

Synopsis

Pinzettenliganden sind terdentate Liganden, die meridional an ein koordiniertes Metall binden. Ihre Übergangsmetallkomplexe erfreuen sich in den letzten dreißig Jahren eines zunehmenden Interesses. Sie ermöglichen Bindungsmodi, die mit vergleichbaren monodentaten Donormotiven selten erreicht werden. Pinzettenliganden sind in der Lage, ungewöhnliche Oxidationsstufen der koordinierten Metalle zu stabilisieren, wodurch viele Pinzettenkomplexe eine Reaktivität und katalytische Aktivität aufweisen, die sie von gängigen Systemen unterscheiden. Pinzettenkomplexe von unter anderem Iridium, Platin oder Gold mit (hetero)cyclischen Donormotiven haben sich für photophysikalische und photokatalytische Anwendungen bewährt. Ihr starres Rückgrat vermindert strukturelle Verzerrungen elektronisch angeregter Zustände, sodass strahlungslose Relaxationsprozesse verhindert werden.

Den Großteil der bisher beschriebenen Pinzettenliganden machen palindrome Systeme aus, die zwei gleiche laterale Donoren aufweisen. Deutlich weniger untersucht sind nicht-palindrome Systeme, bei denen an den lateralen Positionen des Pinzettengerüsts unterschiedliche Donoren zum Einsatz kommen. Die elektronischen Einflüsse nicht-palindromer Pinzettenliganden führen bei ihren Metallkomplexen zu chemischen und photophysikalischen Eigenschaften, die sich von denen ihrer palindromen Pendants abheben.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung von Synthesestrategien zum Aufbau nicht-palindromer, 2,2'-Dihalobiphenyl-basierter ($C^{\wedge}C^{\wedge}D$)-Pinzettenpräliganden mit verschiedenen Donoren D. Es gelang der Zugang zu Präliganden mit Pyridin- ($D = N$), Phosphan- ($D = P$) und NHC-Donoren ($D = C^{\wedge}$). Es wird gezeigt, dass diese Präliganden entweder über Transmetallierungen oder doppelte oxidative Additionen zum Aufbau von Pinzettenkomplexen eingesetzt werden können, wobei letzteres Syntheseprinzip erstmals beschrieben wird.

Es werden zum ersten Mal nicht-palindrome [$(C^{\wedge}C^{\wedge}C^{\wedge})Au(III)$]-Komplexe dargestellt und ihre Photophysik diskutiert. Es wird gezeigt, dass der Carbendonator zu einer stärkeren Ligandenfeldaufspaltung des zentralen Goldatoms verglichen mit seinen Pyridinanalogen führt. Die Darstellung nicht-palindromer ($C^{\wedge}C^{\wedge}N$)-Komplexe der Metalle Ni, Pd und Pt wird behandelt und ihre Photophysik untersucht. Anhand eines Platinkomplexes wird auf den Einfluss eines lateralen Phosphandonors auf die photophysikalischen Eigenschaften von ($C^{\wedge}C^{\wedge}P$)-Komplexen eingegangen.

Da die in dieser Arbeit beschriebenen Präliganden flexibel funktionalisierbar und variabel mit Metallen zu deren Pinzettenkomplexen umsetzbar sind, stellen die präsentierten synthetischen Zugänge einen wichtigen Beitrag für die Entwicklung künftiger Systeme dar, die nicht nur auf späte Übergangsmetalle beschränkt sind, sondern auch neue Felder im Bereich der Hauptgruppenchemie eröffnen könnten.

Summary

Pincer ligands are terdentate ligands which coordinate in meridional manner to a central metal atom. Their transition metal complexes gained increasing interest in the past 30 years. Pincer ligands enable bonding situations often not achievable with simple monodentate donor motifs. Pincer ligands may stabilize the coordinated metal in extraordinary oxidation states, thus, making these complexes exhibit a reactivity and catalytic activity standing out from other transition metal complexes. Pincer complexes of iridium, platinum and gold, among others, build of (hetero)cyclic donor motifs proved to be versatile in photophysical and photocatalytical applications. The rigid backbone pincer ligands entail reduces structural distortions accompanied with electronic excited states, thus, avoiding radiationless relaxation pathways after photoexcitation.

The majority of pincer systems described in the literature so far are palindromic, i.e. they exhibit two similar lateral donor sites. Non-palindromic pincers, i.e. pincers having different donor motifs on the lateral positions, are much less explored. However, electronic influences of non-palindromic pincers lead to chemical and photophysical properties of respective complexes often different from the palindromic pendants.

The present study describes the development of synthetic strategies to build up non-palindromic, 2,2'-dihalobiphenyl based ($C^{\wedge}C^{\wedge}D$) pincer preligands with different donor moieties D. Preligands with pyridine ($D = N$), phosphane ($D = P$) and NHC donors ($D = C'$) could successfully be prepared. It is shown that these preligands can be converted into transition metal complexes by means of transmetalations or by a double-oxidative addition sequence, the latter being not reported in the literature so far.

Non-palindromic [$(C^{\wedge}C^{\wedge}C')$ Au(III)] complexes are described for the first time. Their photophysical properties are investigated and discussed. Compared to the pyridine donor motif of [$(C^{\wedge}C^{\wedge}N)$ Au(III)] complexes, the lateral NHC donor causes stronger ligand field splitting of the central gold atom. In addition, the preparation of ($C^{\wedge}C^{\wedge}N$) complexes of nickel, palladium and platinum is reported. The latter two are investigated regarding their photophysical properties. On the basis of a [$(C^{\wedge}C^{\wedge}P)$ Pt(II)] complex, the influence of a lateral phosphane donor on the photophysical properties of the respective complex is discussed.

The preligands described in this work may be flexibly functionalized and are applicable to different metals. Thus, the synthetic approaches described in this study make an important contribution to the field of pincer ligand chemistry and the development of new systems. This should by no means be restricted to transition metal complexes but, in the future, may be explored in the field of main group chemistry as well.

1 Pinzettenliganden

“*Students pursuing the doctorate degree face the same challenges as the marathon runner. Training for the dissertation process is not unlike training for a marathon.*”^[1]

Mit diesem Zitat eines amerikanischen Bildungsforschers können sich sicherlich viele Doktoranden der Chemie identifizieren und auch der Autor der vorliegenden Dissertation gewinnt diesem Vergleich einiges ab. Der Marathonlauf ist heutzutage ein auf der ganzen Welt verbreitetes sportliches (Groß)Ereignis, das auf eine Legende zurückgeht, die erstmals im 4. Jahrhundert vor Christus erzählt wurde. Nach der Schlacht von Marathon 490 v. Chr., bei der das persische Heer unter König Dareios I. von den Athenern und ihren Verbündeten geschlagen wurde, sei, so behauptete man, ein athenischer Läufer angesichts des Jubels über den militärischen Triumph die gesamte Strecke von Marathon nach Athen gerannt. Dort brach er nach Verkündigung des griechischen Sieges vor Erschöpfung tot zusammen.^[2] Die Schlacht von Marathon ist das älteste Zeugnis über den erfolgreichen Einsatz des Militärmanövers der Zangenformation, englisch *pincer movement*. Bei ihr werden zeitgleich die Flanken eines vorrückenden Gegners in einer Zangenbewegung angegriffen, während eigene Truppen der zentralen Angriffsbewegung des Gegners ausweichen.^[3]

Es ist zu bezweifeln, ob Gerard van Koten die Schlacht von Marathon im Sinn hatte, als er 1989 den Begriff *pincer ligand* zur Beschreibung terdentater Liganden verwendete, die ein zentrales, anionisches Kohlenstoffatom sowie zwei flankierende Ligandenarme aufweisen, die zusammen eine meridionale Koordination um ein Metallzentrum verwirklichen.^[4] Korrekt übersetzt müsste im Deutschen von *Zangenliganden* die Rede sein, was sicherlich auch dem Gedanken einer erzwungenen Umgebung des Koordinationszentrums näher kommt, als die – wahrscheinlich wegen der Wortähnlichkeit zum englischen *pincer* – oft genutzte Bezeichnung *Pinzettenligand*. Andererseits bringt Letztere den Aspekt eines gezielten, feinteiligen Vorgehens zum Ausdruck, was in den letzten Jahren für die Entwicklung und den Einsatz von Pinzettenliganden zunehmende Bedeutung gewann.^[5] Daher wird auch in der vorliegenden Arbeit äquivalent von *Pinzettenliganden* und *-gerüsten* sowie verkürzt *Pinzetten* die Rede sein.

In den späten 1970er Jahren wurde erstmals über Metallkomplexe mit Liganden, die der später aufgestellten Definition des Pinzettenliganden genügten, berichtet.^[6] Seitdem hat sich diese Definition stark geweitet und das Feld der Pinzettenliganden erfährt vor allem in den letzten fünfzehn Jahren ein zunehmendes Interesse.^[7] Eine weit gefasste Definition versteht unter Pinzettenliganden terdentate Liganden mit gleichen oder unterschiedlichen Koordinationsseiten, die eine meridionale Koordination um ein Zentralmetall verwirklichen, auch wenn es seltene Beispiele einer fazialen Koordination gibt.^[8] Damit sind Pinzettenliganden von den tripodalen^[9] Liganden zu unterscheiden, die eine faziale Koordination bevorzugen.

1.1 Klassifizierung und Eigenschaften von Pinzettenliganden

In einem Übersichtsartikel nehmen Peris und Crabtree^[7] eine Klassifizierung von Pinzettenliganden nach zwei Faktoren vor: Zum einen nach ihrer Symmetrie, *palindrom* gegenüber *nicht-palindrom*, zum anderen nach der Anzahl ionischer oder neutraler Bindungsmotive. Palindrom bezeichnet einen Liganden, dessen laterale Donoren gleich sind, während nicht-palindrome Liganden unterschiedliche Donoren an den lateralen Positionen aufweisen (Abbildung 1).

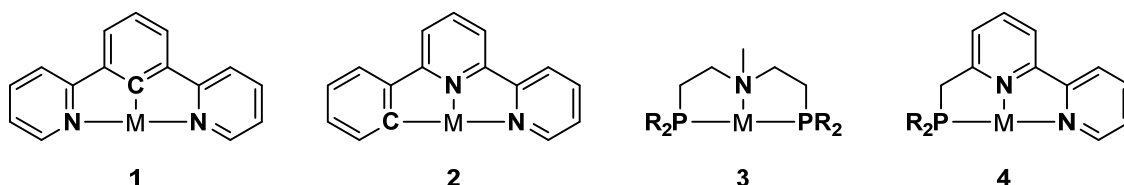


Abbildung 1: Unterteilung von Pinzettenliganden nach ihrer Symmetrie: Palindrome ($N^{\wedge}C^{\wedge}N$)- (**1**) und ($P^{\wedge}N^{\wedge}P$)- (**3**) sowie nicht-palindrome ($C^{\wedge}N^{\wedge}N$)- (**2**) und ($P^{\wedge}N^{\wedge}N$)-Liganden (**4**). R = Alkyl, Aryl; M = Metall. **1** und **2** sind einfach anionische, **3** und **4** neutrale Pinzettenliganden. Zur Veranschaulichung ist auch das Kohlenstoffdonoratom ausgeschrieben, worauf im weiteren Text jedoch verzichtet wird.

Eine übliche Nomenklatur zur Bezeichnung von Pinzettenliganden ist die Nennung der Donoratome, je nach Autoren aneinandergereiht (**1**: NCN) oder mittels Sonderzeichen abgetrennt (**1**: $N^{\wedge}C^{\wedge}N$). Durch ihre meridionale Anordnung bestimmen Pinzettenliganden die Koordinationssphäre eines gesamten Komplexes: Bei Oktaedern ordnen sich die übrigen Liganden ebenfalls meridional an, bei einer trigonalen Bipyramide stehen die zwei übrigen Liganden äquatorial und bei vierfach koordinierten Zentralatomen wird eine quadratisch-planare Struktur befördert. Damit eignen sich Pinzettenliganden zum Beispiel für das Erzwingen einer Koordinationssphäre, die untypisch für das koordinierte Zentralatom ist. So weichen die N–Si–C-Winkel von Komplex **5** (Abbildung 2) mit $126,3^{\circ}$ beziehungsweise $129,9^{\circ}$ deutlich vom idealen Tetraederwinkel von $109,5^{\circ}$ ab, der für tetravalente Siliciumverbindungen erwartet wird, und zwingen das Siliciumatom damit in Richtung einer quadratisch-planaren Struktur.^[10]

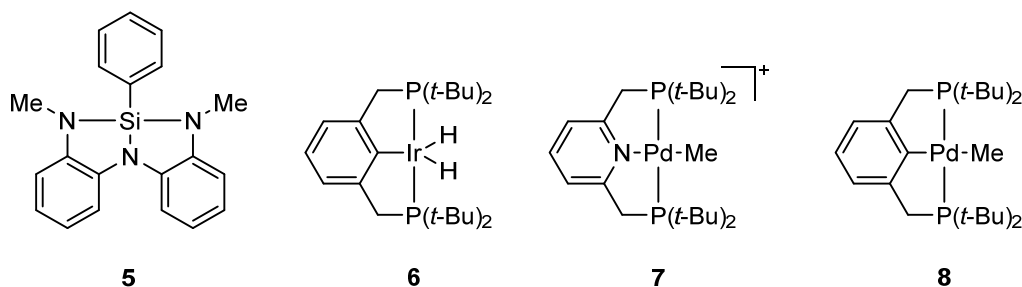


Abbildung 2: Ausgewählte Beispiele zur Veranschaulichung der Einflüsse von Pinzettenliganden.

Die tridentate Koordination von Pinzettenliganden führt zu einer erhöhten Stabilität verglichen mit Komplexen, die nur aus den einzelnen Donormotiven aufgebaut wären. Einzelne Phenyl-liganden würden beispielsweise bei vielen Metallen leicht durch reduktive Eliminierungen oder Protonierungen verloren gehen, während sie beim Einbau in ein Pinzettengerüst solchen Zersetzungsreaktionen widerstehen.^[6a] Das macht Pinzettenkomplexe beim Einsatz in stark

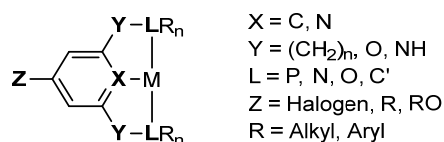


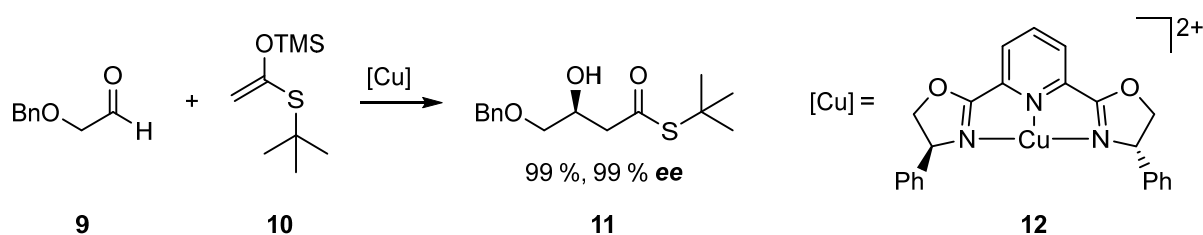
Abbildung 3: Auswahl an Variationsmöglichkeiten am Beispiel eines Pinzettenliganden mit zentralem, 2,6-substituierten Aromaten. Nach Choi *et al.*^[12] C': Carbenisches Kohlenstoffatom.

endothermen Katalysen, bei denen harsche Reaktionsbedingungen nötig sind, interessant. Der in Abbildung 2 gezeigte [(P[^]C[^]P)Ir(III)]-Komplex **6** wurde erfolgreich in der homogenen Katalyse eingesetzt und widerstand in Metathesekatalysen neun Tagen Heizen bei 175 °C.^[11]

Beim Aufbau von Pinzettenliganden kann durch Substitution und Modifikation der Donormotive die elektronische und räumliche Situation des koordinierten Metalls eingestellt werden. Abbildung 3 zeigt am Beispiel eines 2,4,6-trisubstituierten Aromaten die Variationsmöglichkeiten beim Aufbau von Pinzettenliganden.^[12]

Die Donoreigenschaften der Koordinationsmotive (X, L) bestimmen die elektronische Situation des Zentralatoms. Die Tendenz zur Planarität des [(N[^]N[^]N)Si]-Komplexes **5** wird nicht nur durch das starre Pinzettengerüst, sondern auch durch die starken π -Donoreigenschaften des Liganden erreicht. Dem zentralen Donor X eines Pinzettenliganden kommt durch den *trans*-Einfluss noch eine zusätzliche Bedeutung zu. So führt ein Ersatz des zentralen Pyridinrings des (P[^]N[^]P)Pd(II)-Komplexes **7** durch einen Phenyling (**8**) zu einer Verlängerung der Pd-Methyl-Bindung von 211,4 pm (**7**)^[13] auf 219,9 pm (**8**).^[14] Eine Feineinstellung solcher elektronischen Einflüsse lässt sich durch Substituenten Z vornehmen.

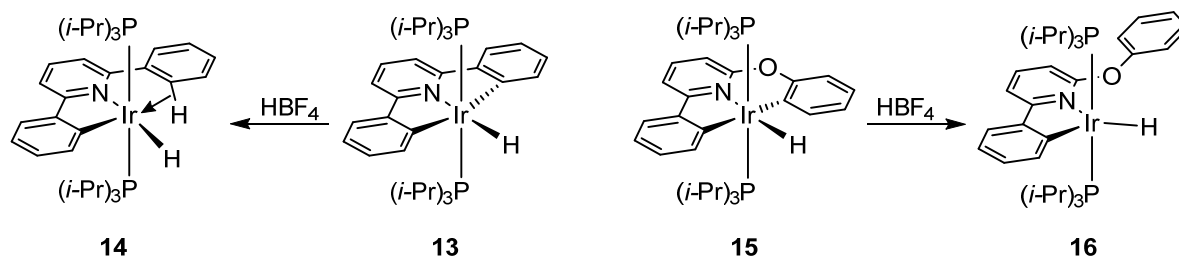
Die Reste R an den lateralen Donoren können durch ihre Größe eine sterische Hinderung am Zentralmetall bewirken. Außerdem ist durch Einbau chiraler Reste die Darstellung von Metallkomplexen möglich, die asymmetrische Transformationen katalysieren (Schema 1).^[15]



Schema 1: Enantioselektive Katalyse einer Aldolreaktion unter Einsatz des chiralen [(N[^]N[^]N)Cu(II)]-Komplexes **12** als Lewis-Säurekatalysator.^[15]

Schließlich erlaubt die Länge des Seitenarms Y die Einstellung des Bisswinkels am Metallzentrum. Dies beeinflusst sowohl die Reaktivität als auch photophysikalische Eigenschaften, wie am Vergleich zweier [(C[^]N[^]C)Ir(III)]-Komplexe gezeigt wurde (Schema 2).^[16]

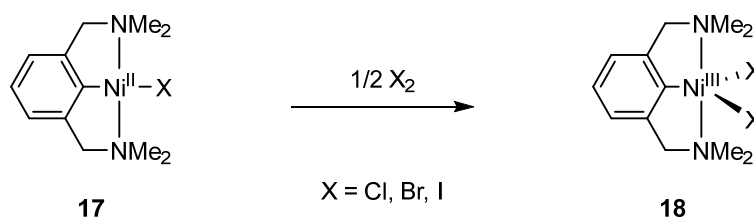
Komplex **15** mit einem lateralen Phenyl- und einem Phenoxy-Donor zeigt eine deutlich stärkere Lumineszenz als der 2,6-Diphenylpyridin-basierte Komplex **13**. Außerdem verhalten sie sich unterschiedlich gegenüber Protolyse: Während **15** zu einem bidentaten (C[^]N)-Komplex mit trigonal-bipyramidaler Koordination reagiert (**16**), bleibt bei **13** nach Protonierung eine oktaedrische Umgebung erhalten, da es zu agostischen Wechselwirkungen der CH-Bindung eines lateralen Phenylingrings mit dem Ir(III)-Zentrum kommt.



Schema 2: $[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Ir(III)]$ -Komplexe **13** und **15**, die aufgrund verschiedener Bisswinkel ein unterschiedliches Verhalten gegenüber Protonierung zeigen. Darüber hinaus weist **15** bei Raumtemperatur in Lösung eine deutlich höhere Lumineszenzquantenausbeute von 96 % gegenüber der von **13** (23 %) auf.

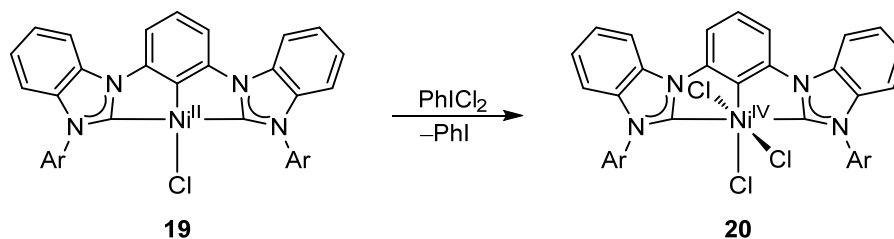
1.2 Redoxprozesse an Pinzettenkomplexen

Pinzettenliganden erlauben die Einstellung der elektronischen Eigenschaften eines koordinierten Metalls. Über ihren robusten Bindungsmodus führen sie zu einer Stabilisierung untypischer Oxidationsstufen. Mit starken σ -Donoren sind sie in der Lage, Oxidationsstufen an Metallen zu stabilisieren, die selten nur mit monodentaten Liganden erreicht werden können. So gelingt die Oxidation des $[(N^{\wedge}C^{\wedge}N)Ni(II)]$ -Komplexes **17** zum entsprechenden Ni(III)-Komplex **18** mit elementarem Chlor, Brom oder Iod (Schema 3).^[17]



Schema 3: Oxidation des $[(N^{\wedge}C^{\wedge}N)Ni(II)]$ -Komplexes **17** mit Chlor, Brom oder Iod zum entsprechenden Ni(III)-Komplex **18**, der gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil ist.

Auch Ni(IV)-Komplexe sind mit Pinzettenliganden zugänglich, wie das Beispiel eines $[(C^{\wedge}C^{\wedge}C^{\wedge})Ni(II)]$ -Komplexes¹ zeigt (Schema 4).^[18]



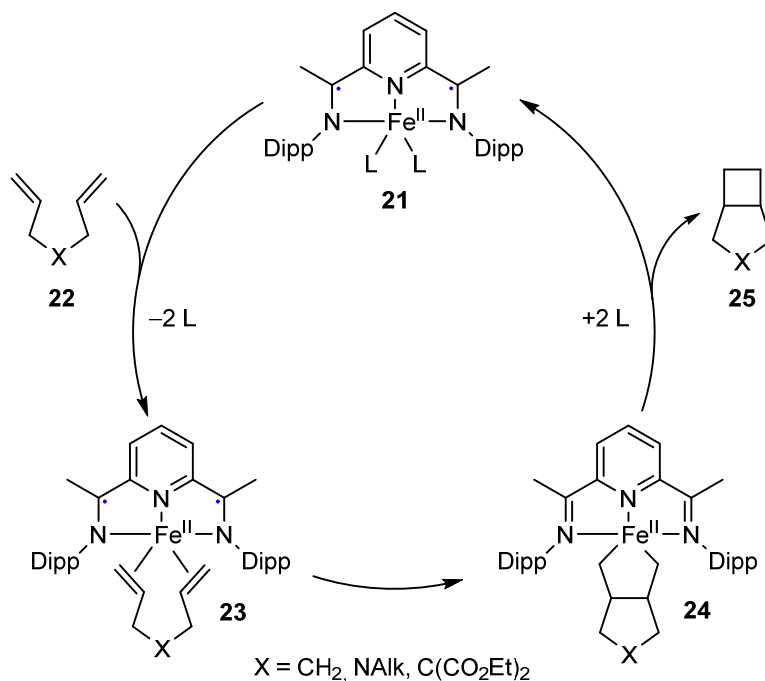
Schema 4: Oxidation des $(C^{\wedge}C^{\wedge}C^{\wedge})Ni(II)$ -Komplexes **19** mit Iodbenzoldichlorid zum Ni(IV)-Komplex **20**.

Pinzettenliganden ermöglichen auch für das schwerere Homologe Palladium eine Vielzahl von Komplexen, in denen das Metall in der Oxidationsstufe +4 vorliegt.^[19] Platin in der

¹ Hier und im Folgenden wird zur Unterscheidung eines anionischen Kohlenstoffdonors wie Phenyl von einem neutralen Carbendonator in der Kurzschreibweise ein Apostroph (C^{\wedge}) für Carbendonoren verwendet.

Oxidationsstufe +4 kann dagegen oft auch mit mono- oder bidentaten Liganden verwirklicht werden^[20] und benötigt nicht eine Stabilisierung durch Pinzettenliganden. Letztere kommen aber bei lumineszenten Platin(II)-Komplexen häufig zum Einsatz.^[21]

Durch die Möglichkeit, mit einem Pinzettengerüst große konjugierte Systeme aufzubauen, kann die HOMO/LUMO-Lücke² der Pinzette verkleinert werden, was sie in die Lage versetzt, an Elektronentransferprozessen teilzunehmen. Dies macht sie interessant für den Einsatz in Komplexen, wo sie als Elektronenakzeptoren oder -donoren photophysikalische und photochemische Prozesse beeinflussen. Auf diese Aspekte wird an späterer Stelle vertieft eingegangen (Abschnitt 2.2). Darüber hinaus machen die genannten Eigenschaften Pinzettenkomplexe prädestiniert für den Einsatz als nicht-unschuldige Liganden. Als nicht-unschuldig werden Liganden bezeichnet, die eine zweifelsfreie Bestimmung der formalen Oxidationsstufe des koordinierten Metalls verhindern.^[22] Nicht-unschuldige Pinzettenliganden können im Zuge einer Katalyse, die bei Edelmetallen wie Pd, Pt, Rh etc. meist auf Zweielektronenprozessen beruhen, als Elektronenreservoirs dienen. Dadurch wird beispielsweise mit Elementen der ersten Übergangsmetallreihe, die keine ausgeprägte Neigung für Zweielektronenprozesse haben, eine den Edelmetallen vergleichbare Reaktivität ermöglicht.^[23] Ein bekanntes Beispiel sind Bis(pyridin-2,6-diimin)-basierte Systeme, mit denen unter anderem [2+2]-Cycloadditionen, die aus Gründen der Orbitalsymmetrie abseits der Photochemie selten sind, an einem Eisenzentrum möglich werden (Schema 5).^[24]



Schema 5: Durch den [(N[∧]N[∧]N)Fe(II)]-Komplex **21** katalysierte [2+2]-Cycloaddition des Diens **22**. Die Punkte in den Strukturen sind nur zur Veranschaulichung der Oxidations- und Reduktionsprozesse im Liganden gezeichnet und bedeuten nicht, dass es sich um tatsächliche (paramagnetische) Diradikale handelt. L = N₂; Dipp: 2,6-Diisopropylphenyl.

² HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*; LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Der [(N[^]N[^]N)Fe(II)]-Komplex bildet mit dem Dien **22** einen π -Komplex **23**. Sowohl bei **21** als auch **23** entspricht das Pinzettengerüst einem dianionischen Liganden, der formal die zweifach reduzierte Form von 2,6-Diiminpyridin ist.^[25] In einer – formalen – oxidativen Addition bildet sich das cyclometallierte Intermediat **24**, bei dem jedoch keine Oxidation von Fe(II) nach Fe(IV), sondern eine Oxidation des Pinzettengerüsts stattfindet. Schließlich kommt es zur reduktiven Eliminierung unter Bildung von **25** und Reduktion des Pinzettenliganden. Der Zyklus wird ohne eine formale Änderung der Eisenoxidationsstufe durchlaufen.

Obwohl hier nur ausgesuchte Beispiele gezeigt werden, wird die Reichhaltigkeit der durch Pinzettenliganden ermöglichten Chemie deutlich. Sie erlauben eine flexible Justierung der Eigenschaften des koordinierten Metalls. Trotz der großen Fortschritte, die auf diesem Gebiet innerhalb der letzten Jahre gemacht wurden, ist das Potential dieser Struktur motive bei Weitem noch nicht ausgeschöpft.^[7] Vor allem das Feld der nicht-palindromen Systeme ist deutlich unterrepräsentiert in der Forschung, obwohl sie sich in ihren Eigenschaften von palindromen Analoga abheben und neuen Reaktivitäten, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten den Weg ebnen könnten (vgl. Abschnitt 2.2.2).

2 Lumineszente Au(III)-Komplexe

Cyclometallierte d^6 - und d^8 -Komplexe erfahren in den letzten dreißig Jahren ein stetig zunehmendes Interesse hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften und Anwendungen.^[26] Die Forschung auf diesem Gebiet wurde durch eine Vielzahl an Entwicklungen und Anwendungen vorangetrieben, von denen sicherlich ein Großteil dem Erfolg der OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*) zu verdanken ist.^[26-27] Eine spezielle OLED-Klasse sind PHOLEDs (*Phosphorescent OLED*), deren Lumineszenzeigenschaften auf Phosphoreszenz, also der Lichtemission aus einem Triplettzustand, beruhen.

Bei der Elektrolumineszenz eines (metall)organischen Halbleiters bilden sich durch Anlegen einer elektrischen Spannung Elektronen und Löcher, die durch Coulomb-Wechselwirkungen zusammengehalten sogenannte *Excitonen* formen.^[28] Diese Elektron-Loch-Paare können als Singulett oder Triplett vorliegen, da Elektronen und Löcher Fermionen mit halbzahligem Spin sind. Statistisch gesehen bilden sich 25 % Singulett- und 75 % Triplett-Excitonen. Werden für eine OLED nur Moleküle verwendet, die aus einem Singulettzustand emittieren (Fluoreszenz), ist maximal eine theoretische interne Emissionsquantenausbeute von 25 % durch Singulett-Excitonen möglich. Eine Emission der 75 % Triplett-Excitonen ist dagegen quantenmechanisch verboten, sodass lange Lebensdauern und kaum strahlende Emission resultiert. Durch Einführung schwerer Atome, die für eine starke Spin-Bahn-Kopplung verantwortlich sind, kann Emission aus dem Triplettzustand, also Phosphoreszenz, stattfinden. So wird sowohl aus Singulett- als auch aus Triplett-Excitonen strahlende Emission erhalten und PHOLEDs ermöglichen damit eine theoretische Emissionsquantenausbeute von 100 %.^[29] Neben diesen Aspekten der OLED-Effizienz erlaubt eine Fülle an Substitutionsmöglichkeiten cyclometallisierender Liganden die Feinjustierung von Emissionswellenlängen und damit der Farbe von OLEDs auf Basis metallorganischer Komplexe.^[30]

Doch auch abseits des Feldes elektrolumineszenter Systeme finden cyclometallierte Komplexe Anwendung in der Sensortechnik^[31] oder der Imitation biologischer (Photo)prozesse.^[32] Schließlich darf das weite und ständig wachsende Feld der Photo(redox)katalyse nicht unerwähnt bleiben, wo insbesondere cyclometallierte Iridium-Komplexe wegen ihrer guten Photoredox-Eigenschaften zu einem Standardsystem avanciert sind.^[33]

Vor allem cyclometallierte Komplexe von Platin(II) und Iridium(III) stehen im Fokus des Interesses photophysikalischer Eigenschaften und Anwendungen. In einem 2011 erschienenen Übersichtsartikel von Bronner und Wenger^[34] kommt die Bevorzugung dieser beiden Metalle zum Ausdruck: Allein 2011 wurden über 190 Fachartikel zu cyclometallierten Iridiumkomplexen und 125 zu cyclometallierten Platinkomplexen veröffentlicht. Über cyclometallierte Au(III)-Komplexe gab es dagegen mit 17 deutlich weniger Veröffentlichungen. Und obwohl es seitdem

einige Entwicklungen auf dem Gebiet cyclometallierter Au(III)-Komplexe gab, änderte sich dieses Verhältnis nicht maßgeblich (Abbildung 4). Cyclometallierte Au(III)-Komplexe können ausgeprägte und interessante Emissionseigenschaften haben, die sich von denen analoger Iridium- oder Platinkomplexe abheben. Deswegen ist eine Erweiterung der synthetisch zugänglichen Au(III)-Systeme notwendig und vielversprechend hinsichtlich künftiger photophysikalischer und photochemischer Entwicklungen.^[34]

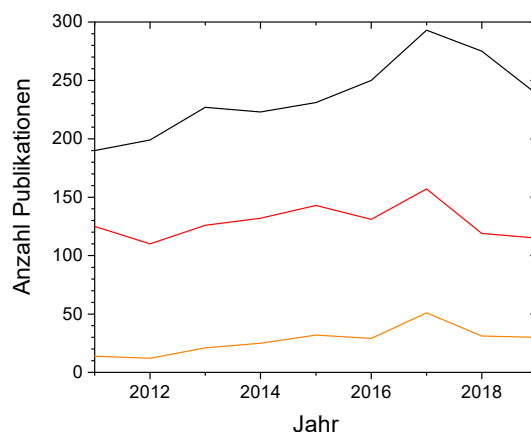


Abbildung 4: Anzahl Publikationen zu cyclometallierten Iridium- (schwarz), Platin- (rot) und Goldkomplexen (orange) seit 2011. *Web of Science*-Suche in allen Datenbanken nach „cyclomet* irid*“, „cyclomet* platin*“ und „cyclomet* gold*“ (Stand Februar 2020).

2.1 Photophysikalische Grundlagen

2.1.1 Jabłoński-Diagramm

Die für die Photophysik lumineszenter Übergangsmetallkomplexe relevanten photophysikalischen Prozesse sollen anhand eines Jabłoński-Diagramms erklärt werden (Abbildung 5, links).^[28]

Die Diskussion soll sich auf geschlossenschalige Komplexe mit einem Singulettgrundzustand S_0 beschränken, was auf die allermeisten quadratisch-planaren Komplexe, auf denen in der vorliegenden Arbeit der Fokus liegt, zutrifft.^[35] Durch Lichtabsorption findet ein elektronischer Übergang aus S_0 in einen angeregten Singulettzustand S_n statt, wobei dessen Höhe von der Energie des absorbierten Photons abhängt. Durch Anregung in die Ausläufer der jeweils langwelligsten Absorptionsbande einer Verbindung kann auch ein gezielter Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ möglich sein. Spinverbotene $T_1 \leftarrow S_0$ Übergänge, die durch schwere Atome ermöglicht werden können, sollen hier keine Rolle spielen.^[30b, 36] Der elektronische Übergang findet schnell ($< 10^{-15}$ s) statt und führt in der Regel zunächst zur Population vibronisch angeregter Zustände (graue Balken) des jeweiligen elektronischen Zustands. Manchmal lassen sich im Absorptionsspektrum vibronische Banden erkennen, die auf die Population verschiedener