

Niedrig koordinierte Komplexe auf Basis eines sterisch anspruchsvollen Carbazolyl-Liganden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Michelle Kaiser (M.Sc.)

aus Worms

KIT-Dekan: Prof. Dr. H. A. Wagenknecht

Referent: Dr. A. Hinz

Korreferent: Prof. Dr. P. W. Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2023



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2019 bis Dezember 2022 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Frank Breher und Dr. Alexander Hinz angefertigt.

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Arbeit selbstständig verfasst, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten Anderer unverändert oder mit Abänderungen entnommen wurde sowie die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet zu haben. Darüber hinaus versichere ich, dass die in der Arbeit verwendeten Ergebnisse in dem vom Prüfungsausschuss festgelegten Zeitraum der Arbeit entstanden sind. Es existieren keine außerhalb der Fakultät noch anhängige oder erfolglose Promotionsverfahren.

Michelle Kaiser

*„But you know that when the truth is told
That you can get what you want
Or you an just get old.*

...

*Dream on, but don't imagine they'll all come true
When will you realize
Vienna waits for you.“*

- Billy Joel, Vienna, 1977

Inhaltsverzeichnis

1	Niedrig koordinierte Übergangsmetallkomplexe	1
1.1	Ligandensysteme zur Stabilisierung niedrig koordinierter Komplexe	2
1.1.1	Silylamide	3
1.1.2	<i>m</i> -Terphenyle	4
1.1.3	Carbazole	4
1.1.4	1,8-Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-3,6-di- <i>tert</i> -butylcarbazol	5
1.2	Homo- und heteroleptische 3d-Metall-Komplexe	6
1.3	Lineare Kupfer(II)-Komplexe	9
2	Carbazolid-Komplexe der Alkalimetalle	13
2.1	Lumineszente Carbazolide	13
2.2	Historische Entwicklung der Alkalimetall-Carbazolide	14
3	Zielsetzung	17
4	Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe	19
4.1	Synthese und Charakterisierung von [(^{dtbp} Cbz)CuOTf]	19
4.2	Erweiterung des Strukturmotivs [(^{dtbp} Cbz)CuX] auf weitere Substituenten	24
4.2.1	Synthese und Charakterisierung von [(^{dtbp} Cbz)CuOSO ₃ Et ₂]	26
4.2.2	Synthese und Charakterisierung von [(^{dtbp} Cbz)Cu(THF)][Cu(NTf ₂) ₂] und [(^{dtbp} Cbz)Cu(NTf ₂)]	28
4.3	Untersuchung der Oxidationsstufe der [(^{dtbp} Cbz)CuX] Komplexen	34
4.3.1	XANES-Spektroskopie der Kupfer-K-Absorptionskante	34
4.3.2	Vergleich der [(^{dtbp} Cbz)CuX]-Komplexe mit Carbazolyl-Organoradikalen und [Cu{N(SiMe ₃)Dipp} ₂]	38
5	Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle	41
5.1	Synthese und Charakterisierung der [(^{dtbp} Cbz)MX]-Komplexe	42
5.1.1	THF-stabilisierte [(^{dtbp} Cbz)MX]-Komplexe	42
5.1.2	Synthese Phosphan-stabilsierter [(^{dtbp} Cbz)MX]-Komplexe	46

5.1.3	Spektroskopische Untersuchungen der [(^{dtbp} Cbz)MX]-Komplexe	52
5.2	Abstraktion der Lewis-Donoren der [(^{dtbp} Cbz)MX]-Komplexe	58
5.3	Reduktionsversuche der [(^{dtbp} Cbz)MX]-Komplexe zu niedrig koordinierten M(I)-Komplexen	65
6	Alkalimetall-Carbazolide	75
6.1	Synthese und Charakterisierung von [(^{dtbp} Cbz)M] (M = Li, Na, K, Rb, Cs)	75
6.2	Spektroskopische Untersuchungen	84
6.2.1	NMR-Charakterisierung	84
6.2.2	Photolumineszenz-Messungen	86
6.3	Computerchemische Untersuchungen	91
7	Zusammenfassung und Ausblick	95
8	Experimenteller Teil	103
8.1	Arbeitstechniken	103
8.2	Reagenzien und Lösungsmittel	103
8.3	Analytische und spektroskopische Methoden	104
8.3.1	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	104
8.3.2	Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR-Spektroskopie)	104
8.3.3	Cyclovoltammetrie	105
8.3.4	Elementaranalyse	105
8.3.5	Infrarotspektroskopie	105
8.3.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse	105
8.3.7	UV/Vis-Spektroskopie	106
8.3.8	Photolumineszenz-Messungen (PL-Messungen)	106
8.3.9	Schmelzpunktbestimmung	107
8.3.10	XANES-Spektroskopie	107
8.3.11	Abbildung chemischer Strukturen	108
8.4	Dargestellte Verbindungen	109
8.4.1	[(^{dtbp} Cbz)CuOTf] (1)	109
8.4.2	[(^{dtbp} Cbz)CuOSO ₃ Et ₂] (2)	110

8.4.3	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{THF})][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (3)	111
8.4.4	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{NTf}_2)]$ (4)	112
8.4.5	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{PPh}_3)]$ (5)	113
8.4.6	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Mn}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ (6b)	114
8.4.7	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ (7b)	115
8.4.8	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Co}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ (8b)	116
8.4.9	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cr}(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})]$ (9b)	117
8.4.10	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})]$ (10b)	118
8.4.11	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Mn}(\mu\text{-Cl})_2]$ (11)	120
8.4.12	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Fe}(\mu\text{-Cl})_2]$ (12)	121
8.4.13	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Co}(\mu\text{-Cl})_2]$ (13)	122
8.4.14	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cr}(\text{Cl})]$ (14)	123
8.4.15	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Ni}(\text{Cl})]$ (15)	124
8.4.16	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-4,4-Bipy})_2]$ (16)	125
8.4.17	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Li}]$ (17a)	126
8.4.18	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Li}(\text{Tol})]$ (17b)	128
8.4.19	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Na}]_2$ (18a)	129
8.4.20	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Na}(\text{Tol})_{1.5}]$ (18b)	130
8.4.21	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{K}]$ (19a)	131
8.4.22	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{K}(\text{Tol})_2]$ (19b)	132
8.4.23	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Rb}]$ (20a)	133
8.4.24	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Rb}(\text{Tol})_2]$ (20b)	134
8.4.25	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cs}]$ (21a)	135
8.4.26	$[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cs}(\text{Tol})_2]$ (21b)	136
8.4.27	$[\text{N}(\text{Bu})_4][^{\text{dtbp}}\text{Cbz}]$ (22)	137

9	Literatur	I
10	Abkürzungsverzeichnis	VII
11	Kristallographischer Anhang	XI
12	Publikationen	XIX
13	Konferenzen	XXI
14	Danksagung	XXIII

1

Niedrig koordinierte Übergangsmetallkomplexe

„Nichts ist so beständig wie der Wandel.“

Wie auf vieles in der Wissenschaft lässt sich dieses Zitat von *Heraklit von Ephesus*^[1] auch ohne Weiteres auf die Chemie übertragen. Ein prominentes Beispiel hierfür ist das Periodensystem, dessen Erstveröffentlichung aus dem Jahr 1869 60 Elemente beinhaltete.^[2-3] Rund 150 Jahre später ist diese Zahl weit überholt und das Periodensystem zählt heutzutage 118 Elemente. Ebenfalls kann mit hoher Gewissheit davon ausgegangen werden, dass sich mit der Erforschung superschwerer Elemente und der postulierten „Insel der Stabilität“ das Periodensystem auch in Zukunft noch weiterentwickeln wird.^[4] Darüber hinaus ist auch die Komplexchemie ein Paradebeispiel für diesen stetigen Wandel in der Wissenschaft. Während *Werner* Ende des 19. Jahrhunderts im Rahmen seiner Koordinationstheorie postulierte, Metalle besäßen eine spezifische Koordinationszahl und dementsprechend auch eine spezifische Anzahl an Liganden,^[5] entwickelte sich auch diese Vorstellung im Laufe der Zeit weiter. Mitte des 20. Jahrhunderts entstand zunehmend das Bewusstsein darüber, dass die Koordinationszahl innerhalb eines Komplexes nicht nur von der Präferenz des Metalls für eine bestimmte

1 Niedrig koordinierte Übergangsmetallkomplexe

Koordinationsgeometrie, sondern vielmehr von den Eigenschaften des eingesetzten Ligandensystems abhängt. Beispielsweise können sekundäre Wechselwirkungen ungewöhnliche Struktur motive stabilisieren, Liganden können elektronisch beteiligt sein und auch durch steigenden sterischen Anspruch der Liganden ist es möglich, die Anzahl ebendieser um ein Metallzentrum zu verringern.^[6]

Erste Arbeiten zu Übergangsmetallkomplexen mit sperrigen Liganden wurden von *Bürger* und *Wannagat* Anfang der 60er Jahre mit dem Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ durchgeführt. Zwischen 1963 und 1964 beschrieben sie die Synthese einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen basierend auf dem $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Liganden und postulierten für diese eine zweifache beziehungsweise dreifache Koordination der jeweiligen Metall-Ionen, abhängig von ihrer Oxidationszahl.^[7-8] Der dabei beschriebene Eisen-Komplex $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, konnte sechs Jahre später *via* Einkristallröntgendiffraktometrie auch strukturell charakterisiert werden und zeigte das Eisen(III)-Ion in einer trigonal-planaren Koordinationsumgebung.^[9] Im Jahre 1985 wurde auch der erste zweifach koordinierte Übergangsmetallkomplex $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ strukturell nachgewiesen.^[10] In den folgenden Jahren und mit der Erforschung einer Vielzahl von geeigneten Ligandensystemen, nahm die Zahl dieser sogenannten „niedrig koordinierten“ Komplexe stetig zu. Heutzutage bezeichnet der Begriff „niedrig koordiniert“ in diesem Zusammenhang einen Komplex mit einer Koordinationszahl von drei oder weniger.^[11]

1.1 Ligandensysteme zur Stabilisierung niedrig koordinierter Komplexe

Die Stabilisierung von Metallzentren mit einer für diese untypisch niedrigen Koordinationszahl bietet ein spannendes und anspruchsvolles Themengebiet innerhalb der anorganischen Chemie, da das Erzwingen ungewöhnlicher Molekülgeometrien die Reaktivität und Eigenschaften der entsprechenden Metalle drastisch verändern kann.^[11-12]

Essenziell für die Stabilisierung niedrig koordinierter Verbindungen ist der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Liganden. So wird das Metallzentrum vor Oligomerisierung oder Koordination durch Lewis-Donor-Liganden geschützt. Bis zur heutigen Zeit wurde eine

Vielzahl solcher sterisch anspruchsvollen Ligandensysteme entwickelt. Typische Beispiele sind N-Heterocyclische Carbene,^[13] Amide^[14] beziehungsweise Silylamide, Alkoxide und Aryloxide, Chalkogen-Liganden, Organophosphide- und Organoarsenide, Carbazole sowie Alkyle und Aryle.^[15] Dabei spielen im Bereich der sterisch anspruchsvollen Aryl-Liganden insbesondere *ortho*-substituierte Aryle wie Mesityl (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H), Supermesityl (Mes* = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂) und *m*-Terphenyle (2,6-Ar₂C₆H₃) eine signifikante Rolle.^[16]

Neben solchen monodentaten Ligandensystemen sind auch bidentate Substituenten wie zum Beispiel β -Diketimate befähigt, niedrig koordinierte Übergangsmetallkomplexe zu stabilisieren.^[17-21] Da innerhalb dieser Arbeit ein monodentates Carbazolderivat als Ligand zur Stabilisierung niedrig koordinierter Komplexe dient, wird der Fokus im Folgenden auf den Gebrauch von monodentaten Ligandensystem gelegt. Dafür werden zunächst die drei Ligandenklassen Silylamide, *m*-Terphenyle und Carbazole eingehender betrachtet.

1.1.1 Silylamide

Der Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand $[N(SiMe_3)_2]^-$ wurde als erster sterisch anspruchsvoller Substituent zur Stabilisierung dreifach koordinierter Übergangsmetallkomplexe genutzt. Hinsichtlich des Ligandensystems sind vor allem die einfache Synthese des Anions sowie das Nichtvorhandensein von β -Wasserstoffatomen von Vorteil. Außerdem kann $[N(SiMe_3)_2]^-$ sowohl terminale als auch verbrückenden Koordinationsmodi annehmen.^[14] Die Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch sperrigere Alkyl- oder Aryl-Reste sowie den Einsatz von größeren Substituenten am Silizium selbst, ermöglichen zudem die Erhöhung des sterischen Anspruchs.

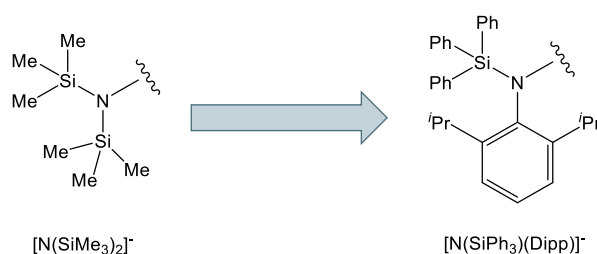


Abbildung 1.1: Modifikation von $[N(SiMe_3)_2]^-$ zur Steigerung des sterischen Anspruchs am Beispiel von $[N(SiPh_3)(Dipp)]^-$.

Aus diesen Modifikationen ergibt sich die Ligandenklasse der Silylamide, welche die generelle Form $[NR^1R^2]^-$ (R^1 = Alkyl, Aryl, R^2 = Silyl) besitzen (Abbildung 1.1).

1 Niedrig koordinierte Übergangsmetallkomplexe

Einige Beispiele hierfür sind $[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Mes})]^-$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), $[\text{N}(\text{SiR}_3)(\text{Dipp})]^-$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), $[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Mes}^*)]^-$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) und $[\text{N}(\text{SiPh}_3)(\text{Ad})]^-$ ($\text{Ad} = \text{Adamantyl}$).^[14]

1.1.2 *m*-Terphenyle

Terphenyle setzen sich aus einem zentralen Benzolring und zwei Phenyl-Substituenten zusammen. Im Falle der *m*-Terphenyle sind die beiden Phenylreste in *meta*-Position an den Benzolring gebunden, woraus sich die allgemeine Struktur $-\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Ar}_2$ ergibt. Die beiden *meta*-gebundenen Ringe besitzen meist eigene sperrige Substituenten und schaffen damit eine keilförmige Koordinationssphäre, welche sich in ihrer Größe, aufgrund der Vielfältigkeit der eingesetzten Substituenten, stark variieren lässt. In Abbildung 1.2 sind die drei am meisten genutzten sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenyl-Liganden dargestellt.^[15]

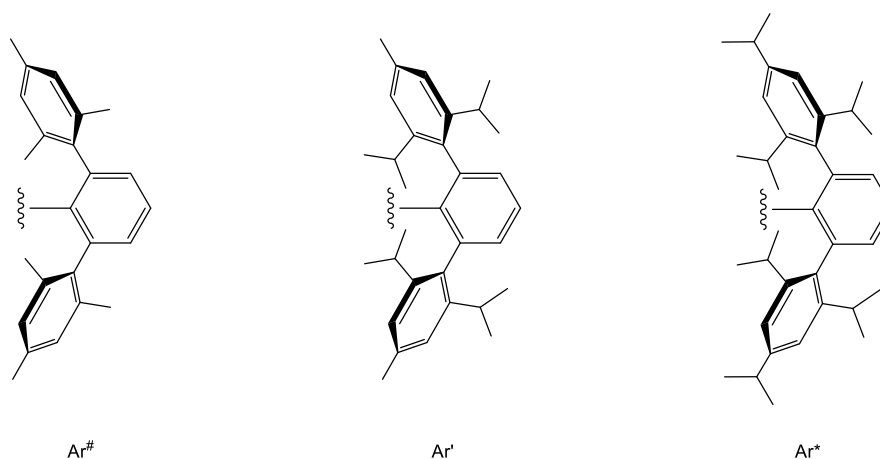


Abbildung 1.2: Die drei meist genutzten sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenyl-Liganden.

1.1.3 Carbazole

Carbazole sind aromatische Heterozyklen, welche aus einem Pyrrol mit zwei annelierten Phenylringen aufgebaut sind. Diese Anordnung bietet einerseits eine rigide Struktur, andererseits sind die 1- und 8-Positionen der Phenylringe gut dafür geeignet, weitere Substituenten einzubringen. So finden Carbazole eine breite Anwendung als Rückgrat von Pinzetten-Liganden, bei welchen die Substituenten an der 1- und 8-Position mit dem Carbazol-Stickstoffatom ein tridentates Ligandensystem ausbilden.^[22-30] Darüber hinaus kann auch die Funktionalisierung mit großen Substituenten an diesen Positionen den sterischen Anspruch von Carbazol-Liganden erhöhen. Dabei können sie entweder als monodentate Amid

σ -Donoren oder als multi-hapto-Liganden über den Pyrrol-Fünfring als π -Donoren agieren.^[14] Des Weiteren bietet die C_{ipso} - C_{ipso} -Bindung zwischen Carbazol-Grundgerüst und den flankierenden Arylgruppen ausreichend Flexibilität, um zusätzlich schwache Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und den C_{ipso} - und zum Teil auch C_{ortho} -Positionen der Aryle auszubilden, die eine niedrige Koordinationszahl zusätzlich stabilisieren. Auch konnte präparativ nachgewiesen werden, dass strukturell vergleichbare Carbazol-Liganden eine größere sterische Abschirmung bieten als ihre Terphenyl-Analoga.^[31]

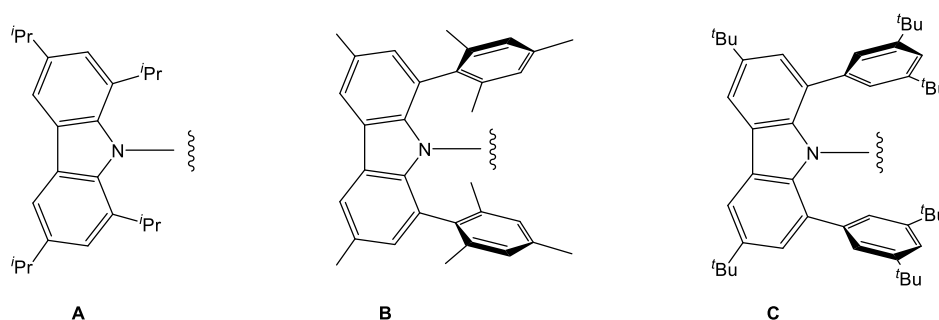


Abbildung 1.3: Verschieden Carbazol-Liganden mit steigendem sterischem Anspruch von links nach rechts.

Im Rahmen von Studien mit s-Block-Metallen konnte gezeigt werden, dass mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten in 1- und 8-Position, wie beispielsweise dem Austausch von Alkyl- gegen Aryl-Reste (Abbildung 1.3, **A** und **B**), der monodentate Koordinationsmodus bevorzugt wird.^[32] In ihren Redox Eigenschaften unterscheiden sich Carbazole von *m*-Terphenylen und Silylamiden deutlich, da es sich bei diesen generell um „unschuldige“ Liganden handelt, während Carbazole redoxaktiv sein können.^[33]

1.1.4 1,8-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)-3,6-di-tert-butylcarbazol

Der 1,8-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)-3,6-di-tert-butylcarbazol-Ligand, im Folgenden als ^{dtbp}Cbz-Ligand abgekürzt, ist ein von *Hinz* entwickeltes sterisch anspruchsvolles Ligandensystem. Der ^{dtbp}Cbz-Ligand wurde erstmals 2019 im Rahmen der Synthese und Stabilisierung der Chlorotetrylene [(^{dtbp}Cbz)ECl] (E = Ge, Sn, Pb) und den entsprechenden einfach koordinierten Tetryleniumionen [(^{dtbp}Cbz)E][wca] (wca = [B(C₆F₅)₄] oder [Al(OC₄F₉)₄]) vorgestellt.^[34] Es konnte innerhalb dieser Arbeiten gezeigt werden, dass der ^{dtbp}Cbz-Ligand durch geeignete Oxidationsmittel zum [^{dtbp}CbzH]^{•+}-Radikalkation oxidiert werden kann. Mittels Cyclovoltammetrie wurde eine reversible Oxidation bei einem Potential von +0,69 V vs. Fc/Fc⁺ in Dichlormethan beobachtet.

Durch die Bestimmung des verdeckten Volumens, sowie des Tolman-Kegelwinkels konnte nachgewiesen werden, dass die effektive sterische Abschirmung des Liganden stark von dem eingesetzten Metallzentrum abhängt. Die Verdrillung und Biegung der flankierenden Arylgruppen mit stark variierenden Torsionswinkeln ermöglichen hierbei diese hohe Flexibilität der Ligandentasche.^[34] Beispielsweise besitzt der protonierte Ligand (^{dtbp}Cbz)-H ein verdecktes Volumen von 74,8 % und einen Kegelwinkel 239,2°. Für [(^{dtbp}Cbz)GeCl] wurden dagegen entsprechende Werte von 61,6 % und 202,1° erhalten. Weitere Anwendung fand der ^{dtbp}Cbz-Ligand in Bereich der Silizium-Chemie, wobei neben verschiedenen Hydro- und Allyl-Silanen auch die ersten Donor-freien Halosilylene und ein einfach koordiniertes Silylenyliumion [^{dtbp}CbzSi]⁺ stabilisiert werden konnten.^[35-36]

1.2 Homo- und heteroleptische 3d-Metall-Komplexe

Bei niedrig koordinierten Komplexen kann zwischen homoleptischen und heteroleptischen Komplexen unterschieden werden. Im Falle der homoleptischen Komplexe wird das Metall von beiden Seiten jeweils von dem gleichen sperrigen Liganden komplexiert und abgeschirmt, sodass die allgemeine Struktur [RMR] resultiert. Eine Stabilisierung erfolgt dabei meist über attraktive Sekundärwechselwirkungen der Liganden.^[37-38] In heteroleptischen Komplexen des Typ [RMX] dient nur ein sperriger Ligand zur Abschirmung, während der zweite Substituent meist ein Halogenid oder Pseudohalogenid ist. Dabei bilden diese Komplexe oftmals dimere Strukturen mit einem Halogenid-verbrückten Kern aus.^[39-41] Häufig fungieren sie als Intermediate bei der Reduktion zu homoleptischen Metall-Metall-Mehrfachbindungen oder der Bildung von niedrig koordinierten Metall(I)-Komplexen, die nebst eines sperrigen Liganden noch Lewis-Donoren besitzen.^[42-47]

Ende der 80er Jahre begann *Power*, der als einer der Pioniere auf dem Gebiet der niedrig koordinierten Komplexe angesehen werden kann, verschiedene Silylamido- oder Borylamido-Liganden wie N(SiMePh₂)₂ und N(Mes)BMes₂ zur Stabilisierung von homoleptischen, zweifach koordinierten Übergangsmetallkomplexen zu nutzen.^[48-50] Powers aktuelle Arbeiten innerhalb dieses Bereichs konzentrieren sich insbesondere auf die Verwendung von Silylamido-

Liganden (Abbildung 1.4, **A**), wobei eine attraktive Dispersionswechselwirkung zwischen je zwei dieser sperrigen Liganden als stabilisierende Triebkraft dient.^[37, 51-52]

Die daraus resultierenden, niedrig koordinierten Komplexe ermöglichen eine Vielzahl an Folgereaktionen, wie beispielsweise die Bildung von Methyl-verbrückten dimeren Komplexen, homoleptischen Metall(I)-Anionen sowie verschiedenen Hydrid-Komplexen und Polymeren.^[53-56]

Katalytische Aktivitäten konnten von *Tilley* mit dem zweifach koordinierten Nickel-Komplex $[\text{Ni}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ (Abbildung 1.4, **B**) nachgewiesen werden, der über Nickel-Intermediate mit Oxidationsstufen von 1-3 eine Kumada-Kreuzkupplung katalysiert.^[57-60]

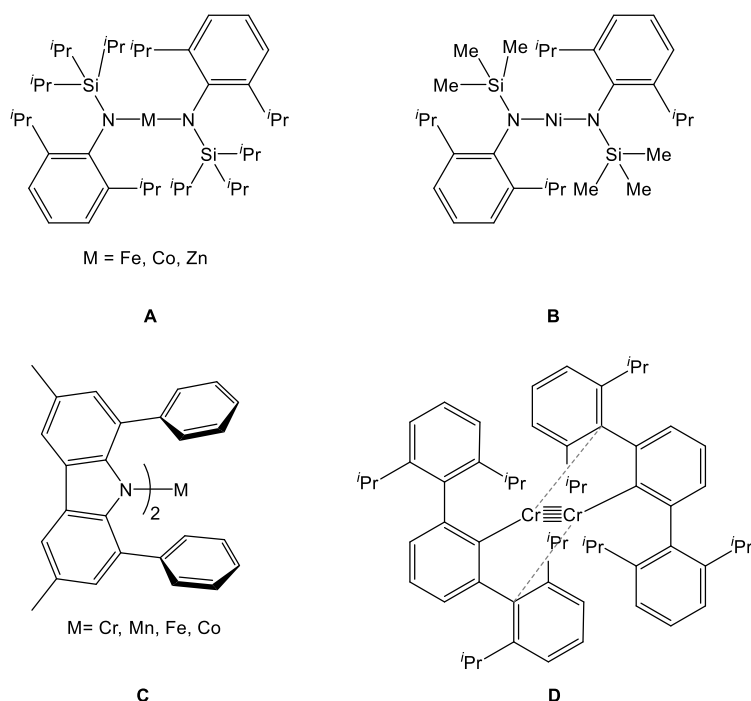


Abbildung 1.4: Ausgewählte Beispiele von homoleptischen [RMR]-Übergangsmetallkomplexen **A-C** und der dimere Chromkomplex $\text{Ar}'\text{CrCrAr}'$ **D**, welcher formal eine Fünffachbindung besitzt.

Verwandte homoleptische Komplexe mit einem Carbazol-basierten Liganden wurden von *Kays* vorgestellt, die über die Synthese einer Reihe offenschaliger Übergangsmetallkomplexe $[(1,8\text{-Ph}_2\text{-3,6-Me}_2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N})_2\text{M}]$ (M = Cr, Mn, Fe, Co) (Abbildung 1.4, **C**) berichtete.^[61]

Da sich Mitte der 90er Jahre *m*-Terphenyle zunehmend als sperrige Ligandensysteme etablierten^[62], wendete sich auch *Power* zunehmend der Verwendung dieser zu. Dabei gelang 2005 die Synthese der Verbindung $\text{Ar}'\text{CrCrAr}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$), welche eine fünffache Bindung zwischen zwei Cr(I)-Zentren besitzt (Abbildung 1.4, **D**).^[45] In

1 Niedrig koordinierte Übergangsmetallkomplexe

nachfolgenden Untersuchungen wurde gezeigt, dass noch weitere Chrom(I)-Komplexe ArCrCrAr ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2\text{-4-X}$, $\text{X} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{OMe}$ oder F) mit formalen Fünffachbindungen synthetisiert werden konnten. Die Verwendung von noch sperrigeren *m*-Terphenylen lieferte Chrom(I)-Komplexe, wie beispielsweise $[(3,5\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ar}^*)\text{Cr}(\text{L})]$ ($3,5\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_1\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}^i\text{Pr}_3)_2\text{-3,5-}^i\text{Pr}_2$, $\text{L} = \text{THF}$ oder PMe_3), die anstelle der dimeren Struktur, Monomere mit einem zusätzlichen Donor wie THF oder PMe_3 ausbilden.^[46-47]

Verbindung **D** ist ein typisches Beispiel für einen homoleptischen Komplex, in dessen Darstellung ein heteroleptischer $[\text{RMX}]$ -Komplex $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{Ar}'_2]$ (Abbildung 1.5, **E**) intermediär erzeugt und anschließend reduziert wurde.

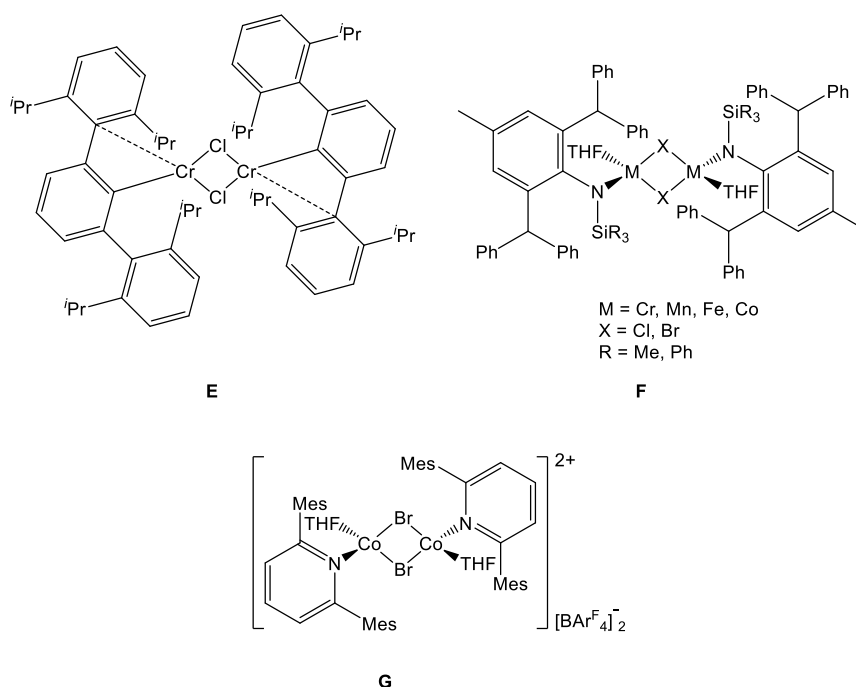


Abbildung 1.5: Ausgewählte Beispiele von heteroleptischen $[\text{RMX}]$ -Übergangsmetallkomplexen.

Nach der Veröffentlichung des Komplexes **D** trat auch die Synthese und Untersuchung der entsprechende Chromvorstufe (**E**) und darüber hinaus die Erforschung weiterer Verbindungen des Typs $[\text{RMX}]$ in den Vordergrund. Zwar konnte *Power* schon in den späten 90er Jahren erste Ergebnisse innerhalb der Synthesen Halogenid-verbrückter Dimere von Magnesium und Cobalt auf *m*-Terphenyl-Basis erzielen,^[39] die für Verbindung **D** genutzte Chromvorstufe $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{Ar}'_2]$ (**E**) konnte jedoch erst 2007 isoliert werden. Zusätzlich dazu wurden die mit Diethylether komplexierten Metallate $[\text{Li}(\text{OEt}_2)\text{Ar}'\text{MI}_2]_2$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) veröffentlicht.^[40]

Ausgehend von diesen konnten einerseits Verbindungen von Eisen und Cobalt hergestellt werden, die zwar strukturell äquivalent zu denen des Chrom(I)-Komplexes **D** waren, allerdings für Eisen eine Einfachbindung und für Cobalt eine schwache Interaktion zwischen den jeweiligen Metallatomen zeigten. Andererseits wurden monomere, Lewis-Donor stabilisierte Verbindungen isoliert.^[63-65]

Wegweisende Beispiele für [RMX]-Komplexe als vielseitige Ausgangsmaterialien konnten von Jones erbracht werden, der über eine Reihe von Übergangsmetall(II)-Halogenid-Komplexen mit sperrigen Silylamido-Liganden L' und L'' (L' / L'' = N(Ar*)(SiR₃), Ar* = C₆H₂[C(H)Ph₂]₂Me-2,6,4, R = Me (L') oder Ph (L'')) berichtete.^[41] In dieser Serie wurden acht Dimere der Elemente Chrom, Mangan, Eisen und Cobalt sowie zwei monomere Zink-Komplexe vorgestellt (Abbildung 1.5, F). Neben niedrig koordinierten Cobalt(I)-Komplexen, ließen sich aus diesen Verbindungen, durch Reduktion mit dimeren Mg(I)-Verbindungen, sogenannte „anorganische Grignard Reagenzien“ herstellen, welche eine ungeschützte M–Mg Bindung besitzen.^[66-67]

Die Aldridge-Gruppe verwendete Pyridin-Donor-Liganden, um das Dikation [(2,6-Mes₂py)Co(THF)(μ-Br)₂]²⁺ als ein Salz mit zwei Borat-Anionen zu erhalten (Abbildung 1.5, G).^[68]

1.3 Lineare Kupfer(II)-Komplexe

Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, lassen sich die meisten 3d-Metalle mit sperrigen Ligandensystemen als Komplexe mit Koordinationszahlen von drei oder weniger stabilisieren. Das Kupfer(II)-Ion bildet hierbei jedoch eine Ausnahme.

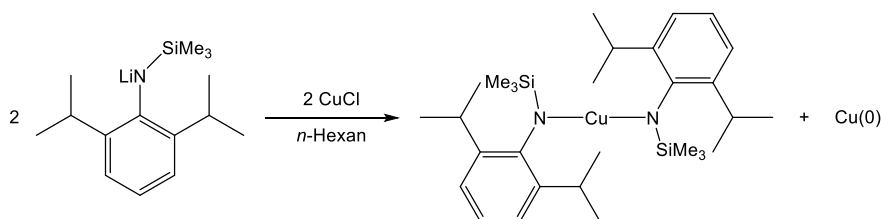
Während für Kupfer(I)-Ionen die lineare Koordination einer der häufigsten Koordinationsmodi ist, die beispielsweise in isolierten Gilman-Cuprat-Komplexen wie [Li(12-Krone-4)₂][CuMe₂] beobachtet wird,^[69] nehmen Kupfer(II)-Ionen im Gegensatz dazu in der Regel eine höhere Koordinationszahl an. Der Versuch, Kupfer(II)-Ionen in eine niedrige Koordination zu drängen, hindert das Metallzentrum daran, eine stabilisierende quadratisch-planare Koordination anzunehmen. Dies fördert die Reduktion zu Kupfer(I)-Ionen und verhindert die Ausbildung niedrig koordinierter Kupfer(II)-Komplexe. Dementsprechend fällt deren Anzahl an Beispielen innerhalb der Literatur deutlich geringer aus.

1 Niedrig koordinierte Übergangsmetallkomplexe

Dreifach koordinierte Kupfer(II)-Carbazolide wurden von *Fu* und *Jones* als reaktive Zwischenstufen in photoinduzierten Ullmann-CN-Kupplungsreaktionen postuliert, die durch EPR-Spektroskopie nach Bestrahlung von Kupfer(I)-Carbazoliden in Gegenwart von Iodbenzol beobachtet wurden. Allerdings scheiterten alle Versuche, diese Kupfer(II)-Carbazolide zu isolieren, da sie sich in Lösung schnell zersetzten.^[70]

Während für die 3d-Reihe von Mangan bis Zink die Verbindungen $[M\{N(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ schon seit Ende der 80er Jahre typische Beispiele für zweifach koordinierte Komplexe sind, ist im Falle von Kupfer das entsprechende Analogon $[\text{Cu}\{N(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ nicht bekannt.^[7-8, 71-72] Ein Zitat aus dem Jahr 2012 von *Power* besagt: „*It seems probable that two coordination can be extended to divalent derivatives of the remaining first row elements scandium, titanium, vanadium, and copper with use of suitably large ligands and preparative routes.*“^[12] Solche Komplexe stellen aufgrund ihrer zu erwartenden hohen Reaktivität interessante Syntheseeziele dar.

Ein entsprechender Kupfer-Komplex konnte im Jahr 2016 von *Power* unter Verwendung des Wigley-Liganden $[N(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}]^-$ (Dipp = $\text{C}_6\text{H}_5-2,6\text{Pr}^i_2$) synthetisiert werden.^[37] Der homoleptische Komplex $[\text{Cu}\{N(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ beinhaltet zwei dieser sperrigen Silylamido-Liganden, in deren Mitte ein Kupfer(II)-Zentrum in einer linearen Geometrie koordiniert ist. Da zuvor viele Versuche, solche Komplexe durch Salzmetathese zu erzeugen, scheiterten,^[73] entwickelte die *Power*-Gruppe eine alternative Syntheseroute, in welcher der gewünschte Komplex über eine Disproportionierungsreaktion erhalten wurde. Die Synthese des Kupfer(II)-Komplexes ist in Schema 1.1 gezeigt.



Schema 1.1: Synthese des bislang einzigen isolierten zweifach koordinierten Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}\{N(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$.

In dieser Reaktion wird die Entstehung eines Cu(I)-Amido-Cuprat-Salzes vermutet, welches anschließend zu dem Kupfer(II)-Komplex und elementarem Kupfer disproportioniert. Unter dem Zusatz von 15-Krone-5 konnte der entsprechende Cuprat-Komplex abgefangen werden. Als mögliche treibende Kraft für diese ungewöhnliche Reaktion wurden Dispersionskräfte zwischen den beiden Liganden angeführt, die für die Stabilisierung des Komplexes sorgen.

Zwar konnte $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ bei tiefen Temperaturen isoliert werden und ist im festen, getrockneten Zustand stabil, allerdings zersetzt sich die Verbindung in Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. In Aromaten und Donor-Lösungsmitteln wie Ethern konnte die Synthese nicht durchgeführt werden.

Im Jahre 2019 berichtete *Power* über weitere Versuche zur Erzeugung zweifach koordinierter Kupfer(II)-Komplexe mit zwei modifizierten Varianten des Wigley-Liganden. Der hierbei noch größeren sterischen Anspruch der eingesetzten Liganden $[\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_2\text{Dipp}]^-$ und $[\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)\text{Dipp-4-Ad}]^-$ sollte die schnelle Zersetzung der Kupfer(II)-Komplexe in Lösung, wie sie bei $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ beobachtet wurde, entgegenwirken und so die Stabilität der gebildeten zweifach koordinierten Kupfer(II)-Komplexe erhöhen.^[74] Die entsprechenden Komplexe $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_2\text{Dipp}\}_2]$ und $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)\text{Dipp-4-Ad}\}_2]$ sind in Abbildung 1.6 gezeigt.

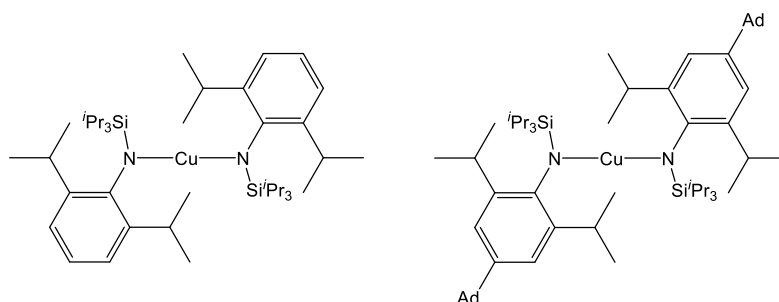


Abbildung 1.6: Via EPR-Spektroskopie beobachtete zweifach koordinierte Kupfer(II)-Komplexe.

Dabei konnten in EPR-spektroskopischen Untersuchungen beider Verbindungen eine Übereinstimmung mit dem EPR-Spektrum des isolierten Kupfer-Komplexes $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ festgestellt werden. Die tiefblaue Farbe der Verbindungen entspricht ebenfalls dem Erscheinen von $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$. Die Isolierung von $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_2\text{Dipp}\}_2]$ und $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)\text{Dipp-4-Ad}\}_2]$ war jedoch aufgrund ihrer thermischen Instabilität nicht möglich.

Bislang sind diese drei Verbindungen die einzigen Vertreter zweifach koordinierter Kupfer(II)-Komplexe.

2

Carbazolid-Komplexe der Alkalimetalle

2.1 Lumineszente Carbazolide

Seit einigen Jahren werden Carbazol-Derivate hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften intensiv untersucht, um als Bestandteile von organischen Solarzellen (OSC) und organischen Leuchtdioden (OLED) Anwendung zu finden.^[75-76]

Durch Modulation des Carbazols, wie Substitution am Stickstoff oder Erweiterung des aromatischen Gerüsts, sowie die energetische Manipulation von HOMO und LUMO durch Substituenten am Carbazol-Rückgrat, wurden interessante Eigenschaften wie Redoxaktivität und Lumineszenzphänomene entdeckt.^[33, 77]

Beispielsweise entwickelte *Hou* Carbazol-substituierte aromatische (E)- und (Z)-Enine, die nahezu „reines“ weißes Licht mit hoher Lumineszenz und Effizienz emittieren, sodass sie als Einkomponenten-WOLED (White Organic Light Emitting Device) fungieren können (Abbildung 2.1, A).^[77] *Sellinger* berichtete über Carbazol-basierte Lochtransportschichten (HTL) in Perowskit-Solarzellen, die zu einer Verbesserung der Stabilität und Leistung dieser beitragen (Abbildung 2.1, B).^[78]

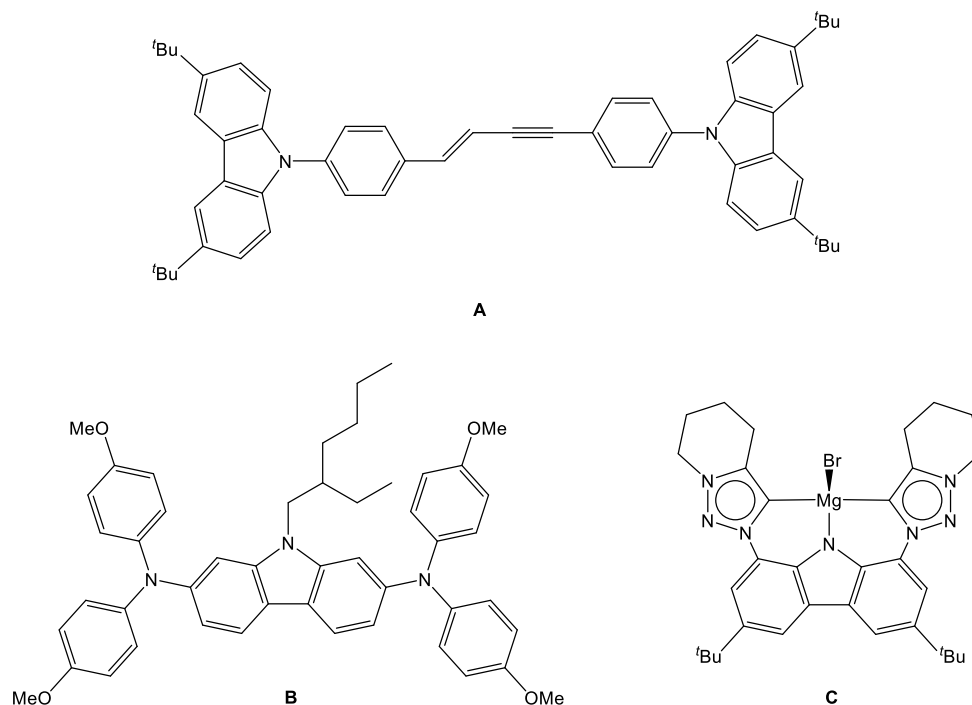


Abbildung 2.1: Ausgewählte Beispiele für lumineszente Verbindungen auf Carbazol-Basis.

Neben dem Gebrauch von Carbazol-basierten Systemen im Bereich von organischen Funktionsmaterialien, werden diese auch in der Komplexchemie als Rückgrat lumineszenter Verbindungen genutzt. Erst kürzlich berichteten *Hohloch, Guldi* und *Munz* über Lithium- und Magnesium-Komplexe eines Carbazol-basierten CNC-Pincer-Liganden (Abbildung 2.1, C). Dabei beobachteten sie Quantenausbeuten von bis zu 16 % in Lösung, während die entsprechenden Vorläuferverbindungen keine Lumineszenz zeigten.^[79] Lumineszente Europium- und Ytterbium-Komplexe auf Carbazol-Basis zeigen Emissionen, deren Intensitäten abhängig von der Viskosität des genutzten Lösungsmittels sind, sodass sie als *in situ* Viskositätssensoren genutzt werden können.^[80]

2.2 Historische Entwicklung der Alkalimetall-Carbazolide

Das erste Beispiel für Alkalimetall-Carbazolid-Komplexe stammt aus den späten 80er Jahren, als *Schleyer* die Molekülstruktur eines N-Lithio-Carbazol-Dimers veröffentlichte.^[81] In den 2000er Jahren untersuchte *Behrens* unfunktionalisierte Carbazolid-Komplexe der schwereren Homologen (K, Rb, Cs), die bei niedrigen Temperaturen polymere Strukturen ausbilden.^[82] Durch die Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln oder Kronenethern können diese polymeren Strukturen aufgebrochen werden und es erfolgt die Bildung von niedermolekularen

Verbindungen. Verschiedene Strukturen dieser Art sind von *Schleyer*, *Bock* und *Behrens* bekannt. Diese Verbindungen bilden meist dimere Strukturen, wie zum Beispiel LiCbz-bis(THF), RbCbz(15-Krone-5), CsCbz(PMDTA) (PMDTA = $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$) oder Ionen-Paare, wie zum Beispiel Tris(Cbz)Na-bis([2.2.1]-Kryptand-Na). Durch die Verwendung von 18-Krone-6 war die Bildung eines monomeren Kalium-Carbazolids möglich.^[83-88]

Die Erhöhung des sterischen Anspruchs am Carbazolid-Liganden führt zu weiteren dimeren oder monomeren und solvatisierten Alkalimetall-Komplexen. *Aldridge* berichtete, dass die Deprotonierung des Phenyl-substituierten 1,8-Diphenyl-3,6-dimethylcarbazols mit einer Kaliumbase ein dimeres Produkt liefert.^[31]

Arbeiten von *Kays* beschreiben die Synthese der Komplexe von Lithium, Natrium und Kalium mit dem 1,2,6,8-Tetra-*tert*-butylcarbazol-Liganden, die im Falle des Lithiums entweder als Dimer oder als monomere Verbindungen mit zwei (Li), drei (Na) oder vier (K) zusätzlich an das Metallzentrum koordinierten THF-Molekülen vorliegen (Abbildung 2.2).

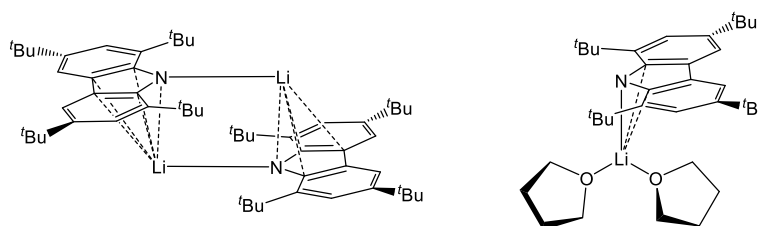


Abbildung 2.2: Lösungsmittel-freie und THF-koordinierte Lithium-Carbazolide von *Kays*.

Die zunehmende Zahl koordinierter THF-Moleküle spiegelt die steigende Größe des Kations von Li^+ zu K^+ wider.^[89] Für die schwereren Homologen der Alkalimetalle, Rubidium und Caesium, sind solche niedermolekularen Komplexe noch nicht bekannt. Auch wurden von den hier vorgestellten Alkalimetall-Carbazolid-Komplexen keine lumineszenten Eigenschaften beschrieben oder untersucht.

3

Zielsetzung

Innerhalb der Arbeitsgruppe *Hinz* hat sich der sterisch anspruchsvolle Carbazol-Ligand 1,8-Bis(3,5-ditertbutylphenyl)-3,6-ditertbutylcarbazol (^{dtbp}Cbz) bereits insbesondere in der Chemie niedrig koordinierter Komplexe der Gruppe 14 Elemente etabliert.^[34-35]

Ziel dieser Arbeit war, das Potential des ^{dtbp}Cbz-Liganden zur Stabilisierung niedrig koordinierter Komplexe in weiteren Bereichen des Periodensystems anzuwenden. Dabei sollten einerseits die 3d-Übergangsmetallreihe, sowie die Gruppe der Alkalimetalle im Fokus stehen. Im ersten Teilgebiet sollten niedrig koordinierte 3d-Metallkomplexe der allgemeinen Form [^{dtbp}Cbz)MX] synthetisiert und ihre elektronischen, strukturellen sowie magnetischen Eigenschaften analysiert werden (Abbildung 3.1).

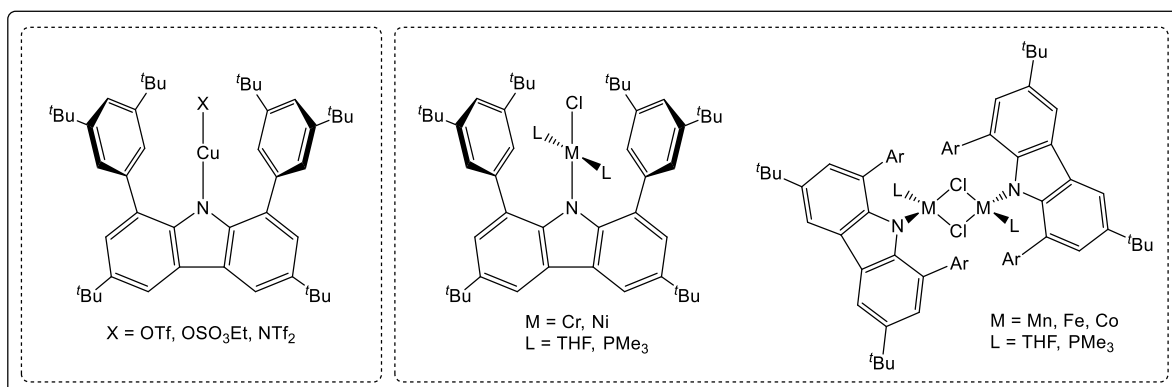


Abbildung 3.1: Zielverbindungen des ersten Teilbereichs dieser Arbeit.

3 Zielsetzung

Dabei sollten einerseits formal zweifach koordinierte heteroleptische Kupfer(II)-Komplexe und andererseits Halogenid-Komplexe der Reihe von Mangan bis Nickel betrachtet werden. Anschließend sollten die Verbindungen auf ihre Tauglichkeit zur Folgechemie untersucht werden.

Im zweiten Teilgebiet sollten einfach koordinierte Alkalimetall-Carbazolide der Form $[(^{dtb}Cbz)M]$ dargestellt werden (Abbildung 3.2). Von besonderem Interesse war hierbei die auffällig starke Lumineszenz des zuvor meist *in situ* dargestellten Kalium-Carbazolids, weshalb die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Verbindungen im Fokus stehen sollten.

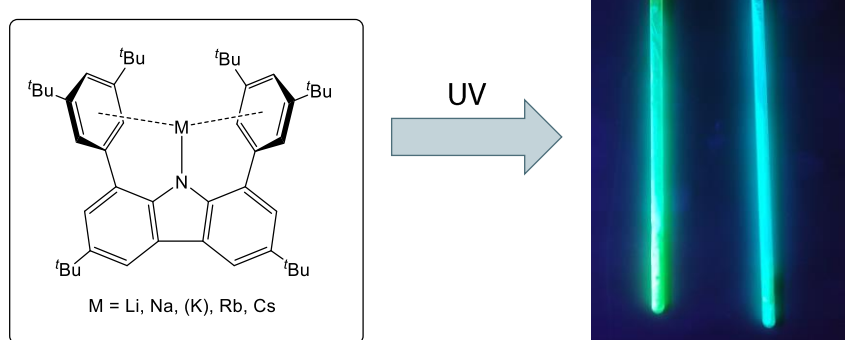


Abbildung 3.2: Zielverbindungen des zweiten Teilbereichs dieser Arbeit, sowie Darstellung der auffälligen Lumineszenzeigenschaften dieser Verbindungen.

4

Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

Wie eingangs erwähnt, ist die Zahl der bekannten zweifach koordinierten Kupfer(II)-Komplexe sehr klein. Der bislang einzige isolierte Vertreter dieser Art, $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$, wird als homoleptischer Komplex über eine Disproportionierungsreaktion und die Stabilisierung durch Dispersionskräfte ermöglicht.^[90] Über den klassischen Weg der Salzmetathesenreaktion gelang es bisher nicht, solche Verbindungen zu stabilisieren. Im Folgenden ist die Synthese von vier heteroleptischen Kupfer-Komplexen über ebendiese Route beschrieben. Da es sich beim ^{dtbp}Cbz-Liganden um einen „nicht-unschuldigen“, also redoxaktiven Liganden handelt, wurde die elektronische Situation dieser Verbindungen durch verschiedene Methoden analysiert und mit dem bisher bekannten Komplex verglichen.

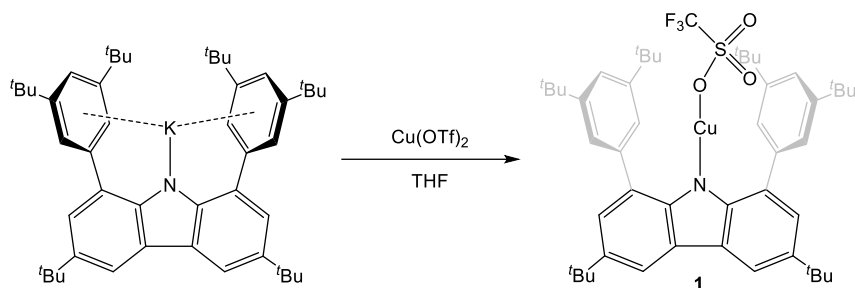
4.1 Synthese und Charakterisierung von $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{CuOTf}]$

Die Synthese und Charakterisierung der in Kapitel 4.1 beschriebenen Verbindung wurde bereits innerhalb der Masterarbeit begonnen und anschließend innerhalb der Promotion weiterverfolgt. Da die in Kapitel 4 gezeigten Ergebnisse auf dieser Verbindung aufbauen, wird sie zu Beginn eingehend diskutiert.

4 Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

Da das hier genutzte Ligandensystem sterisch zu anspruchsvoll ist, um homoleptische Komplexe der Übergangsmetalle zu bilden, wurde als Syntheseansatz die Darstellung heteroleptischer Verbindungen über eine Salzmetathese-Route gewählt.

Dazu wurde der ^{dtbp}Cbz-Ligand zunächst mit Benzylkalium (BzK) zum Kaliumsalz [^{dtbp}Cbz)K] deprotoniert. Aus vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass dies als quantitative Reaktion abläuft.^[34] Das Kaliumsalz wurde anschließend *in situ* mit einer Reihe von einfachen Kupfer(II)-halogeniden und -pseudohalogeniden CuX₂ (X = Cl, Br, OTf) umgesetzt. Dabei konnte im Falle der Halogenide keine Umsetzung zu einem Kupfer-Carbazolid beobachtet werden. Bei der Reaktion mit Kupfer(II)-triflat konnte jedoch nach wenigen Sekunden ein Farbumschlag von einer anfangs gelb fluoreszenten zu einer tief violetten Lösung beobachtet werden (Schema 4.1). Anschließende Kristallisation durch Einengen einer gesättigten Lösung von *n*-Hexan lieferte Kristalle, die eine Strukturbestimmung über Einkristallröntgen-diffraktometrie ermöglichten. Dabei konnte die Bildung eines zweifach koordinierten Kupfer-Komplexes [^{dtbp}Cbz)CuOTf] (**1**) mit einem Kupfer-Ion in der formalen Oxidationsstufe +2 bestätigt werden.



Schema 4.1: Synthese von [^{dtbp}Cbz)CuOTf] (**1**).

Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 4.1 ist die entsprechende Molekülstruktur dargestellt. Tabelle 4.1 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Verbindung **1** weist einen N–Cu–O-Winkel von 177,3(5)° mit Cu–N- und Cu–O-Abständen von 1,859(1) Å und 1,867(1) Å auf, sodass das Kupfer-Ion in einer nahezu linearen Koordination vorliegt. Das Kupfer-Ion ragt um 0,225(3) Å aus der Ebene des Carbazols heraus, um den sterischen Druck, der durch die großen Substituten geschaffen wird, zu reduzieren. Die jeweils flankierenden Arylgruppen nehmen eine gewinkelte Position zueinander ein. Dabei liegen die Cu–C-Atomabstände des Kupfer-Ions und den Kohlenstoffatomen der flankierenden

4 Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

Arylgruppen zwischen 2,85–4,85 Å, sodass hierbei von einer schwachen π -Wechselwirkung der Arylringe zum Kupfer-Ion ausgegangen werden kann, die das niedrig koordinierte Metallzentrum stabilisieren.

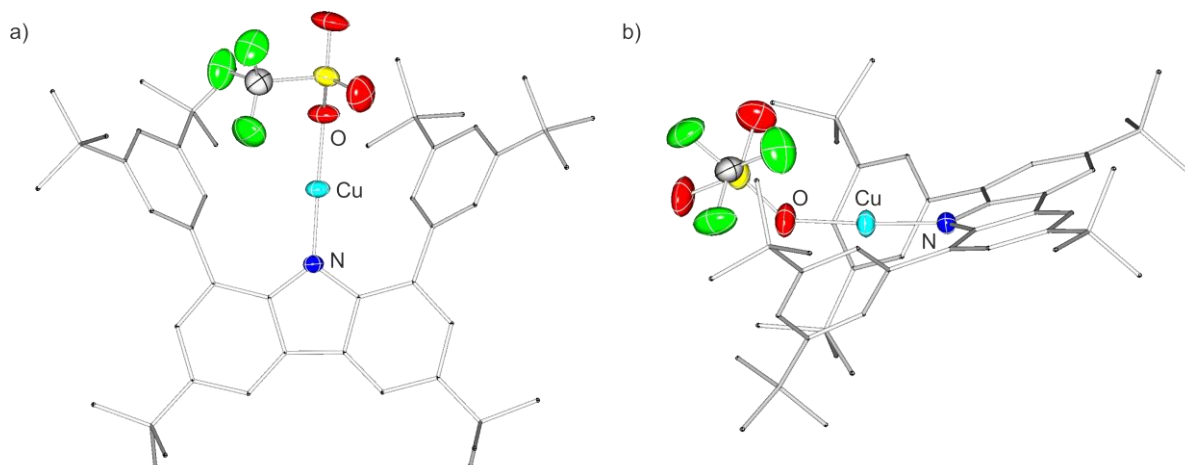


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von $[(\text{dtbPcbz})\text{CuOTf}]$ (**1**) in a) Frontal- und b) seitlicher Ansicht im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

Die Bindungslängen und -winkel des Kupfer-Komplexes **1** ähneln stark denen des literaturbekannten Komplexes $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ (Cu–N: 1,791(1) Å, N–Cu–N: 180°), in welchem das Kupfer-Ion eine lineare Koordination besitzt.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **1**.

1	
N–Cu [Å]	1,859(1)
Cu–O [Å]	1,867(1)
N–Cu–O [°]	177,3(5)

Im Vergleich zu $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ besitzt Verbindung **1** eine überraschend hohe Stabilität innerhalb der Synthese und Lagerung. Die Darstellung von Verbindung **1** kann bei Raumtemperatur in beliebigen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel *n*-Hexan, Toluol, THF oder Diethylether durchgeführt werden. In *n*-Hexan ist die Lagerung in Lösung über mehrere

4 Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

Monate bei Raumtemperatur möglich. Im Gegensatz dazu konnte $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ ausschließlich in *n*-Hexan bei Temperaturen von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bis $0\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden und zersetzt sich in Kohlenwasserstoffen nach wenigen Stunden.^[37]

Da in Verbindung **1** ein Kupfer(II)-Ion mit einer d^9 -Elektronenkonfiguration vorliegt, wurde angenommen, dass es sich um eine paramagnetische Verbindung handeln muss. Folglich wurde ein EPR-Spektrum (Abbildung 4.2) aufgenommen, bei welchem eine EPR-Resonanz bei $g = 2,01063$ beobachtet werden konnte.

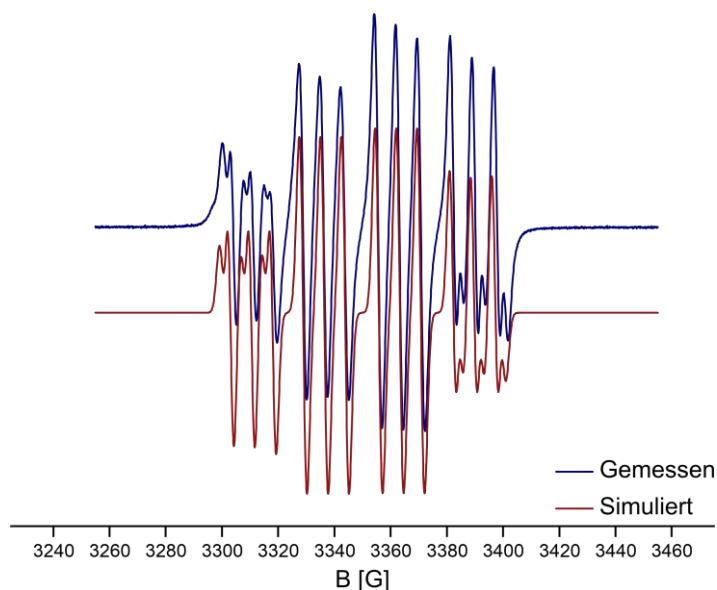


Abbildung 4.2: EPR-Spektrum von Verbindung **1** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur.

Das Signal zeigt Hyperfeinkopplungen eines ungepaarten Elektrons zu einem Kupfer- ($A_{\text{iso}}(^{63}\text{Cu}): 74,23\text{ MHz}$) und einem Stickstoffkern ($A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}): 74,23\text{ MHz}$). Das im Spektrum zu sehende Quartett resultiert aus der Kopplung mit dem Kupferkern, der zwei Isotope mit einem Kernspin von $I = 3/2$ besitzt (^{63}Cu mit einer relativen Isotopenhäufigkeit von 69,09 % und $\gamma = 7,11 \cdot 10^7\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$, ^{65}Cu mit einer relativen Isotopenhäufigkeit von 30,91 % und $\gamma = 7,60 \cdot 10^7\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$). Dabei sind die Unterschiede der gyromagnetischen Verhältnisse beider Kerne nur am Rand des Spektrums in einer weiteren kleinen Aufspaltung zu erkennen. Jede Linie des Quartetts spaltet nun nochmal in ein Triplett auf, welches von der Kopplung zum Stickstoffkern mit einem Kernspin von $I = 1$ (^{14}N mit einer relativen Isotopenhäufigkeit von 99,6 % und $\gamma = 1,94 \cdot 10^7\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$) herrührt. Diese experimentell ermittelten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für Verbindung **1** ($g: 2,0189$, $A_{\text{iso}}(^{63}\text{Cu}): 82,95$, $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}): 26,36\text{ MHz}$, berechnet mit Gaussian16, M062X/def2TZVP), jedoch deutlich

geringer als die von $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ (g: 2,0603, $A_{\text{iso}}(^{63}\text{Cu})$: 125,82, $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$: nicht aufgelöst bei Raumtemperatur). Dies deutet darauf hin, dass mehr Spindichte des ungepaarten Elektrons in das Carbazolgerüst delokalisiert ist als beim von *Power* genutzten Silylamido-Liganden.

Die Kopplung zum Kupferkern suggeriert allerdings, dass sich das ungepaarte Elektron trotzdem zu gewissen Anteilen in dessen räumlicher Nähe aufhalten muss.

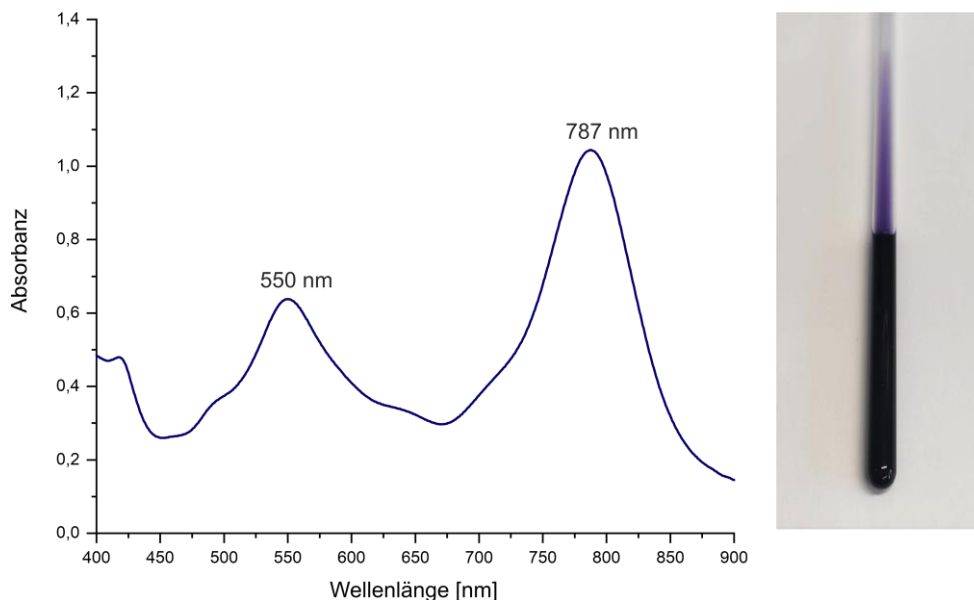


Abbildung 4.3: Links: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **1** in *n*-Hexan. Rechts: Lösung von Verbindung **1** in *n*-Hexan.

Das UV/Vis-Spektrum von Verbindung **1** zeigt zwei Banden im sichtbaren Bereich bei 550 nm und 787 nm, welche für die tiefviolette Farbe des Komplexes verantwortlich sind. Das UV/Vis-Spektrum des literaturbekannten Komplexes $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ beinhaltet zwei Banden in einem ähnlichen Energiebereich (640 nm und 880 nm), sowie eine weitere Bande bei 960 nm. Diese Maxima entsprechen den berechneten Energiedifferenzen der 3d-Orbitale für eine lineare Koordination des Kupfer-Ions. Eine vergleichbare Bande im niederenergetischen Bereich des Spektrums wird ebenfalls für Verbindung **1** vermutet, konnte allerdings nicht aufgelöst werden.

4.2 Erweiterung des Strukturmotivs [(^{dtbp}Cbz)CuX] auf weitere Substituenten

Nachdem zunächst der Kupfer-Triflat-Komplex **1** *via* Salzmetathese-Route dargestellt wurde, wurden nun weitere heteroleptische Kupfer-Komplexe [(^{dtbp}Cbz)CuX] auf Basis des ^{dtbp}Cbz-Liganden mit verschiedenen Substituenten synthetisiert. Ein Vergleich von synthetischer Zugänglichkeit und Eigenschaften solcher Komplexe sollte dazu beitragen, die Kriterien der Stabilisierung zweifach koordinierter Kupfer(II)-Zentren besser einschätzen zu können. Da sich die Synthese der Verbindungsklasse [RCuX] in der Literatur bislang als nicht gangbar gezeigt hatte, wurde zunächst versucht, einen systematischen Zugang für die Stabilisierung solcher heteroleptischen Kupfer-Komplexe zu finden.

Analog zu dem bisher bekannten Beispiel von *Power* wird auch bei heteroleptischen Komplexen eine Dispersionswechselwirkung von sterisch anspruchsvollen Systemen für die Stabilisierung als relevant betrachtet. Es wird jedoch angenommen, dass diese in potentiellen [(^{dtbp}Cbz)CuX]-Komplexen nicht der ausschlaggebende Faktor ist, da der ^{dtbp}Cbz-Liganden dort alleinig als sterisch anspruchsvoller Ligand vorliegt. Attraktive Dispersionskräfte könnten demnach nur aus dessen Wechselwirkung mit sich selbst resultieren. Des Weiteren ist der berechnete Energiegewinn durch ebendiese Dispersionswechselwirkung für den ^{dtbp}Cbz-Liganden allein größer, als die Wechselwirkung zwischen zwei Liganden im bekannten homoleptischen System (Tabelle 4.2). Das EPR-Spektrum von Komplex **1** zeigte bereits, dass ein signifikanter Anteil der Spindichte des ungepaarten Elektrons auf das Carbazolgerüst verteilt ist. Daher wurden DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) von Dr. Alexander Hinz durchgeführt, um die Spindichteverteilung von Verbindung **1**, der von *Power* isolierte Verbindungen [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] und der *via* EPR-Spektroskopie beobachteten Verbindung [Cu{N(Si^{*i*}Pr₃)₂Dipp}₂] zu ermitteln. Es zeigte sich, dass sowohl in Verbindung **1**, als auch [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] und [Cu{N(Si^{*i*}Pr₃)₂Dipp}₂] nur ein geringer Anteil der Spindichte des ungepaarten Elektrons am Kupfer-Ion selbst lokalisiert ist (**1**: 0,146 e; [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂]: 0,256 e, [Cu{N(Si^{*i*}Pr₃)₂Dipp}₂]: 0,228 e).

Dafür ist ein deutlich größerer Anteil der Spindichte am Stickstoffatom des jeweiligen Liganden zu finden (**1**: 0,362 e, [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂]: 0,356 e, [Cu{N(Si^{*i*}Pr₃)₂Dipp}₂]: 0,356 e) (berechnet

4 Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

mit Gaussian16, PBE1PBE/Def2SVP). Daher sollten Verbindungen synthetisiert werden, welche ebenfalls solch eine Verteilung der Spindichte besitzen.

Zunächst wurde die Verteilung der Spindichte für einige hypothetische $[(\text{dtbpCbz})\text{CuX}]$ -Komplexe ermittelt. Auch wurden hierbei Substituenten berücksichtigt, die eine strukturelle Ähnlichkeit zum Triflat-Anion aufweisen, wie das Bistriflimid- (NTf_2^-), Ethylsulfat- (OSO_3Et^-) und Tosylat-Anion (OTos^-). Die berechneten Spindichten und Dispersionskräfte sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

Tabelle 4.2: Berechnete Spindichteverteilung und Dispersionsenergie für lineare Kupfer(II)-Komplexe. (Stabile Komplexe violett). (a) Gaussian16, PBE1PBE/Def2SVP, keine Lösungsmittel-Korrektur; (b) ΔG zwischen optimierten Strukturen mit und ohne Berücksichtigung von Dispersionskräften; (c) Dreifach koordinierte Komplexe.

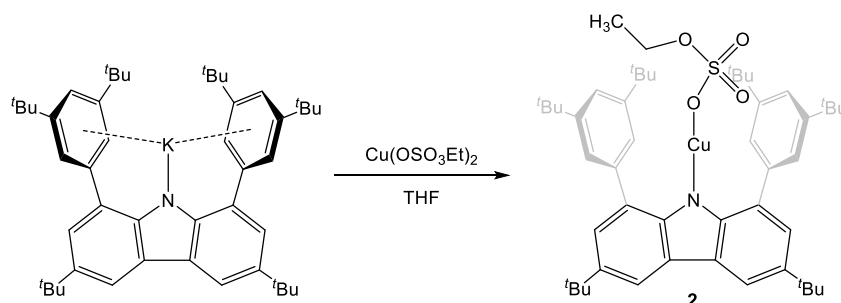
Verbindung R = dtbpCbz	Spindichte Kupfer [e] ^(a)	Spindichte Stickstoff [e] ^(a)	G-G _{disp} [kJ/mol] ^(b)
$[\text{RCu}]^+$	0,013	0,408	263,8
$[\text{RCu}(\text{THF})]^+$	0,051	0,396	304,8
$\text{RCuSbF}_6^{(c)}$	0,090	0,400	300,5
RCuNTf_2	0,109	0,392	340,5
$\text{RCuBF}_4^{(c)}$	0,145	0,396	282,3
RCuOTf	0,146	0,362	303,5
RCuOSO_3Et	0,165	0,355	310,4
RCuN_3	0,172	0,321	273,8
$\text{RCuO}^t\text{Bu}^{\text{F}}$	0,178	0,349	322,0
RCuCl	0,183	0,363	271,8
RCuOTos	0,190	0,338	328,6
RCuOAc^{F}	0,230	0,325	290,7
$\text{RCuN}(\text{SiMe}_3)_2$	0,259	0,304	341,6
RCuO^tBu	0,350	0,217	312,6
$[\text{Cu}\{\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_2\text{Dipp}\}_2]$	0,228	0,356	341,8
$[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Dipp}\}_2]$	0,256	0,356	222,7
$\text{Cu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	0,305	0,318	108,1
$\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$	0,629	0,074	77,7

4 Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

Im Anschluss zu den theoretischen Ergebnissen wurde das Kaliumsalz $[(^{dtbp}Cbz)K]$ mit einigen Kupfer(II)-Vorläufern aus Tabelle 4.2 umgesetzt. Substituenten für die laut Rechnungen dreifach koordinierte Kupfer-Verbindungen vorausgesagt wurden, wie beispielsweise das Tetrafluoroborat oder das Hexafluoroantimonat, wurden nicht berücksichtigt. Bei Versuchen, den Chlorid-Komplex herzustellen, konnte, wie zu Beginn erwähnt, keine kupferhaltige-Spezies isoliert werden. Da für einen Azid-Komplex keine Kupfer(II)-Vorstufe zur Verfügung stand, wurde versucht, diesen aus Verbindung **1** und Natrium-Azid zu synthetisieren. Die Umsetzung von Verbindung **1** mit Natrium-Azid führte jedoch zu keiner Reaktion. Aus der Umsetzung von $[(^{dtbp}Cbz)K]$ mit $Cu(O^tBu)_2$, $Cu(OTos)_2$ und $Cu(OAc^F)_2$ konnte jeweils kein Kupfer(II)-haltiges Produkt erhalten werden, jedoch wurden hierbei radikalische Spezies mit einer Stickstoffkopplung beobachtet (O^tBu : g: 2,0120, $A_{iso}(^{14}N)$: 39,73 MHz, $OTos$: g: 1,9804, $A_{iso}(^{14}N)$: 61,07 MHz, OAc^F : g: 2,0016, $A_{iso}(^{14}N)$: 44,29 MHz). Dies deutet auf die Homolyse einer kurzzeitig entstandenen N–Cu Bindung und der anschließenden Bildung eines Carbazolradikals und eines Kupfer(I)-Komplexes hin. Die zwei Kupfer(II)-Vorstufen $Cu(OSO_3Et)_2$ und $Cu(NTf_2)_2$, deren Substituenten dem Triflat-Rest strukturell stark ähneln, konnten allerdings erfolgreich zu $[(^{dtbp}Cbz)CuX]$ -Komplexen umgesetzt werden.

4.2.1 Synthese und Charakterisierung von $[(^{dtbp}Cbz)CuOSO_3Et_2]$

Bei der Reaktion von $[(^{dtbp}Cbz)K]$ mit $Cu(OSO_3Et)_2$ in THF wurde nach wenigen Sekunden ein Farbumschlag von gelb nach tiefviolett beobachtet. Durch die Entfernung des Lösungsmittels und anschließende Trocknung im Vakuum konnte ein violetter Feststoff isoliert werden (Schema 4.2).



Schema 4.2: Synthese von $[(^{dtbp}Cbz)CuOSO_3Et_2]$ (**2**).

Nach diversen Kristallisationsversuchen mit einer Reihe von Lösungsmitteln wie Alkanen, Aromaten und Ethern konnten für Verbindung **2** allerdings keine Kristalle erhalten werden, um eine Strukturanalyse über Einkristallröntgendiffraktometrie durchzuführen. Allerdings zeigen das EPR- und das UV/Vis-Spektrum von Verbindung **2** Signale, die in guter Übereinstimmung mit denen von Verbindung **1** sind, sodass von der Bildung des Komplexes $[(^{dtbp}Cbz)CuOSO_3Et_2]$ ausgegangen wird. In Abbildung 4.4 sind beide Spektren dargestellt.

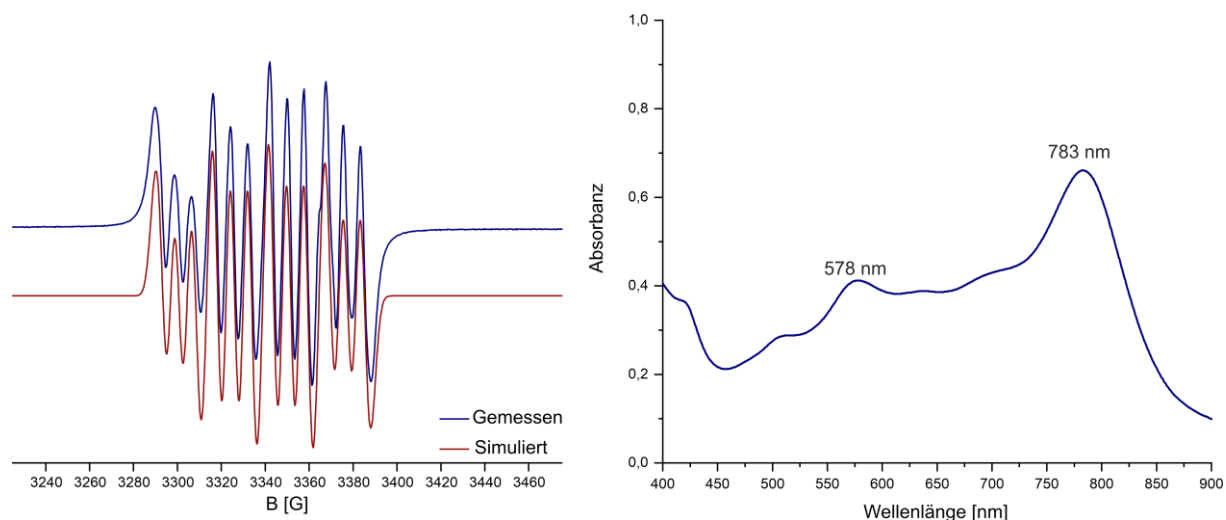


Abbildung 4.4: EPR-Spektrum und UV/Vis-Spektrum von Verbindung **2** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur.

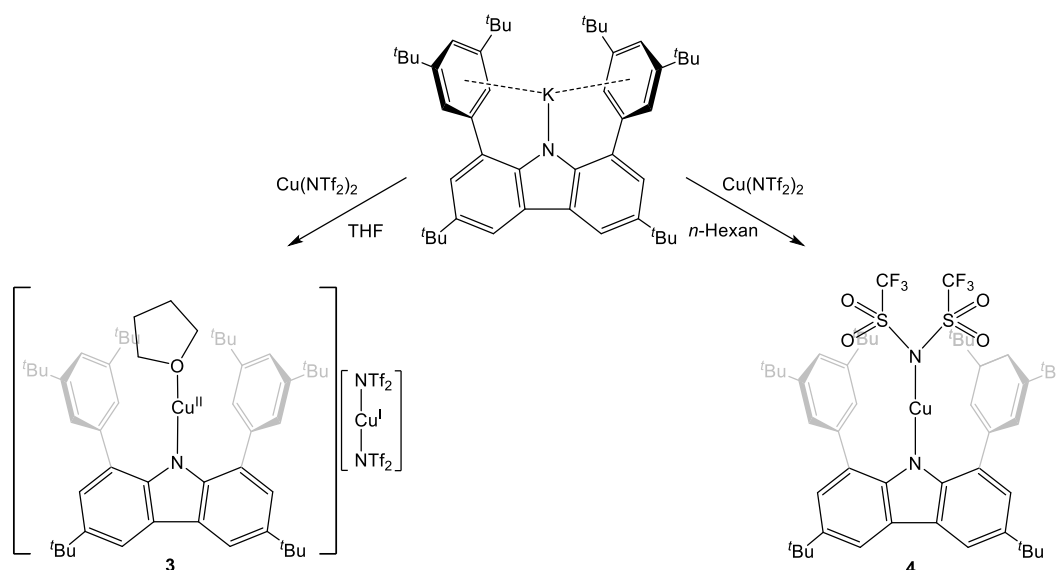
In EPR-Spektrum lässt sich ebenfalls die Aufspaltung eines Signals in vier Linien, durch eine Kopplung mit dem Kupfer-Kern ($A_{iso}(^{63}Cu)$: 70,96 MHz) und in drei Linien, durch die Kopplung mit dem Stickstoff-Kern ($A_{iso}(^{14}N)$: 21,99 MHz) erkennen. Die leichten Unterschiede der gyromagnetischen Verhältnisse von ^{63}Cu und ^{65}Cu sind nicht aufgelöst. Der g -Faktor für Verbindung **2** liegt bei 2,01750 und damit etwas weiter vom Wert des freien Elektrons ($g_{Elektron}$: 2,00232)^[91] entfernt als in Verbindung **1**. Die berechnete Spindichteverteilung für Verbindung **2** zeigt, dass hier mehr Spindichte am Kupfer-Ion lokalisiert ist als in Verbindung **1** (0,165 e in **2** versus 0,146 e in **1**). Das UV/Vis-Spektrum ist in seiner Form und der Lage der beiden Absorptionsbanden bei 578 nm und 783 nm analog zu dem Spektrum von Verbindung **1**.

4.2.2 Synthese und Charakterisierung von $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{THF})][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ und $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{NTf}_2)]$

In der Reaktion von $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{K}]$ mit $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$ in THF wurde, wie bei den bisher erhaltenen Kupfer-Komplexen, ebenfalls nach wenigen Sekunden eine tiefviolette Verfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Die Entfernung des Lösungsmittels und anschließende Trocknung im Vakuum lieferte einen violetten Feststoff. Anschließend wurde dieser mit *n*-Hexan extrahiert, filtriert und bis zur Kristallbildung eingeengt, wobei für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Kristalle erhalten wurden.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass statt dem erwarteten Produkt $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{CuNTf}_2]$ die gemischtvalente Verbindung $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{THF})][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**3**) entstanden ist.

Da hier im Gegensatz zu Verbindung **1** und **2** das genutzte Lösungsmittel in den molekularen Aufbau der Verbindung eingebunden ist, wurde die Reaktion nochmals in *n*-Hexan durchgeführt, wobei das gewünschte Produkt $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{CuNTf}_2]$ (**4**) erhalten wurde (Schema 4.3).



Schema 4.3: Synthese von $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{THF})][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**3**) und $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{NTf}_2)]$ (**4**).

In Abbildung 4.5 sind die Molekülstrukturen beider Verbindungen dargestellt. Tabelle 4.3 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Verbindungen.

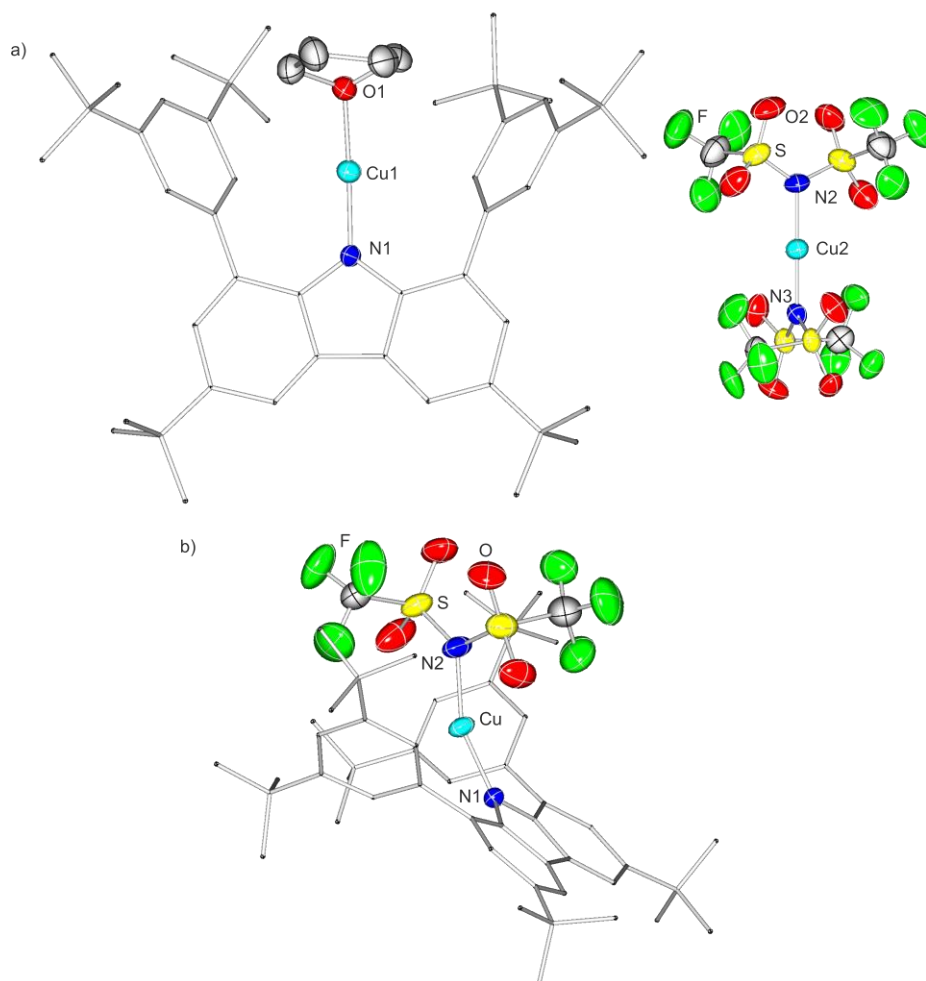


Abbildung 4.5: Molekülstruktur von a) $[(dtbpCbz)Cu(THF)][Cu(NTf_2)_2]$ (**3**) und b) $[(dtbpCbz)CuNTf_2]$ (**4**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

Verbindung **3** und **4** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppe $P2_1$ und $P2_1/n$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Die Molekülstrukturen der Komplexe **3** und **4** zeigen, dass die in Verbindung **1** nahezu perfekt lineare Koordination des Kupfer-Ions (**1**: N–Cu–O: $177,3(5)^\circ$) am dtbpCbz-Liganden zunehmend in eine gewinkelte Molekülgeometrie konvertiert wird. So verringern sich der N1–Cu1–O1-Winkel in Verbindung **3** auf $170,3(3)^\circ$ und der N1–Cu–N2-Winkel in Verbindung **4** auf $155,2(9)^\circ$. Diese Geometrieänderung kann der zunehmenden Größe der Substituenten zugeschrieben werden, da es durch diese zu einer stärkeren sterischen Abstoßung zwischen den Substituenten und den flankierenden Arylgruppen des dtbpCbz-Liganden kommt. Damit einhergehend ist auch das jeweilige Kupfer-Ion weiter aus der Ebene des Carbazol-Rückgrats ausgelenkt als in Verbindung **1**, sodass das Kupfer-Ion in Verbindung **3** um $0,441(1)$ Å und in

4 Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

Verbindung **4** um 0,743(1) Å aus der Ebene herausragt. Die N1–Cu-Bindungslänge ist im Kupfer(II)-Komplex **4** relativ zum gemischtvalenten Komplex **3** nur geringfügig verlängert (**3**: 1,850(6) Å, **4**: 1,854(5) Å) und ist gegenüber dem entsprechenden Abstand in Verbindung **1** leicht verkürzt (**1**: 1,859(1) Å). Die Cu1–O1- und die Cu–N2-Bindungslängen sind hingegen leicht verlängert (**3**: 1,873(5) Å, **4**: 1,926(1) Å, **1**: 1,867(1) Å). Verbindung **3** besitzt neben dem Carbazol-koordinierten Kupfer-Ion noch ein weiteres Kupfer-Ion, welches von zwei Bis(triflimid)-Gruppen koordiniert ist. Dieses liegt mit einem N2–Cu2–N3-Bindungswinkel von 177,0(5)° in einer nahezu linearen Koordination vor. Die Cu2–N2- (1,916(1) Å) und die Cu2–N3-Bindungslängen (1,890(7) Å) sind gegenüber denen im Carbazol-Fragment der Verbindung verlängert. Der S–N–N–S-Torsionswinkel beträgt circa 104°.

Aufgrund des Ladungsausgleiches müssen in Verbindung **3** ein Kupfer-Ion in der formalen Oxidationsstufe +1 und ein Kupfer-Ion in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegen. Dabei ergeben sich zwei Möglichkeiten: Zum einen könnte es sich bei Verbindung **3** um Co-Kristallat zweier neutraler Moleküle handeln oder es ergibt sich das Salz $[(\text{dtbpCbz})\text{Cu}(\text{THF})]^+[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]^-$. Je nachdem ist das formal zweifach positiv geladene Kupfer-Ion entweder am dtbpCbz-Liganden lokalisiert oder zwischen den beiden Bis(triflimid)-Substituenten.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **3** und **4**.

3		4	
N1–Cu1 [Å]	1,850(6)	N1–Cu [Å]	1,864(5)
Cu1–O1 [Å]	1,873(5)	N2–Cu [Å]	1,926(1)
Cu2–N2 [Å]	1,916(1)	N1–Cu–N2 [°]	155,2(9)
Cu2–N3 [Å]	1,890(7)		
N2–Cu2–N3 [°]	177,0(5)		
N1–Cu1–O1 [°]	170,3(3)		
S–N–N–S [°]	104		

Die EPR- und UV/Vis-Spektren beider Verbindungen ähneln denen der Verbindungen **1** und **2** und sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

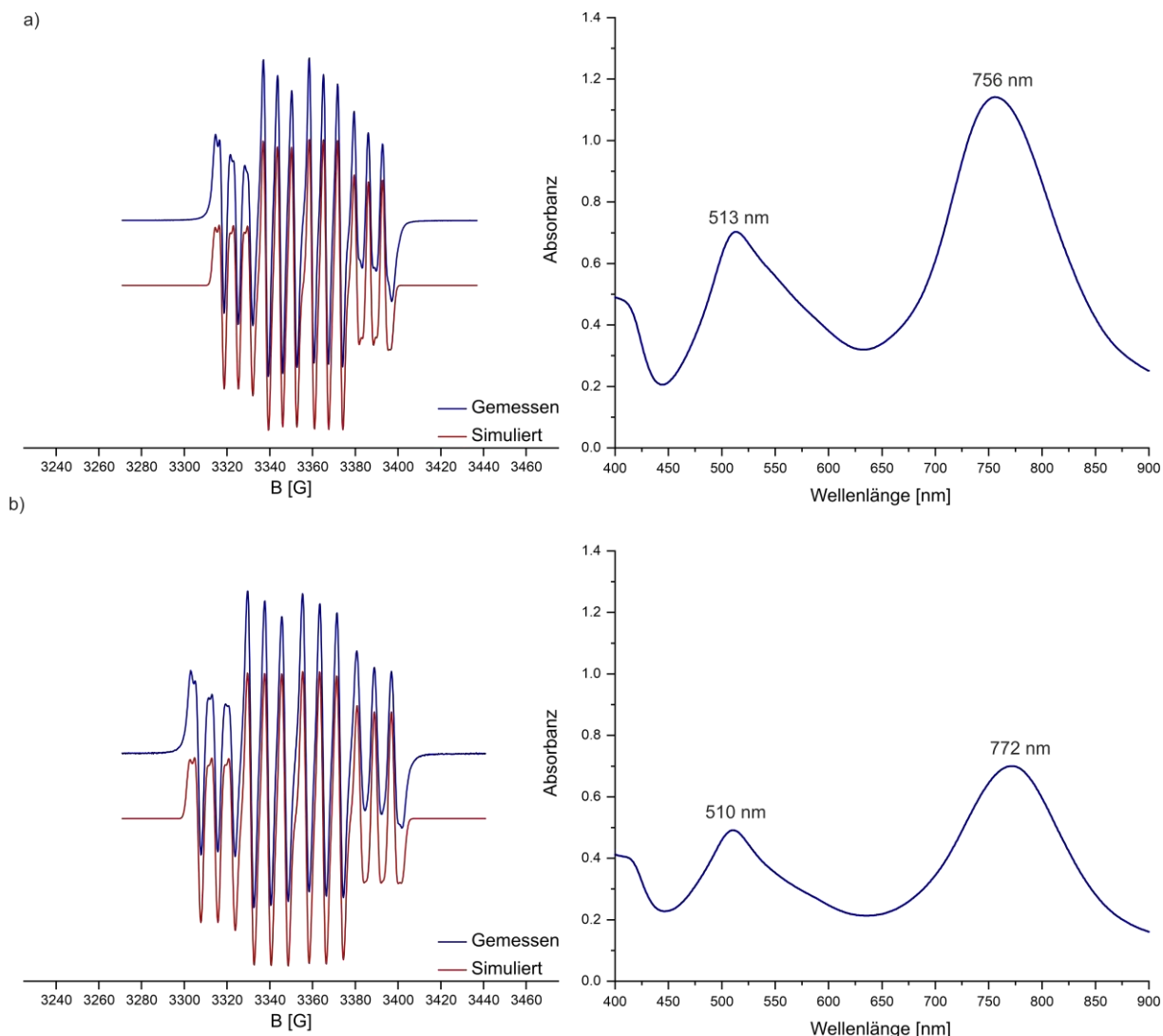


Abbildung 4.6: a) EPR-Spektrum und UV/Vis-Spektrum von Verbindung **3** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur. b) EPR-Spektrum und UV/Vis-Spektrum von Verbindung **4** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur.

In den UV/Vis-Spektren von Verbindung **3** und **4** werden je zwei Absorptionsbanden bei 513 nm und 756 nm für **3** und 510 nm und 772 nm für **4** beobachtet.

In den EPR-Spektren wird, wie in den Komplexen **1** und **2**, die Kopplung des ungepaarten Elektrons zu einem Kupfer- (**3**: $A_{\text{iso}}(^{63}\text{Cu})$: 71,27 MHz, **4**: $A_{\text{iso}}(^{63}\text{Cu})$: 71,20 MHz) und einem Stickstoffkern (**3**: $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$: 22,45 MHz, **4**: $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$: 22,51 MHz) beobachtet, der Unterschied der gyromagnetischen Verhältnisse beider Kupfer-Isotope ist je am Rand der Spektren zu erkennen. Die *g*-Faktoren liegen bei 2,01076 (**3**) und 2,10408 (**4**) und sind damit zwischen der der Komplexe **1** (2,01063) und **2** (2,01750) lokalisiert. Sie nehmen somit ebenfalls einen

4 Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

kleineren Wert an als der g-Faktor im literaturbekannten Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ (g: 2,0603). In Verbindung **4** ist der Anteil der Spindichte auf dem Kupfer-Ion mit einem Wert von 0,109 e deutlich geringer als in den zuvor beschriebenen Komplexen.

Je nachdem, wo das Kupfer(II)-Ion in Verbindung **3** lokalisiert ist, ergibt sich ein im Vergleich zu den bislang isolierten Komplexen relativ niedriger Anteil der Spindichte auf dem Kupfer-Ion (0,051 e für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{THF})][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NTf}_2)_2]$) oder ein hoher Anteil (0,629 e für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{THF})][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NTf}_2)_2]$). Folglich ist es notwendig, die elektronische Struktur von Verbindung **3** eingehend zu diskutieren. Der folgende Abschnitt widmet sich der Klärung dieses Sachverhaltes. Die Signale des aufgenommenen EPR-Spektrums von Verbindung **3** liefern aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu den EPR-Spektren der Verbindungen **1,2** und **4** einen deutlichen Hinweis, dass es sich um die Verbindung $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{THF})][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NTf}_2)_2]$ handelt. Um diese Vermutung zu bestätigen, erfolgte eine zusätzliche Bestimmung des Aufbaus von **3** über die Zuhilfenahme von computerchemischen Rechnungen. Hierfür wurde eine Strukturoptimierung für beide Möglichkeiten von Dr. Alexander Hinz durchgeführt und die berechneten Werte mit den Strukturdaten der Einkristallröntgendiffraktometrie verglichen. Da der Unterschied der Bindungsparameter für die berechneten Strukturen von $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{THF})]$ und $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{THF})]^+$ relativ gering ist, kann durch diesen Vergleich keine Aussage bezüglich der elektronischen Situation der Kupfer-Ionen getroffen werden. Bei Vergleich der Strukturen $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NTf}_2)_2]^-$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NTf}_2)_2]$ sind jedoch signifikante Unterschiede erkennbar. Die Koordinationsgeometrie von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NTf}_2)_2]$ wäre quadratisch planarer Natur und besäße zusätzlich zu der Koordination an die Stickstoff-Atome noch eine Koordination mit je einem Sauerstoff-Atom der beiden Bis(triflimid)-Substituenten. Daraus würden zwei kurze Cu–O-Abstände (2,04 Å) und einen S–N–N–S-Torsionswinkel von 180° resultieren. Laut der berechneten Struktur von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NTf}_2)_2]^-$ wären alle Cu–O-Abstände größer als 3 Å und der Torsionswinkel läge bei 90°. In Abbildung 4.7 sind beschriebenen koordinativen Unterschiede zur besseren Veranschaulichung dargestellt. Vergleicht man dies mit den experimentell ermittelten Strukturdaten (Cu–O: 2,96–3,02, S–N–N–S: 104°) wird eine Ähnlichkeit zum letzteren Strukturmotiv $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NTf}_2)_2]^-$ deutlich.

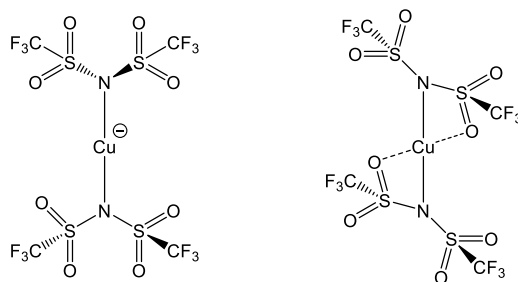


Abbildung 4.7: Vergleich der Geometrien der beiden möglichen Fragmente $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NTf}_2)_2]^-$ (links) und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NTf}_2)_2]$ (rechts).

Des Weiteren wurden die EPR-Parameter für die beiden möglichen Kupfer(II)-Fragmente $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{THF})]^+$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NTf}_2)_2]$ berechnet.

Wäre das Kupfer(II)-Ion zwischen den beiden Bis(triflimid)-Substituenten lokalisiert, würde ein hoher Beitrag der Spindichte des ungepaarten Elektrons auf dem Kupfer-Ion selbst liegen (0,629 e), woraus ein g-Faktor von 2,428 resultieren würde. Auch würden sich die Hyperfeinkopplungswerte bei dieser Möglichkeit deutlich von denen der anderen Verbindung unterscheiden, sodass die Ähnlichkeit in der Form mit den EPR-Spektren von **1**, **2** und **4** nicht gegeben wäre. Bei $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{THF})]^+$ würde ein g-Faktor von circa zwei erwartet werden, was zu dem aus dem Spektrum ermittelten Wert von $g = 2,011$ passt. Somit stützt auch der Vergleich der berechneten EPR-Parameter mit dem aufgenommenen EPR-Spektrum von Verbindung **3** das Vorliegen des Salzes $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cu}(\text{THF})]^+[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]^-$. Der hierbei relativ geringe Anteil der Spindichte auf dem Kupfer-Ion (0,051 e) stimmt mit den bisherigen Erkenntnissen dieser Arbeit überein, welche besagen, dass wenig Spindichte am Kupfer-Ion zu einer Stabilisierung von $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{CuX}]$ -Komplexen beiträgt.

Anhand der isolierten Komplexe lässt sich zusammenfassen, dass für die Stabilisierung von Komplexen der Form $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{CuX}]$ die Verteilung der Spindichte ausschlaggebend ist. Oberhalb einer Spindichte von 0,165 e (**2**) am Kupfer-Ion konnten keine stabilen Komplexe erhalten werden.

4.3 Untersuchung der Oxidationsstufe der [(^{dtbp}Cbz)CuX] Komplexen

4.3.1 XANES-Spektroskopie der Kupfer-K-Absorptionskante

In der bisherigen Diskussion wurden die [(^{dtbp}Cbz)CuX]-Komplexe mit dem Kupfer-Ion in der formalen Oxidationsstufe von +2 betrachtet. Da jedoch in **1–4** nur ein geringer Teil der Spindichte des ungepaarten Elektrons am Kupfer-Ion selbst lokalisiert ist und ein Großteil der Spindichte über den Carbazol-Stickstoff und das Liganden-Rückgrat verteilt ist, stellt sich die Frage, ob die Verbindungen **1–4** auch wirklich als Kupfer(II)-Spezies bezeichnet werden können. Beim ^{dtbp}Cbz-Liganden handelt es sich um einen „nicht-unschuldigen“ Liganden, welcher in elektrochemische Prozesse involviert sein kann.^[92] Demnach kann die Oxidationsstufe des koordinierten Kupfer-Ions nicht eindeutig durch die formale Ladung bestimmt werden. Es könnte sich bei den Komplexen einerseits um Kupfer(II)-Komplexe mit einem anionischen Carbazolyl-Liganden [$R^- \rightarrow Cu^{II}$] oder um Kupfer(I)-Komplexe mit einem neutralen Carbazolyl-Radikal [$R^\cdot \rightarrow Cu^I$] handeln.

Um die Oxidationsstufe am Kupfer-Ion eingehender zu untersuchen, wurde Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) der Kupfer-K-Absorptionskante in Kooperation mit dem Institut für Photonenforschung und Synchrotronstrahlung (IPS) von Dr. Jörg Göttlicher durchgeführt.^[93] Unterstützung für die Interpretation der erhaltenen Spektren erfolgte durch die Hilfe von Dr. Tonya Vitova (Instituts für Nukleare Entsorgung (INE)).

Da das Aussehen der Kupfer-K-Absorptionskante stark von der Geometrie der zu untersuchenden Komplexe abhängt, ist es nicht ausreichend, eine beliebige Kupfer(I)- beziehungsweise Kupfer(II)-Referenz zu nutzen. In Abbildung 4.8 sind die erwarteten Absorptionen für Kupfer(II), sowie die Unterschiede im Aussehen der Spektren je nach Koordinationszahl gezeigt.

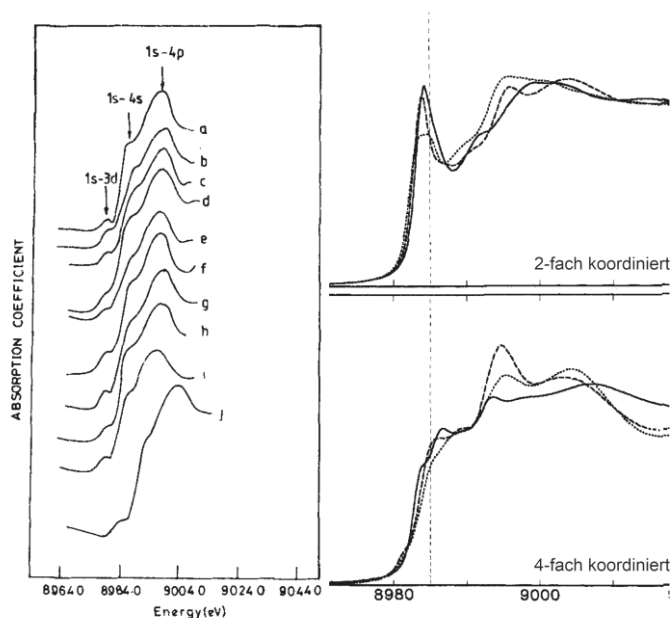


Abbildung 4.8: Links: Kupfer-K-Absorptionen für Cu(II). Rechts: Unterschiede in der optischen Erscheinung der Spektren je nach Koordination des Kupfer-Ions für ein 2-fach koordiniertes Kupfer(I)-Ion (oben) und ein 4-fach koordiniertes Kupfer(II)-Ion (Modifizierte Abbildung nach [94] und [95]).

Die lineare Koordination des Kupfers erzeugt aufgrund des Dipol-erlaubten $1s \rightarrow 4p$ -Übergangs einen ausgeprägten Vorkanten-Peak. Dieser wird für Kupfer(I)- sowie für Kupfer(II)-Verbindungen in einem ähnlichen Energiebereich (8983,4 eV–8984,2 eV) erwartet. Jedoch ist auch hier eine genaue Voraussage für lineare Kupfer(II)-Komplexe schwierig, da sich aus dem bisherigen Nichtvorhandensein solcher Verbindungen folglich auch nur Vergleiche von kovalenten Kupfer(II)-Komplexen mit Koordinationszahlen von 2+3 oder 2+4 ziehen lassen.^[95] Es lässt sich allerdings prinzipiell sagen, dass niedrigere Energien dieses Übergangs einen zunehmenden Kupfer(I)-Charakter implizieren. Typisch für Kupfer(II)-Verbindungen ist ein schwach ausgeprägter Peak unterhalb von 8980 eV, der vom $1s \rightarrow 3d$ -Übergang herrührt.

Als geeignete Referenzen, für die Bestimmung des Oxidationszustandes der Kupfer-Ionen der Komplexe **1–4**, wurden einerseits der bereits isolierte Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}_2]$ von Power synthetisiert und andererseits der zu **1–4** strukturell

4 Heteroleptische, zweifach koordinierte Kupfer-Komplexe

äquivalente Kupfer(I)-Komplex $[(^{dtbp}Cbz)CuPPh_3]$ (**5**) genutzt. Dieser wurde bereits innerhalb der Masterarbeit durch die Reaktion von $(^{dtbp}Cbz)-H$ mit Mesityl-Kupfer(I) in Gegenwart von Triphenylphosphan synthetisiert. Verbindung **5** unterscheidet sich in seiner blassgelben Farbe und seinen diamagnetischen Charakter klar von Verbindungen **1–4**. In Abbildung 4.9 sind die beiden Referenzen gezeigt.

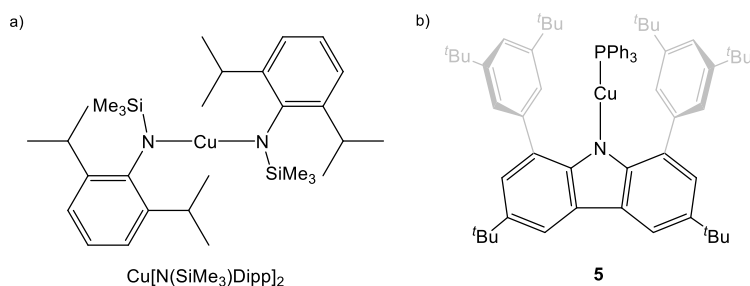


Abbildung 4.9: a) Lineare Kupfer(II)-Referenz, b) Kupfer(I)-Referenz auf Basis des ^{dtbp}Cbz -Liganden.

Abbildung 4.10 zeigt die XANES-Spektren von **1–5** und $[Cu\{N(SiMe_3)Dipp\}_2]$. Dabei ist für alle Verbindungen ein ausgeprägter Vorkanten-Peak erkennbar.

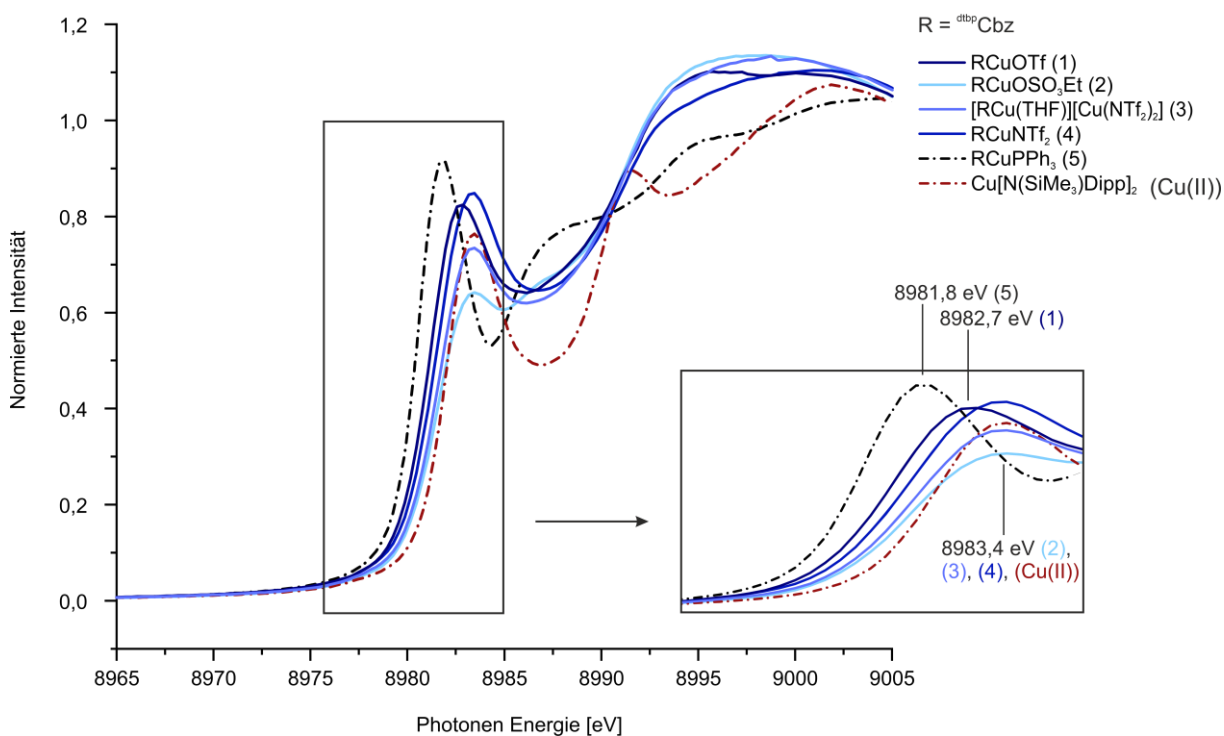


Abbildung 4.10: Kupfer-K-Kanten XANES-Spektrum von **1–5** und $[Cu\{N(SiMe_3)Dipp\}_2]$.

Dieser liegt für Verbindung **1** bei 8982,7 eV und für die Verbindungen **2–4** und $[Cu\{N(SiMe_3)Dipp\}_2]$ bei 8983,4 eV. Die energetischen Lagen der Vorkanten-Peaks der in

dieser Arbeit synthetisierten Komplexe **1–4** sind demnach vergleichbar mit der der Kupfer(II)-Referenz.

Die Kupfer(I)-Verbindung **5** zeigt hingegen erwartungsgemäß ein Energiemaximum bei einer niedrigeren Energie von 8981,8 eV. Verbindung **1–4** unterscheiden sich in der Lage ihrer Energiemaxima demnach klar von der strukturell verwandten Kupfer(I)-Referenz **5**, weshalb ihnen zumindest ein partieller Kupfer(II)-Charakter zugesprochen werden kann. Die Komplexe **1–4** können somit nicht als reine Kupfer(I)-Verbindungen bezeichnet werden. Der für Kupfer(II)-Verbindungen typische $1s \rightarrow 3d$ -Übergang ist allerdings in keinem der Spektren zu erkennen.^[96] Dies spricht eher gegen einen Kupfer(II)-Charakter der Komplexe **1–4**.

4.3.2 Vergleich der [(^{dtbp}Cbz)CuX]-Komplexe mit Carbazolyl-Organoradikalen und [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂]

Der ^{dtbp}Cbz-Ligand selbst wurde in vorangegangenen Studien hinsichtlich seines Redoxverhaltens untersucht, wobei eine Oxidation zu dem [^{dtbp}CbzH]^{•+}-Radikalkation durchgeführt, sowie eine reversible Oxidation bei einem Potential von +0,69V vs. Fc/Fc⁺ in Dichlormethan beobachtet werden konnte.^[34] Ein schon älteres Beispiel für die Isolierung stabiler Carbazolyl-Radikale stammt von *Neugebauer* aus dem Jahr 1972, in welchem beispielsweise das stabile [^tBu₄CbzH]^{•+}-Radikalkation beschrieben wird.^[97] Solche Carbazolyl-Organoradikale können durch die Einführung unterschiedlicher Substituenten sehr genau in ihren Eigenschaften abgestimmt werden, wobei sie meist als olivgrüne bis blaue Lösungen vorliegen und Absorptionsmaxima zwischen 500 und 860 nm aufweisen.^[98]

Neben den Erkenntnissen der XANES-Spektroskopie wurden die Verbindungen **1–4** zusätzlich mit diesen Beispielen für Carbazolyl-Radikale und [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] hinsichtlich ihrer UV/Vis- und EPR-Eigenschaften verglichen.

Das UV/Vis-Spektrum von [^tBu₄CbzH]^{•+} zeigt drei Maxima bei 547, 583 und 925 nm. Das türkisfarbene [^{dtbp}CbzH]^{•+} besitzt drei Absorptionen im Bereich bei 378, 470 und 770 nm, sowie eine weitere Bande bei niedrigen Energien, die den Messbereich des genutzten UV/Vis-Spektrometers überschreitet. Bei [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] wurden ebenfalls drei Übergänge bei 640, 880 und 960 nm beobachtet, welche sich dem Energieunterschied der berechneten Energien der 3d-Orbitale im linearen Ligandenfeld zuordnen ließen. Bei den Kupfer-Komplexen **1–4** wurden zwei intensive Absorption im Bereich von 510–580 nm und 750–790 nm gefunden. Für **1** wurde repräsentativ für die [(^{dtbp}Cbz)CuX]-Komplexe eine TD-DFT-Analyse (TD-DFT = zeitabhängige-Dichtefunktionaltheorie) von Dr. Alexander Hinz durchgeführt. Diese zeigt, dass die beobachteten Absorptionen aus Übergängen vom SOMO–8→SOMO und vom SOMO–2/3→SOMO resultieren. Dabei besitzen alle darin beteiligten MOs sowohl Beiträge des Carbazol- π -Gerüsts als auch der Kupfer-3d-Orbitale.

In den isotropen EPR-Spektren der [(^{dtbp}Cbz)CuX]-Komplexe lässt sich eine Hyperfeinkopplung eines ungepaarten Elektrons zu einem Kupfer- und zu einem Stickstoff-Kern beobachten, während in [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] nur die Kopplung zu einem Kupfer-Kern erkennbar ist. Die Kopplung zum Stickstoff-Kern lässt sich bei Aufnahme des Spektrums von

[Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] in einer gefrorenen Lösung jedoch ebenfalls beobachten. Da die Spektren der Komplexe **1–4** in gefrorener Lösung zu überlagert waren, konnten keine vergleichbaren Daten erhalten werden. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass das Spektrum von [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] bei 30 K aufgenommen wurde, wohingegen im hier genutzten Spektrometer nur Temperaturen von circa 77 K erreicht werden konnten.

Aus den isotropen Spektren konnten für die Verbindungen **1–4** g-Werte von 2,01063–2,01750 ermittelt werden. Diese liegen nahe am Wert des g-Faktors für das freie Elektron (2,00232), was typisch für organische Radikale ist und auf das Vorhandensein eines Carbazolyl-Radikal hindeutet. [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] hat einen höheren g-Faktor von 2,06029, was für mehr Kupfer(II)-Charakter des Komplexes im Vergleich zu den [(^{dtbp}Cbz)CuX]-Komplexen spricht.

Die Spindichten für dreifach koordinierte formale Kupfer(II)-Komplexe, die durch XANES- oder DFT-Methoden in der Literatur erhalten wurden, sowie die des literaturbekanntesten linearen Kupfer(II)-Komplexes variieren und reichen von 0,13 e für [Ph₂B(CH₂P^tBu₂)Cu(N(*p*-tolyl)₂), über 0,26 e für [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] und 0,30 e für (NacNac)Cu(NHAd) (Ad = 1-Adamantyl) bis zu 0,41 e in den aktiven Seiten in blauen Kupfer-Proteinen.^[90, 99-101] Die Komplexe **1–4** mit Ausnahme von [RCu(THF)]⁺ fallen in das untere Ende dieses Bereichs (0,11 e–0,17 e).

Zusammenfassend handelt es sich bei den Verbindungen **1–4** zwar nicht eindeutig um lineare Kupfer(II)-Komplexe, jedoch auch nicht um reine Kupfer(I)-Komplexe. Betrachtet man alle Ergebnisse aus UV/Vis- und EPR-Spektroskopie, XANES und DFT-Analysen lässt sich schlussfolgern, dass sich die Oxidationsstufe der Kupfer-Ionen in den [(^{dtbp}Cbz)CuX]-Komplexen zwischen +1 und +2 befindet.

5

Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

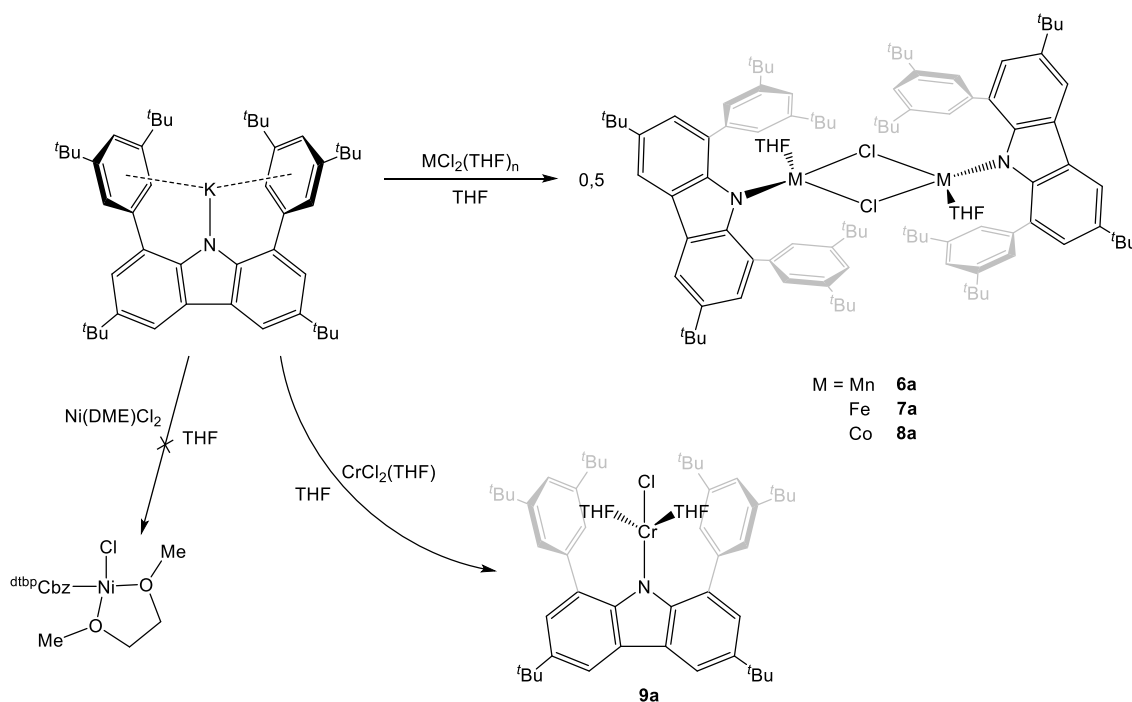
Wie eingangs erwähnt, bilden sich heteroleptische Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden in der allgemeinen Form [RMX] aus, welche oftmals zu einer Dimerisierung tendieren. Innerhalb der Masterarbeit konnten mit dem ^{dtbp}Cbz-Ligandensystem bereits die [RMX]-Komplexe der Elemente Chrom, Mangan, Eisen und Cobalt synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um Halogenid-verbrückte Dimere mit der allgemeinen Formel [^{dtbp}Cbz)M(THF)(μ-Cl)]₂ für M = Mn (**6a**), Fe (**7a**) und Co (**8a**), sowie einen monomeren Komplex [^{dtbp}Cbz)Cr(THF)₂(Cl)] (**9a**).

Im Folgenden werden ausgehend von den bereits bekannten Komplexen **6a–9a** verschiedene Folgereaktionen beschrieben und diskutiert. Dabei lag der Fokus einerseits auf Austausch sowie Abstraktion der THF-Moleküle, die als stabilisierende Lewis-Donoren agieren, andererseits wurden verschiedene Strategien zur Reduktion dieser Komplexe getestet.

5.1 Synthese und Charakterisierung der $[(^{dtbp}Cbz)MX]$ -Komplexe5.1.1 THF-stabilisierte $[(^{dtbp}Cbz)MX]$ -Komplexe

Die Verbindungen **6a–9a** wurden innerhalb der Masterarbeit charakterisiert und diskutiert. Da die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse auf den bereits synthetisierten Verbindungen aufbauen und zum Vergleich der neu erhaltenen Komplexe dienen, sollen sie im Folgenden kurz erläutert werden.

Da die Metall(II)-chloride der 3d-Elemente in aromatischen Lösungsmitteln schlecht löslich sind und die Umsetzung dieser mit dem Kaliumsalz $[(^{dtbp}Cbz)K]$ in THF zum Großteil sehr träge ablief, wurden die entsprechenden THF-Addukte als Metallvorstufen eingesetzt, um die Löslichkeit und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Die Umsetzung von $[(^{dtbp}Cbz)K]$ mit den Addukten ermöglichte die Bildung der Komplexe **6a–9a** in moderater bis nahezu quantitativer Ausbeute innerhalb eines Tages durch Rühren bei Raumtemperatur (**6a**: 48 %, **7a**: 83 %, **8a**: 81 %, **9a**: 99 %). In Schema 5.1 ist die Synthese gezeigt.



Schema 5.1: Synthese der Komplexe **6a–9a** und Syntheseveruche eines Nickel-Komplexes.

Die Absättigung der Metall-Ionen durch THF-Moleküle als stabilisierende Lewis-Donoren konnte demnach nicht vermieden werden, sodass die Verbindungen **6a–8a** im Festkörper als Chlorid-verbrückte Dimere vorliegen, wobei jedes Metall-Ion von einem THF-Molekül komplexiert wird. Verbindung **9a** ist ein Monomer und mit zwei THF-Molekülen pro Chrom-Ion abgesättigt.

Beim Versuch, einen entsprechenden Nickel(II)-Komplex darzustellen, wurde der Nickel(II)-chlorid-Ethylenglycoldimethylether-Komplex $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ als Vorstufe gewählt. Die Umsetzung von diesem mit $[(\text{dtbpCbz})\text{K}]$ schien zu einer Reaktion zu führen, jedoch stellte sich der dabei entstandene braune Feststoff in Toluol, *n*-Hexan und Fluorbenzol als unlöslich heraus und zersetzte sich schnell, sodass kein nickelhaltiges Produkt erhalten werden konnte.

In Abbildung 5.1 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **6a–9a** gezeigt. In Tabelle 5.1 sind ausgewählt Bindungslängen- und -winkel der Verbindungen wiedergegeben. Die dimeren Komplexe **6a–8a** kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Metall-Ionen liegen in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung vor. Den Mittelpunkt des Dimers bildet ein quadratischer $\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Kern, der als ein Inversionszentrum fungiert. Die Carbazol-Gerüste liegen coplanar und um 180° gedreht zueinander vor. Die THF-Moleküle sind stark abgewinkelt. Die Metall-Ionen liegen nicht in der Ebene des Carbazols, sondern ragen um $1,533(5)$ Å (**6a**), $1,471(3)$ Å (**7a**) und $1,428(2)$ Å (**8a**) aus dieser heraus. Die N–M-Bindungslänge verkürzt sich von $2,023(2)$ Å im Mangan-Komplex (**6a**) über $1,967(2)$ Å im Eisen-Komplex (**7a**) zu $1,930(2)$ Å im Cobalt-Komplex (**8a**). Die Atomabstände entsprechen dabei Werten, die für eine High-Spin-Metall-Stickstoff-Bindung erwartet werden würden.^[102]

Verbindung **9a** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Chrom-Ion liegt in einer verzerrt quadratisch-planaren Koordination vor, mit einer Cr–N-Bindungslänge von $2,036(3)$ Å.

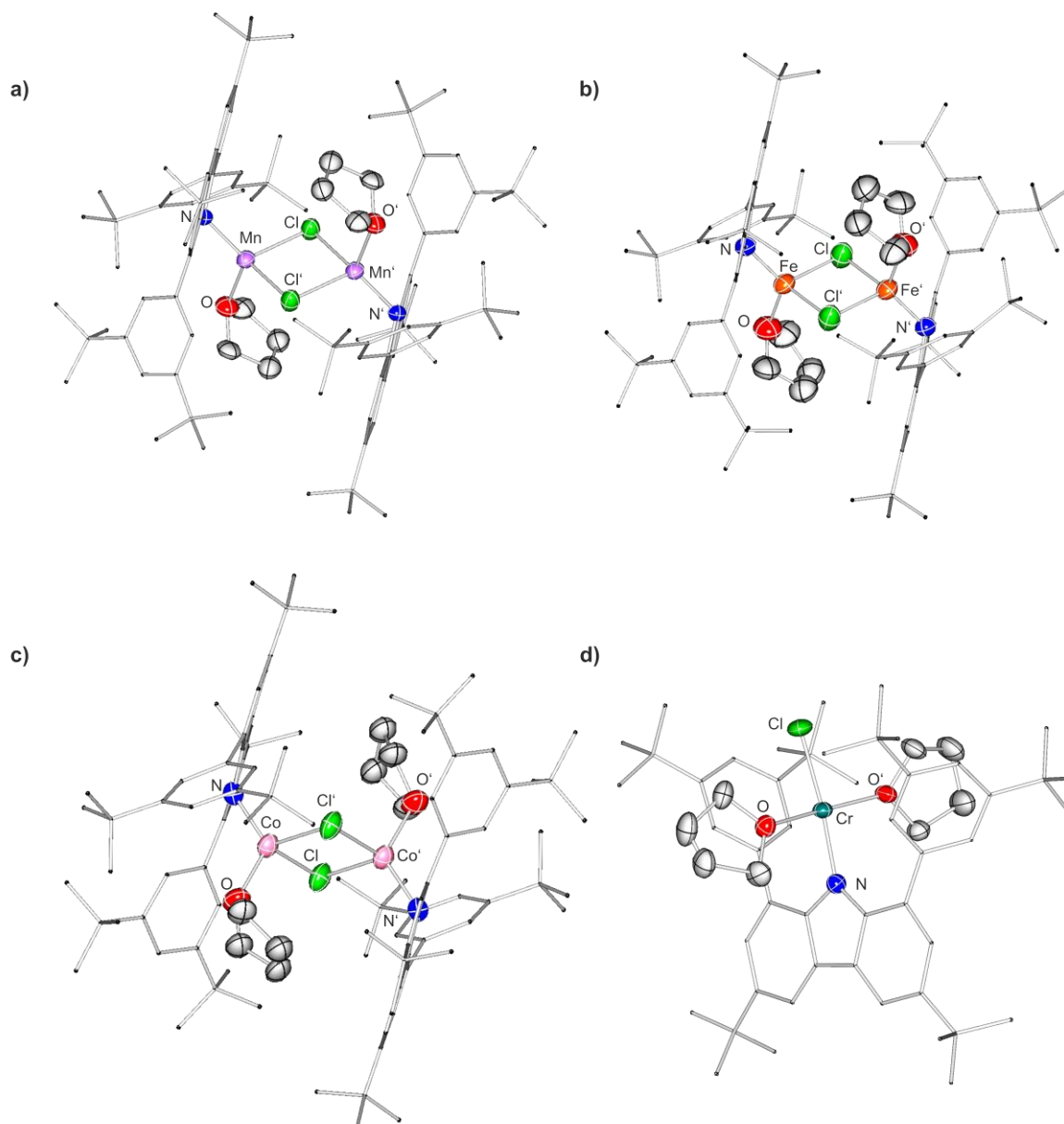


Abbildung 5.1: Molekülstrukturen von a) $[(\text{dtbpCbz})\text{Mn}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**6a**), b) $[(\text{dtbpCbz})\text{Fe}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**7a**), $[(\text{dtbpCbz})\text{Co}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**8a**) und $[(\text{dtbpCbz})\text{Cr}(\text{THF})_2(\text{Cl})]$ (**9a**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

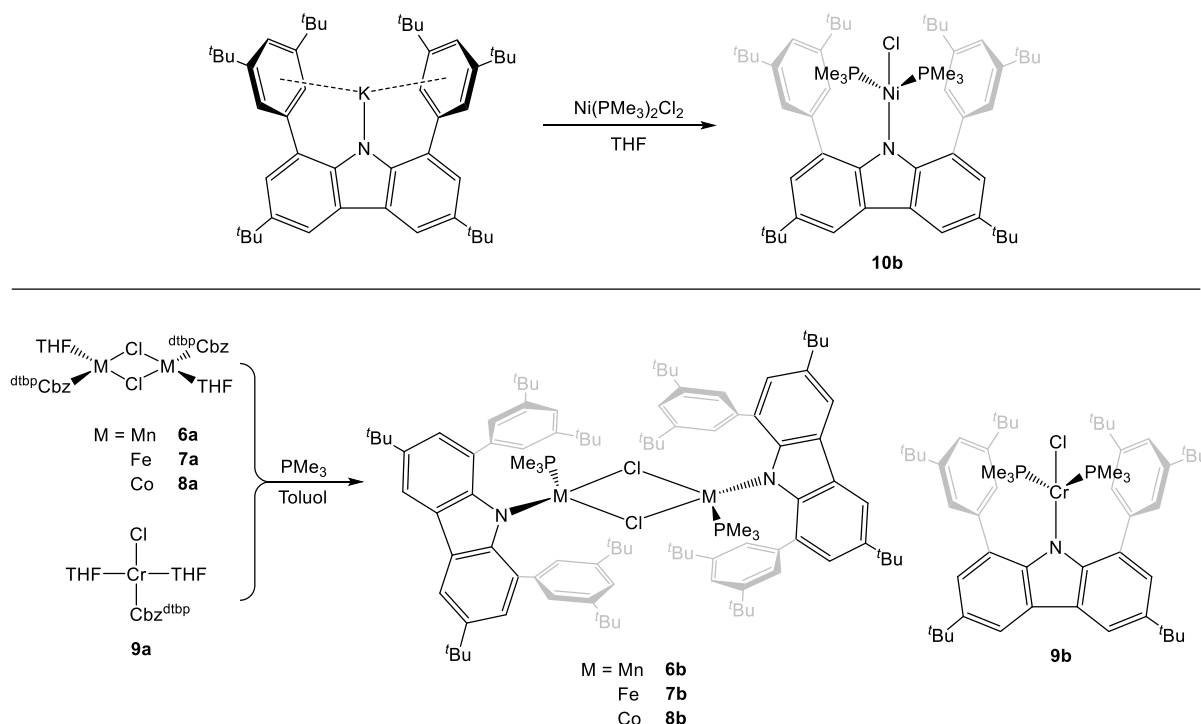
Während für den Mangan-Komplex **6a** kein aussagekräftiges UV/Vis-Spektrum erhalten werden konnte, zeigen Komplexe **7a–9a** UV/Vis-Spektren mit den für die jeweiligen Metalle erwarteten Übergängen.^[103] Magnetische Momente wurden über die Evans-Methode^[104-105] bestimmt und zeigen für **6a–8a** Werte, die etwas geringer ausfallen, als es für dimere Komplexe zu erwarten wäre (Tabelle 5.5). Für den monomeren Chrom-Komplex **9a** wurde ein magnetisches Moment ermittelt, das dem eines d^4 -High-Spin-Komplexes entspricht.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen 6a–9a.

	6a	7a	8a	9a	
N–M [Å]	2,023(2)	1,967(2)	1,930(2)	N–M [Å]	2,036(1)
M–Cl [Å]	2,442(1)/	2,392(6)/	2,353(4)/	M–Cl [Å]	2,317(5)
M–Cl' [Å]	2,427(8)	2,385(7)	2,344(3)/	M–Carb [Å]	0,380(5)
M–M' [Å]	3,465(6)	3,445(6)	3,326(6)	N–M–Cl [°]	174,0(4)
M–Carb [Å]	1,564(5)	1,509(3)	1,408(2)	N–M–O [°]	88,06(5)/
N–M–Cl [°]	116,4(7)/	117,3(5)/	114,9(1)/	N–M–O' [°]	91,29(5)
N–M–Cl' [°]	118,9(6)/	117,5(5)	112,6	Cl–M–O [°]	90,37(4)/
			(1)/	Cl–M–O' [°]	91,09(4)
N–M–O [°]	121,8(7)	123,0(4)	122,5(1)	P–M–O' [°]	171,73(5)
Cl–M–O [°]	103,8(6)/	102,6(4)/	106,4(1)/	∠ Torsionswinkel Arylgruppen [°]	53,77 (2)
Cl'–M–O [°]	100,9(6)/	102,2(3)	105,6(9)/		
M–Cl–M' [°]	90,72(3)	92,30(2)	90,18(9)		
Cl–M–Cl' [°]	89,28(3)	87,70(2)	89,82(1)		
∠ Torsionswinkel Arylgruppen [°]	84,57(2)	85,02(2)	76,28(3)		

5.1.2 Synthese Phosphan-stabilisierter $[(^{dtbp}Cbz)MX]$ -Komplexe

Da die Synthese eines ^{dtbp}Cbz -Nickel-Komplexes nicht erfolgreich war, wurde vermutet, dass es für die Stabilisierung einer solchen Verbindung eines stärkeren Lewis-Donors bedarf. Dafür wurde Trimethylphosphan (PMe_3) gewählt, da es im Vergleich zu THF eine stärkere Lewis-Base ist (vgl. BF_3 -Affinität: THF = 90,0/70,3 kJ/mol, PMe_3 = 97,4/79,1 kJ/mol in CH_2Cl_2 /Gasphase)^[106] und daher die benötigte Stabilisierung erbringen sollte. Dabei weist PMe_3 durch die verhältnismäßig kleinen Methylgruppen wenig sterischen Anspruch in dem schon recht überfrachteten System auf und ist gleichzeitig durch seinen Siedepunkt von 38 °C sehr flüchtig, sodass es leichter abgetrennt werden könnte als ein THF-Molekül oder ein größeres Phosphan. Dementsprechend wurde die Reaktion unter Verwendung der Bis(Phosphan)-Vorstufe $Ni(PMe_3)_2Cl_2$ wiederholt (Schema 5.2 oben).



Schema 5.2: Synthese der Verbindungen **6b–10b**.

Bei der Umsetzung dieser mit $[(^{dtbp}Cbz)K]$ in THF trat nach wenigen Minuten ein Farbumschlag von einer gelben zu einer dunkelgrünen Lösung auf. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkelgrüne Feststoff wurde in *n*-Hexan umkristallisiert, wodurch Kristalle erhalten wurden, die eine Strukturbestimmung über Einkristallröntgendiffraktometrie ermöglichten. Dabei konnte die Bildung des monomeren Komplexes $[(^{dtbp}Cbz)Ni(PMe_3)_2(Cl)]$ (**10b**) nachgewiesen werden.

Durch direkte Zugabe von PMe_3 zu den THF-Komplexen der 3d-Metalle Mangan, Eisen, Cobalt und Chrom (**6a–9a**) wurden die dimeren Phosphan-Komplexe **6b–9b** des Typs $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{M}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ erhalten. Anschließende Kristallisation durch Einengen einer gesättigten Toluol- oder Fluorbenzollösung führte zu Kristallen, die für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignet waren.

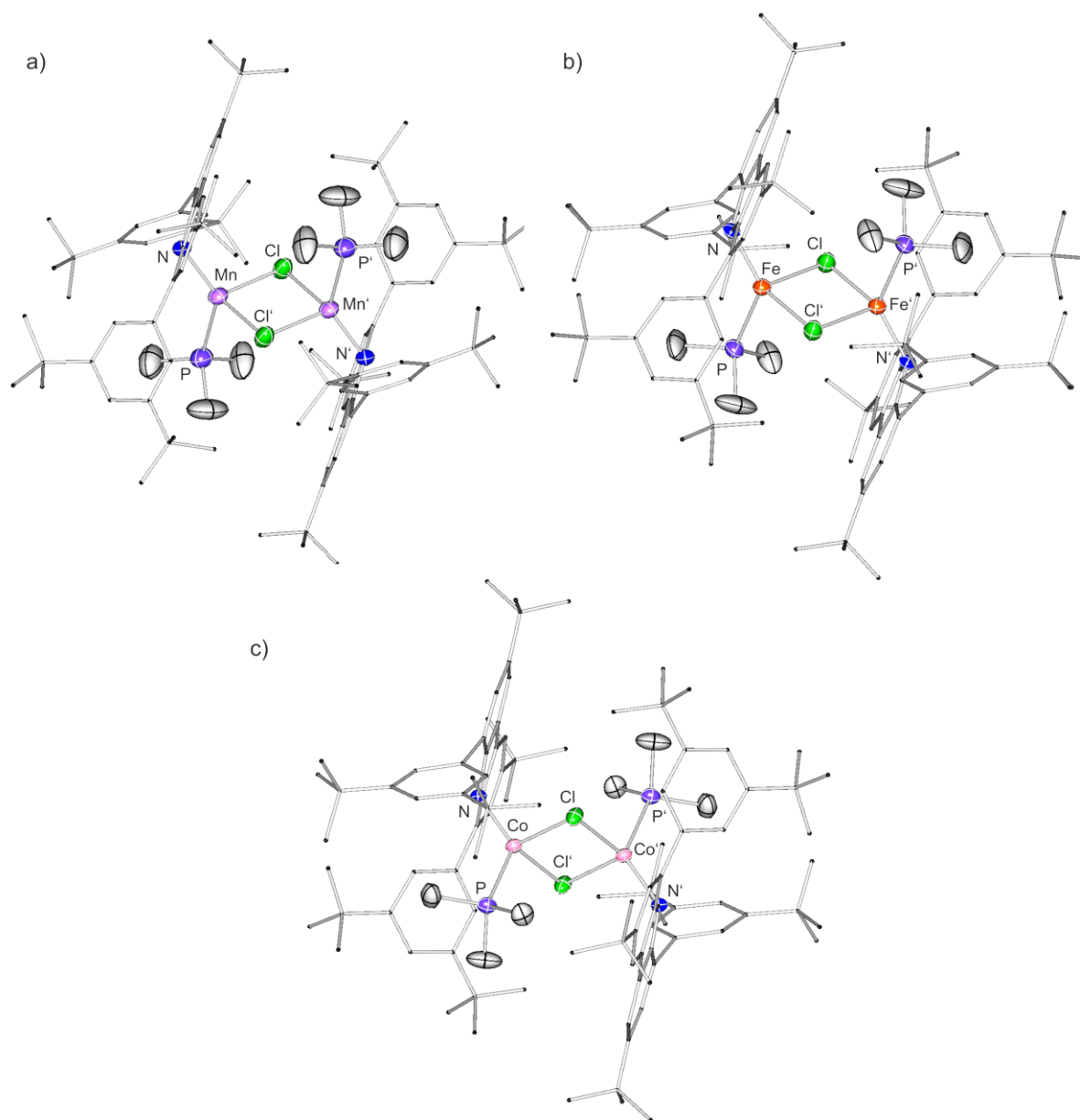


Abbildung 5.2: Molekülstrukturen von a) $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Mn}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ (**6b**), b) $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ (**7b**) und c) $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Co}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ (**8b**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

Zu Beginn sollen die Molekülstrukturen der dimeren Komplexe **6b–8b** diskutiert werden. Diese sind in Abbildung 5.2 dargestellt. In Tabelle 5.2 ist eine Übersicht der Bindungsparameter gegeben.

Die Verbindungen **6b–8b** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Molekül (**6b** und **8b**) beziehungsweise einem Molekül (**7b**) in der asymmetrischen Einheit. Bei dem Austausch von THF zu PMe_3 bleibt die dimere Struktur der Verbindungen intakt. Die Metallatome befinden sich, wie auch in den THF-Vorläufern in einer verzerrt tetraedrischen Koordination, wobei die N–M–Cl-Winkel bis zu 10° vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Der dimere $\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Kern ist fast perfekt quadratisch geformt mit M–Cl–M'- und Cl–M–Cl'-Winkeln von nahezu 90° . Der Mittelpunkt des dimeren Kerns bildet dabei ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Carbazolgerüste des Liganden sind wie in den THF-Komplexen **6a–8a** coplanar zueinander ausgerichtet und um 180° zueinander verdreht. Die jeweils flankierenden Arylgruppen sind gewinkelt und mit Torsionswinkeln von $86,8^\circ$ (**6b**), $89,8^\circ$ (**7b**) und $82,9^\circ$ (**8b**) zwischen den Arylgruppen angeordnet. Aufgrund des sperrigen $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}$ -Liganden, werden die PMe_3 -Moleküle dazu gezwungen eine stark abgewinkelte Position einzunehmen, um so in die Lücken zu passen, die von den beiden Carbazolyl-Einheiten bereitgestellt wird. In der Reihe von **6b**, **7b**, **8b** verkürzen sich die M–N- und M–Cl-Bindungslängen mit zunehmender Masse des verwendeten Metalls.

Die Metall-Ionen ragen mit zunehmendem Radius immer weiter aus der Ebene des planaren Carbazolrückgrats heraus, sodass sie in **8b** um $1,507(3) \text{ \AA}$, in **7b** um $1,538(8) \text{ \AA}$ und in **6b** um $1,581(1) \text{ \AA}$ aus der Ebene ausgelenkt sind. Dies führt zu einer Verringerung des effektiven sterischen Volumens des $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}$ -Liganden, da die Metall-Ionen durch die Auslenkung aus der Carbazol-Ebene auch aus der durch die flankierenden Arylgruppen gebildeten Tasche heraus wandern, welche zentral für die sterische Abschirmung ist.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **6b–8b**.

	6b	7b	8b
N–M [Å]	2,036(1)	1,959(3)	1,946(1)
M–Cl [Å]	2,448(4)/	2,436(1)/	2,328(4)/
M–Cl' [Å]	2,446(4)	2,353(1)	2,350(4)
M–M' [Å]	3,458(5)	3,379(9)	3,273(5)
M–Carb [Å]	1,581(1)	1,538(8)	1,507(3)
N–M–Cl [°]	113,1(3)/	106,9(1)/	109,4(4)/
N–M–Cl' [°]	114,9(3)	122,5 (1)	117,8(3)
N–M–P [°]	134,5(1)	131,2(1)	126,6(4)
Cl–M–P [°]	97,21(1)/	97,72(5)/	104,5(2)/
Cl'–M–P [°]	97,43(1)	98,23(5)	101,2(2)
M–Cl–M' [°]	89,91(1)	89,75(4)	88,77(1)
Cl–M–Cl' [°]	90,10(1)	90,25(4)	91,23(1)
∠ Torsionswinkel Arylgruppen [°]	86,80(4)	89,81(2)	82,92(9)

Die Komplexe **6b–8b** ähneln strukturell den von Jones dargestellten dimeren Komplexen des Typs $[L'/L''M(\text{THF})(\mu\text{-X})_2]$ ($L' / L'' = \text{N}(\text{Ar}^*)(\text{SiR}_3)$, $\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2]_2\text{Me-2,6,4}$, $\text{R} = \text{Me}$ (L') oder Ph (L'')). Die M–N-Bindungslängen in **6b–8b** stimmen gut mit den literaturbekannten Werten überein.^[41] In zwei der Komplexe mit dem sperrigeren Liganden L'' wird eine intramolekulare Wechselwirkung mit flankierenden Aryl-Einheiten beobachtet, die mit einer zusätzlichen Absättigung der Metall-Ionen durch Koordination eines THF-Moleküls in Konkurrenz steht. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen kann bei den hier betrachteten Komplexen kein konkurrierendes, intramolekulares Koordinationsphänomen beobachtet werden. Die Komplexe können ohne Veränderung des zentralen Strukturmotivs in verschiedenen Lösungsmitteln wie beispielsweise Toluol, *n*-Hexan oder Fluorbenzol umkristallisiert werden. Der verwandte Terphenyl-Komplex $[\text{Ar}'\text{Co}(\text{THF})(\mu\text{-Br})_2]$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$, $\text{Mes} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3$) zeigt ebenfalls eine große strukturelle Ähnlichkeit mit den

5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

dimeren Komplexen **6a–8a**, obwohl der weniger sperrige Ar'-Substituent eine geringere Abwinklung der THF-Moleküle erlaubt.^[39]

Die Festkörperstrukturen der monomeren Komplexe **9b** und **10b** sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.3 wiedergegeben.

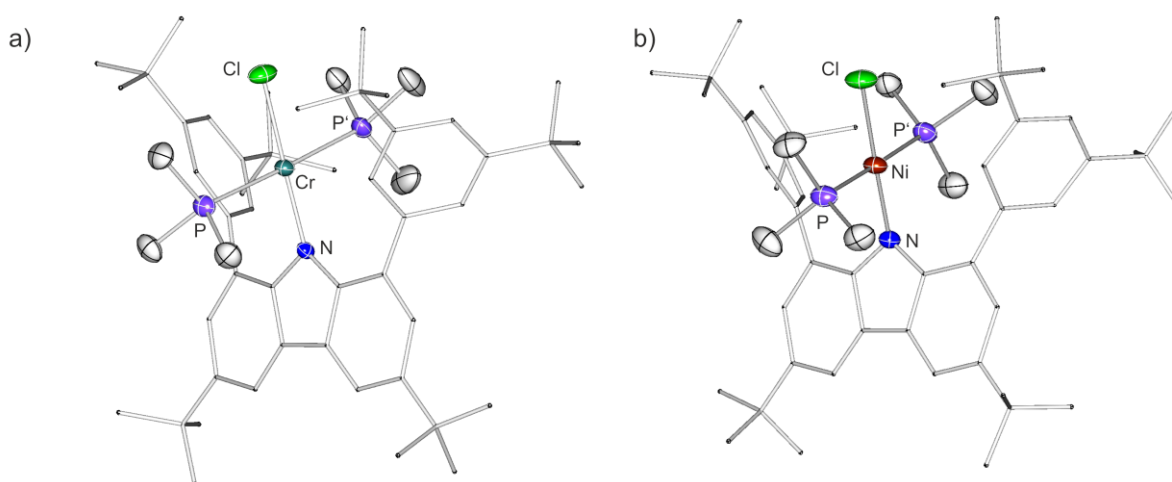


Abbildung 5.3: Molekülstrukturen von a) $[(\text{dtb}^{\text{P}}\text{Cbz})\text{Cr}(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})]$ (**9b**) und b) $[(\text{dtb}^{\text{P}}\text{Cbz})\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})]$ (**10b**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

In **9b** und **10b** liegen das Chrom- bzw. Nickel-Ion in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Koordination vor. Die N–M–Cl-Bindungswinkel unterscheiden sich dabei nur geringfügig und liegen nahe bei 180° (**9b**: $178,3(4)^\circ$, **10b**: $178,6(4)^\circ$), während die N–M–P- und Cl–M–P-Winkel nahe bei 90° liegen (**9b**: N–M–P = $87,63(4)^\circ$, $94,04(4)^\circ$, Cl–M–P = $92,09(2)^\circ$, $86,24(2)^\circ$, **10b**: N–M–P = $89,42(4)^\circ$, $91,89(4)^\circ$, Cl–M–P = $89,42(4)^\circ$, $91,89(4)^\circ$). Die Cr–N-Bindungslänge von $2,039(1) \text{ \AA}$ (**9b**) liegt im Bereich literaturbekannter Chrom(II)-amide.^[107] Der Ni–N-Atomabstand in **10b** beträgt $1,890(1) \text{ \AA}$. Das Chrom-Ion in **9b** ragt um $0,718(6) \text{ \AA}$ aus der Carbazol-Ebene heraus, während das Nickel-Ion in **10b** um $0,807(3) \text{ \AA}$ von der Carbazol-Ebene abweicht. Die flankierenden Arylgruppen des $\text{dtb}^{\text{P}}\text{Cbz}$ -Liganden sind wie in **6b–8b** gewinkelt zueinander angeordnet, jedoch mit kleineren Winkeln (**9b**: $74,66(3)^\circ$, **10b**: $76,30(2)^\circ$). Die Cr–C- und Ni–C-Atomabstände der Metall-Ionen und der Kohlenstoffatome der flankierenden Arylgruppen liegen zwischen $3,16\text{--}5,19 \text{ \AA}$ (**9b**) und $3,26\text{--}5,24 \text{ \AA}$ (**10b**).

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **9b** und **10b**.

	9b	10b
N–M [Å]	2,038(1)	1,890(1)
M–Cl [Å]	2,314(5)	2,168(4)
M–Carb [Å]	0,718(6)	0,807(3)
N–M–Cl [°]	178,3(4)	178,6(4)
N–M–P [°]	87,63(4)/	89,42(4)/
N–M–P' [°]	94,04(4)	91,89(4)
Cl–M–P [°]	92,09(2)/	91,90(2)/
Cl–M–P' [°]	86,24(2)	86,80(2)
P–M–P' [°]	178,3 (2)	178,7(2)
∠ Torsionswinkel Arylgruppen [°]	74,66(3)	76,30(2)

Aufgrund ihrer monomeren Struktur unterscheiden sich die Chrom-Komplexe **9a** und **9b** von anderen literaturbekannten [RMX]-Chrom-Komplexen. Diese nehmen im Gegensatz zu den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen, dimere Strukturen an. Beispiele für literaturbekannten Chrom(II)-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Liganden wären $[L'Cr(THF)(\mu-Cl)]_2$ und $[L''Cr(\mu-Cl)]_2$ ($L' / L'' = N(Ar^*)(SiR_3)$, $Ar^* = C_6H_2[C(H)Ph_2]_2Me-2,6,4$, $R = Me (L')$ oder $Ph (L'')$) von Jones^[41] sowie $[Ar'Cr(\mu-Cl)]_2$ und $([Ar^{CF_3}Cr(\mu-F)]_2$ ($Ar' = C_6H_3-2,6-(C_6H_3-2,6-iPr_2)$, $Ar^{CF_3} = 4-F_3C-Ar'$) von Power.^[40, 47] Dabei ähneln die Literaturbeispiele strukturell eher den dimeren Komplexen **6–8** mit verbrückenden Halogeniden. Die Chrom-Ionen liegen dabei allerdings in einer quadratisch-planaren Koordination vor. Zusätzlich erfolgt eine weitere Stabilisierung der Chrom-Ionen durch die Koordination von THF-Molekülen oder einer intermolekularen η^2 -Phenyl-Wechselwirkung des Liganden. Basierend auf den ähnlichen Strukturmotiv der hier synthetisierten Komplexe sowie literaturbekannter Verbindungen kann gefolgert werden, dass die Bildung einer dimeren Spezies notwendig ist, um die 3d-Metalle zu stabilisieren. Das hier verwendete Ligandensystem scheint jedoch zu sperrig zu sein, um die Bildung einer dimeren Spezies mit quadratisch-planar koordinierten Chrom(II)-Ionen zu ermöglichen. Stattdessen wird die monomere Spezies

beobachtet, in der das Chrom-Ion durch die Koordination eines zweiten Donor-Moleküls stabilisiert wird.

5.1.3 Spektroskopische Untersuchungen der $[(^{dtbp}Cbz)MX]$ -Komplexe

Die Komplexe **7–10** erscheinen als farbige Verbindungen, wobei sich deren Farbe beim Austausch von THF mit Phosphan nur mäßig ändert. So können **7a** und **7b** als gelbe und orange, **8a** und **8b** als rotbraune und violette, **9a** und **9b** als hellgrüne und gelbe, sowie **10b** als dunkelgrüne Feststoffe isoliert werden. **6a** und **6b** zeigen dagegen eine blasse hellgelbe Farbe. Die Komplexe sind in fester Form sowie in Lösung unter inerter Atmosphäre bei Umgebungstemperatur unbegrenzt stabil lagerbar. In Abbildung 5.4 ist ein Vergleich der Verbindungen als Toluol-Lösungen gezeigt.



Abbildung 5.4: Verbindungen **7a–10b** von links nach rechts als Toluol-Lösungen.

Die Komplexe **7–10** wurden dementsprechend *via* UV/Vis-Spektroskopie bezüglich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Generell ist die Form der Spektren und Anzahl der Übergänge für die phosphanhaltigen Komplexe analog zu den entsprechenden THF-Vorstufen. Dabei zeigen die Absorptionsmaxima der Phosphan-Verbindungen relativ zu den THF-Verbindungen eine bathochrome Verschiebung. Tabelle 5.4 zeigt eine Übersicht der Absorptionsbanden der Verbindungen **7a–10b**.

Tabelle 5.4: UV/Vis-Banden der dimeren Komplexe $[(^{dtbp}Cbz)M(L)(\mu-Cl)]_2$ (M: Fe (**7**), Co (**8**), a) L = THF, b) L = PMe₃) und der monomeren Komplexe $[(^{dtbp}Cbz)M(L)_2(Cl)]$ (M: Cr (**9**), Ni (**10**), a) L = THF, b) L = PMe₃) bei Raumtemperatur in Lösung.

		7 (Fe)	8 (Co)	9 (Cr)	10 (Ni)
λ_{max} [nm]	a)	418	475, 640, 735	436, 455, 644	
	b)	461	492, 679, 755	457, 546, 670	595

Da die THF-haltigen Komplexe **7a–9a** bereits innerhalb der Masterarbeit diskutiert wurden, dienen diese im Folgenden als Vergleich und sind in Klammern angegeben. In den Eisen-Komplexen **7** wird durch den $^5E \rightarrow ^5T_2$ -Übergang des 5D -Grundterms des tetraedrischen Eisen(II)-Ions je eine Absorptionsbande erwartet. Das UV/Vis-Spektrum von **7b** zeigt eine Absorption bei 461 nm (vgl. **7a**: 418 nm). Bei den Cobalt-Komplexen **8** spaltet sich der 4F -Grundterm des tetraedrischen Cobalt(II)-Ions in die drei Komponenten 4A_2 , 4T_2 und 4T_1 auf. Der 4T_1 -Term des angeregten 4P -Terms interagiert mit dem Grundterm. Es werden daher drei Spin-erlaubte Übergänge erwartet. In dem UV/Vis-Spektrum von **8b** sind drei Übergänge bei 492 nm, 679 nm und 755 nm sichtbar (vgl. **8a**: 475 nm, 640 nm und 735 nm). Die erste Absorptionsbande ist sehr breit mit einer Schulter bei 561 nm. Für Chrom(II)-Ionen mit einer quadratisch-planare Koordinationsgeometrie wird der 5D -Grundterm in vier Komponenten (A_{1g} , E_g , B_{2g} und B_{1g}) aufgeteilt, sodass drei Übergänge beobachtet werden sollten. Für **9b** zeigt das UV/Vis-Spektrum jeweils eine breite und schwache Absorptionsbande bei 670 nm (vgl. **9a**: 644 nm), was vergleichbar mit den UV/Vis-Spektren von Powers dimerem Terphenyl-Komplex ($[Ar^{CF_3}Cr(\mu-F)]_2$ ist.^[47]) Jeweils zwei weitere Schultern können in der abklingenden Absorption des Carbazolrückgrats bei 457 nm und 546 nm beobachtet werden (vgl. **9a**: 436 nm und 455 nm). Diese drei Absorptionen wären demnach auf den jeweiligen Übergang von den Zuständen $^5A_{1g}$, 5E_g oder $^5B_{2g}$ zum $^5B_{1g}$ -Niveau zurückzuführen. Im Nickel-Komplex **10b** wurde eine Absorptionsbande bei 595 nm beobachtet. Für ein quadratisch-planaren Komplex würden allerdings drei Übergänge erwartet werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass die verbleibenden zwei Übergänge im Bereich der Absorption des Carbazolyl-Liganden bei höheren Energien liegen und daher nicht identifiziert werden können. Dies würde auch die für einen quadratisch-planaren Low-Spin Nickel-Komplex ungewöhnliche dunkelgrüne Farbe erklären, welche

5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

häufiger in oktaedrischen High-Spin-Komplexen vorliegt.^[108] In Abbildung 5.5 sind die UV/Vis-Spektren von **7b–10b** gezeigt.

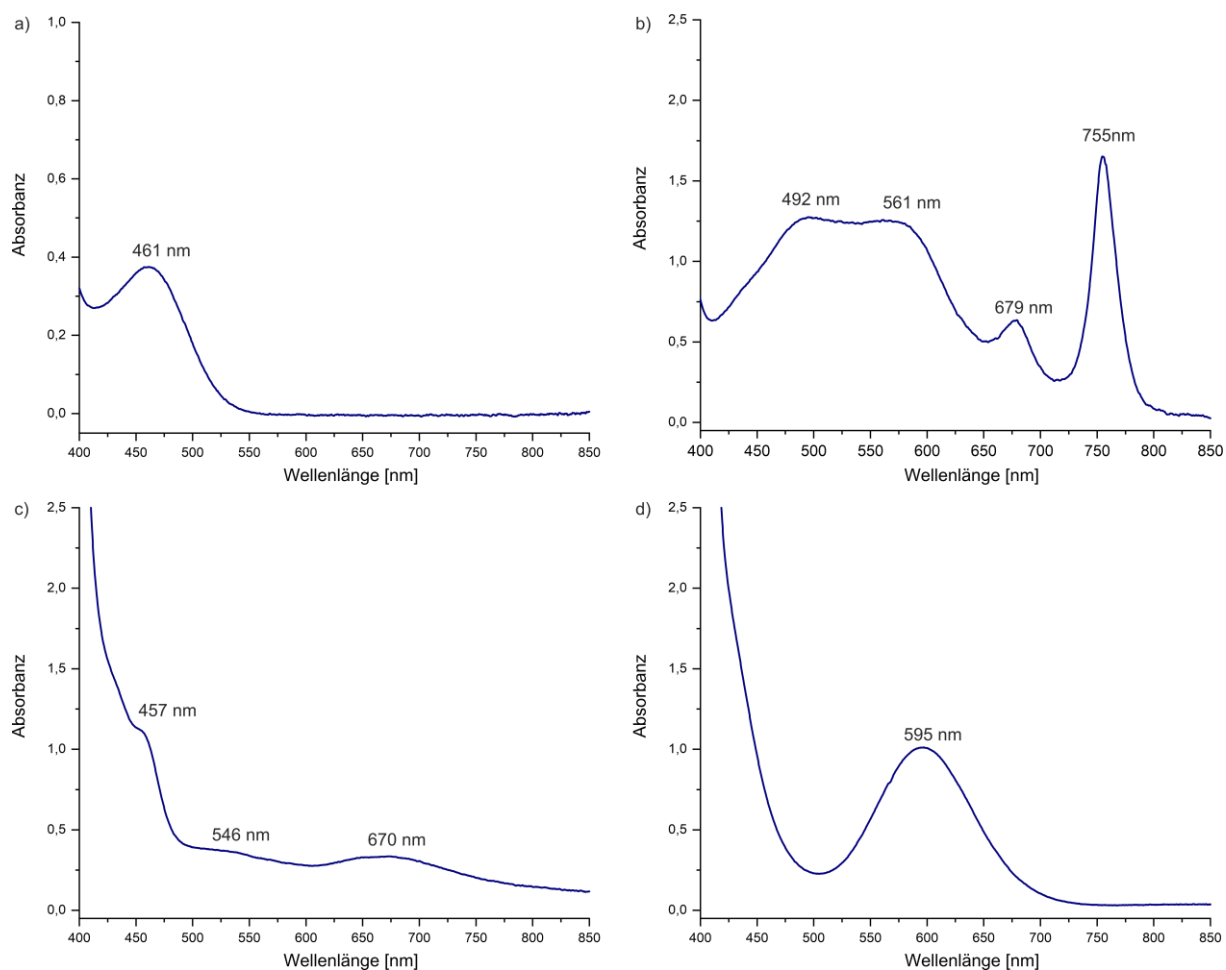


Abbildung 5.5: UV/Vis-Spektren von a) **7b**, b) **8b**, c) **9b**, d) **10b** in *n*-Hexan (**7b** und **9b**) oder Toluol (**8b** und **10b**).

Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindungen **6b–9b** wurden Evans-Experimente^[104] durchgeführt, um die effektiven magnetischen Momente aller Verbindungen zu bestimmen. Auch hier zeigen die Phosphan-Komplexe Parallelen zu den THF-Vorläufern, die zum Vergleich in Klammern angegeben sind, mit effektiven magnetischen Momenten in ähnlichen Größenordnungen.

Tabelle 5.5 zeigt eine Übersicht der ermittelten magnetischen Momente von **6–9**, sowie Literaturwerte von nicht interagierenden Dimeren zum Vergleich.^[41]

Tabelle 5.5: Aus dem Evans-Experiment ermittelte Werte für die magnetischen Momente vs. magnetische Momente für nicht-wechselwirkende Metall(II)-Dimere.^[41]

	6 (Mn)	7 (Fe)	8 (Co)	9 (Cr)*
μB (Evans-Experiment)	a) 6,2	a) 7,0	a) 5,0	a) 4,4
	b) 6,7	b) 5,9	b) /	b) 4,2
μB (Dimer) *Monomer	8,4	6,9	5,4	4,0

Für den Chrom-Komplex **9b** liefert das NMR-Experiment ein magnetisches Moment von 4,2 μB (vgl. **9a**: 4,4 μB). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten magnetischen Moment für einen Komplex mit vier ungepaarten Elektronen (4,0 μB), was den High-Spin-Zustand von **9b** bestätigt. Die Mangan- und Eisen-Komplexe **6b** und **7b** zeigen magnetische Momente von 6,7 μB (**6b**) und 5,9 μB (**7b**) pro Dimer (vgl. **6a**: 6,2 μB und **7a**: 7,0 μB). Beim Cobalt-Phosphan-Komplex **8b** verhinderte eine schlechte Probenlöslichkeit zuverlässige Evans-Messungen, jedoch wird angenommen, dass hier ein zu **8a** (5,0 μB) ähnlicher Wert erhalten werden sollte. Das magnetische Moment des Mangan-Phosphan-Komplexes **6b** (6,7 μB) ist niedriger als der Spin-Only-Wert für Dimere mit nicht miteinander wechselwirkenden Mangan(II)-Ionen (8,36 μB)^[41], passt aber gut zu den Werten von **6a** und den Verbindungen $[\text{L}'\text{Mn}(\text{THF})(\mu\text{-Br})_2]$ (5,9 μB) und $[\text{L}''\text{Mn}(\text{THF})(\mu\text{-Br})_2]$ (6,9 μB) von Jones. Als Erklärung für dieses Verhalten wurde eine antiferromagnetische Kopplung der Metalle untereinander angegeben.^[41]

Für den Eisen-Phosphan-Komplex **7b** ist das ermittelte magnetische Moment von 5,9 μB ebenfalls etwas geringer als das eines nicht-interagierenden Eisen(II)-Dimers (6,9 μB)^[41]. Aufgrund dessen wird auch hier von einer schwachen antiferromagnetischen Kopplung ausgegangen. Beispiele für antiferromagnetische Kopplungen in Eisen- und Cobalt-Komplexen sind bereits in der Literatur bekannt. Beispiele hierfür sind die Eisen-Komplexe $[\text{L}'/\text{L}''\text{Fe}(\text{THF})(\mu\text{-Br})_2]$ mit magnetischen Momenten von 5,4 μB (L') und 6,6 μB (L'') und der Diketiminat-basierte Komplex $[(\text{Dip}^{\text{Nacnac}})\text{Fe}(\mu\text{-F})_2]$ mit einem magnetisches Moment von 6,2 μB .^[109] Für Jones' Cobalt-Komplexe mit Silylamido-Liganden wurden magnetische Momente von 4,9 μB für $[\text{L}''\text{Co}(\mu\text{-Cl})_2]$ und 5,2 μB für $[\text{L}''\text{Co}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$ ermittelt.^[41] Dabei weisen die Metallatome in $[\text{L}''\text{Co}(\mu\text{-Cl})_2]$ statt zusätzlich koordinierten THF-Molekülen

5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

intramolekulare Wechselwirkungen mit den Phenylgruppen des Liganden auf, was zu einem im Vergleich zu $[L''Co(THF)(\mu-Cl)]_2$, verringerten M-M'-Abstand führt. Dementsprechend resultiert vermutlich eine größere antiferromagnetische Kopplung zwischen den Cobalt-Ionen welche ein kleineres effektives magnetisches Moment mit sich bringt. Ein noch geringeres magnetisches Moment von von $4,7 \mu_B$ wurde für ein Terphenyl-basiertes Cobalt-Dimer $[Ar^{Mes}Co(THF)(\mu-Br)]_2$ von *Power* berichtet.^[39]

Aufgrund der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie des Nickels in **10b** wurde angenommen, dass sich das Nickel(II)-Ion in einem Low-Spin-Zustand befindet und diamagnetisch ist. Die Annahmen wurde durch NMR-spektroskopische Messungen bestätigt. In Abbildung 5.6 in das 1H -NMR-Spektrum von **10b** in C_6D_6 gezeigt.

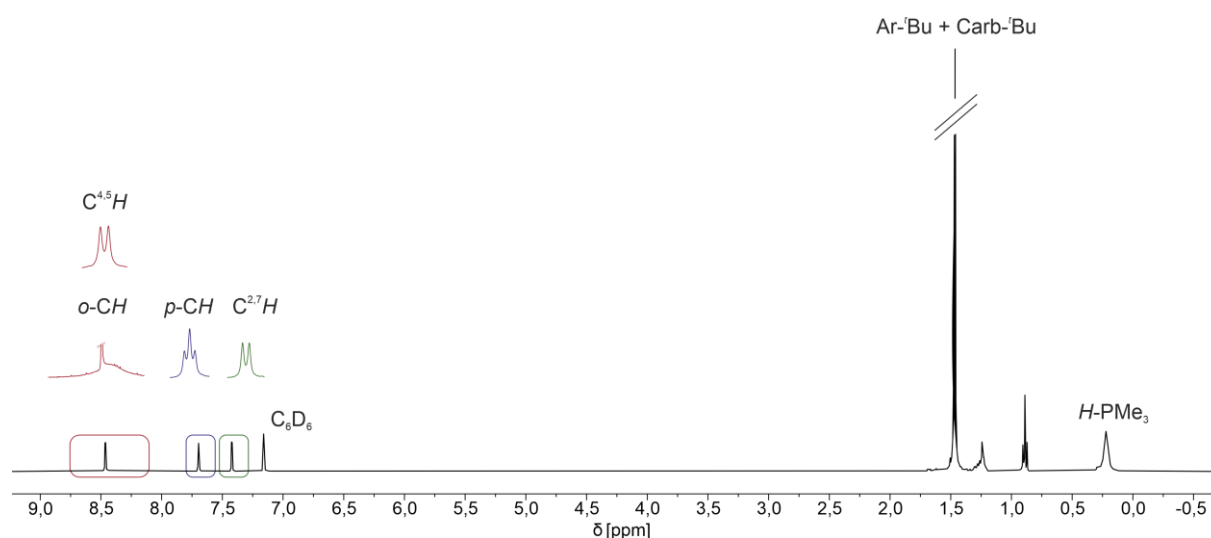


Abbildung 5.6: 1H -NMR-Spektrum von **10b** in C_6D_6 .

Verbindung **10b** weist bei 0,22 ppm ein Singulett auf, welches den Methyl-Protonen der PMe_3 -Gruppe zugeordnet wurde. Die Resonanz der t Bu-Protonen des Liganden überlagern bei 1,46 ppm zu einem breiten Singulett, das mit Hilfe von 1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Experimenten eindeutig zugeordnet werden kann. Die $C^{2,7}$ - und $C^{4,5}$ -Protonen des Carbazol-Rückgrats wurden als Dubletts bei 7,42 ppm beziehungsweise 8,46 ppm beobachtet. Das Triplett bei 7,70 ppm stammt von den *para*-Protonen der flankierenden Arylgruppen. Die *ortho*-Protonen dieser Arylgruppen zeigen nicht das erwartete Dublett-Signal, sondern werden stattdessen als breite Singulett-Resonanz bei 8,36 ppm beobachtet. Dies weist auf einen dynamischen Effekt in Lösung hin. Die den *ortho*-Kohlenstoff-Atomen entsprechende ^{13}C -NMR-Resonanz bei 126,6 ppm ist ebenfalls verbreitert.

Die ^{31}P -NMR-Resonanz der PMe_3 -Gruppen ist im Vergleich zu freiem PMe_3 ($^{31}\text{P} = -62 \text{ ppm}$)^[110] in das Tieffeld verschoben und wird bei $-26,9 \text{ ppm}$ gefunden.

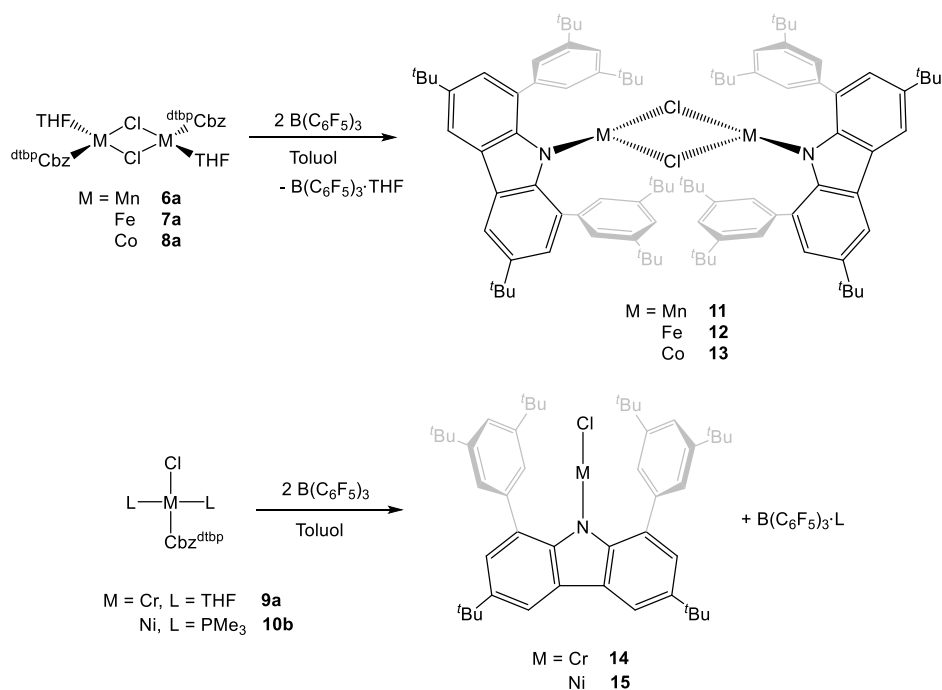
Die ^1H -NMR-Spektren des Mangan- (**6b**) und Chrom-Komplexes (**9b**) zeigen keine paramagnetischen Signale. In den ^1H -NMR-Spektren des Eisen- (**7b**) und Cobalt-Komplexes (**8b**) sind breite, paramagnetisch verschobene Signale im Bereich von etwa 100 ppm bis -50 ppm zu beobachten, die jedoch keine Zuordnung der Protonen ermöglichen.

5.2 Abstraktion der Lewis-Donoren der [(^{dtbp}Cbz)MX]-Komplexe

Laut allgemeiner Definition wird ein „niedrig koordinierter Komplex“ durch eine Koordinationszahl des Metallzentrums von drei oder weniger Liganden definiert.^[11]

Da die in Kapitel 5.1 diskutierten Übergangsmetallkomplexe einerseits am Metall koordinierte Donoren besitzen (6–10), sowie andererseits Dimere ausbilden (6–8), weisen die Metall-Ionen je eine Koordinationszahl von vier auf. Die Verbindungen können daher nicht als niedrig koordiniert eingestuft werden. Um nun die Koordinationszahl der Metalle zu verringern, sollten die Lewis-Donoren abstrahiert werden.

Realisiert wurde dies durch Umsetzung der THF-stabilisierten Komplexe **6a–9a** sowie des Nickel-Phosphan-Komplexes **10b** mit der Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran ($B(C_6F_5)_3$), welche bekanntermaßen stabile Addukte mit Lewis-Basen (wie THF und PMe_3) bildet.^[111] Die Säure-Base-Addukte sind in Alkanen wie *n*-Hexan schlecht löslich und können dementsprechend durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden, um die Donor-freien Komplexe **11–15** zu erhalten (Schema 5.3).



Schema 5.3: Synthese der Verbindungen **11–15** mittels Donor-Abstraktion aus den Komplexen **6a–9a** und **10b** mit $B(C_6F_5)_3$.

Für die Donor-Abstraktion wurden die Verbindungen **6a–10b** jeweils in Toluol vorgelegt und anschließend mit $B(C_6F_5)_3$ versetzt. In allen Reaktionen trat nach wenigen Minuten ein Farbumschlag von blassgelb zu gelb für den Mangan-Komplex, von gelb zu rot für den Eisen-Komplex, von rotbraun zu violett für den Cobalt-Komplex, von hellgrün zu gelb für den Chrom-Komplex und von dunkelgrün zu violett für den Nickel-Komplex auf. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Zugabe von *n*-Hexan ließ sich neben der entsprechend farbigen Lösung auch die Bildung eines farblosen Niederschlags erkennen, der über Filtration abgetrennt werden konnte. Im Falle der Eisen-Verbindung **12** wurden durch Einengen in *n*-Hexan für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Für die Mangan- und Cobalt-Komplexe **11** und **13** führte die Umkristallisation aus Toluol zu Kristallen, die für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignet waren. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen der Donor-freien, dimeren $[(^{dtbp}Cbz)MX]$ -Komplexe **11–13**. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 5.7 dargestellt. In Tabelle 5.6 sind die relevanten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **11–13** wiedergegeben.

Die Komplexe **11–13** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Anstelle einer tetraedrischen Koordination befinden sich die Metall-Ionen nun in einer verzerrt trigonal-planaren Struktur, bei der die Metallzentren jeweils leicht aus der Ebene der Liganden ausgelenkt sind. Die N–M–Cl-Winkel liegen zwischen 122° und 136° und weichen somit etwa 2° bis 16° von einer idealen trigonal-planaren Geometrie ab. Die Veränderung der Bindungslängen sind für alle Donor-freien Komplexe äquivalent und sollen daher exemplarisch am Beispiel der Eisen-Komplexe **7a** und **12** erläutert werden. Die N–M-Bindungslängen der Komplexe **11–13** sind gegenüber den THF-stabilisierten Komplexen geringfügig verkürzt und für die beiden Metall-Ionen der jeweiligen Komplexe nicht mehr exakt gleich lang. Beispielsweise verringert sich die N–M-Bindungslänge von $1,967(2)$ Å für **7a** auf $1,948(3)$ Å und $1,943(3)$ Å für **12**. Der M–M-Abstand folgt diesem Muster und verkleinert sich ebenfalls zum Beispiel von $3,445(6)$ Å für **7a** zu $3,244(1)$ Å für **12**.

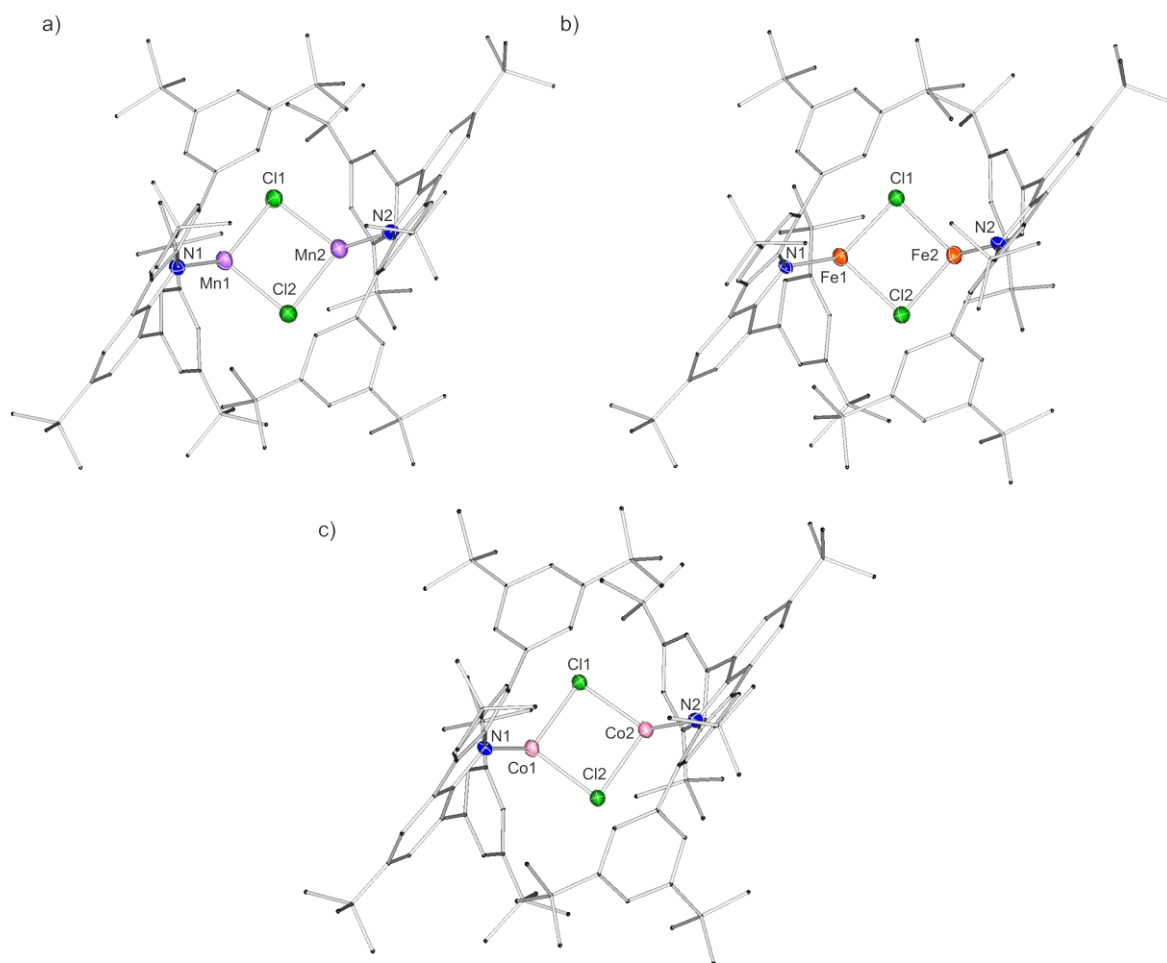


Abbildung 5.7: Molekülstrukturen von a) $[(^{dtbp}Cbz)Mn(\mu-Cl)_2]$ (**11**), b) $[(^{dtbp}Cbz)Fe(\mu-Cl)_2]$ (**12**) und c) $[(^{dtbp}Cbz)Co(\mu-Cl)_2]$ (**13**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

Die $M_2(\mu-Cl)_2$ -Fragmente verlieren ihre nahezu perfekt quadratisch-planare Geometrie und liegen gewinkelt vor. Durch diese Verzerrung des dimeren Kerns verkleinern sich die M–Cl–M-Winkel gegenüber den THF-Vorläufern **6a–8a** geringfügig, während die Cl–M–Cl-Winkel nahezu gleich bleiben. Dementsprechend bildet die Mitte des $M_2(\mu-Cl)_2$ -Fragments kein Inversionszentrum aus, sodass es sich bei **11–13** um keine perfekt symmetrischen Verbindungen mehr handelt.

Die ^{dtbp}Cbz -Liganden der $[(^{dtbp}Cbz)MX]$ -Fragmente sind um 85° bis 90° zueinander verdreht, wobei die Carbazolgerüste selbst geringfügig von ihrer Planarität abweichen. Die flankierenden Arylgruppen sind im Vergleich zu den THF-Komplexen ebenfalls gewinkelt mit vergleichbaren Torsionswinkeln von 88° bis 90° zwischen den Arylgruppen.

Tabelle 5.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **11–13**.

	11	12	13
N1–M1 [Å]	2,014(2)	1,948(3)	1,920(2)
N2–M2 [Å]	2,008(2)	1,943(3)	1,923(2)
M1–Cl1 [Å]	2,429(9)	2,394(1)	2,328(5)
M1–Cl2 [Å]	2,384(9)	2,315(1)	2,308(5)
M2–Cl1 [Å]	2,392(9)	2,326(1)	2,311(5)
M2–Cl2 [Å]	2,432(8)	2,399(1)	2,334(6)
M–M' [Å]	3,338(8)	3,244(1)	3,210(6)
M1–Carb1 [Å]	0,716(6)	0,684(7)	0,776(4)
M2–Carb2 [Å]	0,751(6)	0,683(7)	0,723(4)
N1–M1–Cl1 [°]	123,38(6)	122,50(9)	124,69(5)
N1–M1–Cl2 [°]	132,80(7)	136,37(9)	128,85(5)
N2–M2–Cl1 [°]	133,17(7)	136,16(9)	130,56(5)
N2–M2–Cl2 [°]	124,43(7)	123,94(9)	124,90(5)
M1–Cl1–M2 [°]	87,62(3)	86,82(4)	87,57(2)
M1–Cl2–M2 [°]	87,72(3)	86,94(4)	87,39(2)
Cl1–M1–Cl2 [°]	88,76(3)	88,25(4)	89,55(2)
Cl1–M2–Cl2 [°]	89,01(3)	88,62(3)	89,20(2)
∠ Torsionswinkel	88,73(1)	89,62(2)	88,51(1)
Arylgruppen [°]	89,17(2)	89,81(2)	88,33(1)

Der Abstand der Metall-Ionen von der Carbazol-Ebene in **11–13** verringert sich im Vergleich zu **6a–8a** um mehr als die Hälfte. Beispielsweise wurde für Verbindung **7a** ein Abstand von 1,509(3) Å ermittelt, während dieser in Verbindung **12** 0,684(7) Å und 0,683(7) Å beträgt. Dies lässt sich gut durch die in **11–13** fehlende sterische Abschirmung beziehungsweise Stabilisierung durch den THF-Donor erklären. Um dieser Destabilisierung entgegenzuwirken, rücken die Metallionen wieder näher an das Carbazol-Rückgrat. Dementsprechend wird das effektive sterische Volumen des ^{dtbp}Cbz-Liganden erhöht, da die Metallionen durch die geringere Auslenkung aus der Ebene nun auch wieder zentrierter zwischen den flankierenden Arylgruppen lokalisiert sind. In Abbildung 5.8 ist exemplarisch ein Vergleich der Strukturen der Eisen-Komplexe mit (**7a**) und ohne (**12**) THF dargestellt.

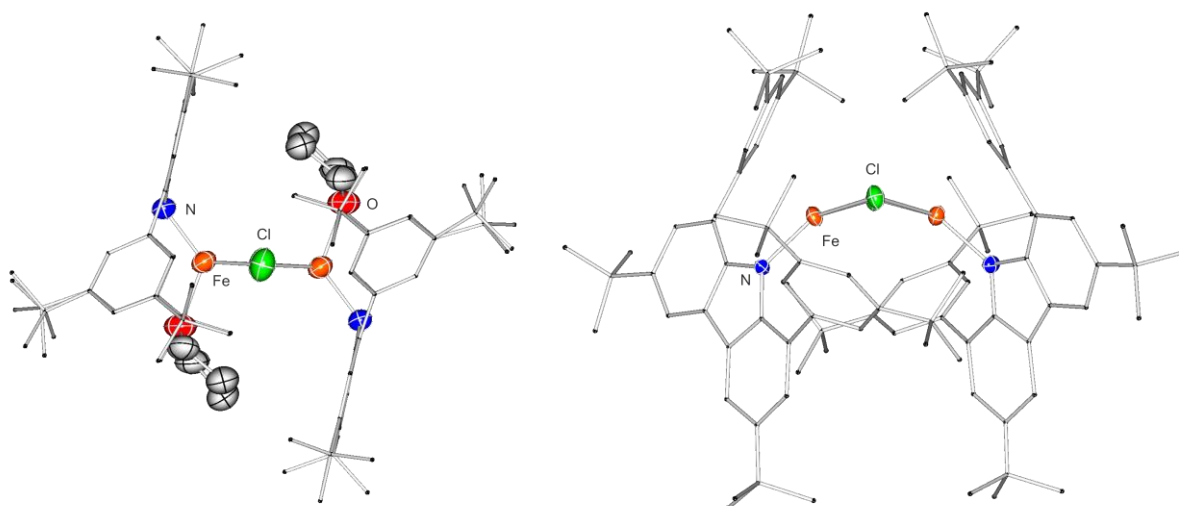


Abbildung 5.8: Vergleich der Molekülstrukturen von **7a** (links) und **12** (rechts) im Festkörper.

Im Falle der Chrom-Verbindung **14** konnte keine Festkörperstruktur erhalten werden, da eine Röntgenstrukturanalyse der gebildeten Kristalle durch deren extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht durchführbar war. Auch innerhalb der Synthese von Verbindung **14** führte jede kleinste Kontamination von Luft- und Feuchtigkeit, wie zum Beispiel das Öffnen unter Gegenstrom oder das Belüften durch einen Vakuumschlauch der Schlenk-Line zur sofortigen Zersetzung des Produktes. Allerdings konnte das $B(C_6F_5)_3 \cdot THF$ -Addukt in Form von farblosen Kristallen direkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Dementsprechend und aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyse-Empfindlichkeit des erhaltenen gelben Feststoffes, wurde von der Bildung eines entsprechenden THF-freien, zweifach koordinierten Chrom-Komplexes **14** ausgegangen. Zur Synthese eines Donor-freien Nickel-Komplexes wurde entsprechend **10b** mit $B(C_6F_5)_3$ in Toluol versetzt. Dabei trat nach wenigen Minuten ein Farbumschlag von grün zu violett. Nach Entfernung des Lösungsmittels konnte ein violetter Feststoff erhalten werden, Extraktion mit *n*-Hexan ergab eine grüne Lösung aus welcher durch Einengen farblose Kristalle erhalten wurden. Die Strukturbestimmung durch Einkristallröntgendiffraktometrie zeigte die Bildung des $B(C_6F_5)_3 \cdot PMe_3$ -Adduktes. Aufgrund dessen wurde hier ebenfalls von der Bildung eines zweifach koordinierten Nickel-Komplexes **15** ausgegangen.

Für den Farbumschlag von violett nach grün, beim Wechsel des Lösungsmittels von Toluol auf *n*-Hexan, konnte bislang noch keine Erklärung erhalten werden. Dieses Verhalten konnte des Weiteren in den anderen Donor-freien Komplexen **11–14** nicht beobachtet werden.

Womöglich könnte der Nickel-Komplex **15** eine Solvatochromie besitzen oder beim Wechsel zum unpolaren Lösungsmittel *n*-Hexan findet eine Umlagerung des strukturellen Aufbaus des Nickel-Komplexes statt.

Die dreifach koordinierten Komplexe **11–13** sowie der vermutlich zweifach koordinierte Chrom-Komplex **14** wurden *via* UV/Vis-Spektroskopie auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. In Abbildung 5.9 sind die UV/Vis-Spektren von **11** (a), **12** (b), **13** (c) und **14** (d) gezeigt.

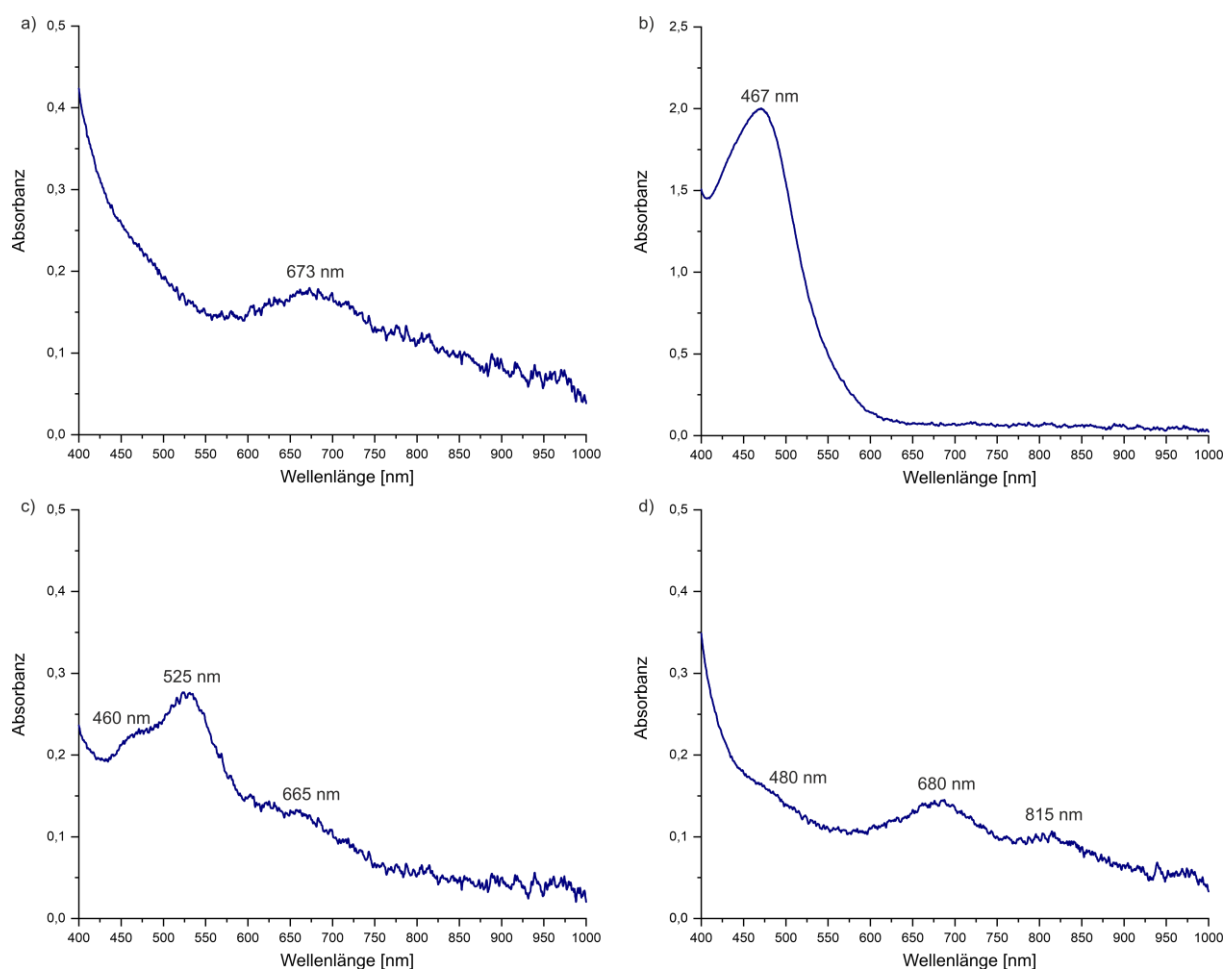


Abbildung 5.9: UV/Vis-Spektren von a) **11**, b) **12**, c) **13** und d) **14** in Toluol.

Für den Mangan-Komplex **11** wurde eine Absorptionsbande bei 673 nm beobachtet. Da für den entsprechenden THF-Komplex (**6a**), kein UV/Vis-Spektrum erhalten werden konnte, ist an dieser Stelle kein Vergleich möglich. Das Absorptionsmaximum des Eisen-Komplexes **12** weist nach Abstraktion des THF-Moleküls im Vergleich zu **7a** eine bathochrome Verschiebung auf und wird bei 467 nm beobachtet. Das UV/Vis-Spektrum der Cobalt-Verbindung **13** zeigt Absorptionsbanden bei 460 nm, 525 nm sowie eine schwache Absorption bei 665 nm.

5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

Dreifach koordinierte Cobalt-Komplexe auf Basis eines β -Diketiminats zeigen in ihren UV/Vis-Spektren ebenfalls drei Banden in ähnlichen Bereichen auf.^[112]

Für den Chrom-Komplex **14** sind zwei Absorptionsbanden bei 680 nm und 815 nm, sowie eine schwache Schulter in der abklingenden Absorption des Carbazol-Liganden bei 480 nm zu finden.

5.3 Reduktionsversuche der [(^{dtbp}Cbz)MX]-Komplexe zu niedrig koordinierten M(I)-Komplexen

Für die Erzeugung von niedrig koordinierten Übergangsmetall(I)-Komplexen sind heteroleptische Komplexe des Typs [RMX] typische Ausgangsmaterialien. Hierbei häufig genutzte Reduktionsmittel sind Alkalimetall-basierte Interkalationsverbindungen wie KC_8 , jedoch können auch Magnesium-basierte Reduktionsmittel wie das von Jones entwickelte Diketiminat Mg(I)-Dimer $[(HC(MeCNMe)_2)Mg]_2$ solche niedervalenten Spezies erzeugen.^[20, 54, 66-67] Diese Mg(I)-Verbindung erwies sich beispielsweise schon erfolgreich zur Reduktion von ^{dtbp}Cbz-Silizium(IV)-Komplexen zu den entsprechenden zweiwertigen Komplexen.^[35]

Der ^{dtbp}Cbz-Ligand sollte aufgrund seiner Sterik in der Lage sein, auch Übergangsmetalle in der Oxidationsstufe +1 zu stabilisieren. Demzufolge wurden diverse Reduktionsmittel exemplarisch an verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen getestet, um Verbindungen des Typs [^{dtbp}CbzM(I)] zu generieren.

5.3.1.1 Alkalimetall-basierte Reduktionsmittel

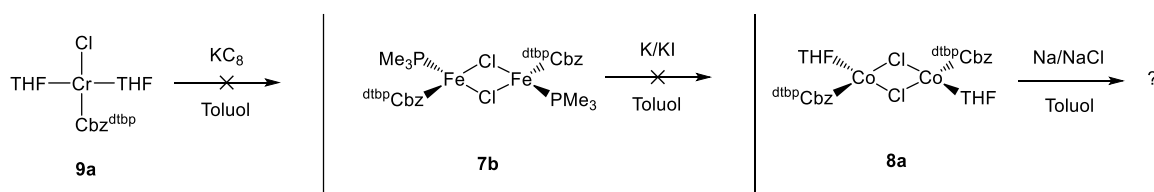
In ersten Syntheseversuchen niedrig koordinierter Übergangsmetall(I)-Komplexe wurde eine klassische Route *via* Alkalimetall-basierten Reduktionsmitteln gewählt. Dafür wurden die Elemente in Form von Interkalationsverbindungen wie KC_8 , sowie in aufgetragener Form auf feinverteiltem Natriumchlorid- oder Kaliumiodidpulver (Na/NaCl oder K/KI) genutzt. Letztere sind als gut dosierbare Reduktionsmittel bekannt und ermöglichen zum Beispiel die Synthese von Mg(I)-Verbindungen im Gramm-Maßstab.^[113] Die Reduktionsversuche sind in Schema 5.4 gezeigt.

Bei der Verwendung der Kalium-basierten Reduktionsmittel KC_8 und K/KI stellte jedoch die konkurrierende Überreduktion unter Bildung des Kalium-Carbazolids einen signifikanten Störfaktor dar. So zeigte die Reaktion des Chrom-Komplexes **9a** mit KC_8 in NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Bildung des Kalium-Carbazolids zu circa 25 %, die Rückbildung zum protonierten Liganden zu circa 50 % und Bildung einer unidentifizierbaren Carbazol-haltigen Spezies zu circa 25 %. Auch würde die d^5 -Konfiguration einer Chrom(I)-Verbindung einen paramagnetischen Charakter besitzen, sodass innerhalb einer NMR-spektroskopischen Untersuchung Merkmale wie paramagnetische

5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

Signalverbreiterung sowie zusätzliche paramagnetische chemische Verschiebung erwartet werden würden.^[114] Zudem war es nicht möglich, aus der Reaktionsmischung Kristalle zu isolieren, die eine strukturelle Aufklärung ermöglichten.

Versuche, den Eisen-Komplex **7b** mit K/KI zu reduzieren, resultierten ebenfalls in der Bildung des Kalium-Carbazolids.



Schema 5.4: Reduktionsversuch von **9a**, **7b** und **8a** mit Alkalimetall-basierten Reduktionsmitteln.

Bei dem Reduktionsversuch des Cobalt-Carbazolids **8a** mit $Na/NaCl$ konnte ein dunkelgrüner Feststoff isoliert werden. Jedoch war es nicht möglich, für eine Strukturbestimmung geeignete, Kristalle zu erhalten. Der NMR-spektroskopische Vergleich des Edukts **8a** und des Feststoffs, der nach der Umsetzung mit $Na/NaCl$ erhaltenen wurde, lässt allerdings eine Reduktion vermuten. Das 1H -NMR-Spektren des erhaltenen Feststoffs zeigt Resonanzen, die sich von denen des Edukts deutlich unterscheiden. Die relevanten Ausschnitte der 1H -NMR-Spektren der Verbindung **8a** vor und nach der Reaktion mit $Na/NaCl$ sind in Abbildung 5.10 gezeigt.

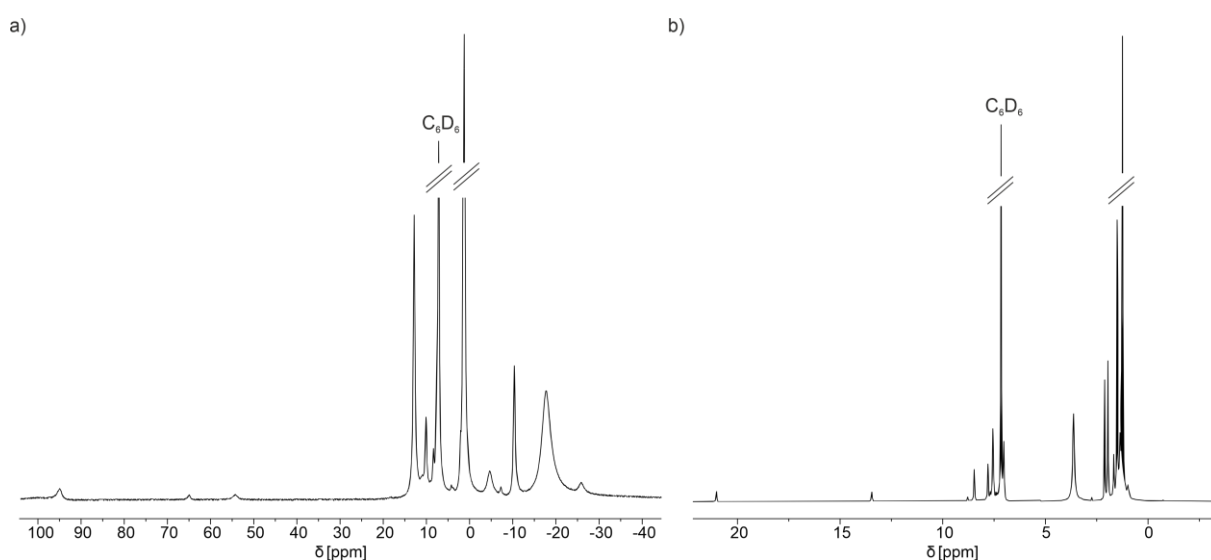
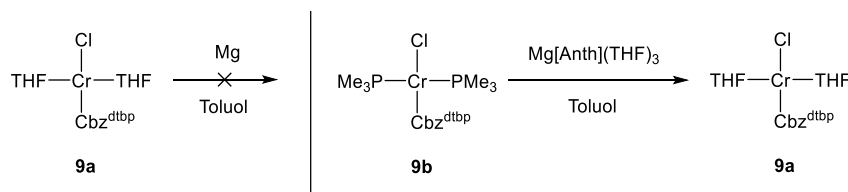


Abbildung 5.10: Vergleich der relevanten Ausschnitte der 1H -NMR-Spektren der Verbindung **8a** a) vor und b) nach der Reaktion mit $Na/NaCl$.

Während im Edukt-Spektrum a) stark verarbeitete Resonanzen in einem Bereich von circa -30 ppm bis 100 ppm beobachtbar sind, ist die paramagnetische Verschiebung und Verbreiterung der Signale der entstandenen Verbindung deutlich geringer. Die Resonanzen im Spektrum b) sind dabei im Bereich zwischen 0 und 25 ppm zu finden. Hierbei besitzen die Resonanzen im Bereich zwischen 0 und 10 ppm deutlich höhere Intensitäten, woraus sich schließen lässt, dass es sich bei dem entstandenen Hauptprodukt um eine diamagnetische Verbindung handelt. Bei der Bildung eines Cobalt(I)-Komplexes des Typs $[\text{dtbpCbzCoCo}^{\text{dtbpCbz}}]$ mit einer Cobalt–Cobalt-Bindung, wäre die Bildung eines diamagnetischen Produktes wahrscheinlich, da eine antiferromagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronenspins beider Cobalt(I)-Zentren resultieren könnte. Auch wäre es möglich, dass die Cobalt(I)-Ionen jeweils in einem Low-Spin Zustand vorliegen und dementsprechend einen diamagnetischen Charakter besitzen. Letzteres wurde beispielsweise in Terphenyl-basierten Cobalt(I)-Komplexen von *Power* beobachtet.^[65] Aufgrund dessen kann vermutet werden, dass die Reduktion zu einer Cobalt(I)-Spezies stattgefunden hat.

5.3.1.2 Magnesium-basierte Reduktionsmittel

Als mögliche Magnesium-basierte Reduktionsmittel wurden elementares Magnesium, das von *Jones* etablierte Mg(I)-Dimer $[(\text{HC}(\text{MeCNMe})_2)\text{Mg}]_2$ sowie $\text{Mg}[\text{Anthracen}] \cdot (\text{THF})_3$ getestet. Die Reduktionsversuche sind in Schema 5.5 gezeigt.



Schema 5.5: Reduktionsversuch von **9a** mit elementarem Magnesium und **9b** mit dem $\text{Mg}[\text{Anthracen}] \cdot (\text{THF})_3$.

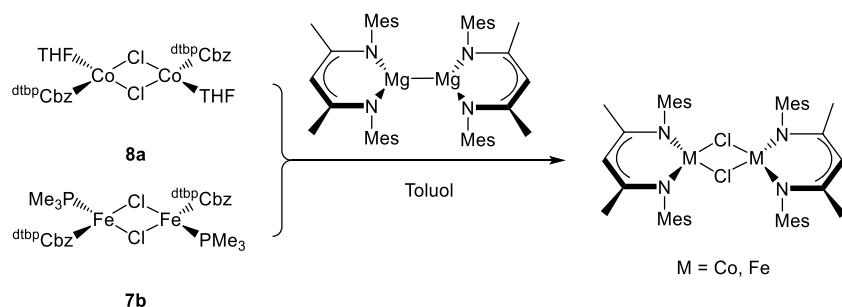
Bei dem Reduktionsversuch des Chrom-Komplexes **9a** mit elementarem Magnesium konnte keine optisch aussagekräftige Reaktion beobachtet werden. Aus einer zusätzlichen NMR-spektroskopischen Untersuchung *via* ^1H -NMR-Spektroskopie, lässt sich aufgrund des paramagnetischen Charakters des Chrom-Ions nur bedingt eine Aussage ziehen. Die ^1H -NMR-Spektren vor und nach der Zugabe von Magnesium zeigen stark verbreiterte Signale ohne Feinstruktur in einem Bereich zwischen 0 und 9 ppm. Nach der Zugabe sind schwache

5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

Resonanzen im Bereich zwischen 2 ppm und 6 ppm erkennbar, welche im Edukt-Spektrum nicht beobachtet werden, jedoch nicht klar einem Produkt zugeordnet werden können.

Bei der Umsetzung von **9b** mit $\text{Mg}[\text{Anthracen}] \cdot (\text{THF})_3$ konnte nach Rühren des Reaktionsgemischs über Nacht bei Raumtemperatur eine trübe, bräunliche Mischung erhalten werden. Anschließende Filtration erlaubte die Isolierung einer dunklen gelblichen Lösung. Durch Einengen von dieser wurden Kristalle erhalten, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Allerdings zeigten diese überraschenderweise eine Rückbildung zum THF-basierten Chrom-Komplex **9a**. Als Ursache hierfür werden die THF-Moleküle am Magnesiumanthracen angenommen, die wieder einen Austausch mit den PMe_3 -Gruppen vornehmen.

Bei der Reaktion des Eisen-Komplexes **7b** und des Cobalt-Komplexes **8a** mit dem Mg(I)-Dimer $[(\text{HC}(\text{MeCNMe}_2)_2)\text{Mg}]_2$ und anschließender Kristallisation in *n*-Hexan durch Einengen einer gesättigten Lösung konnten jeweils Kristalle erhalten werden, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. In beiden Fällen zeigte die Strukturanalyse jedoch keine reduzierte Spezies. Stattdessen konnte eine Austauschreaktion des dtbpCbz-Liganden gegen ein β -Diketiminat nachgewiesen werden (Schema 5.6). Da durch den Erhalt der Kristallstrukturen gezeigt wurde, dass die Umsetzung der Komplexe **7b** und **8a** mit $[(\text{HC}(\text{MeCNMe}_2)_2)\text{Mg}]_2$ keine gewünschte Reaktivität lieferten, wurde an dieser Stelle auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.



Schema 5.6: Reduktionsversuch von **8a** und **7b** mit $[(\text{HC}(\text{MeCNMe}_2)_2)\text{Mg}]_2$.

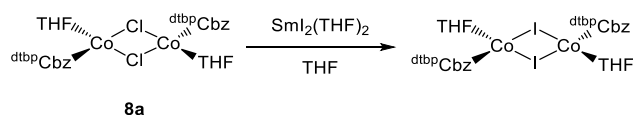
5.3.1.3 Samarium(II)-Iodid

Innerhalb der Reihe der Lanthanide kann der beständigste Oxidationszustand aller Metalle in der Oxidationsstufe +3 gefunden werden. Neben Europium, Thulium und Ytterbium kann auch Samarium aber durchaus in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Das Standardpotential von $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$: $E^\circ = -1,55 \text{ V}$ macht allerdings deutlich, dass das Samarium-Ion bevorzugt in oxidierter Form (+3) vorliegt.^[115] Demnach wurde bei Umsetzung der $[(\text{dtbpCbz})\text{MX}]$ -Komplexe mit Samarium(II)-Iodid vermutet, dass letzteres ausreichend Triebkraft mit sich bringt, die

Übergangsmetall(II)-Komplexe zu den entsprechenden $[\text{dtbpCbzM(I)}]$ -Komplexen zu reduzieren und dabei das bevorzugte Samarium(III)-Halogenid auszubilden.

Die Reaktion zwischen dem Cobalt-Komplex **8a** und Samarium(II)-Iodid in THF (Schema 5.7) zeigte nach wenigen Minuten ein Farbumschlag von rotbraun zu violett. Die entstandene violette Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert, filtriert und bis zur Kristallbildung eingengt. Dabei konnten Kristalle erhalten werden, die eine Strukturbestimmung über Einkristallröntgendiffraktometrie ermöglichten.

Diese zeigte jedoch, dass statt einer Reduktion eine Austauschreaktion der Halogenide stattfand, wodurch der dimere Iodid-verbrückte Komplex $[(\text{dtbpCbz})\text{Co}(\text{THF})(\mu\text{-I})_2]$ und wahrscheinlich Samarium(II)-Chlorid erhalten wurde.



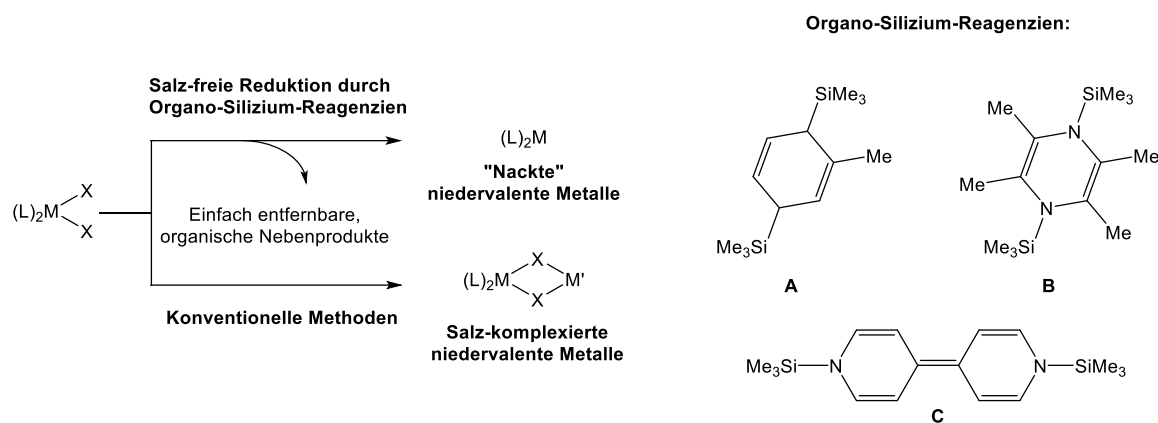
Schema 5.7: Reduktionsversuch von **8a** mit Samarium(II)-iodid.

An dieser Stelle könnte die Nebenreaktion einerseits durch den Einsatz eines Iodid-verbrückten Cobalt-Komplexes oder durch Verwendung von Samarium(II)-Chlorid vermieden werden. Jedoch wurde aufgrund mangelnder Zeit dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

5.3.1.4 Mashima-Reagenzien

Die von *Mashima* entwickelten Organosilizium-Reagenzien, spielen besonders in Reduktionsreaktionen der frühen Übergangsmetalle mit einem niedrigen Oxidationszustand eine große Rolle. Im Gegensatz zu konventionellen Methoden, wie dem Einsatz von Alkali- oder Erdalkalimetall-basierten-Reagenzien bilden sie kein zusätzlich vom Reduktionsmittel abgeleitetes Metallsalz aus, welches die saubere Isolierung der gewünschten Verbindung erschwert. Auch wird dabei die eine zusätzliche Komplexierung von Salzen und somit koordinative Absättigung vermieden.^[116]

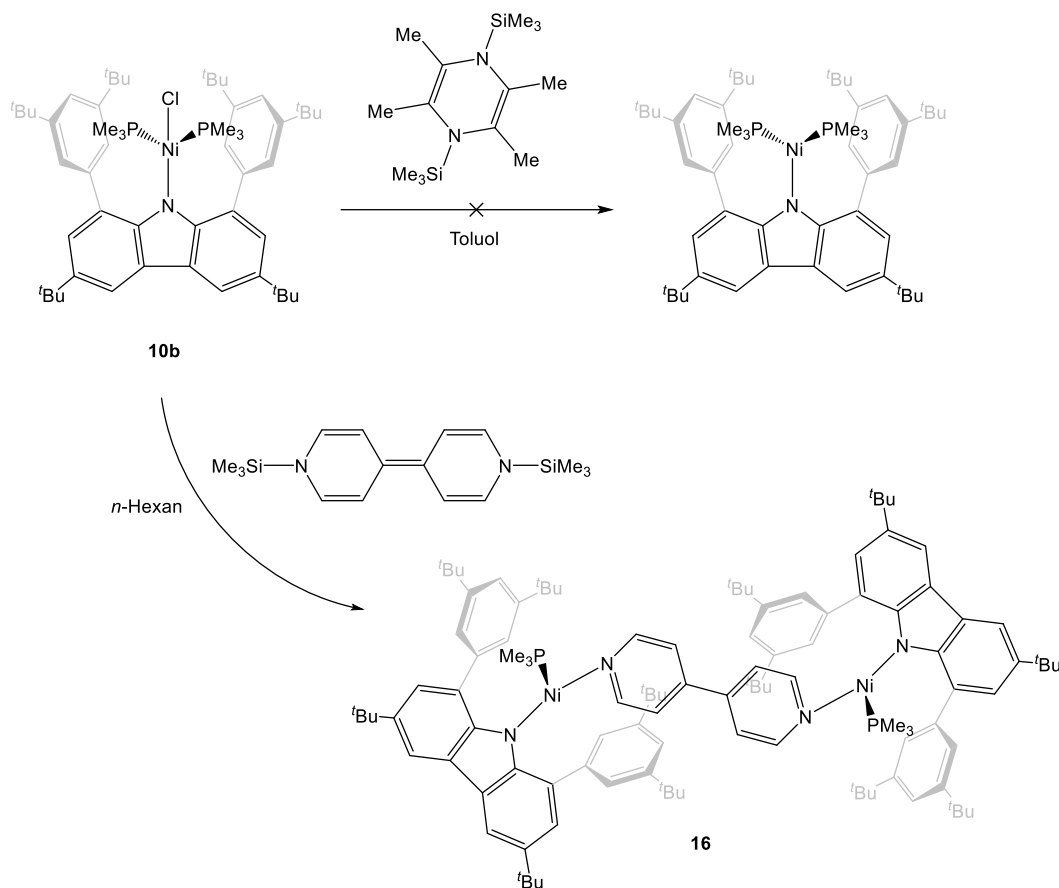
5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle



Schema 5.8: Vergleich von Reduktion mit Mashima-Reagenzien und konventionellen Methoden, sowie einige typische Mashima-Reagenzien (modifizierte Abbildung nach [116] und [117]).

Die meist aus einem 2,5-Cyclohexadien oder einem 1,4-Diaza-2,5-cyclohexadien aufgebauten Mashima-Reagenzien besitzen je zwei Trimethylsilylgruppen an der 1- und 4-Position (Schema 5.8). Bei Reduktion von Metall-Komplexen entstehen neben der reduzierten Spezies die entsprechenden Aromaten und Trimethylsilylchlorid, welches leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Anhand der Reduktion von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-dichlorid mit verschiedenen Mashima-Reagenzien konnte *Mashima* zeigen, dass mit Pyrazin- und Bipyridin-basierten Systemen eine Stabilisierung der reduzierten Spezies durch eine Koordination der Nebenprodukte als elektronenreiche Liganden stattfand. Dabei konnten Pyrazin- oder Bipyridin-verbrückte dimere Spezies isoliert werden. Im Gegensatz dazu konnten mit substituierten Pyrazinen Chlorid-verbrückte Dimere synthetisiert werden, da aufgrund der sterischen Hinderung der substituierten Pyrazine die Bildung einer verbrückten Spezies nicht möglich war.^[116]

Da die Koordination von Nebenprodukten in potentielle $[\text{dtbpCbzM(I)}]$ -Komplexen vermieden werden sollte, war die erste Intention für die Reduktion der $[(\text{dtbpCbz})\text{MX}]$ -Komplexe substituierte Pyrazin-basierten Mashima-Reagenz zu nutzen. Das Mashima-Reagenz 1-Methyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien (**A**) wurde aufgrund seines positiven Redoxpotentials von +0,83 V gegen Fc/Fc^+ als nicht geeignet für eine Reduktion von Übergangsmetallen eingestuft. Daher wurden die Komplexe **7a**, **8a** und **10b** mit 2,3,5,6-Tetra(methyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadien (**B**) umgesetzt (Schema 5.9).



Schema 5.9: Reduktionsversuch von **10b** mit 2,3,5,6-Tetra(methyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadien und Reduktion mit Bis(trimethylsilyl)-1,1'-dihydro-4,4'-bipyridin.

In allen Versuchen konnte jedoch nach mehreren Tagen Rühren keine Reaktion beobachtet werden. Da 2,3,5,6-Tetra(methyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadien ein Redoxpotential von +0,10 V gegen Fc/Fc^+ besitzt, wird vermutet, dass dieses ebenfalls zu schwach ist beziehungsweise die Triebkraft der Rückbildung von Toluol und Trimethylsilylchlorid nicht stark genug ist, um eine Reaktion zu ermöglichen.

Aufgrund des Ausbleibens einer Reaktion mit **B** sollten nun unsubstituierte Mashima-Reagenzien zur Reduktion getestet werden. Hierzu wurde das hinsichtlich seines Redoxpotentials stärkste Reduktionsmittel 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-dihydro-4,4'-bipyridin (**C**) gewählt (−0,4 V gegen Fc/Fc^+) (Schema 5.9).

Bei der Reaktion des Nickel-Komplexes **10b** mit dem Mashima-Reagenz **C** in *n*-Hexan konnte ein Farbumschlag von grün zu dunkelbraun beobachtet werden. Anschließendes Einengen der Reaktionslösung führte zur Bildung von Kristallen, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei konnte die Bildung der Nickel(I)-Spezies $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-4,4-Bipy})]_2$ (**16**) nachgewiesen werden. Verbindung **16**

5 Heteroleptische Komplexe der 3d-Metalle

kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von **16** ist in Abbildung 5.11 dargestellt, in Tabelle 5.7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel wiedergegeben.

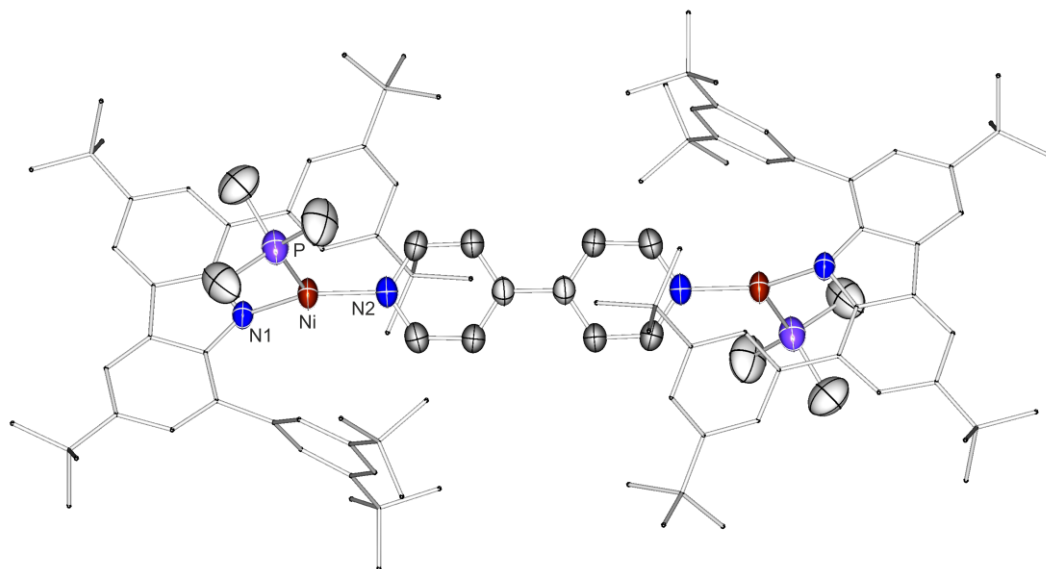


Abbildung 5.11: Molekülstruktur von **16** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

Bei Verbindung **16** werden zwei Nickel(I)-Zentren über ein Bipyridin verknüpft und bilden einen symmetrischen bimetallischen Komplex, in welchem die C1–C1'-Bindung des Bipyridins ein Inversionszentrum bildet. Der ^{dtbp}Cbz-Ligand, sowie ein Trimethylphosphan-Molekül komplexieren zusätzlich je ein Nickel-Ion, sodass sich hier eine Koordinationszahl von 3 für die Metalle ergibt und diese in einer verzerrt trigonal-planaren Geometrie vorliegen. Dabei ist der N1–Ni–N2-Winkel auf 149,66(1)° gestreckt, während die N1–Ni–P- und N2–Ni–P-Winkel auf 102,83(7)° und 107,47(7)° gestaucht sind. Der Abstand zwischen den Nickel-Ionen und dem ^{dtbp}Cbz-Liganden innerhalb der [^{dtbp}CbzM(I)]-Fragmente vergrößert sich im Vergleich zum Edukt nur geringfügig von 1,890(1) Å in **10b** zu 1,893(2) Å in **16**. Das Nickel-Ion ist in Verbindung **16** mit 1,040(3) Å deutlich weiter aus der Ebene des Carbazolrückgrats ausgelenkt als im Edukt **10b**, vermutlich, um den sterischen Druck des Liganden zu verringern und so eine Komplexierung des Bipyridins zu ermöglichen. Wie bereits erwähnt, sind solche Bipyridin-verbrückten Komplexe bereits bei der Reduktion von Titanocendichlorid und Decamethyltitanocendichlorid bekannt.^[116]

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindungen 16.

16	
N1-Ni [Å]	1,893(2)
N2-Ni [Å]	1,904(2)
P-Ni [Å]	2,188(9)
Ni-Ni' [Å]	7,083(3)
N1-Ni-N2 [°]	149,66(1)
N1-Ni-P [°]	102,83(7)'
N2-Ni-P [°]	107,47(7)

6

Alkalimetall-Carbazolide

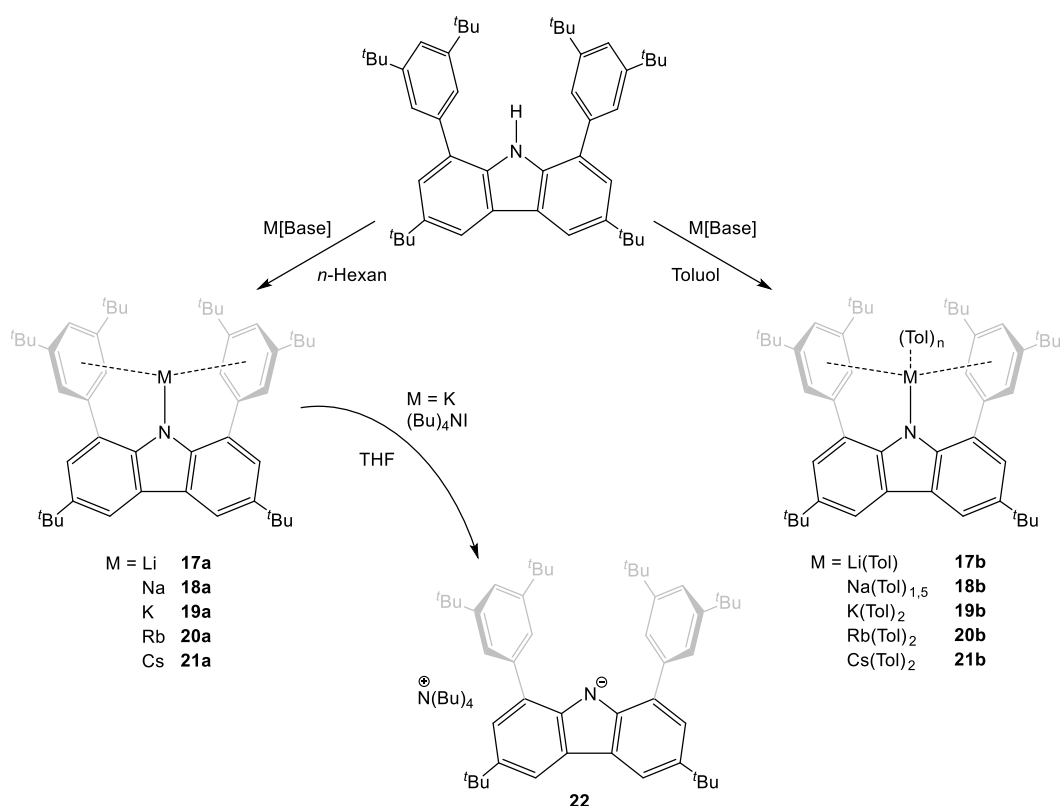
In vorangegangenen Arbeiten der *Hinz*-Gruppe fungierte das Kalium-Carbazolid $[(\text{dtbpCbz})\text{K}]$ zunächst als typisches Edukt für die Synthese von dtbpCbz -basierten Komplexen. Das Kalium-Salz wurde dabei meist direkt in Lösung erzeugt und weiter umgesetzt. Da die dabei gebildeten Lösungen von $[(\text{dtbpCbz})\text{K}]$ eine auffällige, intensiv grün-blaue Lumineszenz zeigten, sollte dieses und darüber hinaus auch die entsprechenden Komplexe der übrigen Alkalimetalle synthetisiert und hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht werden. In diesem Kapitel wird die Synthese der $[(\text{dtbpCbz})\text{M}]$ -Komplexe der Alkalimetalle ($\text{M} = \text{Li}$ bis Cs) beschrieben und deren molekularer Aufbau diskutiert. Ergänzend dazu wird das „nackte“ Carbazolid-Anion als Tetrabutylammonium-Salz betrachtet.

6.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{dtbpCbz})\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Die Synthese der Alkalimetall-Komplexe erfolgte ausgehend vom protonierten Liganden $(\text{dtbpCbz})\text{-H}$ über eine Deprotonierung mit verschiedenen Alkalimetall-Basen. Eingesetzt wurden hierzu die Alkyle Methyllithium (MeLi) und Benzylkalium (BzK) und die Hexamethyldisilazide $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Letztere ermöglichten

6 Alkalimetall-Carbazolide

insbesondere den Zugang zu den schweren Homologen der Reihe, Rubidium und Caesium. Die Synthese der Alkalimetall-Komplexe $[(^{dtbp}Cbz)M]$ ist in Schema 6.1 gezeigt.



Schema 6.1: Synthese von **17a-21a**, **17b-21b** und **22** (Tol = Toluol, $M[Base] = BzK, MeLi, M[N(SiMe_3)_2]$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)).

Der protonierte Ligand $(^{dtbp}Cbz)-H$ wurde mit der entsprechenden Alkalimetallbase vorgelegt und mit *n*-Hexan versetzt. Die entstandene Mischung wurde für drei Tagen bei 70 °C in *n*-Hexan gerührt, anschließend vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet. Dabei konnten Verbindung **17a-21a** als gelbe Feststoffe isoliert werden. Eine analoge Synthese in einem koordinierenden Lösungsmittel wie Benzol, Toluol oder THF, lieferte die Lösungsmittel-koordinierten Analoga. Innerhalb dieser Arbeit wurden die Toluol-koordinierten Verbindungen **17b-21b** betrachtet. Diese können bei erhöhter Temperatur im Vakuum wieder in die Lösungsmittel-freien Komplexe konvertiert werden.

Die Löslichkeit der Alkalimetall-Carbazolide zeigt einen deutlichen Trend: Die Lithium-Carbazolide **1a** und **1b** sind sowohl in Toluol als auch in *n*-Hexan sehr gut löslich. Die Löslichkeit nimmt allerdings mit zunehmender Atommasse der Alkalimetalle erheblich ab,

sodass das Caesium-Carbazolid **5b** in Toluol nur noch mäßig löslich und das Lösungsmittel-freie Caesium-Carbazolid **5a** in *n*-Hexan praktisch unlöslich ist.

Alle Verbindungen sind gelbe Feststoffe und zeigen eine sichtbare Lumineszenz an Tageslicht, welche sich unter UV-Bestrahlung deutlich intensiviert. Des Weiteren sind sie thermisch robust. So schmelzen die Lithium- und Natrium-Carbazolide bei 309 °C (**17a**), 286 °C (**17b**), 173 °C (**18a**) beziehungsweise 201 °C (**18b**). Die Kalium-, Rubidium- und Caesium-Verbindungen (**19a–21a** und **19b–21b**) sind bis 350 °C stabil. Kristallisation der [(^{dtbp}Cbz)M]-Komplexe **17a–20a**, **17b–21b** und **22** in den entsprechenden Lösungsmitteln durch Einengen lieferte Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse tauglich waren. Für den Komplex **21a** konnten aufgrund dessen Unlöslichkeit in *n*-Hexan keine strukturbestimmenden Kristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur des Kalium-Carbazolids **19a** ist bereits aus vorangegangenen Arbeiten bekannt.^[34] Für den Toluolhaltigen Kalium-Komplex **19b** konnten ebenfalls Strukturdaten erhalten werden. Allerdings waren diese von geringer Qualität, sodass sie nur zur Bestimmung der Anzahl der koordinieren Toluol-Moleküle dienen.

Die Molekülstrukturen von **17a** und **20a** sind in Abbildung 6.1 zu sehen. In Tabelle 6.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **17a**, **19a** und **20a** dargestellt.

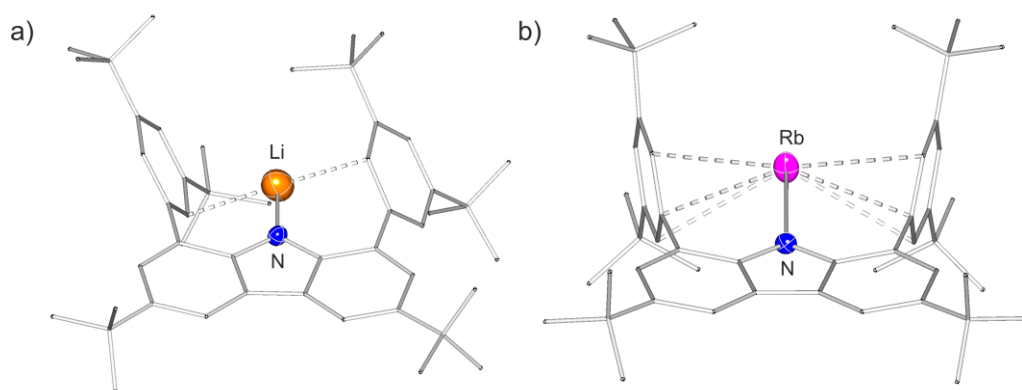


Abbildung 6.1: Molekülstrukturen von a) [(^{dtbp}Cbz)Li] (**17a**), b) [(^{dtbp}Cbz)Rb] (**20a**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

6 Alkalimetall-Carbazolide

Verbindung **17a** und **20a** kristallisierten in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei (**17a**) beziehungsweise einem (**20a**) Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Alkalimetall-Ionen werden durch den Stickstoff-Donor des Carbazolgerüsts über eine σ -Bindung und eine π -Wechselwirkung mit den flankierenden Arylgruppen koordiniert.

Tabelle 6.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **17a**, **19a** und **20a**.

	17a	19a	20a
N–M [Å]	1,877(4)	2,612(1)	2,740(2)
\angle Torsionswinkel	119,9/	93,9/	96,9/
Arylgruppen–Carbazol [°]	54,4	96,1	97,1
C_{ipso} – C_{ipso} [Å]	5,510(2)	5,633(2)	5,652(5)

Die N–M-Bindungslänge steigt von 1,877(4) Å für **17a** (Li) über 2,612(1) Å für **19a** (K) auf 2,740(2) Å für **20a** (Rb), was den zunehmenden Radius der Alkalimetall-Ionen widerspiegelt. Dies wirkt sich auch auf den Torsionswinkel zwischen der Carbazol-Ebene des ^{dtbp}Cbz-Liganden und den flankierenden Arylgruppen aus. In der Lithium-Verbindung **17a** sind beide Aryle in die gleiche Richtung geneigt und besitzen Torsionswinkel von (119,9°, 54,4°), um die Größe der durch den Liganden gebildeten „Tasche“ zu verringern und eine π -Wechselwirkungen zu etablieren. Dagegen sind die seitlichen Aryle in den schwereren Homologen der Reihe Kalium und Rubidium gegenläufig geneigt, weichen aber nur geringfügig von 90° ab. So ergeben sich für Verbindung **19a** Torsionswinkel von 93,9° und 96,1° und für Verbindung **20a** Torsionswinkel von 96,9° und 97,1°. Dies zeigt, dass das Kalium-Kation nahezu perfekt in die „Tasche“ des ^{dtbp}Cbz-Liganden passt. Beim Rubidium-Ion sind die Arylgruppen etwas stärker nach außen gewinkelt, um ausreichend Platz für das noch größere Rubidium-Ion zu bieten. Dies spiegelt sich auch im Abstand zwischen den C_{ipso} -Atomen der Arylringe des Carbazols wider, welcher von 5,510(2) Å (**17a**) über 5,633(2) Å (**19a**) auf 5,652(5) Å (**20a**) zunimmt. Folglich interagiert das Lithium-Ion in Verbindung **17a** eher mit einzelnen Kohlenstoffatomen der flankierenden Aryle des ^{dtbp}Cbz-Liganden, während die schwereren Kalium- und Rubidium-Ionen in den Komplexen **19a** und **20a** durch die

gegenläufige Anordnung der seitlichen Aryle, eine Wechselwirkung mit dem gesamten π -System dieser eingehen.

Der Natriumkomplex $[(\text{dtbpCbz})\text{Na}]$ (**18a**) unterscheidet sich in seinem molekularen Aufbau im Festkörper von den übrigen Komplexen der Reihe. Verbindung **18a** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von **18a** ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Tabelle 6.2 zeigt ausgewählte Bindungslängen der Verbindung.

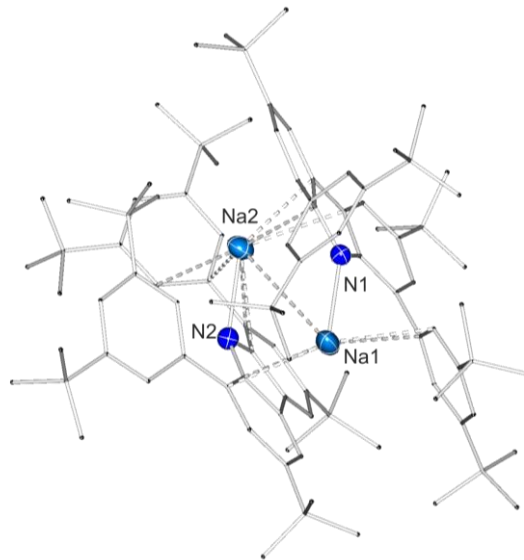


Abbildung 6.2: Molekülstruktur von $[(\text{dtbpCbz})\text{Na}]_2$ (**18a**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

Überraschenderweise liegt das Natrium-Carbazolid als unsymmetrisches Dimer vor. Zwei coplanar angeordnete Carbazolide werden durch zwei Natrium-Ionen verbrückt. Diese ragen aus der Carbazol-Ebene heraus. Es besteht je ein enger N–Na-Atomabstand von $\text{Na1-N1} = 2,338(2)$ und $\text{Na2-N2} = 2,331(2)$ Å, sowie eine Wechselwirkung mit einer der flankierenden Arylgruppen. Dabei liegen die Na–N-Bindungslängen in ihrer Größenordnung zwischen dem Lithium-Carbazolid **17a** und dem Kalium-Carbazolid **19a**. Weiterhin wechselwirkt Na1 mit einem der sechsgliedrigen Ringe ($\text{Na1-Zentroid}_{\text{Carb2}} 2,640$ Å) des anderen Carbazol-Liganden, während Na2 eine ähnliche Wechselwirkung mit dem zentralen fünfgliedrigen Heterocyclus ($\text{Na2-Zentroid}_{\text{Carb1}} 2,639(8)$ Å) des jeweils anderen Carbazols aufweist. Der Na1–Na2-Abstand beträgt $4,100(1)$ Å.

6 Alkalimetall-Carbazolide

Tabelle 6.2: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **18a**.

18a	
N1–Na1 [Å]	2,338(2)
N2–Na2 [Å]	2,331(2)
Na1–Zentroid _{Carb2} [Å]	2,640(9)
Na2–Zentroid _{Carb1} [Å]	2,639(8)
Na1–Na2 [Å]	4,100(1)

Erfolgt die Synthese der Carbazolid-Verbindungen in Toluol statt in *n*-Hexan, werden die Lösungsmittel-stabilisierten Analoga $[(\text{dtbpCbz})\text{M}(\text{Tol})_n]$ der entsprechenden Komplexe erhalten. Die Zahl der koordinierenden Toluol-Moleküle steigt dabei mit der Größe des Alkalimetall-Kations von 1 in **17b** (Li), 1,5 in **18b** (Na) auf 2 für **19b** (K), **20b** (Rb) und **21b** (Cs). Die Molekülstrukturen der Toluol-koordinierten Komplexe sind in Abbildung 6.3 gezeigt. In Tabelle 6.3 die relevanten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen aufgeführt. Im Vergleich zu den Lösungsmittel-freien Alkalimetall-Carbazoliden (**17a–20a**) ragen die Metallionen in **17b–21b** deutlich aus der Ebene des dtbpCbz-Liganden heraus, woraus eine geringere sterischen Abschirmung durch den dtbpCbz-Liganden resultiert. Die Li–N-Bindungslänge ist gegenüber **17a** geringfügig verlängert (1,877(3) Å für **17a** und 1,879(3) Å für **17b**). Sie ist dabei allerdings kürzer als in den THF-haltigen Lithium-Carbazolid-Komplexen (2,028(6) Å) von *Kays*.^[89] Die Rb–N-Bindungslänge ist dagegen im Toluol-Komplex **20b** (2,808(5) Å) deutlicher länger als in **20a** (2,741(3) Å). Das Caesium-Carbazolid **21b** besitzt aufgrund des größten Ionen-Radius auch den größten Abstand zum Carbazol–N von 2,948(4) Å. Die Metallatome sind um 24,3° (**17b**), 42,2° (**18b**), 42,6° (**20b**) und 39,2° (**21b**) aus der Carbazol-Ebene ausgelenkt und weichen folglich um 0,84 Å (**17b**), 1,52 Å (**18b**), 1,90 Å (**20b**) beziehungsweise 1,84 Å (**21b**) von dieser ab.

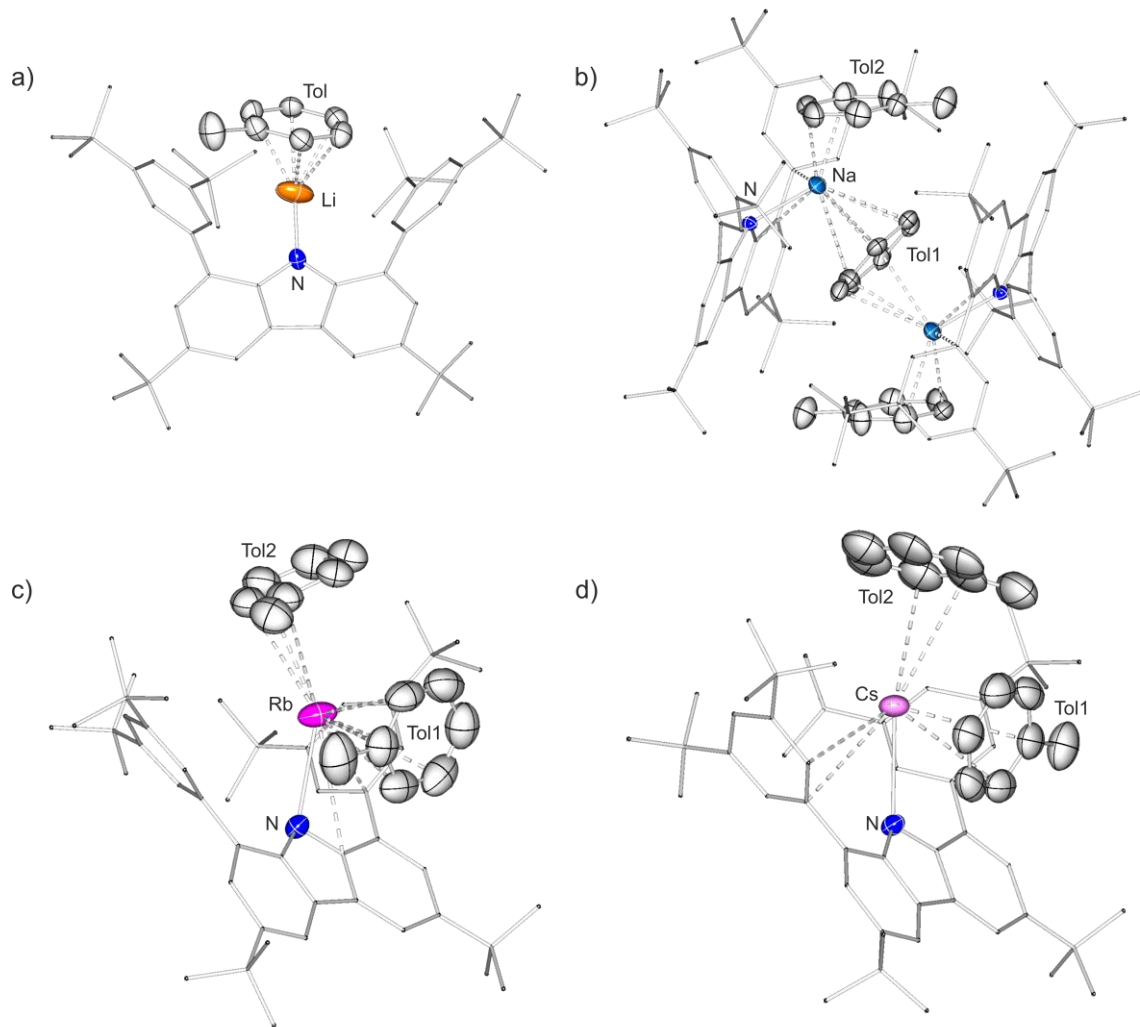


Abbildung 6.3: Molekülstrukturen von a) $[(\text{dtbpCbz})\text{Li}(\text{Tol})]$ (**17b**), b) $[(\text{dtbpCbz})\text{Na}(\text{Tol})_{1,5}]$ (**18b**) c) $[(\text{dtbpCbz})\text{Rb}(\text{Tol})_2]$ (**20b**) und d) $[(\text{dtbpCbz})\text{Cs}(\text{Tol})_2]$ (**21b**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

Das Toluol-koordinierte Natrium-Carbazolid **18b** stellt auch hier einen strukturellen Ausreißer dar, da es im Gegensatz zu den übrigen monomeren Carbazoliden erneut als Dimer vorliegt. Dabei werden zwei dtbpCbz-Na -Einheiten, die je mit einem Toluol-Molekül abgesättigt sind, über ein weiteres Toluol-Molekül verbrückt, sodass sich im Gesamten eine Koordination von 1,5 Toluol-Molekülen pro Natrium-Ion ergibt. Das Zentroid des verbrückenden Toluol-Moleküls bildet dabei ein Inversionszentrum. Die N–M-Bindungslängen verkürzen sich etwas von 2,338(2) Å und 2,331(2) Å (**18a**) zu 2,271(1) Å (**18b**). Die Bindungsverkürzung steht im Gegensatz zu dem Trend einer Bindungsverlängerung in den übrigen Komplexen der Reihe.

6 Alkalimetall-Carbazolide

Tabelle 6.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **17b-21b**.

	17b	18b	20b	21b
N–M [Å]	1,879(3)	2,2713(1)	2,808(5)	2,948(4)
M–Zentroid _{Tol1} [Å]	2,124(4)	2,639(2)	3,325(9)	3,493(7)
M–Zentroid _{Tol2} [Å]	/	3,055(1)	3,425(9)	3,541(7)
M–Carb [Å]	0,84	1,52	1,90	1,84
∠ M–Carb [°]	24,3	42,2	42,6	39,2

Zusätzlich zu den Alkalimetall-Carbazoliden wurde das „nackte“ Carbazolid-Anion synthetisiert. „Nackt“ bedeutet hierbei, dass sich in der Koordinations-„Tasche“ des ^{dtbp}Cbz-Liganden kein Metall-Ion befindet und dieses als [^{dtbp}Cbz]⁻ vorliegt. Dafür wurde das Kalium-Carbazolid in THF mit Tetrabutylammonium-iodid umgesetzt. Das Gemisch wurde für drei Tagen bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan gewaschen, filtriert und erneut im Vakuum getrocknet. Dabei konnte [N(Bu)₄][^{dtbp}Cbz] als gelber lumineszenter Feststoff erhalten werden.

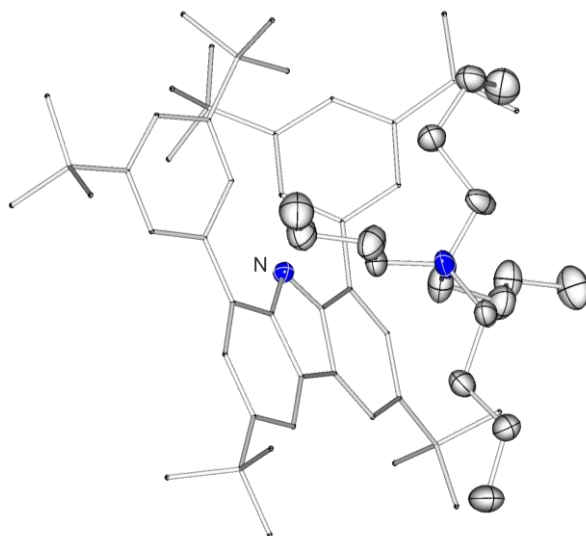


Abbildung 6.4: Molekülstruktur von [N(Bu)₄][^{dtbp}Cbz] (**22**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Heteroatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben.

Anschließende Kristallisation in heißem THF lieferte Kristalle, die zu einer Strukturbestimmung *via* Einkristallröntgendiffraktometrie geeignet waren. Die Molekülstruktur von **22** ist in Abbildung 6.4 gezeigt.

In Verbindung **22** liegt der Carbazolid-Ligand als „nacktes“ Anion mit dem Tetrabutylammonium-Kation als Gegenion außerhalb der Ligandentasche vor. Die flankierenden Arylgruppen sind in die gleiche Richtung gedreht und weisen Torsionswinkel zur Carbazol-Ebene von $26,8^\circ$ und $121,4^\circ$ auf.

Das Tetrabutylammonium-Carbazolid **22** in *n*-Hexan und Toluol fast unlöslich und selbst in THF nur schwer löslich und zersetzt sich bei 235°C .

6.2 Spektroskopische Untersuchungen

6.2.1 NMR-Charakterisierung

Die ^1H -NMR-Spektren der Lösungsmittel-freien Alkalimetallkomplexe sind in Abbildung 6.5 dargestellt und zeigen einen durchgängig ähnlichen Aufbau. Im aliphatischen Bereich zwischen 1 ppm und 2 ppm ist den ^tBu -Protonen der Arylgruppen und des Carbazolrückgrats je ein Singulett zuzuordnen. Im aromatischen Bereich zwischen 7 ppm und 9 ppm können den *para*- und *ortho*-CH der Arylgruppen und den $\text{C}^{2,7}\text{H}$ und $\text{C}^{4,5}\text{H}$ des Carbazolrückgrats jeweils ein Satz von 4 Resonanzen zugeordnet werden. In Tabelle 6.4 sind die ^1H -NMR-Resonanzen wiedergegeben.

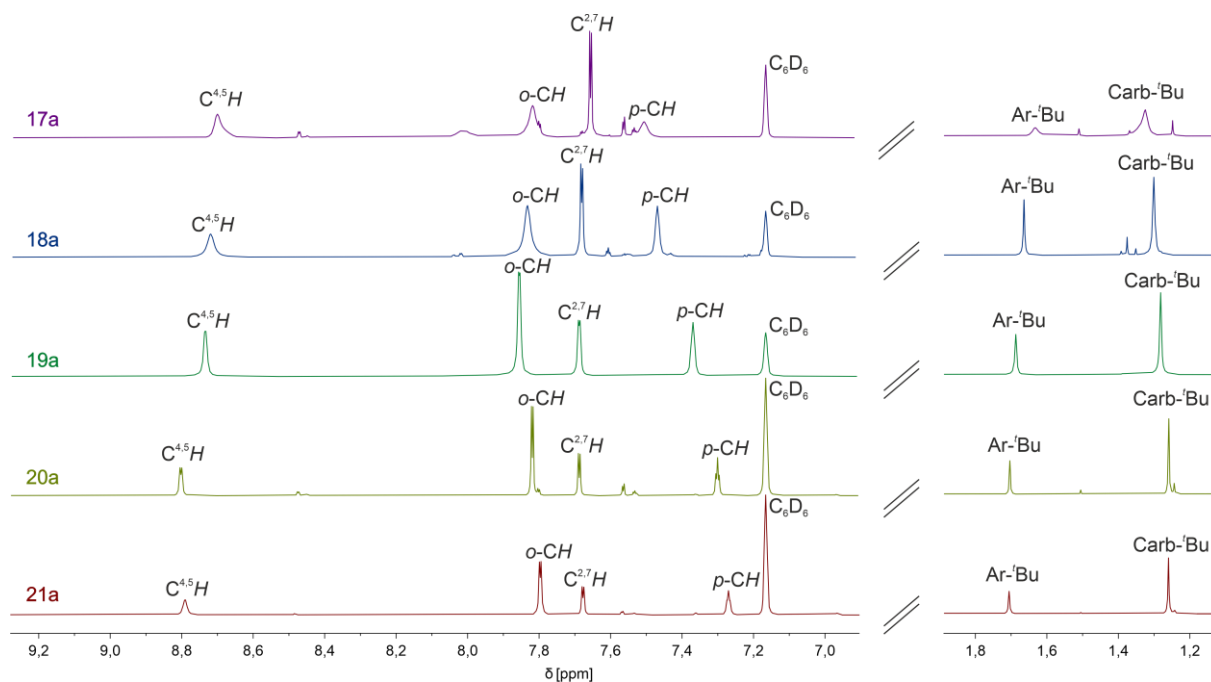


Abbildung 6.5: Relevante Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **17a-21a**. Die Intensitäten der Resonanzen wurden zur besseren Übersicht angepasst.

Die Spektren zeigen einen kontinuierlichen Trend für drei der Resonanzen in der Reihe von **17a** bis **21a**. Während das Singulett der Aryl-*tert*-butyl-Gruppen (**17a**: 1,63 ppm, **18a**: 1,66 ppm, **19a**: 1,69 ppm, **20a**: 1,70 ppm, **21a**: 1,71 ppm) und das Dublett mit steigender Atommasse des Alkalimetalls zunehmend tieffeldverschoben auftreten (**17a**: 8,70 ppm, **18a**: 8,71 ppm, **19a**: 8,73 ppm, **20a**: 8,80 ppm, **21a**: 8,78 ppm), verschiebt sich die Resonanz der *para*-

Protonen gleichermaßen in das Hochfeld (**17a**: 7,50 ppm, **18a**: 7,46 ppm, **19a**: 7,36 ppm, **20a**: 7,29 ppm, **21a**: 7,26 ppm).

Tabelle 6.4: ^1H -NMR-Resonanzen der Verbindungen **17a–21a**. Die Tief- beziehungsweise Hochfeldverschiebung der Signale ist mit steigender Atommasse des Alkalimetalls mit Rot beziehungsweise Grün gekennzeichnet.

δ [ppm]	17a	18a	19a	20a	21a
Carb- t Bu	1,32	1,30	1,27	1,26	1,26
Ar- t Bu	1,63	1,66	1,69	1,70	1,71
<i>p</i> -CH	7,50	7,46	7,34	7,29	7,26
$\text{C}^{2,7}\text{H}$	7,65	7,68	7,68	7,68	7,67
<i>o</i> -CH	7,81	7,83	7,82	7,81	7,79
$\text{C}^{4,5}\text{H}$	8,70	8,71	8,78	8,80	8,78

Aufgrund der Ähnlichkeit aller Spektren kann gefolgert werden, dass die im Festkörper gezeigten Koordinationsunterschiede in Lösung nicht bestehen bleiben. So geht die dimere Struktur von Verbindung **18a** in Lösung vermutlich in eine monomere Form über. Der Lösungsmittel-freie Caesium-Carbazolid-Komplex **21a** konnte zwar nicht im Festkörper charakterisiert werden, jedoch wird, aufgrund der Ähnlichkeit seines ^1H -NMR-Spektrums mit denen der Carbazolide **17a–20a**, von der Bildung der monomeren Spezies [$(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cs}$] ausgegangen.

Die Toluol-Komplexe **17b–21b** haben nahezu die gleichen ^1H -NMR-Resonanzen für die entsprechenden Protonen.

Da das Tetrabutylammonium-Carbazolid **22** in Benzol nahezu unlöslich und in THF nur wenig löslich ist, konnte ein aussagekräftiges Spektrum nur in THF- d_8 erhalten werden. Die ^1H -NMR-Resonanzen liegen dabei bei vergleichbaren chemischen Verschiebungen wie die der Verbindungen **17a–21a**.

6.2.2 Photolumineszenz-Messungen

Da die synthetisierten Komplexe **17-22** allesamt eine ausgeprägte Lumineszenz besitzen, wurden Photolumineszenz-emissions- (PL) und der Photolumineszenz-anregungs-Messungen (PLE) durchgeführt. Die PL- und PLE-Messungen aller Proben wurden im festen Zustand bei Raumtemperatur in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Roesky* von Frederic Krätschmer durchgeführt.

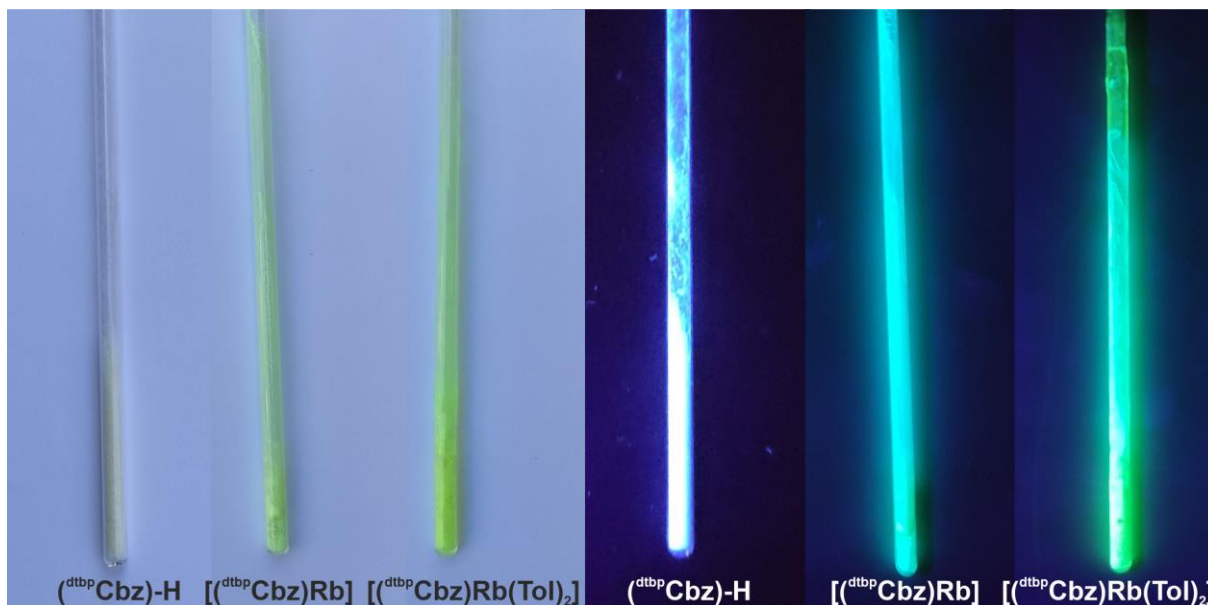


Abbildung 6.6: Vergleich der optischen Erscheinung (dtbpCbz)-H und den Rubidium-Carbazoliden [(dtbpCbz)Rb] **20a** und [(dtbpCbz)Rb(Tol)₂] **20b** bei Anregung mit Tageslicht (links)- und UV-Licht (rechts).

Der protonierte Ligand ist ein farbloser Feststoff, der unter UV-Anregung eine violett-blaue Photolumineszenz mit einem Emissionsmaximum bei 385 nm, einer Quantenausbeute von 9 % und einer Lebensdauer des angeregten Zustands von 2 ns zeigt.

Im Gegensatz dazu sind alle untersuchten Carbazolid-Verbindungen gelbe Feststoffe mit sichtbarer grün-blauer Photolumineszenz, wie am Beispiel der Rubidium-Carbazolide [(dtbpCbz)Rb] **20a** und [(dtbpCbz)Rb(Tol)₂] **20b** in Abbildung 6.6 deutlich wird. Ein leichter Unterschied der Lumineszenz von Lösungsmittel-kordinierten und -freien Komplexen ist ebenfalls sichtbar.

Die Spektren der PL- und PLE-Messungen sind in Abbildung 6.7 gezeigt. In Tabelle 6.5 ist eine Übersicht der Photolumineszenzparameter der Verbindungen **17a-21a**, **17b-21b** und **22** wiedergegeben.

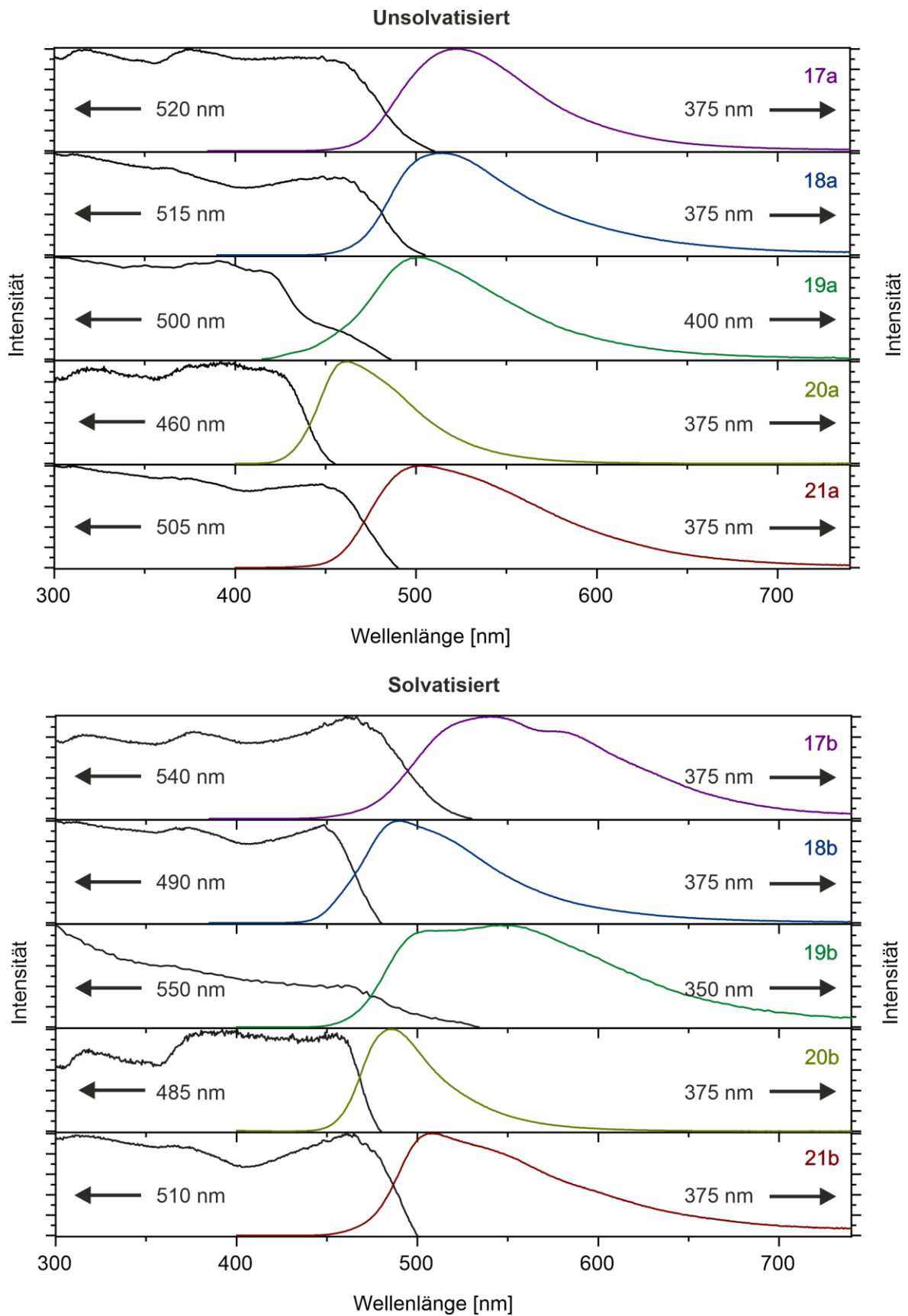


Abbildung 6.7: PLE- und PL-Spektren der Toluol-freien (**17a–21a**, oben) und Toluol-komplexierten (**17b–21b**, unten) Alkalimetall-Carbazolide im Festkörper bei 295 K.

Die PLE-Messungen aller Verbindungen im Festkörper zeigen einen breiten und überlagerten Bandensatz unterhalb von 500 nm, was mit der gelben Farbe der Verbindungen übereinstimmt. Bei UV-Anregung zeigen die Komplexe im Festkörper je eine breite Photolumineszenz-Bande. Die Energie der Maxima steigt von $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Li}]$ zu $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Rb}]$ kontinuierlich an, sodass für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Li}]$ (**17a**) ein Maximum bei 520 nm, für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Na}]$ (**18a**) bei 515 nm, für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{K}]$ (**19a**) bei 500 nm und für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Rb}]$ (**20a**) bei 460 nm beobachtet wird. Für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cs}]$ (**21a**) ist die Energie des Maximums auf 505 nm abgesenkt. Ein vergleichbarer Trend wird für die Toluol-komplexierten Komplexe beobachtet, sodass für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Li}(\text{Tol})]$ (**17b**) zwei überlagerte Emissionsbanden bei 540 nm und 580 nm auftreten, $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Na}(\text{Tol})_{1,5}]$ (**18b**) zwei überlagerte Banden bei 490 nm und 515 nm aufweist, für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{K}(\text{Tol})_2]$ (**19b**) ein Maximum bei 550 nm und für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Rb}(\text{Tol})_2]$ (**20b**) bei 485 nm vorliegt. Für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Cs}(\text{Tol})_2]$ (**21b**) verringert die Energie des Maximums wie auch beim Lösungsmittel-freien Analoga und ist bei 510 nm lokalisiert.

Die Quantenausbeuten sind im Allgemeinen für die Toluol-freien Komplexe höher, was darauf hindeutet, dass die zusätzlich koordinierten Toluol-Moleküle weitere strahlungslose Relaxationswege ermöglichen. Die Quantenausbeute erhöht sich in den Komplexen **17–21** mit steigender Atommasse der Alkalimetalle. So zeigen die Alkalimetall-Carbazolide von Lithium und Natrium (**17a** und **18a**) eine Quantenausbeute von 12 % und 9 %, während sich diese für die Komplexe der schwereren Homologen, Kalium und Rubidium (**19a** und **20a**) von 18 % bis zu 29 % erhöht. Auch für die Toluol-koordinierten Verbindungen **17b–20b** steigen die Quantenausbeuten mit steigender Ordnungszahl und Atommasse, sodass für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Li}(\text{Tol})]$ (**17b**) eine Quantenausbeute von 8 %, für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Na}(\text{Tol})_{1,5}]$ (**18b**) eine Quantenausbeute von 12 % für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{K}(\text{Tol})_2]$ (**19b**) eine Quantenausbeute von 14 % und für $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{Rb}(\text{Tol})_2]$ (**20b**) eine Quantenausbeute von 17 % erhalten wird.

Erwartete Ausnahme dieser allgemeinen Trends sind die beiden Natriumverbindungen **18a** und **18b**, da sich ihre Molekülstrukturen vom Rest der Reihe unterscheiden. Der Lösungsmittel-freie Komplex **18a** ist ein unsymmetrisches Dimer und zeigt erwartungsgemäß niedrigere Quantenausbeuten als die restlichen monomeren Komplexe dieser Reihe. Der Toluol-beihaltende Komplex **18b** zeigt eine Emission bei höherer Energie als innerhalb der

Reihe erwartet werden würde und ist die einzige Verbindung, die einen verbrückenden Toluol-Liganden besitzt.

Die unerwartete Ausnahme innerhalb der Reihe sind die Caesium-Verbindungen **21a** und **21b**, die vergleichsweise niedrige Quantenausbeuten von je 3 % im Festkörper aufweisen.

Tabelle 6.5: Übersicht über die Photolumineszenzparameter von $(^{dtbp}Cbz)-H$, den Alkalimetall-Carbazoliden **17a/b–21a/b** und **22**.

	$\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]	$\Phi_{\text{Lösung}}$ [%]	λ_{ex} [nm]	$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm]	τ_{FL} [ns]
$(^{dtbp}Cbz)-H$	9		350	385	2
17a	12		375	520	14
17b	8	100	375	540/ 580	13
18a	9		375	515	14
18b	12	87	375	490/ 515	13
19a	18		400	500	14,5
19b	14	80	350	550	11
20a	29		375	460	9
20b	17	95	375	485	8
21a	3		375	505	3
21b	3	30	375	510	4
22	15	76	375	520	21

Die Gruppe um *Roesky* verwendete einen chiralen Iminophosphonamid-Liganden, um dimere Komplexe von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium sowie einen polymeren Caesium-Komplex als Co-Kristall des Dimers herzustellen, welche alle thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) zeigen.^[118] In dieser Serie wurden Quantenausbeuten in der Reihe der Komplexe von Lithium zu Caesium von 8 %, 36 %, 21 %, 21 % und 3 % bei Raumtemperatur beobachtet, wobei wiederum die Caesium-Komplexe die niedrigsten Quantenausbeuten und die schnellste Relaxationen zeigten. In diesem Fall wurde eine unterschiedliche Kristallisation als Erklärung angeführt, was im Falle der Alkalimetall-Carbazolide jedoch nicht der ausschlaggebende Faktor sein kann.

In Lösung weisen die Carbazolid-Komplexe deutlich höhere Quantenausbeuten für die Fluoreszenz auf. Die Fluoreszenzmessungen in Lösung wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Feldmann* von Mark Rutschmann durchgeführt. Da die Lumineszenz-Messungen hierfür als Toluol-Lösungen der Alkalimetall-Carbazolide durchgeführt wurden, wird angenommen, dass es sich bei der lumineszierenden Spezies um die Toluol-haltigen Komplexe des Typs $[(^{dtbp}Cbz)M(Tol)_n]$ (**17b–20b**) handelt. Die gemessenen Quantenausbeuten reichen von 100 % für die Lithium-Verbindung bis zu 87 %, 80 % und 95 % für die Natrium-, Kalium- und Rubidium-Komplexe. Die Caesium-Verbindung zeigt eine deutlich geringere Quantenausbeute von 30 %.

Die Lebensdauer des angeregten Zustands verringert sich mit steigender Atommasse, so dass für die Lithium- und Natrium-Carbazolide **17a** und **18a** Lebensdauern von 14 ns sowie für **17b** und **18b** Lebensdauern von 13 ns beobachtet werden. Für die schwereren Homologen verkürzen sich die Lebensdauern von 14,5 ns und 11 ns für die Kalium-Carbazolide **19a** und **19b**, über 9 ns und 8 ns für die Rubidium-Carbazolide **20a** und **20b** bis zu 3 ns und 4 ns für die Caesium-Carbazolide **21a** und **21b**. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte ein zunehmender Beitrag von d-Atomorbitalen des Metalls zu den angeregten Zuständen sein, was so effizientere strahlungslose Relaxationswege ermöglichen würde. In der oben erwähnten Arbeit von *Roesky* zeigte ebenfalls die Caesium-Verbindung die schnellste Relaxation des angeregten Zustands. Als Ursache für dieses Phänomen wurde ein unterschiedliches Koordinationsverhalten vorgeschlagen, das durchaus eine Rolle spielen kann.^[118]

Das Tetrabutylammonium-Salz **22** zeigt ein vergleichbares Emissionsmaximum bei 520 nm und eine Quantenausbeute von 15 % im Festkörper, sodass diese ziemlich genau in der Mitte der beobachteten Werte der Alkalimetall-Carbazolide liegt. Die Lebenszeit der Fluoreszenz ist dabei mit 21 ns deutlich verlängert. Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit wurde die Quantenausbeute in Lösung von **22** in THF untersucht und dabei ein Wert von 76 % beobachtet.

6.3 Computerchemische Untersuchungen

Um die experimentellen Ergebnisse der Photolumineszenz-Messungen von den Lösungsmittel-freien Komplexe der Alkalimetalle **17a-21a**, sowie **22** zu bestätigen, wurden TD-DFT-Rechnungen (PBE0/def2SVP/GD3) von Dr. Alexander Hinz durchgeführt. Dabei wurde der protonierte Ligand (^{dtbp}Cbz)-H ebenfalls in die theoretischen Untersuchungen miteinbezogen. Für diesen wurden die Absorptionen mit der niedrigsten Energie berechnet, welche bei 334 nm, 303 nm und 284 nm liegen. Dies stimmt mit der optische Erscheinung einer farblosen Verbindung überein. Für das Carbazolid-Anion werden die drei Absorptionen mit der niedrigsten Energie bei 436 nm, 395 nm und 352 nm vorhergesagt, was in Übereinstimmung mit einer gelben Verbindung ist, da die breiten Banden bis in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums reichen. Die neutralen Carbazolide **17a-21a** besitzen mehrere berechnete Absorptionen im Bereich von 370 nm–430 nm beziehungsweise 370 nm–490 nm, je nach genutztem Basissatz. Eine Übersicht ist in Tabelle 6.6 gegeben.

Tabelle 6.6: Berechnete Absorptionsenergien und Emissionsenergien (PBE0/def2SVP/GD3). Bei mit * gekennzeichneten Verbindungen wurde der Basissatz PBE0/lanL2DZ/GD3 zur Berechnung verwendet.

	λ_{ex1} [nm]	λ_{ex2} [nm]	λ_{ex3} [nm]	λ_{em} [nm]
(^{dtbp} Cbz)-H	334	303	284	376
[^{dtbp} Cbz] ⁻	436	395	352	509
17a	423	392	379	
18a	Monomer	425	410	401
	Dimer	407	389	375
19a	426	420	412	
20a*	494	414	401	
21a	441	424	404	
21a*	492	416	401	

Der Natrium-Komplex **18a** ist zwar aufgrund seines Vorliegens als unsymmetrisches Dimer im Festkörper eine struktureller Ausnahme innerhalb der Reihe von **17a–21a**, jedoch erfolgen die Anregungen größtenteils von je einem Liganden-Rückgrat zu den jeweiligen Arylgruppen des Liganden, welche das N-koordinierte Metallatom flankieren. Daher kann auch Verbindung **18a** im Wesentlichen als zwei unabhängige monomere Einheiten betrachtet werden und es kommt zu keiner signifikanten Änderung der Absorptionsbanden.

Als Modelle für die Emissionsspektren wurden der protonierte Ligand (^{dtbp}Cbz)-H und das „nackte“ Carbazolid-Anion in **22** betrachtet. Die hierfür berechneten Emissionsmaxima bei 376 nm und 509 nm sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten von 385 nm für (^{dtbp}Cbz)-H und 520 nm für den Komplex **22**.

Das Modell des Carbazolid-Anions zeigt, dass die beiden Emissionsbanden mit der geringsten Energie von den Übergängen HOMO→LUMO und HOMO→LUMO+1 dominiert werden (Abbildung 6.8). Sowohl im LUMO als auch im LUMO+1 gibt es einen Beitrag mit einer π -bindenden Komponente zwischen der Carbazol-Einheit und den flankierenden Arylen. Folglich wird in den angeregten Zuständen der Verdrillungswinkel der Aryle spitzer.

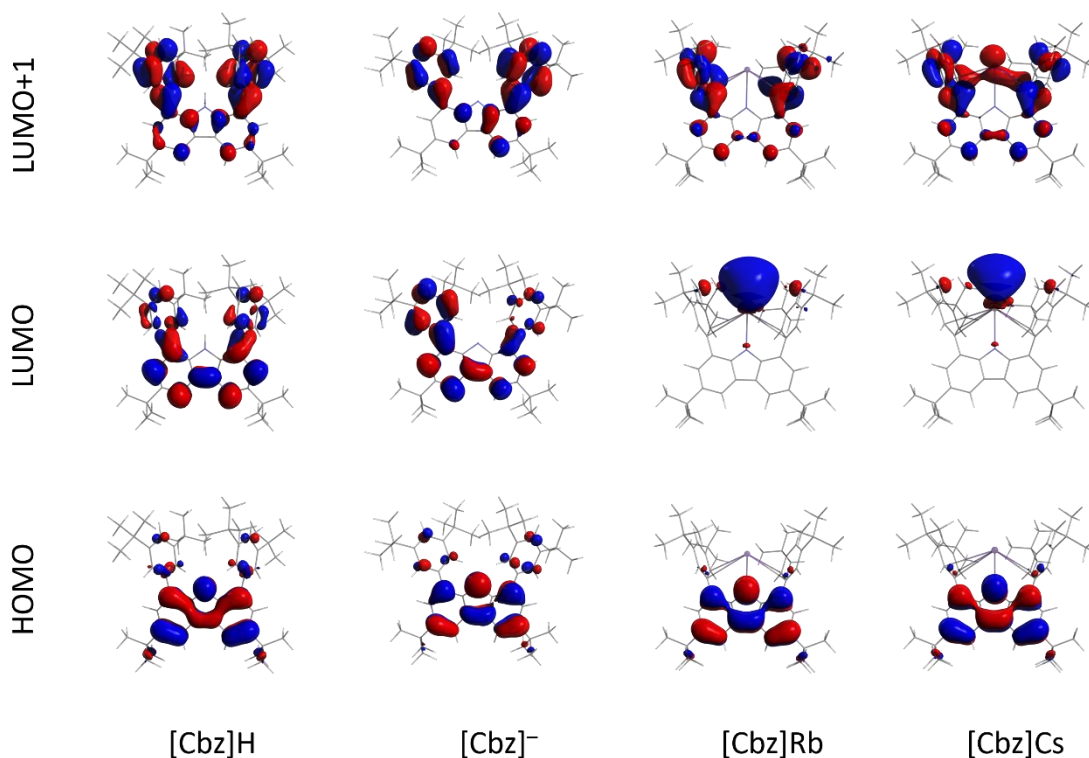


Abbildung 6.8: Ausgewählte Orbitale von (^{dtbp}Cbz)-H, [^{dtbp}Cbz]⁻, [(^{dtbp}Cbz)Rb] (**20a**) und [(^{dtbp}Cbz)Cs] (**21a**).

Bei den Verbindungen **19a**, **20a** und **21a** wird das LUMO von s-Orbitalen des Metallions dominiert, aber das LUMO+1 zeigt immer noch den oben erwähnten π -Bindungsbeitrag (Abbildung 6.8). Sobald zwischen den Aryl-Einheiten ein Metall-Ion koordiniert ist, wird die Drehbewegung der Verdrillung behindert. Daher nimmt die Lebensdauer des angeregten Zustands vom beobachteten Maximalwert des freien ^{dtbp}Cbz-Anions bis hin zum Kontaktionenpaar mit dem schwersten Metall ab. Dies spiegelt sich in den experimentell ermittelten Lebensdauern der Komplexe **17a–21a** und **22** wider, die von maximal 21 ns bis minimal 3 ns reichen.

Für die Caesium-Verbindung **21a** könnte jedoch noch ein anderes Phänomen zur im Vergleich schnellen Relaxation des angeregten Zustands beitragen. Die Beteiligung von d-Atomorbitalen des Metall-Ions am LUMO+1 wird in Abbildung 6.8 erkennbar und ist eine klare Diskrepanz zwischen **21a** und allen anderen Carbazolid-Verbindungen **17a–20a**. Die erstaunlich kurze Lebensdauer des angeregten Zustands in diesem Fall könnte genau auf diese Wechselwirkung zurückzuführen sein.

7

Zusammenfassung und Ausblick

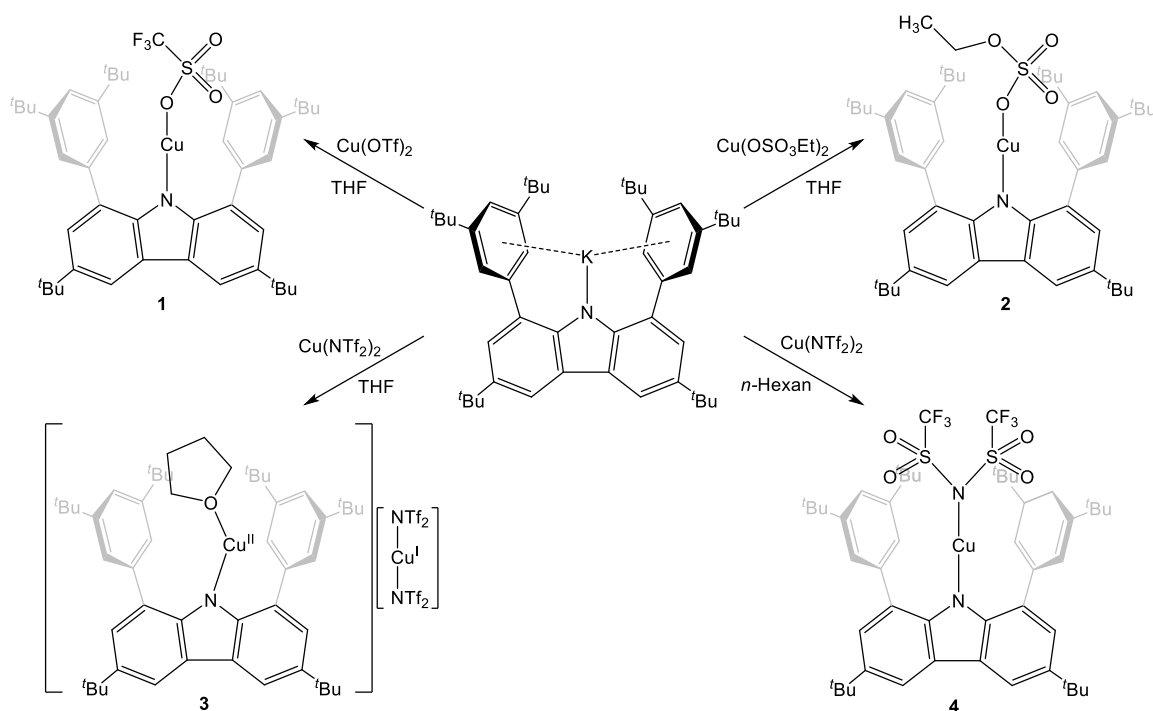
Ziel dieser Arbeit war es, den ^{dtbp}Cbz-Liganden zur Stabilisierung niedrig koordinierter Komplexe in verschiedenen Bereichen des Periodensystems anzuwenden. Dabei ließen sich zwei Teilgebiete formulieren.

Zum einen konnte der ^{dtbp}Cbz-Ligand bei der Darstellung diverser Komplexe der 3d-Übergangsmetalle genutzt werden, wobei sich dieses Teilgebiet nochmals in die Arbeiten zu zweifach koordinierten Kupfer-Komplexen sowie der Untersuchung der Folgechemie von Donor-stabilisierten Komplexen der 3d-Reihe von Mangan bis Nickel unterteilen lassen. Zum anderen wurden einfach koordinierte Alkalimetall-Carbazolide dargestellt und im Hinblick auf ihre Lumineszenzeigenschaften untersucht.

In Kapitel 4 wurden ausgehend von dem Kalium-Salz [CbzK] vier neuartige zweifach koordinierte heteroleptische Kupfer-Komplexe des Typs [^(dtbp)CbzCuX] mit einem formal zweifach positiv geladenen Kupfer-Ion synthetisiert und strukturell charakterisiert (Schema 7.1). Die paramagnetischen Komplexe **1–4** weisen jeweils eine EPR-Resonanz mit einem g-Faktor nahe zwei, sowie eine Hyperfein-Kopplung zu einem Stickstoff- und einem Kupfer-Kern auf. DFT-Rechnungen zeigen, dass bei den Komplexen **1–4** ein hoher Anteil der Spindichte des ungepaarten Elektrons des Kupfer(II)-Ions auf das Rückgrat des Liganden ausgelagert wird. Dahingehend konnten nur Komplexe mit einem Spindichten-Anteil von

7 Zusammenfassung und Ausblick

weniger als 0,17 e isoliert werden. Versuche, heteroleptische Komplexe auf Basis des ^{dtbp}Cbz-Liganden mit Spindichten höher als 0,17 e am Kupfer-Ion zu synthetisieren, zeigten die Bildung einer radikalischen Spezies mit Hyperfeinkopplung zu einem Stickstoffkern, was auf die Entstehung eines Carbazolyl-Radikals ohne Komplexierung eines Kupfer-Ions hindeutet.

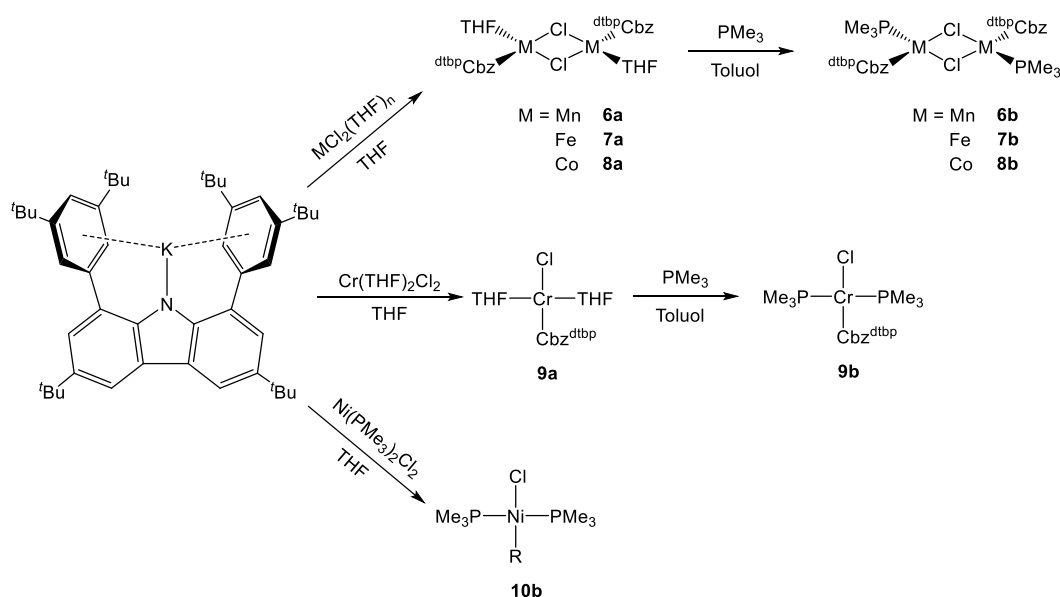


Schema 7.1: Synthese der zweifach koordinierten Kupfer-Komplexe **1-4**.

Aufgrund dessen sowie der Redoxaktivität des ^{dtbp}Cbz-Liganden wurde eine anschließende Untersuchung der Oxidationsstufe des Kupfer-Ions *via* XANES-Spektroskopie durchgeführt. Dabei konnte klar zwischen der energetischen Lage der Absorptionskanten der Komplexe **1-4** im Vergleich zu einem strukturell äquivalenten Kupfer(I)-Komplex [^{dtbp}Cbz)CuPPh₃] **5** differenziert werden. Für den literaturbekannten linearen Kupfer(II)-Komplex [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂] wurde eine vergleichbare energetische Lage der Absorptionskante gefunden. Der für Kupfer(II)-Verbindungen charakteristische Vorkanten-Peak wurde in den Komplexen **1-4** allerdings nicht beobachtet. Weitere Vergleiche der Ergebnisse aus UV/Vis- und EPR-Spektroskopie sowie DFT-Analysen mit dem literaturbekannten linearen Kupfer(II)-Komplex und Carbazolyl-Organo-Radikalen ergeben, dass sich die Oxidationsstufe der Kupfer-Ionen in den [^{dtbp}Cbz)CuX]-Komplexen zwischen +1 und +2 einordnen lässt.

In Kapitel 5 konnten die bereits bekannten THF-stabilisierten dimeren [RMX]-Komplexe [^{dtbp}Cbz)M(THF)(μ-Cl)]₂ der Metalle Mangan (**6a**), Eisen (**7a**) und Cobalt (**8a**), sowie der

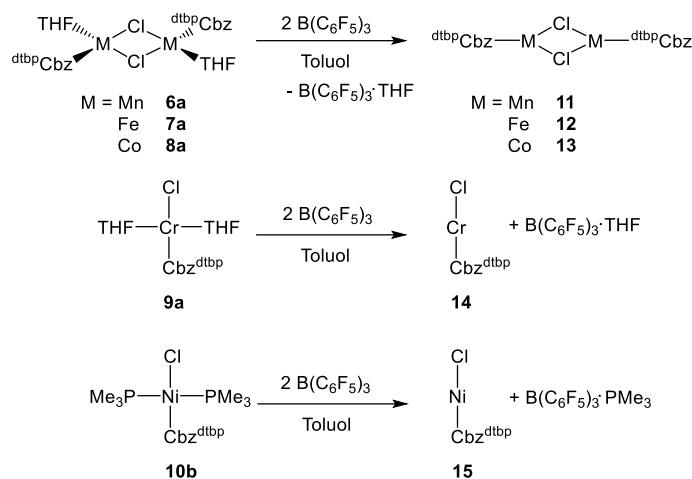
monomere Chromkomplex $[(\text{dtbpCbz})\text{Cr}(\text{THF})_2(\text{Cl})]$ (**9a**) durch Reaktion mit Trimethylphosphan in die Phosphan-stabilisierten Analoga $[(\text{dtbpCbz})\text{M}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**6b**), Fe (**7b**), Co (**8b**)) und $[(\text{dtbpCbz})\text{Cr}(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})]$ (**9b**) konvertiert werden. Zusätzlich wurde mittels der Phosphan-basierten Nickel(II)-Vorstufe $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2]$ ein monomeres Nickel-Komplex $[(\text{dtbpCbz})\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})]$ (**10b**) synthetisiert (Schema 7.2). Die Phosphan-Komplexe wurden *via* Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und zeigen ähnliche optische und magnetische Eigenschaften, wie ihre Vorläufer. Der Nickel-Komplex liegt im Gegensatz zu den übrigen Komplexen in einem Low-Spin Zustand vor und ist diamagnetisch.



Schema 7.2: Synthese der THF-stabilisierten Komplexe **6a–9a** und Konvertierung dieser in ihre Phosphan-Analoga **6b–9b**, sowie Synthese eines Phosphan-stabilisierten Nickel-Komplexes **10b**.

Der Einsatz der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erlaubte die Abstraktion der stabilisierenden THF-beziehungsweise Phosphan-Moleküle aus den Komplexen **6a–9a** und **10b**. Für die dimeren Verbindungen konnten dabei die entsprechenden Molekülstrukturen der dreifach koordinierten Komplexe $[(\text{dtbpCbz})\text{M}(\mu\text{-Cl})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**11**), Fe (**12**), Co (**13**)) erhalten werden (Schema 7.3).

7 Zusammenfassung und Ausblick



Schema 7.3: Synthese der Verbindungen **11–15** durch Abstraktionen der Lewis-Donoren mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

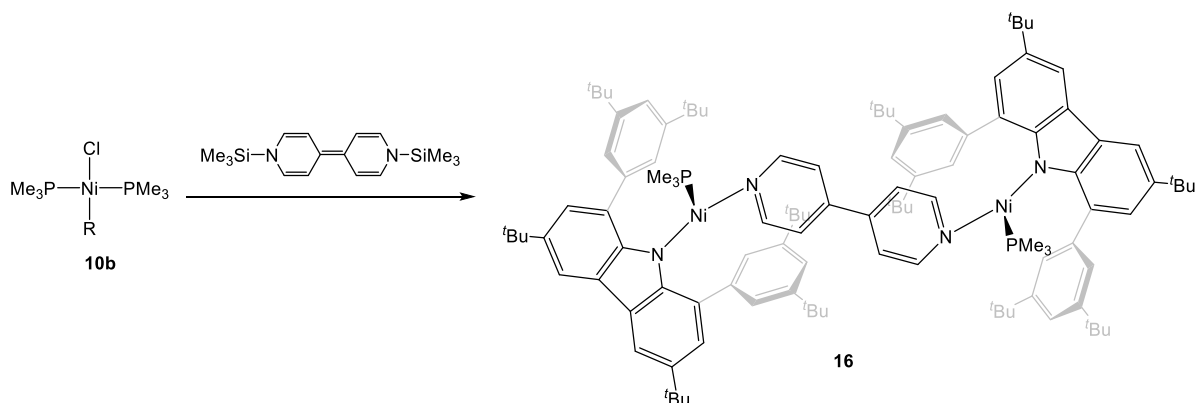
Für die monomeren Chrom- und Nickel-Komplexe konnte bislang noch keine Charakterisierung der Festkörperstruktur durchgeführt werden, allerdings wurden die entsprechenden $\text{THF} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - und $\text{PMe}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukte aus den jeweiligen Reaktionsmischungen isoliert, sodass dahingehend von der der Bildung der zweifach koordinierten Komplexe $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{MCl}]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**14**), Ni (**15**)) ausgegangen wird.

Eine anschließende Abstraktion der Halogenide aus den Donor-freien Komplexen wäre durchaus interessant, da sich so vermutlich einfach koordinierte Kationen ausbilden würden. Erste Versuche hierfür wurden bereits mit Silber-Salzen schwach koordinierender Anionen $[\text{Ag}][\text{wca}]$ ($\text{wca} = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$) durchgeführt. Allerdings konnten innerhalb dieser Versuche bislang keine Kristalle erhalten werden, die eine Strukturbestimmung ermöglichten, sodass die Reaktionen innerhalb dieser Arbeit nicht diskutiert wurden.

Die Reduktion der Übergangsmetallkomplexe (**8–10**) zu $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{M}(\text{I})]$ -Komplexen zeigte einige Problematiken auf. Eine Reduktion *via* Kalium-basierter Reduktionsmittel, wie sie in der Literatur häufig zu finden ist, war aufgrund der hohen Affinität des Liganden das Kalium-Carbazolid auszubilden nicht möglich. Jedoch wiesen auch andere gängige Reduktionsmittel, wie beispielsweise Jones' Magnesium(I)-Dimer nicht die gewünschte Reaktivität auf.^[35] Durch die Reduktionsversuche mit Samarium(II)-iodid und Magnesiumanthracen kann vermutet werden, dass sowohl die Wahl der Halogenide sowie die der Donor-Moleküle der $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{MX}]$ -Komplexe einen signifikanten Einfluss auf die Reaktivität der eingesetzten Reduktionsmittel hat. In dieser Hinsicht könnte eine breit angelegte Reaktivitätsstudie verschiedener Kombinationen aus Halogeniden, Donoren und

Reduktionsmitteln vermutlich zu einer gezielten und erfolgreichen Darstellung von $[\text{dtbpCbzM(I)}]$ -Komplexen führen.

Die Reaktion mit Na/NaCl als alternatives Alkalimetall-basiertes Reduktionsmittel lieferte erste Hinweise für eine erfolgreiche Durchführung einer Reduktion. Jedoch konnten erst, durch den Einsatz von „salzfreien“ Reduktionsmittel nach *Mashima*, Kristalle erhalten werden, die eine Strukturbestimmung der gebildeten Verbindung ermöglichten und die erfolgreiche Darstellung des Nickel(I)-Komplexes $[(\text{dtbpCbz})\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-4,4-Bipy})]_2$ (**16**) bestätigten (Schema 7.4).

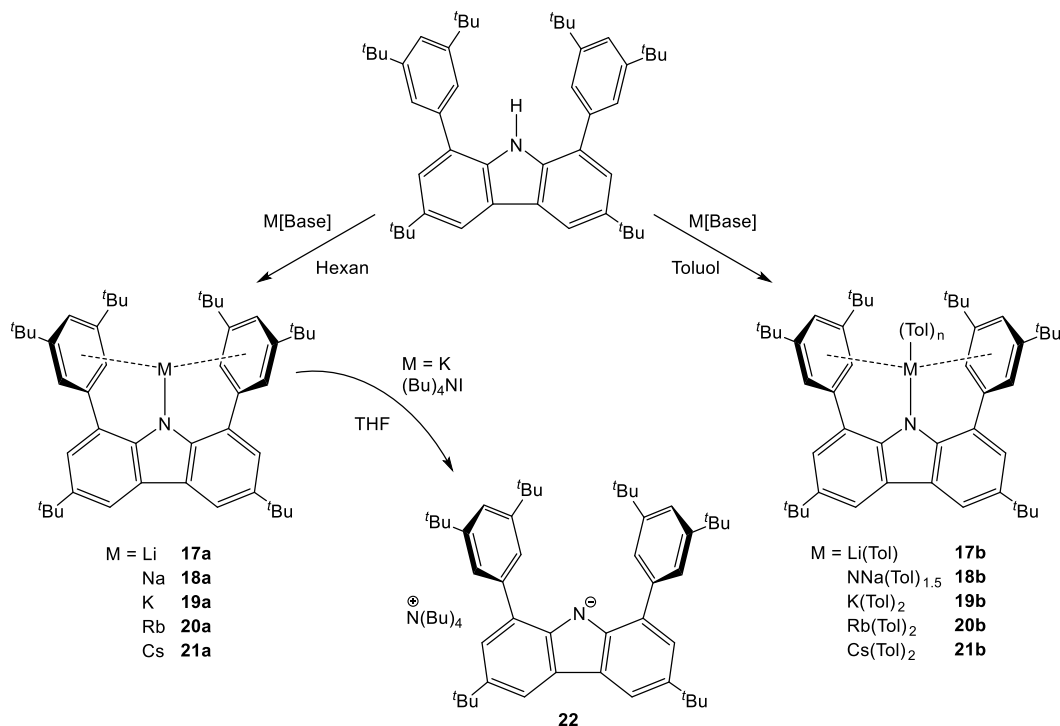


Schema 7.4: Synthese der Nickel(I)-Komplexes **16** durch Reduktion von Verbindung **10b** mit dem Mashima-Reagenz 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-dihydro-4,4'-bipyridin.

Hierbei wäre eine Erweiterung dieses Reaktionsprinzips auf weitere N-Donor basierte Mashima-Reagenzien wie zum Beispiel das 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadien interessant. Weiterhin könnte auch die Abstraktion der Trimethylphosphan-Gruppe im Nickel-Komplex **16** zur Verringerung der Koordinationszahl am Nickel(I)-Ion führen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Kapitel 6 behandelte die Synthese und Untersuchung von ^{dtbp}Cbz-Komplexen der Alkalimetalle. Dabei wurden die Lösungsmittel-freien einfach koordinierten (**17a–21a**) und Toluol-koordinierten Komplexe (**17b–21b**) der Reihe von Lithium bis Caesium synthetisiert und charakterisiert (Schema 7.5). Zusätzlich dazu wurde das „nackte“ Carbazolid-Anion als Tetrabutylammonium-Salz (**22**) dargestellt.



Schema 7.5: Synthese der Lösungsmittel-freien- (**17a–21a**) und Toluol-komplexierten-Verbindungen (**17b–21b**) der Alkalimetalle, sowie des „nackten“ Carbazolid-Anions als Ammoniumsalz **22**. (Tol = Toluol, M[Base] = BzK, MeLi, M[N(SiMe₃)₂] (M = Li, Na, K, Rb, Cs).

Während die Carbazolide im Falle der Alkalimetalle Lithium, Kalium, Rubidium und Caesium in beiden Serien monomere Komplexe ausbildeten, zeigten die Natrium-Komplexe **18a** und **18b** ein ungewöhnliches Verhalten. Verbindung **18a** liegt in der Festkörperstruktur als dimerer Komplex vor und **18b** bildet einen Toluol-verbrückten Komplex aus. Da sich die Natrium-Komplexe NMR-spektroskopisch nicht vom Rest der Reihe unterscheiden, wird vermutet, dass diese strukturellen Unterschiede in Lösung nicht gegeben sind.

Alle Verbindungen zeigen eine deutliche Lumineszenz mit Emissionsmaxima im Bereich von 540 nm bis 460 nm. Die Emission steigt energetisch in der Reihenfolge $[(^{dtbp}Cbz)]^- < [(^{dtbp}Cbz)Li] < [(^{dtbp}Cbz)Na] < [(^{dtbp}Cbz)K] < [(^{dtbp}Cbz)Rb]$. Eine Ausnahme in diesem Trend ist der Caesium-Komplex. Die Quantenausbeuten im Festkörper steigen, je schwerer das

Metallatom ist, auf bis zu 29 % für $[(\text{dtbpCbz})\text{Rb}]$. Der Caesium-Komplexes bildet hierbei wiederum eine Ausnahme und weist die niedrigste Quantenausbeute von 3 % auf. In Toluol-Lösung zeigen sowohl das Lithium- als auch das Rubidium-Carbazolid Quantenausbeuten von nahezu 100 %. Die Lebensdauern der angeregten Zustände nehmen mit zunehmender Atommasse des Metalls ab. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte ein zunehmender Beitrag von d-Atomorbitalen des Metalls zu den angeregten Zuständen sein, was effizientere strahlungslose Relaxationswege ermöglicht.

Die Carbazolide der Alkalimetalle wurden innerhalb dieser Arbeiten ausgiebig erforscht. Untersuchungen inwiefern sich die Fluoreszenzeigenschaften dieser Komplexe nutzen lassen, wären jedoch von großem Interesse. Da insbesondere die schweren Homologen dieser Reihe thermisch sehr robust sind, wären sie potentielle Kandidaten für Leuchtstoffe oder könnten innerhalb von photokatalytischen Reaktionen Anwendung finden.

8

Experimenteller Teil

8.1 Arbeitstechniken

Sofern nicht anders angegeben wurden Reaktionen mittel Schlenk-Technik an einer Vakuum-line, unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt.^[119] Langfristige Lagerung und Einwaage oxidationsempfindlicher Stoffe wurde unter Argonatmosphäre in einer Glovebox der Firma MBraun (Typ MB200G LMF auto sowie Typ UNILab LMF der Firma MBraun) und einer Gloveox der Firma GS (Typ GS MEGA M-Line) vorgenommen.

8.2 Reagenzien und Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Toluol, Diethylether, THF und *n*-Hexan wurden in einer Umlaufdestillation über Kalium und Natrium mit Benzophenon, *n*-Pentan über Kalium Natrium mit Tetraglyme und Benzophenon, und Fluorbenzol über Calciumhydrid getrocknet. Die deuterierten Lösungsmittel C₆D₆ und THF-*d*₈ wurden durch mehrtägige Lagerung über einem 3 Å Molekularsieb beziehungsweise über mehrtägiges Rühren über einer Natrium/Kalium-Legierung getrocknet, in kleinen Mengen in ein mittels Schlenk-Technik

ausgeheiztes Schlenk-Rohr mit Young-Ventil überkondensiert, durch dreimaliges einfrieren und anlegen von Vakuum entgast und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

Der protonierte Ligand (^{dtbp}Cbz)-H^[34] sowie die Reagenzien BzK^[120], [Cu{N(SiMe₃)Dipp}₂]^[90], B(C₆F₅)₃^[121], K/KI^[113], Na/NaCl^[113], [(HC(MeCNMe)₂)Mg]₂^[113, 122] 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-dihydro-4,4'-bipyridin^[123], Rb[N(SiMe₃)₂]^[124] und Cs[N(SiMe₃)₂]^[124] wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt. Mg[Anthracen]·(THF)₃ und SmI₂(THF)₂ wurden aus dem Arbeitskreis *Feldmann* zur Verfügung gestellt. Alle weiteren Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *ABCR* oder *VWR* bezogen und ohne weitere Aufreinigung in den Synthesen eingesetzt oder aus dem Arbeitskreis *Breher* zur Verfügung gestellt.

8.3 Analytische und spektroskopische Methoden

8.3.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

NMR-Spektren wurde bei 300 MHz an einem Bruker Advance III 300 FT-NMR-Spektrometer beziehungsweise bei 400 MHz an einem Bruker Advance III 400 FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Spektren wurden entsprechend der Empfehlung nach IUPAC referenziert.^[125] Die chemische Verschiebung wurde in Bezug auf Tetramethylsilan (¹H) und 85%ige Phosphorsäure (³¹P) in parts per million (ppm) angegeben. Kopplungskonstanten wurden in Hz angegeben. Eine Kalibrierung erfolgte durch die Resonanzen protischer Rückstände der deuterierten Lösungsmittel.^[126] Zur Charakterisierung der Multiplizität der Spektren wurde eine Singulett als (s), ein Duplett als (d), ein Triplett als (t), ein Quartett als (t) und ein Multipllett als (m) gekennzeichnet.

8.3.2 Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR-Spektroskopie)

Die EPR-spektroskopische Untersuchung wurde an einem Bruker EMXplus X-Band-Spektrometer (Mikrowellenfrequenz von 9.43 GHz), welches mit einem N₂(l)-Kryostaten versehen ist, vorgenommen. Die Spektren wurden mit dem MATLAB/easypin Plugin simuliert.

8.3.3 Cyclovoltammetrie

Cyclische Voltammetrie-Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Argon mit einem EG&G-Potentiostaten (PAR-Modell 263A) und einer elektrochemischen Zelle für empfindliche Verbindungen durchgeführt. Es wurde eine frisch polierte Platinscheibe als Arbeitselektrode, einen Platinstab als Gegenelektrode sowie eine Silber-(Pseudo)-Referenzelektrode und $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ als Elektrolyt. Potentiale wurden gegen das Fc/Fc⁺-Paar (interner Standard) kalibriert.

8.3.4 Elementaranalyse

Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät „Elementar Vario EL“ bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

8.3.5 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an dem ATR-IR-Spektrometer ALPHA (Bruker, Ettlingen) vermessen. Die Probe wurde hierzu auf einen Diamanten gepresst und mit einem ATR-IR-Probenkopf („Attenuated Total Reflexion“, „Abgeschwächte Totalreflexion“) vermessen. Bei den Angaben wurde folgende Unterteilung der Intensitäten der Signale gewählt: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw).

8.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Strukturbestimmung über die Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgte anhand von Einkristallen, die mit einem perfluorierten Polyether-Öl an die Spitze einer Glasfaser unter N₂-Kältestrom auf dem Goniometerkopf montiert wurden. Die Datenaufnahme für die Einkristallstrukturaufklärung erfolgte an einem STOE IPDS 2 Diffraktometers mit einer monochromatischen Strahlenquelle ($\text{MoK}_\alpha = 71 \text{ pm}$) oder an einem STOE Stadivari Diffraktometers mit einer monochromatischen Strahlenquelle ($\text{GaK}_\alpha = 134 \text{ pm}$).

Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden mit SHELXS^[127] oder intrinsischer Phasenseparation mit SHELXT^[128] gelöst, gefolgt von „Full-Matrix-Least-Squares“-Verfeinerung unter Verwendung von SHELXL-2014/7^[129] und der ShelXle-GUI.^[130]

Die graphische Darstellung von Molekülstrukturen erfolgte mit den Programmen Diamond 4.0 und POV-Ray.

8.3.7 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Shimadzu PC-150 UV/Vis-Spektralphotometer und einem Mettler-Toledo Spektralphotometer UV7 in Quarzküvetten ($d = 1 \text{ cm}$) in Lösung aufgenommen. Zum Abzug des Lösungsmittels wurde die Probe relativ zum reinen Lösungsmittel gemessen.

8.3.8 Photolumineszenz-Messungen (PL-Messungen)

PL-Messungen im Festkörper wurden mit einem PTI QuantaMasterTM 8075-22 Fluorometer mit Doppelmonochromator (Horiba Jobin Yvon GmbH) durchgeführt. Feste Proben (kristalline Pulver) wurden als Dispersionen in einer dünnen Schicht aus viskosem Polyfluoretheröl (ABCR GmbH) gemessen, die zwischen zwei 1 mm dünne Quarzplatten gelegt wurde. Letztere wurden auf dem Halter montiert und die Emission wurde bei ca. 30° Winkel zum Anregungslichtstrahl. Zur Detektion wurde ein R928 Photomultiplier (Horiba Jobin Yvon GmbH) verwendet. Alle Emissionsspektren wurden für die wellenlängenabhängige Reaktion des Spektrometers und Detektors korrigiert. Emissionszerfallsspuren wurden mit einer Delta DiodeTM (HORIBA Jobin Yvon GmbH, Modell DD-370, $\lambda_{\text{Exc}} = 370 \text{ nm}$, Pulsbreite 800 ps, Leistung $2 \mu\text{W}$) oder einem PTI XenonFlashTM (vor dem Emissionsmonochromator, Frequenz 300 MHz, Lebensdauer $> 6 \mu\text{s}$) gemessen. Mehrere tausend Spuren wurden erfasst und gemittelt. PL-Quantenausbeuten bei Raumtemperatur wurden mit einer Ulbricht-Kugel aus optischem PTFE, die in die Probenkammer des Spektrometers eingebaut wurde, nach der Methode von *Friend* bestimmt.^[131] Die Unsicherheit dieser Messungen wurde auf $\pm 10 \%$ geschätzt.

PL-Messungen in Lösung wurden mit einer Auflösung von $\pm 1 \text{ nm}$ mit einem Photolumineszenz-Spektrometer Horiba Jobin Yvon SpexFluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon GmbH), ausgestattet mit einer 450-W-Xenonlampe, Doppelmonochromatoren, Ulbricht-Kugel und Photomultiplier als Detektor (90° Winkel zwischen Anregungsquelle und Detektor) durchgeführt. Die Bestimmung des absoluten Quantenausbeute wurde wie von *Friend* vorgeschlagen durchgeführt.^[131] Die diffuse Reflexion der Probe wurde unter Anregung bestimmt. Anschließend wurde die Emission für die jeweilige Anregungswellenlänge gemessen. Die Integration über die reflektierten und emittierten Photonen im Wellenlängenbereich von

390–700 nm mit einer Ulbricht-Kugel ermöglichte die absolute Quantenausbeute -Berechnung. Für die spektrale Leistung der Anregungsquelle, das Reflexionsverhalten der Ulbricht-Kugel und die Empfindlichkeit des Detektors wurden Standardkorrekturen verwendet. Der Quantenausbeute wurde für Proben in Lösung erhalten, die in Quarzglasröhrchen deponiert wurden. Der Probenhalter zur Bestimmung des absoluten Quantenausbeute in einer Ulbricht-Kugel wurde nach *Friend* konstruiert.

8.3.9 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einem digitalen Schmelzpunktgerät von Thermo Fischer Scientific der Serie IA9300 gemessen und sind nicht korrigiert. Reine Proben der Verbindungen wurden vor der Messung unter Argon in ein Kapillarröhrchen eingeschlossen.

8.3.10 XANES-Spektroskopie

Proben wurden in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre als Pulverfilm ein Klebeband aufgetragen und mit einem anderen Klebeband bedeckt, um eine Oxidation während des circa 10 Minuten dauernder Transfer in die Vakuumkammer zur Röntgenabsorption-Spektroskopie zu vermeiden. Cu-K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektren wurden an der SUL-X Beamline der Synchrotronstrahlungsanlage des KIT mit Wiggler als Strahlungsquelle und einem Doppelkristall-Monochromator mit festem Ausgang mit Si(11)-Kristallen zur Abstimmung der Energie gemessen. Die Energieschrittgröße über die XANES-Region betrug 0,3 eV. Die Energie wurde durch Zuordnung des ersten Wendepunkts eines Cu-Metallfolienspektrums zu 8979 eV kalibriert. Die Messungen wurden unter Vakuum durchgeführt, um Oxidation zu vermeiden. Probenspektren wurden mit einem kollimierten Strahl an einer Probenposition von etwa 0,8 x 0,8 mm² im Transmissions- und Fluoreszenzmodus (Cu K α) unter Verwendung von Ionisationskammern und einem Sieben-Element-SDD-Detektor (Rayspec) bei Falcon Electronics aufgenommen. Fluoreszenzspektren wurden für die weitere Datenverarbeitung verwendet, indem Hintergrundkorrekturen vor und nach der Kante unter Verwendung einer linearen bzw. einer Polynomfunktion angewendet wurden.

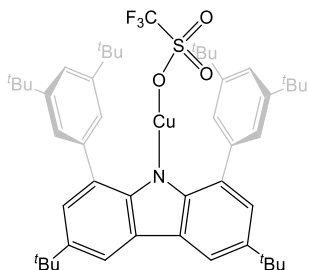
Hintergrundkorrigierte Daten wurden schließlich eins normiert, um einen Vergleich zwischen Spektren zu ermöglichen. Zur Datenverarbeitung wurde das ATHENA-Programm des IFEFFIT-Pakets verwendet (Ravel und Newville, 2005).^[93]

8.3.11 Abbildung chemischer Strukturen

In dieser Arbeit abgebildete chemische Strukturen wurden mit dem Programm Chem Draw Professional 16.0 erstellt.

8.4 Dargestellte Verbindungen

8.4.1 [(^{dtbp}Cbz)CuOTf] (1)



(^{dtbp}Cbz)-H (200 mg, 0,305 mmol) und Benzylkalium (39,6 mg, 0,305 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in THF gelöst. Nach wenigen Minuten war die Bildung von [(^{dtbp}Cbz)K] durch eine gelb fluoreszierende Färbung der Lösung erkennbar, wobei von einer quantitativen Umsetzung zu [(^{dtbp}Cbz)K] ausgegangen wird. Zu dieser Lösung wurde Cu(OTf)₂ (110 mg, 0,305 mmol) zugegeben. Dies bewirkte einen schlagartigen Farbwechsel von gelb zu violett. Das Gemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit Et₂O extrahiert, über einen Spritzenfilter filtriert, erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Verbindung **1** konnte in Form eines dunkelvioletten kristallinen Feststoffs (205 mg, 0,236 mmol, 77 %) erhalten werden. Umkristallisation aus *n*-Hexan lieferte Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren

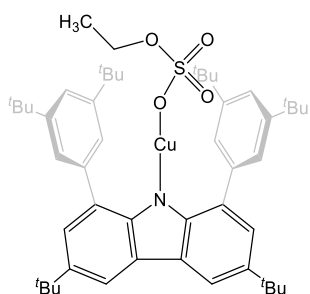
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2955 (s), 2868 (m), 1589 (m), 1533 (m), 1476 (m), 1393 (m), 1362 (s), 1331 (s), 1286 (m), 1261 (m), 1245 (s), 1233 (s), 1196 (vs), 1168 (s), 1056 (s), 1010 (s), 925 (m), 900 (m), 870 (vs), 752 (m), 715 (s), 692 (m), 664 (m), 633 (vs), 592 (m), 578 (m), 565 (m), 529 (m), 513 (m), 481 (m), 456 (m), 432 (m), 416 (s), 409 (s), 400 (s), 392 (s).

Elementaranalyse Gefunden (Berechnet für C₄₉H₆₄CuF₃NO₃S): C 70,33 (67,83), H 6,99 (7,44), N 1,57 (1,61), S 3,16 (3,70).

MS (APCI-) m/z: [M] berechnet 866.39, gefunden 866,8, (APCI+) m/z: [M-OTf] berechnet 717,43, gefunden 717,8, [(^{dtbp}Cbz)-H] ber. 655.51, gefunden 655.8.

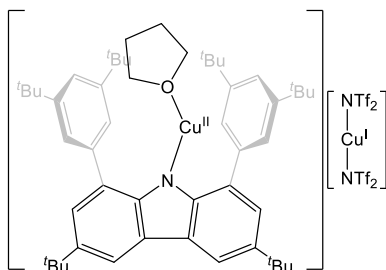
UV/Vis (*n*-Hexan, λ_{\max}): 787 nm ($\epsilon = 1,097 \cdot 10^3 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 550 nm ($\epsilon = 0,670 \cdot 10^3 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

8.4.2 [(^{dtbp}Cbz)CuOSO₃Et₂] (2)



[(^{dtbp}Cbz)K] (150 mg, 0,214 mmol) und Cu(OSO₃Et)₂·2 THF (97,7 mg, 0,214 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in THF gelöst. Dabei war nach wenigen Sekunden ein schlagartiger Farbwechsel von gelb zu violett beobachtbar. Das Gemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit Et₂O extrahiert, über einen Spritzenfilter filtriert, erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Verbindung **2** konnte in Form eines dunkelvioletten kristallinen Feststoffs (110 mg, 0,130 mmol, 61 %) erhalten werden.

UV/Vis (Hexan, λ_{max}): 783 nm, 578 nm.

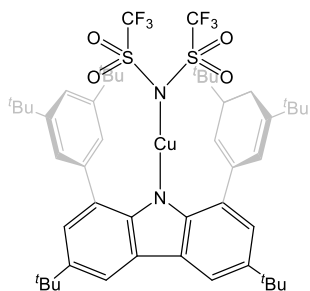
8.4.3 $[(\text{dtbpCbz})\text{Cu}(\text{THF})][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (3)

$[(\text{dtbpCbz})\text{K}]$ (100 mg, 0,142 mmol) und $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2 \cdot 2 \text{AgCl}$ (130 mg, 0,214 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in THF gelöst. Dabei war nach wenigen Sekunden ein schlagartiger Farbwechsel von gelb zu violett beobachtbar. Das Gemisch wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert, über einen Spritzenfilter filtriert, erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Verbindung 3 konnte in Form eines dunkelvioletten kristallinen Feststoffs (41,1 mg, 0,032 mmol, 23 %) erhalten werden. Umkristallisation aus *n*-Hexan lieferte Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Elementaranalyse Gefunden (Berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_4$): C 44,88 (44,34), H 4,29 (64,19), N 3,06 (3,23), S 10,00 (9,86).

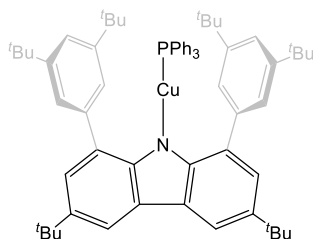
UV/Vis (*n*-Hexan, λ_{max}): 756 nm ($\epsilon = 3,363 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 513 nm ($\epsilon = 2,070 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

8.4.4 [(^{dtbp}Cbz)Cu(NTf₂)] (4)



[(^{dtbp}Cbz)K] (100 mg, 0,142 mmol) und Cu(NTf₂)₂ · 2 AgCl (130 mg, 0,214 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in *n*-Hexan gelöst. Die Mischung wurde für zwei Stunden im Ultraschallbad behandelt, wobei sich eine violette Suspension bildete. Das Gemisch wurde über einen Spritzenfilter filtriert, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Verbindung **4** konnte in Form eines dunkelvioletten kristallinen Feststoffs (91,1 mg, 0,091 mmol, 64 %) erhalten werden. Umkristallisation aus *n*-Hexan lieferte Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

UV/Vis (*n*-Hexan, λ_{max}): 722 nm (ε = 1,997 · 10³ l · mol⁻¹ · cm⁻¹), 513 nm (ε = 1,401 · 10³ l · mol⁻¹ · cm⁻¹).

8.4.5 [(^{dtbp}Cbz)Cu(PPh₃)] (5)

(^{dtbp}Cbz)-H (400 mg, 0,305 mmol), Mesitylkupfer (112 mg/ 0,612 mmol) und PPh₃ (106 mg, 0,609 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in THF gelöst. Die Mischung wurde für fünf Stunden auf 80 °C erhitzt, wobei sich eine goldgelbe Lösung bildete. Das Gemisch wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert, über einen Spritzenfilter filtriert, erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Verbindung 5 konnte in Form eines gelben Feststoffs (340 mg, 0,347 mmol, 57 %) erhalten werden. Umkristallisation aus Et₂O lieferte Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

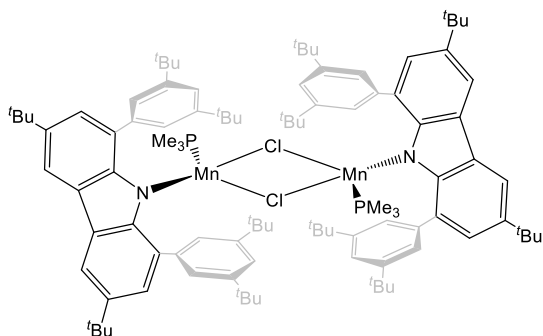
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,26 (s, 36 H, Ar-^tBu), 1,56 (s, 18 H, Carb-^tBu), 6,66 (m, 6H, PPh₃), 6,88 (m, 9 H, PPh₃), 7,51 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, *p*-CH), 7,77(d, J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, C^{2,7}H), 7,85 (d, J_{HH} = 1.8 Hz, 4 H, *o*-CH), 8,63 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, C^{4,5}H).

³¹P-NMR (121,5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 8,37 (s, PPh₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3717 (vw), 3513 (vw), 3057 (vw), 2952 (m), 2903 (vw), 2864 (vw), 1586 (w), 1477 (w), 1435 (w), 1388 (vw), 1360 (w), 1286 (vw), 1267 (vw), 1246 (vw), 1226 (m), 1200 (vw), 1181 (vw), 1097 (w), 1027 (vw), 995 (vw), 923 (vw), 903 (vw), 861 (m), 846 (w), 744 (m), 716 (m), 707 (w), 692 (vs), 643 (w), 616 (vw), 591 (vw), 565 (vw), 554 (vw), 533 (m), 517 (m), 501 (s), 486 (w), 459 (m), 451 (w), 434 (s), 408 (vs), 398 (m), 386 (m).

MS (APCI-) *m/z*: [M-(Ph)₃] berechnet 748,41, gefunden. 749,8/ (APCI+) *m/z*: [M+H] berechnet 980.53, gefunden 980.9.

Elementaranalyse Gefunden (Berechnet für C₆₆H₇₉CuNP): C 80,04 (79,69), H 8,53 (8,50), N 1,33 (1,33).

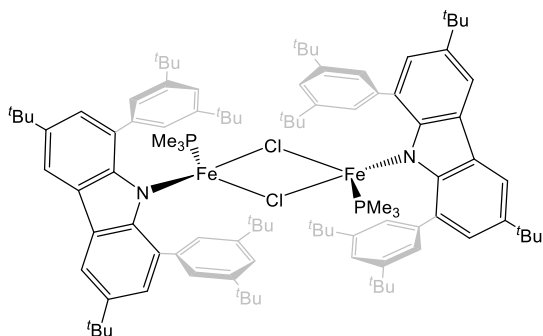
8.4.6 $[(\text{dtbpCbz})\text{Mn}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**6b**)

$(\text{dtbpCbz})\text{-H}$ (300 mg, 0,457 mmol) und Benzylkalium (60,0 mg, 0,457 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in THF gelöst. Nach wenigen Minuten war die Bildung von $[(\text{dtbpCbz})\text{K}]$ durch eine gelb fluoreszierende Färbung der Lösung erkennbar, wobei von einer quantitativen Umsetzung zu $[(\text{dtbpCbz})\text{K}]$ ausgegangen wird. Zu dieser Lösung wurde $\text{MnCl}_2(\text{THF})_2$ (126 mg, 0,466 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine blassgelbe Lösung und weißer Niederschlag bildeten. Das Gemisch wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend mit Toluol extrahiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Die erhaltene Lösung wurde mit PMe_3 (0,1 ml, 0,970 mmol) versetzt und nochmals für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende gelbe Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Verbindung **6b** konnte in Form eines blassgelben Feststoffs (278,8 mg, 0,170 mmol, 74 % bezogen auf 0,5 Äq. $(\text{dtbpCbz})\text{-H}$) erhalten werden. Umkristallisation aus Toluol lieferte Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955 (vs), 2903 (w), 2865 (w), 2225 (vw), 2167 (vw), 2143 (vw), 2052 (vw), 2015 (vw), 2001 (vw), 1987 (vw), 1974 (vw), 1910 (vw), 1590 (m), 1477 (m), 1392 (m), 1361 (vs), 1287 (m), 1246 (s), 1226 (vs), 1202 (w), 1151 (vw), 1074 (vw), 951 (w), 901 (vw), 865 (vs), 845 (m), 787 (vw), 771 (vw), 732 (w), 716 (vs), 699 (m), 674 (vw), 644 (w), 567 (vw), 545 (w), 531 (w), 507 (s).

Elementaranalyse Gefunden (Berechnet für $\text{C}_{102}\text{H}_{146}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_2\text{P}_2$): C 75,28 (74,56), H 8,51 (8,96), N 1,52 (1,71).

Magnetisches Moment μ : 6,65 μ_B

8.4.7 $[(\text{dtbpCbz})\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**7b**)

$(\text{dtbpCbz})\text{-H}$ (300 mg, 0,457 mmol) und Benzylkalium (60,0 mg, 0,457 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in THF gelöst. Nach wenigen Minuten war die Bildung von $[(\text{dtbpCbz})\text{K}]$ durch eine gelb fluoreszierende Färbung der Lösung erkennbar, wobei von einer quantitativen Umsetzung zu $[(\text{dtbpCbz})\text{K}]$ ausgegangen wird. Zu dieser Lösung wurde $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ (110 mg, 0,467 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine trüb gelbe Lösung bildete. Das Gemisch wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Die erhaltene Lösung wurde mit PMe_3 (0,1 ml, 0,970 mmol) versetzt und nochmals über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende orange Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Verbindung **7b** konnte in Form eines orangen Feststoffs (334,7 mg, 0,203 mmol, 88 % bezogen auf 0,5 Äq. $(\text{dtbpCbz})\text{-H}$) erhalten werden. Umkristallisation aus Fluorbenzol lieferte Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

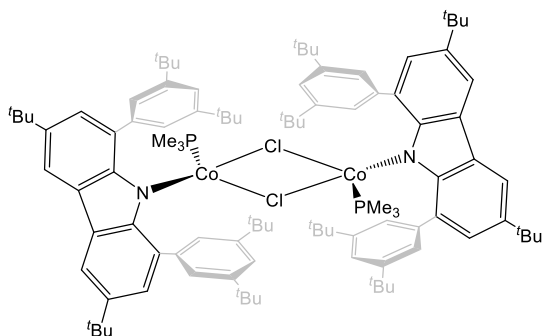
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2954 (vs), 2903 (m), 2866 (w), 1590 (m), 1477 (m), 1462 (m), 1430 (w), 1392 (m), 1360 (vs), 1287 (s), 1270 (w), 1246 (s), 1233 (s), 1202 (m), 948 (m, br), 866 (vs), 851 (w), 844 (w), 731 (vw), 715 (vw), 700 (w), 647 (w), 513 (w), 503 (w), 401 (w).

Elementaranalyse Gefunden (Berechnet für $\text{C}_{102}\text{H}_{146}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_2\text{P}_2$): C 74,32 (74,48), H 8,83 (8,95), N 1,87 (1,70).

UV/Vis λ_{max} : 461 nm.

Magnetisches Moment μ : 5,86 μ_B

8.4.8 [(^tBuPcbz)Co(PMe₃)(μ-Cl)]₂ (**8b**)



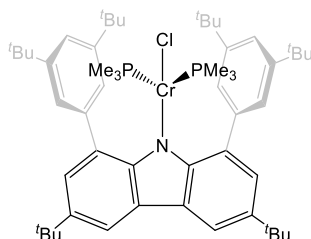
Verbindung **8a** (300 mg, 0,183 mmol) wurde in Toluol gelöst, mit PMe₃ (0,04 ml, 0,390 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende violette Lösung wurde bis zur Kristallbildung eingengt, sodass Verbindung **8b** (39,4 mg, 0,024 mmol, 13 %) in Form von violetten Kristallen erhalten wurde, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2954 (s), 2903 (w), 2866 (w), 1590 (w), 1477 (m), 1429 (vw), 1392 (m), 1361 (s), 1287 (m), 1267 (w), 1245 (m), 1223 (vs), 1203 (w), 1151 (vw), 1075 (vw), 957 (w), 899 (vw), 866 (vs), 845 (m), 787 (vw), 770 (vw), 750 (vw), 732 (w), 715 (s), 699 (w), 677 (vw), 642 (w), 511 (w), 465 (w), 406 (w), 699 (vw), 674 (vw), 644 (vw), 567 (vw), 545 (vw), 531 (vw), 507 (vw).

Elementaranalyse Gefunden (Berechnet für C₁₀₂H₁₄₆Cl₂Co₂N₂P₂): C 73,81 (74,20), H 8,25 (8,91), N 1,42 (1,70).

UV/Vis λ_{max} : 492 nm, 679 nm, 755 nm.

Magnetisches Moment μ : 6,84 μ_B

8.4.9 $[(^{dtbp}Cbz)Cr(PMe_3)_2(Cl)]$ (**9b**)

(^{dtbp}Cbz) -H (300 mg, 0,457 mmol) und Benzylkalium (60,0 mg, 0,457 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in THF gelöst. Nach wenigen Minuten war die Bildung von $[(^{dtbp}Cbz)K]$ durch eine gelb fluoreszierende Färbung der Lösung erkennbar, wobei von einer quantitativen Umsetzung zu $[(^{dtbp}Cbz)K]$ ausgegangen wird. Zu dieser Lösung wurde $CrCl_2(THF)$ (93 mg, 0,479 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine grüne Lösung bildete. Das Gemisch wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Die erhaltene Lösung wurde mit PMe_3 (0,1 ml, 0,970 mmol) versetzt und nochmals über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende dunkelgelbe Lösung bis zur Kristallbildung eingengt, sodass Verbindung **9b** (85 mg, 0,095 mmol, 21 %) in Form von gelben Kristallen erhalten wurde, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

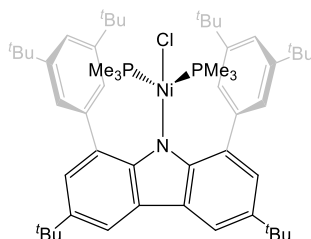
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2961 (w), 2952 (w), 2905 (w), 2866 (vw), 1587 (vw), 1477 (vw), 1461 (vw), 1431 (vw), 1393 (vw), 1362 (w), 1305 (w), 1282 (w), 1226 (vs), 1203 (s), 1149 (s), 1126 (s), 1064 (vw), 982 (s), 958 (w), 945 (w), 900 (vw), 868 (m), 843 (w), 807 (w), 758 (vw), 744 (w), 732 (w), 721 (w), 697 (vw), 676 (vw), 643 (w), 554 (vw), 507, (w, br), 466 (vw).

Elementaranalyse Gefunden (Berechnet für $C_{54}H_{82}ClCrNP_2$): C 72,35 (72,50), H 8,73 (9,24), N 1,23 (1,57).

UV/Vis λ_{max} : 670 nm.

Magnetisches Moment μ : 4,21 μ_B

8.4.10 [(^{dtbp}Cbz)Ni(PMe₃)₂(Cl)] (10b)



(^{dtbp}Cbz)-H (300 mg, 0,457 mmol) und Benzylkalium (60,0 mg, 0,457 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und in THF gelöst. Nach wenigen Minuten war die Bildung von [(^{dtbp}Cbz)K] durch eine gelb fluoreszierende Färbung der Lösung erkennbar, wobei von einer quantitativen Umsetzung zu [(^{dtbp}Cbz)K] ausgegangen wird. Zu dieser Lösung wurde NiCl₂(PMe₃) (130 mg, 0,460 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkelgrüne Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert, über einen Spritzenfilter filtriert, erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Verbindung **10b** konnte in Form eines dunkelgrünen Feststoffs (265,8 mg, 0,295 mmol, 65 %) erhalten werden. Umkristallisation aus *n*-Hexan lieferte Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 0,22 (s, 18 H, *H*-PMe₃), 1,46-1,47 (m, 54 H, Ar-^tBuH, Carb-^tBuH), 7,42 (d, 2 H, C^{2,7}H), 7,70 (t, 2H, *p*-CH), 8,36 (s br, 4H, *o*-CH), 8,46 (d, 2H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 12,6 (s, P(CH₃)₃), 32,0 (s, Ar-C(CH₃)), 32,3 (s, Carb-C(CH₃)), 34,5 (s, Ar-C(CH₃)), 35,5 (s, Carb-C(CH₃)), 115,3 (s, C^{2,7}H), 123,0 (s, *p*-CH), 126,6 (s br, *o*-CH), 128,7 (s, C^{4,5}H), 130,2 (s, C^{4a,4b}), 130,4 (s, C^{1,8}), 138,7 (s, C^{8a,9a}), 145,6 (s, C^{3,6}), 148,0 (s, *i*-C), 150,7 (s, *m*-C).

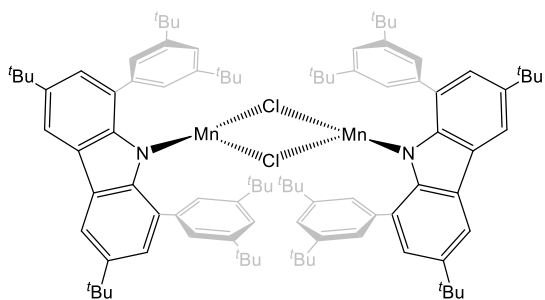
³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -26,90 (s, PMe₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958 (vs), 2866 (w), 1588 (m), 1477 (m), 1426 (vw), 1392 (m), 1361 (s), 1287 (m), 1246 (m), 1223 (vs), 1205 (m), 1176 (w), 900 (vw), 868 (vs), 845 (s), 740 (m), 717 (s), 698 (w), 677 (w), 643 (w), 615 (vw), 496 (w), 448 (vw), 433 (vw), 402 (m), 385 (w), 642 (m), 511 (vs), 465 (m), 406 (s), 699 (w), 674 (vw), 644 (vw), 567 (vw), 545 (vw), 531 (w), 507 (w).

Elementaranalyse Gefunden (Berechnet für C₅₄H₈₂ClNiP₂): C 71,74 (71,96), H 9,29 (9,17), N 1,26 (1,55).

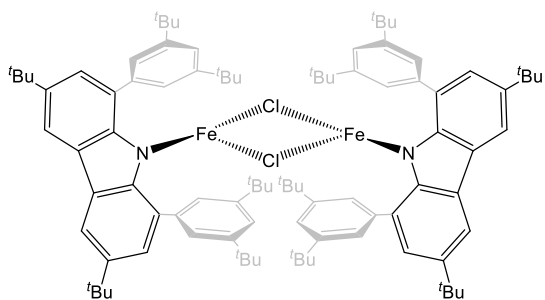
UV/Vis λ_{max} : 595 nm.

8.4.11 $[(\text{dtbpCbz})\text{Mn}(\mu\text{-Cl})_2]$ (**11**)



$[(\text{dtbpCbz})\text{Mn}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$ (220 mg, 0,135 mmol) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (140 mg, 0,270 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 8 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert, über einen Spritzenfilter gefiltert und erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Umkristallisation aus Toluol lieferte Einkristalle von Verbindung **11**, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

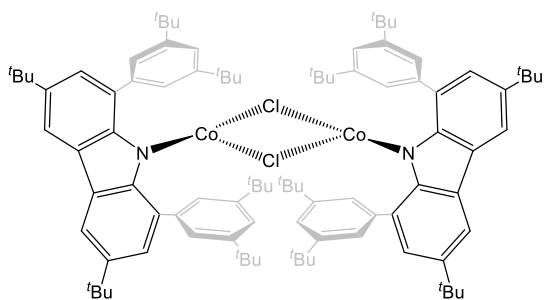
UV/Vis λ_{max} : 673 nm.

8.4.12 $[(\text{dtbpCbz})\text{Fe}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**12**)

$[(\text{dtbpCbz})\text{Fe}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$ (40,0 mg, 0,027 mmol) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (23,0 mg, 0,045 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, wobei sich eine rote Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert, über einen Spritzenfilter gefiltert und bis zur Kristallbildung eingengt. Dabei konnte Verbindung **12** in Form von roten Kristallen erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

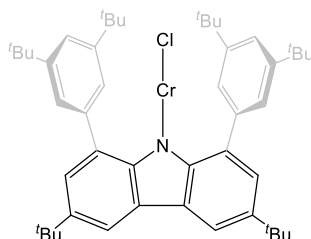
UV/Vis λ_{max} : 467 nm.

8.4.13 $[(\text{dtbpCbz})\text{Co}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**13**)



$[(\text{dtbpCbz})\text{Co}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$ (150 mg, 0,091 mmol) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (100 mg, 0,190 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde für 2,5 Stunden gerührt, wobei sich eine violette Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert, über einen Spritzenfilter gefiltert und erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Umkristallisation aus Toluol lieferte Einkristalle von Verbindung **13**, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

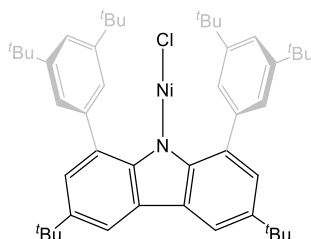
UV/Vis λ_{max} : 460 nm, 525 nm, 665 nm.

8.4.14[(^{dtbp}Cbz)Cr(Cl)] (**14**)

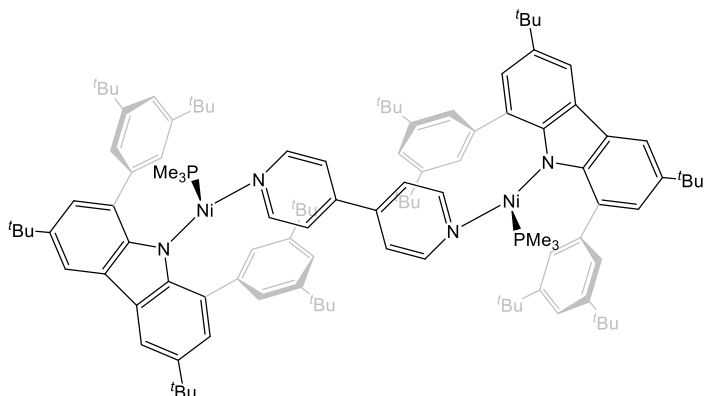
[(^{dtbp}Cbz)Cr(THF)₂(Cl)] (100 mg, 0,113 mmol) und B(C₆F₅)₃ (120 mg, 0,234 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Die Lösung wurde bis zur Kristallbildung eingengt, wobei sich Kristalle bildeten, die mittels Röntgenstrukturanalyse als das Nebenprodukt [B(C₆F₅)₃·THF] identifiziert werden konnte. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet, sodass Verbindung **14** als gelber Feststoff isoliert werden konnte.

UV/Vis λ_{max} : 480 nm, 680 nm, 815 nm.

8.4.15 [(^{dtbp}Cbz)Ni(Cl)] (15)

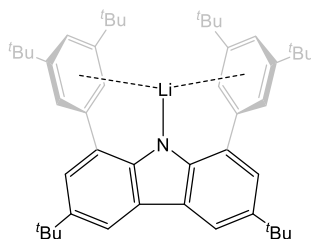


[(^{dtbp}Cbz)Ni(PMe₃)₂(Cl)] (100 mg, 0,111 mmol) und B(C₆F₅)₃ (114 mg, 0,223 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 15 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde für zwei Stunden gerührt, wobei sich eine violette Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert über einen Spritzenfilter gefiltert. Dabei trat ein Farbwechsel zu grün ein und es bildeten sich farblose Kristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse als das Nebenprodukt [B(C₆F₅)₃·PMe₃] identifiziert werden konnten.

8.4.16 $[(^{dtbp}Cbz)Ni(PMe_3)(\mu\text{-}4,4\text{-}Bipy)]_2$ (**16**)

$[(^{dtbp}Cbz)Ni(PMe_3)_2(Cl)]$ (100 mg, 0,111 mmol) und 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-dihydro-4,4'-bipyridin (34 mg, 0,112 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml *n*-Hexan versetzt. Die Mischung wurde für drei Tage gerührt, wobei sich eine braune Lösung bildete. Die Lösung wurde bis zur Kristallbildung eingengt, sodass Verbindung **16** in Form von braunen Kristallen erhalten wurde, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

8.4.17[(^{dtbp}Cbz)Li] (17a)



- a) (^{dtbp}Cbz)-H (203 mg, 0,301 mmol) und MeLi (7,00 mg, 0,318 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wurde für eine Stunde im Ultraschallbad behandelt und anschließend über Nacht auf 125°C erhitzt. Dabei bildete sich eine gelbe, lumineszierende Lösung. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand für eine Stunde bei 100°C getrocknet. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan gelöst, im Vakuum getrocknet und erneut in *n*-Hexan gelöst. Die resultierende gelbe Lösung wurde über einen Spritzenfilter filtriert und bis zur Kristallbildung eingeeengt, sodass Verbindung **17a** in Form von gelben Kristallen erhalten wurde, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.
- b) (^{dtbp}Cbz)-H (400 mg, 0,610 mmol) und Li[N(SiMe₃)₂] (112 mg, 0,671 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 20 ml *n*-Hexan versetzt. Das Gemisch wurde für drei Tage bei 70°C gerührt, wobei sich eine gelbe, lumineszierende Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und erneut im Vakuum getrocknet, wodurch Verbindung **17a** als gelber kristalliner Feststoff (334,4 mg, 0,505 mmol, 83 %) erhalten wurde.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,32 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,63 (s, 18 H, Carb-^tBu); 7,50 (br, 2 H, *p*-CH); 7,65 (d, *J*_{HH} = 2,0 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,81 (br, 4 H, *o*-CH); 8,70 (br, 2 H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 31,88 (s, Ar-C(CH₃)); 32,75 (s, Carb-C(CH₃)); 34,85 (s, Carb-C(CH₃)); 35,14 (s, Ar-C(CH₃)); 116,09 (s, C^{4,5}H); 120,91 (s, *p*-CH); 123,51 (s, C^{2,7}H); 123,67 (s, *o*-CH); 126,99 (s); 127,35 (s); 137,54 (s); 146,07 (s); 149,02 (s); 152,33 (s).

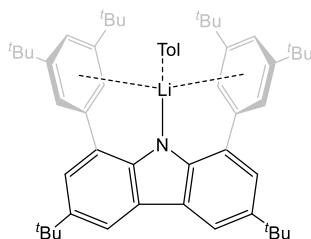
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3470 (vw), 2955 (vs), 2904 (w), 2868 (w), 1590 (m), 1492 (m), 1477 (m), 1463 (w), 1393 (w), 1362 (s), 1287 (s), 1245 (vs), 1202 (vw), 924 (vw), 900 (vw), 868 (s), 720 (m),

698 (w), 673 (vw), 654 (vw), 603 (w), 578 (w), 528 (m), 492 (s), 484 (s), 475 (m), 463 (s), 431 (s), 419 (m), 411 (m), 380 (vw).

PL ($\lambda_{\text{max,Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 520 (14, 12 %).

Schmelzpunkt: 309 °C.

8.4.18[(^{dtbp}Cbz)Li(Tol)] (17b)



(^{dtbp}Cbz)-H (300 mg, 0,457 mmol) und Li[N(SiMe₃)₂] (90,0 mg, 0,543 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 20 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wurde für drei Tage bei 70°C gerührt, wobei sich eine gelbe, lumineszierende Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde erneut in Toluol gelöst und bis zur Kristallbildung eingengt, sodass Kristalle erhalten wurden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, sodass Verbindung **17b** als gelber Feststoff (41,1 mg, 0,032 mmol, 23 %) erhalten wurde.

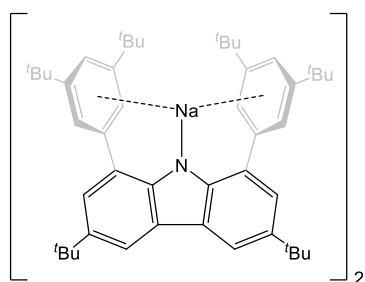
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,32 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,64 (s, 18 H, Carb-^tBu); 2,12 (s, Tol-CH₃), 7,05 (m, Ar-Tol), 7,50 (br, 2 H, *p*-CH); 7,65 (d, *J*_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,81 (br, 4 H, *o*-CH); 8,70 (br, 2 H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 21,44 (s, Tol-CH₃); 31,89 (s, Ar-C(CH₃)₃); 32,76 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,85 (s, Carb-C(CH₃)₃); 35,15 (s, Ar-C(CH₃)₃); 116,06 (s, C^{4,5}H); 120,93 (s, *p*-CH); 123,51 (s, C^{2,7}H); 123,68 (s, *o*-CH); 125,69 (s, Tol-CH(4)); 126,98 (s); 127,36 (s); 128,56 (s, Tol-CH(3,5)); 129,34 (s, Tol-CH(2,6)); 137,51 (s); 137,89 (s, Tol-CH(1)); 146,04 (s); 149,02 (s); 150,50 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2954 (vs), 2903 (w), 2866 (w), 1589 (s), 1492 (w), 1461 (m), 1393 (w), 1361 (s), 1286 (s), 1268 (m), 1235 (vs), 1202 (w), 1181 (w), 1028 (w), 932 (vw), 899 (vw), 865 (vs), 846 (m), 750 (m), 720 (s), 699 (m), 675 (vw), 645 (w), 516 (w), 467 (w).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 540, 580 (13,8 %).

Schmelzpunkt: 286 °C.

8.4.19 [(^{dtbp}Cbz)Na]₂ (**18a**)

(^{dtbp}Cbz)-H (400 mg, 0,610 mmol) und Na[N(SiMe₃)₂] (112 mg, 0,671 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 20 ml *n*-Hexan versetzt. Das Gemisch wurde für drei Tage bei 70°C gerührt, wobei sich eine gelbe, lumineszierende Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde erneut in *n*-Hexan gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und bis zur Kristallbildung eingengt, sodass Kristalle erhalten wurden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, sodass Verbindung **18a** als gelber Feststoff (373,0 mg, 0,550 mmol, 90 %) erhalten wurde.

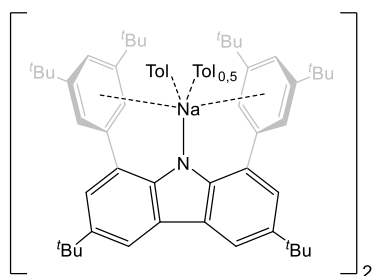
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,30 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,66 (s, 18 H, Carb-^tBu); 7,46 (br, 2 H, *p*-CH); 7,68 (d, *J*_{HH} = 2.2 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,83 (br, 4 H, *o*-CH); 8,71 (br, 2 H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 31,91 (s, Ar-C(CH₃)₃); 32,87 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,89 (s, Carb-C(CH₃)₃); 35,06 (s, Ar-C(CH₃)₃); 116,25 (s, C^{4,5}H); 120,38 (s, *p*-CH); 123,02 (s, C^{2,7}H); 123,75 (s, *o*-CH); 127,05 (s); 127,48 (s); 136,43 (s); 146,01 (s); 149,98 (s); 151,53 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3468 (vw), 2954 (vs), 2903 (w), 2866 (w), 1590 (m), 1491 (m), 1477 (m), 1462 (m), 1393 (m), 1362 (s), 1287 (s), 1245 (vs), 1201 (w), 1177 (w), 928 (m), 899 (vw), 868 (vs), 840 (s), 823 (m), 754 (vw), 719 (m), 697 (w), 674 (w), 654 (w), 603 (vw), 464 (w), 432 (vw), 417 (w), 382 (vw).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 515 (14, 9 %).

Schmelzpunkt: 173 °C.

8.4.20[(^{dtbp}Cbz)Na(Tol)_{1,5}] (18b)

(^{dtbp}Cbz)-H (300 mg, 0,457 mmol) und Na[N(SiMe₃)₂] (100 mg, 0,545 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 20 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wurde für drei Tage bei 70°C gerührt, wobei sich eine gelbe, lumineszierende Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde erneut in Toluol gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und bis zur Kristallbildung eingeeengt, sodass Kristalle erhalten wurden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, sodass Verbindung **18b** als gelber Feststoff (302,0 mg, 0,370 mmol, 81 %) erhalten wurde.

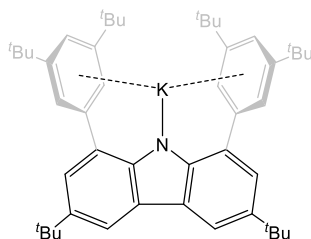
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,30 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,60 (s, 18 H, Carb-^tBu); 2,11 (s, Tol-CH₃), 7,06 (m, Ar-Tol), 7,46 (br, 2 H, *p*-CH); 7,68 (d, *J*_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,84 (br, 4 H, *o*-CH); 8,72 (br, 2 H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 21,43 (s, Tol-CH₃); 31,91 (s, Ar-C(CH₃)₃); 32,87 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,89 (s, Carb-C(CH₃)₃); 35,06 (s, Ar-C(CH₃)₃); 116,26 (s, C^{4,5}H); 120,39 (s, *p*-CH); 123,04 (s, C^{2,7}H); 123,75 (s, *o*-CH); 125,69 (s, Tol-CH(4)); 127,06 (s); 127,47(s); 128,57 (s, Tol-CH(3,5)); 129,34 (s, Tol-CH(2,6)); 136,46 (s); 137,89 (s, Tol-CH(1)); 146,01 (s); 149,98 (s); 151,53 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2954 (m), 2904 (w), 2866 (w), 1589 (m), 1461 (w), 1392 (vw), 1361 (m), 1274 (m), 1236 (vs), 1202 (m), 1179 (w), 1150 (m), 981 (m), 927 (vw), 899 (vw), 866 (m), 849 (w), 823 (vw), 739 (vw), 720 (m), 698 (w), 675 (vw), 643 (w), 553 (vw), 503 (m), 468 (vw), 416 (vw).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{s Feststoff}}$ [%]): 490, 515 (13, 12 %).

Schmelzpunkt: 201 °C.

8.4.21 [(^{dtbp}Cbz)K] (**19a**)

- a) [(^{dtbp}Cbz)K] wurde nach Literaturvorschriften unter Verwendung von Benzylkalium als Base hergestellt.^[34]
- b) (^{dtbp}Cbz)-H (300 mg, 0,457 mmol) und K[N(SiMe₃)₂] (110 mg, 0,551 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 20 ml *n*-Hexan versetzt. Das Gemisch wurde für drei Tage bei 70°C gerührt, wobei sich eine gelbe, lumineszierende Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und erneut im Vakuum getrocknet, wodurch Verbindung **19a** als gelber kristalliner Feststoff (287 mg, 0,413 mmol, 90 %) erhalten wurde.

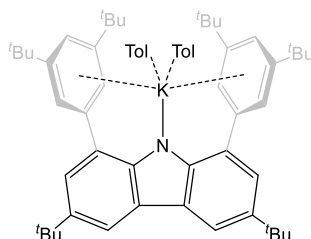
Die NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[34]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2957 (s), 2865 (w), 1585 (w), 1461 (m), 1430 (w), 1394 (w), 1361 (s), 1279 (vs), 1237 (vs), 1201 (vw), 1185 (vw), 933 (vw), 898 (vw), 880 (w), 858 (m), 821 (w), 776 (vw), 725 (m), 704 (w), 668 (vw), 645 (w), 496 (vw).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 500 (14,5, 18 %).

Schmelzpunkt: 377 °C.

8.4.22 [(^{dtbp}Cbz)K(Tol)₂] (**19b**)

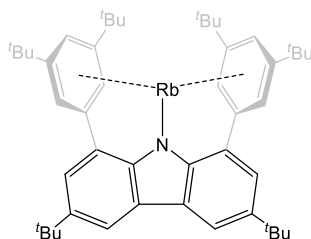


- a) [(^{dtbp}Cbz)K] wurde nach Literaturvorschriften unter Verwendung von Benzylkalium als Base hergestellt.^[34]
- b) (^{dtbp}Cbz)-H (300 mg, 0,457 mmol) und K[N(SiMe₃)₂] (110 mg, 0,545 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 20 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wurde für drei Tage bei 70°C gerührt, wobei sich eine gelbe, lumineszierende Lösung bildete. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Der Rückstand wurde erneut in Toluol gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und bis zur Kristallbildung eingengt. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, sodass Verbindung **19b** als gelber Feststoff (330 mg, 0,376 mmol, 82 %) erhalten wurde.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958 (vs), 2903 (vs), 2866 (vs), 1588 (vs), 1494 (vs), 1458 (vs), 1393 (vs), 1380 (vs), 1361 (vs), 1286 (vs), 1271 (vs), 1235 (vs), 1202 (vs), 1177 (vs), 1151 (vs), 1083 (vs), 1002 (vs), 928 (vs), 900 (vs), 865 (vs), 847 (vs), 823 (vs), 775 (vs), 746 (vs), 738 (vs), 718 (vs), 698 (vs), 676 (vs), 645 (vs), 500 (vs), 469 (vs), 410 (vs), 381 (vs).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 550 (11, 14 %).

Schmelzpunkt: 350 °C.

8.4.23 [(^{dtbp}Cbz)Rb] (**20a**)

(^{dtbp}Cbz)-H (200 mg, 0,305 mmol) und Rb[N(SiMe₃)₂] (76,0 mg, 0,305 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wurde für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend über Nacht refluxiert. Dabei bildete sich eine gelbe, lumineszierende Lösung. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand für eine Stunde bei 100°C getrocknet. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan gelöst über einen Spritzenfilter filtriert und bis zur Kristallbildung eingengt, sodass Kristalle erhalten wurden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, sodass Verbindung **20a** als gelber Feststoff (84 mg, 0,114 mmol, 38 %) erhalten wurde.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,26 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,70 (s, 18 H, Carb-^tBu); 7,29 (t, *J*_{HH} = 1,9 Hz, 2 H, *p*-CH); 7,68 (d, *J*_{HH} = 2,1 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,81 (d, *J*_{HH} = 1,9 Hz, 4 H, *o*-CH); 8,80 (d, *J*_{HH} = 2,0 Hz, 2 H, C^{4,5}H).

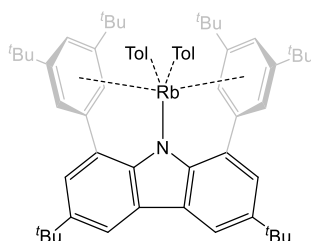
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 31,95 (s, Ar-C(CH₃)₃); 33,00 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,95 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,99 (s, Ar-C(CH₃)₃); 116,21 (s, C^{4,5}H); 119,31 (s, *p*-CH); 121,62 (s, C^{2,7}H); 124,96 (s, *o*-CH); 126,58 (s); 135,64 (s); 146,65 (s); 150,53 (s); 150,75 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2957 (s), 2864 (w), 1583 (w), 1461 (m), 1429 (w), 1394 (w), 1361 (m), 1279 (vs), 1237 (s), 1185 (vw), 898 (vw), 880 (w), 859 (m), 776 (vw), 724 (m), 704 (vw), 668 (vw), 644 (w), 497 (vw).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 460 (9, 29 %).

Schmelzpunkt: >400 °C.

8.4.24[(^{dtbp}Cbz)Rb(Tol)₂] (20b)



(^{dtbp}Cbz)-H (200 mg, 0,305 mmol) und Rb[N(SiMe₃)₂] (76,0 mg, 0,305 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wurde für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend über Nacht refluxiert. Dabei bildete sich eine gelbe, lumineszierende Lösung. Die Lösung wurde bis zur Kristallbildung eingengt, sodass Kristalle erhalten wurden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, sodass Verbindung **20b** als gelber Feststoff (78,0 mg, 0,106 mmol, 35 %) erhalten wurde.

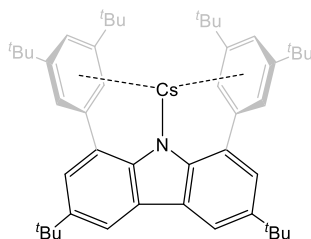
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,26 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,70 (s, 18 H, Carb-^tBu); 2,11 (s, CH₃-Tol), 7,06 (m, Ar-Tol), 7,30 (t, *J*_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, *p*-CH); 7,68 (d, *J*_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,81 (d, *J*_{HH} = 2.0 Hz, 4 H, *o*-CH); 8,79 (d, *J*_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 21,43 (s, Tol-CH₃); 31,95 (s, Ar-C(CH₃)₃); 32,98 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,93 (s, Carb-C(CH₃)₃); 35,01 (s, Ar-C(CH₃)₃); 116,03 (s, C^{4,5}H); 119,51 (s, *p*-CH); 121,76 (s, C^{2,7}H); 124,87 (s, *o*-CH); 125,70 (s, Tol-CH(4)); 126,39 (s); 126,74(s) 128,57 (s, Tol-CH(3,5)); 129,34 (s, Tol-CH(2,6)); 135,75 (s); 137,89 (s, Tol-CH(1)); 146,35 (s); 150,59 (s); 150,68 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953 (vs), 2903 (w), 2866 (w), 1589 (s), 1459 (m), 1392 (w), 1380 (vw), 1361 (s), 1273 (s), 1236 (vs), 1202 (w), 1177 (w), 1024 (vw), 925 (vw), 900 (vw), 865 (s), 847 (m), 746 (m), 738 (m), 718 (s), 698 (m), 644 (w), 502 (w), 469 (m), 452 (w), 433 (w), 408 (w), 389 (m).

PL ($\lambda_{\text{max,Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 485 (8, 17 %).

Schmelzpunkt: 387 °C.

8.4.25 [(^{dtbp}Cbz)Cs] (**21a**)

(^{dtbp}Cbz)-H (200 mg, 0,305 mmol) und Cs[N(SiMe₃)₂] (90,0 mg, 0,307 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wurde für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend über Nacht refluxiert. Dabei bildete sich eine gelbe, lumineszierende Lösung. Die Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand für eine Stunde bei 100°C getrocknet. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan gelöst über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, sodass Verbindung **21a** als gelber Feststoff (142,6 mg, 0,162 mmol, 71 %) erhalten wurde.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,26 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,71 (s, 18 H, Carb^tBu); 7,26 (t, *J*_{HH} = 2,0 Hz, 2 H, *p*-CH); 7,67 (d, *J*_{HH} = 2,0 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,79 (d, *J*_{HH} = 2,0 Hz, 4 H, *o*-CH); 8,78 (br, 2 H, C^{4,5}H).

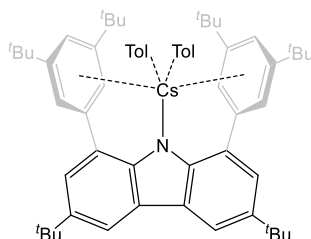
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 31,96 (s, Ar-C(CH₃)₃); 32,98 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,94 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,98 (s, Ar-C(CH₃)₃); 116,03 (s, C^{4,5}H); 119,52 (s, *p*-CH); 121,41 (s, C^{2,7}H); 125,36 (s, *o*-CH); 126,21 (s); 135,63 (s); 150,55 (s); 150,90 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2952 (s), 2903 (w), 2865 (w), 1592 (m), 1477 (w), 1458 (m), 1391 (w), 1361 (s), 1279 (s), 1239 (vs), 1202 (w), 1179 (vw), 996 (vw), 866 (s), 852 (m), 814 (vw), 778 (vw), 710 (s), 698 (w), 675 (vw), 653 (w), 642 (w), 402 (vw).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 505 (3, 3 %).

Schmelzpunkt: > 400 °C.

8.4.26 [(^{dtbp}Cbz)Cs(Tol)₂] (**21b**)



(^{dtbp}Cbz)-H (150 mg, 0,229 mmol) und Cs[N(SiMe₃)₂] (76,0 mg, 0,305 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 5 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wurde für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend über Nacht refluxiert. Dabei bildete sich eine gelbe, lumineszierende Lösung. Die Lösung wurde bis zur Kristallbildung eingengt, sodass Kristalle erhalten wurden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, sodass Verbindung **21b** als gelber Feststoff (108,5 mg, 0,181 mmol, 59 %) erhalten wurde.

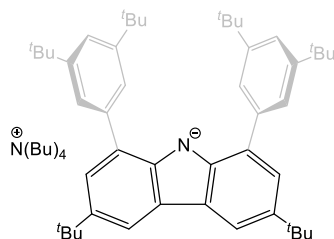
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1,27 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,68 (s, 18 H, Carb-^tBu); 2,11 (s, Tol-CH₃), 7,04 (m, Ar-Tol), 7,30 (br, 2 H, *p*-CH); 7,64 (d, *J*_{HH} = 2,0 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,76 (d, *J*_{HH} = 1,9 Hz, 4 H, *o*-CH); 8,72 (br, 2 H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 21,43 (s, Tol-CH₃); 31,95 (s, Ar-C(CH₃)₃); 32,99 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,94 (s, Carb-C(CH₃)₃); 34,98 (s, Ar-C(CH₃)₃); 116,02 (s, C^{4,5}H); 119,45 (s, *p*-CH); 121,38 (s, C^{2,7}H); 125,39 (s, *o*-CH); 125,70 (s, Tol-CH(4)); 126,23 (s); 128,57 (s, Tol-CH(3,5)); 129,34 (s, Tol-CH(2,6)); 135,58 (s); 137,90 (s, Tol-CH(1)); 150,54(s); 150,90 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953 (s), 2903 (w), 2865 (w), 1588 (s), 1493 (vw), 1459 (m), 1392 (w), 1361 (s), 1286 (m), 1273 (s), 1236 (vs), 1202 (w), 1177 (vw), 864 (s), 848 (m), 738 (vs), 718 (s), 698 (s), 675 (vw), 644 (w), 468 (m).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 510 (4, 3 %).

Schmelzpunkt: >400°C.

8.4.27 [N(Bu)₄][^{dtbp}Cbz] (22)

[(^{dtbp}Cbz)K] (300 mg, 0,428 mmol) und [(Bu)₄N]I (158 mg, 0,428 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr vorgelegt und mit 20 ml THF versetzt. Das Gemisch wurde für drei Tage bei 70 °C gerührt, wobei sich eine gelbe, lumineszierende Suspension bildete. Die Suspension wurde im Vakuum von Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Anschließend wurde der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wodurch das Produkt als gelber Feststoff (299,8 mg, 0,334 mmol, 78 %) erhalten wurde. Umkristallisation aus heißem THF ergab Kristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 0,76 (t, 12 H, N(butyl)₄-CH₃); 1,03 (br, 16 H, N(butyl)₄-CH₂); 1,37 (s, 36 H, Ar-^tBu); 1,48 (s, 18 H, Carb^tBu); 2,45 (br, 8 H, N(butyl)₄-CH₂); 7,26 (t, *J*_{HH} = 1,9 Hz, 2 H, *p*-CH); 7,27 (d, *J*_{HH} = 2,1 Hz, 2 H, C^{2,7}H); 7,97 (d, *J*_{HH} = 2,1 Hz, 2 H, C^{4,5}H); 8,06 (d, *J*_{HH} = 1,9 Hz, 4 H, *o*-CH).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 14,23 (s, N(butyl)₄-CH₃); 20,47 (s, N(butyl)₄-CH₂); 24,72 (s, N(butyl)₄-CH₂); 32,05 (s, Ar-C(CH₃)₃); 32,59 (s, Carb-C(CH₃)₃); 33,34 (s, Carb-C(CH₃)₃); 35,69 (s, Ar-C(CH₃)₃); 58,68 (s, N(butyl)₄-CH₂); 114,72 (s, C^{4,5}H); 119,72 (s, *p*-CH); 121,55 (s, C^{2,7}H); 124,79 (s, *o*-CH); 127,00 (s); 129,18 (s); 133,80 (s); 145,05 (s); 150,55 (s); 150,90 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2960 (vs), 2902 (w), 2873 (m), 1593 (m), 1477 (vs), 1457 (s), 1390 (w), 1379 (m), 1360 (s), 1277 (vs), 1238 (vs), 1202 (w), 1177 (w), 1150 (vw), 900 (vw), 867 (vs), 850 (m), 776 (vw), 712 (s), 697 (w), 675 (vw), 647 (w).

PL ($\lambda_{\text{max, Emission}}$ [nm], $\tau_{\text{Feststoff}}$ [ns], $\Phi_{\text{Feststoff}}$ [%]): 520 (21, 15 %).

Schmelzpunkt: 235 °C (Zersetzung).

9

Literatur

- [1] S. Hengster, "Nichts ist so beständig wie der Wandel" (Heraklit von Ephesus 540-480 n. Chr.), **2011**.
- [2] D. I. Mendelejew, *Z. Chem.* **1869**, *12*, 405-406.
- [3] W. Leal, E. J. Llanos, A. Bernal, P. F. Stadler, J. Jost, G. Restrepo, *Proc Natl Acad Sci U S A* **2022**, *119*, e2119083119.
- [4] K. Chapman, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2020**, *378*, 20190535.
- [5] A. Werner, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1893**, *3*, 267-330.
- [6] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., Springer, Berlin, Germany, **2005**.
- [7] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 1007-1012.
- [8] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 1099-1102.
- [9] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 14-15.
- [10] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1380-1381.
- [11] L. J. Taylor, D. L. Kays, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12365-12381.
- [12] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3482-3507.
- [13] M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5822-5822.
- [14] D. L. Kays, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1004-1018.
- [15] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3904-3919.
- [16] D. L. Kays, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 769-778.
- [17] N. M. Hein, T. Suzuki, T. Ogawa, M. D. Fryzuk, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14697-14708.
- [18] Y. Yu, A. R. Sadique, J. M. Smith, T. R. Dugan, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, C. J. Flaschenriem, E. Bill, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6624-6638.
- [19] C. Chen, T. R. Dugan, W. W. Brennessel, D. J. Weix, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 945-955.
- [20] T. R. Dugan, J. M. Goldberg, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Organometallics* **2012**, *31*, 1349-1360.
- [21] B. L. Tran, M. Singhal, H. Park, O. P. Lam, M. Pink, J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telsler, K. Meyer, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9871-9875.
- [22] N. Grüger, L.-I. Rodríguez, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2050-2059.
- [23] E. Jürgens, K. N. Buys, A.-T. Schmidt, S. K. Furfari, M. L. Cole, M. Moser, F. Rominger, D. Kunz, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9160-9169.

- [24] R. L. Melen, L. H. Gade, in *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications* (Eds.: G. van Koten, R. A. Gossage), Springer International Publishing, Cham, **2016**, pp. 179-208.
- [25] J. Higuchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1117-1121.
- [26] D. I. Bezuidenhout, G. Kleinhans, G. Guisado-Barrios, D. C. Liles, G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2431-2433.
- [27] R. Jordan, D. Kunz, *Molecules* **2021**, *26*, 1669.
- [28] P. M. Chapple, S. Kahlal, J. Cartron, T. Roisnel, V. Dorcet, M. Cordier, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9120-9126.
- [29] J. C. Ott, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9448-9452.
- [30] P. M. Chapple, T. Roisnel, M. Cordier, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Polyhedron* **2022**, *217*, 115731.
- [31] N. D. Coombs, A. Stasch, A. Cowley, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2008**, 332-337.
- [32] F. Ortu, G. J. Moxey, A. J. Blake, W. Lewis, D. L. Kays, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6949-6956.
- [33] K. Karon, M. Lapkowski, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 2601-2610.
- [34] A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3267-3271.
- [35] A. Hinz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19065-19069.
- [36] P. Hädinger, A. Hinz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202101112.
- [37] C.-Y. Lin, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, F. Grandjean, G. J. Long, N. F. Chilton, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13584-13593.
- [38] P. P. Power, *Organometallics* **2020**, *39*, 4127-4138.
- [39] J. J. Ellison, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 263-267.
- [40] A. D. Sutton, T. Ngyuen, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, G. J. Long, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4809-4814.
- [41] J. Hicks, C. Jones, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3900-3907.
- [42] C. Ni, P. P. Power, in *Metal-Metal Bonding* (Ed.: G. Parkin), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 59-111.
- [43] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. La Macchia, L. Gagliardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7406-7410.
- [44] C. Jones, C. Schulten, L. Fohlmeister, A. Stasch, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. Kohl, M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1294-1303.
- [45] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844-847.
- [46] R. Wolf, M. Brynda, C. Ni, G. J. Long, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6076-6077.
- [47] R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277-11290.
- [48] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7563-7564.
- [49] R. A. Bartlett, H. Chen, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 316-317.

- [50] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4338-4345.
- [51] I. C. Cai, M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13062-13065.
- [52] I. C. Cai, M. S. Ziegler, P. C. Bunting, A. Nicolay, D. S. Levine, V. Kalendra, P. W. Smith, K. V. Lakshmi, T. D. Tilley, *Organometallics* **2019**, *38*, 1648-1663.
- [53] C. Ni, P. P. Power, *Organometallics* **2009**, *28*, 6541-6545.
- [54] C.-Y. Lin, J. C. Fettinger, F. Grandjean, G. J. Long, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9400-9406.
- [55] C. R. Stennett, C. L. Wagner, J. C. Fettinger, P. Vasko, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11401-11411.
- [56] C. R. Stennett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 18503-18511.
- [57] M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7146-7148.
- [58] M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, *Organometallics* **2014**, *33*, 5566-5570.
- [59] M. I. Lipschutz, X. Yang, R. Chatterjee, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15298-15301.
- [60] M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7290-7294.
- [61] A. E. Ashley, A. R. Cowley, J. C. Green, D. R. Johnston, D. J. Watkin, D. L. Kays, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2547-2552.
- [62] J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73-99.
- [63] C. Ni, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 1014-1016.
- [64] C. Ni, B. D. Ellis, T. A. Stich, J. C. Fettinger, G. J. Long, R. D. Britt, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2009**, 5401-5405.
- [65] T. Nguyen, W. A. Merrill, C. Ni, H. Lei, J. C. Fettinger, B. D. Ellis, G. J. Long, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9115-9117.
- [66] J. Hicks, C. E. Hoyer, B. Moubaraki, G. Li Manni, E. Carter, D. M. Murphy, K. S. Murray, L. Gagliardi, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5283-5286.
- [67] J. Hicks, C. Jones, *Organometallics* **2015**, *34*, 2118-2121.
- [68] K. A. Smart, A. Vanbergen, J. Lednik, C. Y. Tang, H. B. Mansaray, I. Siewert, S. Aldridge, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *741-742*, 33-39.
- [69] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Sandell, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4337-4338.
- [70] S. E. Creutz, K. J. Lotito, G. C. Fu, J. C. Peters, *Science* **2012**, *338*, 647-651.
- [71] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 113-120.
- [72] R. A. Andersen, K. Faegri, Jr., J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782-1786.
- [73] A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3785-3791.
- [74] C. L. Wagner, L. Tao, J. C. Fettinger, R. D. Britt, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8793-8799.
- [75] H. Jiang, J. Sun, J. Zhang, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2014-2025.
- [76] G. Sathiyam, E. K. T. Sivakumar, R. Ganesamoorthy, R. Thangamuthu, P. Sakthivel, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 243-252.
- [77] Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592-5593.

- [78] L. Gao, T. H. Schloemer, F. Zhang, X. Chen, C. Xiao, K. Zhu, A. Sellinger, *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 4492-4498.
- [79] P. Pinter, C. M. Schüßlbauer, F. A. Watt, N. Dickmann, R. Herbst-Irmer, B. Morgenstern, A. Grünwald, T. Ullrich, M. Zimmer, S. Hohloch, D. M. Guldi, D. Munz, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7401-7410.
- [80] J. H. S. K. Monteiro, N. R. Fetto, M. J. Tucker, A. de Bettencourt-Dias, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3193-3199.
- [81] R. Hacker, E. Kaufmann, P. von Ragué Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1533-1538.
- [82] R. Dinnebier, H. Esbak, F. Olbrich, U. Behrens, *Organometallics* **2007**, *26*, 2604-2608.
- [83] H. Bock, C. Arad, C. Nather, Z. Havlas, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 606-620.
- [84] K. Gregory, M. Bremer, P. von Ragué Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1224-1226.
- [85] C. Lambert, F. Hampel, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1209-1210.
- [86] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 115-120.
- [87] H. Esbak, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1581-1587.
- [88] E. O. Platonova, L. N. Bochkarev, M. A. Samsonov, G. K. Fukin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2013**, *39*, 758-763.
- [89] R. S. Moorhouse, G. J. Moxey, F. Ortu, T. J. Reade, W. Lewis, A. J. Blake, D. L. Kays, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2678-2683.
- [90] C. L. Wagner, L. Tao, E. J. Thompson, T. A. Stich, J. Guo, J. C. Fettinger, L. A. Berben, R. D. Britt, S. Nagase, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10444-10447.
- [91] T. Aoyama, T. Kinoshita, M. Nio, *Atoms* **2019**, *7*, 28.
- [92] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164-178.
- [93] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537-541.
- [94] P. R. Sarode, G. Sankar, C. N. R. Rao, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1983**, *92*, 527-542.
- [95] L. S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6433-6442.
- [96] T. Vitova, K. O. Kvashnina, G. Nocton, G. Sukharina, M. A. Denecke, S. M. Butorin, M. Mazzanti, R. Caciuffo, A. Soldatov, T. Behrends, H. Geckeis, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 235118.
- [97] F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger, H. O. Smith, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2694-2713.
- [98] J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 876-894.
- [99] S. Wiese, Y. M. Badiei, R. T. Gephart, S. Mossin, M. S. Varonka, M. M. Melzer, K. Meyer, T. R. Cundari, T. H. Warren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8850-8855.
- [100] N. P. Mankad, W. E. Antholine, R. K. Szilagyi, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3878-3880.
- [101] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659-3853.

- [102] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [103] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, De Gruyter, Berlin, Boston, **2012**.
- [104] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [105] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 62.
- [106] C. Laurence, J.-F. Gal, in *Lewis Basicity and Affinity Scales*, **2009**, pp. 85-109.
- [107] J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, M. Y. Chiang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 789-797.
- [108] A. F. Holleman, De Gruyter, **2019**.
- [109] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7857-7870.
- [110] B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1972**, 30-34.
- [111] L. H. Doerrer, A. J. Graham, D. Haussinger, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 813-820.
- [112] P. L. Holland, T. R. Cundari, L. L. Perez, N. A. Eckert, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14416-14424.
- [113] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, 37, 4810-4813.
- [114] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trumpf, A.-M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 19344-19351.
- [115] E. Riedel, C. Janiak, De Gruyter, Berlin, New York, **2011**.
- [116] T. Saito, H. Nishiyama, H. Tanahashi, K. Kawakita, H. Tsurugi, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5161-5170.
- [117] H. Tsurugi, K. Mashima, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 769-779.
- [118] T. J. Feuerstein, B. Goswami, P. Rauthe, R. Köppe, S. Lebedkin, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 4742-4749.
- [119] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2nd ed., Wiley, New York, **1986**.
- [120] S. Kundu, S. Sinhababu, M. M. Siddiqui, A. V. Luebben, B. Dittrich, T. Yang, G. Frenking, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 9409-9412.
- [121] S. Styra, Ph.D. thesis thesis, **2015**.
- [122] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 938-955.
- [123] S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1979, 727-742.
- [124] F. T. Edelman, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4143-4146.
- [125] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, 22, 458-483.
- [126] 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.
- [127] G. M. Sheldrick, **1997**, SHELLXS-97.
- [128] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, 71, 3-8.
- [129] G. M. Sheldrick, **2013**, SHELXL-2013.
- [130] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281-1284.
- [131] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 230-232.

10

Abkürzungsverzeichnis

°	Grad
η	Hapto
Å	Ångström = 10^{-10} m
Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
BzK	Benzykalium
°C	Grad Celsius
d	(NMR) Duplett
δ	Chemische Verschiebung
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
(^{dtbp} Cbz)-H	1,8-Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-3,6-di- <i>tert</i> -butylcarbazol
Et ₂ O	Diethylether
EPR	Electron paramagnetic resonance
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium
g	Gramm
g	(EPR) Landé-Faktor

10 Abkürzungsverzeichnis

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Hole transport layer
Hz	Hertz = s ⁻¹
I	Kernspin
ⁱ Pr	<i>Iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Joule
k	Kilo
μ	Mikro
μ	Magnetisches Moment
m	(NMR) Multiplett
m	Milli
m	Meter
Mes	Mesityl
Mes*	Supermesityl
M	Metall
M	Mega
Me	Methyl
mol	Stoffmenge
n	Nano
NMR	nuclear magnetic resonance
OAc ^F	Trifluoracetat
O ^t Bu	<i>Tert</i> -butanolat

NTf ₂ ⁻	Bis(triflimid)
OTf ⁻	Triflat
OTos ⁻	Tosylat
O _s O ₃ Et ⁻	Ethylsulfat
Ph	Phenyl
PL	Photoluminescence emission
PLE	Photoluminescence excitation
ppm	Parts per million
rad	Radiant
RT	Raumtemperatur
s	(NMR) Singulett
T	Tesla
T	(NMR) Triplett
TADF	Thermally activated delayed fluorescence
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
V	Volt
Vgl.	Vergleiche
Vs.	Versus
wca	Weakly coordinating anion
XANES	X-ray absorption near edge structure

11

Kristallographischer Anhang

	1	3	4
	[(^{dtbp} Cbz)CuOTf]	[(^{dtbp} Cbz)Cu (THF)][Cu(NTf ₂) ₂]	[(^{dtbp} Cbz)Cu (NTf ₂)]
Empirische Formel	C ₄₉ H ₆₄ CuF ₃ NO ₃ S	C ₅₆ H ₇₂ Cu ₂ F ₁₂ N ₃ O ₉ S ₄	C ₅₀ H ₆₄ CuF ₆ N ₂ O ₄ S ₂
FW [g mol ⁻¹]	867,61	1414,48	998,69
Wellenlänge [Å]	0,71073	1,34143	0,71073
Temperatur [K]	200(2)	150(2)	200(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	P2 ₁	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	12,613(3)	10,0221(5)	16,253
<i>b</i> [Å]	13,408(3)	22,3696(9)	16,569
<i>c</i> [Å]	14,565(3)	14,5434(8)	19,251
α [°]	88,91(3)	90	90
β [°]	79,72(3)	96,037(4)	92,37
γ [°]	79,12(3)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2379,9(9)	3242,4(3)	5179,6
<i>Z</i>	2	2	4
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1,211	1,449	1,281
μ	0,554	4,822	0,567
F(000)	922,0	1462,0	2100,0
Gemessene Reflexe	31020	19567	25477
Unabhängige Reflexe	12788	9775	10182
reflexeGT (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	11475	4884	6993
R _{int}	0,0256	0,0981	0,0323
Parameter	609	930	638
Restraints	330	400	168
GooF	1,017	0,898	1,029
R1	0,0392	0,0636	0,0498
R1 (all)	0,0438	0,1539	0,0813
wR2	0,1106	0,1311	0,1241
wR2 (all)	0,1147	0,1609	0,1427
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,40/-0,46	0,36/-0,48	0,93/-0,43

11 Kristallographischer Anhang

	6b	7b	8b
	$[(^{dtbp}Cbz)Mn(PMe_3)(\mu-Cl)]_2$	$[(^{dtbp}Cbz)Fe(PMe_3)(\mu-Cl)]_2$	$[(^{dtbp}Cbz)Co(PMe_3)(\mu-Cl)]_2$
Empirische Formel	C ₆₉ H ₉₁ NMnP ₂ Cl	C ₆₃ H ₈₃ ClF ₂ FeNP	C ₆₅ H ₈₉ ClCoNP
FW [g mol ⁻¹]	1055,78	1014,57	1009,72
Wellenlänge [Å]	0,71073	1,34143	1,34143
Temperatur [K]	200(2)	150(2)	150(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14,7084(9)	15,6921(15)	14,1254(3)
<i>b</i> [Å]	15,7228(11)	18,6444(16)	15,8508(3)
<i>c</i> [Å]	16,1992(15)	23,024(3)	17,0172(3)
α [°]	60,913(5)	85,052(9)	105,0030(10)
β [°]	78,852(6)	70,703(8)	110,7170(10)
γ [°]	77,240(5)	68,167(7)	111,7760(10)
<i>V</i> [Å ³]	3176,6(4)	5896,5(11)	2956,90(10)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1,104	1,143	1,134
μ	0,313	2,073	2,183
F(000)	1138,0	2176,0	1090,0
Gemessene Reflexe	28157	55622	37874
Unabhängige Reflexe	14531	19861	13917
reflexeGT			
(<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	11507	6571	11279
<i>R</i> _{int}	0.0203	0,1369	0.0202
Parameter	820	1520	778
Restraints	1280	1846	393
GooF	1,055	0,742	1,047
<i>R</i> ₁	0,0397	0,0504	0,0351
<i>R</i> ₁ (all)	0,0511	0,1997	0,0483
<i>wR</i> ₂	0,1116	0,0724	0,0904
<i>wR</i> ₂ (all)	0,1178	0,0927	0,0956
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,67/-0,43	0,35/-0,33	0,33/-0,29

	9b	10b	11
	$[(^{dtbp}Cbz)Cr(PMe_3)_2(Cl)]$	$[(^{dtbp}Cbz)Ni(PMe_3)_2(Cl)]$	$[(^{dtbp}Cbz)Mn(\mu-Cl)]_2$
Empirische Formel	$C_{61}H_{90}ClCrNP_2$	$C_{60}H_{96}ClNNiP_2$	$C_{62}H_{80}NMnCl$
FW [g mol ⁻¹]	940.66	987.47	929,66
Wellenlänge [Å]	1.34143	0.71073	1,34143
Temperatur [K]	150(2)	200(2)	150(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.3183(4)	13.2010(4)	16,1832(11)
<i>b</i> [Å]	14.2115(5)	15.0814(5)	20,9088(15)
<i>c</i> [Å]	31.7951(11)	16.4199(5)	21,236(2)
α [°]	87.543(3)	78.254(2)	106,977(6)
β [°]	83.931(3)	69.938(2)	110,142(6)
γ [°]	69.738(3)	84.455(2)	110,817(5)
<i>V</i> [Å ³]	5613.8(3)	3005.10(17)	5558,5(8)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1.113	1.091	1,111
μ	1.951	0.455	1,725
F(000)	2036.0	1076.0	2004,0
Gemessene Reflexe	69306	29348	59573
Unabhängige Reflexe	22907	15896	20681
reflexeGT ($I > 2\sigma(I)$)	15130	12606	7254
R_{int}	0.0357	0.0291	0,1253
Parameter	1336	734	1023
Restraints	897	555	312
GooF	0.893	1.031	0,671
R1	0.0340	0.0412	0,0445
R1 (all)	0.0629	0.0543	0,1447
wR2	0.0753	0.1109	0,0704
wR2 (all)	0.0809	0.1191	0,0800
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.29/-0.33	0.31/-0.54	0,29/-0,23

11 Kristallographischer Anhang

	12	13	16
	$[(^{dtbp}Cbz)Fe(\mu-Cl)]_2$	$[(^{dtbp}Cbz)Co(\mu-Cl)]_2$	$[(^{dtbp}Cbz)Ni(PMe_3)(\mu-4,4-Bipy)]_2$
Empirische Formel	$C_{62}H_{80}ClFeN$	$C_{62}H_{80}NCoCl$	$C_{62}H_{90}N_2PNi$
FW [g mol ⁻¹]	930,57	933,65	953,03
Wellenlänge [Å]	1,34143	1,34143	0,71073
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	250(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	16,2047(10)	16,2413(6)	13,7630(19)
<i>b</i> [Å]	20,9608(11)	20,9099(9)	15,352(2)
<i>c</i> [Å]	21,0328(13)	20,9266(9)	16,171(2)
α [°]	106,617(5)	106,312(3)	94,537(12)
β [°]	110,110(4)	110,098(3)	106,318(11)
γ [°]	110,979(4)	111,123(3)	112,983(11)
<i>V</i> [Å ³]	5540,3(6)	5521,4(4)	2949,1(8)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1,116	1,123	1,073
μ	1,928	2,172	0,393
F(000)	2008,0	2012,0	1038,0
Gemessene Reflexe	46571	75630	27589
Unabhängige Reflexe	17883	24385	11417
reflexeGT	7670	16109	8097
($I > 2 \sigma(I)$)			
R_{int}	0,0939	0,0425	0,0342
Parameter	1024	1496	761
Restraints	276	2413	1002
GooF	0,817	0,935	1,020
R1	0,0505	0,0436	0,0548
R1 (all)	0,1408	0,0779	0,0821
wR2	0,0873	0,1037	0,1383
wR2 (all)	0,1012	0,1140	0,1593
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,23/-0,29	0,61/-0,38	0,49/-0,31

	17a	17b	18a
	[(^{dtbp} Cbz)Li]	[(^{dtbp} Cbz)Li(Tol)]	[(^{dtbp} Cbz)Na] ₂
Empirische Formel	C ₄₈ H ₆₄ NLi	C ₅₅ H ₇₂ LiN	C ₅₁ H ₇₁ NNa
FW [g mol ⁻¹]	661,94	800,14	721,07
Wellenlänge [Å]	1,34143	1,34143	0,71073
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	200(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10,2875(3)	11,4471(4)	14,7532(5)
<i>b</i> [Å]	12,9820(3)	13,5815(5)	15,1802(4)
<i>c</i> [Å]	31,9682(8)	17,3549(6)	22,6005(7)
α [°]	85,399(2)	81,887(3)	82,972(2)
β [°]	87,100(2)	74,552(3)	84,666(2)
γ [°]	82,983(2)	83,586(3)	66,072(2)
<i>V</i> [Å ³]	4220,20(19)	2566,86(16)	4586,5(3)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1,042	1,035	1,044
μ	0,278	0,276	0,067
F(000)	1448,0	874,0	1580,0
Gemessene Reflexe	54803	2867	26607
Unabhängige Reflexe	19745	11244	18393
reflexeGT	14457	9263	12907
(<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))			
R _{int}	0.0194	0.0195	0,0371
Parameter	1211	633	1197
Restraints	1332	702	984
GooF	1,068	1,031	1,033
R1	0,0477	0,0513	0,0573
R1 (all)	0,0670	0,0602	0,0864
wR2	0,1285	0,1434	0,1419
wR2 (all)	0,1384	0,1490	0,1654
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,32/-0,32	0,23/-0,20	0,35/-0,35

11 Kristallographischer Anhang

	18b	20a	20b
	$[(\text{dtbpCbz})\text{Na}(\text{Tol})_{1,5}]_2$	$[(\text{dtbpCbz})\text{Rb}]$	$[(\text{dtbpCbz})\text{Rb}(\text{Tol})_2]$
Empirische Formel	$\text{C}_{58,5}\text{H}_{76}\text{NNa}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{NRb}$	$\text{C}_{248}\text{H}_{320}\text{N}_4\text{Rb}_4$
FW [g mol ⁻¹]	816,19	740,47	3698,94
Wellenlänge [Å]	1,34143	1,34143	0,71073
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	200(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	Cc
<i>a</i> [Å]	12,9521(5)	11,9867(4)	23,0431(8)
<i>b</i> [Å]	14,6619(6)	12,3576(5)	24,7881(7)
<i>c</i> [Å]	15,9828(6)	14,2644(10)	19,6945(6)
α [°]	62,724(3)	94,425(4)	90
β [°]	73,475(3)	95,090(4)	100,985(3)
γ [°]	72,745(3)	94,840(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	2536,55(19)	2089,46(18)	11043,3(6)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1,069	1,177	1,112
μ	0,334	1,222	0,933
F(000)	890,0	792,0	3968,0
Gemessene Reflexe	34399	25027	41090
Unabhängige Reflexe	11961	9206	20397
reflexeGT	8955	7988	13228
($I > 2\sigma(I)$)			
R_{int}	0,0223	0,0198	0,0474
Parameter	715	509	1562
Restraints	722	168	1748
GooF	1,084	1,148	1,041
R1	0,0468	0,0643	0,0568
R1 (all)	0,0640	0,0719	0,0999
wR2	0,1316	0,1799	0,1325
wR2 (all)	0,1394	0,1834	0,1577
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,50/-0,35	0,74/-0,84	1,16/-0,44

	21b	22
	[(^{dtbp} Cbz)Cs(Tol) ₂]	[N(Bu) ₄] ^{[dtbp} Cbz]
Empirische Formel	C ₆₂ H ₈₀ CsN	C ₆₄ H ₁₀₀ N ₂
FW [g mol ⁻¹]	972,18	897,45
Wellenlänge [Å]	0,71073	1,34143
Temperatur [K]	200(2)	150(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	Cc	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	23,0295(11)	13,7635(3)
<i>b</i> [Å]	24,6284(11)	16,7055(5)
<i>c</i> [Å]	19,9647(8)	26,5701(7)
α [°]	90	94,652(2)
β [°]	101,290(3)	104,531(2)
γ [°]	90	90,283(2)
<i>V</i> [Å ³]	11104,4(9)	5892,2(3)
<i>Z</i>	8	4
ρ_{calc} (g·cm ⁻³)	1,163	1,012
μ	0,703	0,270
F(000)	4112,0	1992,0
Gemessene Reflexe	54595	68834
Unabhängige Reflexe	25870	25875
reflexeGT (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	15048	19993
<i>R</i> _{int}	0,0406	0,0194
Parameter	1599	1402
Restraints	1900	721
GooF	1,013	1,065
<i>R</i> 1	0,0472	0,0520
<i>R</i> 1 (all)	0,1023	0,0679
w <i>R</i> 2	0,1048	0,1401
w <i>R</i> 2 (all)	0,1274	0,1488
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2,05/-0,56	0,51/-0,29

12

Publikationen

D. Bartenbach, O. Wenzel, R. Popescu, L.-P. Faden, A. Reiß, M. Kaiser, A. Zimina, J.-D. Grunwaldt, D. Gerthsen, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 17373-17377.

M. Kaiser, J. Göttlicher, T. Vitova, A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 7998-8002.

M. Kaiser, L. Winkler, A. Hinz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202200131.

M. Kaiser, M. P. Müller, F. Krätschmer, M. Rutschmann, A. Hinz, eingereichtes Manuskript.

13

Konferenzen

Posterpräsentationen:

M. Kaiser, A. Hinz, „Stable Heteroleptic Dicoordinate Cu(II) Complexes with a Bulky Carbazolyl Ligand“, 20. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, 2020, Online.

M. Kaiser, A. Hinz, „Towards Heteroleptic Dicoordinate Cu^{II} Complexes“, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, 2021, Online.

M. Kaiser, A. Hinz, „Low coordinate 3d transition metal complexes with a bulky carbazolyl ligand“, Curiosity - A French-German Young Chemists Conference, 2022, Mülhausen.

M. Kaiser, A. Hinz, „Low-coordinate Complexes of the Alkali and 3d Metals with a Bulky Carbazolyl Ligand“, 29th International Conference on Organometallic Chemistry, 2022, Prag.

Vorträge:

M. Kaiser, „Low coordinate 3d transition metal complexes with a bulky carbazolyl ligand“, Curiosity - A French-German Young Chemists Conference, 2022, Mülhausen.

14

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen den Personen zu danken, die mich auf dem Weg zur Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Ein besonderer Dank gilt hierbei meinen „Doktorvater“ Dr. Alexander Hinz. Vielen Dank, dass ich die Chance hatte als erste Masterandin und danach Doktorandin ein Teil der „Hinzions“ sein zu dürfen. Deine sehr nahe Betreuung und Unterstützung in fachlichen sowie praktischen Dingen hat mich stets motiviert meine Promotion voranzutreiben und auch nach mehrmaliger Kristallisation des BCF-THF-Addukts nicht den Mut zu verlieren. Es hat mich gefreut über die Jahre zu sehen, wie unsere Gruppe zunehmend wächst und ich wünsche mir, dass die Zahl der Hinzions auch noch weiterhin ansteigt. Ich wünsche dir nur das Beste für die Zukunft und deine Karriere und bin davon überzeugt, dass der eigene Lehrstuhl nicht mehr lange auf sich warten lässt.

Auch Prof. Dr. Frank Breher möchte ich für die Unterstützung während meiner Promotion danken. Insbesondere zu Beginn war die Unterstützung durch den Arbeitskreis Breher in vielerlei Hinsicht eine große Bereicherung.

Anschließend möchte ich meinen allerliebsten Hinzions danken. Vorweg hat es mich bei allen von euch sehr gefreut, eure Entwicklung von kleinen Masteranden bis zu super kompetenten Doktoranden mitverfolgen zu können. Als Labormama kann man da nur voller Stolz sein, was für eine großartige und harmonische Gruppe ihr in jeglicher Hinsicht seid!

Lieber Max, als mein erster Gefährte bei den Hinzions habe ich mich sehr gefreut, dich bei deiner Vertieferarbeit unterstützen zu können und mitzubekommen wie du dich zu einem knallharten Chemiker entwickelt hast. Deine Disziplin, Gründlichkeit und auch deine Schmerzfreiheit bei der ein oder anderen verrückten Synthese sind dabei absolut bewundernswert. Durch deine hilfsbereite und zuvorkommende Art hast du stets eine sehr

angenehme und entspannte Arbeitsatmosphäre geschaffen. Da du auch fachlich absolut überzeugen kannst, bin ich mir sicher, dass einer großartigen Promotion auch weiterhin nichts im Wege steht. Danke dir für die schöne Zeit!

Liebe Pauline, ich habe mich zu Beginn deiner Masterarbeit sehr gefreut, dass mit dir auch der weibliche Anteil in der Gruppe steigt. Ich bin froh, dass die Hinzions dich anschließend auch für die Promotion in unserer Gruppe beibehalten konnten. Du warst stets offen und hilfsbereit bei Fragen aller Art und meine liebste Gesprächspartnerin im Labor. Dabei habe ich neben einer super schönen Arbeitsatmosphäre besonders auch Gespräche außerhalb der Wissenschaft sehr geschätzt. Deine Musikauswahl konnte meine verloren gegangene Begeisterung für Billy Talent wieder wecken, worüber ich sehr froh bin. Auch bei der Anfertigung meiner Dissertation bin ich dir für das gründliche und konstruktive Korrekturlesen sehr dankbar. Du hast mir damit sehr geholfen und zu einer deutlichen Verbesserung der Arbeit beigetragen. Ich bin mir sicher, dass du in Zukunft eine sehr würdige Nachfolgerin als AK Mama sein wirst. Ich danke dir für alles und wünsche dir nur das Beste für deine weitere Promotion!

Lieber Lucas, als Mitglied der hinteren Laborhälfte hast du unsere Gruppe komplettiert. Es freut mich zu sehen, dass du über die Zeit immer mehr aus dir herausgekommen bist und als Laborkollege eine super entspannte und unkomplizierte Art hast. Ich danke dir für die angenehme Zeit und wünsche dir weiterhin eine erfolgreiche Promotion und eine dabei ausreichende Bananenversorgung!

Liebe Sophia, es hat mir sehr viel Spaß gemacht, dir in Form deines HiWis doch noch die ein oder andere Sache in der Laborpraxis mitzugeben. Gleichmaßen möchte ich mich auch für deine präparative Unterstützung herzlichst bedanken. Ich drücke dir für dein Studium fest die Daumen und hoffe auch, dass du dem AK Hinz noch ein Weilchen erhalten bleibst. Behalt dir deine gut gelaunte, motivierte und fleißige Art bei. Vielen Dank und alles Liebe!

Anschließend möchte ich meinem Dank dem gesamten AK Breher aussprechen. Besonders am Anfang meiner Promotion wäre es ohne euch ganz schön einsam gewesen und auch fachlich war ich froh euch alle als Ansprechpartner zu wissen.

Liebe Lea, danke für deine hilfsbereite und witzige Art. Ob ein Schwätzchen auf dem Gang oder beim Mittagessen oder bei der ein oder anderen NMR-Messung warst du stets eine

Bereicherung und hast gute Laune verbreitet. Ich drücke dir für den Endspurt deiner Promotion ganz fest die Daumen und wünsche dir viel Erfolg bei der anschließenden Jobsuche!

Liebe Perrine, so brav wie du beim ersten Treffen wirktest, so sehr hast du uns damit getäuscht. Da wo du bist, ist Unterhaltung und Spaß und das schätze ich sehr an dir. Mit dir konnte ich auch bei der Arbeit regelmäßig mein Pferdemädchen-Dasein ausleben. Ich wünsche dir viel Erfolg bei deiner restlichen Promotion, hoffe du kannst dich nun endlich wieder auf deine eigenen Themen konzentrieren und hast nicht so viel Ärger mit der blöden CV. Danke für jeden Lacher, den du mir durch deine Art beschert hast.

Liebe Verena, anfangs noch sehr ruhig, bist du im Laufe der Zeit immer mehr aus dir herausgekommen und schon lange nicht mehr aus dem AK wegzudenken. Du bist jederzeit super hilfsbereit und engagierst dich sehr für das Wohl der Gruppe. Wenn man Fragen oder Anliegen an dich hatte, hast du dir stets sofort Zeit genommen und geholfen wo Hilfe gebraucht wurde. Vielen Dank für die schöne Zeit!

Lieber Bernhard, zwar bist du schon vor mir gegangen, aber für mich bist du immer noch ein fester Bestandteil des AK Breher. Auch für mich warst du immer ein super Ansprechpartner bei Fragen und hattest stets hilfreiche Anregungen für meine Chemie. Auch bei dem ein oder anderen Fehltritt meinerseits, wie einem geplatzten THF-Kolben in der Schleuße oder eine übersprudelnden Toluol-Destille, konnte man sich auf deine Hilfe verlassen. Vielen Dank dafür. Auch möchte ich dir für die Spaziergänge mit dem kleine Gussi sehr danken, es freut mich, dass er dich genauso um den Finger wickeln konnte wie uns daheim. Für deinen Job bei des BASF wünsche ich dir ganz viel Erfolg, aber ich bin mir sicher, dass du das super machen wist!

Lieber Felix, auch auf dich konnte man sich bei Fragen oder der ein oder anderen brenzligen Situation, wie zum Beispiel ein gefrorener Sumpf Freitagsabends im ACF, verlassen. Für alle etwas „knackigen“ Chemikalien warst du ein super Ansprechpartner und auch bei Fragen rund um das nervige SAP-Zeug konnte man stets auf dich zählen. Ich drücke dir auf deinem akademischen Weg fest die Daumen und hoffe der Postdoc wirft so viele Ergebnisse ab wie die Promotion.

Liebe Melina, du bist mir im Laufe deiner Zeit beim AK Breher sehr ans Herz gewachsen. Auch bei dir hat es mich gefreut deine Entwicklung von kleiner Vertieferin bis zu Doktorandin zu verfolgen und ich bin mir sicher, du hast noch einen tollen Weg vor dir. Dein Engagement und deine Begeisterung für noch so viele Dinge neben der Promotion, die ja selbst stressig genug ist, hat mich stets sehr beeindruckt. Behalte dir deine fröhliche, engagierte und begeisterungsfähige Art bei. Ich danke dir für die schöne Zeit und wünsche dir nur das Beste für deine Zukunft!

Lieber Jonas, ich kenne außer dir niemanden, der schon als Masterand so souverän und solide wie ein Prof über Chemie vortragen konnte. Man merkt, dass Chemie dich begeistert und ich hoffe das kannst du dir deine gesamte Promotion über erhalten, denn ich bin mir sicher, dass du das rocken wirst. Ich wünsche dir viel Erfolg weiterhin und danke dir für deine lockere und hilfsbereite Art.

Auch allen anderen Mitgliedern des Modulbaus möchte ich für die gute Zusammenarbeit, nette Gespräche und die ein oder andere gemeinsame Abendgestaltung danken.

Besonders möchte ich auch Prof. Dr. P. W. Roesky für die Übernahme des Korreferendariats bedanken, sowie für die Kooperation mit dem AK Roesky innerhalb dieser Arbeit. In diesem Zuge möchte ich auch Frederic Krätschmer danken.

Des Weiteren danke ich Dr. Jörg Göttlicher und Dr. Tonya Vitova für die Zusammenarbeit und Unterstützung im Rahmen einer Kooperation.

Mark Rutschmann, lieber Mark, auch dir möchte ich einerseits im fachlichen Bereich für die Kooperation danken. Allerdings auch privat möchte ich dir für eine nun schon langjährige Freundschaft danken. Unsere Koch- und Weinabenden werde ich stets in bester Erinnerung behalten. Auch dir wünsche ich alles Gute für den Endspurt deiner Promotion!

Den akademischen Räten des Hauses Dr. Wolf, Dr. Gamer, Dr. Köppe und Dr. Anson danke ich für die Unterstützung bei verschiedensten Anliegen.

Für das Messen von zahlreichen Elementaranalysen richte ich meinen herzlichen Dank an Nicole Klaassen und auch vielen Dank an Helga Berberich für das Messen einiger NMR-Proben.

Gabi Leichle, danke ich für die stetige Bereitschaft und den ein oder anderen netten Plausch bei meinen Shopping-Besuchen in der Chemikalienausgabe sowie eine stets freundliche Art.

Unserem Elektriker Thomas Schmitt möchte ich für das zahlreiche Prüfen unserer Elektrogeräte danken, besonders bei unserem ersten Umzug innerhalb der AC, sowie der ein oder anderen Not-Reparatur.

Herrn Munshi möchte ich sehr für die nette Labornachbarschaft und die Vielzahl an Reparaturen und Neubauten von Glasgeräten danken. Auch die noch so große Kiste mit Glas haben Sie freundlich entgegengenommen und immer das Beste aus meinen Skizzen herausgeholt.

Herrn Rieß und der gesamten Werkstatt möchte ich für die schnelle und zügige Reparatur meiner Pumpe oder auch etwas exotischere Angelegenheiten wie einer Tischerhöhung danken.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an die Sekretärinnen des Hauses. Dabei möchte ich mich insbesondere bei Frau Baust und Frau Kayas für alle organisatorischen Angelegenheiten meiner zahlreichen verschiedenen Anstellungen sowie Frau Pendl und Frau Weber bei zahlreichen Fragen und Hilfe bei Problemen rund um SAP bedanken.

Ich danke dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotion.

Zuletzt möchte ich meinen Freunden und Familie danken. Danke an meine Karlsruher Mädels, die mich schon fast mein ganzes Studium begleiten. Auch wenn wir mittlerweile sehr verstreut in Deutschland leben, freut es mich, dass wir an Traditionen wie dem Mädelswochenende, Fasching bei Nadine oder einer kleinen Weihnachtsfeier stetig festhalten.

Dabei möchte ich insbesondere Lina danken. Seit Tag 1 des Studiums, also nun schon seit über 9 Jahren, bist du meine größte Konstante in Karlsruhe. Dabei konnten wir eine Vielzahl toller Erinnerungen schaffen und ich erinnere mich gerne an zahlreiche Übernachtungen in deiner erste WG, diverse Umzüge, viele lange Nächte im Karlsruher Nachtleben oder einfach nur entspannte Kochabende. Ich bin mir sicher auch mit größerer Entfernung wird dieser Kontakt nicht brechen. Außerdem will Gussi ja auch ab und an seine Lieblingstante und -onkel sehen. Auch Cindy möchte ich für eine nun schon langjährige Freundschaft danken. Du bist das beste Beispiel dafür, wie aus einer Arbeitskollegin eine wahre Freundin wird. Mit dir kann man

feuchtfröhliche Abende verbringen, aber auch die wirklich ernststen Probleme im Leben bereden. Du bist für mich ein krasser Ausgleich zu der ganzen akademischen Welt und tust dabei super gut. Danke dafür!

Auch meinen Mädels daheim Eva, Sina und Annci sowie Johnny möchte ich für die langjährige Freundschaft danken. Es ist schön euch von Kindern über Teenager bis ins Erwachsenenalter zu begleiten und ich hoffe, dass wir auch noch als Omis dann und wann einen gemeinsamen Tag verbringen.

Alisa und Ari danke ich für viele gemeinsame Jahre mit Bombay. Schöne und schwere Zeiten haben wir gemeinsam durchgestanden und ich hoffe wir können Bombay weiterhin ein langes und glückliches Leben ermöglichen.

Meinen Eltern danke ich für die Möglichkeit, mein Studium und die Promotion zu meistern. Dabei danke ich euch einerseits für finanzielle Unterstützung und insbesondere Mama danke für auch die emotionale Unterstützung und viele Telefonate, auch wenn ich oftmals sehr gestresst unterwegs bin. Danke auch, dass du mir die Verantwortung für den Gussibär übertragen hast, er bereichert mein Leben immens. Auch der kompletten Familie Bartenbach danke ich für die letzten gemeinsamen Jahre. Ihr habt mich direkt in eurer Mitte aufgenommen und seid mittlerweile für mich wie eine zweite Familie.

Zuletzt möchte ich noch Daniel danken. Du bist mein Ruhepol, mein Fels in der Brandung, Problemlöser aller bösen Technik, Aufmunterer bei Stress oder schlechter Laune, bester Kuschelpartner,... Kurz gesagt einfach die mit Abstand wichtigste Person in meinem Leben. Ich danke dir für den Rückhalt in jeder schwierigen Phase meines Lebens, sei es privat oder beruflich. Ich freue mich darauf mir mit dir gemeinsam eine Zukunft aufbauen zu können. Da wir uns ja jetzt schon wie ein altes Ehepaar zanken können, hoffe ich, dass wir auch wirklich mal eins werden. Danke für alles!