C. H. Cheng, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 10948–10951.
- [212] 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*, 601–606.
- [213] F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 3707–3714.
- [214] T.-Y. Li, Y.-M. Jing, X. Liu, Y. Zhao, L. Shi, Z. Tang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 14912.
- [215] J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 9743–9746.

-
- [216] X.-P. Zhang, V. Y. Chang, J. Liu, X.-L. Yang, W. Huang, Y. Li, C.-H. Li, G. Muller, X.-Z. You, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 143–152.
- [217] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart, Leipzig, **1994**.
- [218] M. Deussen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, *31*, 76–86.
- [219] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 336–347.
- [220] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, WILEY-VCH, 1te Auflage, **2007**.
- [221] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polymer International* **2006**, *55*, 572–582.
- [222] S. Lamansky, R. C. Kwong, M. Nugent, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Organic Electronics* **2001**, *2*, 53–62.
- [223] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 5048–5051.
- [224] H. Yersin, *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*, Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transitions, Interactions III, Springer Berlin Heidelberg, **2004**.
- [225] T. Hofbeck, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2011**.
- [226] S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Physical Review B* **2007**, *75*, 125328.
- [227] N. C. Giebink, S. R. Forrest, *Physical Review B* **2008**, *77*, 235215.
- [228] IUPAC Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996), *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, *68*, 2281, **1996**.
- [229] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 904–906.
- [230] R. Singh, K. N. Narayanan Unni, A. Solanki, Deepak, *Optical Materials* **2012**, *34*, 716–723.
- [231] A. Walli, S. Dechert, F. Meyer, *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2013*, 7044–7049.

- [232] M. Stollenz, F. Meyer, *Organometallics* **2012**, *31*, 7708–7727.
- [233] J. Zhou, Y. Tang, *Chemical Communications* **2004**, 432–433.
- [234] M. Marinova, M. Torres-Werlé, G. Taupier, A. Maise-François, T. Achard, A. Boeglin, K. D. H. Dorkenoo, S. Bellemin-Laponnaz, *ACS Omega* **2019**, *4*, 2676–2683.
- [235] E. J. Corey, W. Zhe, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 4001–4004.
- [236] K. Nolin, R. Ahn, Y. Kobayashi, J. Kennedy-Smith, F. Toste, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 9555–9562.
- [237] S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, R. Welter, *Organometallics* **2004**, *23*, 3053–3061.
- [238] J. Hall, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Helvetica Chimica Acta* **1991**, *74*, 1–6.
- [239] S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007*, 913–925.
- [240] F. Brunner, S. Graber, Y. Baumgartner, D. Häussinger, A. Prescimone, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 6379–6391.
- [241] F. Brunner, A. Babaei, A. Pertegás, J. M. Junquera-Hernández, A. Prescimone, E. C. Constable, H. J. Bolink, M. Sessolo, E. Ortí, C. E. Housecroft, *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 446–460.
- [242] C. Reichardt, *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [243] G. A. Crosby, J. N. Demas, *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*, 991–1024.
- [244] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*, 197–206.
- [245] M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, M. Hoshino, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 4375–4383.
- [246] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2367–2371.
- [247] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bäessler, M. Porsch, J. Daub, *Advanced Materials* **1995**, *7*, 551–554.

- [248] M. Viciano-Chumillas, J. M. Carbonell-Vilar, D. Armentano, J. Cano, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, 2019, 2982–2989.
- [249] N. Armaroli, G. Accorsi, G. Bergamini, P. Ceroni, M. Holler, O. Moudam, C. Duhayon, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 1032–1042.
- [250] A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 4273–4276.
- [251] R. D. Costa, D. Tordera, E. Orti, H. J. Bolink, J. Schonle, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, J. A. Zampese, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 16108–16118.
- [252] A. Kaeser, M. Mohankumar, J. Mohanraj, F. Monti, M. Holler, J.-J. Cid, O. Moudam, I. Nierengarten, L. Karmazin-Brelot, C. Duhayon, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 12140–12151.
- [253] M. Wrighton, D. L. Morse, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, 998–1003.
- [254] A. J. Lees, *Comments on Inorganic Chemistry* **1995**, 17, 319–346.
- [255] Z.-W. Wang, Q.-Y. Cao, X. Huang, S. Lin, X.-C. Gao, *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 363, 15–19.
- [256] V. A. Krylova, P. I. Djurovich, B. L. Conley, R. Haiges, M. T. Whited, T. J. Williams, M. E. Thompson, *Chemical Communications* **2014**, 50, 7176–7179.
- [257] S. Díez-González, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 7595–7606.
- [258] E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, 8, 1067–1079.
- [259] J. Chun, H. S. Lee, I. G. Jung, S. W. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Organometallics* **2010**, 29, 1518–1521.
- [260] M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, 14, 3081–3089.
- [261] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.

- [262] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chemistry* **2001**, *73*, 1795.
- [263] APEX2, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
- [264] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112–122.
- [265] G. M. Sheldrick, SADABS, Universität Göttingen, Deutschland **1996**.
- [266] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [267] SHELXL-2014, *Programm Zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, Deutschland, **2014**.
- [268] SHELXL-2018, *Programm Zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, Deutschland, **2018**.
- [269] G. M. Sheldrick, SHELXS, Universität Göttingen, Deutschland **1997**.
- [270] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837–838.
- [271] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45*, 849–854.
- [272] A. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7–13.
- [273] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A* **1990**, *46*, 194–201.
- [274] F. Zinna, T. Bruhn, C. A. Guido, J. Ahrens, M. Bröring, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 16089–16098.
- [275] S. Schundelmeier, B. Speiser, H. F. Bettinger, R. Einholz, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 2266–2278.
- [276] B. Gollas, B. Krauß, H. Stahl, *Curr. Sep.* **1994**, *13*, 42–44.
- [277] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chemical Physics* **1973**, *2*, 41–51.
- [278] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theoretical Chemistry Accounts* **1998**, *99*, 391–403.
- [279] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 931–967.
- [280] Y. Zhang, W. Yang, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 2604–2608.

-
- [281] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- [282] E. v. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [283] E. v. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 9783–9792.
- [284] J. C. Slater, *Physical Review* **1930**, *36*, 57–64.
- [285] E. v. Lenthe, E. J. Baerends, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [286] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789.
- [287] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [288] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [289] F. Wang, T. Ziegler, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 154102.

A. Anhang

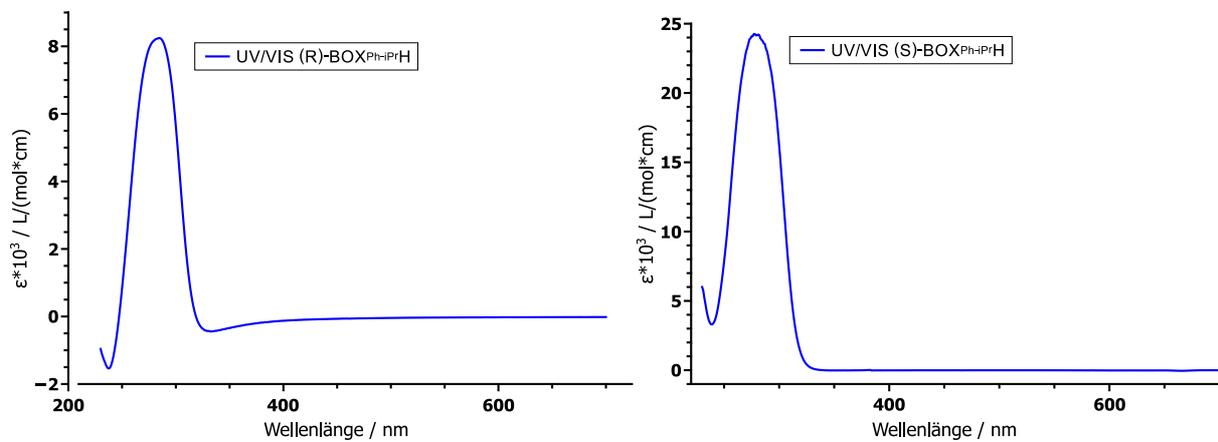
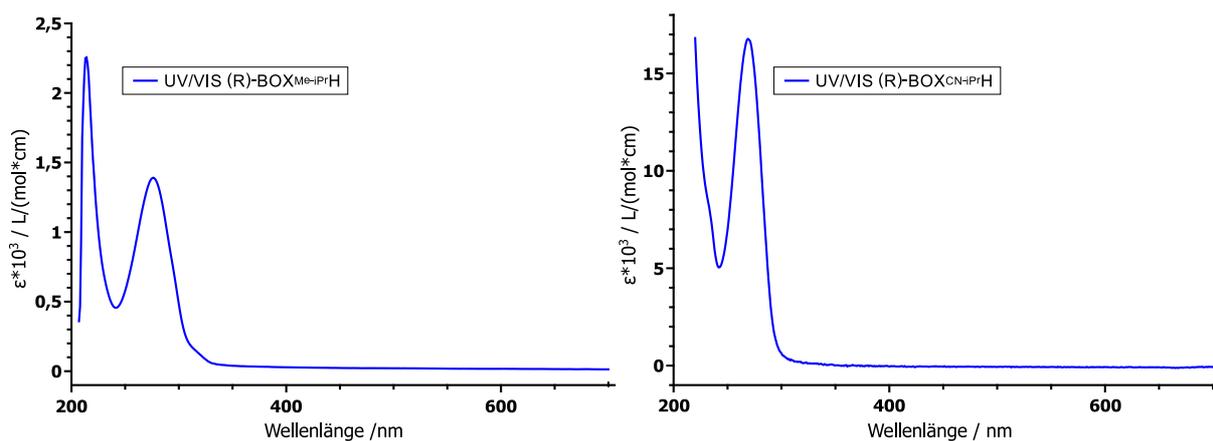
A.1. Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 34: In dieser Arbeit verwendete Abkürzungen.

Abkürzung	Bedeutung
2D	zweidimensional
A	Absorption
Å	Angström
ADF	Amsterdam Density Functional
a.u.	arbitrary units
BOX	Bisoxazolin
c	Konzentration
calc.	calculated (berechnet)
CLSR	chiral lanthanide shift reagent (chirales Lanthanoid-Shift-Reagenz)
CPL	circularly polarized luminescence (zirkular polarisierte Lumineszenz)
COSY	Correlated Spectroscopy
CT	Charge Transfer
CuMes	Kupfermesitylen
Cy	Cyclohexyl
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
DFT	Density Functional Theory (Dichtefunktionaltheorie)
DIPP	2,6-Diisopropylphenyl
DPEPhos	Bis-[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether
dppb	1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DPV	Differentielle Pulsvoltammetrie
E	Energie
ϵ	Extinktionskoeffizient
(E)CD	(electronic) circular dichroism ((Elektronischer) Zirkulardichroismus)
Em	Emission
eq.	equivalent (Äquivalent)
EQE	external Quantumefficiency (Externe Quantenausbeute)
Exc	Excitation (Anregung)
exp.	experimentell
F	Fluoreszenz
FK	Festkörper
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
h	hour (Stunde)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO (H)	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence

Abkürzung	Bedeutung
IC	Internal Conversion (Innere Umwandlung)
ILCT	Interligand Charge Transfer
ⁱ Pr	Isopropyl
IQE	Internal Quantumefficiency (Interne Quantenausbeute)
ISC	Intersystem Crossing (Interkombinationsvorgang)
ITO	Indium-Tin-Oxide (Indium-Zinn-Oxid)
<i>k</i>	Ratenkonstante
K	Kelvin
LCD	Liquid Crystal Display (Flüssigkristallbildschirm)
LLCT	Ligand-Ligand Charge Transfer
LMCT	Ligand-Metall Charge Transfer
Lsg	Lösung
LUMO (L)	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molar
max.	Maximum
MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
MLCT	Metall-Ligand Charge Transfer
NiXantphos	4,6-Bis(diphenylphosphino)-10 <i>H</i> -phenoxazine
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OLED	organic light emitting diode (organische Leuchtdiode)
P	Phosphoreszenz
Ph (o,m,p)	Phenylgruppe (ortho, meta, para)
PL	Photolumineszenz
PS	Polystyrol
RISC	Reverse Intersystem Crossing (Rückwärtiger Interkombinationsvorgang)
RT	Raumtemperatur
S	Singulett
SOC	Spin-Orbit Coupling (Spin-Bahn-Kopplung)
SPS	Solvent Purification System (Lösungsmitteltrocknungsanlage)
T	Triplett
τ	Lebensdauer
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory (zeitabhängige DFT)
te	thermal euilibration (thermische Äquilibirierung)
THF	Tetrahydrofuran
ThiaXantphos	4,6-Bis(diphenylphosphino)phenoxathiin
TMEDA	N, N, N', N'-Tetramethylethylendiamin
TTA	Triplett-Triplett-Anihilierung
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VIS	visible (sichtbar)
wt%	Gewichtsprozent
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen

A.2. Lumineszenzspektren

Abbildung 129: UV/VIS-Spektren von den Liganden (*R*)-1 und (*S*)-1 in 2-MeTHF bei Raumtemperatur.Abbildung 130: UV/VIS-Spektren von den Liganden **3** in 2-MeTHF und **2** in THF bei Raumtemperatur.

A.3. NMR-Spektren

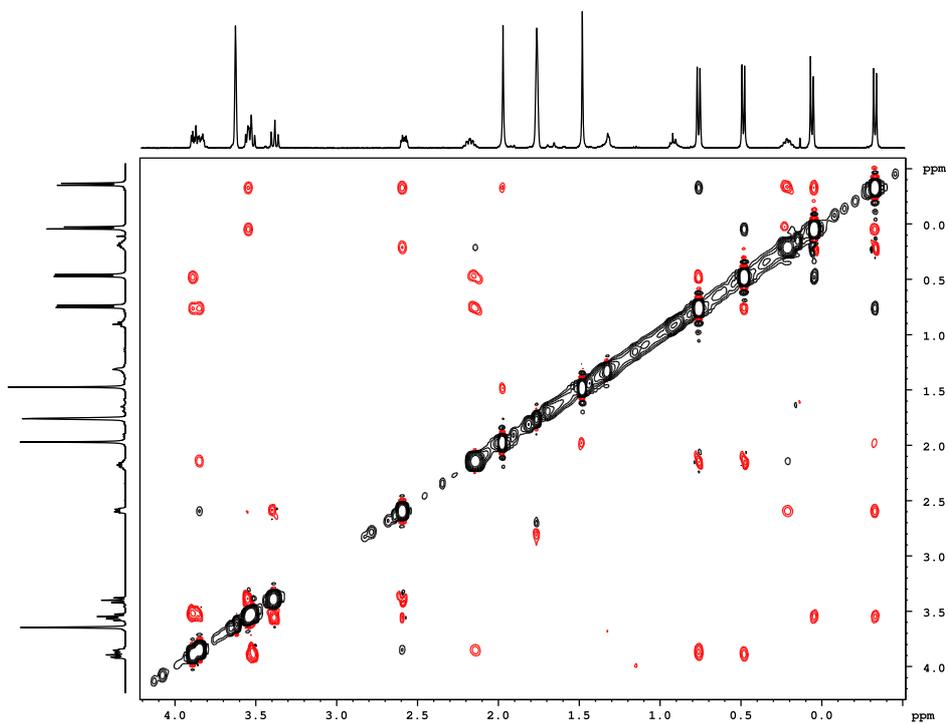


Abbildung 131: Ausschnitt des $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY NMR-Spektrums von Verbindung (*S*)-4 bei 0°C .

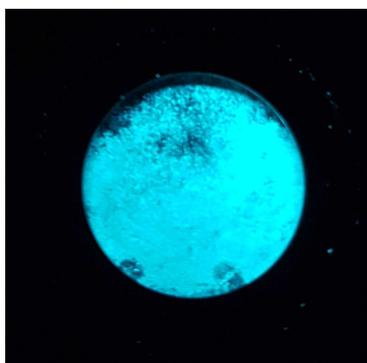
A.4. Lumineszenzfotos



(a) (*R*)-4 in MeTHF.



(b) (*R*)-4 im FK.



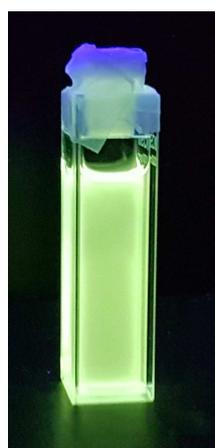
(c) 7 im FK.



(d) 6 in MeTHF.



(e) 11 im
FK.



(f) (*R*)-5 in 2-
MeTHF.

Abbildung 132: Lumineszenzphotografien einiger ausgewählten Beispiele unter einer UV-Lampe bei einer Anregung von $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

A.5. Kristallstrukturdaten

Tabelle 35: Kristallstrukturdaten der Verbindungen 1, (*R*)-4 und (*S*)-4.

Verbindung	1	(<i>R</i>)-4	(<i>S</i>)-4
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ O ₂	C ₅₈ H ₅₇ CuN ₂ O ₃ P ₂	C ₅₈ H ₅₇ CuN ₂ O ₃ P ₂
M _r / g mol ⁻¹	314,42	955,53	955,53
T / K	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4	4	4
a / Å	12,3049(4)	11,7205(5)	11,7285(3)
b / Å	5,5482(2)	19,6888(8)	19,7035(5)
c / Å	13,2772(4)	21,3201(9)	21,3195(6)
α / °	90	90	90
β / °	108,854(2)	90	90
γ / °	90	90	90
Zellvolumen / Å ³	857,80(5)	4919,9(4)	4926,8(2)
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1,217	1,290	1,288
μ / mm ⁻¹	0,079	0,556	0,555
F(000)	340	2008	2008
Kristallgröße / mm ³	0,12 x 0,16 x 0,17	0,15 x 0,19 x 0,22	0,14 x 0,16 x 0,17
Thetabereich / °	2,74–27,16	2,24–28,31	2,58–27,45
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 15 -6 ≤ k ≤ 6 -17 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ h ≤ 15 -26 ≤ k ≤ 25 -27 ≤ l ≤ 28	-15 ≤ h ≤ 14 -25 ≤ k ≤ 25 -27 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	9081	85968	57627
Unabhängige Reflexe	3515	12229	11318
R _{int}	0,0721	0,0212	0,0489
Vollständigkeit / %	99,1	99,9	99,8
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerical	multi-scan
Transmission (max., min.)	0,7455, 0,6045	0,792, 0,716	0,7456, 0,6653
Parameter/ Beschränkungen	212/1	601/ 0	601/ 0
R ₁ , ωR ₂ (I > 2σ(I))	0,0591, 0,1454	0,0235, 0,0579	0,0288, 0,0624
R ₁ , ωR ₂ (ges. Daten)	0,0662, 0,1522	0,0264, 0,0591	0,0341, 0,0640
GooF bez. auf F ²	1,037	1,027	1,012
Δρ _{max.,min.} / e Å	0,269, -0,392	0,324, -0,310	0,304, -0,292
Flack-Parameter	0.1(10)	-0,0069(16)	-0,005(3)

Tabelle 36: Kristallstrukturdaten der Verbindungen (*R*)-5, (*S*)-5 und 6.

	(<i>R</i>)-5	(<i>S</i>)-5	6
Empirische Formel	C ₅₅ H ₅₂ CuN ₃ O ₃ P ₂	C ₅₅ H ₅₂ CuN ₃ O ₃ P ₂	C ₅₅ H ₅₁ CuN ₂ O ₃ P ₂ S
M _r / g mol ⁻¹	928,47	928,47	945,51
T / K	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4	4	4
a / Å	12,4599(9)	15,8342(4)	11,5971(8)
b / Å	15,8166(11)	23,0221(7)	19,5409(15)
c / Å	22,9913(17)	12,4569(4)	21,1320(15)
α / °	90	90	90
β / °	90	90	90
γ / °	90	90	90
Zellvolumen / Å ³	4531,0(6)	4541,0(2)	4788,9(6)
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1,361	1,358	1,311
μ / mm ⁻¹	0,602	0,601	0,613
F(000)	1944	1944	1976
Kristallgröße / mm ³	0,340 x 0,243 x 0,126	0,1 x 0,1 x 0,1	0,331 x 0,252 x 0,219
Thetabereich / °	2,26–26,99	2,73–29,22	2,73–26,95
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -19 ≤ k ≤ 20 -29 ≤ l ≤ 29	-21 ≤ h ≤ 21 -31 ≤ k ≤ 29 -17 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 14 -22 ≤ k ≤ 25 -27 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	51398	85433	40319
Unabhängige Reflexe	10011	12365	10541
R _{int}	0,0782	0,0312	0,0374
Vollständigkeit / %	99,2	99,7	99,7
Absorptionskorrektur	numerical	multi-scan	numerical
Transmission (max., min.)	1,0000, 0,5208	0,7459, 0,7061	0,8987, 0,8493
Parameter/ Beschränkungen	555/ 24	585/ 0	581/ 0
R ₁ , ωR ₂ (I > 2σ(I))	0,0589, 0,1298	0,0297, 0,0772	0,0295, 0,0745
R ₁ , ωR ₂ (ges. Daten)	0,0689, 0,1340	0,0337, 0,0790	0,0358, 0,0781
GooF bez. auf F ²	1,038	0,953	0,869
Δρ _{max.,min.} / e Å	1,670, -1,064	0,407, -0,295	0,373, -0,243
Flack-Parameter	0,053(6)	0,007(2)	0,019(4)

Tabelle 37: Kristallstrukturdaten der Verbindungen **8**, **11** und **12**.

	8 · 1 Toluol	11 · 2 Toluol	12
Empirische Formel	C ₇₉ H ₈₆ Cu ₂ FeN ₄ O ₄ P ₂	C ₆₇ H ₆₈ CuN ₃ O ₃ P ₂	C ₄₀ H _{37,6} Cu _{0,8} N _{3,2} O _{2,4} P _{1,6}
M _r / g mol ⁻¹	1400,38	1088,72	701,91
T / K	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P 1	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁
Z	1	4	15
a / Å	9,1730(9)	16,3540(4)	20,8304(6)
b / Å	11,2899(10)	18,0056(4)	23,8789(6)
c / Å	17,6260(17)	19,2819(4)	30,9112(8)
α / °	99,376(4)	90	90
β / °	101,706(4)	90	92,4280(10)
γ / °	101,091(4)	90	90
Zellvolumen / Å ³	1714,9(3)	5677,8(2)	15361,6(7)
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1,356	1,274	1,138
μ / mm ⁻¹	0,924	0,491	0,530
F(000)	734	2296	5496
Kristallgröße / mm ³	0,371 x 0,316 x 0,166	0,1 x 0,1 x 0,1	0,302 x 0,301 x 0,190
Thetabereich / °	2,33–27,92	2,70–27,91	2,41–26,28
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 14 -23 ≤ l ≤ 23	-21 ≤ h ≤ 21 -23 ≤ k ≤ 23 -25 ≤ l ≤ 25	-25 ≤ h ≤ 25 -29 ≤ k ≤ 29 -38 ≤ l ≤ 38
Gesammelte Reflexe	57362	174542	219414
Unabhängige Reflexe	16041	13539	62465
R _{int}	0,0172	0,0463	0,0515
Vollständigkeit / %	99,2	99,4	99,5
Absorptionskorrektur	numerical	multi-scan	numerical
Transmission (max., min.)	0,9708, 0,9063	0,6767, 0,7456	0,9608, 0,9995
Parameter/ Beschränkungen	832/ 57	746/ 81	3241/ 1
R ₁ , ωR ₂ (I > 2σ(I))	0,0241, 0,0658	0,0276, 0,0684	0,0607, 0,1516
R ₁ , ωR ₂ (ges. Daten)	0,0257, 0,0665	0,0312, 0,0703	0,0839, 0,1648
GooF bez. auf F ²	1,059	1,029	0,976
Δρ _{max.,min.} / e Å	1,034, -0,798	0,411, -0,277	0,575, -0,459
Flack-Parameter	0,017(2)	0,0049(19)	0,012(3)

Tabelle 38: Kristallstrukturdaten der Verbindungen **13**, **14** und **15**.

	13	14	15
Empirische Formel	C ₂₄₉ H ₂₄₀ Cu ₄ N ₁₂ O ₁₂ P ₈ S ₄	C ₅₀ H ₄₈ CuN ₃ O ₃ P ₂	C ₄₄ H ₄₄ CuN ₃ O ₂ P ₂
M _r / g mol ⁻¹	4222,73	864,40	772,30
T / K	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁	P 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	1	4	4
a / Å	14,4969(5)	16,9842(4)	11,1058(2)
b / Å	25,8292(9)	12,7175(3)	16,9221(3)
c / Å	14,5611(5)	20,3332(5)	20,8180(4)
α / °	90	90	90
β / °	90,7230(10)	93,0580(10)	90
γ / °	90	90	90
Zellvolumen / Å ³	5451,9(3)	4385,65(18)	3912,40(12)
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1,286	1,309	1,311
μ / mm ⁻¹	0,546	0,617	0,681
F(000)	2214	1808	1616
Kristallgröße / mm ³	0,21 x 0,19 x 0,18	0,274 x 0,244 x 0,124	0,349 x 0,305 x 0,234
Thetabereich / °	2,52–26,34	2,57–26,36	3,80–30,46
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -32 ≤ k ≤ 32 -18 ≤ l ≤ 18	-21 ≤ h ≤ 21 -15 ≤ k ≤ 15 -25 ≤ l ≤ 24	-14 ≤ h ≤ 15 -23 ≤ k ≤ 24 -27 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe	83940	64128	73567
Unabhängige Reflexe	21968	17586	11897
R _{int}	0,0271	0,0398	0,0283
Vollständigkeit / %	99,6	99,2	99,5
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerical	numerical
Transmission (max., min.)	0,7454, 0,7056	1,0000, 0,8501	1,0000, 0,9595
Parameter/ Beschränkungen	1394/ 39	1071/ 1	473/ 0
R ₁ , ωR ₂ (I > 2σ(I))	0,0352, 0,0920	0,0366, 0,0833	0,0238, 0,0563
R ₁ , ωR ₂ (ges. Daten)	0,0398, 0,0948	0,0452, 0,0872	0,0263, 0,0573
GooF bez. auf F ²	1,077	1,038	1,052
Δρ _{max.,min.} / e Å	0,879, -0,542	0,474, -0,398	0,366, -0,262
Flack-Parameter	-0,008(2)	-0,009(5)	-0,0061(19)

Tabelle 39: Kristallstrukturdaten der Verbindungen 16, 18 und 19.

	16 · 3 THF	18	19
Empirische Formel	C ₁₀₈ H ₁₂₀ Cu ₂ Fe ₂ N ₆ O ₇ P ₄	C ₃₂ H ₅₃ CuN ₃ O ₂ P	C ₄₄ H ₄₇ CuN ₂ O ₂ P ₂
M _r / g mol ⁻¹	1976,78	606,29	761,31
T / K	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	2	8	4
a / Å	10,5884(3)	16,7903(3)	11,0648(3)
b / Å	20,5923(6)	18,9395(4)	16,7663(5)
c / Å	23,1839(7)	20,1200(4)	20,9372(6)
α / °	90	90	90
β / °	90	90	90
γ / °	90	90	90
Zellvolumen / Å ³	5055,0(3)	6398,2(2)	3884,18(19)
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1,299	1,259	1,302
μ / mm ⁻¹	0,817	0,765	0,684
F(000)	2072	2608	1600
Kristallgröße / mm ³	0,329 x 0,158 x 0,153	0,292 x 0,264 x 0,110	0,16 x 0,29 x 0,35
Thetabereich / °	2,82–27,87	2,67–26,34	2,21–27,11
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -27 ≤ k ≤ 27 -30 ≤ l ≤ 30	-20 ≤ h ≤ 20 -23 ≤ k ≤ 23 -24 ≤ l ≤ 24	-14 ≤ h ≤ 12 -21 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	113488	71418	38315
Unabhängige Reflexe	12052	13030	8560
R _{int}	0,0338	0,0418	0,0302
Vollständigkeit / %	99,6	99,6	99,9
Absorptionskorrektur	numerical	numerical	multi-scan
Transmission (max., min.)	0,8626, 0,7384	0,6970, 0,8224	0,7455, 0,6705
Parameter/ Beschränkungen	608/ 0	711/ 0	465/ 0
R ₁ , ωR ₂ (I > 2σ(I))	0,0266, 0,0728	0,0320, 0,0830	0,0245, 0,0582
R ₁ , ωR ₂ (ges. Daten)	0,0289, 0,0747	0,0454, 0,0917	0,0283, 0,0601
GooF bez. auf F ²	1,048	0,897	1,019
Δρ _{max.,min.} / e Å	0,860, -0,251	0,474, -0,398	0,303, -0,312
Flack-Parameter	-0,009(2)	-0,010(3)	-0,013(3)

Tabelle 40: Kristallstrukturdaten der Verbindungen **20**, **21** und **22**.

	20 · 2 Benzol	21 · 1 Toluol	22
Empirische Formel	C ₆₅ H ₆₇ CuN ₂ O ₃ P ₂	C ₁₀₇ H ₁₀₈ Cu ₂₄ N ₆ O ₆ P ₄	C ₆₂ H ₇₄ Cu ₂ FeN ₄ O ₄ P ₂
M _r / g mol ⁻¹	1049,68	1824,97	1184,15
T / K	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁	P 1
Z	4	4	1
a / Å	16,3551(4)	19,1756(6)	9,1619(2)
b / Å	17,7763(4)	22,3427(7)	11,2015(2)
c / Å	19,2124(5)	23,2982(8)	14,3338(3)
α / °	90	90	77,3690(10)
β / °	90	111,218(2)	80,7600(10)
γ / °	90	90	80,2210(10)
Zellvolumen / Å ³	5585,7(2)	9305,1(5)	1402,88(5)
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1,248	1,303	1,402
μ / mm ⁻¹	0,496	0,585	1,115
F(000)	2216	3832	620
Kristallgröße / mm ³	0,11 x 0,15 x 0,17	0,06 x 0,27 x 0,37	0,1 x 0,1 x 0,1
Thetabereich / °	2,61–27,51	2,28–26,23	2,27–28,50
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21 -22 ≤ k ≤ 23 -25 ≤ l ≤ 25	-24 ≤ h ≤ 24 -27 ≤ k ≤ 27 -26 ≤ l ≤ 26	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflexe	99779	107261	27638
Unabhängige Reflexe	12920	38191	12900
R _{int}	0,0464	0,0606	0,0238
Vollständigkeit / %	99,9	99,5	99,0
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmission (max., min.)	0,7456, 0,6711	0,7454, 0,6603	0,7457, 0,6431
Parameter/ Beschränkungen	684/ 120	2288/ 1	686/ 3
R ₁ , ωR ₂ (I > 2σ(I))	0,0265, 0,0616	0,0412, 0,0707	0,0315, 0,0748
R ₁ , ωR ₂ (ges. Daten)	0,0319, 0,0639	0,0720, 0,0781	0,0391, 0,0774
GooF bez. auf F ²	0,993	0,961	1,034
Δρ _{max.,min.} / e Å	0,314, -0,243	0,472, -0,436	0,506, -0,617
Flack-Parameter	-0,006(2)	0,003(4)	0,015(5)

Tabelle 41: Kristallstrukturdaten der Verbindungen **23** und **25**.

	23	25
Empirische Formel	C ₃₂ H ₅₆ CuN ₂ O ₂ P	C ₄₁ H ₅₉ CuN ₄ O ₂
M _r / g mol ⁻¹	595,29	703,47
T / K	100(2)	100(2)
λ / Å	0,71073	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 1
Z	8	2
a / Å	16,9197(13)	10,1892(3)
b / Å	18,8777(16)	10,7284(3)
c / Å	20,2025(16)	18,6916(5)
α / °	90	102,3210(10)
β / °	90	94,5670(10)
γ / °	90	101,9170(10)
Zellvolumen / Å ³	6452,8(9)	1936,75(9)
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1,226	1,206
μ / mm ⁻¹	0,756	0,602
F(000)	2576	756
Kristallgröße / mm ³	0,1 x 0,1 x 0,1	0,1 x 0,1 x 0,1
Thetabereich / °	2,38–27,82	2,63–27,31
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22 -24 ≤ k ≤ 22 -26 ≤ l ≤ 26	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	103324	62616
Unabhängige Reflexe	15381	17131
R _{int}	0,0622	0,0207
Vollständigkeit / %	99,8	99,0
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmission (max., min.)	0,7456, 0,6714	0,7455, 0,6887
Parameter/ Beschränkungen	695/ 0	942/ 3
R ₁ , ωR ₂ (I > 2σ(I))	0,0411, 0,0859	0,0253, 0,0608
R ₁ , ωR ₂ (ges. Daten)	0,0597, 0,0930	0,0282, 0,0620
GooF bez. auf F ²	1,017	1,021
Δρ _{max.,min.} / e Å	1,104, -0,526	0,339, -0,207
Flack-Parameter	-0,004(4)	-0,011(2)

A.6. Daten der TDDFT-Rechnung

Tabelle 42: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung (**R**)-4. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03). Für das (*S*)-Enantiomer konnte keine Berechnung durchgeführt werden, da diese aus ungeklärten Gründen immer abgebrochen wurde. Dennoch müssen die erhaltenen Werte mit den hier tabellierten übereinstimmen.

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	507	2,4463	H → L	95,7 %	0,0030	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+2	1,5 %		
T₁	518	2,3937	H → L	92,9 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+2	1,6 %		
			H → L+1	1,3 %		
S₂	484	2,5640	H → L+1	97,5 %	0,0091	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₂	490	2,5306	H → L+1	95,8 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L	1,4 %		
S₃	468	2,6514	H → L+2	94,9 %	0,0032	LLCT, MLCT
			H → L	1,8 %		
			H → L+3	1,8 %		
T₃	471	2,6315	H → L+2	93,4 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+3	2,4 %		
			H → L	1,9 %		
S₄	442	2,8021	H → L+3	95,3 %	0,0121	LLCT, MLCT
			H → L+2	2,1 %		
S₅	424	2,9220	H → L+4	82,7 %	0,0099	–
			H → L+5	11,9 %		
			H → L+6	1,7 %		
			H → L+3	1,5 %		

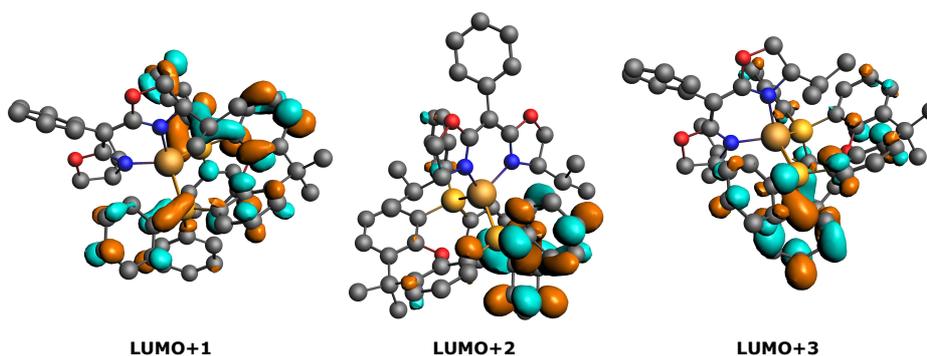


Tabelle 43: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung (**R**)-**5**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03). Die hier dargestellten Werte/ Orbitale sind identisch mit den erhaltenen Daten für (**S**)-**5**.

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S ₁	522	2,3746	H → L	98,2 %	0,0001	LLCT, MLCT, (ILCT)
T ₁	530	2,3405	H → L H → L+1 H-1 → L	94,8 % 1,9 % 1,2 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
S ₂	496	2,4975	H → L+1 H → L+2	96,0 % 2,0 %	0,0105	LLCT, MLCT, (ILCT)
T ₂	507	2,4476	H → L+1 H → L H-1 → L+1	93,6 % 2,2 % 1,1 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
S ₃	464	2,6714	H → L+2 H → L+3 H → L+1	87,6 % 8,3 % 2,4 %	0,0077	LLCT, MLCT
T ₃	469	2,6448	H → L+2 H → L+3 H → L+1	90,8 % 5,4 % 1,2 %	0	LLCT, MLCT
S ₄	451	2,7519	H → L+3 H → L+2	89,2 % 8,9 %	0,0092	LLCT, MLCT
S ₅	431	2,8779	H → L+5 H → L+4 H → L+3	61,8 % 34,3 % 1,0 %	0,0092	–

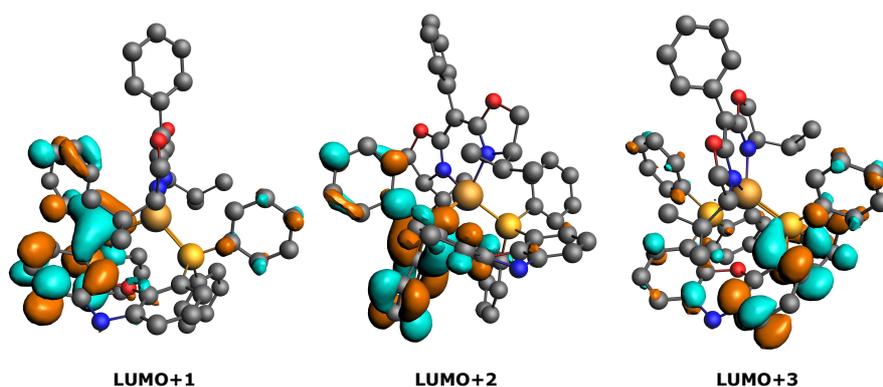


Tabelle 44: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **6**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	526	2,3564	H → L	97,3 %	0,0031	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₁	538	2,3065	H → L	94,6 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H-1 → L	1,2 %		
			H → L+1	1,1 %		
S₂	494	2,5113	H → L+1	97,0 %	0,0107	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₂	501	2,4738	H → L+1	94,6 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L	1,1 %		
			H → L+2	1,1 %		
S₃	476	2,6044	H → L+2	87,0 %	0,0032	LLCT, MLCT
			H → L+3	11,0 %		
T₃	479	2,5863	H → L+2	81,7 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+3	13,9 %		
			H → L+4	1,6 %		
			H → L+1	1,1 %		
S₄	468	2,6504	H → L+3	85,5 %	0,0031	–
			H → L+2	11,8 %		
S₅	443	2,7984	H → L+4	94,0 %	0,0087	–
			H → L+5	2,4 %		
			H → L+3	1,3 %		

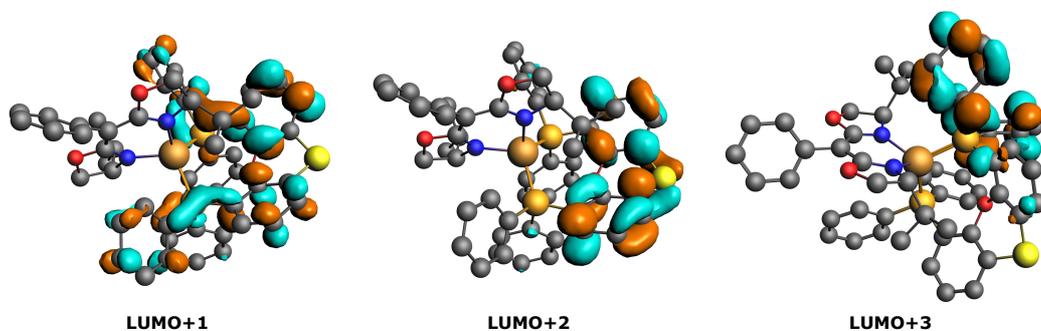
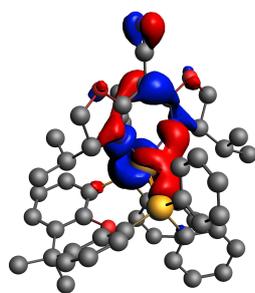
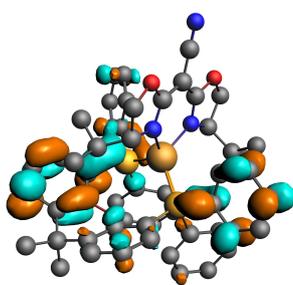


Tabelle 45: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **11**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

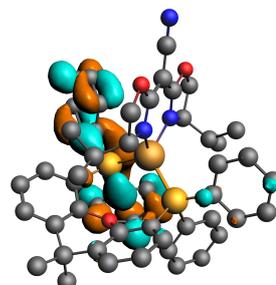
	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	451	2,7482	H → L	96,8%	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₁	462	2,6831	H → L	92,4%	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H-1 → L	2,8%		
			H → L+2	1,1%		
S₂	432	2,8711	H → L+1	93,7%	0,0157	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+2	4,0%		
T₂	442	2,8030	H → L+1	90,5%	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+2	3,2%		
			H-1 → L+1	2,2%		
			H → L	1,3%		
S₃	451	2,9857	H → L+2	93,2%	0,0075	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+1	3,9%		
T₃	420	2,9501	H → L+2	92,0%	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+1	3,7%		
			H-1 → L+2	1,4%		
S₄	396	3,1311	H → L+3	95,5%	0,0225	–
			H → L+4	2,8%		
S₅	387	3,2076	H → L+4	92,8%	0,0159	–
			H → L+3	2,6%		
			H → L+6	1,3%		



HOMO-1



LUMO+1



LUMO+2

Tabelle 46: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **12**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	440	2,8151	H → L	97,1 %	0,0023	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₁	452	2,7454	H → L	93,2 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H-1 → L	1,9 %		
			H-2 → L	1,1 %		
S₂	422	2,9362	H → L+1	97,8 %	0,0134	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₂	430	2,8826	H → L+1	94,8 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H-1 → L+1	1,5 %		
			H-2 → L+1	1,4 %		
S₃	405	3,0609	H → L+2	96,0 %	0,0064	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+3	1,2 %		
T₃	409	3,0279	H → L+2	93,6 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H-1 → L+2	1,4 %		
			H-2 → L+2	1,2 %		
			H → L+3	1,2 %		
S₄	389	3,1875	H → L+3	95,2 %	0,0140	–
			H → L+4	1,7 %		
			H → L+2	1,4 %		
S₅	376	3,2934	H → L+4	96,2 %	0,0098	–
			H → L+3	1,8 %		

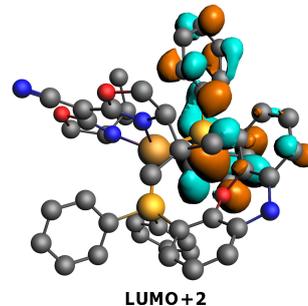
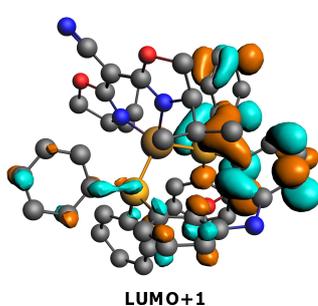
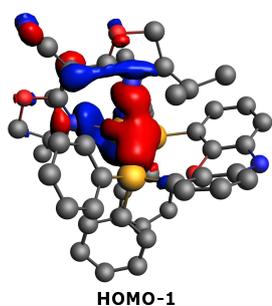
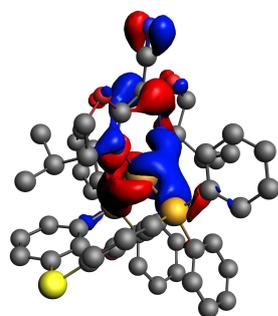
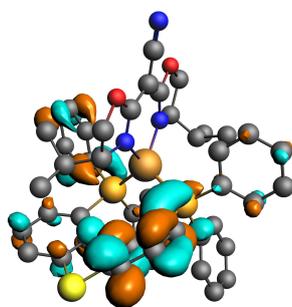


Tabelle 47: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **13**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

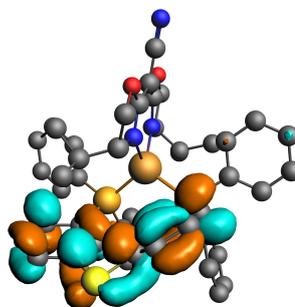
	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	472	2,6259	H → L	97,8 %	0,0029	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₁	484	2,5612	H → L H-1 → L	94,7 % 2,6 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
S₂	441	2,8118	H → L+1 H → L+2	96,4 % 1,7 %	0,0065	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₂	451	2,7514	H → L+1 H → L+2 H-1 → L+1	88,7 % 5,8 % 1,6 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
S₃	424	2,9259	H → L+2 H → L+1	96,1 % 1,9 %	0,0078	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₃	428	2,8966	H → L+2 H → L+1 H → L+3 H-1 → L+2	87,0 % 7,0 % 2,9 % 1,1 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
S₄	407	3,0428	H → L+3 H → L+4	93,4 % 3,2 %	0,0117	–
S₅	397	2,9949	H → L+4 H → L+3 H → L+7	93,0 % 3,7 % 1,1 %	0,0179	–



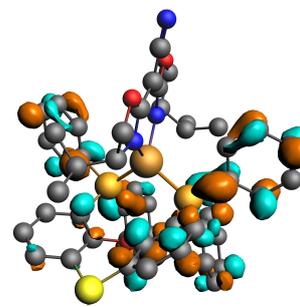
HOMO-1



LUMO+1



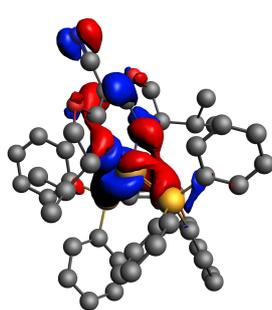
LUMO+2



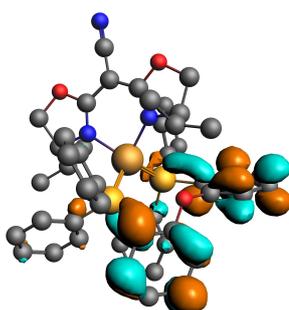
LUMO+3

Tabelle 48: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **14**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

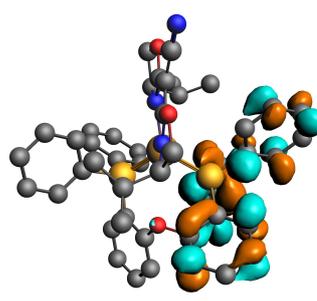
	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	488	2,5402	H → L	91,5 %	0,0039	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+1	6,2 %		
			H-1 → L+1	1,2 %		
T₁	499	2,4845	H → L	86,7 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+1	7,9 %		
			H-1 → L+1	2,3 %		
S₂	468	2,6446	H → L+1	90,5 %	0,0062	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L	6,1 %		
			H → L+2	1,3 %		
			H-1 → L+1	1,1 %		
T₂	477	2,6016	H → L+1	85,9 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L	7,5 %		
			H-1 → L+1	2,2 %		
			H → L+2	2,1 %		
S₃	440	2,8164	H → L+2	96,4 %	0,0163	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+1	1,4 %		
T₃	451	2,7503	H → L+2	91,9 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H-1 → L+2	2,3 %		
			H → L+1	1,8 %		
S₄	417	2,9711	H → L+3	96,1 %	0,0079	–
			H → L+4	1,3 %		
S₅	403	3,0739	H → L+4	87,8 %	0,0231	–
			H → L+6	5,6 %		
			H → L+7	2,2 %		



HOMO-1



LUMO+1



LUMO+2

Tabelle 49: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **15**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	506	2,4503	H → L	96,1 %	0,0011	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H-1 → L	2,6 %		
T₁	513	2,4169	H → L	75,4 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+1	18,7 %		
			H-1 → L	3,2 %		
			H-1 → L+1	1,0 %		
S₂	496	2,4977	H → L+1	95,6 %	0,0020	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H-1 → L+1	2,3 %		
T₂	508	2,4406	H → L+1	72,5 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L	19,5 %		
			H-1 → L+1	3,8 %		
S₃	427	2,9036	H → L+2	98,6 %	0,0467	LLCT, MLCT, (ILCT)
T₃	446	2,7799	H → L+2	55,0 %	0	LLCT, MLCT, (ILCT)
			H → L+3	36,0 %		
			H-1 → L+2	3,1 %		
			H-1 → L+3	2,7 %		
S₄	424	2,9242	H → L+3	96,0 %	0,0239	–
			H → L+4	1,1 %		
S₅	412	3,0092	H → L+4	96,3 %	0,0164	–
			H → L+3	1,1 %		

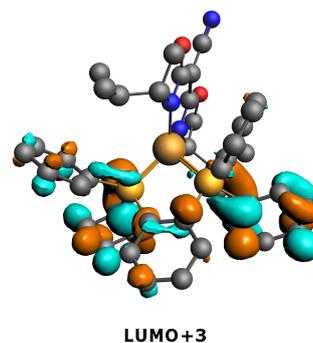
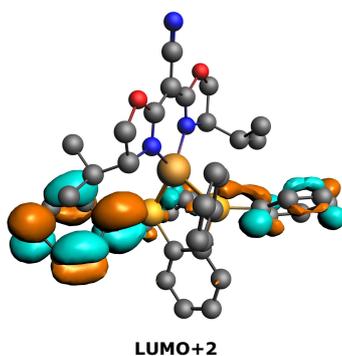
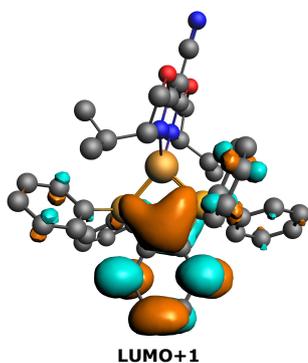


Tabelle 50: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **18**. Hierbei sind für diese Verbindung nur die prozentual am meisten beteiligten Orbitale genannt. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale	Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs	
S₁	294	4,2102	H → L+1	66,4 %	0,0321	LLCT, MLCT
			H-1 → L+1	15,2 %		
			H → L+4	3,5 %		
			H → L	2,8 %		
T₁	305	4,0716	H → L+1	65,0 %	0	LLCT, MLCT
			H-1 → L+1	6,4 %		
			H → L+4	6,0 %		
			H → L+5	5,9 %		
S₂	284	4,3587	H → L	83,6 %	0,0044	LLCT, MLCT
			H-1 → L+1	5,0 %		
			H → L+3	4,9 %		
			H → L+4	2,3 %		
T₂	285	4,3520	H → L	88,1 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+4	5,3 %		
			H → L+3	2,4 %		
			H → L+5	1,3 %		
S₃	281	4,4193	H-1 → L+1	47,8 %	0,0245	gemischt
			H → L+1	24,2 %		
			H-1 → L+4	7,5 %		
			H → L	4,4 %		
T₃	291	4,2624	H-1 → L+1	62,4 %	0	gemischt
			H-1 → L+4	11,4 %		
			H → L+1	6,3 %		
S₄	274	4,5319	H → L+2	81,2 %	0,0399	gemischt
			H → L+3	6,8 %		
			H-1 → L+3	3,4 %		
T₄	275	4,5080	H → L+2	78,8 %	0	gemischt
			H → L+1	6,2 %		
S₅	272	4,5557	H → L+3	56,7 %	0,0609	ILCT
			H → L+2	13,5 %		
			H-1 → L+3	12,7 %		
			H → L	4,1 %		
T₅	337	3,6775	H → L+3	53,7 %	0	ILCT
			H → L+4	24,0 %		
			H → L+5	14,2 %		

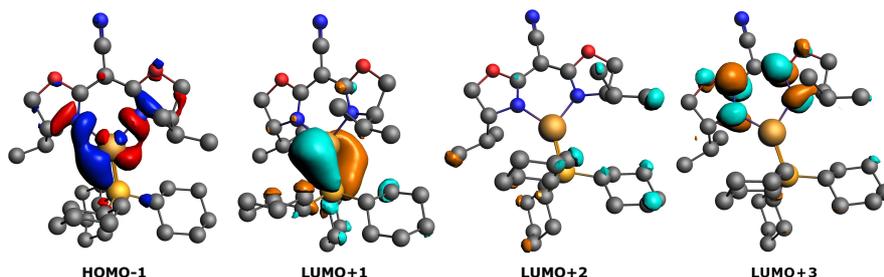


Tabelle 51: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **19**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	616	2,0127	H → L	97,1 %	0,0003	LLCT, MLCT
			H → L+1	1,7 %		
T₁	621	1,9945	H → L	84,4 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+1	13,2 %		
			H-1 → L	1,1 %		
S₂	600	2,0662	H → L+1	96,2 %	0,0019	LLCT, MLCT
			H → L	1,7 %		
T₂	611	2,0271	H → L+1	82,2 %	0	LLCT, MLCT
			H → L	13,7 %		
			H-1 → L+1	1,3 %		
S₃	511	2,4251	H → L+2	99,1 %	0,0281	LLCT, MLCT
T₃	525	2,3609	H → L+2	72,2 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+3	24,4 %		
			H-1 → L+2	1,0 %		
S₄	503	2,4672	H → L+3	96,4 %	0,0112	LLCT, MLCT
			H → L+4	1,9 %		
S₅	491	2,5576	H → L+4	95,7 %	0,0117	–
			H → L+3	2,1 %		

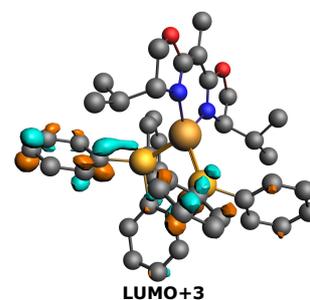
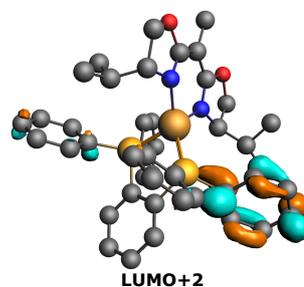
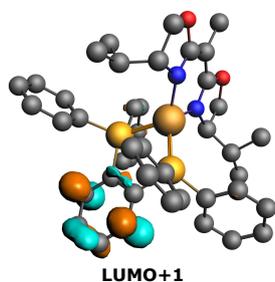
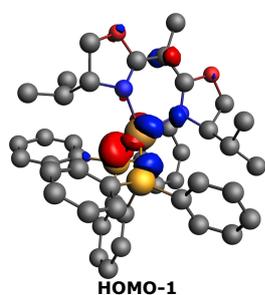


Tabelle 52: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **20**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	536	2,3115	H → L	97,0 %	0,0002	LLCT, MLCT
			H → L+2	1,2 %		
T₁	546	2,2699	H → L	95,6 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+2	1,3 %		
S₂	514	2,4120	H → L+1	94,3 %	0,0009	LLCT, MLCT
			H → L+2	4,1 %		
T₂	524	2,3671	H → L+1	94,1 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+2	2,9 %		
S₃	490	2,5321	H → L+2	93,4 %	0,0046	LLCT, MLCT
			H → L+1	3,7 %		
			H → L	1,6 %		
T₃	494	2,5093	H → L+2	93,9 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+1	3,3 %		
			H → L	1,1 %		
S₄	461	2,6886	H → L+3	95,0 %	0,0138	LLCT, MLCT
			H → L+4	4,1 %		
S₅	448	2,7676	H → L+4	90,1 %	0,0129	LLCT, MLCT
			H → L+3	3,8 %		
			H → L+5	3,8 %		

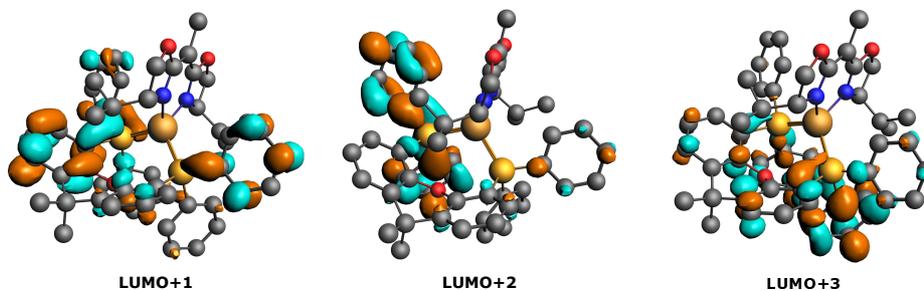
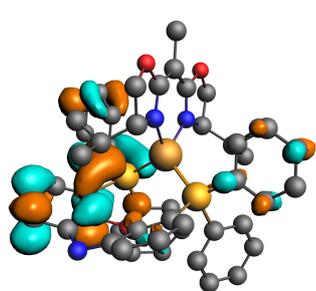
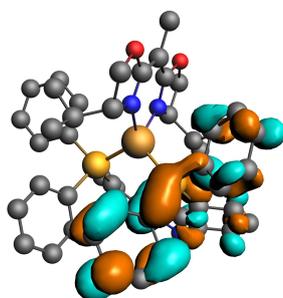


Tabelle 53: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **21**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

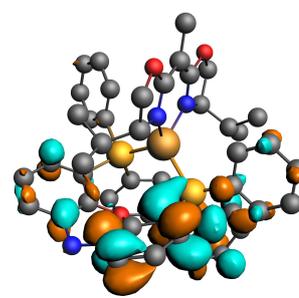
	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	538	2,3034	H → L	98,4 %	0,0002	LLCT, MLCT
			H → L+2	1,2 %		
T₁	547	2,2684	H → L	95,1 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+1	2,1 %		
S₂	518	2,3936	H → L+1	97,6 %	0,0073	LLCT, MLCT
			H → L+2	1,1 %		
T₂	527	2,3508	H → L+1	95,1 %	0	LLCT, MLCT
			H → L	2,3 %		
S₃	478	2,5936	H → L+2	92,0 %	0,0076	LLCT, MLCT
			H → L+3	5,1 %		
			H → L+1	1,2 %		
T₃	483	2,5682	H → L+2	94,3 %	0	LLCT, MLCT
			H → L+3	3,2 %		
S₄	463	2,6785	H → L+3	92,9 %	0,0094	LLCT, MLCT
			H → L+2	5,5 %		
S₅	443	2,7972	H → L+5	86,3 %	0,0050	–
			H → L+4	9,2 %		
			H → L+6	1,5 %		
			H → L+3	1,2 %		



LUMO+1



LUMO+2



LUMO+3

Tabelle 54: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **23**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03). Die Art des Übergangs wurde ausgespart, da es sich um einen Komplex handelt, der nicht im sichtbaren Bereich emittiert.

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale	Oszillatorstärke
S₁	327	3,7873	H → L	45,5 %
			H → L+1	45,5 %
			H → L+4	4,0 %
			H → L+3	1,5 %
T₁	335	3,7010	H → L+1	69,6 %
			H → L+4	12,4 %
			H → L+6	3,8 %
			H → L+2	3,2 %
			H → L	1,3 %
S₂	323	3,8355	H → L	46,4 %
			H → L+1	39,7 %
			H → L+3	5,1 %
			H → L+4	4,7 %
T₂	326	3,8063	H → L	88,6 %
			H → L+3	7,3 %
S₃	311	3,9888	H → L+2	94,9 %
			H → L	1,2 %
			H → L+8	1,0 %
T₃	312	3,9737	H → L+2	89,3 %
			H → L+1	4,9 %
			H → L+8	1,4 %
			H → L+3	1,0 %

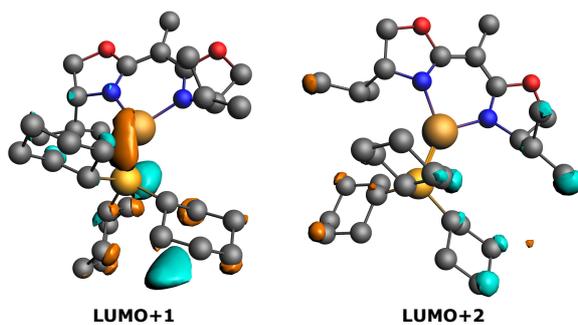
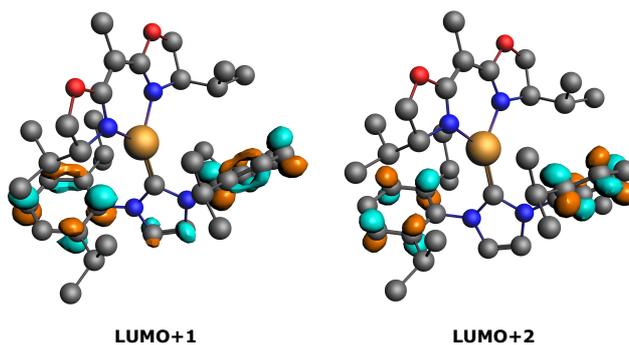


Tabelle 55: Theoretisch berechnete Energien der niedrigsten fünf Singulett- und drei Triplett-niveaus, Oszillatorstärke der Übergänge, Art der Übergänge und deren Wahrscheinlichkeit für Verbindung **25**. Außerdem sind die weiteren beteiligten Orbitale bildlich dargestellt (Isovalue = 0,03).

	λ / nm	E / eV	Beteiligte Orbitale		Oszillatorstärke	Art des Hauptübergangs
S₁	453	2,7385	H → L H → L+4	97,3 % 1,2 %	0,0033	LLCT, MLCT
T₁	457	2,7106	H → L H → L+4	95,5 % 1,9 %	0	LLCT, MLCT
S₂	431	2,8788	H → L+1	99,7 %	0,0004	LLCT, MLCT
T₃	431	2,8757	H → L+1	9,4 %	0	LLCT, MLCT
S₃	401	3,0926	H → L+2	99,7 %	0,0006	LLCT, MLCT
T₄	401	3,0904	H → L+2	99,5 %	0	LLCT, MLCT
S₄	397	3,1256	H → L+3	99,6 %	0,0009	
S₅	361	3,4365	H-1 → L H → L+4 H → L	79,0 % 14,4 % 1,2 %	0,0296	



A.7. Verbindungen

Verbindung	Strukturformel
(R/S) -1	
2	
3	
(R/S) -4	
(R/S) -5	
6	
7	

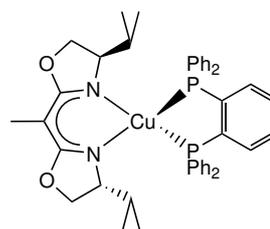
Verbindung	Strukturformel
8	
ZP - 9/10	
9	
10	
11	
12	

Verbindung	Strukturformel
13	
14	
15	
16	
17	
18	

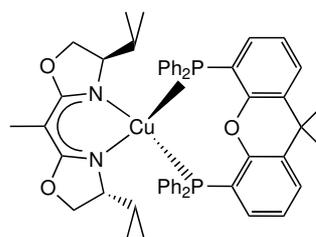
Verbindung

Strukturformel

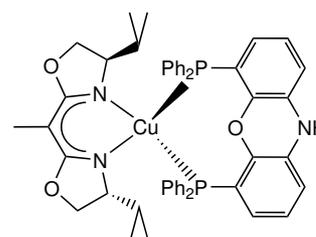
19



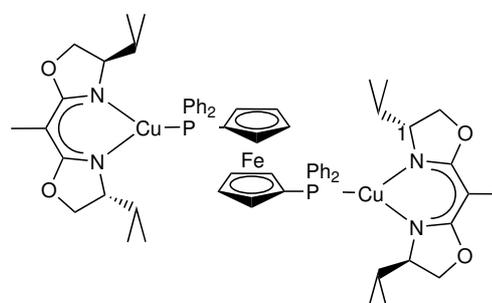
20



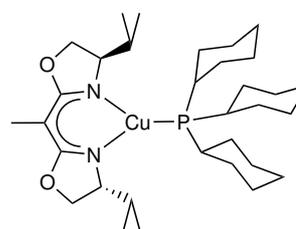
21



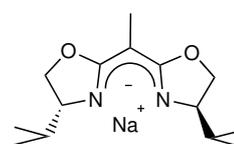
22

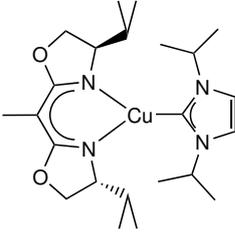
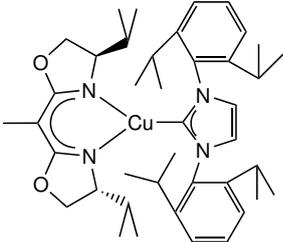


23



ZP - 24/25



Verbindung	Strukturformel
24	
25	

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, H. Bettinger, M. Brecht, B. Casu, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, S. Grond, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, H.G. Mack, M.E. Maier, H.A. Mayer, A.J. Meixner, H.-J. Meyer, B. Nachtsheim, U. Nagel, H. Peisert, A. Schnepf, E. Schweda, M. Seitz, B. Speiser, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, D. Zhang, K.-P. Zeller, T. Ziegler an der Eberhard Karls Universität Tübingen, sowie dem Institut für Anorganische Chemie.