

1 Einführung

Auf der Suche nach dem Stein der Weisen gelang Henning Brand die Entdeckung des Elements Phosphor.^[1] Dessen Chemolumineszenz durch Reaktion mit Luftsauerstoff wurde zunächst, dem langen Nachleuchten von Bariumsulfid entsprechend, als Phosphoreszenz gedeutet und wurde dadurch namensgebend für dieses Element. Der Begriff der Phosphoreszenz hat seinen Ursprung im Griechischen und bedeutet so viel wie lichttragend.^[2] Die heutige IUPAC Definition der Phosphoreszenz lautet wie folgt:^[3]

„From a phenomenological point of view, the term has been used to describe long-lived luminescence. In mechanistic photochemistry, the term designates luminescence involving change in spin multiplicity, typically from triplet to singlet or vice versa. The luminescence from a quartet state to a doublet state is also phosphorescence.“

Demnach ist sie auf zwei Weisen definiert: zum einen phänomenologisch als Beschreibung langlebiger Lumineszenz; zum anderen mechanistisch als ein strahlender Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher elektronischer Spin-Multiplicitäten. Meist bezieht sich dies auf Triplett-Singulett Übergänge stabiler Moleküle.

Phosphoreszenz wird vor allem bei schweren Übergangsmetallkomplexen wie beispielsweise Pt- und Ir-Verbindungen, meist unter Verwendung mehrzähliger Liganden beobachtet.^[4] Die Stabilität des Ligandensystems ist dabei bedeutend für die Vermeidung strahlungsloser Relaxationsprozesse. Terdentate Pinzettenliganden bieten durch ihr starres Gerüst sowie der hohen Stabilität ihrer Komplexe eine geeignete Plattform und beispielsweise ihre Au^{III}- und Pt^{II}-Komplexe zeigen vielversprechende Lumineszenzeigenschaften. Pinzetten- oder im englischen „*Pincer*“-Komplexe wurden erstmals vor mehr als 40 Jahren dargestellt.^[5-6] Seitdem haben sie steigendes Interesse erlangt und sind aus der Chemielandschaft nicht mehr wegzudenken. Ihr Hauptanwendungsgebiet findet sich im Bereich der homogenen Katalyse, darunter Hydrierung und Dehydrierung von organischen Molekülen,

aber auch C–C-Kupplungsreaktionen.^[7-8] Insbesondere phosphoreszente Au^{III}-Komplexe wurden intensiv in Hinblick auf eine mögliche Anwendung in OLEDs (engl. *organic light emitting diodes*) untersucht.^[9]

1.1 Pinzettenkomplexe Allgemein

Die Anfänge der Pinzettenliganden liegen in den späten 1970er Jahren,^[5-6] wobei der Begriff „pincer“ erstmals 1989 von van Koten^[10] verwendet wurde. Ursprünglich umfasste dieser nur terdentate Liganden, mit einem anionischen Kohlenstoffatom als zentrales Donoratom, umgeben von zwei flankierenden Einheiten, die die meridionale Koordination an das Metallatom sicherstellten. Seitdem hat sich der Begriff erweitert und bezieht sich allgemeiner auf tridentate Liganden welche bevorzugt in meridionaler Anordnung vorliegen.^[11] Die Vielfalt der verwendeten Donoratome reicht von klassischen C,N,P Donoren bis hin zu Hauptgruppenelementen der Gruppe 13 bis 15.^[8, 12-13] Dadurch, dass die Donoren in einer vorher-sagbaren festen Anordnung gehalten werden, kann die Koordinationssphäre besser kontrolliert werden. Donoren, die als monodentate Liganden leicht, z.B. durch Protonierung oder reduktive Eliminierung, verloren werden (wie Pyridin- oder Arylgruppen), können auf diese Art zuverlässiger koordiniert werden.^[11]

1.1.1 Klassifizierung und Eigenschaften

Pinzettenkomplexe können nach ihrer Symmetrie und nach ihrem neutralen oder ionischen Bindungsmotiv klassifiziert werden. Die abgekürzte Benennung erfolgt anhand ihrer Donoren meist als D⁺D⁺D⁺ oder DDD (siehe Abbildung 1). In Bezug auf ihre Symmetrie können sie in palindrom (z.B. C⁺N⁺C⁺) und nicht-palindrom (z.B. C⁺C⁺N⁺) eingeteilt werden. Alternativ werden anstatt dessen auch häufig die Begriffe symmetrisch und unsymmetrisch verwendet. Je nach Bindungsmotiv können die Pinzettenliganden in neutrale, monoanionische, dianionische und trianionische Liganden eingeordnet werden (siehe Abbildung 1).

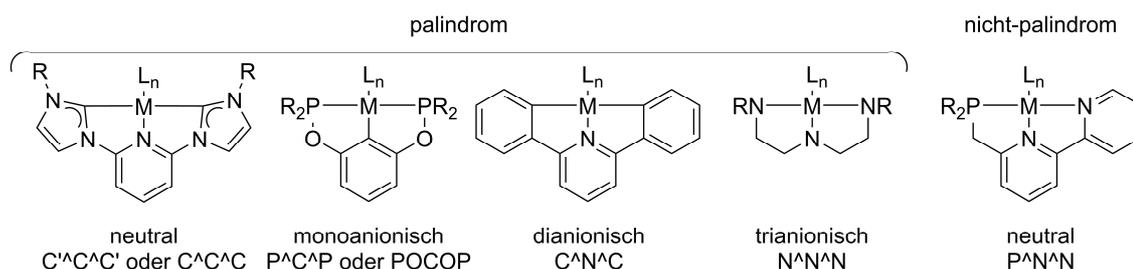


Abbildung 1: Ausgewählte Beispiele an Pinzettenliganden unterschiedlicher Bindungsmotive.

Monoanionische palindrome Pinzettenliganden, meist mit einem zentralen Arylring und zwei flankierenden neutralen Donoren, werden am häufigsten für die Darstellung von Pinzettenkomplexen eingesetzt.^[13] Dianionische Verbindungen sind weniger häufig zu finden. In diesem Fall liegen die anionischen Donoreinheiten an den beiden flankierenden Positionen. Trianionische Pinzettenliganden können aufgrund ihrer hohen Ladung hochvalente Metallspezies stabilisieren.^[14]

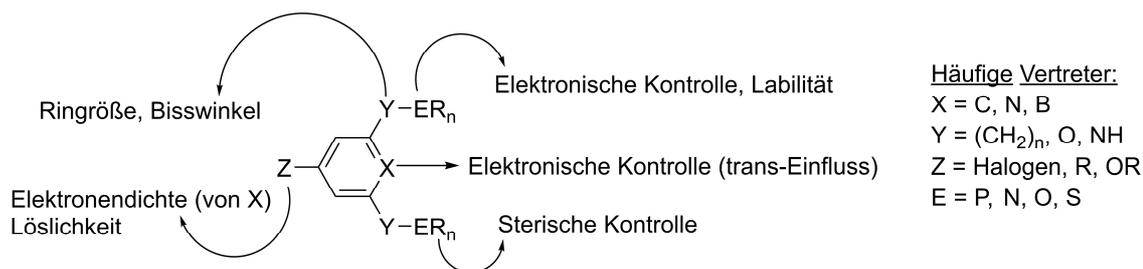


Abbildung 2: Variable Parameter eines Pinzettenliganden mit zentralem aromatischem Ring, zur Kontrolle der sterischen und elektronischen Eigenschaften. Nach Choi *et al.*^[15]

Die modulare Art der Pinzettenliganden ermöglicht die Feinabstimmung der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Komplexe, ohne die Koordinationsgeometrie signifikant zu beeinflussen (siehe Abbildung 2). Ausgehend von einem Liganden mit 2,6-disubstituierten zentralen aromatischen Ring, kann durch Anpassung von R und Y an den flankierenden Donorarmen die sterische Umgebung um das Metallatom deutlich verändert werden, mit lediglich geringem elektronischem Einfluss. Sperrige R-Gruppen haben dabei einen direkten Einfluss auf die sterische Hinderung um das Metallatom, während die Größe des Linkers Y die Ringgröße und damit auch den Bisswinkel bestimmt, welcher wiederum die Reaktivität des Komplexes beeinflusst. Die Art des zentralen Donoratoms X hat einen entscheidenden elektronischen Einfluss, insbesondere durch den *trans*-Einfluss.^[15] Durch die Variation des Substituenten Z am zentralen Arylring können, ohne große

Änderung an deren Sterik, elektronische Eigenschaften der Pinzette angepasst werden. Neben diesen Faktoren können durch die Wahl von chiralen ER_n -Gruppen chirale Komplexe erhalten werden.^[16]

Die tridentate Koordination des Pinzettenliganden führt zu einer hohen Stabilität des gebildeten Komplexes. Diese drückt sich in dessen kinetischen und thermischen Stabilität aus. Letztere reicht meist weit über 100 °C hinaus, wie beispielsweise im Fall des Ni^{II} -Komplex **1** (Abbildung 3), welcher bei 240°C an Luft sublimiert werden kann.^[5] Aufgrund dieser Stabilität sind sie als Katalysatoren von stark endothermen Reaktionen, wie der Dehydrogenierung von organischen Substraten, geeignet.^[15, 17] Trotz der allgemeinen Starrheit des Pinzettengerüsts, gibt es Beispiele welche Hemilabilität^[18] und fluktuierende Umwandlungen zwischen den *fac*- und *mer*-Isomeren aufweisen (Abbildung 3, **2**).^[19-20] Die rigiden Pinzettenliganden können zudem Metalle in ungewöhnlichen formalen Oxidationsstufen stabilisieren, wie beispielsweise der von Fout *et al.* beschriebener Ni^{IV} -Komplex **3** (Abbildung 3).^[21]

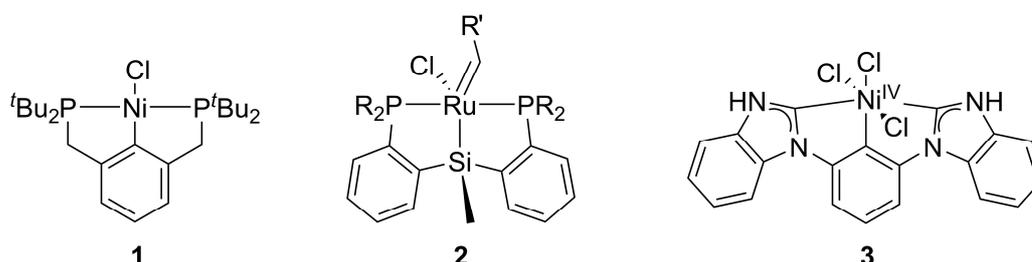


Abbildung 3: Beispielverbindungen für Pinzettenkomplexe.^[5, 19, 21]

1.1.2 Biphenyl-basierte nicht-palindrome Pinzettenkomplexe von Au^{III} und Gruppe 10 Metallen

Im Gegensatz zum palindromen (C^N^C)-Motiv ist das nicht-palindrome (C^C^N)- oder auch allgemeiner (C^C^D)-Motiv weniger untersucht, erhielt aber in den letzten 10 Jahren immer mehr Aufmerksamkeit. Erste (C^C^N)-Goldkomplexe wurden 2015 von der Gruppe von Nevado synthetisiert.^[22] Zuvor wurde bereits ein Iridiumkomplex mit (C^C^N)-Ligand publiziert.^[23] Im Jahr 2020 gelang es Dr. Feuerstein aus unserer Gruppe erstmals einen (C^C^N)-Komplex mit einem

Gruppe 10 Metall und interessanten photophysikalischen Eigenschaften darzustellen.^[24] Kurz darauf, im Jahre 2023, folgte die Gruppe um Herrero-González mit Platin-Komplexen zweier verschiedener (C[^]C[^]N)-Liganden.^[25-26] Abseits des (C[^]C[^]N)-Motives gibt es jedoch wenige Berichte. Nevado *et al.* stellten die erfolgreiche Synthese über einen Biphenylen-Präliganden vor, womit allerdings ausschließlich der (C[^]C[^]N)-Komplex gebildet werden konnte und Versuche mit einem (C[^]C[^]P)-Präliganden lediglich zu einer bidentaten Koordination an das Goldatom führten.^[27] Abgesehen von den (C[^]C[^]P)- und (C[^]C[^]C[^])-Präliganden, die in unserer Gruppe von Dr. Wolfram Feuerstein in seiner Dissertation beschrieben wurden,^[28-29] werden selten anderen Beispiele biphenyl-basierter Pinzettenliganden mit einem Donor, der nicht auf Stickstoff basiert (**4**: Pyridin,^[30] Pyrazin,^[31] **5**: Pyrazol oder **6**: Imidazol^[32]) in der Literatur gefunden (Abbildung 4). Eine mögliche Begründung ist die schwierigere synthetische Zugänglichkeit, im Vergleich zu anderen Systemen.

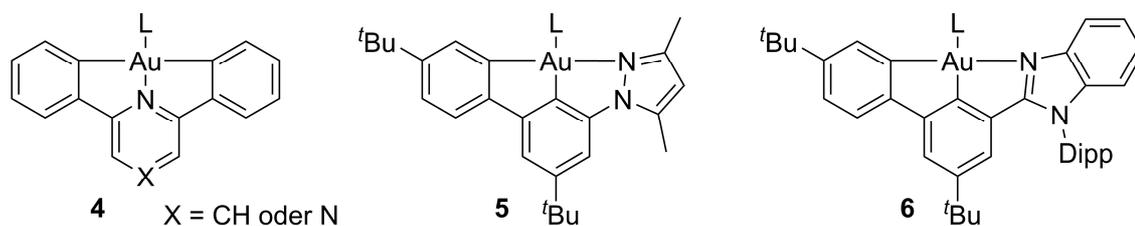
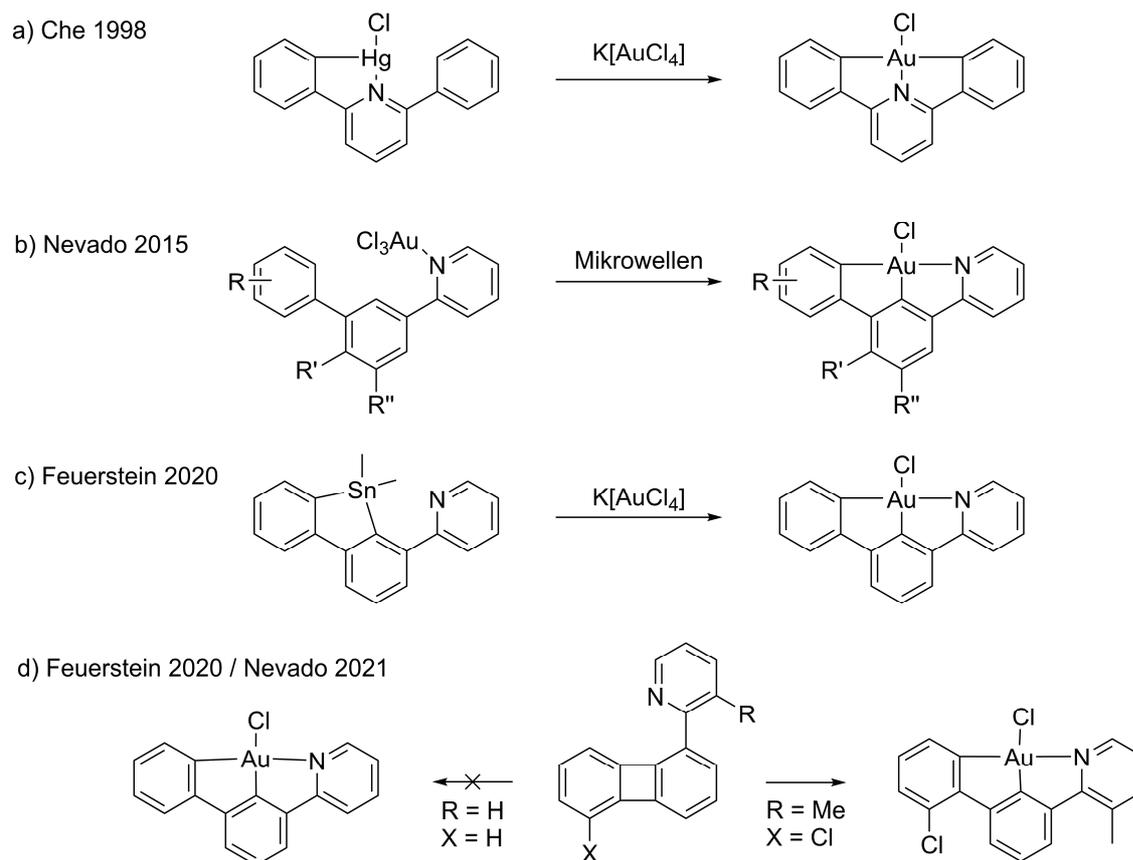


Abbildung 4: Beispiele für *N*-Heterocyclen-basierte (C[^]N[^]C)^[30-31] und (C[^]C[^]N)^[32] Pinzetten-systeme.

Der Vorteil von diesen (C[^]C[^]D)-basierten Systemen gegenüber dem palindromen (C[^]N[^]C)-Motiv ist der stärkere *trans*-Einfluss, durch das zentrale Phenyl-C-Atom im Vergleich zum zentralen Pyridin-N, wodurch die M–L-Bindung zum *trans*-ständigen Hilfsliganden geschwächt wird. Mit diesem *trans*-Effekt gehen unter anderem bessere photophysikalische Eigenschaften einher, wie von Nevado *et al.* an (C[^]C[^]N)-Goldkomplexen beobachtet wurde.^[33] Ebenso berichtet die Gruppe um González-Herrero, dass entsprechende Pt^{II}-Systeme besonders in Bezug auf photolumineszente Materialien, beispielsweise für die OLED Entwicklung, von besonderem Interesse sein können.^[26] Auf die photophysikalischen Eigenschaften wird in einem späteren Kapitel genauer eingegangen (siehe Abschnitt 1.2.2). Abgesehen davon bringt der stärkere *trans*-Effekt weitere Vorteile mit sich. Er ermöglichte zum Beispiel die erste Darstellung stabiler (*sp*²)-Au^{III}-Fluoride durch

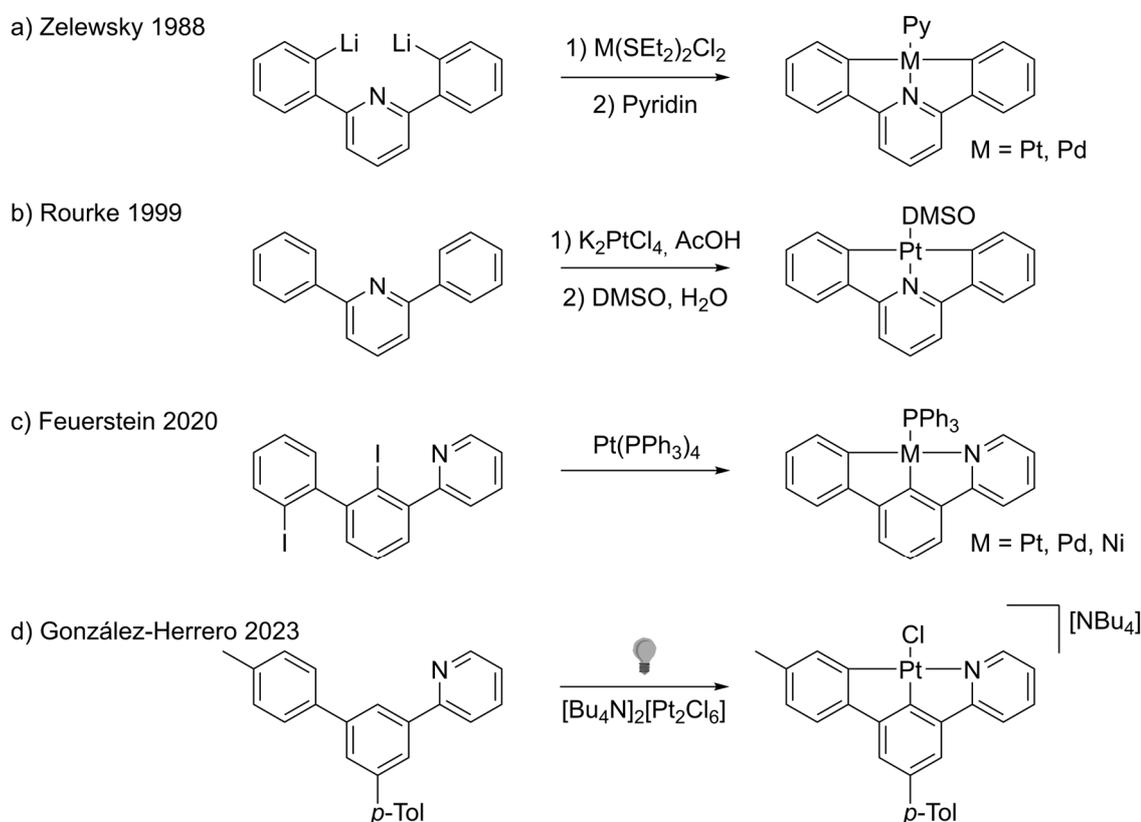
Reaktion des entsprechenden Chlorids mit AgF .^[22] Außerdem konnten Nevado *et al.* zeigen, dass anders als im Fall der palindromen $[(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{Au}^{\text{III}}]$ -Carboxylate, welche die thermische Carboxylierung bevorzugen,^[34] bei nicht-palindromen $[(\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Au}^{\text{III}}]$ -Carboxylaten der Reaktionsweg über die thermische Decarbonylierung begünstigt wird.^[35]



Schema 1: Literaturbekannte Synthesewege zur Darstellung palindromer $(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})$ ^[36] und nicht-palindromer $(\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})$ - Au^{III} -Komplexe.^[22, 27, 29, 38]

Synthetisch sind $(\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})$ -Komplexe auf unterschiedliche Weise zugänglich (Schema 1 und Schema 2). Üblicherweise wurden palindrome $[(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{Au}^{\text{III}}]$ -Komplexe über den Umsatz der *ortho*-metallierten Hg-Verbindung mit $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ dargestellt (siehe Schema 1a).^[36] In 2024 wurde berichtet, dass diese Transmetallierung anstelle von Hg auch ausgehend von dimeren *ortho*-metallierten Pd^{II} -Komplexen erfolgen kann.^[37] Die Synthese erster $[(\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Au}^{\text{III}}]$ -Komplexe erfolgte über eine mikrowellenunterstützte Syntheseroute (Schema 1b).^[22] Syntheseversuche unserer Gruppe ausgehend von einem substituierten Biphenylen durch

oxidative Addition in die C–C-Einfachbindung, wie zuvor bereits für die Synthese eines $[(C^{\wedge}C^{\wedge}N)Ir]$ berichtet wurde,^[23] waren nicht erfolgreich (Schema 1d links).^[38] Aus diesem Grund wurde auf ein Biphenyl-basiertes System gewechselt. Die Synthese der entsprechenden Goldkomplexe erfolgte über Transmetallierung einer Zinn-Spezies (Schema 1c).^[28] Später konnten Nevado *et al.* zeigen, dass die Synthese der $[(C^{\wedge}C^{\wedge}N)Au]$ -Komplexe über die Insertion in die C–C-Bindung des Biphenyls möglich ist, wenn das Rückgrat des Präliganden entsprechend substituiert wurde (Schema 1d, rechts).^[27]



Schema 2: Literaturbekannte Synthesewege zur Darstellung palindromer $(C^{\wedge}N^{\wedge}C)$ ^[39–40] und nicht-palindromer $(C^{\wedge}C^{\wedge}N)$ -Komplexen von Gruppe 10 Metallen.^[25, 29]

Palindrome Pt^{II} - und Pd^{II} -Komplexe mit dem $(C^{\wedge}N^{\wedge}C)$ Strukturmotiv wurden erstmals von Zelewsky *et al.* ausgehend von zweifach lithiierten 2,6-Diphenylpyridin dargestellt (siehe Schema 2a).^[39] Eine einfachere Methode, ohne vorherige Lithiierung des Liganden, lieferten Rourke *et al.* (Schema 2b).^[40–41] Nicht-palindrome Gruppe 10 Komplexe konnten von unserer Gruppe über doppelte oxidative Addition von 2-substituierten 1-1'-Diiodo-biphenylpräliganden dargestellt werden

(Schema 2c).^[24, 29] Herrero-González *et al.* gelang die Darstellung von $[(C^{\wedge}C^{\wedge}N)Pt^{II}]$ -Komplexe durch photochemisch induzierte Cyclometallierung (Schema 2d).^[25]

1.2 Lumineszenzeigenschaften von Pinzetten-Komplexen

Aufgrund ihrer interessanten Phosphoreszenzeigenschaften wurden insbesondere Au^{III} -Pinzettenkomplexe in Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in OLEDs untersucht,^[9] weshalb im Folgenden näher auf die photophysikalischen Eigenschaften von Pinzettenkomplexen eingegangen wird.

1.2.1 Photophysikalische Grundlagen

1.2.1.1 Strahlende und strahlungslose Photoprozesse

Durch Lichtabsorption findet ein elektronischer Übergang aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand statt. Die Energie des eingestrahnten Photons entscheidet dabei welche angeregten Zustände besetzt werden. Im Anschluss erfolgt die Desaktivierung der angeregten Moleküle durch verschiedene Relaxationsprozesse. Diese können in strahlende und strahlungslose Prozesse eingeteilt werden.^[42] Erstere treten durch Absorption oder Emission von Lichtquanten auf, letztere erfolgen durch Umwandlung der elektronischen Anregungsenergie in Schwingungs- und Rotationsenergie.^[43] Der Zusammenhang der Arten von strahlenden und strahlungslosen Prozessen kann schematisch durch ein Jablonski-Diagramm, einem vereinfachten Energiediagramm, dargestellt werden (Abbildung 5). In dem in Abbildung 5 gezeigten Diagramm wird von einem Singulett-Grundzustand S_0 ausgegangen.

Die Absorption und die damit verbundenen elektronischen Übergänge laufen sehr schnell ab ($\sim 10^{-15}$ s). Dabei werden in der Regel angeregte Schwingungszustände (graue Linien) des jeweiligen elektronischen Zustands besetzt. Hierbei wird laut Interkombinationsverbot nur in Zustände gleicher Multiplizität $S_0 \rightarrow S_n$ angeregt.

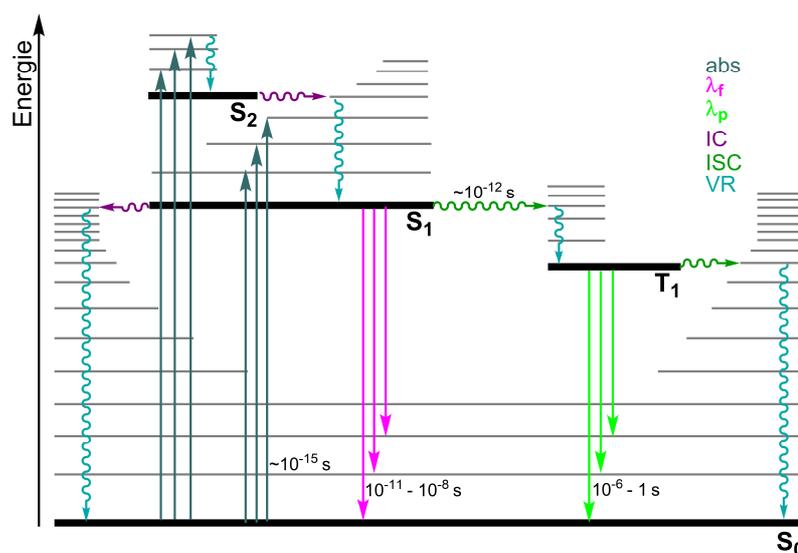


Abbildung 5: Schematisches Jablonski-Diagramm der in dieser Arbeit relevanten Photoprozesse, ausgehend von Verbindungen mit Singulett-Grundzustand. Die breiten schwarzen Linien repräsentieren die elektronischen Zustände, die grauen Linien die Schwingungsniveaus der jeweiligen elektronischen Zustände. Nicht strahlende Prozesse wurden hierbei mit gewellten Pfeilen abgebildet; Prozesse bei denen ein Photon absorbiert oder emittiert wird mit geraden Pfeilen. abs: Absorption, λ_f : Fluoreszenz λ_p : Phosphoreszenz, IC innere Umwandlung, ISC: Interkombination, VR: Schwingungsrelaxation. Die Abbildung wurde angelehnt an Agren *et al.*^[4]

Deaktivierung kann beispielsweise durch Schwingungsrelaxation (engl. *vibronic relaxation*, VR) stattfinden, welche üblicherweise auf einer Zeitskala von 10^{-12} - 10^{-10} s erfolgt. Die VR beschreibt einen strahlungslosen Prozess, bei der die aufgenommene elektronische Energie als Schwingungsenergie an die umgebenen Moleküle abgegeben wird.^[42] Des Weiteren kann die Schwingungsanregung zu einer Umverteilung der Elektronenhülle führen, wodurch eine Innere Umwandlung (engl. „*internal conversion*“, IC) stattfinden kann. Dabei findet ein strahlungsfreier Übergang in einen anderen Zustand derselben Multiplizität, z.B. von S_2 , zu einen entsprechenden Schwingungsniveau des S_1 -Zustands statt. Da nach Kashas Regel^[44] Emission nur aus dem niedrigsten angeregten Zustand ablaufen kann, erfolgt nach der Absorption die strahlungslose Deaktivierung durch IC und VR was letztlich in der Population des niedrigsten Schwingungsniveau des S_1 -Zustands resultiert. Ausgehend von diesem Zustand kann der Prozess der Fluoreszenz erfolgen. Dabei handelt es sich um einen strahlenden Übergang von Zuständen gleicher Multiplizität ($S_1 \rightarrow S_0$). Die Fluoreszenzemission verläuft über längere Wellenlängen als die Absorption, aufgrund der Energieabgabe durch die vorangestellte VR.

Die Verschiebung zwischen Absorption und Emission wird als Stokes-Shift bezeichnet.^[45]

Übergänge in Zustände anderer Multiplizität gelten als spinverboten und laufen daher im Allgemeinen langsamer und mit geringeren Intensitäten ab als spinerlaubte Prozesse. Dieses Verbot kann allerdings durch Überlappung der S_1 - und T_1 -Zustände, beispielsweise durch höhere Spin-Bahn-Kopplung aufgrund von schwereren Atomen abgeschwächt werden und damit werden die Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse erhöht.^[45] Ein strahlungsloser spinverbotener Übergang ist die Interkombination (engl: „*intersystem crossing*“, ISC), welche den Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, z.B. zwischen Singulett- und Triplettzustand beschreibt. Da auf den ISC meist Schwingungsrelaxation in niedrigere T_1 -Zustände erfolgt, deren Energie unter dem der S_1 -Zustände liegt, ist das Molekül dort „gefangen“, denn die Rückkehr in den Grundzustand ist ebenfalls spinverboten. Deshalb kann Phosphoreszenz trotz deren langen Lebensdauer (10^{-6} - 1 s) als strahlender Übergang von $T_1 \rightarrow S_0$ in den Singulett Grundzustand ablaufen.^[42]

1.2.1.2 Direkte Singulett/Triplett Übergänge

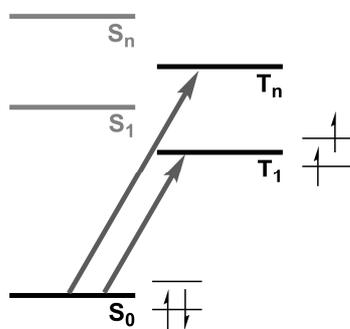


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines direkten Singulett-Triplett-Übergangs. Die Abbildung wurde angelehnt an Nemoto *et al.*^[46]

Neben der $S_0 \rightarrow S_n$ Anregung kann auch, umgekehrt zur Phosphoreszenz, eine direkte Singulett-Triplett $S_0 \rightarrow T_n$ Absorption erfolgen. Wie der Prozess der Phosphoreszenz ist diese spinverboten. Deshalb und weil die Lebensdauer der Deaktivierung durch die Phosphoreszenz üblicherweise viel länger sind als die der Fluoreszenz, werden für die $S_0 \rightarrow T_n$ Absorption viel geringere Intensitäten als für typische $S_0 \rightarrow S_n$ Absorptionen gefunden.^[47]