

Sichtbares Licht absorbierende cyclometallierte Pt(II)-Komplexe als Photosensibilisatoren



Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Joshua Nicolas Friedel

Angenommen im Jahr 2025

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neuartige Donor-Akzeptor Dyaden aus Pt(II)-Komplexen mit cyclometallierten CNN-Liganden und organischen Chromophoren hergestellt. Im Sinne einer Übertragung von Anregung (Energie-Transfer, ET) dienen die organischen Chromophore als Donoren und die Pt(CNN)-Komplexe als Akzeptoren. Ziel ist es, den angeregten Zuständen der Pt-Komplexe durch höhere Gesamt-Absorption, zusätzliche Photonen zuzuführen und dabei das gesamte sichtbare Lichtspektrum zu nutzen. Eine wichtige Nutzung dieser Dyaden liegt in der Photokatalyse.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ausgehend vom Standard-Liganden Hph(pyph)py entweder der Phenyl-Seitenringen gegen 2-Naphtyl bzw. 2-Thiophenyl oder der 2-Pyridyl-Seitenring gegen 1-Pyrazolyl bzw. 2-Thiazolyl substituiert. Ausgehend von den Liganden wurden fünf Dyaden hergestellt, in denen über eine Acetylid-Funktion ein Carbazol-Donor an das Platin-Atom gebunden ist. Elektrochemische Messungen und Dichte-Funktional-Theorie-Berechnungen (DFT) ergaben, dass das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der Dyaden in der NN-Einheit des Ligandens lokalisiert ist und die Energie des LUMOs von Pyrazol über Pyridin zu Thiazol abnimmt. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) der Komplexe ist im d_{yz} -Orbital des Metalls sowie auf der Donor-Carbazol-Einheit lokalisiert. Im UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigten die Dyaden als energetisch niedrigsten Übergang einen Ligand'-zu-Ligand-Charge-Transfer (L'LCT) vom Carbazol zum CNN-Liganden. Die Absorption wird entsprechend der sinkenden LUMO-Energie von Pyrazol über Pyridin zu Thiazol bathochrom verschoben. Im Emissionsspektrum zeigen alle fünf Dyaden duale Emission mit einer Carbazol-Fluoreszenz und einer Platin-Phosphoreszenz. Die Phosphoreszenz geschieht in allen Dyaden aus dem niedrigsten angeregten Triplett-Zustand (T_1) mit starker L'LCT-Beteiligung. Die mit Abstand höchste Photolumineszenz-Quantenausbeute (Φ_{PL}) konnte für die Dyade mit Pyrazol-Ligand festgestellt werden (12,6 %).

Darüber hinaus wurde der Donor der Pyrazol-Dyade variiert und Naphthalimid, Pyren, Fluoren und Phenanthren über eine Acetylid-Funktion als Donoren eingeführt. In den Cyclovoltammogrammen (CV) zeigte sich, dass je elektronenschiebender der Donor, desto destabilisierter das HOMO. Daraus resultiert eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten L'LCT-Übergangs. Die Dyaden zeigen ähnlich zur Carbazol-Dyade duale Emission. In der Pyren-Dyade sorgt die niedrige Energie des Pyren-Triplett-Zustandes für einen Triplett-Triplett-Energietransfer (TTET) vom Pt(II)-Komplex zum Pyren. Dies führt zu einer deutlich reduzierten Photolumineszenz-Quantenausbeute der Pyren-Dyade, was verdeutlicht, dass die Triplett-Energie des Donors eine entscheidende Rolle im Design der Dyaden spielt. Die höchste Photolumineszenz-Quantenausbeute konnte für die Pyrazol-Fluoren-Dyade gemessen werden (20,9%).

Zusätzlich wurde der Einfluss der Verknüpfungsposition und Art untersucht, weswegen Dyaden mit Phenanthren, Fluoren und Carbazol im Liganden-Gerüst sowie eine Dyade mit Carbazolat als Co-Ligand synthetisiert wurden. Während der Donor im Liganden-Gerüst, weder auf die langwelligste Absorption noch auf die HOMO-LUMO Niveaus Einfluss hat, sorgt Carbazolat als starker Donor für eine bathochrome Verschiebung aufgrund der Destabilisierung des HOMOs. Dies führt zu einem stark dissoziativen

Charge-Transfer-Charakter (CT) des T_1 , weswegen die Carbazolat-Dyade bei Anregung photodegradiert.

Im letzten Kapitel wurde die Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute der vielversprechendsten Dyaden gemessen. Die höchste konnte für die Pyrazol-Fluoren-Dyade und den Pyrazol-Phenylacetylid-Komplex gemessen werden. Beide Verbindungen zeigen photokatalytische Aktivität, wobei die Fluoren-Dyade gegenüber dem Phenylacetylid-Komplex im sichtbaren Bereich besser performt. Beide Verbindungen zeigen bei kontinuierlicher Bestrahlung eine Photooxidation.

1. Einleitung	1
1.1. Lichtabsorption und Angeregte Zustände.....	1
1.2. Pt(II)-Komplexe und deren photophysikalischen Eigenschaften.....	4
1.3. Cyclometallierungsreaktionen.....	7
1.4. Photophysik von cyclometallierten Pt(II)-Komplexen mit Terpyridin-Derivaten als Liganden	8
1.5. Light-Harvesting in Komplexen später Übergangsmetalle.....	14
1.6. Cyclometallierte Pt(II)-Komplexe als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren in der Photokatalyse und Medizin.	17
2. Zielsetzung der Arbeit	20
3. Optimierung der Akzeptor-Einheit	22
3.1. Synthese der Dyaden	22
3.2. Elektrochemische Untersuchungen	25
3.3. UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.....	30
3.4. Photolumineszenzspektroskopie	34
3.5. DFT-Berechnungen	39
3.6. Zusammenfassung	41
4. Optimierung der Donor-Einheit.....	44
4.1. Synthese der Dyaden	44
4.2. Elektrochemische Untersuchungen	47
4.3. DFT-Berechnungen	51
4.4. UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.....	52
4.5. Photolumineszenzspektroskopie	55
4.6. Zusammenfassung	60
5. Untersuchung des Einflusses der Verknüpfung.....	63
5.1. Synthese der Dyaden	63
5.2. Elektrochemische Untersuchungen	65
5.3. UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	69
5.4. Photolumineszenzspektroskopie	71
5.5. DFT-Berechnungen	73
5.6. Zusammenfassung	76
6. Photokatalytische Untersuchungen.....	78
7. Zusammenfassung und Ausblick	85
8. Experimental Teil	92

8.1. Messgeräte und Methoden.....	92
8.2 Synthesevorschriften.....	94
8.2.1 Synthese der Donormoleküle.....	94
8.2.2. Liganden-Vorstufen	98
8.2.1. Synthese der Liganden.....	103
8.2.4. Synthese der Komplexe	107
9. Literaturverzeichnis	117
10. Anhang.....	122
10.1. NMR-Spektren	122
10.2. Massenspektren	171
10.3. Cyclovoltammogramme.....	178
10.4. Photophysikalische Messungen	179
10.5. Photokatalyse.....	187

1. Einleitung

1.1. Lichtabsorption und Angeregte Zustände

Licht kann von einem Molekül absorbiert werden, wenn die Energie des eintreffenden Lichts, oft angegeben als Wellenlänge λ , der Energiedifferenz zwischen Grundzustand Ψ_0 und angeregtem Zustand Ψ_1 des Moleküls entspricht. Die Intensität dieser Absorption hängt nach dem *Lambert-Beerschen-Gesetz*^[1] (Gleichung (1)) von der Konzentration des Moleküls c , dem Weg d des Lichtstrahls durch das Medium, sowie dem stoffspezifischen Extinktionskoeffizienten ε ab.

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon c d \quad (1)$$

Mit: E : Extinktion, I_0 : Ausgangsintensität, I : Intensität nach der Absorption, ε : Extinktionskoeffizienten, c : Konzentration, d : Schichtdicke.

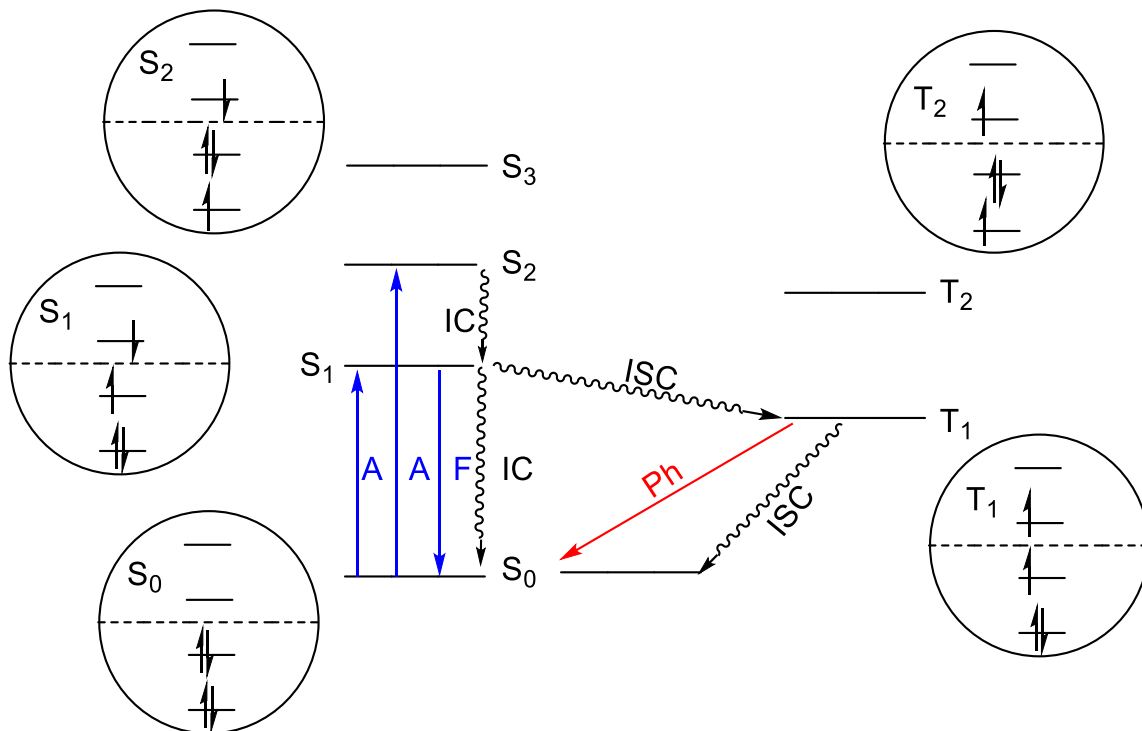


Abbildung 1. *Jablonski-Diagramm* (A: Absorption; F: Fluoreszenz; IC: internal conversion; ISC: intersystem crossing; Ph: Phosphoreszenz). Angelehnt an M. Hesse et al. ^[2]

In dem in **Abbildung 1** gezeigten *Jablonski-Schema* werden die gängigen Übergänge in angeregten Systemen nach Einstrahlung von Licht dargestellt. Der Grundzustand Ψ_0 ist in den meisten Molekülen ein Singulett-Zustand S_0 und die energetisch niedrigste Anregung findet in den energetisch nächsthöheren Zustand S_1 statt. Das System im Zustand S_1 kann durch Deaktivierungsprozesse, welche strahlend oder strahlungslos sein können, in den Grundzustand zurückkehren. Strahlungslose Deaktivierungsprozessen werden als Internal-Conversion (IC) bezeichnet, hierbei wird die Energie über Schwingungen, Rotationen oder Stöße mit Lösungsmittel-Molekülen abgegeben. Ein weiterer strahlungsloser Deaktivierungsprozess ist Inter-System-Crossing (ISC), wo das angeregte System vom angeregten Singulett-Zustand S_n über eine Änderung der Multiplizität M ($M=2S+1$) in einen

Triplett-Zustand T_n übergeht. Bei strahlender Deaktivierung wird die Energiedifferenz als Licht emittiert. Bei einem strahlenden Übergang von einem angeregten Singulett-Zustand S_n in den Grundzustand S_0 spricht man von Fluoreszenz und bei einem strahlenden Übergang von einem angeregten Triplett-Zustand T_n in den Grundzustand von Phosphoreszenz.

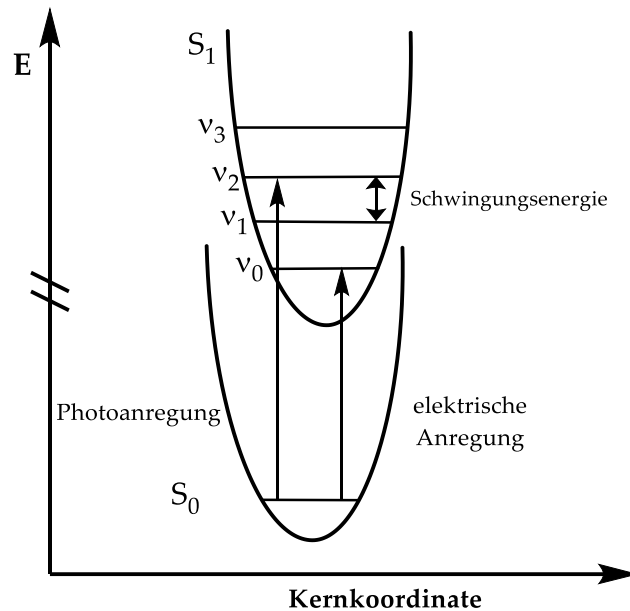


Abbildung 2. Vereinfachtes Energie-Diagramm zur Darstellung des *Franck-Condon-Prinzips*. Eine Anregung von S_0v_0 nach S_1v_2 ist gezeigt. Abgeleitet von V. Wagner.^[3]

Eine bessere Darstellung der Zustände im Molekül als das *Jablonski-Diagramm* bietet die *Franck-Condon-Darstellung* (**Abbildung 2**). Die *Born-Oppenheimer-Näherung*^[4] geht davon aus, dass die Wellenfunktionen von Elektronen und Atomkernen getrennt werden können, da Elektronen im Vergleich zu Kernen ein viel geringeres Gewicht haben, was dazu führt, dass die trägeren Kerne sich auf der Zeitskala von elektronischen Übergängen nicht bewegen.

Aus der *Born-Oppenheimer-Näherung* wird das *Franck-Condon-Prinzip* abgeleitet, indem Zustände als Potenzialkurven dargestellt werden. Das Prinzip besagt, dass unter Berücksichtigung der Trennung von Elektronen- und Kern-Wellenfunktionen ein senkrechter Übergang, bei dem Konformation, Bindungswinkel und Abstände unverändert bleiben, die höchste Wahrscheinlichkeit hat.^[5] Daher hat ein Übergang in einen Zustand, dessen Geometrie der Grundzustandsgeometrie am meisten ähnelt, die höchste Wahrscheinlichkeit.

Unterscheiden sich der angeregte Zustand und Grundzustand in Ihrer relaxierten Geometrie, ist der angeregte Zustand auf der Kernkoordinate verschoben, was zu einem Übergang in einen höheren Schwingungszustand des angeregten Zustands führt. Eine starke Verschiebung entlang der Kernkoordinate kann dazu führen, dass sich beide Potenzialkurven schneiden.

Durch sogenanntes *Surface-Hopping* am Schnittpunkt der beiden Potenzialkurven, auch isoenergetischer Punkt genannt, kann das angeregte System strahlungslos in den Grundzustand übergehen. Daher zeigen Moleküle deren angeregter Zustand sich in seiner Geometrie stark vom Grundzustand unterscheidet meistens keine Emission.

Entsprechend der *Kasha-Regel*^[6] finden Emissionen in den meisten Fällen aus dem niedrigsten angeregten Zustand der jeweiligen Multiplizität statt. Dadurch ist die Emission zur Absorption immer bathochrom verschoben, was als *Stokes-Shift* bezeichnet wird.

Die *Kasha*-Regel ist darauf zurückzuführen, dass in höheren angeregten Zuständen die strahlende Deaktivierung mit einer Vielzahl an strahlungslosen Deaktivierungsprozessen konkurriert.

Zusätzlich beschreibt das *Energy-Gap*-Gesetz einen exponentiellen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante von strahlungslosen Prozessen je kleiner die Energiedifferenz ist.^[7] Dadurch ergibt sich eine rasche Deaktivierung in den niedrigsten Schwingungszustand einer Multiplizität. In den letzten Jahren wurden jedoch einige Ausnahmen der *Kasha*-Regel gefunden, wo aus höheren angeregten Zuständen emittiert wird.^[8]

Neben den Geschwindigkeitskonstanten ist die Oszillatorstärke f eine wichtige Größe, um die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs anzugeben. (Gleichung (2)) Je höher die Übergangswahrscheinlichkeit, desto geringer ist die Lebensdauer τ_0 des angeregten Zustands. Die Lebensdauer kann direkt berechnet werden aus der Oszillatorstärke f (Gleichung (3)).

$$f = \frac{mc^2}{N_A \pi e^2} \cdot 10^3 \cdot (\ln 10) \int \epsilon d\tilde{\nu} \quad (2)$$

$$\tau_0 = \frac{mc^3}{8\pi^2 \nu^2 e^2} \cdot \frac{1}{f} \quad (3)$$

Mit: m : Masse eines Elektrons, c : Lichtgeschwindigkeit, N_A : Avogadro Konstante, e : Elementar Ladung, ϵ : Extinction Koeffizient, ν : Geschwindigkeit, f : Oszillatorstärke, τ_0 : Lebensdauer.

Vergleicht man die Lebensdauer von Fluoreszenz und Phosphoreszenz stellt man fest, dass T_1 -Zustände eine deutlich längere Lebensdauer im μs -Bereich haben, während S_1 -Zustände Lebensdauern im Bereich von ns bis ps aufweisen.^[9] Diese unterschiedlichen Lebensdauern sind darauf zurückzuführen, dass es sich bei Phosphoreszenz um einen formal verbotenen Übergang handelt, da sich bei einem Übergang die Multiplizität nicht ändern darf.

Jedoch können Spin-verbotene Übergänge durch die Anwesenheit paramagnetischer Spezies oder der räumlichen Nähe eines Schweratoms mit starker Spin-Bahn-Kopplung (SOC) ermöglicht werden.^[9]

Aus der *Hund'schen*-Regel ergibt sich, dass der Triplett-Zustand T_1 immer energieärmer als der Singulett-Zustand S_1 ist, mit einer Singulett-Triplett-Aufspaltung von 2 K. Dies ist auf einer attraktiven Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen mit parallelem Spin und einer verminderten repulsiven Coulomb-Wechselwirkung zurückzuführen.^[10] Dies führt dazu, dass die Phosphoreszenz immer bathochrom verschoben zur Fluoreszenz ist.

Die Effizienz der Emission kann durch die Photolumineszenz-Quantenausbeute Φ_{PL} beschrieben werden, die das Verhältnis der absorbierten Photonen zu den emittierten Photonen darstellt. Zur Berechnung der Photolumineszenz-Quantenausbeute können die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Deaktivierungsprozesse verwendet werden. (Gleichung (4))

$$\Phi_{PL} = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}} \quad (4)$$

Mit: Φ_{PL} : Photolumineszenz-Quantenausbeute, k_r : Geschwindigkeitskonstante strahlender Übergang, $\sum k_{nr}$: Summe der Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Übergänge.

Um die Quantenausbeute zu erhöhen muss entweder $\sum k_{nr}$ verringert werden oder k_r erhöht werden. Die Unterdrückung von strahlungslosen Übergängen kann durch eine Erhöhung der Rigidität des Moleküls oder durch den Austausch von stark schwingungskoppelnden Substituenten erreicht werden. Ein Beispiel wäre die Deuterierung von C-H Funktionen.

Ebenfalls können äußere Einflüsse strahlungslose Deaktivierung begünstigen wie Lösungsmittel und Temperatur, so werden bei niedrigen Temperaturen und im Feststoff in der Regel deutlich höhere Photolumineszenz-Quantenausbeuten gemessen.

Eine Strategie um k_r zu erhöhen ist Phosphoreszenz zugänglich zu machen. Berechnungen der Spin-Statistik ergeben ein Verhältnis der Singulett- zu Triplett-Exzitonen bei elektrischer Anregung von 25 % (Singulett) zu 75 % (Triplett).^[11] Eine Möglichkeit diese Triplett-Exzitonen zugänglich zu machen ist über das Einbringen von Schweratomen mit einem starken SOC.

1.2. Pt(II)-Komplexe und deren photophysikalischen Eigenschaften

Platin liegt als Element der zehnten Gruppe hauptsächlich in den Oxidationsstufen 0, +II und +IV vor, wobei zusätzlich die Oxidationsstufen +I, +III, +V und +VI möglich sind.^[12] Pt(II)-Komplexe liegen aufgrund ihrer d^8 -Konfiguration und einer hohen metallinduzierten Ligandenfeld-Aufspaltung in einer quadratisch planaren Koordinationssphäre mit vier Liganden vor (**Abbildung 3**).^[13]

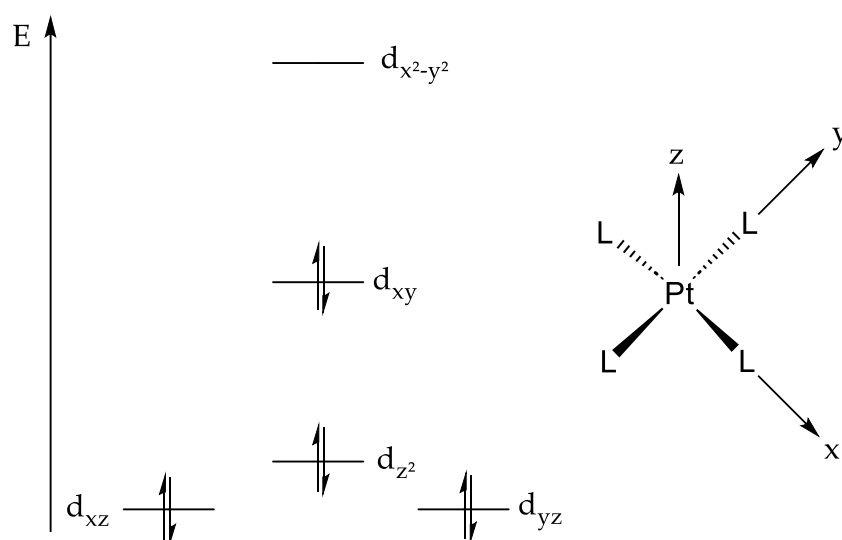


Abbildung 3. Quadratisch planare Aufspaltung der d-Orbitale für Pt(II)-Komplexe nach der klassischen Ligandenfeld-Theorie. Die Molekülorbital-Theorie beschreibt eine identische Aufspaltung der Orbitale mit einem antibindenden Charakter für das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital.

Durch die quadratisch planare Geometrie wird das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch stark angehoben und bekommt nach der Molekülorbital-Theorie einen antibindenden Charakter. Findet nun eine metallzentrierte Absorption (MC: $d-d^*$) statt wird die Geometrie des Komplexes tetraedrisch verzerrt und ein strahlungsloser Zerfall wird begünstigt.^[9] Daher ist für MC-Übergänge eine hohe Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Zerfalls k_{nr} und eine niedrige Konstante für den strahlenden Zerfall k_r zu finden, weswegen die Photolumineszenz-Quantenausbeute für $d-d^*$ -Übergänge nahe 0 ist.^[14]

Um emittierende Pt(II)-Komplexen zu erhalten, bietet sich die Verwendung von elektronenreichen, aromatischen Liganden wie Polypyridinen an^[15], da diese Liganden-zentrierte- (LC: $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$) und Charge-Transfer-Übergänge (CT) ermöglichen. Bei den CT-Übergängen kann es sich um Ligand-to-Metal-Charge-Transfer (LMCT: $\pi-d^*$, $n-d^*$) oder Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT: $d-\pi^*$) Übergänge handeln, wobei bei Pt(II) Komplexen mit heteroaromatischen Liganden MLCT-Übergänge vermehrt vorliegen.

Diese MLCT- und LC-Zustände können über den MC-Zustand strahlungslos deaktiviert werden. Dies ist auf die stark verzerrte Struktur des MC-Zustandes zurückzuführen, wodurch

dieser auf der Kernkoordinate des *Franck-Condon* Schemas stark verschoben ist (**Abbildung 4**). Durch die Verschiebung ist der isoenergetische Punkt von MC- und LC- oder MLCT-Zustand thermisch erreichbar. Dieses Phänomen kann gut anhand des Komplexes $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ (bpy: 2,2'-Bipyridin) beobachtet werden. Bei Raumtemperatur ($\Delta E > \Delta T$) emittiert der Komplex kaum, während er bei 77 K ($\Delta E < \Delta T$) dagegen eine sehr starke Emission zeigt.^[16]

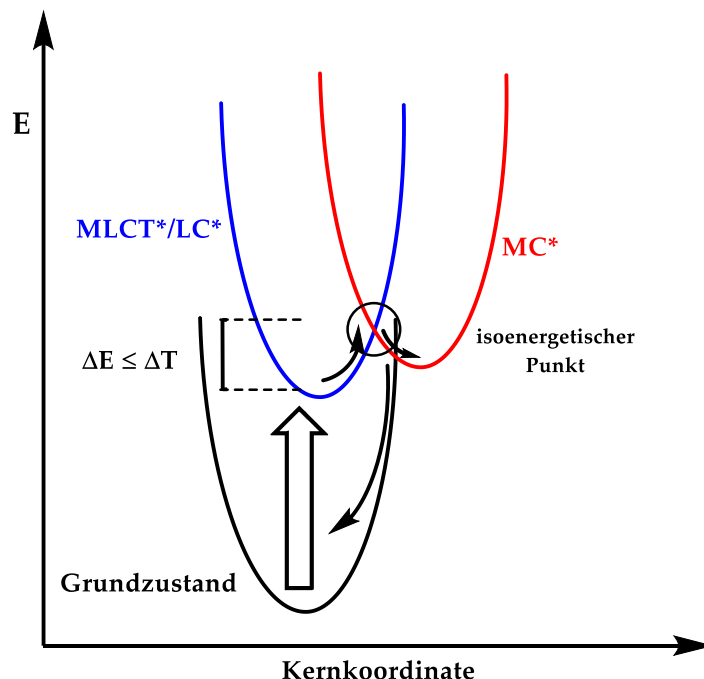


Abbildung 4. Vereinfachtes Schema einer Photo-Anregung in einen gemischten MLCT/LC- vs. einem MC*-Zustand.

Durch die Einführung von starken σ -Donoren als Liganden kann die strahlungslose Deaktivierung über den MC-Zustand vermieden werden, da diese eine höhere Ligandenfeld-Aufspaltung induzieren und so der isoenergetisch Punkt nicht mehr thermisch zugänglich ist (**Abbildung 5**). Ein Beispiel hierfür stellt der Komplex $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{CN})_2]$ dar, welcher im Gegensatz zu $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ bei Raumtemperatur stark emittiert.^[17] Da Cyanid nicht nur ein starker σ -Donor, sondern auch ein guter π -Akzeptor ist, wird nicht nur die Energie des MC-Zustandes erhöht, sondern auch die Energie des angeregten MLCT- oder LC-Zustands verringert.

Eine weitere Möglichkeit, das Quenching über den MC-Zustand zu vermeiden, ist eine Erhöhung der Rigidität des Komplexes, was zu einer geringeren Geometrie-Verzerrung des angeregten Zustands führt und einem damit einhergehenden höheren isoenergetischen Punkt (**Abbildung 5**). Dies kann anhand einer erhöhten Rigidität des Liganden, wie im Falle von $[\text{Pt}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ ^[18] (phen: 1,10-Phenanthrolin), oder der Verwendung von polydentaten Liganden, wie im Falle von $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]$ ^[19] (terpy: 2,2':6',2''-Terpyridin) erreicht werden. Beide Komplexe weisen eine verbesserte Emission im Vergleich zum Komplex $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ auf.

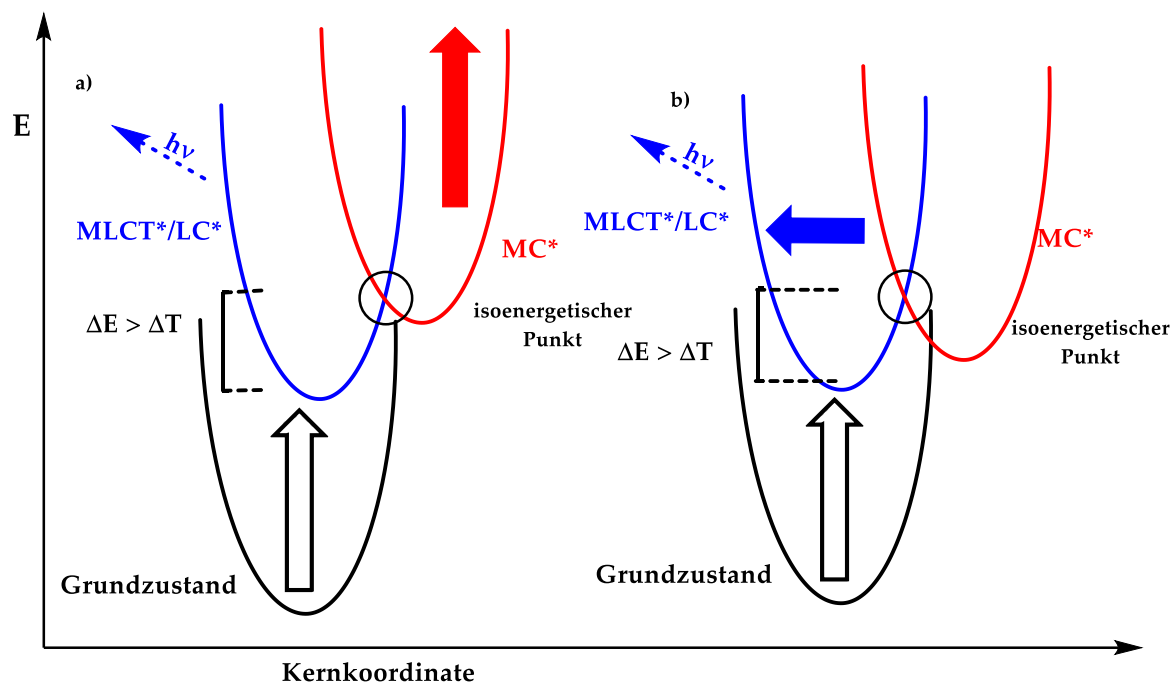


Abbildung 5: Vereinfachtes Schema einer Photoanregung in einem gemischten MLCT/LC- vs. einem MC*-Zustand. a) starke σ -Donoren als Liganden erhöhen die Energie des MC-Zustandes, b) rigide Liganden sorgen für eine geringere Geometrieverzerrung des angeregten Zustandes.

Cyclometallierte polydentate Polypyridin-Liganden vereinen alle drei Strategien zur Optimierung der Emission. Zum einen stehen durch das aromatische System des Liganden energetisch niedrigliegende Orbitale (π^*) zur Verfügung, sodass MLCT-Übergänge möglich sind. Zum anderen induzieren sie ein starkes Ligandenfeld aufgrund der carbanionischen Koordination und des Chelat-Effekts. Zudem erhöhen Sie die Rigidität durch Ihre Aromatizität und ihre Polydentizität. Ein Beispiel für einen cyclometallierten polydentaten Pyridin Komplex ist [Pt(ppy)acac] (ppy: phenylpyridin; acac: Acetylacetonat), welcher eine starke Emission bei 486 nm mit einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von 15 % bei Raumtemperatur zeigt.^[20] Der Trend hin zu besseren optischen Eigenschaften, also längeren Lebensdauern und Photolumineszenz-Quantenausbeuten, wurde in **Abbildung 6** schematisch veranschaulicht.

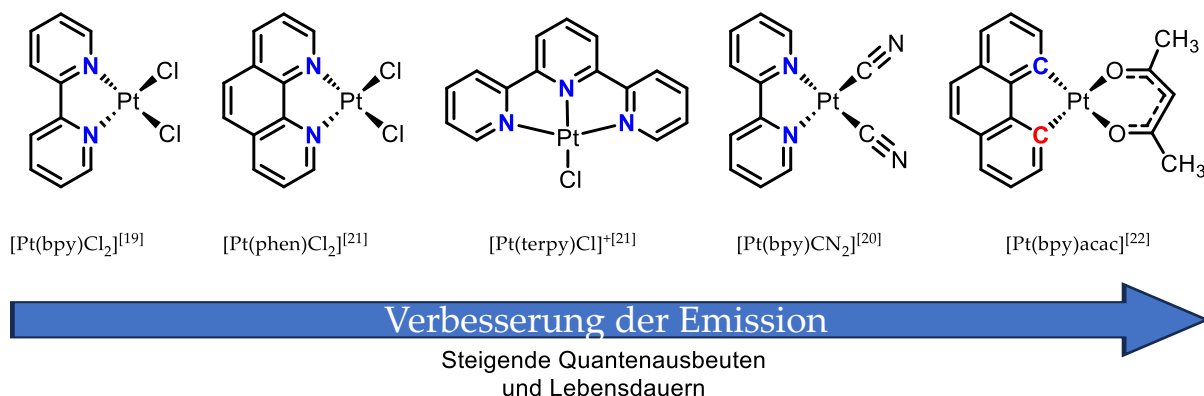


Abbildung 6. Verbesserung der optischen Eigenschaften (längere Lebensdauern und höhere Photolumineszenz-Quantenausbeuten) von Pt(II)-Komplexen durch optimiertes Design.

1.3. Cyclometallierungsreaktionen

Die erste Erwähnung findet der Begriff Cyclometallierung im Jahre 1973, als entdeckt wurde, dass K_2PdCl_4 mit Azobenzol einen 5-gliedrigen Chelatring bildet, welcher eine Palladium-Kohlenstoff und Palladium-Stickstoff-Bindung enthält.^[21] Der Begriff Cyclometallierung wurde später genauer definiert als: „Bei der Cyclometallierung in Übergangsmetall-Komplexen reagiert ein organischer Ligand mit dem Übergangsmetall, sodass sich eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung bildet.“^[22] Mechanistisch findet eine Cyclometallierung über eine Koordination der C-H-Bindung an das Metallzentrum statt, wobei die Bindung gespalten wird und sich eine C-M-Bindung bildet.^[23] Die Aktivierung der C-H Bindung führt zu einem Ladungstransfer, welcher entweder nukleophil, vom Metall ($d\pi$ -Orbital) zur C-H Bindung (σ^* -Orbital), oder elektrophil, von der C-H Bindung (σ -Orbital) zum Metall ($d\sigma$ -Orbital), stattfinden kann (**Abbildung 7**).^[24] Beide Prozesse stellen agostische Wechselwirkungen dar, da sie die Bindungsordnung der C-H-Bindung verringern und so zu einer Aktivierung der C-H-Bindung führen.^[25] Welcher dieser CT-Prozesse stattfindet hängt von der Natur und Oxidationsstufe des Metalls ab, sowie von den elektronischen Eigenschaften der Liganden. Zum Beispiel zeigen elektronenarme, späte Übergangsmetalle wie Pt(II) eine elektrophile C-H-Aktivierung, während Elektronen donierende Liganden wie Phosphine eine nukleophile C-H-Aktivierung begünstigen.

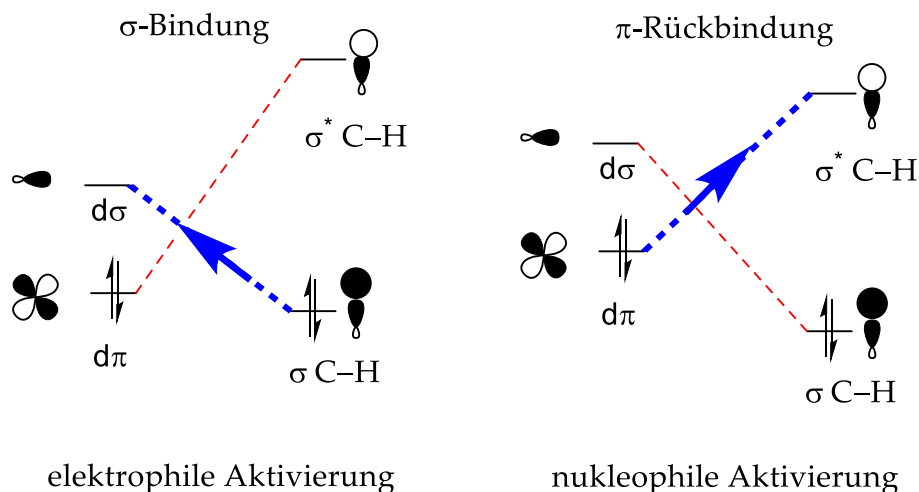


Abbildung 7. Energetische Darstellung der elektrophilen und nukleophilen Aktivierung während einer Cyclometallierung. Angelehnt an F. Roudesly^[23]

Cyclometallierungen können in vier Klassen unterteilt werden: a) die elektrophile C-H-Aktivierung, b) die σ -Bindungsmetathese, c) die oxidative Addition und d) die Basen-assistierte Metallierung. Die elektrophile C-H-Aktivierung ist ein konzertierter zyklischer Mechanismus, bei dem eine intramolekulare Deprotonierung mittels eines Heteroatom-basierten Co-Liganden erfolgt (**Abbildung 8**). Ein Beispiel hierfür ist die zuvor angesprochene Reaktion von K_2PdCl_4 mit Azobenzol, bei welcher die Chloridionen des K_2PdCl_4 als Lewis-Base fungieren und als Nebenprodukt HCl entsteht.^[21]

σ -Bindungsmetathese wird vor allem für frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen gefunden.^[26] Der Mechanismus ist vergleichbar mit dem einer $[2\sigma+2\sigma]$ -Cycloaddition über einen konzertierten viergliedrigen Übergangszustand.

Der Mechanismus der Oxidativen unterscheidet sich dagegen grundlegend von denen der elektrophilen C-H-Aktivierung und der σ -Bindungsmetathese, da bei der oxidativen

Addition sich der Oxidationszustand des Metalls von M^n zu M^{n+2} ändert. Daher tritt die oxidative Addition auch hauptsächlich für elektronenreiche Übergangsmetalle der fünften und sechsten Periode auf. Im Gegensatz zur elektrophilen C–H-Aktivierung überwiegt bei der oxidativen Addition die π -Rückbindung ($d\pi$ - zu σ^*) gegenüber der σ -Donierung (σ zu $d\sigma$). Der Mechanismus der Basen-assistierten Metallierung läuft über eine konzertierte Basen-unterstützte Deprotonierung.^[27] Die Basen-assistierte C–H-Aktivierung kann sowohl für elektronenreiche Komplexe (d^8 oder d^{10}) als auch für elektronenarme Komplexe (d^6) gefunden werden.^[28] Die Base ist typischerweise ein Carboxylat wie Acetat^[29] oder Pivalat^[30] das über ein Sauerstoff-Atom an das Metall koordiniert.

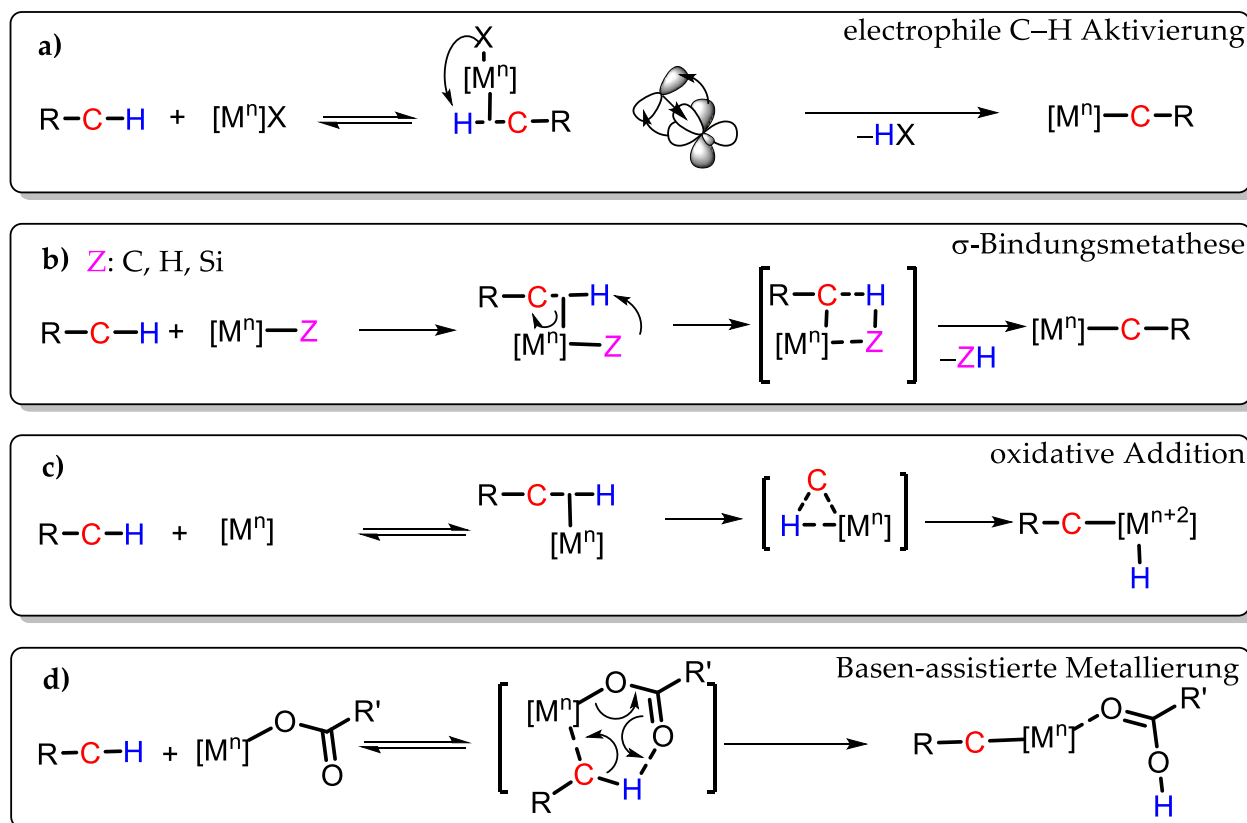


Abbildung 8. Mögliche Mechanismen der Cyclometallierung. Adaptiert von F. Roudesly et al.^[23]

1.4. Photophysik von cyclometallierten Pt(II)-Komplexen mit Terpyridin-Derivaten als Liganden

Cyclometallierte Pt(II)-Komplexe eignen sich aufgrund ihres hohen SOC ($\xi_c : 4253 \text{ cm}^{-1}$)^[9] besonders gut als Emitter-Materialien^[31]. Die erhöhte Ligandenfeld-Aufspaltung aufgrund der carbanionischen Liganden verhindert eine Anregung und Deaktivierung über MC-Zustände (Kapitel 1.2.). Zusätzlich erhöht der polydentate Ligand die Rigidität des Komplexes und die Wechselwirkung zwischen dem d_{xz} -Orbital des Metalls und π -Orbital des aromatischen Ligandens führt zu einer Stabilisierung der LC-Zustände.^[9]

Gut zu sehen ist der Einfluss der Cyclometallierung anhand des in Kapitel 1.2. erwähnten Komplexes $[\text{Pt}(\text{phpy})(\text{acac})]$ ^[20] (phpy: 2-Phenylpyridine), welcher eine starke Emission zeigt mit einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von 15 %, während vergleichbare Bipyridin Komplexe nur sehr schwach emittieren.^[16]

Eine weitere Verbesserung der Lumineszenz kann erreicht werden, wenn statt bidentaten Liganden tridentate Liganden verwendet werden. Eine häufig verwendete Klasse stellen die Terpyridin-Derivate dar. Durch den Austausch von Stickstoff gegen Kohlenstoff können, je nachdem, ob der Stickstoff am äußeren Ring (CNN), oder am zentralen Ring (NCN) ausgetauscht wird, oder zwei Stickstoffe (CNC) ausgetauscht werden, drei verschiedene cyclometallisierende Liganden erhalten werden (**Abbildung 9**)

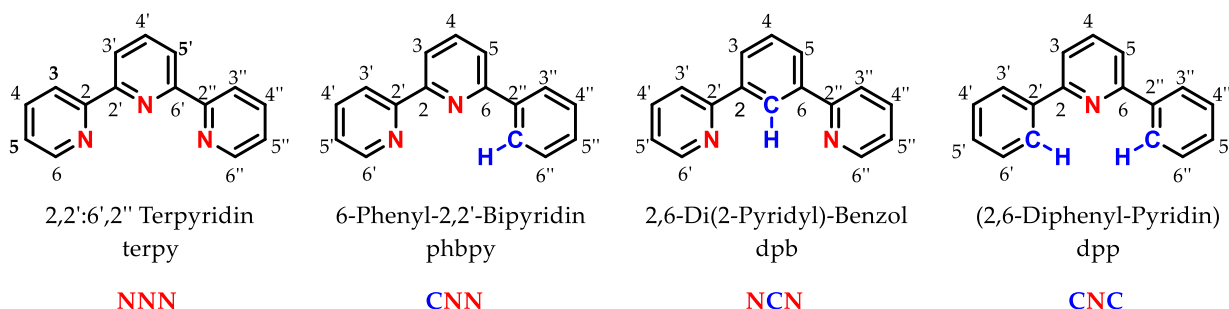


Abbildung 9. Cyclometallisierende CNN-, NCN- und CNC-Liganden als Derivate des NNN-koordinierenden Terpyridins..

Während $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ im Feststoff oder gefrorener Lösung nur schwach emittiert^[15b], emittiert $[\text{Pt}(\text{dpp})\text{DMSO}]$ ^[32] (DMSO: Dimethylsulfoxid) bei 77 K bereits mit einer Φ_{PL} von 50 %. $[\text{Pt}(\text{phbpy})\text{Cl}]$ ^[33] zeigt bereits bei rt Emission mit einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von 2,5 %, wohingegen $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}]$ ^[34] mit einer Φ_{PL} von 60 % bei rt am besten emittiert.

Theoretische Studien haben gezeigt, dass der T_1 -Zustand von $[\text{Pt}(\text{phbpy})\text{Cl}]$ erheblich strukturell verzerrt ist und die beiden seitlichen Aryl-Ringe umklappen.^[35] Dies führt zu einer geringeren d-d*-Aufspaltung als bei $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}]$, sowie einer höheren k_{nr} .

Für $[\text{Pt}(\text{dpp})\text{DMSO}]$ wurde ebenfalls eine starke Verzerrung im T_1 -Zustand und einer damit einhergehenden hohen k_{nr} durch vibronische Kopplung des T_1 und S_0 Zustands berechnet. Zusätzlich sorgt die deutlich stärkere d-d*-Aufspaltung für eine kleine SOC-Beteiligung, was k_r verringert.

$[\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}]$ zeigt keine nennenswerte Verzerrung des T_1 und dadurch eine höhere d-d*-Aufspaltung als $[\text{Pt}(\text{phbpy})\text{Cl}]$. Zusätzlich sind durch die erhöhte Symmetrie einige Singulett-Singulett-Übergänge symmetrieverboten.

Daraus resultiert der zu beobachtende Trend in den Φ_{PL} der Komplexe $[\text{Pt}(\text{pyphpy})\text{Cl}] > \text{Pt}(\text{phbpy})\text{Cl} > [\text{Pt}(\text{phpyph})\text{DMSO}]$ (**Abbildung 10**). Bei allen drei Komplexe führt die Gegenwart von O_2 zu einer kompletten Quenchung der Emission, da der Triplett-Zustand durch O_2 unter Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) deaktiviert wird.

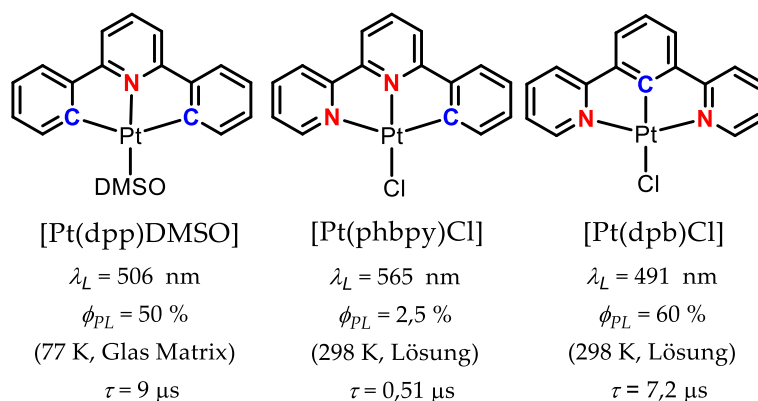


Abbildung 10. Lumineszente Platin(II)-Komplexe mit cyclometallierten Liganden.^[32-34]

Die Substitution des zentralen Pyridinrings an der 4-Position mit Arylen sorgt bei CNN-Komplexen für eine deutliche Erhöhung von Φ_{PL} ohne den Charakter der Emission stark zu beeinflussen. So wird für $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{Cl}]$ Φ_{PL} auf 5,2 % erhöht (2,5 % für den unsubstituierten Komplex).^[36]

Ein ähnlicher, wenn auch nicht so ausgeprägter Trend kann für NCN-Komplexe beobachtet werden, so verbessert sich Φ_{PL} bei Substitution mit Mesityl oder Biphenyl auf 62 % und 65 % im Vergleich zu 60 % für den unsubstituierten Komplex (**Abbildung 11**).^[37]

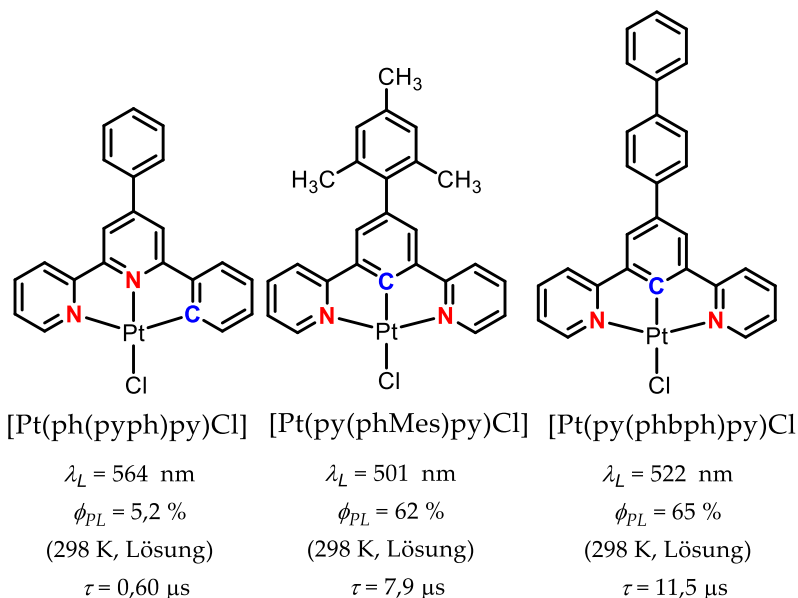


Abbildung 11. Lumineszente Platin(II)-Komplexe mit Aryl-Substituenten an der 4-Position des zentralen Pyridinrings.^[36-37]

Eine weitere Verbesserung der Photolumineszenz-Quantenausbeute kann durch Austausch der Co-Liganden erreicht werden. Ein Austausch des DMSO Co-Liganden gegen einen starken π -Akzeptor wie PPh_3 steigert Φ_{PL} für den Komplex $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{PPh}_3]$ auf 4,5 % bei 298 K, während der DMSO-Komplex bei 298 K keine Emission aufweist.^[38]

Neben Phosphin-Co-Liganden eignen sich besonders Acetylide um die Lumineszenz zu verbessern, da sie neben starken σ -Donor Eigenschaften auch als π -Akzeptor fungieren können. So zeigt der Komplex $[\text{Pt}(\text{phbpy})\text{CCPh}]$ (PhCC : Phenylacetylid) eine Erhöhung von Φ_{PL} verglichen mit dem Chlorido-Derivat (4 % zu 2,5 %) (**Abbildung 12**).^[39]

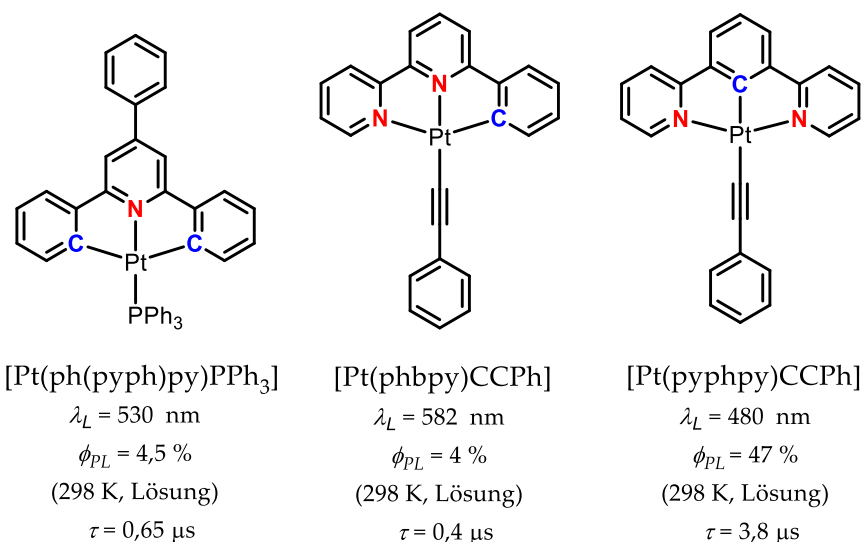


Abbildung 12. Cyclometallierte Komplexe mit ausgetauschten Co-Liganden und ihre optischen Eigenschaften.^[34, 38]

Auffällig ist, dass sich im Gegensatz dazu Φ_{PL} im Falle von $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{CCPh}]^{[40]}$ (47 %) im Vergleich zum Chlorido-Komplex (60 %) verschlechtert.^[34] Dies ist auf intramolekulare Wechselwirkungen der Platinkomplexe zurückzuführen. In cyclometallierten Pt(II)-Komplexen treten hauptsächlich zwei Arten von intramolekularen Wechselwirkungen auf: metallophile Wechselwirkungen oder π - π -Wechselwirkungen.

Im ersten Fall kommt es zu einer axialen Wechselwirkung zwischen den d_{z^2} -Orbitalen zweier Komplexe, sodass sich ein Excimer bildet. Die Wechselwirkung führt zu einer Aufspaltung der d_{z^2} -Orbitale^[41] und damit zu einer energetischen Erhöhung des HOMO (**Abbildung 13**).

Bei π - π -Wechselwirkungen kommt es zu einer axialen Wechselwirkung der π -Orbitale des planaren aromatischen Ligandens, wodurch es zu einer Aufspaltung der unbesetzten π^* -Orbitale kommt und dadurch zu einer Stabilisierung des LUMO (**Abbildung 13**).^[42]

Eine Anregung aus einem der neu gebildeten d-Orbitale in eines der unbesetzten π^* -Orbitale wird als MM'LCT (Metall-Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer) bezeichnet. Aufgrund der Stabilisierung des LUMO und Destabilisierung des HOMO kommt es bei einer Excimer-Bildung zu einer bathochromen Verschiebung der Emission.^[43]

Ob eine solche Wechselwirkung vorliegt, kann anhand der Abstände im Kristall bestimmt werden. Bei einem Abstand von unter 3,3 bis 3,8 Å^[42] der Zentroide der Liganden sowie bei einem Abstand von 2,9 bis 3,5 Å^[9] der Metallzentren kann von einer Wechselwirkung ausgegangen werden.

Der Komplex $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{PhCC}]$ zeigt lediglich eine π - π -Wechselwirkung zwischen dpb und Phenylacetylid^[40]. Die geringe Photolumineszenz-Quantenausbeute kann also damit erklärt werden, dass es sich bei der Emission bei 480 nm um die Emission des Excimers handelt. Dies wird zusätzlich unterstrichen durch die bathochrome Verschiebung verglichen mit $[\text{Pt}(\text{pyphpy})\text{Cl}]$, welche auf die Stabilisierung der π^* -Orbitale zurückzuführen ist.

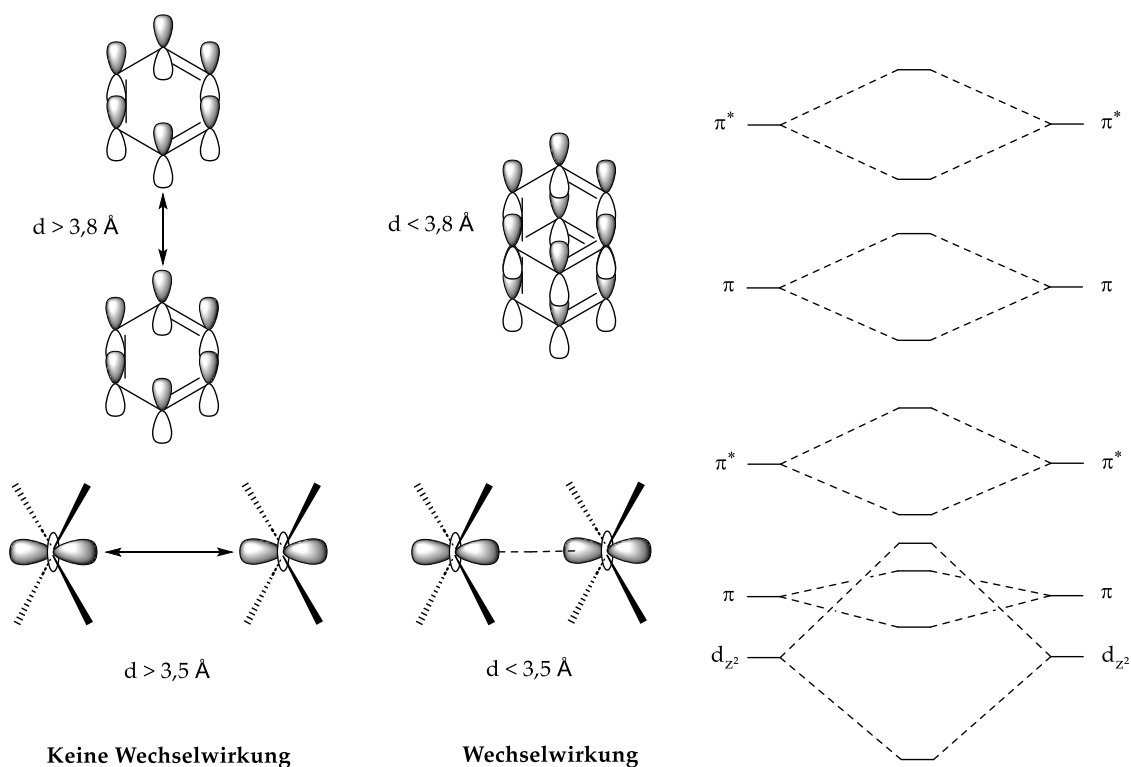


Abbildung 13. Aufspaltung der π - und d -Orbitale bei axialer Interaktion zwischen zwei Komplexen.

Neben dem Co-Liganden beeinflusst auch das Design des cyclometallierten Liganden die Lumineszenz des Komplexes. Um das Umklappen der seitlichen Aryl-Ringe im $[\text{Pt}(\text{phbpy})\text{Cl}]$ und $[\text{Pt}(\text{dpp})\text{DMSO}]$ zu verhindern, kann das π -System dieser erweitert werden.^[44] Die erweiterte Aromatizität destabilisiert das d_{xz} -Orbital und verhindert so eine *Jahn-Teller*-Verzerrung.^[35]

Ebenfalls erreicht werden kann dieser Effekt durch das Einbringen von Heteroaromaten in die seitlichen Aromaten.^[39, 45] Dieser Einfluss kann anhand der Komplexe $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{th})\text{DMSO}]$ (th: Thiophen) und $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{th})\text{DMSO}]$ (na: Naphthyl) beobachtet werden (**Abbildung 14**). Während der Austausch eines seitlichen Phenyl-Rings gegen Thiophen Φ_{PL} bereits auf 9 % steigert, ist es möglich durch den Austausch des zweiten Phenyl-Rings gegen Naphthyl Φ_{PL} auf 22 % zu erhöhen.^[46]

Die Unterdrückung der Verzerrung kann anhand der Verringerung von k_{nr} gesehen werden, welche sich von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{th})\text{DMSO}]$ zu $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{th})\text{DMSO}]$ von $30,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ auf $20,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ verringert.

Ähnliches kann für CNN-Komplexe beobachtet werden, so kann durch Austausch des Seitenringes Φ_{PL} auf bis zu 14 % erhöht werden.^[47] Dabei zeigt sich, dass sowohl die Substitution des Pyridins als auch die Substitution des Phenyls mit anderen Aromaten Φ_{PL} erhöhen kann. Hierbei erwiesen sich besonders Thiophen und Thiazol (tz) als geeignet, die Verzerrung des angeregten Zustands zu verhindern, da die Komplexe besonders niedrige k_{nr} aufweisen (tz: $24 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, th: $5,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}$).

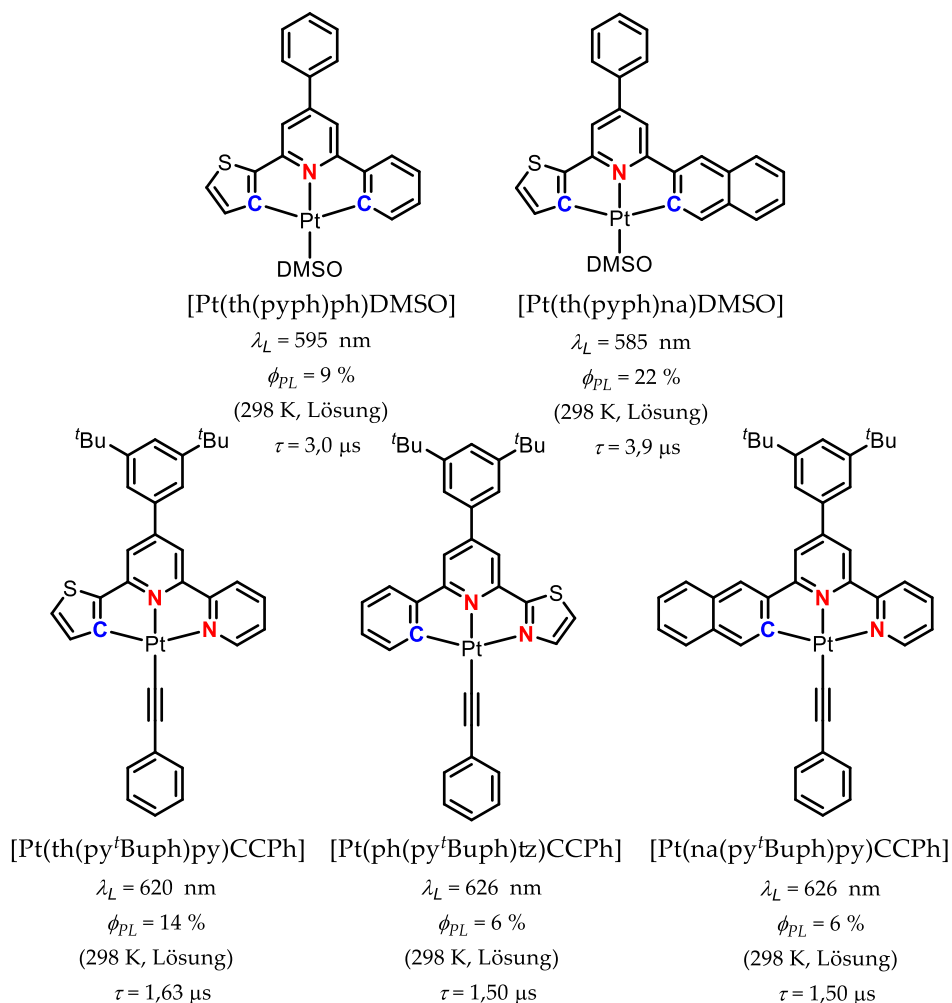


Abbildung 14. Steigerung der Photolumineszenz-Quantenausbeute durch Substitution der seitlichen Ringe in CNN- und CNC-Komplexen.^[46-47]

Neben der Unterdrückung der Verzerrung des angeregten Zustands und einer damit einhergehenden Verringerung von k_{nr} kann auch versucht werden, k_r zu erhöhen. Dies kann durch einen höheren CT-Charakter (MLCT oder LMCT) des angeregten Triplett-Zustands erreicht werden. Der hohe CT-Charakter führt zu einem schnelleren ISC und daher zu schnellerer Phosphoreszenz aus dem niedrigsten Triplett-Zustand.

Besonders erhöht werden kann k_r durch Austausch des seitlichen Phenyls gegen Naphtyl (k_r : $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s (na)}$, $0,86 \cdot 10^{-4} \text{ s (th)}$), aber auch eine Substitution des seitlichen Pyridinrings gegen Thiazol kann zu einer Erhöhung von k_r ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s (tz)}$) führen.

Eine Steigerung des MLCT-Charakters des emittierenden Triplett-Zustands kann z. B. durch Einführung eines Pyrazols erreicht werden. So weist der niedrigste Triplett-Zustand in [Pt(phppypya)Cl] (pyra: Pyrazol) fast ausschließlich MLCT-Charakter auf und dadurch deutlich höhere k_r .^[48] Den Einfluss des ausgeprägten MLCT-Charakters in Pyrazol-Komplexen haben Strassert et al. mit einer Serie von Pyrazol-Komplexen gezeigt, die Φ_{PL} -Werte von bis zu 65 % erreichen ([Pt(^tBuphpypyra)CCPh]) (**Abbildung 15**).^[49]

Besonders stechen dabei die hohen Werte für k_r heraus, welche bis zu $18,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ erreichen.

Eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute zeigen Komplexe also durch ein Zusammenspiel aus einer Verringerung von k_{nr} durch die Minimierung der Population von „dark states“ und das Verhindern von Verzerrungen im angeregten Zustand, sowie einer

Erhöhung von k_r durch eine Verstärkung des CT-Charakters des niedrigsten Triplett-Zustands.

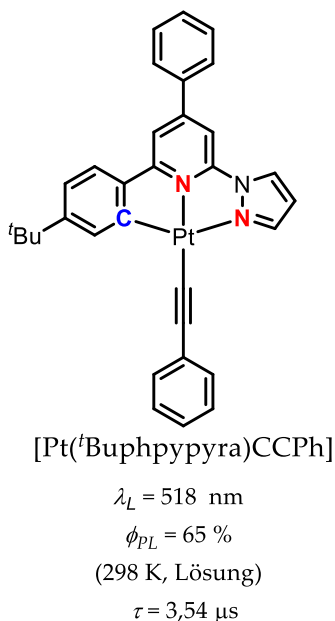


Abbildung 15. Der Komplex [Pt(*t*Buphppyra)CCPh] und seine photophysikalischen Eigenschaften.^[49]

1.5. Light-Harvesting in Komplexen später Übergangsmetalle

Neben den in Kapitel 1.4. beschriebenen exzellenten emissiven Eigenschaften, weisen cyclometallierte Pt(II)-Komplexe typischerweise bei höheren Wellenlängen als 350 nm nur schwache MLCT-Absorptionen auf.^[50] Daher eignen sich klassische cyclometallierte Pt(II)-Komplexe mit von Terpyridin abgeleiteten Liganden nur bedingt für Anwendungen, wo als Anregungsquelle Sonnenlicht verwendet werden soll, da das Maximum des Sonnenlichtspektrums bei ca. 550 nm liegt.^[51]

Das Prinzip, möglichst viel des Sonnenlichts zu absorbieren und zu einem aktiven Zentrum zu transferieren, wird „Light-Harvesting“ genannt und von Pflanzen im Rahmen der Photosynthese seit Millionen von Jahren betrieben. Pflanzen nutzen für die Absorption hoch funktionalisierte Moleküle, von denen Chlorophyll A, welches Blättern ihre grüne Farbe verleiht, das wohl bekannteste ist. Chlorophyll A besteht aus einem modifizierten Porphyrin und zeigt im sichtbaren Bereich mehrere starke Absorptionen zwischen 490 und 700 nm.^[52]

Durch die Synthese einer Dyade aus einer stark absorbierenden Antenne als Donor-Einheit und eines emittierenden Übergangsmetall-Komplexes als Akzeptor-Einheit, kann das Prinzip des Light-Harvesting auch auf cyclometallierte Pt(II) Komplexe übertragen werden. Nach Anregung der Donor-Einheit kann ein Energietransfer (ET) aus dem angeregten Singulett-Zustand des Donors in einen angeregten Singulett-Zustand der Akzeptor-Einheit auftreten. Damit ein Energie-Transfer auftritt muss dieser gerichtet sein, was bedeutet, dass der S_n -Zustand des Akzeptors bei niedrigerer Energie als der S_n -Zustand des Donor liegen muss (**Abbildung 16**).^[53] Wenn die Akzeptor-Einheit aus einem Übergangsmetall-Komplex besteht folgt dem ET ein rascher ISC in den T_1 -Zustand des Komplexes.^[54] Ausgehend vom T_1 -Zustand des Komplexes kann dieser entweder *via* Phosphoreszenz oder Internal Conversion in den Grundzustand zurückkehren oder ähnlich zum Chlorophyll mit anderen Molekülen reagieren.

Wenn der Donor T_1 -Zustand bei niedrigerer Energie als der T_1 -Zustand des Akzeptors liegt kann es zu einem Triplett-Triplett-Energie-Transfer (TTET) vom Akzeptor zum Donor kommen.^[55]

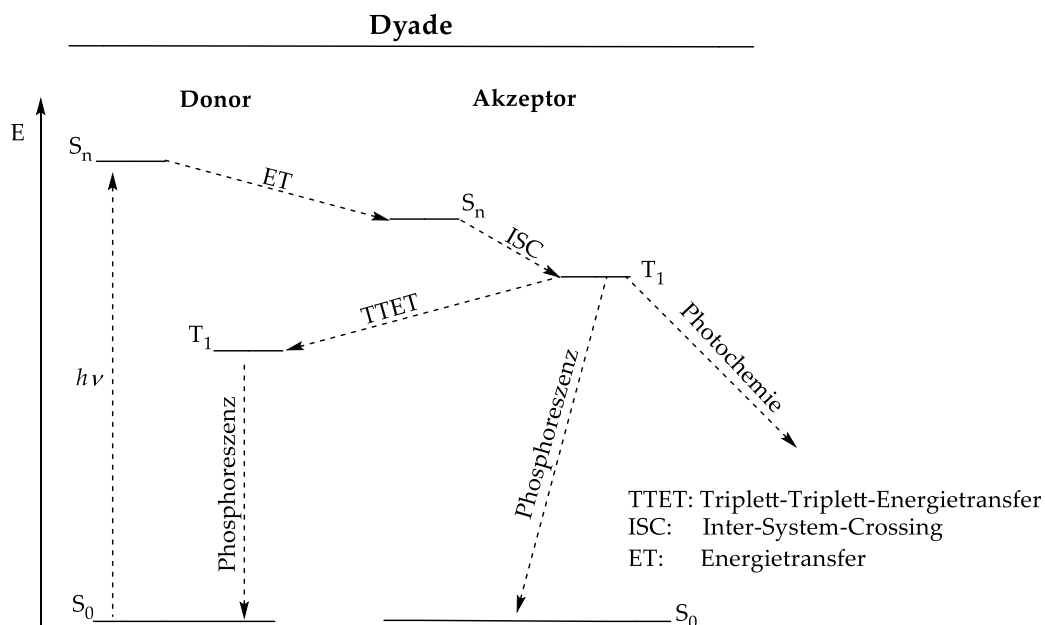


Abbildung 16. Schematisches Energie-Diagramm eines photoinduzierten Energietransfers (ET) in einer Dyade aus einem organischen Chromophor (Donor) und einem Übergangsmetall-Komplex (Akzeptor).

Die Energietransferrate wird dabei stark von der Art des Energietransfers bestimmt. Findet der Energietransfer über Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) statt ist eine Überlappung der Donor-Emission und der Akzeptor-Absorption, eine Nähe von $< 10\text{nm}$ der beiden Einheiten zueinander^[56], sowie eine parallele Orientierung der Dipol-Momente von Donor und Akzeptor notwendig.^[57] Demnach definiert die Verknüpfung hierbei, den Abstand zwischen beiden Einheiten, sowie deren Orientierung zu einander und kann daher recht flexibel gewählt werden, z.B. über einen Ether,^[58] ein Alkyl^[59] oder ein Amid^[60].

Falls der Energietransfer über einen Through-Bond-Energy-Transfer (TBET) stattfindet, ist die Art der Verknüpfung im Gegensatz zum FRET entscheidend für eine hohe Energietransferrate, da diese durch die Wechselwirkung der Grenzorbitale von Donor und Akzeptor bestimmt wird.^[61] Daher eignen sich besonders konjugierte und sterisch rigide Linker wie Hetero-Aromaten^[62], Phenyl-Gruppen^[63] oder Ethynyl-Gruppen^[64] zur Verknüpfung in TBET-Systemen.

Neben der Wichtigkeit der chemischen Verknüpfung wurde 2006 die Wichtigkeit der richtigen Orientierung von Donor und Akzeptor zueinander herausgearbeitet.^[65] Gezeigt wurde, dass die elektronische Transferrate eines Biphenyl-Linkers direkt vom Torsionswinkel der zwei Phenylringe zueinander abhängt. Bei 90° betrug die Transferrate durch den fehlenden Überlapp der π -Orbitale beinahe 0, während die höchste Transferrate für eine vollständige Planarisierung bei 180° beobachtet wurde.

Ein klassisches Beispiel für ein funktionierendes metallorganisches Light-Harvesting System stellt der Komplex $[\text{Ru}(\text{bpyPyr})_3]^{2+}$ dar, der $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Akzeptor mit Pyren als Donor verknüpft.^[66] In diesem FRET-basierten System kann, wenn bei 343 nm in einen ^1IL -Zustand

des Pyrens angeregt wird, eine Phosphoreszenz bei 619 nm aus einem $^3\text{MLCT}$ -Zustands des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ beobachtet werden (**Abbildung 17**).^[67]

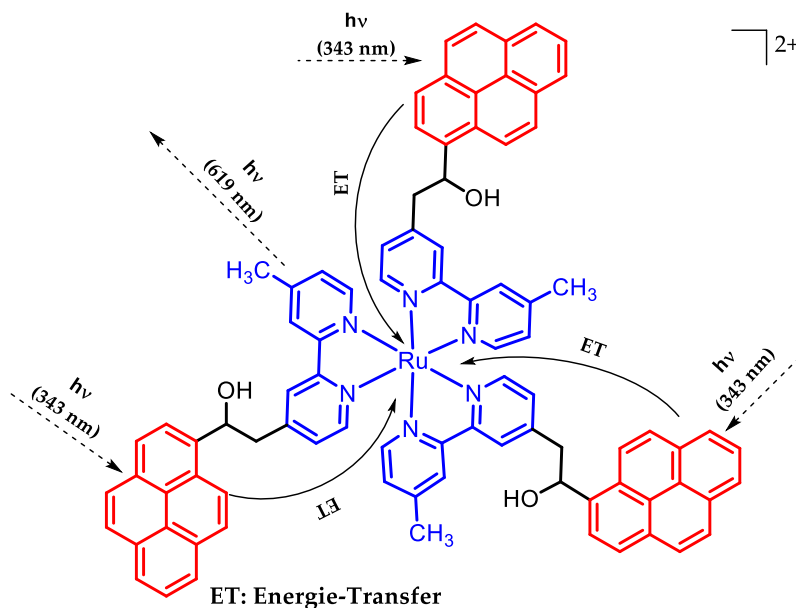


Abbildung 17. Light-Harvesting-System von basierend auf $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Akzeptor mit drei Pyren-Einheiten als Donoren verknüpft.^[66]

Eines der ersten Platin-basierten System stellt PtOEP (Platin-Octaethylporphyrin) dar, welches in Anlehnung an Chlorophyll A aus einem Porphyrin-Liganden und einem Pt(II)-Metallzentrum besteht. PtOEP zeigt eine intensive Absorption bei ca. 380 und 550 nm (Maximum des Sonnenlichtspektrums) und kann daher hervorragend als Photosensibilisator in der Photokatalyse eingesetzt werden.^[68] Doch aufgrund des Porphyrin-Motivs, sind die Möglichkeiten, synthetisch Einfluss auf die optischen Eigenschaften zu nehmen eingeschränkt.

Eine Möglichkeit, Polypyridin-basierte Pt(II)-Komplexe mit organischen Antennen zu verknüpfen, bieten Acetylido-Liganden. In der Literatur sind mehrere Bipyridin-Bisacetylido Pt(II)-Komplexe beschrieben z.B. mit zwei Naphthalimiden^[69] oder Pyrenen^[70] als organische Antennen. Jedoch beschreiben beide Komplexe einen Energietransfer vom $^1\text{MLCT}$ -Zustand in einen ^3IL -Zustand der Antenne und einer damit einhergehenden extrem langlebigen Phosphoreszenz (124 μs),^[69a] sodass der Bipyridin-Pt(II)-Komplex in diesen Systemen als Donor fungiert.

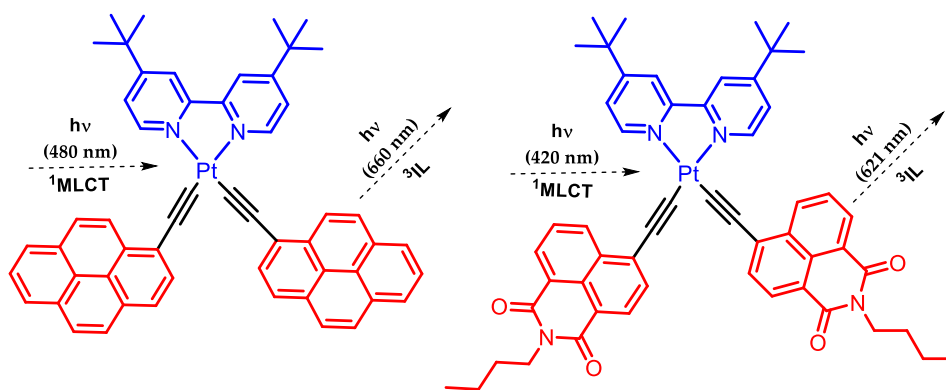


Abbildung 18. Bipyridin-bisacetylido-Pt(II)-Komplexe mit Naphthalimid- oder Pyren-Liganden, in denen der Komplex als Donor fungiert.^[69a, 70]

Auch für cyclometallierte Dyaden aus Pt(II)-Komplexe mit CNN-Liganden gibt es bereits Beispiele in der Literatur. 2015 wurde eine Reihe von Komplexen mit CNN-Pyrazol-Liganden beschrieben, die über einen Ethynyl-Linker entweder mit Naphthalimid oder Pyren als organischen Donor verknüpft wurden. Erstaunlicherweise zeigten die Komplexe abhängig vom Donor völlig unterschiedliche emissive Eigenschaften.

Während der Pyren-Komplex nach Anregung in den $^1\text{MLCT}$ -Zustand (390 nm) eine Phosphoreszenz bei 660 nm zeigt, welche durch den Vergleich mit einem analogen Phenylacetylid-Komplex einem $^3\text{MLCT}$ zugeordnet werden konnte^[71], zeigte der Naphthalimid-Komplex nur eine sehr schwache Phosphoreszenz bei 629 nm, dafür aber eine starke Emission bei 434 nm. Diese niedrigwellige Fluoreszenz stammt aus einem ^1IL -Zustand des Naphthalimids, was auf einen nahezu nicht existenten Energietransfer zwischen Komplex und Donor hindeutet.^[72]

Dies verdeutlicht, dass für effizienten Energietransfer nicht nur der Linker sondern auch die Kombination aus Donor und Akzeptor stimmen muss. Interessanterweise wird eine erhöhte Energietransferrate beobachtet, wenn ein CNN-Ligand mit einem Pyridin statt einem Pyrazol als Seitenring verwendet wird.^[73] Nach Anregung in den $^1\text{MLCT}$ -Zustand bei 385 nm kann zwar immer noch die aus dem ^1IL -Zustand stammende Fluoreszenz bei 400 nm beobachtet werden, jedoch kann zusätzlich eine Sauerstoff-sensitive Phosphoreszenz bei 636 nm gefunden werden (**Abbildung 19**). DFT-Rechnungen beschreiben diese Emission ausgehend aus einem Pt-beeinflussten- ^3IL -Zustand des Naphthalimid.

Bereits der Wechsel von einem Pyrazol- zu einem Pyridin-Seitenring hat einen sehr großen Einfluss auf die Energietransferrate zwischen den einzelnen Einheiten in den Dyaden was die Schwierigkeit das richtige Match zwischen Donor und Akzeptor zu finden, verdeutlicht.

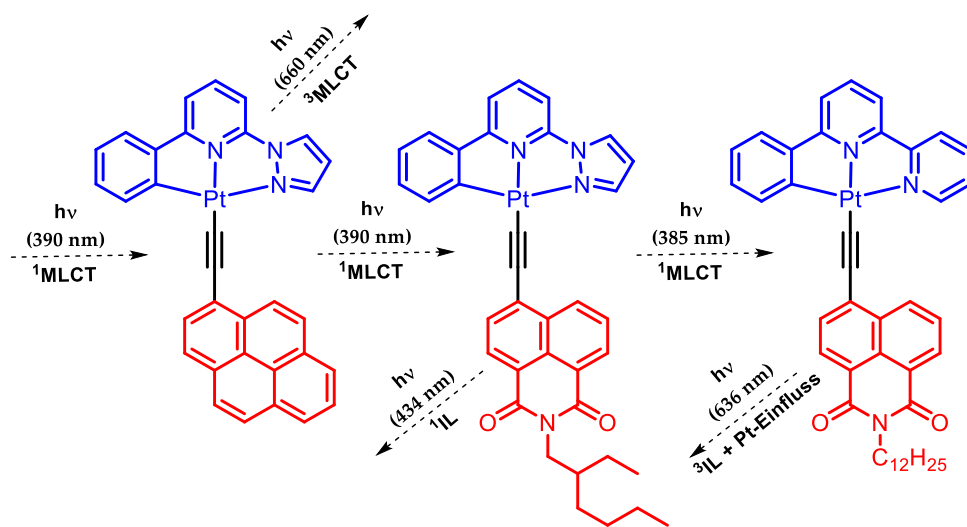


Abbildung 19. Cyclometallierte CNN-Pt(II)-Komplexe mit Naphthalimid- oder Pyren-Acetylid Co-Liganden.^[72-73]

1.6. Cyclometallierte Pt(II)-Komplexe als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren in der Photokatalyse und Medizin.

Aufgrund der langen Lebensdauer des angeregten Zustands T_1 mit $> 1\mu\text{s}$ kann der angeregte Zustand von cyclometallierten Pt(II)-Komplexen mit anderen Molekülen unter Bildung eines Exciplexes reagieren und diese so aktivieren. Daher finden cyclometallierte Pt(II)-Komplexe

Anwendung als Photosensibilisator in der Katalyse.^[74] Hierbei kann in zwei Klassen unterschieden werden.

Im ersten Fall bildet der Komplex im angeregten Zustand direkt mit dem Substrat ein Exciplex, beschrieben für die Hydrosylierung von Alkinen mit $[\text{Pt}(\text{py}(\text{phF})\text{py})\text{PhCCe}]$ (Phe: Phenanthren)^[74] oder die reduktive C–C-Kupplung für Alkylbromide mit $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph}^t\text{Bu}_2)\text{qui})\text{CCC}_6\text{F}_5]$ (qui: Quinolin)^[75] (**Abbildung 20**). Hierbei findet im angeregten Zustand des Komplexes zuerst eine homolytische Spaltung der Platin-Alkynyl-Bindung statt, wodurch ein Platin-Radikal entsteht, welches im Anschluss mit dem Substrat reagiert.^[74] Der Katalysator kann im Anschluss durch die Verwendung von einem Elektronendonator wie $^1\text{Pr}_2\text{NEt}$ regeneriert werden.^[75]

Im anderen Fall reagiert der Komplex im angeregten Zustand mit O_2 unter Bildung von $^1\text{O}_2$. Diese Photosensibilisator finden Anwendung in der Photooxidation^[76] z.B. von Olefinen wie etwa $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{Cl}]$.^[76b]

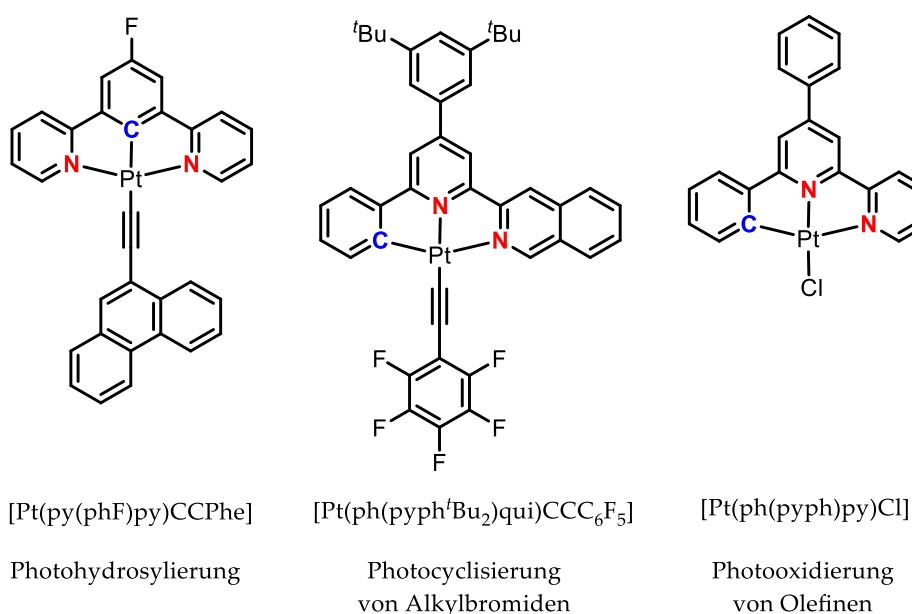


Abbildung 20. Cyclometallierte Pt(II)-Komplexe als Photosensibilisator.^[74-75, 76b]

Neben der Katalyse spielt die Bildung von Singulett-Sauerstoff durch Pt(II)-Komplexe auch in der Medizin eine wichtige Rolle und wird im Rahmen der Photodynamische Therapie (PDT) eingesetzt.^[77] Durch Anregung des Komplexes erzeugt dieser in der Zelle reaktive Sauerstoffspezies (ROS), welche schließlich zum Zelltod führen.^[78] Der große Vorteil gegenüber konventionellen Krebsmedikamenten ist, dass das Medikament erst durch Bestrahlung aktiviert wird und so die cytotoxische Wirkung selektiv in krebsbefallenen Regionen des Körpers genutzt werden kann.^[79] Wichtig für eine Anwendung als PDT-Sensibilisator ist eine Absorption bei niedrigeren Wellenlängen, am besten im NIR-Bereich, da Strahlung geringerer Energie tiefer in das Gewebe penetrieren kann.^[80]

Mechanistisch wird $^1\text{O}_2$ während einer Kollision des Photosensibilisators im angeregten Zustand und einem Sauerstoff-Molekül im Grundzustand durch einen Dexter-ähnlichen Energietransfer gebildet, wobei der Photosensibilisator in den Grundzustand zurückkehrt (**Abbildung 21**).^[81]

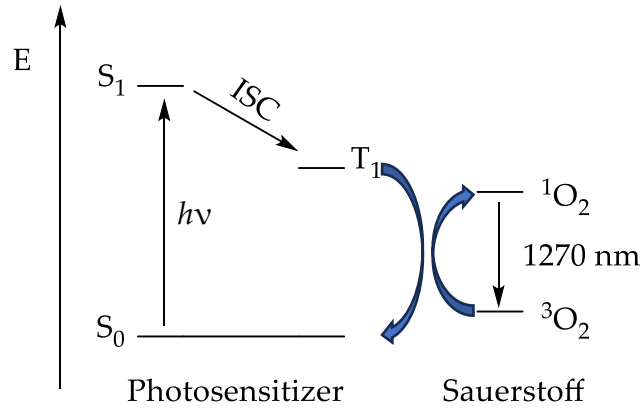


Abbildung 21. Energietransfer zwischen einem angeregten Photosensibilisator und Sauerstoff. Angelehnt an Zhong et al.^[73]

Die Effizienz dieses Prozesses kann anhand der Emission von Singulett-Sauerstoff bei 1270 nm gemessen werden.^[81] Hierfür können Gleichung (5) und (6) benutzt werden, wobei die Quantenausbeute der Bildung des Triplets Φ_T bei Pt(II)-Komplexen aufgrund der hohen Spin-Bahn-Kopplung 1 beträgt^[82]:

$$\Phi_A = \Phi_T P_{O_2}^T f_{O_2}^T \quad (5)$$

$$P_{O_2}^T = 1 - \frac{\tau_{O_2}}{\tau_{Ar}} \quad (6)$$

Mit: Φ_A : Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute, Φ_T : Triplet-Formations-Quantenausbeute, $P_{O_2}^T$: Der Anteil an gequenchten Triplett-Zuständen durch 1O_2 , $f_{O_2}^T$: Effizienz der 1O_2 -Bildung, τ_{O_2} : Lebensdauer der Phosphoreszenz an Luft, τ_{Ar} : Lebensdauer der Phosphoreszenz unter Argon.

Daraus ergibt sich, dass effiziente Photosensibilisator eine lange Lebensdauer, eine hohe Phosphoreszenz-Quantenausbeute, sowie eine größere HOMO–LUMO-Lücke als die von Sauerstoff besitzen sollten.^[83] Außerdem ist eine hohe Absorption, im besten Falle im langwelligen Bereich, sowie eine effiziente Population des Triplet-Zustands wichtig.^[73] Daher bieten sich Dyaden aus cyclometallierten Pt(II)-Komplexen besonders als Photosensibilisator an, da sie eine hohe Spin-Bahn-Kopplung besitzen, was zu einer effizienten Population von Triplet-Zuständen führt. Außerdem weisen sie lange Lebensdauern und hohe Photolumineszenz-Quantenausbeuten auf, und durch die Verknüpfung mit einem organischen Donor kann die Absorption im langwelligen Bereich verbessert werden.

2. Zielsetzung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, neue Dyaden aus Pt(II)-Komplexe mit CNN-Liganden und organischen Chromophoren in Hinblick auf Anwendung als Photosensibilisatoren zu entwickeln, welche eine erhöhte Absorption gegenüber bereits bekannten Komplexen aufweisen sollen. In den Dyaden soll das Metall sowie der CNN-Ligand als Akzeptor fungieren und ein organischer Chromophor, der als ein Acetylid-Co-Ligand eingeführt wird, als Donor-Einheit fungieren. Die neuen Dyaden werden strukturell sowie spektroskopisch und elektrochemisch analysiert. Unterstützend werden an einigen Dyaden DFT-Berechnungen durchgeführt, um Informationen über die Orbitalbeteiligung der wichtigsten Übergänge zu erhalten.

Im ersten Teil der Arbeit wird versucht, die Akzeptor-Einheit des neuen Systems zu optimieren. Hierfür wird eine Standard-Dyade [Pt(ph(pyph)py)CCNMeCbz] mit Carbazol-Donor synthetisiert, bei welcher in Anlehnung an die Literatur^[47, 49, 84] sowohl der Phenylring (2-Naphthyl, 2-Thiophenyl, 2-Benzothiophenyl) als auch der Pyridinring (2-Thiazolyl, 1-Pyrazolyl) substituiert wird, da dies in der Literatur als förderlich für langlebige Triplet-Zustände beschrieben wurde (**Abbildung 22**). Um den Einfluss des Carbazols auf das System einschätzen zu können, werden analoge Phenylacetylid-Komplexe synthetisiert und mit den Dyaden verglichen.

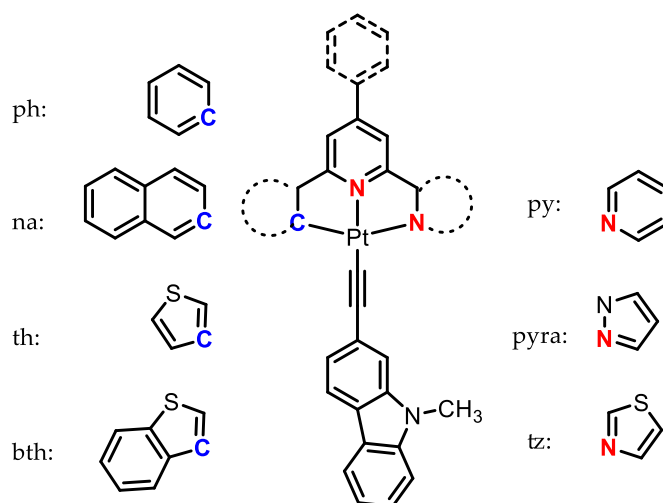


Abbildung 22. Dyaden mit variierten Liganden-Gerüst.

Im zweiten Teil wird die Dyade mit dem Liganden-Gerüst, welches sich in Teil eins als bester Akzeptor erwiesen hat, mit verschiedenen Donoren verknüpft, um den optimalen Donor für das System zu finden. Die getesteten Donoren sind Pyren (**Pyr**), Fluoren (**Flu**), Phenanthren (**Phe**), Naphthalimide (**NI**), Coumarin (**Cou**) und Anthracen (**Ant**) (**Abbildung 23**).

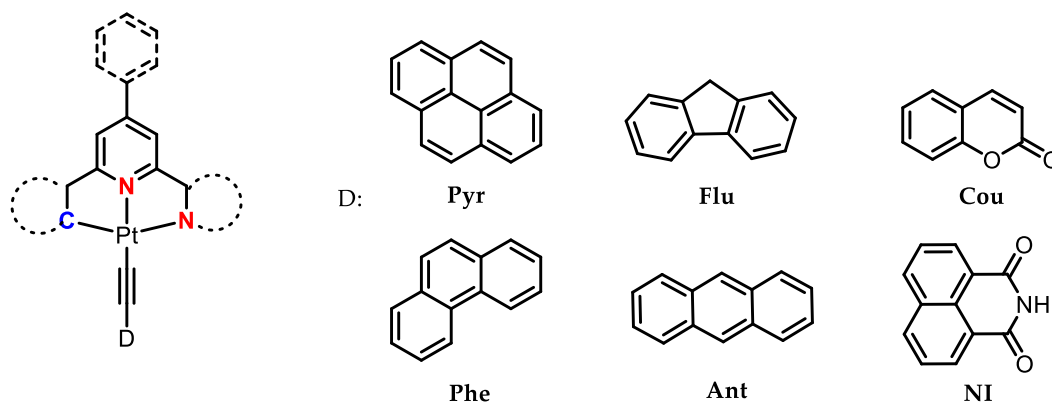


Abbildung 23. Dyaden mit variierten Donor-Co-Liganden.

Der dritte Teil widmet sich der Frage, welche Verknüpfung zwischen Donor und Akzeptor in den Dyaden einen optimalen Energietransfer ermöglicht. Dafür werden die Dyaden mit Acetylid-Donoren als Co-Liganden Dyaden gegenübergestellt, in denen der Donor direkt in das Liganden-Gerüst integriert ist. Der Vergleich erfolgt mit Hilfe von Thiazol- und Pyridin-Liganden, welche am zentralen Pyridinring mit **Phe**, **Pyr** und **Bu₂Flu** und **Ant** substituiert sind. Daneben wird die direkte Verknüpfung von Carbazol als N-Donor anhand einer Dyade mit Pyrazol-Ligand untersucht und mit den entsprechenden Acetyrido-Komplexen verglichen (**Abbildung 24**).

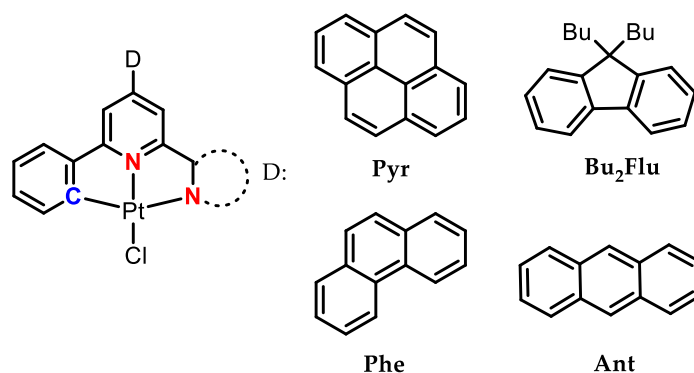


Abbildung 24. Dyaden mit Donor-Molekülen im Liganden-Gerüst.

Im letzten Teil werden die vielversprechendsten Dyaden auf Ihre Fähigkeit Singulett-Sauerstoff zu generieren getestet. Hierbei werden neben der Bestimmung der Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute die Dyaden auch in einer beispielhaften Photooxidation von 1,5-Dihydroxynaphtalen zu Juglon auf ihre Eignung als Photosensibilisator in Singulett-Sauerstoff basierten Reaktionen getestet (**Abbildung 25**).

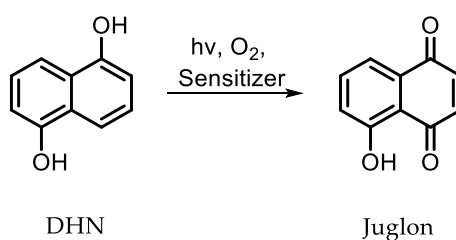


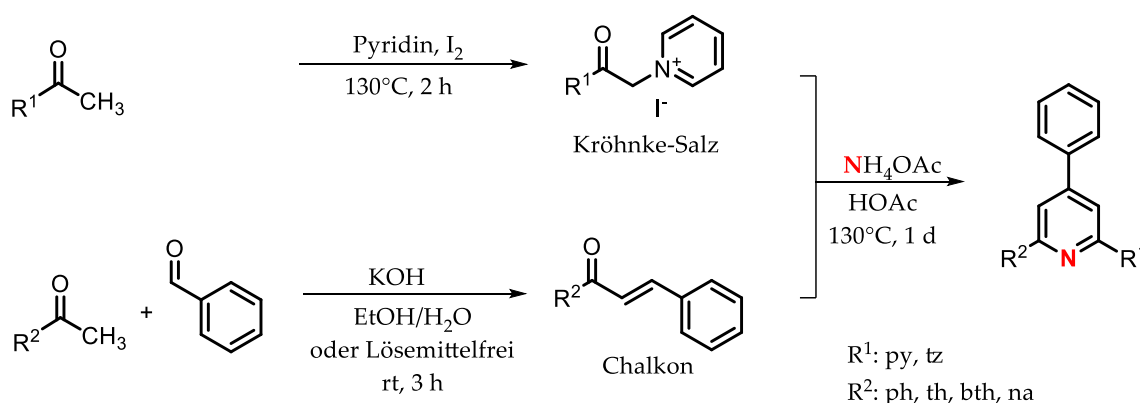
Abbildung 25. Photooxidation von DHN (1,5-Dihydroxy-Naphthalin) zu Juglon über Singulett Sauerstoff.

3. Optimierung der Akzeptor-Einheit

3.1. Synthese der Dyaden

Zur Synthese der in **Abbildung 22** gezeigten Dyaden, wurden zunächst sechs HCNN-Protoliganden mit unterschiedlichen Seitenringen in einer zweistufigen Route über eine *Kröhnke*-Pyridin-Synthese hergestellt. Diese modulare Synthese ermöglicht es, verschiedenste substituierte Pyridine herzustellen, und ist daher hervorragend geeignet, um unterschiedlichste CNN-Liganden zu synthetisieren (**Schema 1**).

Im ersten Schritt werden die Edukte für die *Kröhnke*-Pyridin-Synthese hergestellt. Dabei handelt es sich einerseits um ein Acylmethylpyridiniumiodid oder kurz *Kröhnke*-Salz, welches über eine Additionsreaktion von aromatischen Ketonen mit Pyridin hergestellt wird, andererseits um ein α,β -ungesättigtes, aromatisches Keton oder kurz Chalkon, welches in einer Aldol-Kondensation eines aromatischen Aldehyds und eines Arylketons synthetisiert wird.



Schema 1. *Kröhnke*-Synthese zur Herstellung von substituierten Pyridinen.

Neben dem „Standard“-CNN-Liganden Hph(pyph)py (**1**) wurden vier weitere Derivate hergestellt, bei denen entweder der Phenylring (gegen Thiophen (th) (**4**), Benzothiophen (bth) (**6**) und Naphthalin (na) (**3**)) oder der Pyridinring (gegen Thiazol (tz) (**5**)) ausgetauscht wurde.^[47, 84] Zusätzlich zu diesen fünf Liganden, die über die *Kröhnke*-Pyridin-Synthese hergestellt wurden, wurde ein weiterer Ligand mit Pyrazol- statt Pyridinring (**2**) in einer zweistufigen Kreuzkupplung synthetisiert.^[49] Die sechs hergestellten Protoliganden wurden in einer Gesamtausbeute von 10 bis 59 % erhalten.

Die Protoliganden wurden in einer Mikrowellen-assistierten Cyclometallierungs-Reaktion mit K_2PtCl_4 umgesetzt, wodurch die entsprechenden Chlorido-Komplexe in Ausbeuten von 50 bis 91 % erhalten wurden (**Abbildung 26**).

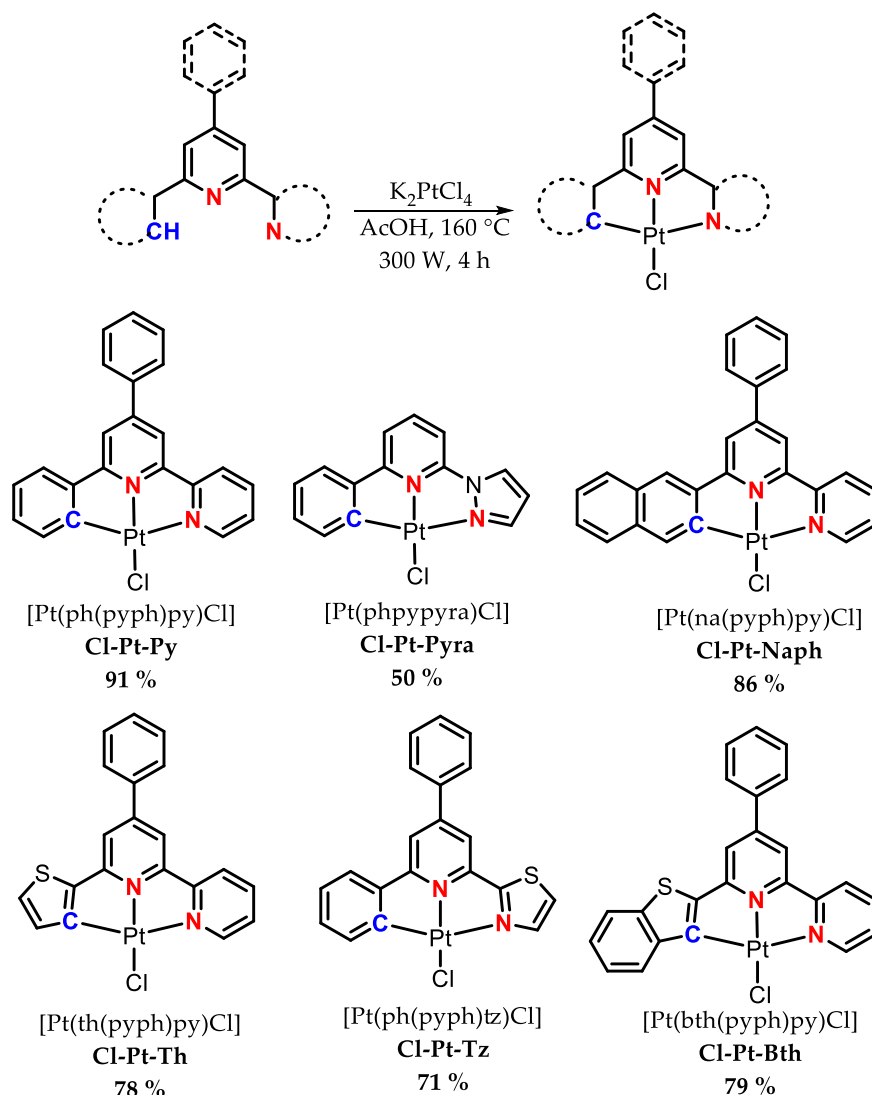


Abbildung 26. Mikrowellen-assistierte Cyclometallierung der Protoliganden sowie die daraus synthetisierten Chlorido-Komplexe mit Ausbeute.

Um den Einfluss des Liganden-Designs auf die Akzeptor-Fähigkeiten der Dyade einschätzen zu können, wurden die Chlorido-Komplexe über eine Acetylid-Gruppe mit derselben Donor-Einheit (2-Ethynyl-9-Methyl-Carbazol: **NMeCbzCCH**) verknüpft.

Die Donor-Einheit wurde in einer dreistufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 65 % hergestellt. Dafür wurde zuerst 9-Bromo-Carbazol mit Hilfe von Iodmethan *N*-methyliert. Im Anschluss wurde in einer *Sonogashira*-Reaktion das Bromid gegen Trimethylsilylacetylen (TMSA) substituiert und zum Schluss unter basischen Bedingungen die TMS-Schutzgruppe vom Ethynyl entfernt.

Die Verknüpfung von Donor- und Akzeptor-Einheit fand durch einen Co-Liganden-Austausch unter *Sonogashira*-artigen Bedingungen statt, wobei statt einer Transmetallierung von Kupfer zu Palladium eine Transmetallierung von Kupfer zu Platin stattfindet. Unter den gegebenen Bedingungen konnten fünf **NMeCbzCC-Pt(CNN)**-Dyaden **NMeCbzCC-Pt-Py** (76 %), **NMeCbzCC-Pt-Pyra** (83 %), **NMeCbzCC-Pt-Naph** (73 %), **NMeCbzCC-Pt-Th** (96 %) und **NMeCbzCC-Pt-Tz** (88 %) erhalten werden (**Abbildung 27**).

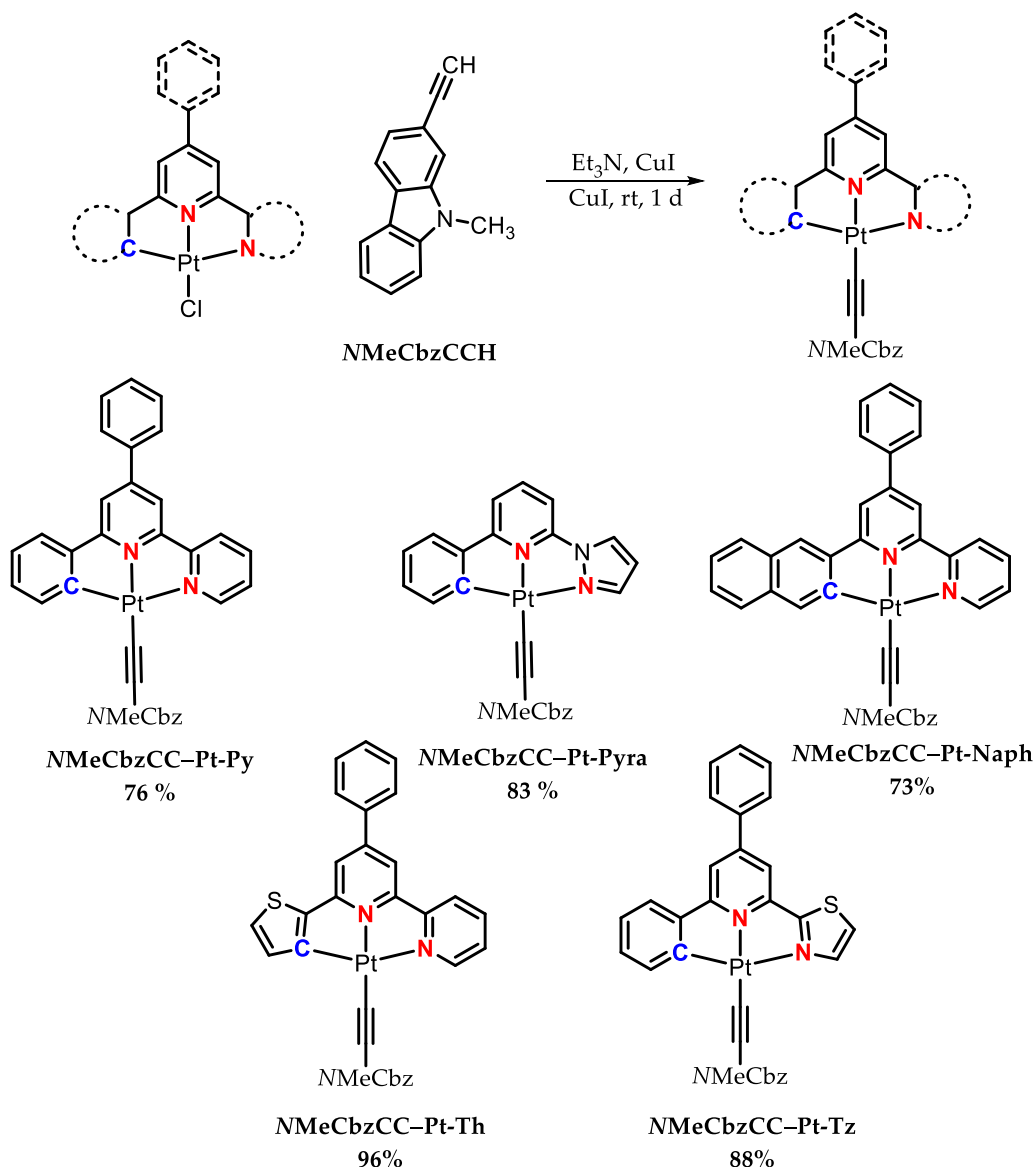


Abbildung 27. Co-Liganden-Austauschreaktion unter *Sonogashira*-artigen Bedingungen sowie die daraus Dyaden NMeCbzCC-Pt-Py , NMeCbzCC-Pt-Pyra , NMeCbzCC-Pt-Naph , NMeCbzCC-Pt-Th und NMeCbzCC-Pt-Tz mit Ausbeute.

$[\text{Pt}(\text{bth}(\text{pyph})\text{py})\text{Cl}]$ (**Cl-Pt-Bth**) konnte nicht erfolgreich zur **NMeCbz**-Dyade umgesetzt werden, weil der Chlorido-Komplex eine zu geringe Löslichkeit aufwies. Da in der Literatur beschrieben wurde, dass $t\text{Bu}$ -Gruppen die Löslichkeit von CNN-Platin-Komplexen erhöhen können, wurde ein analoger Komplex mit einer $t\text{Bu}$ -Gruppe am zentralen Phenylring *para* zum Pyridin hergestellt (**Cl-Pt^tBu-Bth**).^[47] Der Ligand konnte in einer Gesamtausbeute von 7 % erhalten werden. Die geringe Ausbeute ist auf Schwierigkeiten bei der Aufreinigung zurückzuführen.

Ausgehend von diesem Liganden konnte in einer Mikrowellen-assistierten Cyclometallierungs-Reaktion der entsprechende Chlorido-Komplex in 70 % Ausbeute erhalten werden. Jedoch zeigte der erhaltene Chlorido-Komplex keine deutliche Verbesserung der Löslichkeit, sodass auch mit dem $t\text{Bu}$ -substituierten Komplex der Co-Liganden-Austausch nicht möglich war. Eine bessere Löslichkeit könnte eventuell durch eine doppelte Substitution mit $t\text{Bu}$ -Gruppen am zentralen Phenylring in Anlehnung an die Literatur erreicht werden.^[47] Des Weiteren könnte versucht werden, das Lösungsmittel der Reaktion zu variieren, um eine

verbesserte Löslichkeit der Komplexe zu erreichen. Mögliche geeignete Lösungsmittel könnten Dimethylformamid (DMF) oder DMSO sein.

Um den Einfluss der Donor-Einheit eindeutig feststellen zu können, wurden Pt(II)-Acetylid-Komplexe ohne Chromophor zum Vergleich mit den Dyaden synthetisiert. Diese wurden durch Reaktion der entsprechenden Chlorido-Komplexe mit Phenylacetylen unter denselben *Sonogashira*-artigen Bedingungen in Ausbeuten von 49 bis 98 % erhalten (**Abbildung 28**).

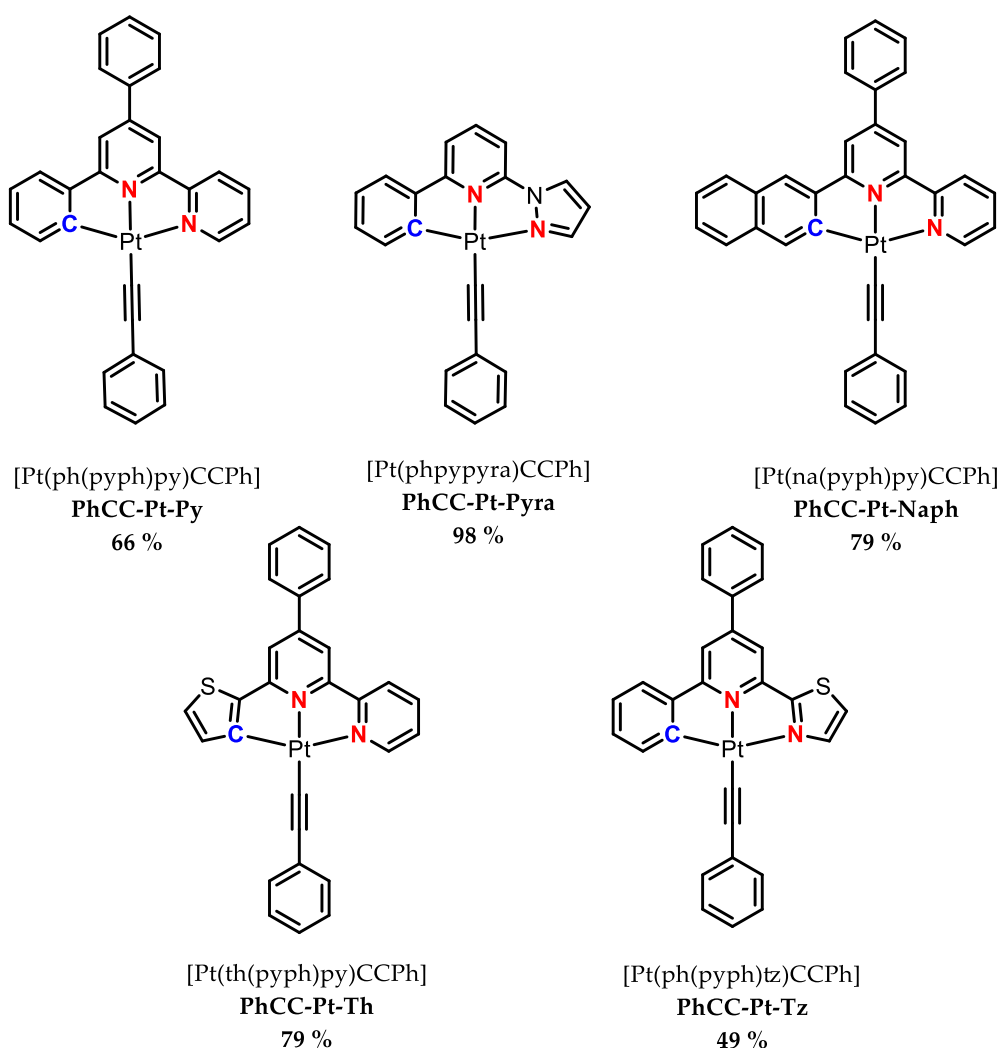


Abbildung 28. Phenylacetylid Pt(II)-Komplexe **PhCC-Pt-Py**, **PhCC-Pt-Pyra**, **PhCC-Pt-Naph**, **PhCC-Pt-Th** und **PhCC-Pt-Tz** mit Ausbeuten.

3.2. Elektrochemische Untersuchungen

Die Phenylacetylid-Komplexe **PhCC-Pt-Py**, **PhCC-Pt-Pyra**, **PhCC-Pt-Naph**, **PhCC-Pt-Th** und **PhCC-Pt-Tz** wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) auf ihre elektrochemischen Eigenschaften, wie Redoxstabilität und elektrochemische HOMO–LUMO-Lücke, untersucht (**Abbildung 29** und Anhang).

Die Komplexe **PhCC-Pt-Py**, **PhCC-Pt-Th**, **PhCC-Pt-Naph** und **PhCC-Pt-Tz** zeigen ähnliche elektrochemische Eigenschaften. Alle vier Komplexe weisen zwei irreversible Oxidationen mit niedrigen anodischen Potenzialen (0,05 bis 0,20 V und 0,34 bis 0,36 V), sowie zwei Reduktionen (–1,60 bis –1,71 V und –2,19 bis –2,29 V) auf, wovon bei allen vier Komplexen die

erste Reduktion reversibel ist (**Tabelle 1**). Die HOMO–LUMO-Lücke variiert dadurch zwischen 1.76 eV für **PhCC-Pt-Naph** und 1.86 eV für **PhCC-Pt-Py**.

Der Vergleich der Komplexe **PhCC-Pt-Py** und **PhCC-Pt-Naph** zeigt, dass der Austausch von Phenyl zu Naphtyl kaum Einfluss auf die Reduktionspotenziale zu haben scheint. Dies liegt vermutlich daran, dass das LUMO der Komplexe auf der NN-Einheit des Liganden zentriert ist, welcher als starker π -Akzeptor fungiert. Dies wurde in der Literatur bereits für ähnliche Komplexe beschrieben und in DFT-Rechnungen festgestellt.^[46-47, 85] Die Hypothese wird ebenfalls, dadurch unterstützt, dass für den Komplex **PhCC-Pt-Tz**, in welchen der periphere Pyridinring gegen ein Thiazol ausgetauscht wurde, eine deutliche Erleichterung der ersten Reduktion beobachtet werden kann (**Tabelle 1**).

Die Oxidation von CNN-Pt(II)-Komplexen wird in der Literatur oft als Metall-basierte Oxidation von Pt(II) zu Pt(III) beschrieben.^[84, 86] Daher hat die NN-Einheit des Liganden kaum Einfluss auf die Oxidation des Komplexes. Deshalb zeigen **PhCC-Pt-Py** und **PhCC-Pt-Tz** fast identische Oxidationspotenziale. Im Gegensatz dazu führt der Austausch des Phenylrings gegen Naphtyl zu einer deutlichen kathodischen Verschiebung der ersten Oxidation, da Naphtyl als stärkerer σ -Donor mehr Elektronendichte zum Metall verschiebt, was zur erleichterten Oxidation des Metalls führt.

Vergleicht man die Phenylacetylid-Komplexe mit ihren literaturbekannten Chlorido-Analoga lässt sich feststellen, dass der Co-Ligand keinen Einfluss auf die Reduktionspotenziale des Komplexes hat, die Oxidation jedoch durch den Phenylacetylid-Co-Liganden deutlich erleichtert wird.^[47, 84, 87] Diese Beobachtung unterstützt ebenfalls die Annahme, dass die Reduktion in der NN-Einheit- und die Oxidation Platin-zentriert ist, da Phenylacetylid als deutlich stärkerer σ -Donor gegenüber Chlorid das HOMO des Komplexes destabilisiert.

Der Komplex **PhCC-Pt-Pyra** zeigt im Vergleich zu den anderen vier Komplexen stark abweichende elektrochemische Eigenschaften. Zwar zeigt der Komplex ebenfalls zwei irreversible Oxidation bei ähnlichen Potenzialen wie die anderen vier Komplexe (0,26 V und 0,39 V), jedoch unterscheidet sich das Reduktionsverhalten des Komplexes stark. So zeigt der Pyrazol-Komplex im Gegensatz zu den anderen Komplexen drei irreversible Reduktionen, die im Vergleich stark kathodisch verschoben sind. Dies deutet daraufhin, dass auch in **PhCC-Pt-Pyra** das LUMO in der NN-Einheit des Liganden zentriert ist. Weil das Pyridin-Pyrazol im Gegensatz zum Bipyridin keine stabile reduzierte Spezies bildet, wird die erste Reduktion beim Austausch des peripheren Pyridins gegen Pyrazol irreversibel.^[88]

Vergleicht man **PhCC-Pt-Pyra** mit seinem Chlorido-Analogen lässt sich derselbe Trend wie für die anderen Phenylacetylid-Komplexe beobachten. Die Reduktionen werden vom Co-Liganden-Austausch nicht beeinflusst, während die Oxidation durch die Destabilisierung des HOMOs kathodisch verschoben ist.^[48]

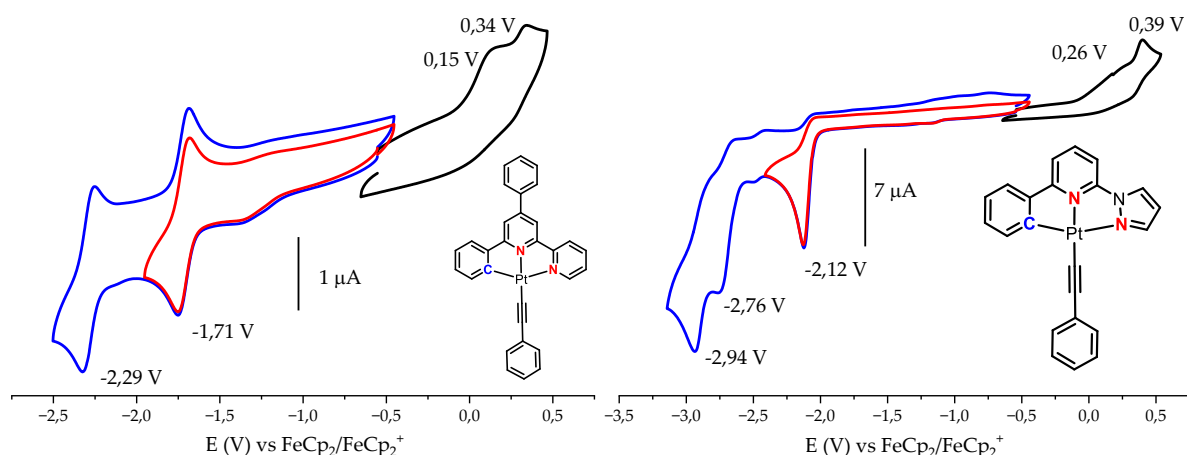


Abbildung 29. Cyclovoltammogramme von **PhCC-Pt-Py** (links) und **PhCC-Pt-Pyra** (rechts) gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Neben der Akzeptor-Einheit wurde auch die Donor-Einheit **NMeCbzCCH** auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht (**Abbildung 30**). **NMeCbzCCH** zeigt eine irreversible Oxidation bei 0,88 V und eine irreversible Reduktion bei -2,85 V, was zu einer HOMO-LUMO-Lücke von 3,73 V führt. Die Potenziale passen gut mit denen in der Literatur für andere Carbazol-Derivate berichteten überein. Die Irreversibilität der Oxidation kann auf eine Polymerisation der oxidierten Spezies zurückgeführt werden.^[89]

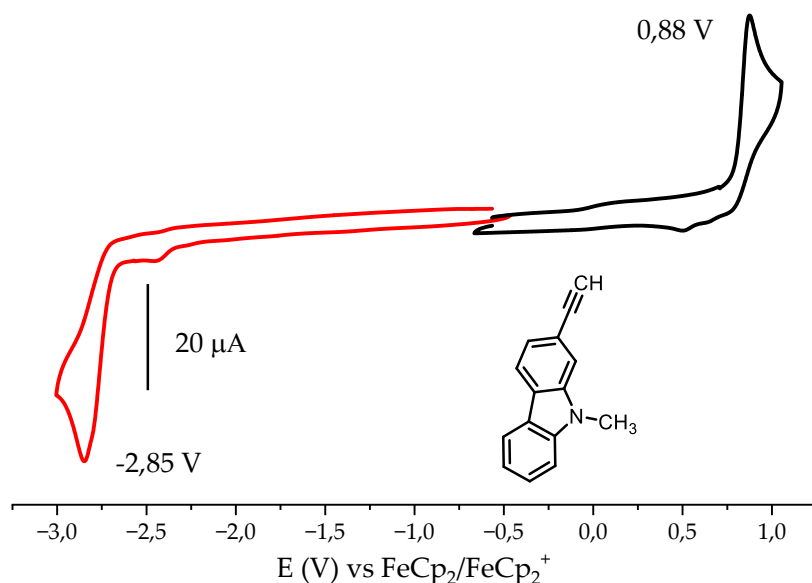


Abbildung 30. Cyclovoltammogramm von **NMeCbzCCH** gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

In den CV's der Dyaden **NMeCbzCC-Pt-Py**, **NMeCbzCC-Pt-Pyra**, **NMeCbzCC-Pt-Th** und **NMeCbzCC-Pt-Tz** finden sich die charakteristischen Wellen der Donor- und Akzeptor-Einheit wieder (**Abbildung 31**).

Neben den zwei metallzentrierten Oxidationen (0,11 bis 0,21 V und 0,39 bis 0,49 V) zeigen die Dyaden eine weitere, Oxidation mit deutlich höheren anodischen Strömen bei 0,97 bis 0,99 V. Da diese Oxidation kaum durch Veränderungen am Liganden beeinflusst wird und aufgrund ihres Potenzials kann davon ausgegangen werden, dass es sich um die Oxidation des Carbazols handelt. Im Vergleich zum **NMeCbzCCH** ist die Oxidation anodisch verschoben,

was auf eine geringere Elektronendichte am Carbazol hindeutet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die **NMeCbzCC**-Einheit durch seine Eigenschaft als σ -Donor Elektronendichte an das Metall schiebt.

Die erste Oxidation shiftet lediglich einem Bereich kleiner 100 mV (0,02 bis 0,09 V), was darauf hinweist, dass die σ -Donor-Eigenschaften von **NMeCbzCC** und **PhCC** sehr ähnlich sind.

Durch die Lokalisation des LUMOs in der NN-Einheit des Ligandens bleibt die erste Reduktion der Dyaden nahezu unverändert im Vergleich zum Phenylacetylid.

Interessanterweise sieht man für die Pyrazol-, Phenyl- und Thiazol-Dyaden eine zusätzliche irreversible Reduktion (–2,33 bis –2,50 V), welche wahrscheinlich auf die irreversible Reduktion der **NMeCbzCC**-Einheit zurückzuführen ist. Verglichen mit der Reduktion des **NMeCbzCCH** ist die Reduktion stark anodisch verschoben, was auf eine verringerte Elektronendichte im Carbazol hindeutet. Dies kann erneut durch die σ -Donation des Carbazols zum Platin erklärt werden.

Aus den Reduktionen und Oxidationen lassen sich die HOMO–LUMO-Lücken der Dyaden berechnen, welche am geringsten für **NMeCbzCC–Pt–Th** mit 1,78 eV und am größten für **NMeCbzCC–Pt–Pyra** mit 2,32 eV sind und folgendem Trend folgt:



Verglichen mit ihren Phenylacetylid-Analoga sind die HOMO-LUMO-Lücken fast identisch. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das erste Reduktionspotenzial, welches von der NN-Einheit des Liganden determiniert wird, und das erste Oxidationspotenzial aufgrund der vergleichbaren Donor-Eigenschaften von **PhCC** zu **NMeCbzCC** kaum verschoben ist. Allgemein lässt sich festhalten, dass zwischen Akzeptor und Donor elektrochemisch kaum Wechselwirkung stattfindet.

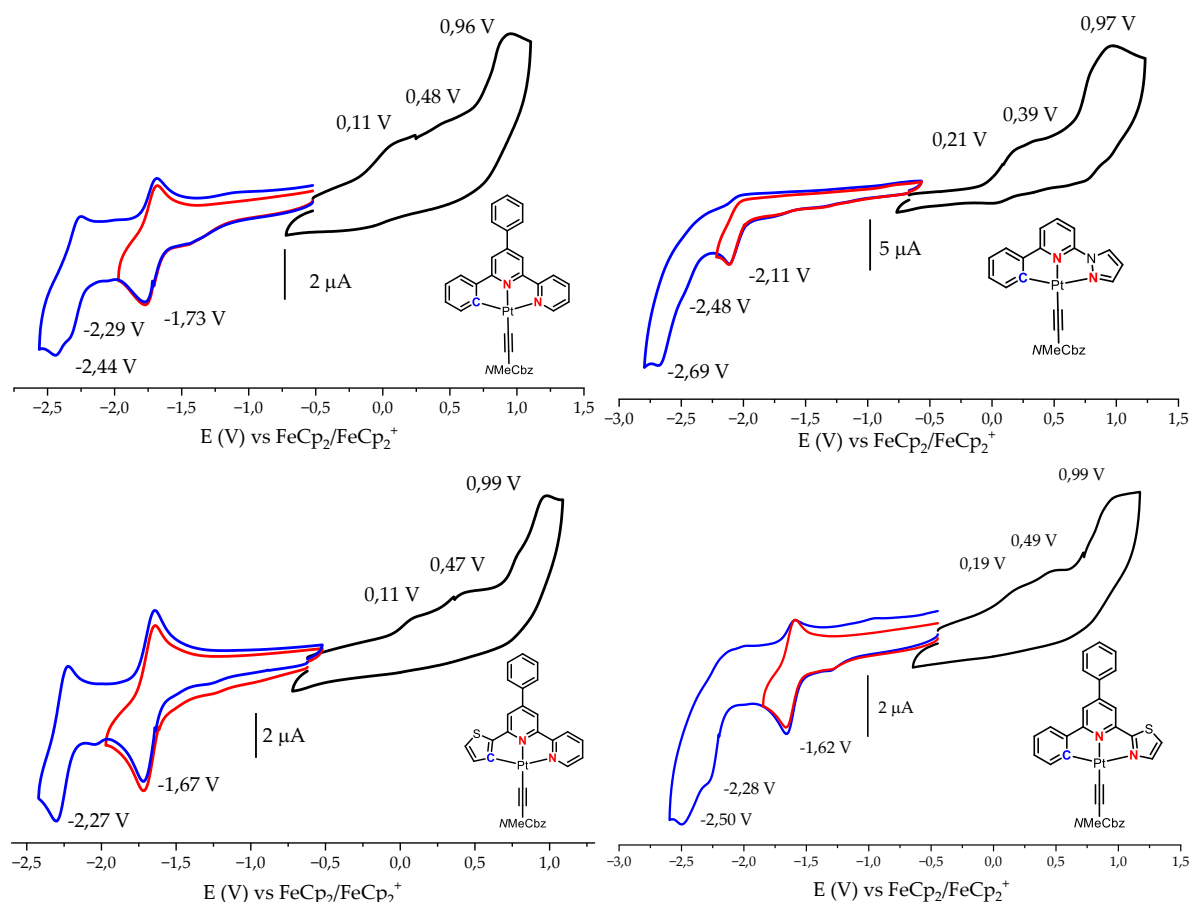


Abbildung 31. Cyclovoltammogramme von *NMeCbzCC-Pt-Py* (links oben), *NMeCbzCC-Pt-Pyra* (rechts oben), *NMeCbzCC-Pt-Th* (links unten) und *NMeCbzCC-Pt-Tz* (rechts unten) gemessen in $0,1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ referenziert gegen das Redoxpaar $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s .

NMeCbzCC-Pt-Naph weist aufgrund seines erweiterten π -Systems eine erheblich verschlechterte Löslichkeit im Vergleich zu den anderen Dyaden auf, weswegen es nicht möglich war CV in MeCN durchzuführen. Stattdessen wurden die Messungen in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt (**Abbildung 32**).

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Dyade konnten die deutlich weniger intensiven Platin-zentrierten Oxidationen nicht detektiert werden. Ebenfalls konnte die Oxidation des Carbazols nicht gemessen werden, da diese außerhalb des Messfensters von THF (unreferenziert bis $1,5 \text{ V}$) lag.

Im kathodischen Bereich konnten zwei Reduktionen detektiert werden, bei $-1,72 \text{ V}$ und $-2,37 \text{ V}$. Die erste reversible Reduktion von vergleichbaren CNN-Komplexen mit Bipyridin-Einheit wurde als Reduktion des Bipyridins beschrieben.^[47] Da die erste Reduktion gegenüber des Phenylacetylid-Komplexes kaum verschoben ist, liegt die Vermutung nahe, dass die erste Reduktion der Dyade ebenfalls im Bipyridin stattfindet. Zusätzlich kann eine irreversible Reduktion bei $-2,37 \text{ V}$ gefunden werden, bei der es sich wahrscheinlich um die Reduktion der Carbazol-Einheit handelt. Alleine von der Lage des Potentials könnte es sich auch um die zweite Reduktion des Liganden handeln, welche jedoch reversibel sein müsste. Da die Messungen der anderen Dyaden gezeigt haben, dass der Donor, die Liganden-Reduktionen nicht beeinflusst kann die Bande aufgrund ihrer Irreversibilität dem Carbazol zu geordnet werden.

Zu Vergleichszwecken wurde von **NMeCbzCC–Pt–Py** ein CV in THF gemessen (Kapitel 10.3.). Es ist zu erkennen, dass die erste Reduktion von **NMeCbzCC–Pt–Py** gegenüber **NMeCbzCC–Pt–Naph** kaum verschoben ist, was dem Trend der Phenylacetylid Komplexe entspricht.

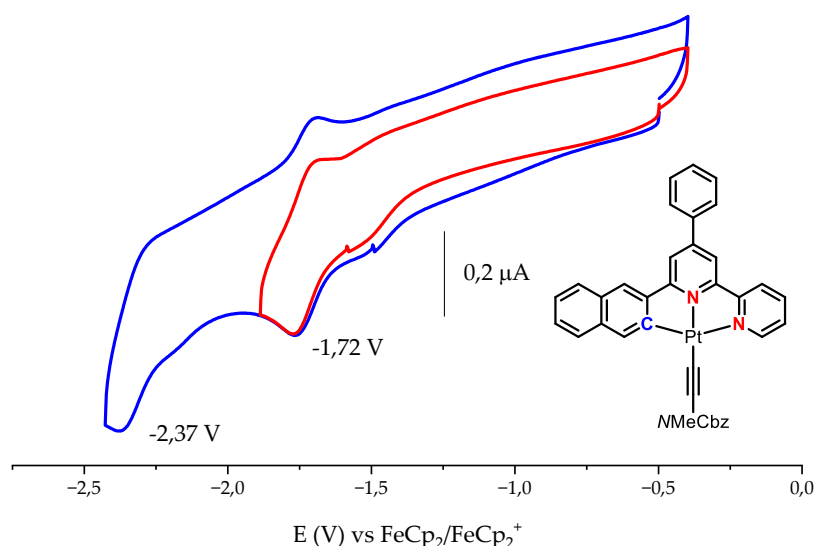


Abbildung 32. Cyclovoltammogramm von **NMeCbzCC–Pt–Naph** gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/THF referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Tabelle 1. Reduktions- und Oxidationspotenziale der Dyaden **NMeCbzCC–Pt–Py**, **NMeCbzCC–Pt–Pyra**, **NMeCbzCC–Pt–Naph**, **NMeCbzCC–Pt–Th**, **NMeCbzCC–Pt–Tz** sowie deren Phenylacetylid-Analoga und **NMeCbz**.

	Ox ₃ (V)	Ox ₂ (V)	Ox ₁ (V)	Red ₁ (V)	Red ₂ (V)	Red ₃ (V)	ΔE (eV)
NMeCbzCCH	0,88 ^a	-	-	-	-	-2,85 ^a	3,73
NMeCbzCC–Pt–Py	0,96 ^a	0,48 ^a	0,11 ^a	-1,77 ^b	-2,29 ^b	-2,44 ^a	1,88
NMeCbzCC–Pt–Py^c	-	-	-	-1,79 ^b	-2,41 ^b	-	-
PhCC–Pt–Py	-	0,34 ^a	0,15 ^a	-1,71 ^b	-2,29 ^b	-	1,86
NMeCbzCC–Pt–Pyra	0,97 ^a	0,39 ^a	0,21 ^a	-2,11 ^a	-2,48 ^a	-2,69 ^a	2,32
PhCC–Pt–Pyra	-	0,39 ^a	0,26 ^a	-2,12 ^a	-2,76 ^a	-2,94 ^a	2,38
NMeCbzCC–Pt–Naph^c	-	-	-	-1,72 ^b	-2,37 ^a	-	-
PhCC–Pt–Naph	-	0,35 ^a	0,05 ^a	-1,71 ^b	-2,27 ^b	-	1,76
NMeCbzCC–Pt–Th	0,99 ^a	0,47 ^a	0,11 ^a	-1,67 ^b	-2,27 ^b	-	1,78
PhCC–Pt–Th	-	0,36 ^a	0,20 ^a	-1,60 ^b	-2,19 ^a	-	1,80
NMeCbzCC–Pt–Tz	0,99 ^a	0,49 ^a	0,19 ^a	-1,62 ^b	-2,28 ^a	-2,50 ^a	1,81
PhCC–Pt–Tz	-	0,36 ^a	0,17 ^a	-1,61 ^b	-2,27 ^a	-	1,78

Potentiale gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN-Lösung referenziert gegen FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. ^a Peak-Potentiale *E*_{pc}/*E*_{pa} für irreversible Reduktionen und Oxidationen. ^b Halbstufenpotentiale für reversible Reduktionen. ^c Gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/THF.

3.3. UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Neben den elektrochemischen Eigenschaften (Kapitel 3.2.) wurden ebenfalls die UV/Vis-Absorptionseigenschaften der Dyaden untersucht, da anhand der höchstwelligen Absorption neben der elektrochemischen HOMO–LUMO-Lücke die optische HOMO–LUMO-Lücke bestimmt werden kann. Ebenfalls lässt sich mithilfe der

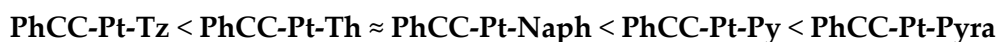
Absorptionsspektroskopie erkennen, ob die Verknüpfung mit einem Donor zu intensiverer Absorption und zu einer Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Bereich führt.

Zuerst wurden die fünf Phenylacetylid-Derivate der Dyaden auf ihre Absorptionen untersucht (**Abbildung 33**). Alle Phenylacetylid-Komplexe zeigen im UV-Bereich > 400 nm verschiedene Liganden-zentrierte (LC) Übergänge ($\pi-\pi^*$) mit einer dominanten Bande bei 269 nm (**PhCC-Pt-Naph**) bis 293 nm (**PhCC-Pt-Th**). Auffällig ist, dass sich die Bande im Vergleich zwischen **PhCC-Pt-Py**, **PhCC-Pt-Pyra** und **PhCC-Pt-Tz** nicht verschiebt, während sie sich für **PhCC-Pt-Naph** hypsochrom und für **PhCC-Pt-Th** bathochrom verschiebt. Dies legt die Vermutung nahe, dass dieser Übergang eine starke Beteiligung der CN-Einheit aufweist, da die CN-Einheit für **PhCC-Pt-Pyra** und **PhCC-Pt-Tz** unverändert bleibt, während bei **PhCC-Pt-Naph** das Phenyl gegen Naphthyl und bei **PhCC-Pt-Th** gegen Thiophen ausgetauscht wird.

Neben den Banden im UV-Bereich kann für alle Komplexe eine Doppelbande im sichtbaren Bereich (400-500 nm) mit deutlich geringerer Intensität als den LC-Banden gefunden werden. Diese Bande kann in Einklang mit der Literatur einem Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) Übergang zugeordnet werden.^[47, 75, 87, 90] Unterstützt wird diese Zuordnung durch in der Literatur durchgeführte DFT-Rechnungen zu vergleichbaren Phenylacetylid-Komplexen (mit Thiazol und Pyrazol), die zeigen, dass das HOMO der Komplexe am Metall sowie im Phenylacetylid lokalisiert ist, während das LUMO in der NN-Einheit des Liganden liegt.^[47, 91] Die MLCT-Bande shiftet je nach Liganden-System merklich. Während eine Substitution des Phenylrings zu Thiophen kaum Einfluss auf den MLCT-Übergang zu haben scheint, führt eine Substitution zu Naphthyl aufgrund des vergrößerten π -Systems lediglich zu einer hyperchromen Verschiebung. Dahingegen scheint eine Substitution der NN-Einheit starken Einfluss auf den MLCT-Übergang zu haben. Eine Substitution des Pyridins zu Thiazol verschiebt die Bande bathochrom um 20 nm und eine Substitution zu Pyrazol verschiebt die Bande hypsochrom um 50 nm (**Tabelle 2**).

Geht man von der NN-Einheit als primärer Akzeptor-Einheit des MLCTs aus, lassen sich die Verschiebungen anhand der unterschiedlichen cyclovoltammetrisch bestimmten LUMO-Niveaus erklären. Das LUMO des Pyrazol-Komplexes liegt bei deutlich höherer Energie als das des Pyridin-Komplexes, während das LUMO des Thiazol-Komplexes bei niedrigerer Energie liegt als das des Pyridin-Komplexes.

Aus der unterschiedlichen Verschiebung ergibt sich folgender Trend der optischen HOMO–LUMO-Lücken:



Der Trend der optische HOMO–LUMO-Lücken unterscheidet sich leicht von dem Trend der elektrochemischen HOMO–LUMO-Lücken mit der geringsten HOMO–LUMO-Lücke für **PhCC-Pt-Tz** statt **PhCC-Pt-Naph** (Kapitel 3.2.).

Jedoch muss beachtet werden, dass die elektrochemische HOMO–LUMO-Lücke immer die Energiedifferenz vom Grundzustand in den niedrigsten vibronischen angeregten Zustand abbildet, während die optische HOMO–LUMO-Lücke die Energiedifferenz eines höheren vibronischen Zustands des ersten angeregten Zustands und des Grundzustands abbildet. Dies führt immer zu größeren optischen als elektrochemische HOMO–LUMO-Lücken (**Tabelle 2**).

Da die HOMO–LUMO-Lücken für **PhCC-Pt-Tz**, **PhCC-Pt-Th** und **PhCC-Pt-Naph** sehr nah bei einander liegen mit Unterschieden von $\pm 0,04$ eV, liegen die unterschiedlichen Trends in optischen und elektronischen HOMO–LUMO-Lücken innerhalb der Fehlertoleranz.

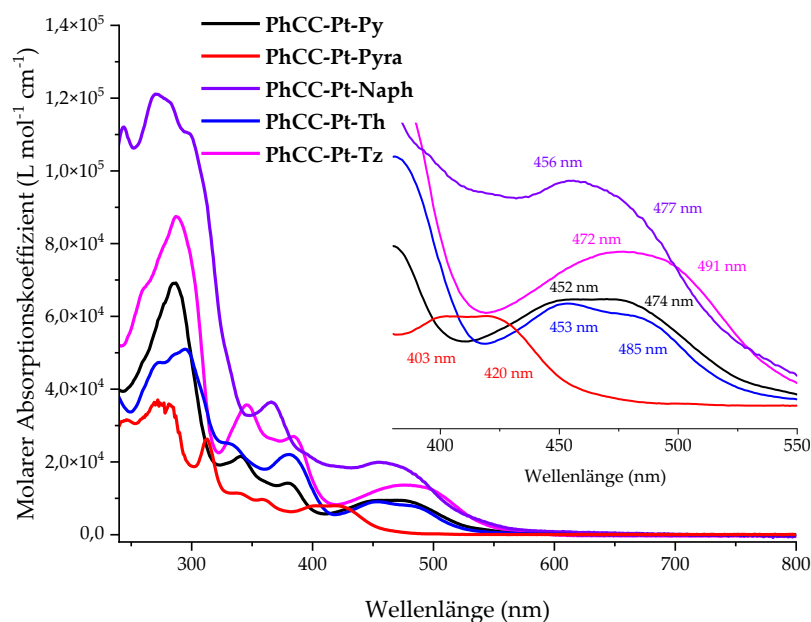


Abbildung 33. UV/Vis-Absorptionsspektren der Komplexe **PhCC-Pt-Py**, **PhCC-Pt-Pyra**, **PhCC-Pt-Naph**, **PhCC-Pt-Th** und **PhCC-Pt-Tz** gemessen in THF bei rt.

In **Abbildung 34** sind die Absorptionsspektren der Dyaden im Vergleich zu **NMeCbzCCH** gezeigt. Neben den bereits in den Phenylacetylid-Analoga auftretenden LC-Übergängen, können im UV-Bereich zusätzlich Absorptionen des **NMeCbzCC** detektiert werden. **NMeCbzCCH** zeigt zwei intensive Absorptionen bei 247 und 298 nm, welche auf π – π^* -Übergänge zurückzuführen sind (**Abbildung 34**). In den Dyaden sind diese Absorptionen bathochrom verschoben aufgrund der σ -Donierung des **NMeCbzCC** zum Platin, was zu einer verringerten Elektronendichte führt. Daraus resultiert eine Stabilisierung des unbesetzten π^* -Orbitals des **NMeCbzCC** und damit eine Verringerung der Übergangsenergie. Dies ist in gutem Einklang mit der Erleichterung der Reduktion des verknüpften **NMeCbzCC** im Vergleich zum **NMeCbzCCH** (Kapitel 3.2.).

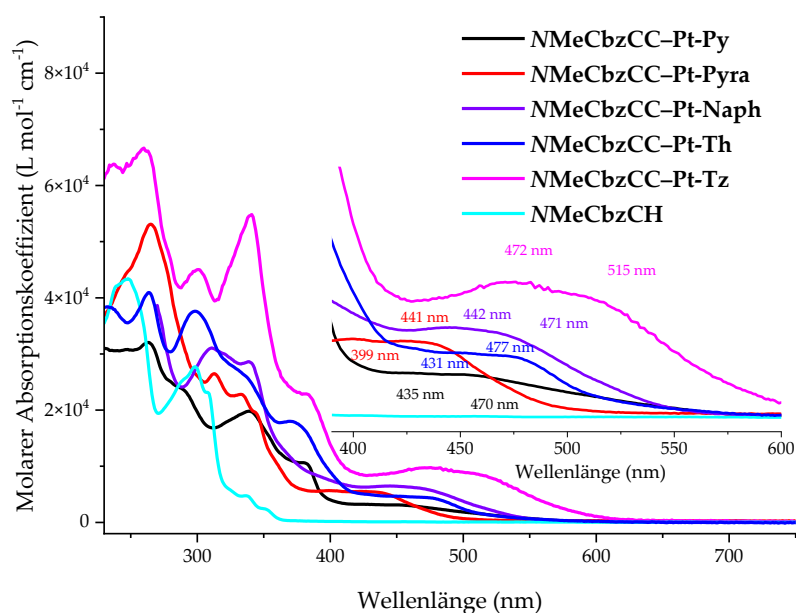


Abbildung 34. UV/Vis-Absorptionsspektren von *NMeCbzCC-Pt-Py*, *NMeCbzCC-Pt-Pyra*, *NMeCbzCC-Pt-Naph*, *NMeCbzCC-Pt-Th* und *NMeCbzCC-Pt-Tz* im Vergleich zu *NMeCbzCCH* gemessen in THF oder DMSO (*NMeCbzCC-Pt-Naph*) bei rt.

Die MLCT-Übergänge und damit einhergehend die HOMO-LUMO-Lücken folgen demselben Trend wie die der Phenylacetylid-Analoga, mit der kleinsten HOMO-LUMO-Lücke für *NMeCbzCC-Pt-Tz* und der größten für *NMeCbzCC-Pt-Pyra*.

Der Vergleich der MLCT-Banden der Dyaden mit denen der Phenylacetylid-Analoga zeigt, dass das *NMeCbzCC* je nach Liganden-System unterschiedlichen Einfluss auf die Absorptionsenergien hat. Während die Dyaden mit Bipyridin kaum Verschiebungen der MLCT-Banden im Vergleich zu den Phenylacetylid-Komplexen zeigen, ist die MLCT-Bande der Dyaden mit Thiazol oder Pyrazol bathochrom verschoben (**Abbildung 35**). Dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen *NMeCbzCC* und NN-Einheit des Ligandens im MLCT hin.

Neben der Energie der Bande wird auch die Intensität des Übergangs durch den Donor beeinflusst. So zeigen alle Dyaden reduzierte Absorptionskoeffizienten des MLCTs im Vergleich zu ihren Phenylacetylid-Derivaten.

Aufgrund der Absorptionsdaten lässt sich schließen, dass es sinnvoll ist, eine Akzeptor-Einheit mit Pyrazol oder Thiazol für einen Photosensibilisator zu verwenden, da diese am stärksten durch den Donor beeinflusst werden können. Thiazol bietet sich hier besonders an, da es am stärksten im sichtbaren Bereich absorbiert.

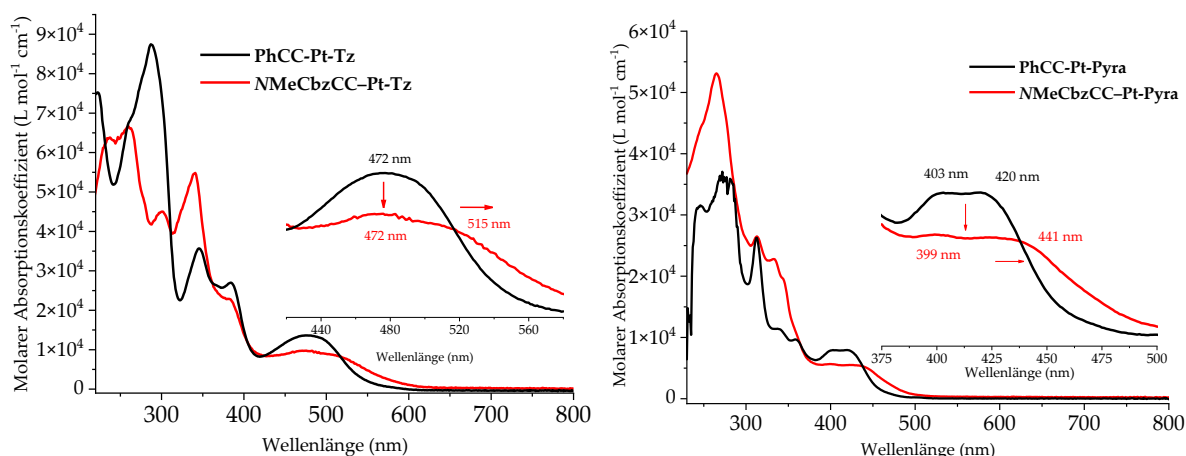


Abbildung 35. UV/Vis-Absorptionsspektren der Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Py* (rechts) und *NMeCbzCC-Pt-Tz* (links) sowie ihrer Phenylacetylid-Analoga. Gemessen in THF bei rt.

Tabelle 2. Ausgewählte Absorptionsmaxima und optische sowie elektronische HOMO–LUMO-Lücken der Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Py*, *NMeCbzCC-Pt-Pyra*, *NMeCbzCC-Pt-Naph*, *NMeCbzCC-Pt-Th*, *NMeCbzCC-Pt-Tz* sowie deren Phenylacetylid-Analoga und *NMeCbzCCH*.

	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	λ_6 (nm)	ΔE_{opt} (eV)	ΔE_{echem} (eV)
<i>NMeCbzCCH</i>	247	-	298	-	-	-	4,16	3,73
<i>NMeCbzCC-Pt-Py</i>	264	293	340	382	435	470	2,64	1,88
<i>PhCC-Pt-Py</i>	-	285	346	384	452	474	2,62	1,86
<i>NMeCbzCC-Pt-Pyra</i>	264	312	334	362	399	441	2,81	2,32
<i>CPh-Pt-Pyra</i>	-	284	338	360	403	420	2,95	2,38
<i>NMeCbzCC-Pt-Naph^a</i>	-	309	338	-	442	471	2,63	-
<i>PhCC-Pt-Naph</i>	-	269	-	365	456	477	2,60	1,76
<i>NMeCbzCC-Pt-Th</i>	264	299	335	376	431	477	2,60	1,78
<i>PhCC-Pt-Th</i>	-	293	334	382	453	485	2,56	1,80
<i>NMeCbzCC-Pt-Tz</i>	260	301	340	383	472	515	2,40	1,81
<i>PhCC-Pt-Tz</i>	-	288	346	384	472	491	2,53	1,78

Absorptionsspektren gemessen in THF bei rt. ^a Dyade *NMeCbzCC-Pt-Naph* wurde aufgrund schlechter Löslichkeit in DMSO vermessen.

3.4. Photolumineszenzspektroskopie

In Kooperation mit Dr. Iván Maisuls aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Cristian Strassert an der Universität Münster wurde die Emission der Dyaden mittels Photolumineszenz-Spektroskopie analysiert. Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde zuerst *NMeCbzCCH* vermessen (**Abbildung 36**).

Standardmäßig wurde die Messung in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, THF und CH_2Cl_2 durchgeführt. Erstaunlicherweise unterscheiden sich die Emissionsspektren in beiden Lösungsmitteln deutlich voneinander, mit Emissionsmaxima bei 388 nm (THF) und 393 nm (CH_2Cl_2). Während das gesamte Spektrum in CH_2Cl_2 bathochrom verschoben ist, verändert sich auch die vibronische Struktur der Emissionsbande beim Wechsel des Lösungsmittels. Dies deutet auf eine starke Interaktion des emittierenden Zustands mit der Lösungsumgebung hin. Aufgrund des koordinierenden Charakters von THF scheint der emittierende Zustand durch die Interaktion destabilisiert zu werden, was zur hypsochromen Verschiebung des Emissionsspektrums in koordinierenden THF gegenüber nichtkoordinierenden CH_2Cl_2 führt.

Die Lebensdauer des emittierenden Zustandes ist in THF mit 1,15 ns etwas länger als in CH₂Cl₂ mit 1,00 ns.

Im Vergleich mit *N*-Methyl-Carbazol scheint die Ethynyl-Funktion das Emissionsmaximum kaum zu beeinflussen, führt jedoch zu einer deutlich verringerten Lebensdauer (14,1 ns).^[92]

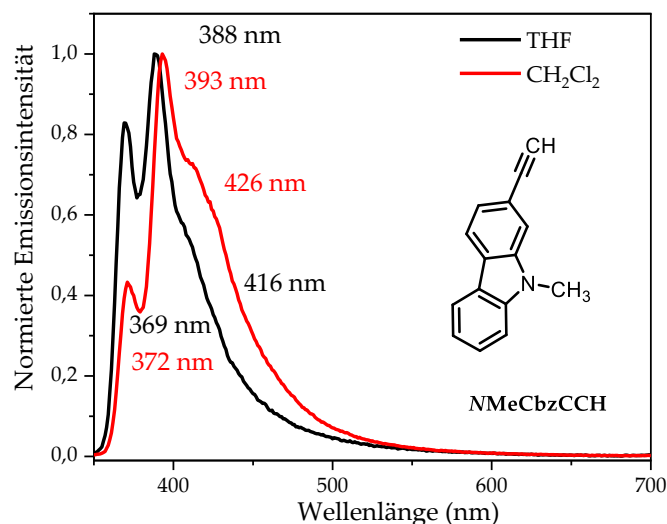


Abbildung 36. Emissionsspektren von *NMeCbzCCH* gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm bei Raumtemperatur in THF (schwarz) und CH₂Cl₂ (rot).

Für die Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Py* und *NMeCbzCC-Pt-Naph* konnte in THF nur eine Emissionsbande bei 393 nm bzw. 395 nm detektiert werden, und keine zu erwartende Platin-Phosphoreszenz im Bereich von 500 bis 650 nm (**Abbildung 37**). Auch in entgaster THF-Lösung, in welcher keine O₂-Quenchung der Triplett-Emission auftreten sollte, konnte lediglich die Emission bei 393 nm bzw. 395 nm gemessen werden.

In CH₂Cl₂-Lösung konnte ebenfalls eine Bande bei ca. 390 nm gefunden werden. Aufgrund der Lage und der Lebensdauer von 0,93 und 1,0 ns kann angenommen werden, dass es sich bei der Emission um eine im Carbazol-Donor lokalisierte Fluoreszenz handelt, was für einen Singulett-Zustand als lokales Minimum mit gehindertem Übergang in den Triplett-Zustand spricht. Da sich die Bande von ihrer vibronischen Feinstruktur stark von der Emissionsbande von *NMeCbzCCH* unterscheidet und bathochrom zu dieser verschoben ist kann ausgeschlossen werden, dass es sich um *NMeCbzCCH* handelt.

Zusätzlich zeigen die beiden Dyaden in CH₂Cl₂ neben der Emission bei ca. 390 nm eine weitere schwache Emissionsbande bei 600 nm bzw. 599 nm. Durch Entgasen der CH₂Cl₂-Lösung gewinnt die zweite Emissionsbande für beide Dyaden deutlich an Intensität. Der Fakt, dass diese Emissionsbande O₂-sensitiv ist, zusammen mit Lebensdauern von 3,9 bzw. 2,6 µs in entgaster Lösung, lässt eine eindeutige Zuordnung als Pt-Phosphoreszenz zu.

Zum Vergleich wurde die Emission der Phenylacetylid-Analoga gemessen und mit der der Dyaden verglichen. Es lässt sich feststellen, dass die Emissionsbanden abgesehen von einer geringfügigen hypsochromen Verschiebung übereinstimmen.

Die wenig strukturierte Form der langwelligen Emissionsbande der beiden Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Py* und *NMeCbzCC-Pt-Naph* sowie der Phenylacetylid-Komplexen *PhCC-Pt-Py* und *CCP-Pt-Naph* deutet auf einen hohen Charge-Transfer-Charakter der Emission hin.

Dieser Charge-Transfer-Charakter führt zu einer stärkeren Polarisierung des emittierenden Zustands, was zu einer verstärkten Wechselwirkung mit koordinierenden Lösungsmitteln unter Bildung von Exciplexen führen kann.^[93] Das könnte die Ursache der Quenchung der Phosphoreszenz in THF als koordinierendem Lösungsmittel im Gegensatz zu CH_2Cl_2 als nicht koordinierendem Lösungsmittel sein.

Bei 77 K ist das Emissionsmaximum der Phosphoreszenz beider Dyaden hypsochrom verschoben. Während **NMeCbzCC-Pt-Py** bei 77 K eine deutlich intensivere Phosphoreszenz im Verhältnis zur Fluoreszenz zeigt und sich eine leichte vibronische Feinstruktur der Emissionsbande erahnen lässt, ändert sich das Intensitäten-Verhältnis zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz für **NMeCbzCC-Pt-Naph** kaum. Zusätzlich lässt sich für **NMeCbzCC-Pt-Naph** eine deutliche vibronische Feinstruktur erkennen, was auf einen geringeren Charge-Transfer-Charakter der Emission im Verhältnis zu **NMeCbzCC-Pt-Py** hindeutet.

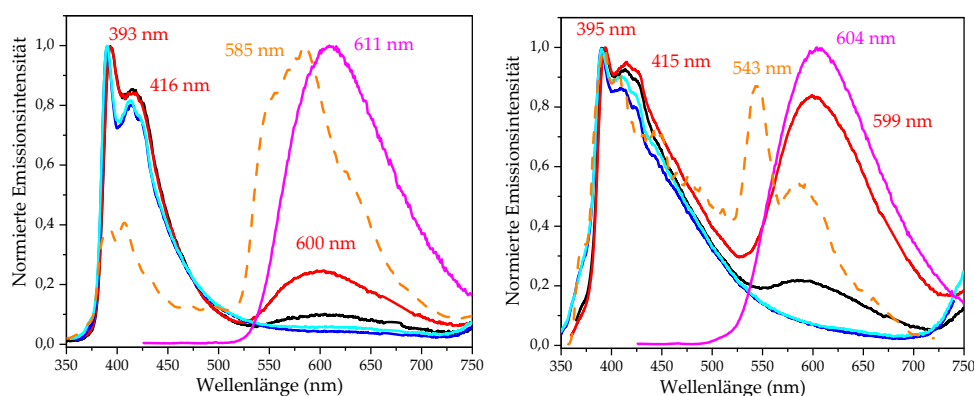


Abbildung 37. Emissionsspektren von **NMeCbzCC-Pt-Py** (links) und **NMeCbzCC-Pt-Naph** (rechts). Gemessen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm in: THF (Luft) in **blau**, THF (Argon) in **cyan**, CH_2Cl_2 (Luft) in **schwarz**, CH_2Cl_2 (Argon) in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**. In **magenta** sind jeweils die Emissionsspektren der Phenylacetylid-Analoga **PhCC-Pt-Py** (links) und **PhCC-Pt-Naph** (rechts) gezeigt.

Die Dyade **NMeCbzCC-Pt-Tz** zeigt ein vergleichbares Emissionsverhalten wie **NMeCbzCC-Pt-Py** (**Abbildung 38**). Während in THF lediglich die Carbazol-Fluoreszenz bei 395 nm detektierbar ist, kann in CH_2Cl_2 eine breite Platin-Phosphoreszenz bei 607 nm mit einer Lebensdauer von 1,2 μs in entgaster Lösung detektiert werden. Die breite Bande, die hypsochrom zur Emission des Phenylacetylid-Analogons verschoben ist, deutet auf eine hohe Charge-Transfer-Beteiligung im emittierenden Zustand hin.

Bei 77 K ist die Phosphoreszenz-Bande hypsochrom verschoben und deutlich intensiver im Vergleich zur Fluoreszenz-Bande. Zusätzlich lässt sich, ähnlich wie bei der Dyade **NMeCbzCC-Pt-Py**, eine leichte vibronische Feinstruktur erkennen.

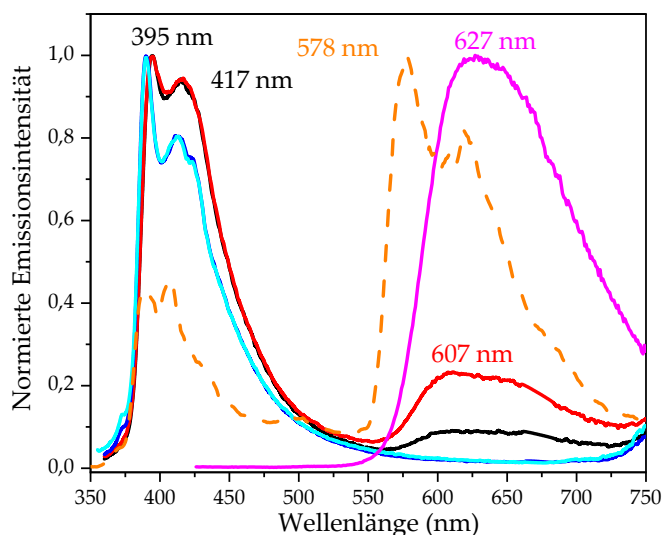


Abbildung 38. Emissionsspektren von **NMeCbzCC-Pt-Tz**. Gemessen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm in: THF (Luft) in **blau**, THF (Argon) in **cyan**, CH₂Cl₂ (Luft) in **schwarz**, CH₂Cl₂ (Argon) in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**. In **magenta** ist das Emissionsspektrum des Phenylacetylid-Analogons **PhCC-Pt-Tz** gezeigt.

Im Gegensatz zu den vorherigen Dyaden zeigen **NMeCbzCC-Pt-Th** und **NMeCbzCC-Pt-Pyra** neben der Carbazol-Fluoreszenz bei ca. 390 nm bereits in THF eine Bande bei 621 bzw. 555 nm (**Abbildung 39**). Durch Entgasen der Lösung steigt die Intensität der Phosphoreszenz-Bande deutlich an, was dazu führt, dass sie im Falle der Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** deutlich intensiver als die Fluoreszenz-Bande ist.

In CH₂Cl₂ kann erneut beobachtet werden, dass die Phosphoreszenz weniger gequencht wird als in THF, jedoch scheint in beiden Dyaden die O₂-Quenchung einen deutlich stärkeren Effekt auf die Phosphoreszenz zu haben als die Lösungsmittel-Quenchung.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Dyaden verschiebt sich die Phosphoreszenz-Bande der Dyade **NMeCbzCC-Pt-Th** im Vergleich zum Phenylacetylid-Analogon kaum, während für **NMeCbzCC-Pt-Pyra** eine bathochrome Verschiebung beobachtet werden kann. Dies deutet auf einen veränderten Charakter des emittierenden Zustandes der Dyaden hin.

Dies wird unterstützt durch die Beobachtung, dass beide Dyaden bei 77 K eine deutlich ausgeprägtere Feinstruktur aufweisen, was auf einen verringerten Charge-Transfer-Charakter im Vergleich zu den anderen Dyaden hindeutet. Ein verringerter Charge-Transfer-Charakter der Dyaden erklärt auch, weswegen die Phosphoreszenz der Dyaden **NMeCbzCC-Pt-Th** und **NMeCbzCC-Pt-Pyra** weniger anfällig gegenüber Quenchung mit koordinierenden Lösungsmitteln ist.

Herausstechend ist zusätzlich, dass die Phosphoreszenz von **NMeCbzCC-Pt-Pyra** eine deutlich längere Lebensdauer von 5,4 μ s aufweist als die der anderen Dyaden (1,2-3,9 μ s) (**Tabelle 3**).

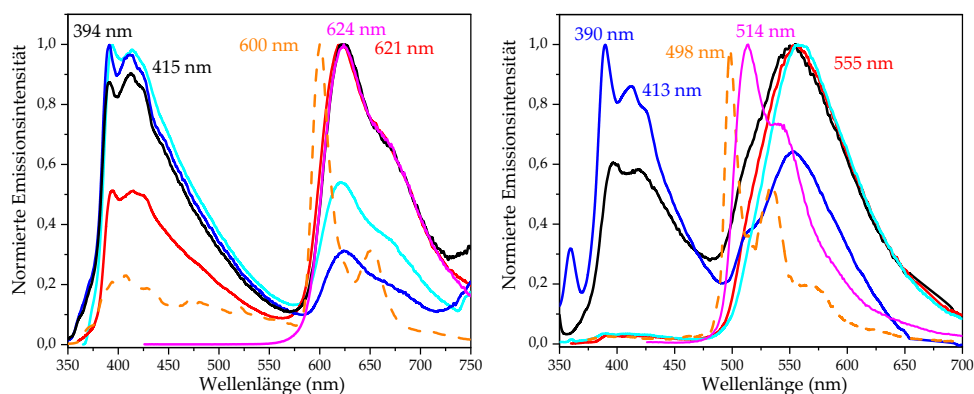


Abbildung 39. Emissionsspektren von **NMeCbzCC-Pt-Th** (links) und **NMeCbzCC-Pt-Pyra** (rechts). Gemessen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm in: THF (Luft) in **blau**, THF (Argon) in **cyan**, CH₂Cl₂ (Luft) in **schwarz**, CH₂Cl₂ (Argon) in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**. In **magenta** sind jeweils die Emissionsspektren der Phenylacetylid-Analoga **PhCC-Pt-Th** und **PhCC-Pt-Pyra** gezeigt.

Der Fakt, dass die Emission aller Dyaden sensibel gegenüber O₂-Quenchung ist, deutet auf eine Eignung als Photosensibilisator hin.

Neben der Emissionsspektren wurden auch die Photolumineszenz-Quantenausbeuten der Dyaden bestimmt, da diese als Hinweis darauf, wie effektiv der emittierende *T*₁-Zustand der Dyaden populierte wird, verwendet werden kann. Um die Phosphoreszenz isoliert betrachten zu können, wurden die Dyaden bei 400 nm angeregt, was oberhalb des Fluoreszenzmaximums liegt. Die höchste Quantenausbeute konnte für **NMeCbzCC-Pt-Pyra** (12.6 % in entgastem CH₂Cl₂) gemessen werden, während **NMeCbzCC-Pt-Tz** (2.8 % in entgastem CH₂Cl₂) die geringste Photolumineszenz-Quantenausbeute zeigte.

Im Vergleich zu den Phenylacetylid-Komplexen konnte festgestellt werden, dass ein Austausch des **PhCC**- gegen **NMeCbzCC**-Co-Ligandens für jedes Liganden-System zu geringerer Photolumineszenz-Quantenausbeute führte. Dies könnte daran liegen, dass das größere **NMeCbzCC**-Molekül gegenüber Phenylacetylid zusätzliche Deaktivierungsprozesse ermöglicht.

Aus den Messungen ergibt sich, dass die Pyrazol-Dyade am vielversprechendsten für die Untersuchung seiner Photosensibilisator-Eigenschaften ist, da die Dyade am effizientesten den *T*₁-Zustand populierte und dieser *T*₁-Zustand von allen Dyaden die längste Lebensdauer aufweist. Zusätzlich ist die Emission der Dyade am wenigsten sensitiv gegenüber Quenchung durch koordinierende Lösungsmittel, was für eine potenzielle Anwendung als Photosensibilisator ein breiteres Feld an Reaktionsbedingungen für die Katalyse möglich macht.

Tabelle 3. Zusammenfassung der photophysikalischen Daten der Dyaden **NMeCbzCC–Pt–Py**, **NMeCbzCC–Pt–Pyra**, **NMeCbzCC–Pt–Naph**, **NMeCbzCC–Pt–Th**, **NMeCbzCC–Pt–Tz** und deren Phenylacetylid-Analoga sowie **NMeCbzCCH**.

	λ_{Em1} (nm)	τ_{Luft} (ns) ^a	λ_{Em2} (nm)	τ_{Luft} (ns) ^a	τ_{Ar} (μ s) ^a	$\Phi_{L(Luft)}$ (%)	$\Phi_{L(Ar)}$ (%)	λ_{Em2} (nm) ^b	τ (μ s) ^{ab}
	298 K	298 K	298 K	298 K	298 K	298 K	298 K	77 K	77 K
NMeCbzCCH	393	1,000 ± 0,003	-	-	-	-	-	-	-
NMeCbzCC–Pt–Py	415	0,932 ± 0,003	600	179 ± 4	3,91 ± 0,03	1,7	2,9	585	10,48 ± 0,04
PhCC–Pt–Py	-	-	609	231,6 ± 0,4	762,8 ± 0,5 ns	2,4	6,8	-	-
NMeCbzCC–Pt–Pyra	413	1,094 ± 0,005	555	70 ± 4	5,360 ± 0,004	1,1	12,6	498	237 ± 6
PhCC–Pt–Pyra	-	-	514	481 ± 2	4,30 ± 0,01	3,3	31,9	-	-
NMeCbzCC–Pt–Naph	415	1,04 ± 0,04	599	n.m.	2,163 ± 0,008	3,8	7,2	543	6,30 ± 0,02
PhCC–Pt–Naph	-	-	604	222,1 ± 0,6	0,769 ± 0,002	4,5	12,6	-	-
NMeCbzCC–Pt–Th	415	1,012 ± 0,003	621	200 ± 2	1,655 ± 0,005	1,9	6,0	600	7,56 ± 0,01
PhCC–Pt–Th	-	-	624	267,5 ± 0,3	1,662 ± 0,002	2,5	11,4	-	-
NMeCbzCC–Pt–Tz	417	0,972 ± 0,002	607	241 ± 5	1,246 ± 0,004	2,1	2,8	578	3,61 ± 0,01
PhCC–Pt–Tz	-	-	627	174,3 ± 0,2	359,3 ± 0,7	2,5	6,1	-	-

Alle Messungen wurden in CH₂Cl₂ durchgeführt. ^a Bei multiexponentiellem Zerfall wurde die Amplituden-gewichtete Durchschnittslebensdauer angegeben. ^b Messungen bei 77 K wurden in 2-Methyl-THF durchgeführt.

3.5. DFT-Berechnungen

In Kooperation mit Dominik Schwab aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Nikos Doltsinis an der Universität Münster wurden DFT-Berechnungen der Dyaden **NMeCbzCC–Pt–Py**, **NMeCbzCC–Pt–Pyra**, **NMeCbzCC–Pt–Naph**, **NMeCbzCC–Pt–Th** und **NMeCbzCC–Pt–Tz** durchgeführt, um einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur der Dyaden zu gewinnen.

In **Abbildung 40** sind die berechneten Grenzorbitale der Dyaden gezeigt. Das LUMO der Dyaden ist wie bereits in der Literatur für vergleichbare Phenylacetylid-Komplexe beschrieben in der NN-Einheit des Liganden lokalisiert.^[46-47, 85] Daraus lässt sich die in Kapitel 3.2. beobachtete Verschiebung des Reduktionspotenzials bei Substitution des seitlichen Pyridinrings erklären. Ebenfalls zeigt die Zusammensetzung des LUMOs, dass die NN-Einheit als Akzeptor in einem potenziellen Energie-Transfer fungieren würde.

Das HOMO liegt in allen Dyaden ausschließlich auf dem **NMeCbzCC**-Donor sowie im d_{yz}-Orbital des Platins. Daraus erklärt sich die starke Verschiebung der Oxidation zwischen PhCC-, **NMeCbzCC**- und Chlorido-Komplexen (Kapitel 3.2.).^[84-85]

Aus der Zusammensetzung der HOMOs und LUMOs ergibt sich ferner, dass es sich bei der langwelligsten Absorption der Dyaden nicht um einen MLCT sondern um Metall-beeinflussten L'LCT oder LMLCT handelt (Kapitel 3.3.).

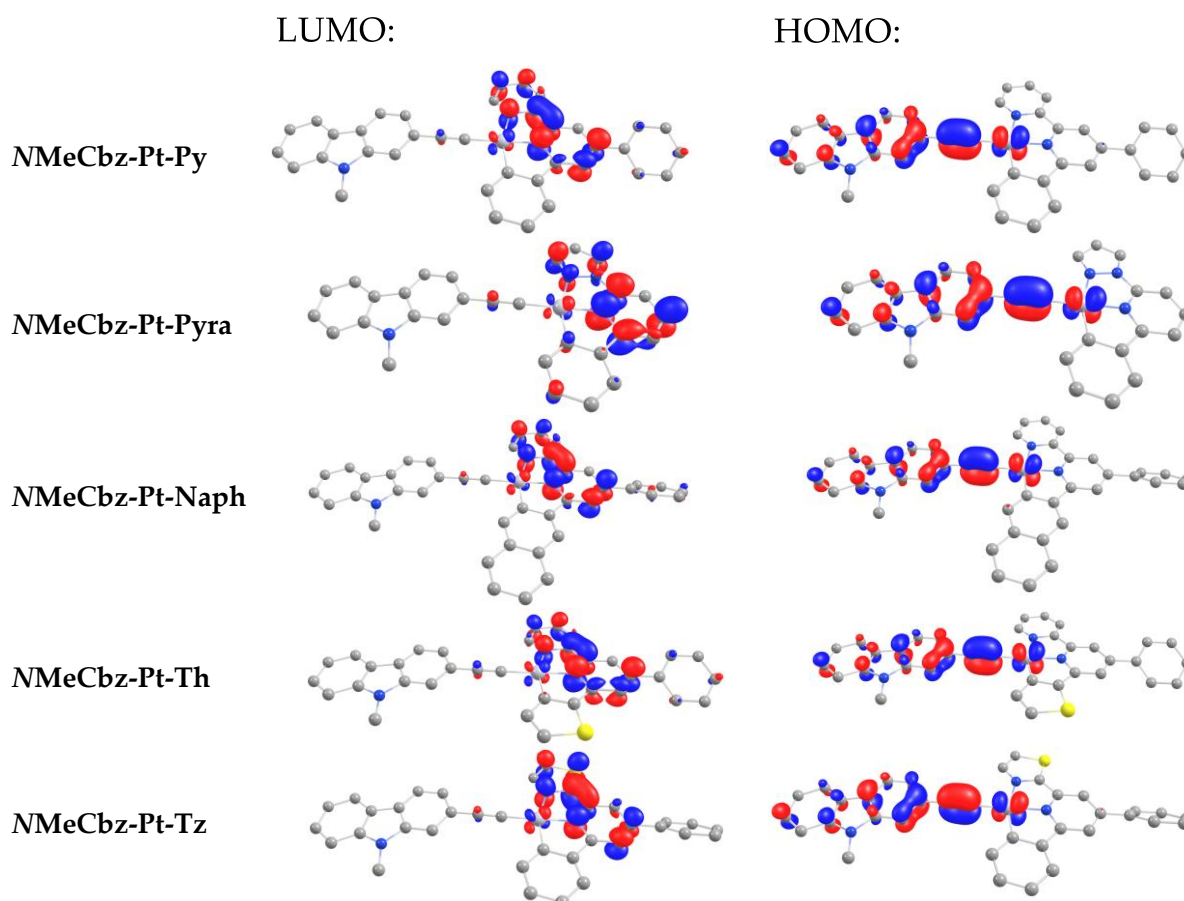


Abbildung 40. DFT-berechnete Zusammensetzung der Grenzorbitale der Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Py*, *NMeCbzCC-Pt-Pyra*, *NMeCbzCC-Pt-Naph*, *NMeCbzCC-Pt-Th* und *NMeCbzCC-Pt-Tz*. Berechnungen wurden durchgeführt mit dem Funktional PBE1PBE und SDD-Basisätzen. Gezeigt ist die Iso-Oberfläche mit einem Konturwert von 0.05.

Um mehr Informationen über den emittierenden T_1 -Zustand der Dyaden zu erhalten wurde eine *TheoDORE*^[94]-Analyse durchgeführt. Dafür wurde die Dyade in drei Einheiten unterteilt: Donor (L'), Platin (M) und CNN-Ligand (L). Die Zusammensetzung des T_1 -Zustands ist in **Abbildung 41** gezeigt.

Alle Dyaden zeigen den gewünschten geringen MC-Anteil (< 3 %) am T_1 -Zustand und daher kaum MC-induzierte Quenchung.

Den größten Anteil des T_1 -Zustandes macht ein L' /LCT vom Donor zum CNN-Liganden aus (58,6 bis 37,7 %), was zeigt, dass das System mit *NMeCbzCC* als Donor und dem CNN-Liganden als Akzeptor funktioniert.

Auffällig ist, dass die Pyrazol-Dyade *NMeCbzCC-Pt-Pyra* eine deutlich geringere L' /LCT-Beteiligung aufweist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die NN-Einheit im *NMeCbzCC-Pt-Pyra* eine deutlich schlechtere Akzeptor-Einheit darstellt als in den anderen Dyaden, was auch am deutlich kathodisch verschobenem ersten Reduktionspotenzial gesehen werden kann. Daraus resultiert eine deutlich höhere L' C-Beteiligung des T_1 -Zustands mit 15,1 %.

Neben *NMeCbzCC-Pt-Pyra* zeigt auch *NMeCbzCC-Pt-Th* einen deutlich geringeren Anteil an L' /LCT-Charakter am T_1 -Zustand. Dies ist jedoch im Gegensatz zu *NMeCbzCC-Pt-Pyra* auf die deutlich verbesserte Donor-Eigenschaft des CNN-Ligandens mit Thiophen zurückzuführen. So zeigt die Dyade einen deutlich erhöhten Anteil an LC-Charakter (26,8 %).

Zusätzlich lässt sich die stärkere Donor-Fähigkeit daran erkennen, dass der LMCT einen deutlich höheren Beitrag zum T_1 -Zustand leistet als in den anderen Dyaden.

Diese Beobachtung ist in Einklang mit der in Kapitel 3.4. gemachten Annahme, dass die Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Pyra* und *NMeCbzCC-Pt-Th* aufgrund eines geringeren CT-Charakters weniger anfällig für Exciplex-Quenchung sind.

Die Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Py*, *NMeCbzCC-Pt-Naph* und *NMeCbzCC-Pt-Tz* zeigen eine vergleichbare Zusammensetzung des T_1 -Zustands, was darauf schließen lässt, dass Thiazol und Pyridin vergleichbare Akzeptor-Eigenschaften aufweisen, während Naphthalin im Vergleich zu Phenyl nur zu leicht erhöhter LC-Beteiligung aufgrund des vergrößerten π -Systems führt.

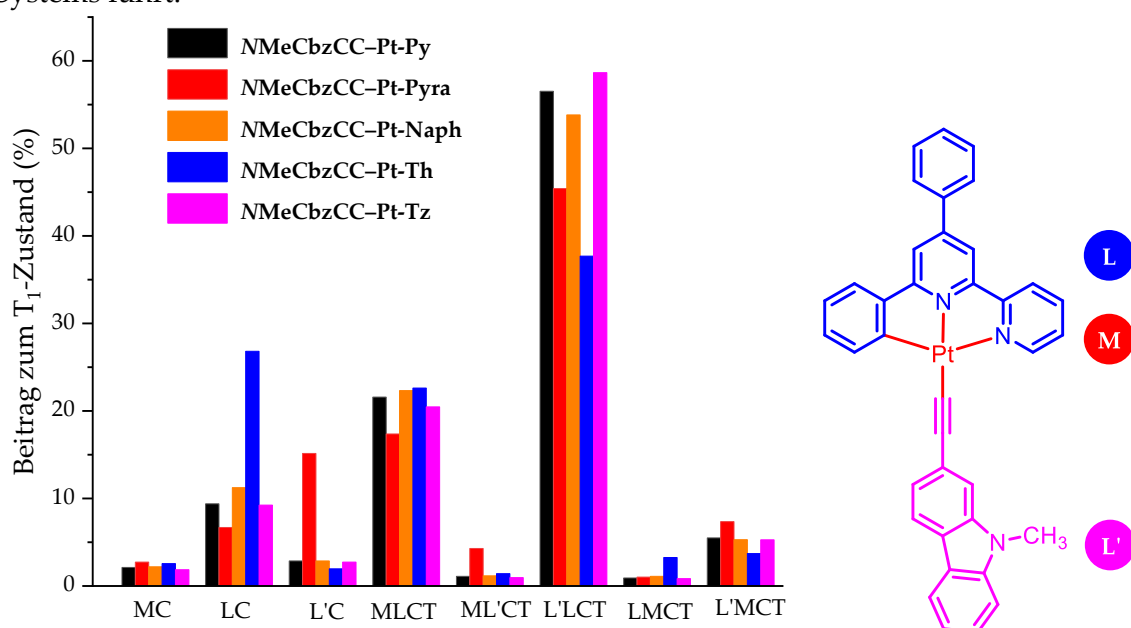


Abbildung 41. Zusammensetzung des T_1 -Zustands der Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Py*, *NMeCbzCC-Pt-Pyra*, *NMeCbzCC-Pt-Naph*, *NMeCbzCC-Pt-Th* und *NMeCbzCC-Pt-Tz* in die Beteiligungen: MC (Metall-zentriert), LC (Liganden-zentriert), L'C (Donor-zentriert), MLCT (Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer), ML'CT (Metall-zu-Donor-Charge-Transfer), L'LCT (Donor-zu-Ligand-Charge-Transfer), LMCT (Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer) und L'MCT (Donor-zu-Metall-Charge-Transfer) (rechts). Schematische Unterteilung der Dyaden am Beispiel der Dyade *NMeCbzCC-Pt-Py*. Die Berechnungen wurden durchgeführt mit Hilfe des *TheoDOR* Pakets.^[94]

3.6. Zusammenfassung

Es konnten fünf neue Dyaden mit verschiedenen CNN-Liganden und *NMeCbzCC* als Donor-Einheit in Ausbeuten von 73 bis 96 % erhalten werden (**Abbildung 42**).

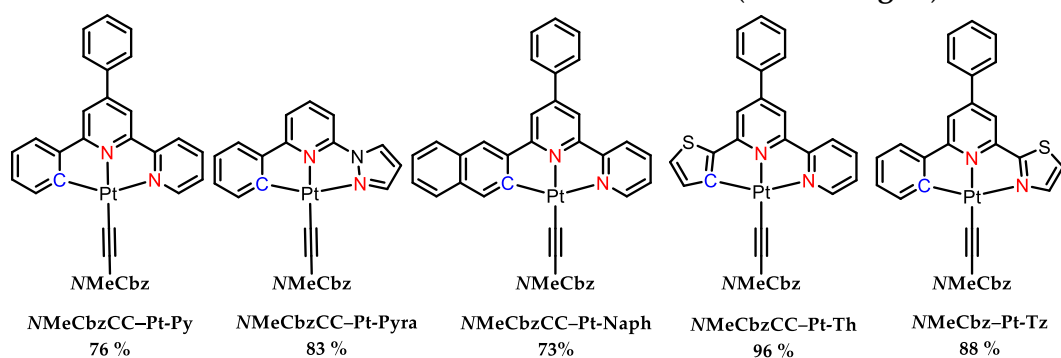


Abbildung 42. Struktur und Ausbeuten der Dyaden *NMeCbzCC-Pt-Py*, *NMeCbzCC-Pt-Pyra*, *NMeCbzCC-Pt-Naph*, *NMeCbzCC-Pt-Th* und *NMeCbzCC-Pt-Tz*.

Die Dyaden zeigten in der Cyclovoltammetrie leicht niedrigere Oxidationspotenziale im Vergleich zu ihren Phenylacetylid-Analoga, da das HOMO der Dyaden DFT-Berechnungen zufolge am Metall und Co-Liganden lokalisiert ist. Die erste Reduktion dagegen wird durch den Austausch des Co-Liganden nicht beeinflusst. Die erste Reduktion wird stattdessen stark von der NN-Einheit im Liganden beeinflusst, da laut DFT-Berechnungen das LUMO in der NN-Einheit lokalisiert ist. Das am anodischen verschobene erste Reduktionspotenzial konnte für die Thiazol-Dyade **NMeCbzCC–Pt–Tz** beobachtet werden, wohingegen die Pyrazol-Dyade **NMeCbzCC–Pt–Pyra** das am kathodischen verschobene erste Reduktionspotenzial aufweist (**Abbildung 43**). Daraus ergibt sich ein Trend der Akzeptor-Fähigkeit der CNN-Liganden in den Dyaden:

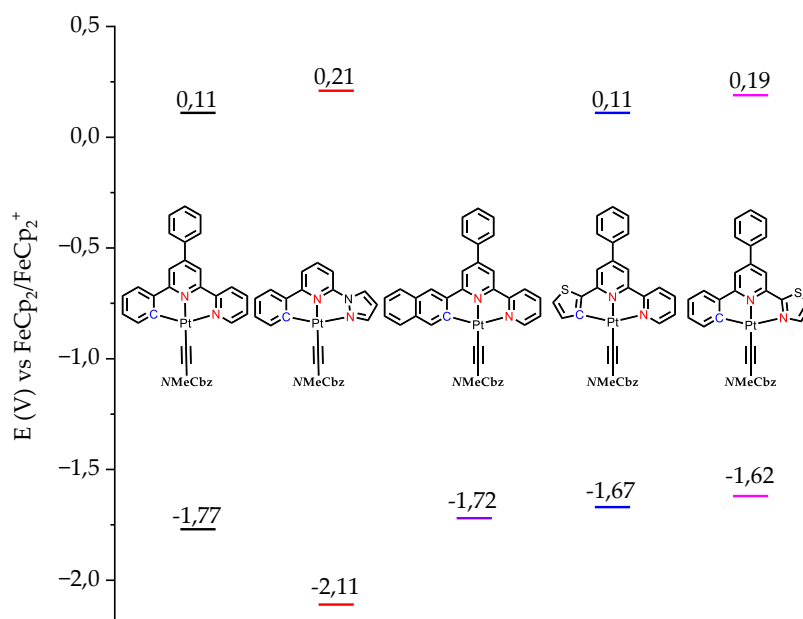


Abbildung 43. Darstellung der Potentiale der ersten Oxidation und Reduktion der Dyaden **NMeCbzCC–Pt–Py**, **NMeCbzCC–Pt–Pyra**, **NMeCbzCC–Pt–Naph**, **NMeCbzCC–Pt–Th** und **NMeCbzCC–Pt–Tz**. Gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN oder THF referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Da das LUMO im CNN-Liganden lokalisiert ist und das HOMO im **NMeCbzCC** und am Metall lokalisiert ist, handelt es sich bei der niedrigsten Absorption der Dyaden um einen Metall-beeinflussten L'LCT. Diese Absorption verschiebt sich für die Dyaden mit seitlichem Pyridinring durch die ähnliche Donorstärke des **NMeCbzCC** im Vergleich zu **PhCC** kaum, während die Dyaden mit Thiazolring oder Pyrazolring beide eine Rotverschiebung zeigen. Die Lage der Bande korreliert direkt mit der Akzeptor-Fähigkeit des CNN-Liganden, daher folgt die daraus bestimmbare optische HOMO–LUMO-Lücke dem Trend:



Alle Dyaden sind dual emissiv und zeigen neben der erwarteten Pt-basierten Phosphoreszenz eine Carbazol-basierte Fluoreszenz, die wahrscheinlich aus einem Carbazol-Singulett-Zustand als lokalem Minimum resultiert, dessen Übergang in den Triplett-Zustand gehindert ist (**Abbildung 44**).

Eine *TheoDORE*-Analyse des *T*₁-Zustands ergibt einen vorwiegenden L'LCT-Charakter, welcher für die Dyaden **NMeCbzCC–Pt–Pyra** und **NMeCbzCC–Pt–Th** aufgrund der

schlechteren Akzeptor-Eigenschaft des Pyrazols und der stärkeren Donor-Eigenschaft des Thiophens deutlich abgeschwächt ist.

Die Triplett-Emission aller Dyaden ist gegenüber O₂-Quenchung sensibel, was ein guter Indikator für eine Eignung als Photosensibilisator ist.

Die Dyaden zeigen stark unterschiedliche Photolumineszenz-Quantenausbeuten, wobei die größte für **NMeCbzCC-Pt-Pyra** beobachtet werden kann. Aufgrund der höchsten Photolumineszenz-Quantenausbeute, der längsten Lebensdauer sowie der geringsten Empfindlichkeit gegenüber Quenchung durch koordinierendes Lösungsmittel ist die Pyrazol-Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra**, trotz der deutlich hypsochrom verschobenen langwelligsten Absorption im Vergleich zu den anderen Dyaden, der vielversprechendste Kandidat als Photosensibilisator.

Da der Co-Liganden-Austausch von Phenylacetylid zu **NMeCbzCC** eine bathochrome Verschiebung von 20 nm zur Folge hatte, könnte eine Verschiebung der Absorption tiefer in den sichtbaren Bereich durch die Verwendung deutlich stärkerer Donoren möglich sein.

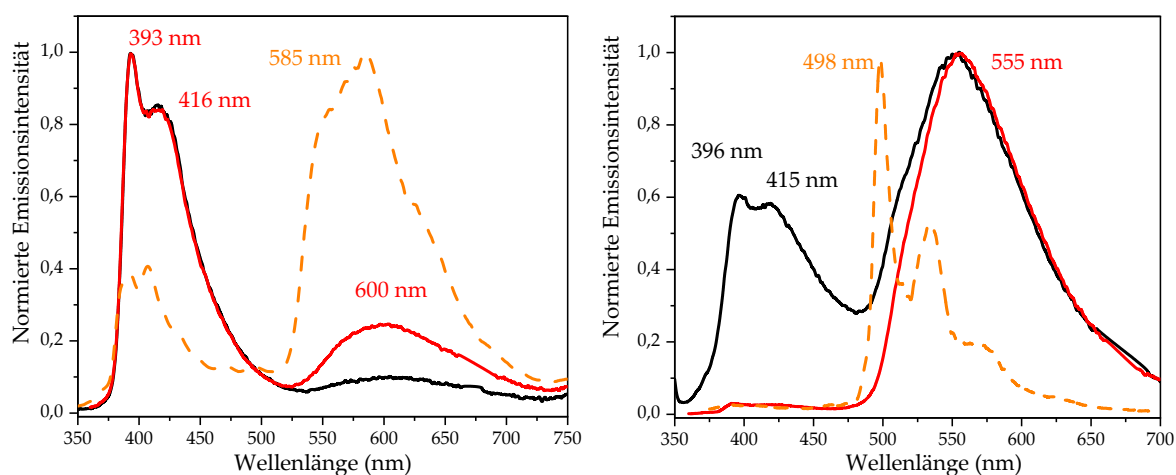


Abbildung 44. Emissionsspektren von **NMeCbzCC-Pt-Tz** (links) und **NMeCbzCC-Pt-Pyra** (rechts). Gemessen bei $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm in CH₂Cl₂ an Luft in **schwarz**, unter Argon in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**.

4. Optimierung der Donor-Einheit

4.1. Synthese der Dyaden

Aufbauend auf der Erkenntnis aus Kapitel 3, indem sich Pyrazol-CNN-Liganden als vielversprechendste Akzeptor-Einheit für Pt(II)-basierte Dyaden erwiesen haben, wurde versucht die passende Donor-Einheit für die Dyaden zu bestimmen. Dafür wurden neben Carbazols sechs weitere Donor-Einheiten mit Ethynyl-Funktion synthetisiert (**Abbildung 45**). Zur Synthese des Bromo-Naphthalimids wurde Bromo-Naphthalsäure Anhydrid mit Ammoniak in einer Kondensationsreaktion umgesetzt. Für alle anderen Donoren konnten die Bromo-Derivate kommerziell erworben werden. Die Synthese der Ethynyl-Donoren verlief analog zur in Kapitel 3.1. beschriebenen Synthese von **NMeCbzCCH** in zwei Stufen. Ausgehend vom Bromo-Donor wurde in der ersten Stufe das Bromid in einer *Sonogashira*-Reaktion gegen TMSA (Trimethylsilylacetylen) ausgetauscht. Anschließend wurde die TMS-Schutzgruppe basisch entfernt und die Ethynyl funktionalisierten Donoren in Gesamtausbeuten von 21 bis 86 % erhalten werden (**Abbildung 45**).

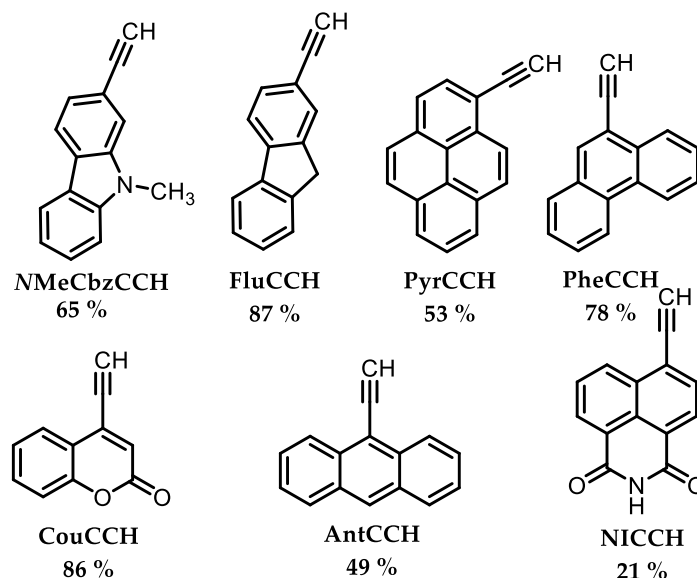


Abbildung 45. Hergestellte Alkynyl-Donor und deren Gesamtausbeuten.

Die sechs neuen Donoren wurden im Anschluss unter den gleichen wie in Kapitel 3 beschriebenen *Sonogashira*-artigen Bedingungen mit dem Chlorido-Pyrazol-Komplex (**Cl-Pt-Pyra**) umgesetzt, wodurch zwei neue Dyaden mit Pyren (**PyrCC-Pt-Pyra**) und Phenanthren (**PheCC-Pt-Pyra**) als Donoren in Ausbeuten von 13 und 43 % erhalten werden konnten (**Abbildung 46**). Dyade **PyrCC-Pt-Pyra** wurde in der Literatur bereits beschrieben, jedoch wurde die Dyade noch nicht auf ihre Eignung als Photosensibilisator überprüft.^[72]

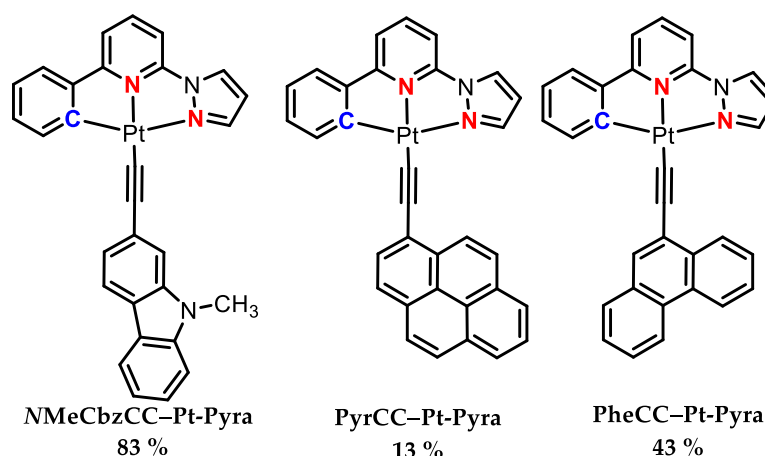
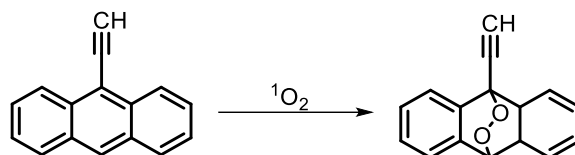


Abbildung 46. Struktur und Ausbeuten der synthetisierten Dyaden.

Die Reaktion von **Ant** unter *Sonogashira*-artigen Bedingungen führte zu einer Zersetzung des Donors unter Entstehung einer Vielzahl von aromatischen Nebenprodukten. Die Ursache hierfür könnte sein, dass **Cl-Pt-Pyra** oder aber auch die Dyade im angeregten Zustand Singulett Sauerstoff erzeugen. In der Literatur ist beschrieben, dass Anthracen eine hohe Affinität zur Photooxidation durch Singulett-Sauerstoff aufweist.^[95] Ausgehend vom Anthracen Endoperoxid (**Schema 2**) kann eine Kaskade an Zersetzungsreaktionen über Hydroxy-Anthracenone oder Anthraquinone stattfinden.^[96] Aufgrund dieser Instabilität wurde die Idee, Dyaden mit Anthracen-Donor für die Anwendung als Photosensibilisator herzustellen, verworfen. Jedoch lässt die Zersetzung von **Ant** bereits erahnen, dass **Cl-Pt-Pyra** basierte Komplexe in der Lage sind $^1\text{O}_2$ zu erzeugen.



Schema 2. Reaktion von **AntCCH** mit $^1\text{O}_2$.

Bei dem Versuch **NICCH** und **FluCCH** mit **Cl-Pt-Pyra** umzusetzen konnte ähnlich zum Anthracen eine Zersetzung der Donoren beobachtet werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass neben der Deprotonierung des Ethynyls ebenfalls das Amin im **NICCH** und die CH_2 -Gruppe im **FluCCH** deprotoniert werden können.

Um dies zu verhindern wurde in beiden Donoren die zusätzliche azide Positionen synthetisch blockiert. Im **FluCCH** wurden die Protonen der CH_2 -Gruppe über eine Reaktion mit Butyliodid butyliert und im Falle des **NICCH** wurde Bromo-Naphtalsäure Anhydrid statt mit NH_3 mit Isopropylamin in einer Kondensationsreaktion umgesetzt. So konnten ***t*PrNICCH** und **Bu₂FluCCH** in Gesamtausbeuten von 35 % und 20 % erhalten werden.

Durch die Umsetzung von ***t*PrNICCH** und **Bu₂FluCCH** mit **Cl-Pt-Pyra** unter *Sonogashira*-artigen Bedingungen konnten die zwei neuen Dyaden **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** und ***t*PrNICC-Pt-Pyra** in Ausbeuten von 50 % und 62 % erhalten werden (**Abbildung 47**).

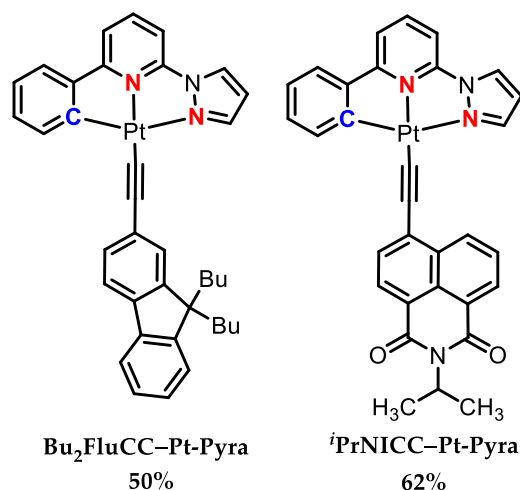


Abbildung 47. Struktur und Ausbeuten der synthetisierten Dyaden.

Die Dyade mit **CouCCH** als Donor konnte nicht erhalten werden, da die Ethynyl-Funktion eine deutlich reduzierte Azidität im Vergleich zu den anderen Donoren aufweist. Dies liegt in der ortho-Position zur Lacton-Gruppe des Coumarins begründet. So konnte weder mit Et₃N noch mit DBU (Diazabicycloundecen) eine Deprotonierung beobachtet werden und der Donor konnte unverändert reisoliert werden. Die Verwendung einer deutlich stärkeren Base wie *n*BuLi hingegen führte zu einer Zersetzung des Donors. In Zukunft könnte die Reaktion mit einer Base, die einen pK_a-Wert zwischen DBU und *n*BuLi aufweist, wiederholt werden. Wie zum Beispiel 1,8-Bis(N,N-dimethylamino)naphthalin oder *tert*-Butyl-tetramethyl-Guanidin.^[97] Des Weiteren könnte das Coumarin an einer anderen Stelle substituiert werden an der die Basizität der Ethynyl-Funktion kaum beeinflusst wird wie z.B. die Positionen 5-7.

Um zu überprüfen, ob der Einfluss des Donors, auch auf andere Liganden-Systeme übertragen werden kann, wurden zwei neue Dyaden synthetisiert. Hierfür wurden die in Kapitel 3.1. gezeigten Dyaden **NMeCbzCC-Pt-Py** und **NMeCbzCC-Pt-Tz** mit Pyren- statt Carbazol-Donor synthetisiert. Die Dyaden **PyrCC-Pt-Py** und **PyrCC-Pt-Tz** konnten in Ausbeuten von 82 % und 54 % erhalten werden (**Abbildung 48**).

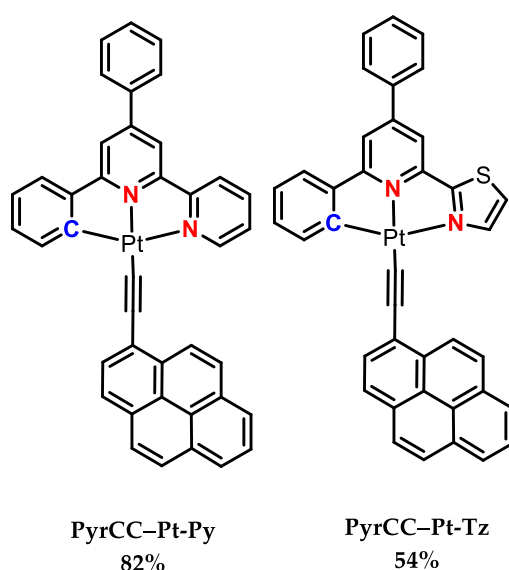


Abbildung 48. Struktur und Ausbeuten der synthetisierten Dyaden.

4.2. Elektrochemische Untersuchungen

Die Verbindungen wurden auf ihre Redoxstabilität und HOMO–LUMO-Lücke mittels Cyclovoltammetrie analysiert. Um Redoxprozesse der Donor- oder Akzeptor-Einheit zuordnen zu können wurden zuerst die Donoren vermessen (**Abbildung 49**).

Die drei Donoren **PheCCH**, **PyrCCH** und **Bu₂FluCCH** zeigen alle eine irreversible Oxidation, die von **PyrCCH** über **Bu₂FluCCH** zu **PheCCH** zu anodisch verschoben ist (0,93, 1,33 und 1,50 V) (**Tabelle 4**). Die Verschiebung der ersten Oxidation ist auf die erhöhte Elektronendichte von **PheCCH** über **Bu₂FluCCH** zu **PyrCCH** zurückzuführen. Die Irreversibilität der Oxidation ist auf eine Polymerisation der entstehenden Kationen Radikale zurückzuführen.^[98]

Zusätzlich zeigen alle drei Donoren eine irreversible erste Reduktion zwischen –2,36 V für **PyrCCH** und –2,82 V für **Bu₂FluCCH**.

¹PrNI zeigt zwei Reduktionen, wobei die erste vollständig reversibel ist. Im Gegensatz zu den anderen Donoren sind die Reduktionen bei deutlich niedrigeren anodischen Potenzialen zu finden (–1,28 und –2,04 V). Neben den Reduktionen konnte keine Oxidation des **¹PrNI** detektiert werden.

Aus den Oxidations- und Reduktionspotenzialen ergibt sich ein Trend einer ansteigenden HOMO–LUMO-Lücken von **PyrCCH** (3,29 eV) über **PheCCH** (4,01 eV) zu **Bu₂FluCCH** (4,15 eV). Zusätzlich kann für **PheCCH** (–2,84 V) und **PyrCCH** (2,65 V) eine weitere irreversible Reduktion detektiert werden. Die gemessenen Daten passen gut zu in der Literatur beschriebenen Cyclovoltammogrammen von Pyren-, Phenanthren- und Fluoren-Derivaten.^[99]

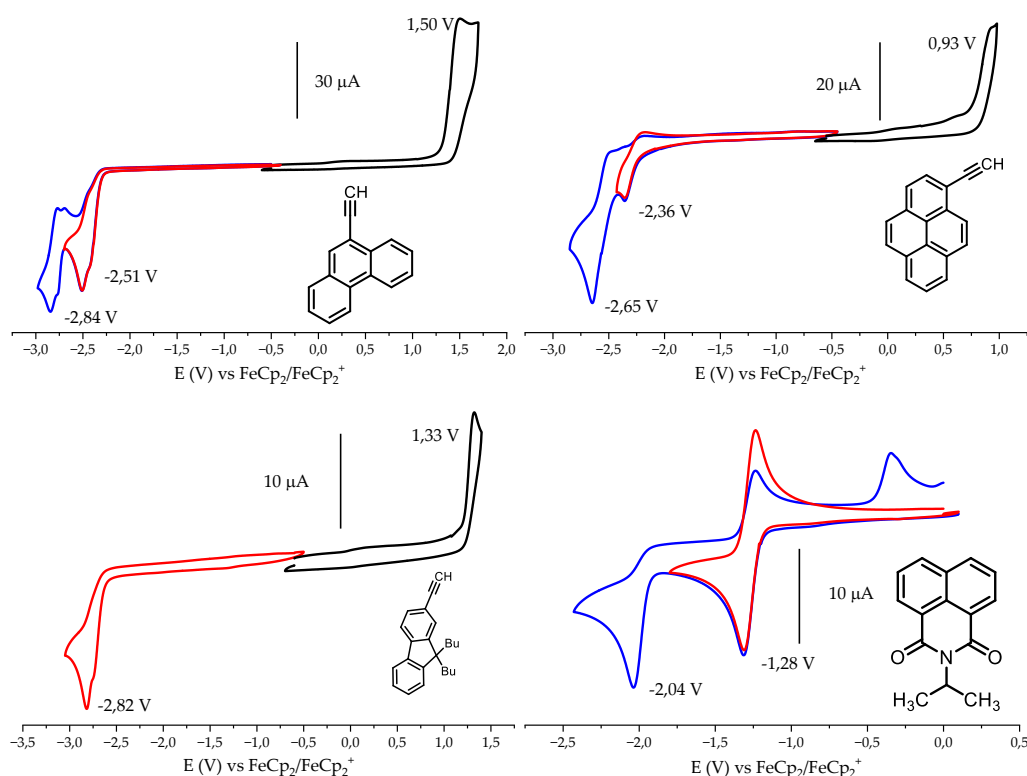


Abbildung 49. Cyclovoltammogramme von **PheCCH** (oben links), **PyrCCH** (oben rechts), **Bu₂FluCCH** (unten links) und **¹PrNI** (unten rechts) gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Die Dyaden **PyrCC–Pt–Pyra**, **PheCC–Pt–Pyra** und **Bu₂FluCC–Pt–Pyra** weisen alle die zwei typischen metallzentrierten Oxidationen bei niedrigen anodischen Potenzialen auf (0,12 bis 0,18 V und 0,35 bis 0,44 V) (**Abbildung 50**). Verglichen mit dem Phenylacetylid-Komplex **PhCC–Pt–Pyra** ist die erste Oxidation bei allen drei Dyaden kathodisch verschoben, was auf eine Destabilisierung des HOMOs durch den Donor-Co-Liganden hinweist. Aus der Verschiebung lässt sich folgende Tendenz der Destabilisierung des HOMOs durch den Co-Liganden erstellen:



Neben den Platin-basierten Oxidationen kann für **PyrCC–Pt–Pyra** zusätzlich die Oxidation von Pyren bei 1,17 V gemessen werden. Ähnlich wie bei **NMeCbzCC–Pt–Pyra** ist die Oxidation des Donors zu anodisch verschoben, was auf eine verringerte Elektronendichte im Donor hinweist. Diese ist auf die σ -Donierung des Pyrens zum Platin zurückzuführen.

Für die Dyaden **PheCC–Pt–Pyra** und **Bu₂FluCC–Pt–Pyra** konnte keine Donor-basierte Oxidation gemessen werden, was vermutlich daran liegt, dass diese aufgrund der reduzierten Elektronendichte des Donors außerhalb des Messfensters verschoben wurden.

Bei negativen Potenzialen zeigen alle drei Dyaden eine erste irreversible Reduktion zwischen –2,07 und –2,10 V. Da diese Reduktion kaum durch den Co-Liganden beeinflusst wird und aufgrund der Lage des Potenzials kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der ersten Reduktion um die Reduktion der Pyridin-Pyrazol Einheit des Ligandens handelt.

Die Dyaden **PyrCC–Pt–Pyra** und **Bu₂FluCC–Pt–Pyra** zeigen zusätzlich eine irreversible Reduktion bei –2,73 und –2,74 V, bei der es sich wahrscheinlich um die zweite irreversible Reduktion des Liganden handelt die auch für **PhCC–Pt–Pyra** detektiert werden kann (–2,76 V). Außerdem zeigt die Dyade **PyrCC–Pt–Pyra** eine irreversible Reduktion bei –2,55 V die vermutlich auf die Pyren-Donor-Einheit (–2,65 V) zurückzuführen ist. Für die Dyade **Bu₂FluCC–Pt–Pyra** hingegen kann eine zusätzliche Reduktion bei –2,91 V gefunden werden, bei der es sich jedoch wahrscheinlich um die dritte Reduktion des Liganden handelt.

⁴PrNICC–Pt–Pyra zeigt insgesamt vier Reduktionen, wovon die erste Reduktion bei –1,72 V Naphthalimid-zentriert ist, während die drei Reduktionen bei –2,12, –2,60 und –2,92 V dem Pt(II)-Komplex zugeordnet werden können.

Zusätzlich kann eine irreversible Oxidation bei 1,33 V detektiert werden. Die typischen Platin-basierten Oxidationen bei kleinen anodischen Potenzialen konnten nicht gemessen werden, was an der deutlich stärker elektronenziehenden Wirkung des **⁴PrNICC** im Vergleich zu den anderen Co-Liganden liegt, wodurch die Elektronendichte am Platin verringert und eine Oxidation erschwert wird. Passend dazu zeigt die Dyade eine kathodische Verschiebung der Donor-basierten Reduktion, was auf eine höhere Elektronendichte im Donor hinweist. Interessanterweise ist dadurch das LUMO der Dyade **⁴PrNICC–Pt–Pyra** im **⁴PrNICC** lokalisiert.

Die Welle bei –0,86 V ist auf ein Messartefakt zurückzuführen, welches bereits in der Baseline gefunden werden kann.

Die Pyrazol-basierte Reduktion bei –2,12 V verschiebt sich gegenüber dem Phenylacetylid-Komplex kaum, jedoch ist sie im Gegensatz zum Phenylacetylid-Komplex vollständig reversible, was darauf hindeutet, dass der **⁴PrNICC**-Donor die reduzierte Pyrazol-Spezies stabilisiert.

Aus den gemessenen Potenzialen lässt sich ein Trend der HOMO–LUMO-Lücken aufstellen:

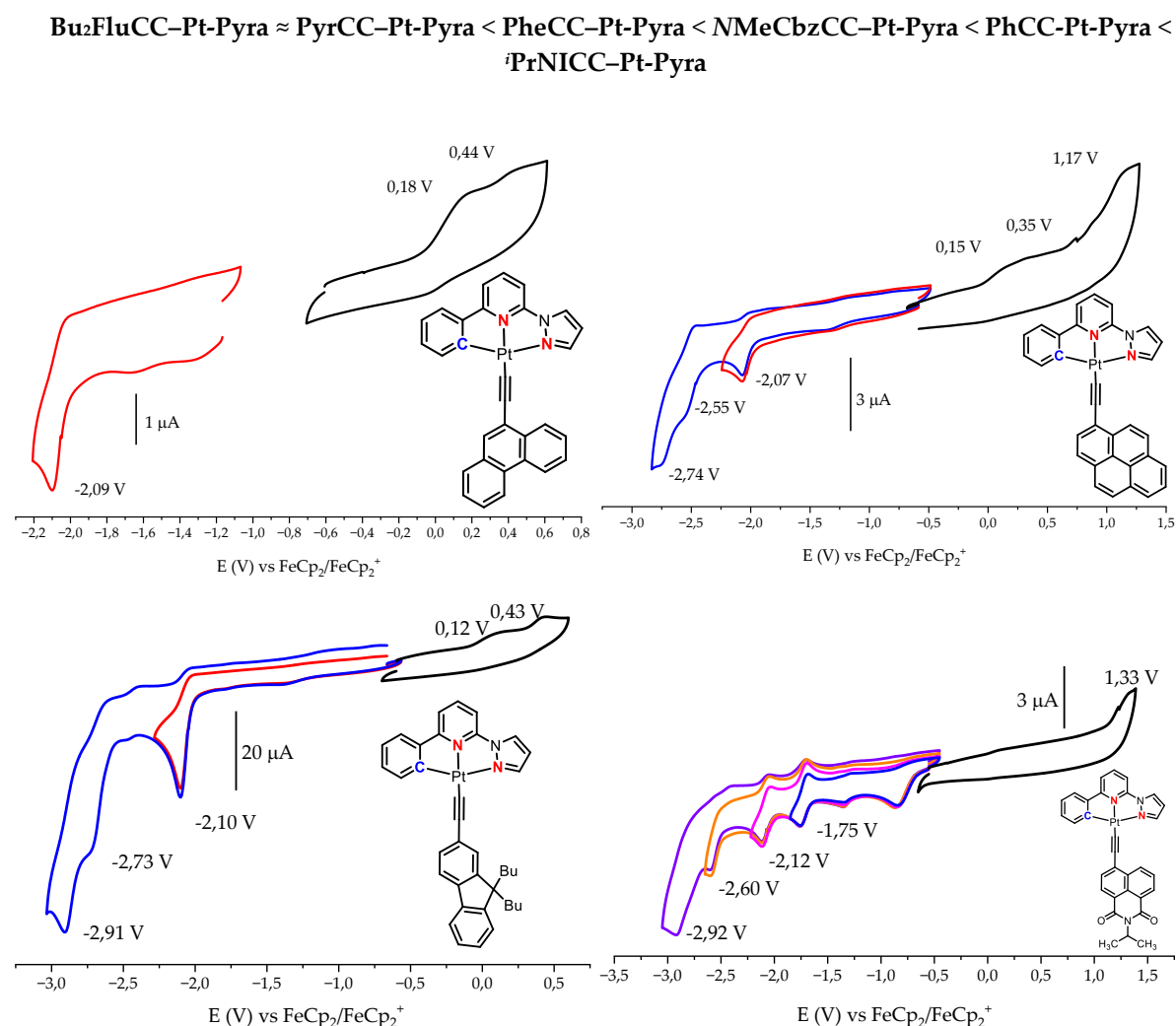


Abbildung 50. Cyclovoltammogramme von **PheCC–Pt–Pyra** (oben links), **PyrCC–Pt–Pyra** (oben rechts), **Bu₂FluCC–Pt–Pyra** (unten links) und **ⁱPrNICC–Pt–Pyra** (unten rechts) gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Um zu sehen, ob sich die aufgestellten Trends auf andere Liganden übertragen lassen wurden die Dyaden **PyrCC–Pt–Py** und **PyrCC–Pt–Tz** elektrochemisch über eine CV-Messung analysiert (**Abbildung 51**).

In der Oxidation zeigt **PyrCC–Pt–Tz** die typischen zwei Platin-basierten Oxidationen bei 0,22 V und 0,49 V, was einer anodischen Verschiebung im Vergleich zum Phenylacetylid-Komplex **PhCC–Pt–Tz** entspricht (0,17 und 0,36 V). Dies deutet auf eine stärker stabilisierende Wirkung des Pyrens auf das HOMO hin. Dies steht im Kontrast zur Destabilisierung des HOMOs im **PyrCC–Pt–Pyra**. In Pyren-basierten Dyaden scheint es je nach Liganden-System ein Wechselspiel zwischen σ -Donierung (Destabilisierung des HOMOs) und π -Rückbindung (Stabilisierung des HOMOs) zu geben.

Zusätzlich kann die Pyren-basierte Oxidation bei 1,00 V gefunden werden was zwischen den Potenzialen von **PyrCCH** (0.93 V) und **PyrCC–Pt–Pyra** (1,17 V) liegt. Dies unterstützt die Annahme einer stärkeren π -Rückbindung in **PyrCC–Pt–Tz** als in **PyrCC–Pt–Pyra**.

Zusätzlich zeigt die Dyade eine reversible Reduktion bei –1,62 V und eine irreversible Reduktion bei –2,27 V, welche ebenso im Phenylacetylid-Komplex **PhCC–Pt–Tz** detektiert werden können. Des Weiteren kann die Reduktion des Pyrens bei –2,49 V gemessen werden, was kathodisch verschoben zur ersten Reduktion von **Pyr** ist aber anodisch verschoben zur

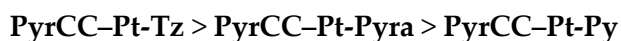
Pyren-Reduktion von **PyrCC-Pt-Py** ist. Dies passt gut in den bereits für die Oxidation festgestellten Trend der stärkeren π -Rückbindung in der Pyren-Thiazol-Dyade.

Für die Dyade **PyrCC-Pt-Py** wird statt der typischen zwei metallzentrierten Oxidationen nur eine Oxidation bei 0,08 V detektiert, welche sich in Form und Intensität stark von denen der anderen Dyaden unterscheidet. Daher liegt die Vermutung nahe, dass das HOMO in der Dyade **PyrCC-Pt-Py** eine andere Zusammensetzung als im Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Py** oder in der analogen Pyrazol-Dyade **PyrCC-Pt-Pyra** haben könnte.

Ferner zeigt die Dyade die Pyren-basierte Oxidation bei 1,16 V, also fast identisch mit dem Potenzial für den Pyrazol Komplex ist. Dies deutet auf eine sehr ähnliche π -Rückbindung zwischen **PyrCC** und dem Pyridin oder Pyrazol hin.

Ähnlich zur Thiazol Dyade zeigt die **PyrCC-Pt-Py** zwei Reduktionen die auch im Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Py** zu finden sind und als Liganden-zentrierten Reduktionen beschrieben werden können, welche kaum durch die Änderung des Co-Liganden beeinflusst werden (**Tabelle 4**).

Daneben kann die Pyren Reduktion bei -2,69 V gefunden werden, was einer kathodischen Verschiebung gegenüber **PyrCC-Pt-Tz**, **PyrCC-Pt-Pyra** oder **PyrCCH** entspricht. Die erschwerte Reduktion des Pyrens deutet auf eine Stabilisierung des Pyren-Orbitals durch eine schwächere π -Rückbindung im Verhältnis zur σ -Donierung hin. Anhand dessen lässt sich ein Trend der π -Rückbindung in den Dyaden aufstellen:



Ausgehend von der ersten Reduktion und der ersten Oxidation lassen sich die HOMO-LUMO-Lücken der Dyaden **PyrCC-Pt-Py** (1,78 eV) und **PyrCC-Pt-Tz** (1,84 eV) berechnen. Es kann festgestellt werden, dass im Gegensatz zu den Pyrazol-Dyaden der Austausch von Phenylacetylid zu **Pyr** zu keiner Verringerung der HOMO-LUMO-Lücke führt.

Allgemein lässt sich festhalten, dass sich Trends die für ein Liganden-System aufgestellt wurden, nicht eins zu eins auf andere Systeme übertragen lassen können.

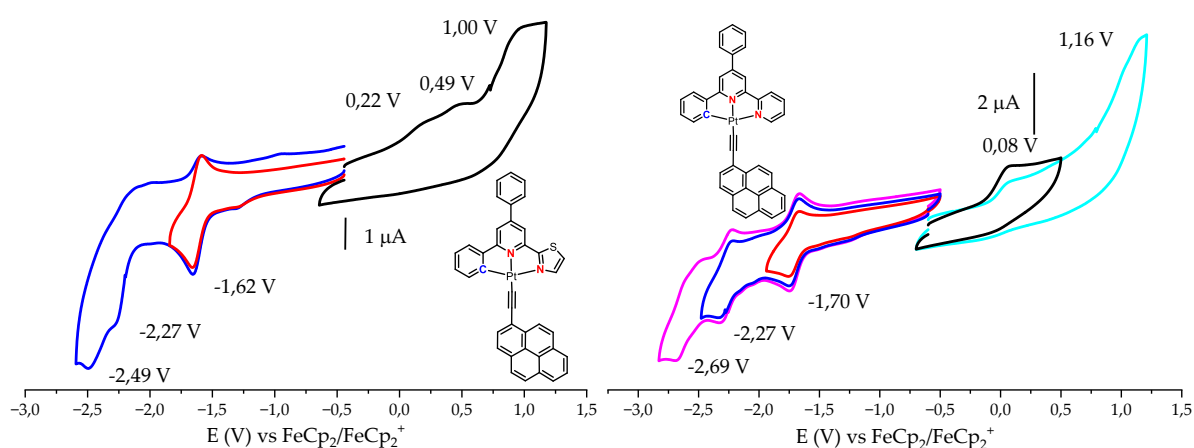


Abbildung 51. Cyclovoltammogramme von **PyrCC-Pt-Tz** (links) und **PyrCC-Pt-Py** (rechts) gemessen in 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ referenziert gegen das Redoxpaar $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Tabelle 4. Reduktions- und Oxidationspotenziale der Dyaden **NMeCbzCC–Pt–Pyr**, **PyrCC–Pt–Pyr**, **PheCC–Pt–Pyr**, **Bu₂FluCC–Pt–Pyr**, **ⁱPrNICC–Pt–Pyr**, **PyrCC–Pt–Py** und **PyrCC–Pt–Tz** sowie deren Phenylacetylid-Analoga und Donoren.

	Ox ₃ (V)	Ox ₂ (V)	Ox ₁ (V)	Red ₁ (V)	Red ₂ (V)	Red ₃ (V)	Red ₄ (V)	ΔE (eV)
PhCC–Pt–Pyr	-	0,39 ^a	0,26 ^a	-2,12 ^a	-2,76 ^a	-	-2,94 ^a	2,38
NMeCbzCCH	0,88 ^a	-	-	-	-	-2,85 ^a	-	3,73
NMeCbzCC–Pt–Pyr	0,97 ^a	0,39 ^a	0,21 ^a	-2,11 ^a	-2,48 ^a	-2,69 ^a	-	2,32
PyrCCH	0,93 ^a	-	-	-	-2,36 ^a	-2,65 ^a	-	3,29
PyrCC–Pt–Pyr	1,17 ^a	0,35 ^a	0,15 ^a	-2,07 ^a	-2,55 ^a	-2,74 ^a	-	2,22
PhCC–Pt–Py	-	0,34 ^a	0,15 ^a	-1,71 ^b	-2,29 ^b	-	-	1,86
PyrCC–Pt–Py	1,16 ^a	-	0,08 ^a	-1,70 ^b	-2,27 ^a	-2,69 ^b	-	1,78
PhCC–Pt–Tz	-	0,36 ^a	0,17 ^a	-1,61 ^b	-2,27 ^a	-	-	1,78
PyrCC–Pt–Tz	1,00 ^a	0,49 ^a	0,22 ^a	-1,62 ^b	-2,27 ^a	-2,49 ^a	-	1,84
PheCCH	1,50 ^a	-	-	-	-2,51 ^a	-2,84 ^a	-	4,01
PheCC–Pt–Pyr	-	0,44 ^a	0,18 ^a	-2,09 ^a	-	-	-	2,27
Bu₂FluCCH	1,33 ^a	-	-	-	-	-2,82 ^a	-	4,15
Bu₂FluCC–Pt–Pyr	-	0,43 ^a	0,12 ^a	-2,10 ^a	-2,73 ^a	-2,91 ^a	-	2,22
ⁱPrNICCH	-	-	-	-1,28 ^b	-2,08 ^a	-	-	-
ⁱPrNICC–Pt–Pyr	1,33 ^a	-	-	-1,72 ^a	-2,12 ^a	-2,60 ^a	-2,92 ^a	3,05

Potentiale gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN-Lösung referenziert gegen FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. ^aPeak-Potentiale Epc/Epa für irreversible Reduktionen und Oxidationen. ^bHalbstufenpotentiale für reversible Reduktionen.

4.3. DFT-Berechnungen

Aufgrund der ungewöhnlichen ersten Oxidation der Dyade **PyrCC–Pt–Py** wurden DFT-Berechnungen der elektronischen Zusammensetzung der Grenzorbitale der Dyade angestellt (**Abbildung 52**).

Das LUMO der Dyade befindet sich wie in der vergleichbaren Dyade **NMeCbzCC–Pt–Py** im Bipyridin des Ligandens (Kapitel 3.5.).

Die Zusammensetzung des HOMOs zeigt, dass die Elektronendichte ausschließlich auf der Donor-Einheit **PyrCC** und dem dyz-Orbital des Platins lokalisiert ist und damit exakt die gleiche Zusammensetzung wie im **NMeCbzCC–Pt–Py** hat.

Da die anderen **Pyr**-basierten Dyaden alle die typischen zwei gekoppelten Oxidationswellen zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass die zweite Oxidationswelle der Dyade **PyrCC–Pt–Py** lediglich aufgrund ihrer geringen Intensität nicht detektiert werden konnte.

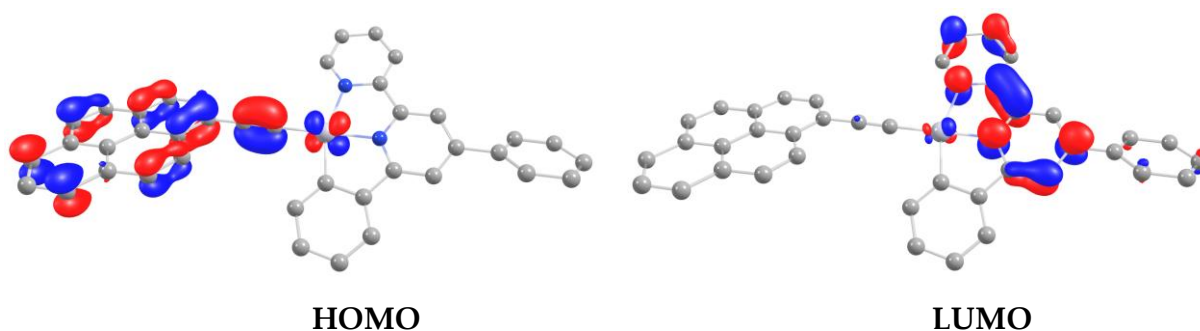


Abbildung 52. DFT-berechnete Zusammensetzung der Grenzorbitale der Dyade **PyrCC–Pt–Py**. Berechnungen wurden durchgeführt mit dem Funktional B3LYP und GEN Basis-Sätzen. Gezeigt ist die Iso-Oberfläche mit einem Konturwert von 0.05.

4.4. UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionseigenschaften der Dyaden wurden mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie analysiert und mit ihren Phenylacetylid-Analoga sowie den Donoren verglichen.

Für die Dyaden **PyrCC-Pt-Pyra** und **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** können ähnlich, wie es schon in Kapitel 3.2. für die Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** beschrieben wurde, unter 400 nm sowohl die LC des Platin(II)-Komplexes als auch die π - π^* -Übergänge des Donors detektiert werden (**Abbildung 53**).

Ähnlich wie im **NMeCbzCC-Pt-Pyra** sind die Donor-basierten Absorptionen bathochrom verschoben, was auf eine Stabilisierung des unbesetzten Orbitals des Donors zurückzuführen ist. Dies steht im Einklang mit der erleichterten Reduktion der Donoren in der Dyade im Vergleich zum Ethynyl-Donor (Kapitel 4.2.).

Der höchste Übergang der Dyaden ist bathochrom zum Phenylacetylid-Analoga verschoben. Ausgehend von Berechnungen aus der Literatur und der in Kapitel 3.5. sowie Kapitel 4.3. gezeigten Rechnungen, kann auch für die Dyaden **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** und **PyrCC-Pt-Pyra** der langwelligste Übergang einem Metall-beeinflussten L'LCT zugeordnet werden.^[47, 91] Die bathochrome Verschiebung dieses Übergangs im Vergleich zum Phenylacetylid-Komplex lässt sich mit einer erhöhten Elektronendichte des Donors erklären.

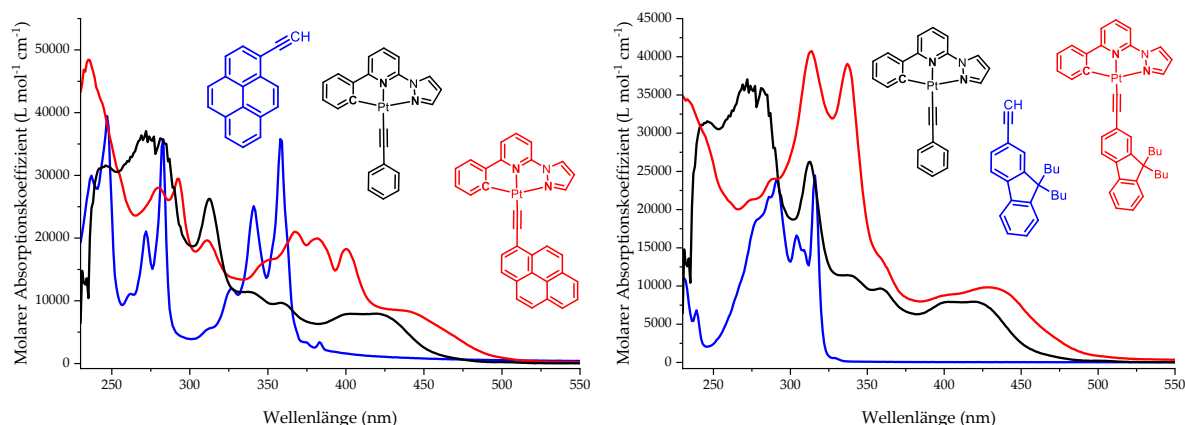


Abbildung 53. UV/Vis-Absorptionsspektren von **PyrCC-Pt-Pyra** (links) und **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** (rechts) im Vergleich zu ihren Donoren und ihrem Phenylacetylid-Analoga gemessen in THF bei rt.

Die Absorptionsspektren von **PheCC-Pt-Pyra** und **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** unterscheiden sich stark von den vorangegangenen Absorptionsspektren der Dyaden **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** und **PyrCC-Pt-Pyra** (**Abbildung 54**). Während für die Dyade **PheCC-Pt-Pyra** im UV-Bereich ebenfalls die bathochrom verschobenen Donor-basierten π - π^* Übergänge mit ihrer charakteristischen Fingerstruktur sowie die LC-Übergängen zu finden sind, weisen die Absorptionsbanden über 400 nm eine geringe Intensität und Auflösung auf. Wahrscheinlich liegt dies an der geringen Löslichkeit der Dyade, da das Absorptionsspektrum eine „Rampe“ erkennen lässt, was auf Partikel in Lösung hindeutet. Weil der L'LCT-Übergang eine deutlich geringere Intensität als der LC- und die Donor-basierten Übergänge hat, ergibt sich eine deutlich schlechtere Auflösung der L'LCT-Bande. Daher sollten die Werte der höherwelligen Absorptionen der Dyade **PheCC-Pt-Pyra** mit Bedacht verwendet werden. In Zukunft wäre es definitiv sinnvoll die Dyade in einem anderen Lösungsmittel erneut zu vermessen.

Die Dyade **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** zeigt im UV-Bereich die erwartbaren LC und Donor-basierten Übergänge, jedoch ist der langwelligste Übergang der Dyade im Vergleich zum

Phenylacetylid-Komplex hypsochrom und hyperchrom verschoben. Hier lässt sich der deutlich elektronenziehendere Charakter des **ⁱPrNICC** aufgrund der Imid-Funktion erkennen. Dieser sorgt für eine deutliche Stabilisierung des HOMOs, was sich auch an dem deutlich anodisch verschobenem Oxidationspotenzial im Vergleich zum Phenylacetylid-Komplex erkennen lässt (Kapitel 4.2.).

Da die elektrochemischen Messungen ergeben haben, dass sowohl das LUMO als auch das HOMO im **ⁱPrNICC** lokalisiert sind, handelt es sich bei der höchstwelligen Absorption der Dyade **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** höchstwahrscheinlich um einen Donor-basierten Metall-beeinflussten L'C-Übergang.

Die optisch bestimmten HOMO-LUMO-Lücken folgen dem Trend:



Daraus lässt sich ableiten, dass je elektronenreicher und gleichzeitig elektronenschiebender der Donor desto bathochromer wird die Metall-beeinflusste L'LCT-Bande verschoben.

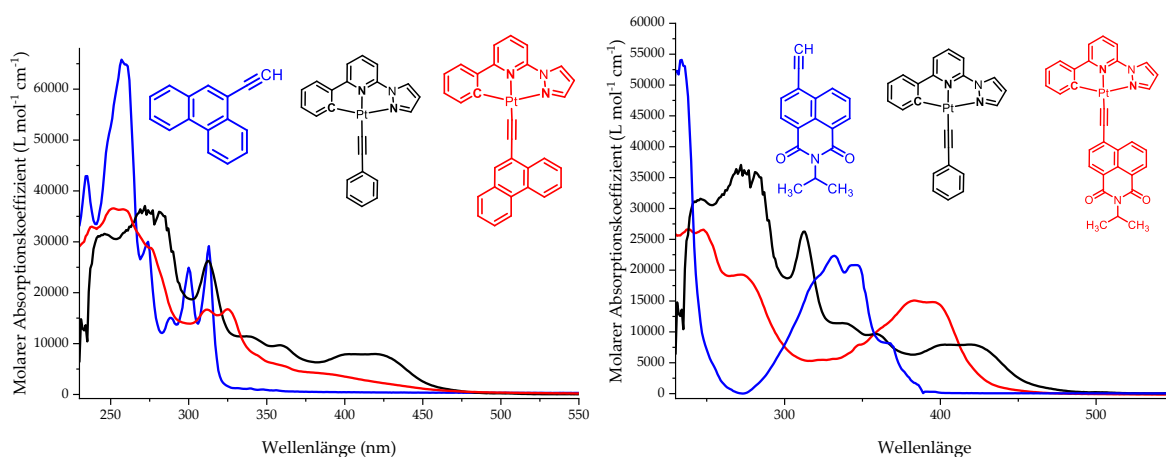


Abbildung 54. UV/Vis-Absorptionsspektren von **PheCC-Pt-Pyra** (links) und **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** (rechts) im Vergleich zu ihren Donoren und ihrem Phenylacetylid-Analogen gemessen in THF bei rt.

Die beiden Dyaden **PyrCC-Pt-Tz** und **PyrCC-Pt-Py** zeigen, dass sich dieser Trend auch auf andere Liganden-Systeme übertragen lässt (**Abbildung 55**), da beide Dyaden ähnlich zu **PyrCC-Pt-Pyra** im UV-Bereich jeweils LC-Übergänge und Donor-basierten π - π^* Übergängen zeigen.

Ab 400 nm zeigen beide Dyaden ebenfalls ein ähnliches Verhalten zu **PyrCC-Pt-Pyra**, mit einem bathochrom verschobenen Metall-beeinflussten L'LCT.

Insgesamt ist der langwellige Übergang im Vergleich zu **PyrCC-Pt-Pyra** bathochrom verschoben, da die LUMOs in den Thiazol- und Pyridin-Dyaden bei deutlich niedrigerer Energie liegen als für die Pyrazol-Dyade (Kapitel 3.3. und 3.2.).

In **Tabelle 5** sind alle wichtigen Absorptionsmaxima zusammengefasst.

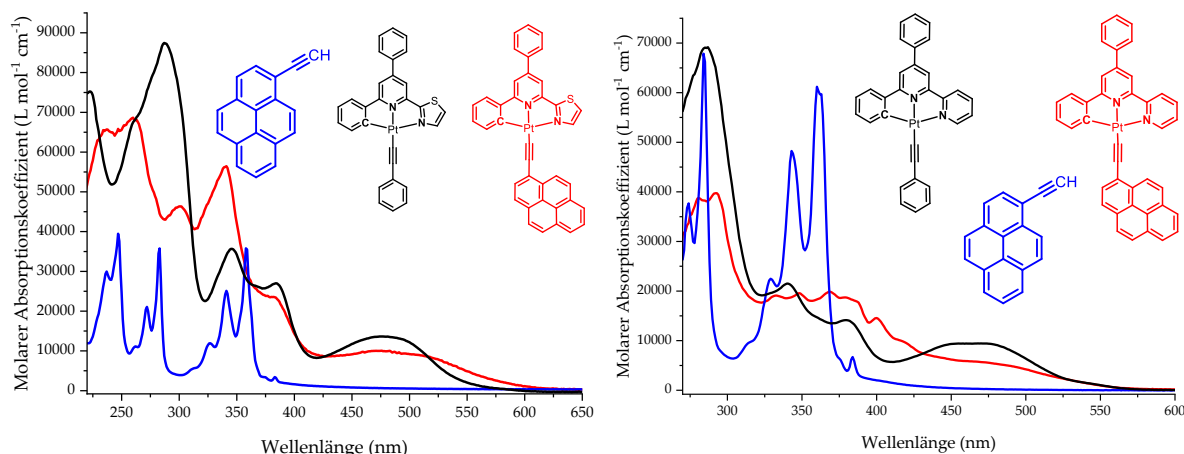


Abbildung 55. UV/Vis-Absorptionsspektren von **PyrCC-Pt-Tz** (links) in THF und **PyrCC-Pt-Pyr** (rechts) in DMSO im Vergleich zu ihren Donoren und ihrem Phenylacetylid-Analogen gemessen bei rt.

Tabelle 5. Ausgewählte Absorptionsmaxima und optische sowie elektronische HOMO–LUMO-Lücken der Dyaden **NMeCbzCC-Pt-Pyra**, **PyrCC-Pt-Pyra**, **PyrCC-Pt-Tz**, **PyrCC-Pt-Py**, **Bu2FluCC-Pt-Pyra**, **PheCC-Pt-Pyra** und **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** sowie deren Phenylacetylid-Analoga und Donoren.

	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	λ_6 (nm)	λ_7 (nm)	ΔE_{opt} (eV)	ΔE_{echem} (eV)
CPh-Pt-Pyra	-	284	-	338	360	403	420	2,95	2,38
NMeCbzCCH	247	-	-	298	-	-	-	4,16	3,73
NMeCbzCC-Pt-Pyra	264	312	-	334	362	399	441	2,81	2,32
PyrCCH	246	282	-	357	-	-	-	3,47	3,29
PyrCC-Pt-Pyra	234	292	311	369	384	428	441	2,81	2,22
PhCC-Pt-Tz	-	288	-	346	384	472	491	2,53	1,78
PyrCC-Pt-Tz	237	259	301	340	384	473	519	2,39	1,84
PhCC-Pt-Py	-	285	-	346	384	452	474	2,62	1,86
PyrCC-Pt-Py^a	-	292	348	367	382	460	492	2,52	1,78
Bu2FluCCH	-	-	291	315	-	-	-	3,94	4,15
Bu2FluCC-Pt-Pyra	-	233	313	337	360	401	432	2,87	2,22
PheCCH	257	-	312	-	-	-	-	3,97	4,01
PheCC-Pt-Pyra	255	275	313	326	359	389	416	2,98	2,27
ⁱPrNICCH	234	-	331	-	-	-	-	3,74	-
ⁱPrNICC-Pt-Pyra	249	272	-	346	364	383	397	3,12	3,05

Absorptionsspektren gemessen in THF bei rt. ^aAufgrund geringer Löslichkeit wurde die Dyade in DMSO gemessen.

Um mehr Informationen über die ungewöhnlich langwellige Absorption im **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** zu erhalten wurden spektroelektrochemische Messungen durchgeführt (**Abbildung 56**).

Dazu wurde sich das Absorptionsspektrum der Dyade während der Oxidation angeschaut. Falls es sich um einen MLCT oder Metall-beeinflussten L'LCT Übergang handeln sollte müsste die langwellige Bande mit der Oxidation der Dyade verschwinden.^[47, 100]

Tatsächlich verschwindet die langwellige Absorptionsbande für **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** durch die Oxidation der Dyade nicht, sondern shiftet bathochrom von 388 nach 432 nm.

Derselbe Shift kann für die LC-Bande bei 273 nm festgestellt werden, welche nach 308 nm verschoben wird. Daher kann angenommen werden, dass es sich bei der Bande bei 388 nm ebenfalls um eine LC-Bande handelt.

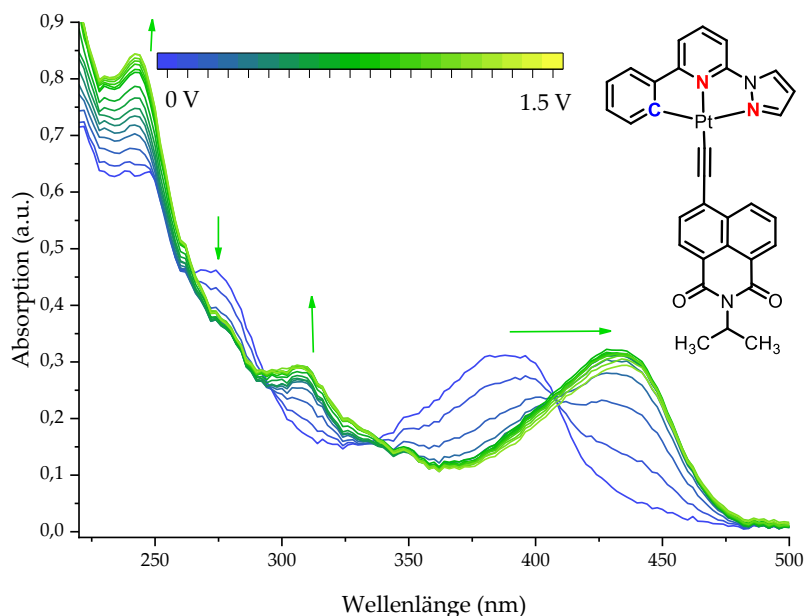


Abbildung 56. UV/Vis-Absorptionsspektren während der Oxidation von **¹PrNICC-Pt-Pyra** in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN bei rt.

4.5. Photolumineszenzspektroskopie

In Zusammenarbeit mit Dr. Iván Maisuls aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Cristian Strassert an der Universität Münster wurden die sechs Dyaden mit verschiedenen Donoren auf ihre Emissionseigenschaften untersucht.

Vergleichbar zur Carbazol-Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** sind sowohl **PyrCC-Pt-Pyra** als auch **PheCC-Pt-Pyra** dual emissiv mit zwei Emissionsmaxima bei 397 und 600 nm sowie bei 387 und 555 nm (**Abbildung 57**).

Aufgrund der relativ kurzen Lebensdauer der kurzwelligen Emissionen mit 1,9 und 0,32 ns kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der ersten Emission um eine Fluoreszenz handelt (**Tabelle 6**).

Durch den Vergleich der Emissionsspektren der Donoren kann die Fluoreszenz dem Donor zugeordnet werden. Aufgrund der bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums in der Dyade verglichen mit den Donoren (**PyrCCH** 384 nm zu 397 nm und **PheCCH** 377 nm zu 387 nm) sowie der veränderten vibronischen Struktur der Bande kann ausgeschlossen werden, dass es sich um den ungebundenen Donor handelt.

Die langwelligen Emissionsbanden der Dyaden zeigen deutlich längere Lebensdauern, welche unter O₂-Ausschluss zusätzlich verlängert werden (0,85 und 18,3 μs). Daher handelt es sich bei der zweiten Emission der Dyaden um Phosphoreszenz.

Der Vergleich mit dem Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Pyra** lässt eine Zuordnung der Bande als Platin-basierte Emission zu. Ähnlich wie bei der im Kapitel 3.4. beschriebenen Carbazol-Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** führt der Co-Liganden Austausch zu einem stärkeren Donor zu einer bathochromen Verschiebung der Emission.

Bei 77 K ist die Bande erwartungsgemäß hypsochrom verschoben und es lässt sich die vibronische Feinstruktur der Emission erkennen. Dies deutet auf einen ähnlichen Anteil an CT-Charakter des emittierenden *T*₁-Zustand wie für die Carbazol-Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** hin (Kapitel 3.5.).

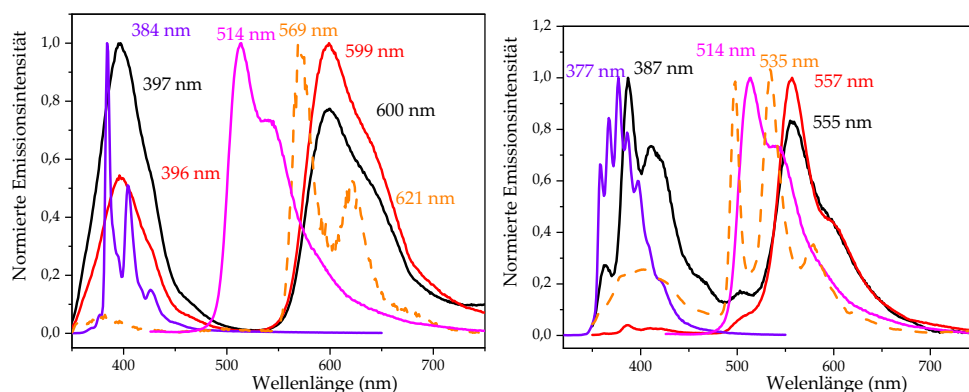


Abbildung 57. Emissionsspektren von **PyrCC-Pt-Pyra** (links) und **PheCC-Pt-Pyra** (rechts). Gemessen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm in: CH₂Cl₂ (Luft) in **schwarz**, CH₂Cl₂ in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**. In **magenta** ist das Emissionsspektrum des Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Pyra** gezeigt. In **violett** sind die Emissionsspektren der Donoren **PyrCCH** (links) und **PheCCH** (rechts) in CH₂Cl₂ gezeigt.

Die Dyade **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** zeigt ein ähnliches Emissionsverhalten wie die zuvor besprochenen Dyaden mit einer bathochrom zu **Bu₂FluCCH** verschobenen Donor-basierten Fluoreszenz bei 385 nm und einer ebenfalls bathochrom zum Phenylacetylid-Analoga verschobenen Phosphoreszenz bei 547 nm (**Abbildung 58**). Die Zuordnung der Banden als Fluoreszenz und Phosphoreszenz kann aufgrund der Lebensdauern (0,28 ns bzw. 9,8 μ s) sowie einer Anfälligkeit gegenüber O₂-Quenchung der langwelligen Emission bestätigt werden.

Auffällig ist, dass die Phosphoreszenz gegenüber der Fluoreszenz deutlich intensiver ist als in den Komplexen **PyrCC-Pt-Pyra** und **PheCC-Pt-Pyra**.

Bei 77 K kann die erwartete bathochrome Verschiebung sowie die vibronische Feinstruktur des Komplexes erkannt werden.

Die Dyade **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** zeigt im Gegensatz zu den anderen Dyaden bei rt lediglich eine Emission mit einem Maximum bei 436 nm. Diese Emission weist eine Lebensdauer von 1,2 ns auf und keine Affinität gegenüber O₂-Quenchung, weswegen es sich bei der Bande um eine Fluoreszenz handelt. Im Vergleich zur Fluoreszenz von **ⁱPrNICCH** ist die Bande deutlich stärker bathochrom verschoben als die Donor-Fluoreszenz bei den anderen Dyaden (ca. 60 nm).

Dies deutet darauf hin, dass das Einführen von stärkeren Akzeptoren als Co-Liganden zu einer Quenchung des T₁-Zustands führen kann.

Bei 77 K kann eine zweite Emissionsbande bei 497 nm mit einer Lebensdauer von 7,4 μ s detektiert werden, bei welcher es sich um die Platin-basierte Phosphoreszenz der Dyade handelt.

Die hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaxima gegenüber des Phenylacetylid-Komplexes deutet auf schwächere Donor-Eigenschaften des **ⁱPrNICC** im Vergleich zu Phenylacetylid hin.

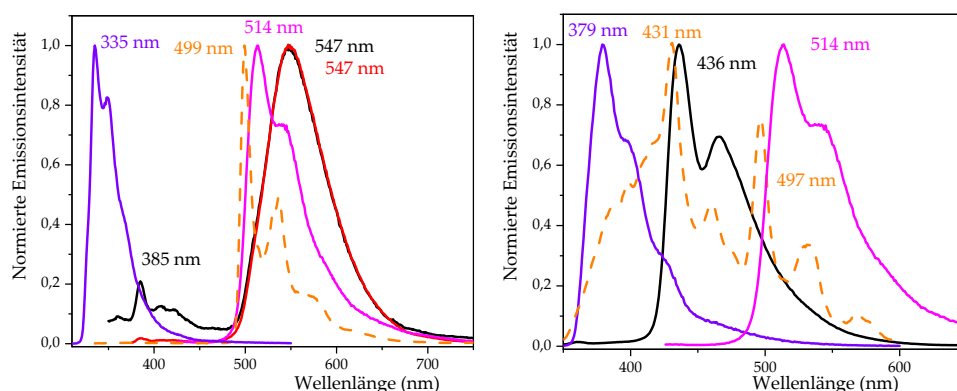


Abbildung 58. Emissionsspektren von **BuzFluCC-Pt-Pyra** (links) und **PrNICC-Pt-Pyra** (rechts). Gemessen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm in: CH_2Cl_2 (Luft) in **schwarz**, CH_2Cl_2 in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**. In **magenta** ist das Emissionsspektrum des Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Pyra** gezeigt. In **violett** sind die Emissionsspektren der Donoren **BuzFluCC** (links) und **PrNICC** (rechts) in CH_2Cl_2 gezeigt.

Die beiden Vergleichsdyaden mit Pyridin- und Thiazol-Ligand **PyrCC-Pt-Py** und **PyrCC-Pt-Tz** sind ebenfalls dual emissiv (**Abbildung 59**). Beide Dyaden zeigen eine Pyren-basierte Fluoreszenz (447 bzw. 448 nm) mit einer Lebensdauer von 1,5 und 1,4 ns, welche gegenüber der Fluoreszenz von **PyrCCH** (384 nm) stark bathochrom verschoben ist. Zusätzlich zeigen beide Dyaden eine Sauerstoff-sensitive Phosphoreszenz bei 576 bzw. 610 nm mit Lebenszeiten von 0,87 bzw. 0,92 μs in entgaster CH_2Cl_2 -Lösung.

Interessanterweise lässt sich im Vergleich zu den Phenylacetylid-Analoga eine hypsochrome Verschiebung der Phosphoreszenz-Bande erkennen. Dieser Trend konnte bereits für die Carbazol-Analoga **NMeCbzCC-Pt-Py** und **NMeCbzCC-Pt-Tz** beobachtet werden. Der unterschiedliche Shift im Vergleich zwischen Pyrazol- und Pyridin- sowie Thiazol-Dyaden liegt an der unterschiedlichen Zusammensetzung des T_1 -Zustands (Kapitel 3.4. und 3.5.).

Für **PyrCC-Pt-Tz** kann bei 77 K eine zusätzliche Bande bei 655 nm mit einer sehr langen Lebensdauer von 65 μs detektiert werden. In der Literatur konnten für Bipyridin-Pt(II)-Komplexe mit Pyren-Acetyliden eine ähnliche Emission detektieren, die als Phosphoreszenz aus dem ^3IL -Zustand des Pyrens klassifiziert wurde.^[101]

Dies deutet daraufhin, dass in der Dyade **PyrCC-Pt-Tz** der Triplett-Zustand des Pyrens bei niedriger Energie als der Triplett Zustand des Pt(II)-Komplexes liegt und ein Energietransfer vom Triplett-Zustand des Pt(II)-Komplexes zum Triplett-Zustand des Pyrens auftritt.

Bei genauerer Betrachtung kann auch für die Dyaden **PyrCC-Pt-Pyra** und **PyrCC-Pt-Py** eine Pyren-Phosphoreszenz bei 621 nm bzw. 663 nm beobachtet werden, weswegen auch in diesen Dyaden von einem Triplett-Energietransfer vom Pt(II)-Komplex zum Pyren ausgegangen werden kann.

Im Gegensatz den Dyaden **NMeCbzCC-Pt-Py** und **NMeCbzCC-Pt-Tz** zeigen die Dyaden **PyrCC-Pt-Py** und **PyrCC-Pt-Tz** eine deutlich ausgeprägtere vibronische Feinstruktur der Bande bei 77 K, was auf einen verringerten CT-Charakter hindeuten könnte.

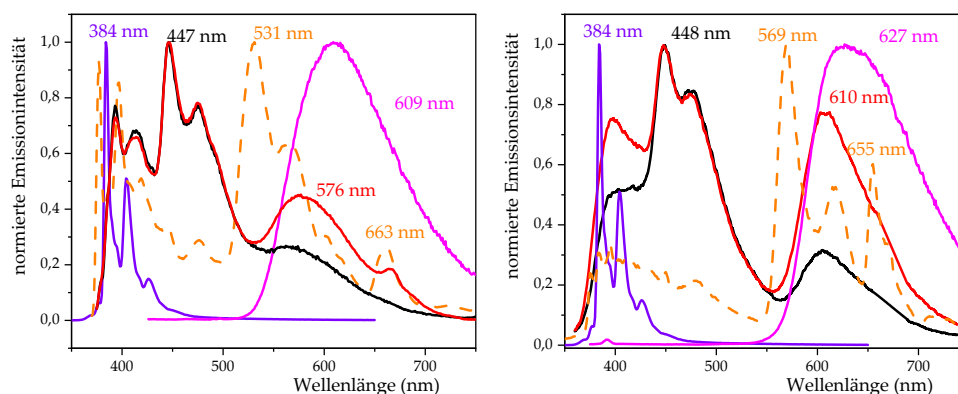


Abbildung 59. Emissionsspektren von **PyrCC-Pt-Py** (links) und **PyrCC-Pt-Tz** (rechts). Gemessen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 330 nm in: CH₂Cl₂ (Luft) in **schwarz**, CH₂Cl₂ (Ar) in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**. In **magenta** ist das Emissionsspektrum der Phenylacetylid-Komplexe **PhCC-Pt-Py** und **PhCC-Pt-Tz** gezeigt. In **violett** ist das Emissionsspektrum von **PyrCCH** in CH₂Cl₂ gezeigt.

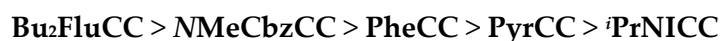
Zusätzlich zu den Emissionsspektren wurden von den Dyaden die Photolumineszenz-Quantenausbeuten bestimmt. Um eine Vermischung der Emissionen zu vermeiden wurden die Dyaden mit 400 nm angeregt, was oberhalb des Fluoreszenzmaximums liegt.

Alle Dyaden zeigten in entgaster Lösung deutlich erhöhte Photolumineszenz-Quantenausbeuten was auf eine Eignung als Photosensibilisator hindeutet.

Im Vergleich zu ihren Phenylacetylid-Analoga zeigen alle Dyaden ebenso wie die **NMeCbzCC**-Dyaden aus Kapitel 4.4. eine verringerte Photolumineszenz-Quantenausbeute. Dies verdeutlicht, dass größere und komplexere Donoren zu mehr strahlungslosen Deaktivierungsmöglichkeiten führen können.

Deutlich wird dies im Falle der Pyren-Dyaden. **PyrCC-Pt-Pyr** weist die geringste Photolumineszenz-Quantenausbeute aller Dyaden (1,6 %). Dies könnte auf die Besetzung des Pyren-Triplett-Zustands zurückzuführen sein, da dies einen konkurrierenden Deaktivierungsmechanismus des Triplett-Zustands des Pt(II)-Komplexes darstellt.

Die höchste Photolumineszenz-Quantenausbeute der Dyaden konnte für die Dyade **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** mit 20,9 % erhalten werden. Anhand der Photolumineszenz-Quantenausbeuten lässt sich ein Trend ableiten, wie effektiv der *T₁*-Zustands durch die verschiedenen Donoren populierte wird:



Daraus ergibt sich, dass die Kombination eines Platin(II)-Komplexes aus **Bu₂FluCC** oder **NMeCbzCC** mit einem Pyrazol-basierten Liganden am vielversprechendsten für die Anwendung als Photosensibilisator ist. Zum einen da der *T₁*-Zustand am effektivsten populierte wird, jedoch auch da der Triplett-Zustand die längsten Lebensdauern aufweist.

Tabelle 6. Zusammenfassung der Photophysikalischen Daten der Dyaden **NMeCbzCC–Pt-Pyra**, **PyrCC–Pt-Pyra**, **PheCC–Pt-Pyra**, **Bu₂FluCC–Pt-Pyra**, **ⁱPrNICC–Pt-Pyra**, **PyrCC–Pt-Py** und **PyrCC–Pt-Tz** sowie deren Phenylacetylid-Analoga und Donoren.

	λ_{Em1} (nm) 298 K	τ_{Luft} (ns) ^a 298 K	λ_{Em2} (nm) 298 K	τ_{Luft} (ns) ^a 298 K	τ_{Ar} (μ s) ^a 298 K	$\Phi_{L(Luft)}$ (%) 298 K	$\Phi_{L(Ar)}$ (%) 298 K	λ_{Em2} (nm) ^b 77 K	τ (μ s) ^{ab} 77 K
PhCC–Pt-Pyra	-	-	514	481 ± 2	4,30 ± 0,01	3,3	31,9	-	-
NMeCbzCCH	393	1,000 ± 0,003	-	-	-	-	-	-	-
NMeCbzCC–Pt-Py	415	0,932 ± 0,003	600	179 ± 4	3,91 ± 0,03	1,7	12,9	585	10,48 ± 0,04
PyrCCH	384	17,01 ± 0,06	-	-	-	-	-	-	-
PyrCC–Pt-Pyra	396	1,94 ± 0,04	600	315 ± 1	0,845 ± 0,003	0,9	1,6	569 621	8,20 ± 0,02
PyrCC–Pt-Py	447	1,422 ± 0,008	576	304,3 ± 0,7	0,877 ± 0,003	1,1	3,4	531 663	47,8 ± 0,3
PhCC–Pt-Py	-	-	609	231,6 ± 0,4	0,763 ± 0,001	2,4	6,8	-	-
PyrCC–Pt-Tz	448	1,458 ± 0,003	610	285 ± 2	0,922 ± 0,005	1,0	1,3	569 655	5,26 ± 0,02 65,3 ± 0,7
PhCC–Pt-Tz	-	-	627	174,3 ± 0,2	0,360 ± 0,001	2,5	6,1	-	-
PheCCH	377	13,50 ± 0,03	-	-	-	-	-	-	-
PheCC–Pt-Pyra	387	0,318 ± 0,005	555	365 ± 3	18,30 ± 0,05	0,3	7,8	535	169 ± 1
Bu₂FluCCH	335	2,000 ± 0,004	-	-	-	-	-	-	-
Bu₂FluCC–Pt-Pyra	385	0,281 ± 0,002	547	162,6 ± 0,4	9,812 ± 0,07	1,2	20,9	499	10,03 ± 0,05
ⁱPrNICCH	379	0,784 ± 0,009	-	-	-	-	-	-	-
ⁱPrNICC–Pt-Pyra	436	1,239 ± 0,003	-	-	-	2,8	2,6	497	7,39 ± 0,01

Alle Messungen wurden in CH₂Cl₂ durchgeführt. ^a Bei multiexponentiellen Zerfall wurde die Amplituden-gewichtete Durchschnittslebensdauer angegeben. ^b Messungen bei 77 K wurden in 2-Methyl-THF gemessen.

4.6. Zusammenfassung

Es wurden vier Dyaden mit Pyrazol-CNN-Ligand und verschiedenen Donoren in Ausbeuten von 13 bis 62 % synthetisiert, wovon drei literaturunbekannt sind. Zusätzlich wurden zwei Dyaden mit Pyren-Donor und Thiazol- oder Pyridin-basierten CNN-Liganden in Ausbeuten von 54 und 82 % synthetisiert (**Abbildung 60**).

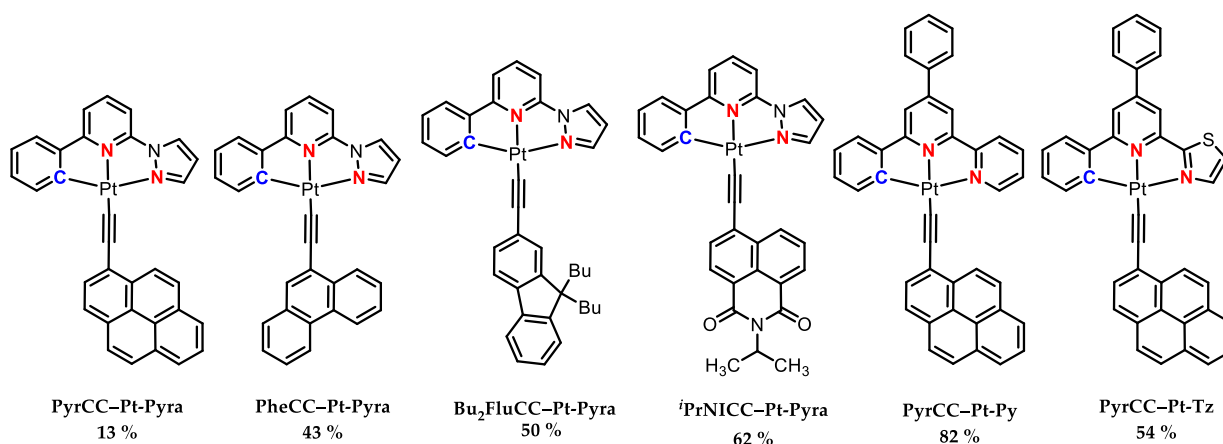
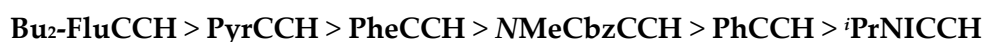


Abbildung 60. Struktur und Ausbeuten der Dyaden **PyrCC-Pt-Pyra**, **PheCC-Pt-Pyra**, **Bu₂FluCC-Pt-Pyra**, **ⁱPrNICC-Pt-Pyra**, **PyrCC-Pt-Py** und **PyrCC-Pt-Tz**.

In der Cyclovoltammetrie zeigen die Pyrazol-Dyaden **PyrCC-Pt-Pyra**, **PheCC-Pt-Pyra** und **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** die typischen zwei Metall-zentrierten ersten Oxidationen, welche verglichen mit ihren Phenylacetylid-Analoga aufgrund des elektronenschiebenden Charakters der Donoren kathodisch verschoben sind. Zusätzlich zeigen die Komplexe eine im Pyrazol-pyridyl lokalisierte irreversible erste Reduktion.

Für die **ⁱPrNICC-Pt-Pyra** Dyade hingegen sind aufgrund der stärkeren –I-Effekts des **ⁱPrNICCs** die erste Reduktion und Oxidation im Co-Liganden zentriert. Daraus resultiert eine deutliche größere elektronische HOMO–LUMO-Lücke (**Abbildung 61**). Aus den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen lässt sich eine Reihenfolge der Donor-Stärke der einzelnen Co-Liganden aufstellen:



Anhand des Vergleichs der Dyaden **PyrCC-Pt-Py**, **PyrCC-Pt-Pyra** und **PyrCC-Pt-Tz** lässt sich erkennen, dass **PyrCC** nicht nur als σ -Donor sondern auch als π -Akzeptor fungieren kann. Welche der beiden Eigenschaften die andere überwiegt variiert von Liganden-System zu Liganden-System. So zeigen **PyrCC-Pt-Py** und **PyrCC-Pt-Pyra** eine kathodisch verschobene Oxidation im Vergleich zum Phenylacetylid-Komplex, während **PyrCC-Pt-Tz** eine anodisch verschobene Oxidation zeigt.

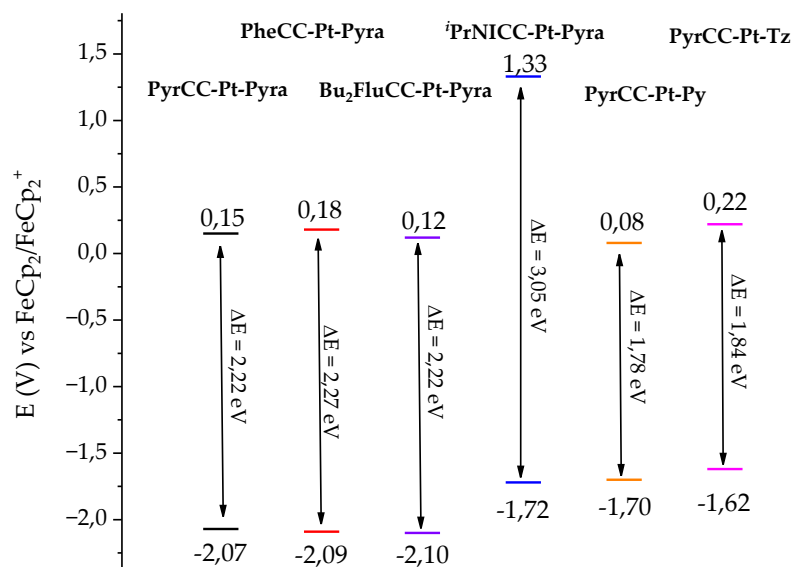


Abbildung 61. Erste Oxidations und Reduktionspotentiale sowie die daraus bestimmte elektronische HOMO–LUMO–Lücke der Dyaden **PyrCC–Pt–Pyra**, **PheCC–Pt–Pyra**, **Bu₂FluCC–Pt–Pyra**, **iPrNICC–Pt–Pyra**, **PyrCC–Pt–Py** und **PyrCC–Pt–Tz**. Potentiale gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN-Lösung referenziert gegen FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Die Pyrazol-Dyaden **PyrCC–Pt–Pyra**, **PheCC–Pt–Pyra** und **Bu₂FluCC–Pt–Pyra** zeigen als langwelligste Absorption einen Metall-beeinflussten L'LCT. Diese Absorption verschiebt sich für die Dyaden im Vergleich zum Phenylacetylid-Komplex durch den stärkeren Donor bathochrom, während die Dyade **iPrNICC–Pt–Pyra** im Vergleich zum Phenylacetylid-Komplex eine hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorption zeigt. Spektroelektrochemische Messungen haben ergeben, dass es sich bei der langwelligsten Absorption der Dyade statt um einen Metall-beeinflussten L'LCT um einen LC-Übergang handelt. Die aus den langwelligsten Absorptionen bestimmte optische HOMO–LUMO–Lücken folgen dem Trend:



Ein vergleichbares Bild kann für die Dyaden **PyrCC–Pt–Py** und **PyrCC–Pt–Tz** gefunden werden. Beide Dyaden zeigen als langwelligste Absorption einen Metall-beeinflussten L'LCT, welcher gegenüber den L'LCT-Banden der **NMeCbz**-Analoge kaum und gegenüber der Phenylacetylid-Analoge bathochrom verschoben ist.

Die Dyaden **PyrCC–Pt–Pyra**, **PheCC–Pt–Pyra**, **Bu₂FluCC–Pt–Pyra**, **PyrCC–Pt–Py** und **PyrCC–Pt–Tz** sind bei Raumtemperatur dual emissiv und zeigen sowohl eine Pt(II)-basierte Phosphoreszenz als auch eine Donor-basierte Fluoreszenz (**Abbildung 62**). Die langwellige Phosphoreszenz zeigt in allen Dyaden eine Affinität zu O₂-Quenchung sowie Lebensdauern im μs-Bereich, was auf eine Eignung als Photosensibilisator hindeutet.

Hingegen zeigt **iPrNICC–Pt–Pyra** bei Raumtemperatur nur eine **iPrNICC**-basierte Fluoreszenz (**Abbildung 62**). Erst bei 77 K kann die Phosphoreszenz des Pt(II)-Komplexes detektiert werden. Dies verdeutlicht, dass starke Akzeptoren als Co-Liganden zu einer Quenchung der Phosphoreszenz beitragen können.

Die Pyren-Dyaden **PyrCC–Pt–Py**, **PyrCC–Pt–Pyra** und **PyrCC–Pt–Tz** zeigen bei 77 K eine zusätzliche langwellige Emission, die dem Triplett-Zustand des Pyrens zugeordnet werden

kann. Der energetisch niedrig liegende Triplett-Zustand des Pyrens sorgt für einen umgekehrter Triplett-Energietransfer vom Pt(II)-Komplex zum Pyren auf.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeuten der Dyaden unterscheiden sich stark je nach Art des Donors. Neben der Donor-Fähigkeit scheint auch die Energie des Triplett-Zustands ein wichtiger Faktor zu sein. So zeigen die Pyren-Dyaden trotz der starken Donor-Fähigkeit des Pyrens lediglich Photolumineszenz-Quantenausbeuten von 1-3 %, da der umgekehrte Energietransfer in Konkurrenz zur Pt(II)-Komplex Phosphoreszenz steht. Während die Phenylacetylid-Komplexe insgesamt die höchsten Photolumineszenz-Quantenausbeuten zeigen, konnte für **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** mit 20.9 % die höchste Photolumineszenz-Quantenausbeute der Dyaden konnte gemessen werden.

Aufgrund der verbesserten Absorption von **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** und der effektivsten Besetzung des T_1 -Zustands scheint **Bu₂Flu** neben **PhCC** der geeignetste Donor zur Synthese von Dyaden als Photosensibilisatoren zu sein.

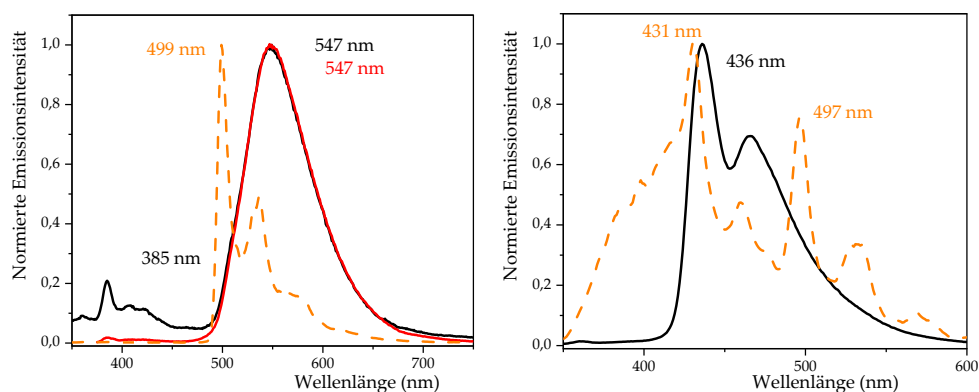


Abbildung 62. Emissionsspektren von und **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** (links) und **iPrNICC-Pt-Pyra** (rechts). Gemessen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm in CH₂Cl₂ an Luft in **schwarz**, unter Argon in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**.

5. Untersuchung des Einflusses der Verknüpfung

5.1. Synthese der Dyaden

Um zu evaluieren, welche Verknüpfung zwischen Donor und Akzeptor in der Dyade einen optimalen Energietransfer zwischen beiden Einheiten ermöglicht, wurden Dyaden hergestellt, bei welchen sich die Donor-Einheit im Liganden-Gerüst befindet.

Für Pyrazol-CNN-Liganden ist eine Substitution am zentralen Pyridinring synthetisch schwierig umzusetzen, da eine dreifache Substitution mit drei unterschiedlichen Substituenten in einer *Suzuki*-Kupplung schwierig umzusetzen ist. Daher wurde der Thiazol-Ligand Hph(pyph)tz als Vergleichssystem ausgewählt, welcher über die *Kröhnke*-Pyridin-Synthese hergestellt werden kann, da während der *Kröhnke*-Pyridin-Synthese der zentrale Pyridinring modular aus einem Chalkon und einem Acylmethylpyridiniumiodid aufgebaut wird.

Im ersten Schritt wurden ausgehend von den Bromo-Donoren (**PyrBr**, **PheBr**, **NMeCbzBr**, **Bu₂FluBr**) in einer *Vilsmeier-Hack*-Reaktion mit Dimethylformamid und *n*-BuLi die Formyl-Donoren in Ausbeuten von 43 bis 57 % gewonnen werden (**Abbildung 63**).

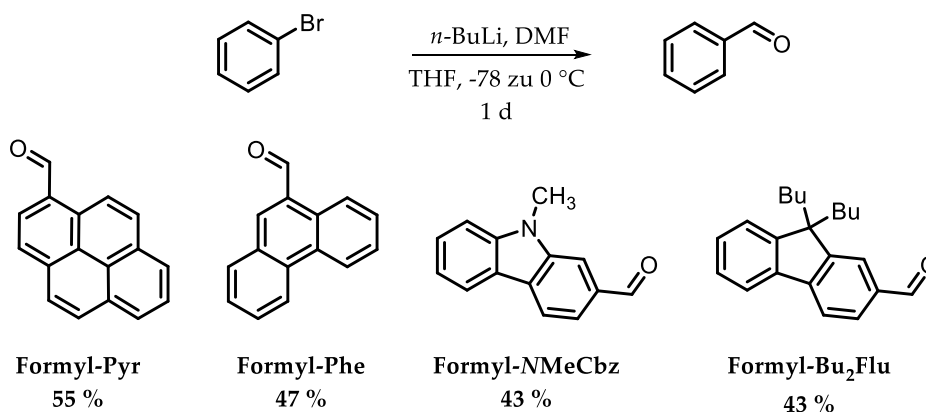


Abbildung 63. Allgemeines Reaktionsschema der *Vilsmeier-Hack* Reaktion sowie die Struktur der Formyl-Donoren mit Ausbeute.

Ausgehend von den synthetisierten Formyl-Donoren und kommerziell erworbenem Anthracen-9-Carbaldehyd wurden in einer zweistufigen Synthese (Kapitel 3) fünf Protoliganden in Gesamtausbeuten von 5 bis 33 % erhalten werden.

Diese Protoliganden wurden anschließend in einer Mikrowellen-assistierten Cyclometallierungsreaktion mit K₂PtCl₄ umgesetzt (Kapitel 3.1.) und drei literaturunbekannte Dyaden, **Cl-Pt-Tz-Phe** (94 %), **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** (33 %) und **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu** (14 %) wurden erhalten (**Abbildung 64**).

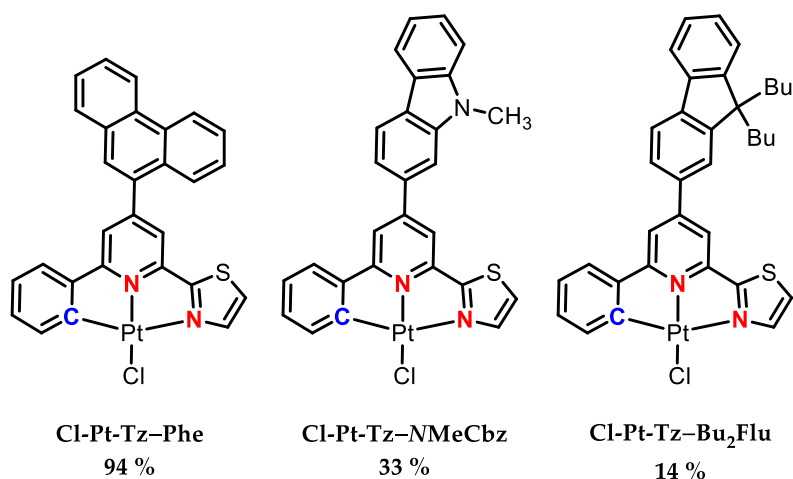


Abbildung 64. Struktur der Dyaden **Cl-Pt-Tz-Phe**, **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** und **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu** mit Ausbeuten.

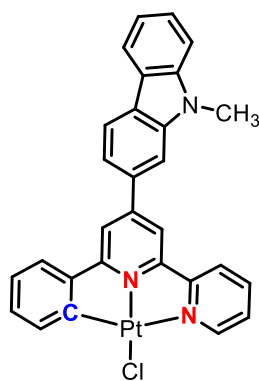
Die Cyclometallierung mit den Anthracen- und Pyren-Protoliganden war nicht erfolgreich. Der Anthracen-Protoligand zeigt wahrscheinlich denselben, auf die Photooxidation von Anthracen zurückzuführenden, Zersetzungsprozess, welcher in Kapitel 4.1. beschrieben wurde.

Der Pyren Protoligand konnte nach der Cyclometallierungsreaktion fast vollständig zurückgewonnen werden, was auf die sehr geringe Löslichkeit des Protoligandens in AcOH zurückzuführen ist. Versuche die Cyclometallierung in anderen Lösungsmitteln durchzuführen (H₂O/MeCN und DMF) führte ebenfalls zur Wiedergewinnung der Startmaterialien.

Die schlechte Löslichkeit des Pyren Protoligandens liegt vermutlich am großen π -System des Ligandens, was zu π -Stacking führt. Bereits beim Phenanthren Protoligand führt das vergrößerte π -System zu verschlechterter Löslichkeit.

Die Protoliganden mit **NMeCbz** und **Bu₂Flu** zeigen hingegen exzellente Löslichkeit, da die Alkyl-Substitution ein π -Stacking der Liganden verhindert. Daher wäre eine Möglichkeit die Löslichkeit des Pyren Protoliganden zu erhöhen, eine Substitution mit sterisch anspruchsvollen Gruppen, welche π -Stacking verhindern.

Um zu untersuchen, ob sich für Dyaden mit Thiazol-CNN-Ligand zu beobachtende Trends der Verknüpfung zwischen Donor und Akzeptor, auch auf andere Liganden-Systeme übertragen lassen, wurde eine weitere Dyade synthetisiert **Cl-Pt-Py-NMeCbz** (**Abbildung 65**). **Cl-Pt-Py-NMeCbz** ist analog aufgebaut zu **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** jedoch mit einem seitlichen Pyridin statt Thiazolring. Die Dyade konnte unter denselben Cyclometallierungs-Bedingungen in einer Ausbeute von 36 % hergestellt werden.

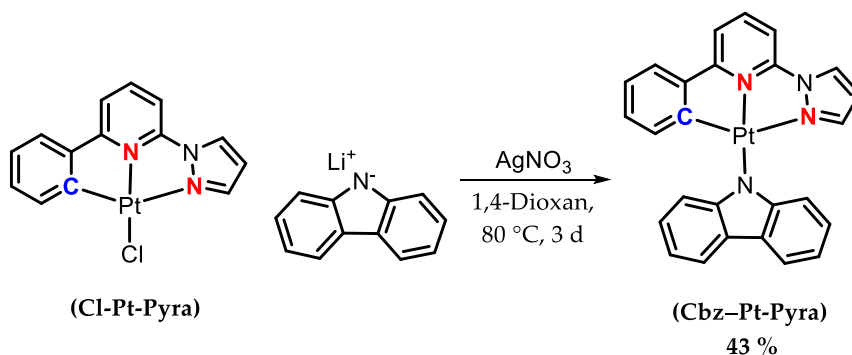


Cl-Pt-Py-NMeCbz

36 %

Abbildung 65. Struktur der Dyade Cl-Pt-Py-NMeCbz mit Ausbeute.

Neben der Dyaden mit NMeCbz-Donor im Liganden-Gerüst wurde eine Dyade hergestellt, in welchen der Cbz-Donor *via* N-Atom direkt ans Metall gebunden ist (**Cbz-Pt-Pyra**). Dadurch soll untersucht werden, welchen Einfluss die Art der Verknüpfung auf das System hat. Die Dyade wurde in einer Ausbeute von 43 % durch eine Co-Liganden Austauschreaktion des Chlorido-Pyrazol-Komplexes **Cl-Pt-Pyra** mit Lithium Carbazolat erhalten (**Schema 3**).

**Schema 3.** Syntheschema der Dyade Cbz-Pt-Pyra.

5.2. Elektrochemische Untersuchungen

Die Dyaden wurden *via* Cyclovoltammetrie untersucht und die Potenziale in **Tabelle 7** zusammengefasst.

Im Gegensatz zum Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Tz** zeigt die Dyade **Cl-Pt-Tz-Phe** eine einzelne irreversible Oxidation bei 0,38 V, welche deutlich anodisch verschoben ist (**Abbildung 66**). Dies entspricht den in der Literatur beschriebenen Trend, dass Phenylacetylid gegenüber Chlorid das HOMO destabilisiert.^[47, 84]

Die Oxidation des Phenanthrens kann vermutlich, wie für **PheCC-Pt-Pyra** (Kapitel 4.2.), aufgrund des Messfensters nicht detektiert werden.

Die erste reversible Reduktion findet bei -1,59 V statt, was bei vergleichbaren Potenzialen wie die Reduktion des Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Tz** liegt. Das spricht dafür, dass das LUMO fast ausschließlich in der NN-Einheit lokalisiert ist und dass eine Substitution am zentralen Pyridin keinen Einfluss auf das Redoxpotenzial hat.

Aus der ersten Oxidation und der ersten Reduktion ergibt sich eine HOMO-LUMO-Lücke von 1,97 eV und damit eine deutlich größere als für den Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Tz** (1,78 eV).

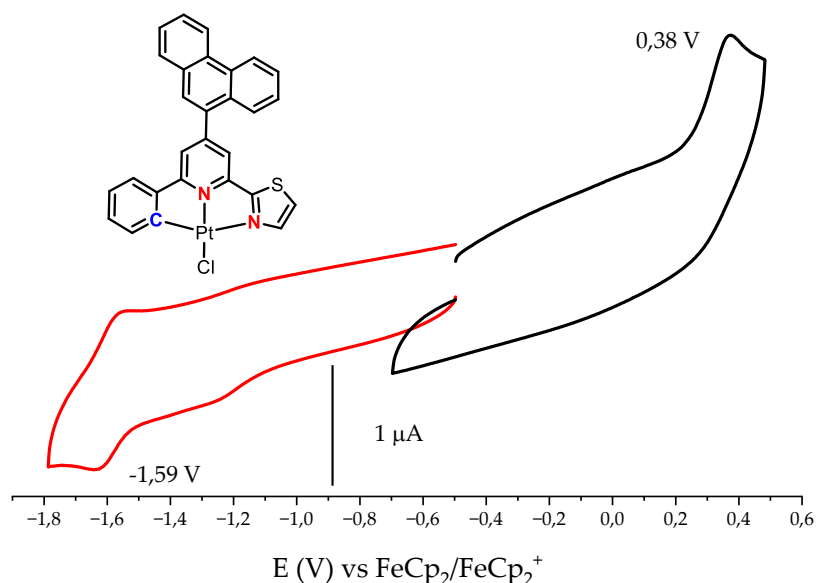


Abbildung 66. Cyclovoltammogramm von **Cl-Pt-Tz-Phe** gemessen in 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ referenziert gegen das Redoxpaar $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Die Dyaden mit Carbazol im Liganden-Gerüst **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** und **Cl-Pt-Py-NMeCbz** zeigen jeweils zwei Oxidationen, wovon die erste aufgrund der Lage des Potentials (Kapitel 3.2.) vermutlich metallzentriert ist (0,43 und 0,51 V) und die zweite aufgrund der Potential-Lage vermutlich im Carbazol lokalisiert ist (0,99 und 0,97 V) (**Abbildung 67**). Ähnlich wie für die Dyade **Cl-Pt-Tz-Phe** sind die metallzentrierten Oxidationen der Komplexe anodisch verschoben im Vergleich zum Phenylacetylid-Komplex, was auf eine geringe σ -Donierung des Chlorido-Co-Liganden und einer damit einhergehenden geringeren Destabilisierung des HOMOs zurückzuführen ist.

Die Carbazol Oxidation ist ähnlich zur Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra**, bei welchen das Carbazol als Acetylid-Co-Ligand eingeführt wurde (Kapitel 3), zu anodischen Potentialen im Vergleich zu **NMeCbzCCH** verschoben, was auf eine verringerte Elektronendichte am Carbazol hindeutet.

Ebenso wie bei der Dyade **Cl-Pt-Tz-Phe** kann bei **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** nur eine einzelne NN-lokalisierte reversible Reduktion detektiert werden, welche sich gegenüber dem Phenylacetylid-Komplex kaum verschiebt.

Für die Pyridin-Dyade **Cl-Pt-Py-NMeCbz** hingegen können zwei reversible Reduktionen des Ligandens bei -1,72 und -2,28 V gefunden werden. Auch hier scheint die Substitution am zentralen Pyridin keinen Einfluss auf die Redoxprozesse zu haben.

Die HOMO-LUMO-Lücken der beiden Dyaden liegen aufgrund der anodisch verschobenen Oxidationen deutlich über denen der Phenylacetylid-Komplexe (2,02 zu 1,78 eV und 2,23 zu 1,86 eV).

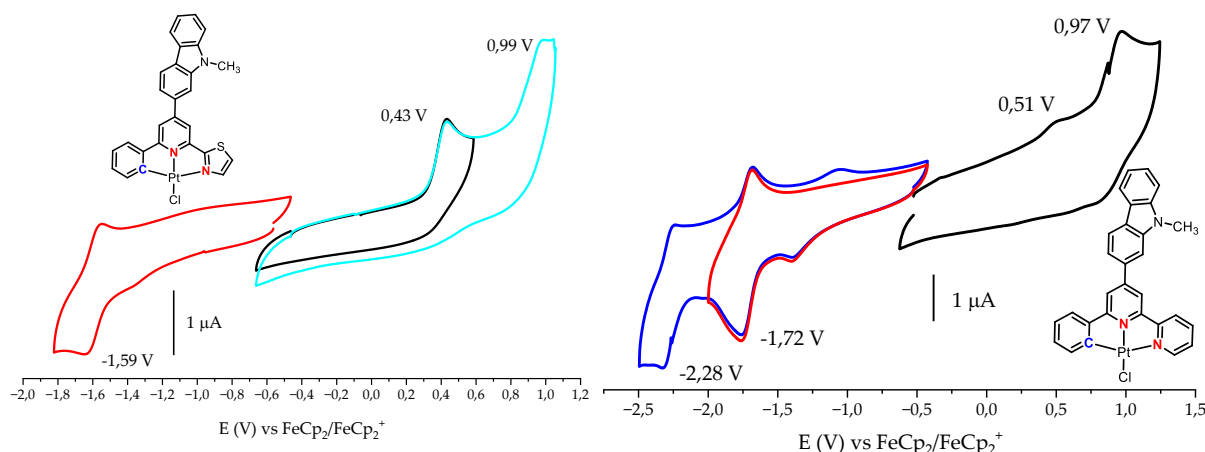


Abbildung 67. Cyclovoltammogramme von **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** (links) und **Cl-Pt-Py-NMeCbz** (rechts) gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Die Dyade mit Fluoren-Donor **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu** zeigt eine metallzentrierte, sowie eine Fluoren-basierte Oxidation (**Abbildung 68**). Beide Oxidationen sind anodisch verschoben im Vergleich zum Phenylacetylid-Komplex (0,17 zu 0,45 V) und **Bu₂FluCCH** (1,33 zu 1,48 V). Das Integrieren des Donors in das Ligandengerüst führt also zu einer Stabilisierung des niedrigsten besetzten Orbitals des Donors, was den donierenden Charakter des **Bu₂Flu** bestätigt.

Neben den erwartbaren Reduktionen des Thiazol-Ligandens bei -1,59 und -2,27 V sind zwei zusätzliche irreversible Reduktionen bei -2,72 V und -2,99 V zu erkennen. Es ist nicht exakt zu klären bei welcher der beiden Reduktionen es sich um die Fluoren-basierte Reduktion handelt. Der zuvor diskutierten elektronenschiebende Charakter des **Bu₂Flu** spricht jedoch dafür, dass es sich bei der kathodisch verschobenen Reduktion bei -2,99 V um die Fluoren-basierte Reduktion handelt.

Die HOMO-LUMO-Lücke ist ebenso wie bei den zuvor beschriebenen Dyaden mit 2,04 eV deutlich größer als die des Phenylacetylid-Komplexes.

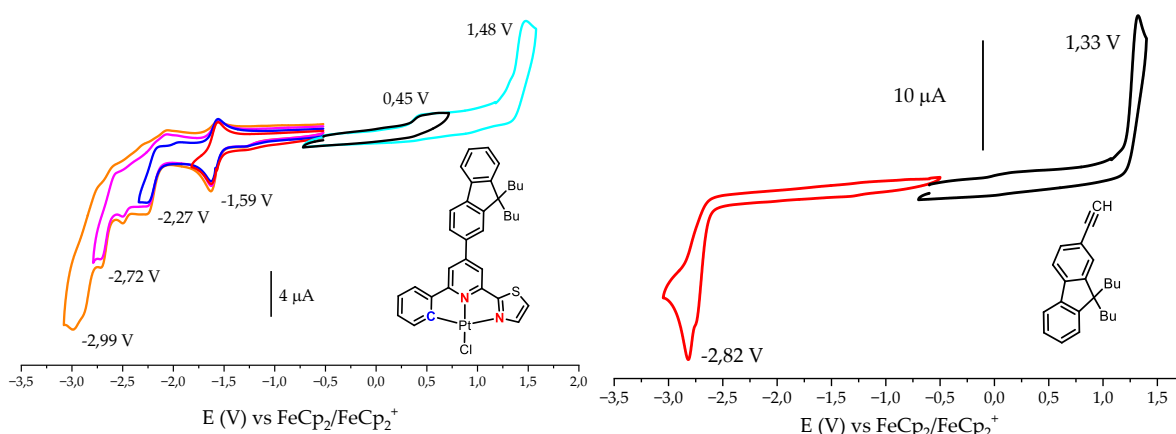


Abbildung 68. Cyclovoltammogramm von **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu** (links) und **Bu₂FluCCH** (rechts) gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Die Verknüpfung des Carbazols über das Stickstoffatom direkt an das Platin führt zu einer Verringerung des ersten Oxidationspotenzials, durch die stark elektronenschiebende Eigenschaft des Carbazolats (**Abbildung 69**).

Die Oxidation des Carbazols kann im Gegensatz zur Dyade **NMeCbzCC–Pt–Pyra** (Kapitel 3) für die Dyade **Cbz–Pt–Pyra** nicht detektiert werden. Vermutlich sorgt die verstärkt elektronenschiebende Eigenschaft des Carbazolats gegenüber des **NMeCbzCCH** sowie dessen Ladung dafür, dass die Carbazol basierte Oxidation zu deutlich anodischeren Potenzialen verschoben ist.

Der Carbazolat Co-Ligand scheint im Gegensatz zu **NMeCbzCC** einen stärkeren Einfluss auf den Pyrazol-Liganden zu haben. Die erste Liganden-basierte irreversible Reduktion ist für die Carbazolat-Dyade kathodisch verschoben gegenüber der **NMeCbz**-Dyade (–2,23 V zu –2,12). (Kapitel 3).

Da von der NN-Einheit als primärer Akzeptor-Einheit der Dyade ausgegangen werden kann, könnte der stärkere Donor Carbazolat zu einer erhöhten Elektrondichte in der NN-Einheit führen. Daraus resultiert eine kathodische Verschiebung des Reduktionspotenzials.

Die beiden anderen irreversiblen Reduktionen der Dyade liegen bei ähnlichen Potenzialen wie bei **PhCC–Pt–Pyra**.

Die Carbazol-basierte Reduktion die für **NMeCbzCCH** detektiert werden kann, ist in der Dyade **Cbz–Pt–Pyra** nicht messbar. Wahrscheinlich erschwert der anionische Charakter des Carbazolats eine Reduktion gegenüber **NMeCbzCCH**.

Trotz des verringerten Oxidationspotenzials liegt Die HOMO–LUMO-Lücke der Dyade aufgrund des erhöhten ersten Reduktionspotenzials mit 2,50 eV leicht über der des Phenylacetylid-Komplexes.

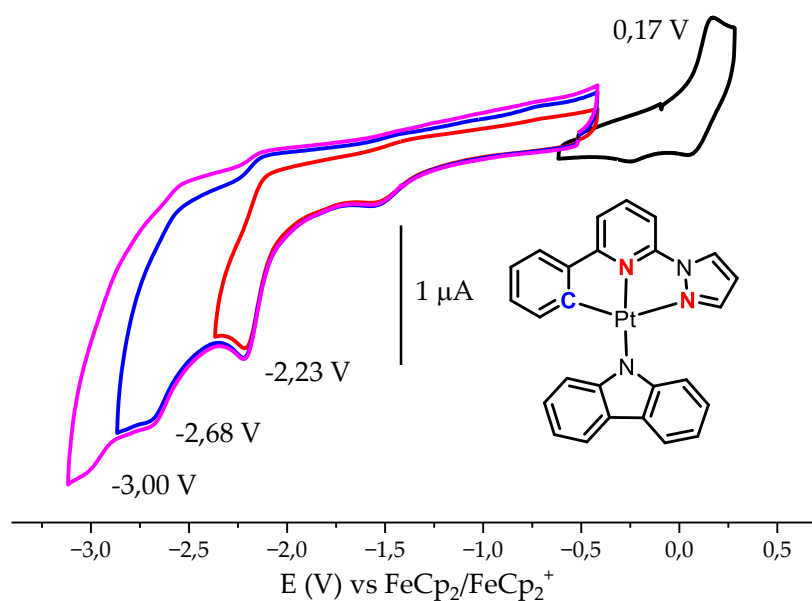


Abbildung 69. Cyclovoltammogramm **CbzCC–Pt–Pyra** gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN referenziert gegen das Redoxpaar FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Tabelle 7. Reduktions- und Oxidationspotenziale der Dyaden **Cl-Pt-Py-NMeCbz**, **Cl-Pt-Tz-Phe**, **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu**, **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** und **CbzCC-Pt-Pyra** sowie den Donoren und **NMeCbzCCH**, **PheCCH** und **Bu₂FluCCH**.

	Ox ₃ (V)	Ox ₂ (V)	Ox ₁ (V)	Red ₁ (V)	Red ₂ (V)	Red ₃ (V)	Red ₄ (V)	ΔE (eV)
PhCC-Pt-Tz	-	0,36 ^a	0,17 ^a	-1,61 ^b	-2,27 ^a	-	-	1,78
PheCCH	1,50 ^a	-	-	-	-	-2,51 ^a	-2,84 ^a	4,01
Cl-Pt-Tz-Phe	-	0,38 ^a	-	-1,59 ^b	-	-	-	1,97
NMeCbzCCH	0,88 ^a	-	-	-	-	-2,85 ^a	-	3,73
Cl-Pt-Tz-NMeCbz	0,99 ^a	0,43 ^a	-	-1,59 ^b	-	-	-	2,02
PhCC-Pt-Py	-	0,34 ^a	0,15 ^a	-1,71 ^b	-2,29 ^b	-	-	1,86
Cl-Pt-Py-NMeCbz	0,97 ^a	0,51 ^a	-	-1,72 ^b	-2,28 ^b	-	-	2,23
PhCC-Pt-Pyra	-	0,39 ^a	0,26 ^a	-2,12 ^a	-2,76 ^a	-	-2,94 ^a	2,38
Cbz-Pt-Pyra^c	-	-	0,17 ^a	-2,23 ^a	-2,68 ^a	-	-3,00 ^a	2,40
Bu₂FluCCH	1,33 ^a	-	-	-	-	-	-2,82 ^a	4,15
Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu	1,48 ^a	0,45 ^a	-	-1,59 ^b	-2,27 ^a	-2,72 ^a	-2,99 ^a	2,04

Potentiale gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/MeCN-Lösung referenziert gegen FeCp₂/FeCp₂⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. ^a Peak-Potentiale E_{pc}/E_{pa} für irreversible Reduktionen und Oxidationen. ^b Halbstufenpotentiale für reversible Reduktionen. ^c gemessen in 0,1 M *n*Bu₄NPF₆/THF.

5.3. UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die vier Dyaden mit Donor im Liganden-Gerüst wurden auf ihr Absorptionsverhalten analysiert und die UV-Vis-Absorptionsspektren von **Cl-Pt-Tz-Phe**, **Cl-Pt-Tz-NMeCbz**, **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu** und **Cl-Pt-Py-NMeCbz** sind in **Abbildung 70** gezeigt.

Im Vergleich zu ihren nicht Phenylacetylid-Analoga ohne Donor ist die langwelligste Absorptionsbande hypsochrom verschoben, was am unterschiedlichen Co-Liganden (Chlorid vs Phenylacetylid) liegt.^[47, 87] Auffällig ist, dass sich die langwelligste Absorptionsbande bei allen drei Thiazol-basierten Dyaden kaum unterscheidet, was verdeutlicht, dass die Verknüpfung des Donors am zentralen Pyridinring weder das HOMO am Metall noch das LUMO an der NN-Einheit beeinflusst.

Ähnliches kann auch für die Pyridin-basierten Dyade **Cl-Pt-Py-NMeCbz** festgestellt werden. Auch hier führt der unterschiedliche Co-Ligand zu einer hypsochromen Verschiebung und kann bei ähnlicher Wellenlänge wie für den Chlorido-Komplex ohne Donor detektiert werden. Unter 400 nm zeigen die Dyaden mit Donor im Liganden-Gerüst ein ähnliches Verhalten wie die Dyaden mit Acetylido-Donor-Co-Ligand. So sind jeweils die LC und Donor-lokalisierten π - π^* -Übergänge zu beobachten. Die Donor-basierten Absorptionen sind im Vergleich zum Ethynyl-Donor alle bathochrom verschoben. Dies kann durch das Einbetten des Donors in ein größeres π -System erklärt werden.

Die HOMO-LUMO-Lücken der Dyaden mit Donor im Liganden-Gerüst ist aufgrund des Chlorido-Co-Liganden deutlich größer als die der Dyaden mit Acetylido-Donor-Co-Ligand (**Tabelle 8**).

Für alle drei Thiazol-Dyaden konnte die identische HOMO-LUMO-Lücke bestimmt werden, während die Pyridin-basierten Dyade eine größere HOMO-LUMO-Lücke aufweist. Da der Donor auf die energetisch niedrigste Absorption keinen Einfluss aufweist ist davon auszugehen, dass der für die Phenylacetylid-Komplexe aufgestellte Trend der größeren HOMO-LUMO-Lücke für Thiazol-Komplexe als Pyridin-Komplexe auch auf die im Liganden-Gerüst Dyaden übertragen kann.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Verknüpfung des Donors am zentralen Pyridin dazu führt, dass der Donor nicht mehr am energetisch niedrigsten Übergang teilnimmt.

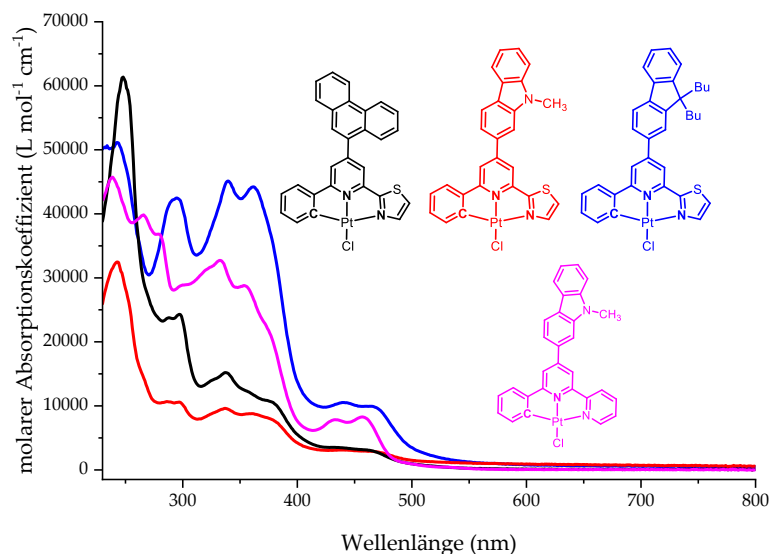


Abbildung 70. UV/Vis-Absorptionsspektren von **Cl-Pt-Tz-Phe** (schwarz), **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** (rot), **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu** (blau) und **Cl-Pt-Py-NMeCbz** (magenta) im Vergleich gemessen in THF bei rt.

Das Absorptionsspektrum der Dyade **Cbz-Pt-Pyra** ist im Vergleich zu **NMeCbzCCH** und der Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** in **Abbildung 71** gezeigt.

Im UV-Bereich zeigen beide Absorptionsspektren der Dyaden jeweils die Carbazol- und Liganden-basierten Absorptionen, wobei in beiden Dyaden die Carbazol-Banden aufgrund des elektronenschiebenden Effekts des Carbazols bathochrom verschoben sind. Jedoch zeigt sich, dass die Koordination über das Stickstoffatom des Carbazols zu einer stärker elektronenschiebenden Wirkung führt, da die Carbazol-Banden im **Cbz-Pt-Pyra** deutlich stärker bathochrom verschoben sind als im **NMeCbzCC-Pt-Pyra**.

Dies kann auch für die langwelligste Absorption der Dyaden beobachtet werden, für die die r über das Stickstoffatom verknüpfte Dyade eine starke bathochrome Verschiebung um 3144 cm^{-1} zeigt, woraus eine deutlich verringerte HOMO–LUMO-Lücke resultiert.

Daher scheint die Verknüpfung von Donoren über *N*-Donor-Atome direkt an das Metall geeignet um die Absorption der Dyaden im sichtbaren Bereich zu verbessern.

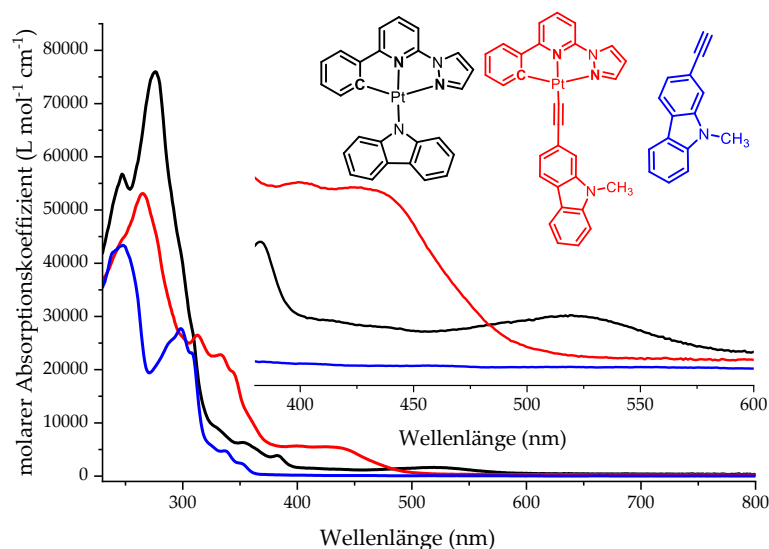


Abbildung 71. UV/Vis-Absorptionsspektren von **Cbz-Pt-Pyra** (schwarz) im Vergleich zu **NMeCbzCC-Pt-Pyra** (rot) und **NMeCbzCCH** (blau) gemessen in THF bei rt.

Tabelle 8. Ausgewählte Absorptionsmaxima und optische sowie elektronische HOMO–LUMO-Lücken der Dyaden **Cl-Pt-Tz-Phe**, **Cl-Pt-Tz-NMeCbz**, **Cl-Pt-Py-NMeCbz**, **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu** und **Cbz-Pt-Pyra**, sowie deren Phenylacetylid-Analoga und Donoren.

	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	λ_6 (nm)	λ_7 (nm)	λ_8 (nm)	ΔE_{opt} (eV)	ΔE_{echem} (eV)
PhCC-Pt-Tz	-	-	288	-	346	384	472	491	2,53	1,78
NMeCbzCCH	-	247	-	298	-	-	-	-	4,16	3,73
Cl-Pt-Tz-NMeCbz	242	288	297	336	361	380	440	464	2,67	2,02
PhCC-Pt-Py	-	-	285	-	346	384	452	474	2,62	1,86
Cl-Pt-Py-NMeCbz	238	265	280	334	356	373	433	457	2,71	2,23
CPh-Pt-Pyra	-	-	284	-	338	360	403	420	2,95	2,38
Cbz-Pt-Pyra	248	275	-	329	354	382	-	512	2,42	2,40
NMeCbzCC-Pt-Pyra	264	312	-	334	-	362	399	441	2,81	2,32
PheCCH	-	257	-	312	-	-	-	-	3,97	4,01
Cl-Pt-Tz-Phe	248	288	295	338	355	380	439	466	2,66	1,97
Bu₂FluCCH	-	-	-	291	315	-	-	-	3,94	4,15
Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu	243	-	295	339	361	-	441	466	2,66	2,04

Absorptionsspektren gemessen in THF bei rt.

5.4. Photolumineszenzspektroskopie

Um Einblick über die Emission der Dyaden zu erhalten wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Iván Maisuls aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Cristian A. Strassert an der Universität Münster Lumineszenzspektroskopie der Dyaden gemessen.

Die Dyade **Cbz-Pt-Pyra** ist unter Bestrahlung mit hoher Lichtintensität nicht stabil, weswegen keine Lumineszenzspektren der Dyade aufgenommen werden konnten. Vermutlich führt eine Anregung des Komplexes zu einer Spaltung der labilen N–Pt-Bindung wie für vergleichbare Komplexe in der Literatur beschrieben worden ist.^[102]

Die Spektren der anderen vier Dyaden sind in **Abbildung 72** gezeigt. Alle Dyaden zeigen eine duale Emission mit einer Donor-basierten Fluoreszenz, welche bathochrom gegenüber der Emission des Ethynyl-Donors verschoben ist, sowie eine Pt(II)-Komplex-basierte Phosphoreszenz, welche hypsochrom gegenüber der Emission des analogen Phenylacetylid-Komplexes verschoben (**Tabelle 9**).

Der bathochrome Shift der Donor-Fluoreszenz ist auf die Einbettung des Donors in das π -System des Ligandens erklärbar. Auffällig ist auch, dass die vibronische Feinstruktur der Donor-Fluoreszenz in der Dyade deutlich schlechter aufgelöst ist.

Der hypsochrome Shift der Pt(II)-Komplex-Phosphoreszenz gegenüber den analogen Phenylacetylid-Komplexen kann auf den Chlorido-Co-Liganden zurückgeführt werden. Die deutlich schwächere σ -Donor-Fähigkeit des Chlorido-Liganden führt zu einer Stabilisierung des Grundzustands und so zu einer bathochromen Verschiebung der Emission.

In Zukunft muss untersucht werden, ob das Phosphoreszenz-Maximum der Dyaden mit PhCC-Co-Liganden mit dem der Phenylacetylid-Komplexe übereinstimmt.

Das Entgasen der Lösung führt bei allen Dyaden zu einer erhöhten Intensität der Phosphoreszenz, was auf die Eignung der Dyaden als $^1\text{O}_2$ -Sensibilisator hindeutet.

Das Abkühlen der Dyaden auf 77 K führt zu einer hypsochromen Verschiebung des Phosphoreszenz-Maximums sowie zu einer besseren Auflösung der vibronischen Feinstruktur.

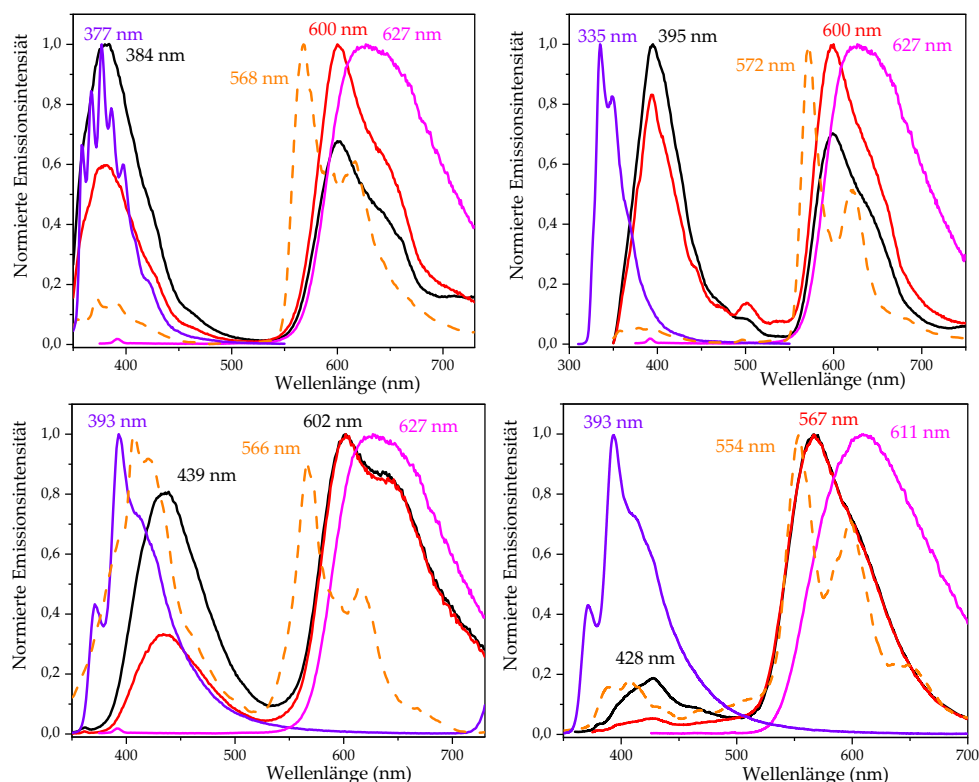


Abbildung 72. Emissionsspektren von **Cl-Pt-Tz-Phe** (oben links), **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu** (oben rechts), **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** (unten links) und **Cl-Pt-Py-NMeCbz** (unten rechts). Gemessen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 330 nm in: CH₂Cl₂ (Luft) in **schwarz**, CH₂Cl₂ (Ar) in **rot** und gemessen bei 77 K in einer gefrorenen 2-Methyl-THF-Matrix in **orange**. In **magenta** ist das Emissionsspektrum des analogen Phenylacetylid-Komplex gezeigt. In **violett** ist das Emissionsspektrum vom Donors in CH₂Cl₂ gezeigt.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeuten der Dyaden bewegen sich alle in einer ähnlichen Spanne wie die der analogen Phenylacetylid-Komplexe, mit 3,7 bis 6,4 % für die Thiazol-Dyaden und 5,7 % für die Dyade **Cl-Pt-Py-NMeCbz** (Tabelle 9). In Zukunft ist es definitiv notwendig zu sehen, ob die Photolumineszenz-Quantenausbeuten der Dyaden durch das Einbringen von Acetylid-Co-Liganden weiter gesteigert werden kann.

Der Vergleich der Photolumineszenz-Quantenausbeuten zwischen **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** (3,7 %) und **NMeCbzCC-Pt-Tz** (2,8 %) zeigt, dass die Verknüpfung des Donors im Ligandengerüst zu einer effektiveren Emission beitragen kann.

Tabelle 9. Zusammenfassung der photophysikalischen Daten der Dyaden **Cl-Pt-Tz-Phe**, **Cl-Pt-Tz-NMeCbz**, **Cl-Pt-Tz-Bu2Flu**, **Cl-Pt-Py-NMeCbz** sowie deren Phenylacetylid-Analoga und Ethynyl-Donoren.

	λ_{Em1} (nm)	τ_{Luft} (ns) ^a	λ_{Em2} (nm)	τ_{Luft} (ns) ^a	τ_{Ar} (μ s) ^a	$\Phi_{L(Luft)}$ (%)	$\Phi_{L(Ar)}$ (%)	λ_{Em2} (nm) ^b	τ (μ s) ^{ab}
	298 K	298 K	298 K	298 K	298 K	298 K	298 K	77 K	77 K
PhCC-Pt-Tz	-	-	627	174,3 ± 0,2	0,360 ± 0,001	2,5	6,1	-	-
NMeCbzCCH	393	1,000 ± 0,003	-	-	-	-	-	-	-
Cl-Pt-Tz-NMeCbz	439	5,7 ± 0,1	602	317 ± 1	1,035 ± 0,002	2,0	3,7	566	9,006 ± 0,002
PhCC-Pt-Py	-	-	611	231,6 ± 0,4	0,763 ± 0,001	2,4	6,8	-	-
Cl-Pt-Py-NMeCbz	428	7,6 ± 0,2	567	230 ± 2	0,784 ± 0,001	2,3	5,7	554	16,39 ± 0,02
PheCCH	377	13,50 ± 0,03	-	-	-	-	-	-	-
Cl-Pt-Tz-Phe	384	0,320 ± 0,004	600	350 ± 1	1,290 ± 0,004	1,6	4,1	568	9,006 ± 0,002
Bu2FluCCH	335	2,000 ± 0,004	-	-	-	-	-	-	-
Cl-Pt-Tz-Bu2Flu	395	4,72 ± 0,02	600	328 ± 1	0,955 ± 0,003	2,6	6,4	562	8,264 ± 0,001

Alle Messungen wurden in CH₂Cl₂ durchgeführt. ^a Bei multiexponentiellen Zerfall wurde die Amplituden-gewichtete Durchschnittslebensdauer angegeben. ^b Messungen bei 77 K wurden in 2-Methyl-THF gemessen.

5.5. DFT-Berechnungen

In Zusammenarbeit mit Dominik Schwab aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Nikos Doltsinis an der Universität Münster wurden DFT-Berechnungen an der Dyade **Cbz-Pt-Pyra** durchgeführt um zu erfahren, warum die Dyade photodegradiert wird.

In **Abbildung 73** sind die Grenzorbitale der Dyade gezeigt. Es ist zu erkennen, dass es im Gegensatz zu den Dyaden, wo der Donor über eine Acetylid-Funktion ans Metall gebunden ist, es zu einer Rotation des Donors aus der Liganden-Ebene kommt.

Das LUMO der Dyade weist eine vergleichbare Zusammensetzung wie das LUMO der Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** auf. Der Großteil der Elektronendichte ist dabei auf dem Pyrazol und dem zentralen Pyridin lokalisiert. Jedoch scheint die Verknüpfung des Carbazols über den N-Donor im Vergleich zur Verknüpfung über eine Acetylid-Funktion zu einer erhöhten Elektronendichte im HOMO zu führen. Die erhöhte Elektronendichte am Metall lässt sich mit der gesteigerten σ -Donierung des Carbazols gegenüber dem **NMeCbzCC** erklären.

Das HOMO der Dyade ist ebenso wie in den anderen Carbazol-Dyaden hauptsächlich im Donor lokalisiert mit einer kleineren Beteiligung am Metall. Aufgrund der Rotation des Donors ist das beteiligte Platin-Orbital im Gegensatz zur Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** nicht das ebenfalls im LUMO beteiligte d_{yz}-Orbital sondern das mit der Donor-Ebene parallel liegende d_{xy}-Orbital. Dieses liegt im Vergleich zum d_{yz}-Orbital aufgrund der quadratisch planaren Aufspaltung bei deutlich höherer Energie. Daraus resultiert die im CV zu beobachtende anodische Verschiebung der ersten Oxidation im Vergleich zur Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** (Kapitel 5.2.).

Aus den Berechnungen geht hervor, dass es sich beim langwelligsten Übergang der Dyade um einen L'LCT Übergang mit deutlich stärkerer Metall-Beteiligung als im **NMeCbzCC-Pt-Pyra** handelt. Aus der höheren Energie des HOMOs durch die stärkere σ -Donierung des Carbazolats resultiert eine bathochrome Verschiebung der L'LCT-Bande im Vergleich zur **NMeCbzCC-Pt-Pyra**-Dyade (Kapitel 5.3.).

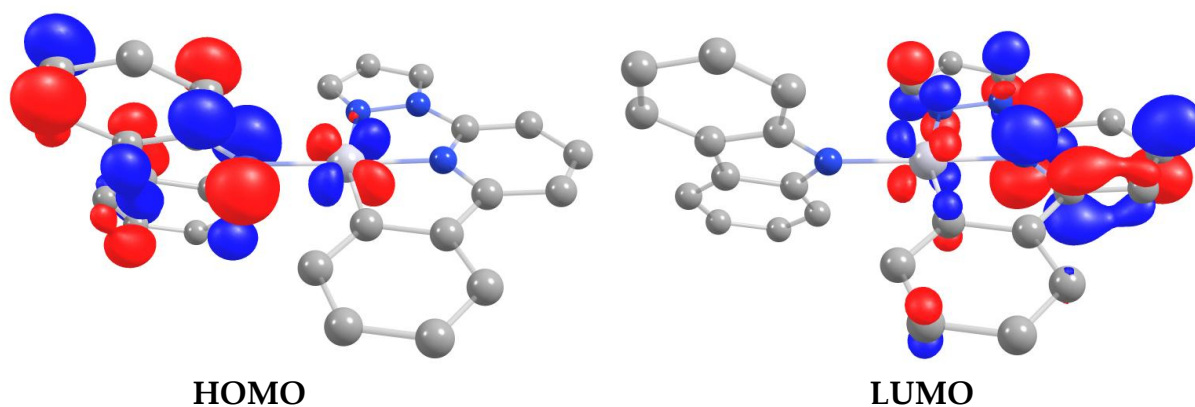


Abbildung 73. DFT-berechnete Zusammensetzung der Grenzorbitale der Dyade **Cbz-Pt-Pyra**. Berechnungen wurden durchgeführt mit dem Funktional PBE1PBE und SDD-Basissätzen. Gezeigt ist die Iso-Oberfläche mit einem Konturwert von 0.05.

Neben der Berechnung der Grenzorbitale wurde eine *TheoDORE*^[94]-Analyse durchgeführt, um mehr Informationen über den T_1 -Zustand der Dyade zu erhalten. Hierfür wurde die Dyade in drei Einheiten, Platin (M), Donor (L') und Ligand (L) unterteilt (**Abbildung 74**).

Im Vergleich zur Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** zeigt **Cbz-Pt-Pyra** eine leicht verringerte MC-Beteiligung im T_1 -Zustand mit 1,27 zu 2,73 % auf, was zu einer quasi nicht existenten MC-Quenchung führen sollte. Auffällig ist das der stärkere Donor zu einem deutlich höheren L'LCT-Charakter des T_1 führt (75,06 zu 45,40 %). Gleichzeitig reduziert der stärkere Donor die Liganden-zentrierten Beteiligungen deutlich (LC, L'C, MLCT und ML'CT). Der stärkere Donor Cbz macht sich auch im erhöhten L'MCT-Charakter des T_1 -Zustand mit 9,94 gegenüber 7,35 % bemerkbar.

Der erhöhte CT-Charakter führt zu einem dissoziativen angeregten Zustand in welchen die Dyade stark polarisiert vorliegt. Die starke Donierung von Elektronendichte des Carbazolats in die Pyrazol-Pyridin-Einheit der Dyade führt zu einer Schwächung der Pt-Cbz-Bindung und einer damit vermutlich einhergehenden Spaltung der Pt-N-Bindung.

Zusätzlich führt der starke CT-Charakter zu verstärkten Interaktionen mit Lösungsmitteln, was zu Quenchung der Emission führen kann.

In Zukunft muss untersucht werden, ob verschiedene Lösungsmittel in der Lage sind den T_1 -Zustand der Dyade zu stabilisieren, oder ob im Festkörper die Verbindung unter Bestrahlung stabil ist.

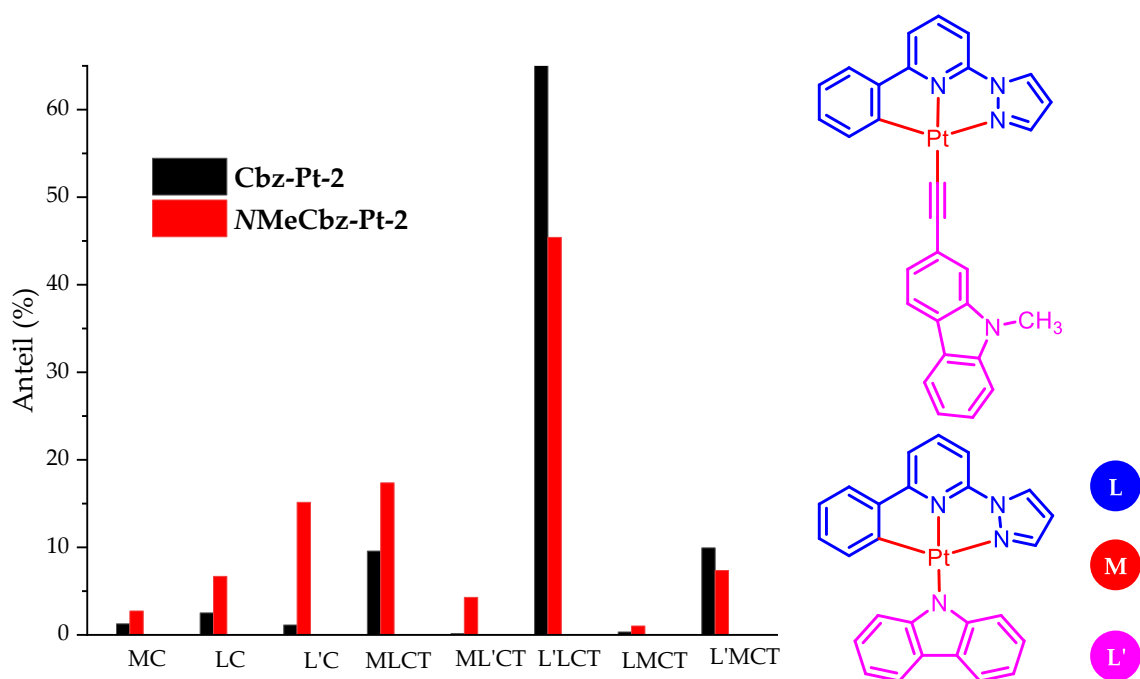


Abbildung 74. Links: Zusammensetzung des T_1 -Zustands der Dyaden NMeCbzCC-Pt-Pyra und Cbz-Pt-Pyra in die Beteiligungen: MC (Metall-zentriert), LC (Liganden-zentriert), L'C (Donor-zentriert), MLCT (Metal zu Ligand-Charge Transfer), ML'CT (Metall zu Donor Charge Transfer), L'LCT (Donor zu Ligand Charge Transfer), LMCT (Ligand zu Metall Charge Transfer) und L'MCT (Donor zu Metall Charge Transfer). Die Berechnungen wurden durchgeführt mit Hilfe des TheoDORE Pakets.^[94] Recht: Unterteilung der Dyade in L (CNN-Ligand), M (Platin) L' (Donor).

5.6. Zusammenfassung

Um den Einfluss der Koordinationsstelle zu evaluieren, wurden vier literaturunbekannte Dyaden in Ausbeuten von 14 bis 94 % hergestellt (**Abbildung 75**). Hierbei wurde der Donor (**Bu₂Flu**, **NMeCbz**, **Phe**) direkt am zentralen Pyridin im Liganden-Gerüst des Liganden gebunden.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Art der Verknüpfung untersucht, indem eine Dyade mit Carbazolat-Donor, welcher über das *N*-Donoratom direkt an Platin gebunden ist, hergestellt wurde.

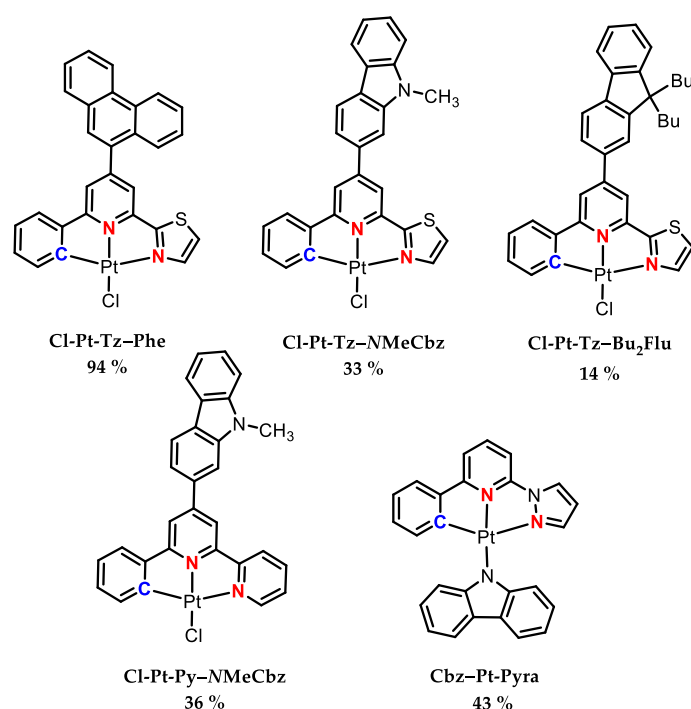


Abbildung 75. Struktur der synthetisierten Dyaden mit Ausbeuten

Elektrochemische Messungen zeigten, dass der Donor am zentralen Pyridinring weder die Metall-zentrierte erste Oxidation noch die in der NN-Einheit zentrierte erste Reduktion beeinflusst. Dadurch ist von keiner Beteiligung der Donoren in den Grenzorbitalen der Dyaden auszugehen.

Die Dyade **Cbz-Pt-Pyra** zeigt eine deutliche kathodische Verschiebung der ersten Oxidation gegenüber der Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra**, was auf eine deutlich stärkere σ -Donierung **Cbzs** gegenüber **NMeCbzCC** hinweist.

Die Dyaden mit Donor am zentralen Pyridinring zeigen gegenüber den Phenylacetylid-Komplexen eine hypsochrome Verschiebung der langwelligen L/LCT-Bande, was auf den schwächeren Co-Liganden (Chlorido vs Phenylacetylido) zurückzuführen ist.

Die Donor-basierten Banden sind durch das Einbetten in das π -System des Liganden bathochrom verschoben.

Die Dyade **Cbz-Pt-Pyra** zeigt aufgrund der Destabilisierung des HOMOs eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande (**Abbildung 76**).

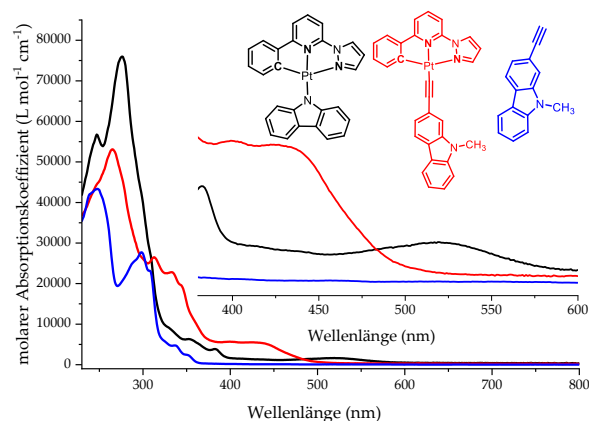


Abbildung 76. UV/Vis-Absorptionsspektren von **Cbz-Pt-Pyra** (schwarz) im Vergleich zu **NMeCbzCC-Pt-Pyra** (rot) und **NMeCbzCCH** (blau) gemessen in THF bei rt.

Die Dyaden mit Donor im Liganden-Gerüst weisen alle eine duale Emission auf. Die erste Emission kann einer Donor-basierten Fluoreszenz zugeordnet werden welche bathochrom gegenüber der Ethynyl-Donor-Emission verschoben ist.

Die Zweite Emission kann einer Platin-basierten Phosphoreszenz zugeordnet werden, welche gegenüber der Phenylacetylid-Komplexe hypsochrom verschoben ist. Der hypsochrome Shift ist nicht auf die Einführung des Donors zurückzuführen, sondern liegt am schwächeren Chlorido-Co-Liganden.

In Zukunft muss geklärt werden, ob die Emission der Dyade mit Phenylacetylid-Co-Ligand **PhCC-Pt-Tz-Bu₂Flu** gegenüber dem unsubstituierten Phenylacetylid-Komplex **PhCC-Pt-Tz** verschoben ist.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeuten der Dyaden **Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu**, **Cl-Pt-Tz-Phe** **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** liegen in ähnlicher Größenordnung wie für ihre Phenylacetylid-Analoga, was erstaunlich ist, da Chlorido-Komplexe generell niedrigere Photolumineszenz-Quantenausbeuten aufweisen. Daher muss in Zukunft geklärt werden, ob durch das Einführen von Phenylacetylid-Co-Liganden die Photolumineszenz-Quantenausbeuten weiter gesteigert werden können.

Der Vergleich der Photolumineszenz-Quantenausbeuten von **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** (3,7 %) und **NMeCbzCC-Pt-Tz** (2,8 %) zeigt, dass die Verknüpfung des Donors im Ligandengerüst zu einer Verbesserung der Emission führen kann.

Die Dyade **Cbz-Pt-Pyra** zeigt bei Anregung mit Licht hoher Intensität eine Photodegradation. DFT-Berechnungen haben ergeben, dass der stärkere Charakter des Carbazolats zu einem sehr hohen L/LCT-Charakter des T_1 -Zustand führt. Der erhöhte CT-Charakter führt zu einem dissoziativen angeregten Zustand in welchen die Dyade stark polarisiert vorliegt. Die starke Donierung von Elektronendichte des Carbazolats in die Pyrazol-Pyridin-Einheit der Dyade führt zu einer Schwächung der Pt-Cbz-Bindung und einer damit vermutlich einhergehenden Spaltung der Pt-N-Bindung.

Daraus leitet sich ab das ein zu hoher CT-Charakter der Dyade vermieden werden muss um eine hinreichende Stabilität des Photosensibilisators zu gewährleisten.

6. Photokatalytische Untersuchungen

Die Messungen des folgenden Kapitels wurden in Kooperation mit Johannes Zurwellen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stefanie Tschierlei an der Universität Braunschweig durchgeführt.

Basierend auf den Ergebnissen der photophysikalischen Untersuchungen der Dyaden wurden die Dyaden **NMeCbzCC–Pt-Py**, **NMeCbzCC–Pt-Pyra**, **PheCC–Pt-Pyra**, **BuzFluCC–Pt-Pyra** sowie der Komplex **PhCC–Pt-Pyra** auf ihre Eignung als $^1\text{O}_2$ -Photosensibilisator untersucht. Ausschlaggebend für die Auswahl waren zum einen hohe Photolumineszenz-Quantenausbeuten Φ_{PL} , sowie lange Phosphoreszenz-Lebensdauern.

Zur Bestimmung der Singulett-Sauerstoff Quantenausbeute Φ_Δ wurden von den Verbindungen in CH_2Cl_2 und MeCN Lösungen angesetzt. Nach Anregung der Lösung bei 350 nm konnte bei 1276 nm die Phosphoreszenz von $^1\text{O}_2$ detektiert werden (**Abbildung 77**).

Durch die Verwendung einer Referenz (Phenalenon) mit bekannter Singulett-Sauerstoff Quantenausbeute von $\Phi_\Delta = 0,98$ kann mittels der Integrale der Emissionen sowie der Absorbanz bei der Anregungswellenlänge über Gleichung (7) Φ_Δ der Dyaden bestimmt werden.^[103]

$$\Phi_\Delta = \Phi_{\Delta R} \left(\frac{A_R}{A_C} \right) \left(\frac{I_C}{I_R} \right) \quad (7)$$

Mit: Φ_Δ : Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute der Verbindung, $\Phi_{\Delta R}$: Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute der Referenz, A_R : Absorption der Referenz, A_C : Absorption der Verbindung, I_C : Integral der $^1\text{O}_2$ -Emission der Verbindung, I_R : Integral der $^1\text{O}_2$ -Emission der Referenz.

Die Verbindungen zeigten Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten von 12,3 % für **NMeCbzCC–Pt-Pyra** bis zu 67,2 % für **BuzFluCC–Pt-Pyra** in CH_2Cl_2 (**Tabelle 10**). Auffällig ist, dass die Photolumineszenz-Quantenausbeuten nicht proportional zu den Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten verlaufen. Dies liegt daran, dass neben der Effizienz der Besetzung des Triplett-Zustands auch die möglichen Quench-Mechanismen die Quantenausbeuten beeinflussen, welche sich im Falle von Lumineszenz und $^1\text{O}_2$ -Erzeugung stark unterscheiden können.^[104]

Entscheidend scheint ein Zusammenspiel der Photolumineszenz-Quantenausbeute sowie der Phosphoreszenz-Lebensdauer zu sein. So zeigt **PheCC–Pt-Pyra** zwar eine geringere Photolumineszenz-Quantenausbeute als **NMeCbzCC–Pt-Pyra** jedoch die deutlich längere Phosphoreszenz-Lebensdauer, woraus eine erhöhte Φ_Δ resultiert.

Für alle Verbindungen konnte in MeCN eine deutlich verringerte Φ_Δ detektiert werden (Kapitel 10.5.), was an einer schlechteren Stabilisierung des T_1 -Zustand des Sauerstoffes in polaren Lösungsmitteln wie MeCN und einer damit einhergehenden schwächeren Phosphoreszenz liegt.^[105]

Da in deuterierten Lösungsmitteln die $^1\text{O}_2$ -Emission eine deutlich höhere Signalintensität zeigt und, dass daraus resultierende bessere Signal zu Rauschen Verhältnis, können durch Messungen in deuterierten Lösungsmitteln deutlich weniger fehlerbehaftete Φ_Δ -Werte bestimmt werden.

Daher wurden für die zwei vielversprechendsten Kandidaten **BuzFluCC–Pt-Pyra** und **PhCC–Pt-Pyra** die Messungen in MeCN- d_3 wiederholt (**Abbildung 77**).

Interessanterweise konnte in MeCN-d₃ für den Komplex **PhCC-Pt-Pyra** mit 43,2 % ein höherer Wert als für **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** mit 34,4 % gemessen werden. Auffällig ist auch das **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** in deuteriertem MeCN einen niedrigeren Wert als in nicht deuteriertem MeCN zeigt. Dies verdeutlicht wie fehleranfällig Φ_{Δ} -Werte sind, die in nicht deuterierten Lösungsmitteln gemessen wurden.

Zur Kontrolle wurde auch von **Bu₂FluCC-H** die Singulett-Sauerstoff Quantenausbeute in CH₂Cl₂ gemessen (Kapitel 10.5.), jedoch zeigt **Bu₂FluCC-H** keine photosensibilisierenden Eigenschaften.

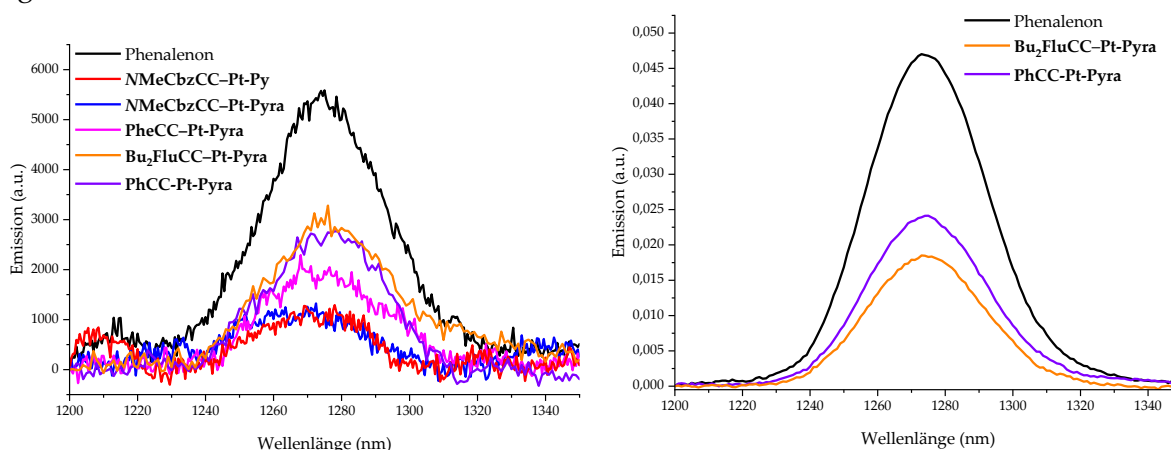


Abbildung 77. NIR-Emission von ¹O₂ in Gegenwart der Photosensibilisatoren Phenalenon (schwarz), NMeCbzCC-Pt-Py (rot), NMeCbzCC-Pt-Pyra (blau), PheCC-Pt-Pyra (magenta), Bu₂FluCC-Pt-Pyra (orange) und PhCC-Pt-Pyra (violett). Gemessen in CH₂Cl₂ (links) und MeCN-d₃ (rechts) mit einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

Da die Dyade **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** von den Dyaden die höchste Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute zeigt, sollte die Dyade in einer Beispielreaktion, der Photooxidation von 1,5-Dihydroxy-Naphthalin (DHN) zu Juglon, auf seine Eignung als Photosensibilisator getestet werden.

Der Fortschritt der Reaktion lässt sich durch das Verschwinden einer Absorptionsbande bei 301 nm und das Bilden einer neuen Absorptionsbande bei 427 nm verfolgen (**Abbildung 78**). Jedoch konnte nach einer Reaktionszeit von 60 min zwar das Verschwinden der Absorptionsbande bei 301 nm erkannt werden, doch bei 427 nm konnte keine Steigerung der Absorption beobachtet werden.

Gleichzeitig zum Entstehen der Absorptionsbande des Juglons bei 427 nm nimmt die L'LCT-Bande der Dyade in Intensität ab, sodass insgesamt eine leicht negative Veränderung der Absorptionsintensität bei 427 nm beobachtet werden kann.

Dies deutet daraufhin, dass zwar eine erfolgreiche Umsetzung von DHN zu Juglon erfolgt ist, jedoch ebenfalls eine Zersetzung des Photosensibilisators eingetreten ist.

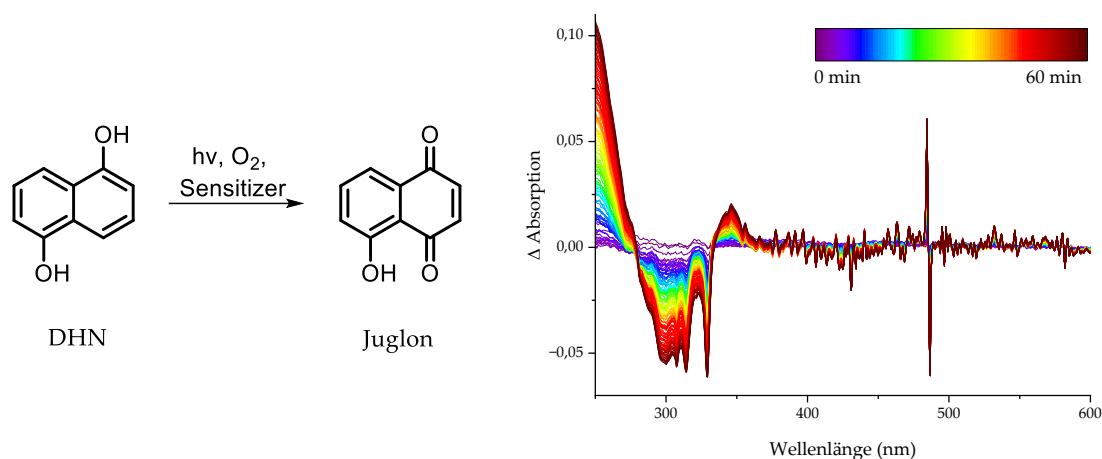


Abbildung 78. Bu₂FluCC–Pt–Pyra-katalysierte Photooxidation von DHN zu Juglon mit 1O_2 (links). Veränderung der UV/Vis-Absorptionsspektren während der Reaktion in CH₂Cl₂, DHN:Bu₂FluCC–Pt–Pyra = 25:1, Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 380 nm Langpass-Filter.

Um mehr Informationen über die Photodegradation der Dyade zu erhalten wurde sich die Veränderung des Absorptionsspektrums während kontinuierlicher Bestrahlung mit Licht einer hohen Intensität beobachtet (**Abbildung 79**).

Die Dyade Bu₂FluCC–Pt–Pyra zeigt bereits nach einigen Minuten Bestrahlung eine Verringerung der L'LCT-Bande sowie der Donor-basierten Banden bei 310 nm und 332 nm, was auf eine Abspaltung des Co-Liganden hindeutet.

Eine vergleichbare Photodegradation kann für den Phenylacetylid-Komplex PhCC–Pt–Pyra beobachtet werden. Auch hier kann eine Verringerung der L'LCT-Bande beobachtet werden. Zum weiteren Verständnis dieses Photodegradation-Prozesses wurden die Absorptionsspektren der Dyade Bu₂FluCC–Pt–Pyra, während der elektrochemischen Oxidation untersucht (**Abbildung 79**).

Die elektrochemische Oxidation der Dyade führt zur selben Veränderungen des Absorptionsspektrums mit der Reduzierung der Intensität der L'LCT-Bande bei 310 sowie 332 nm, wie die Photodegradation der Dyade.

Dies deutet daraufhin, dass die Dyade durch Lichtanregung eine Photooxidation unter Abspaltung des Donors durchläuft.

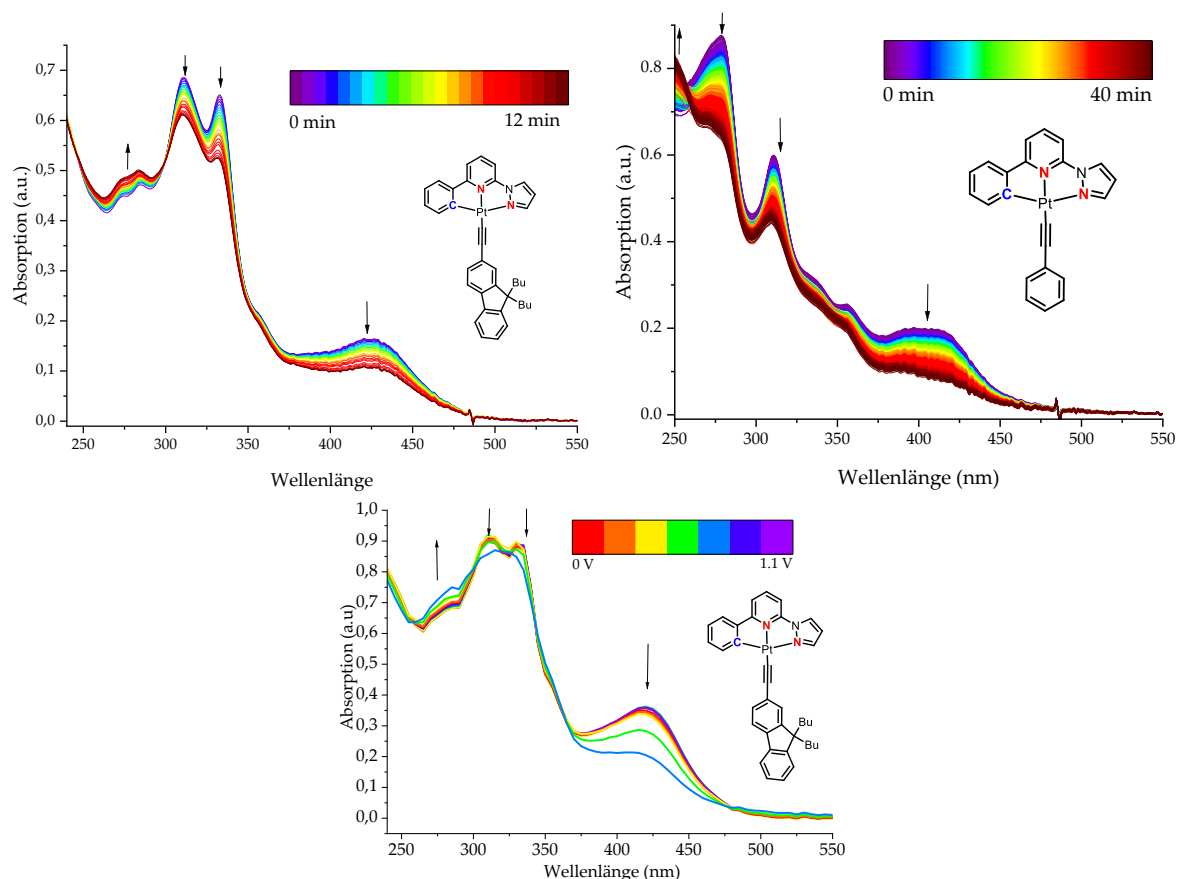


Abbildung 79. Veränderung der UV/Vis-Absorptionsspektren der Komplexe **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** (oben links) und **PhCC-Pt-Pyra** (oben rechts) durch Photodegradation unter kontinuierlicher Bestrahlung mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD- und 380 nm Langpass-Filter. UV/Vis-Absorptionsspektren des Komplexes **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** während der elektrochemischen Oxidation (unten). Alle Absorptionsspektren wurden in CH₂Cl₂ aufgenommen.

Da die Photodegradation der Komplexe mit der Singulett-Sauerstoff-Erzeugung konkurriert, nimmt die Fähigkeit der Komplexe als Photosensibilisator kontinuierlich mit der Reaktionszeit ab. Daher ist es sinnvoll die Komplexe in schnell ablaufenden Photooxidationen zu testen. Eine solche stellt die Photooxidation von 2,5-Diphenyl-furan (DPF) zu 1,2-Dibenzoylthylen dar (**Abbildung 80**).

Die Dyade **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** und der Komplex **PhCC-Pt-Pyra** wurden als Photosensibilisatoren in der Photooxidation von DPF getestet (**Abbildung 80**) und es konnte bereits bei 8 min voller Umsatz detektiert werden

Dies zeigt, dass beide Verbindungen für Photooxidationen mit kurzer Reaktionszeit geeignete Photosensibilisatoren darstellen.

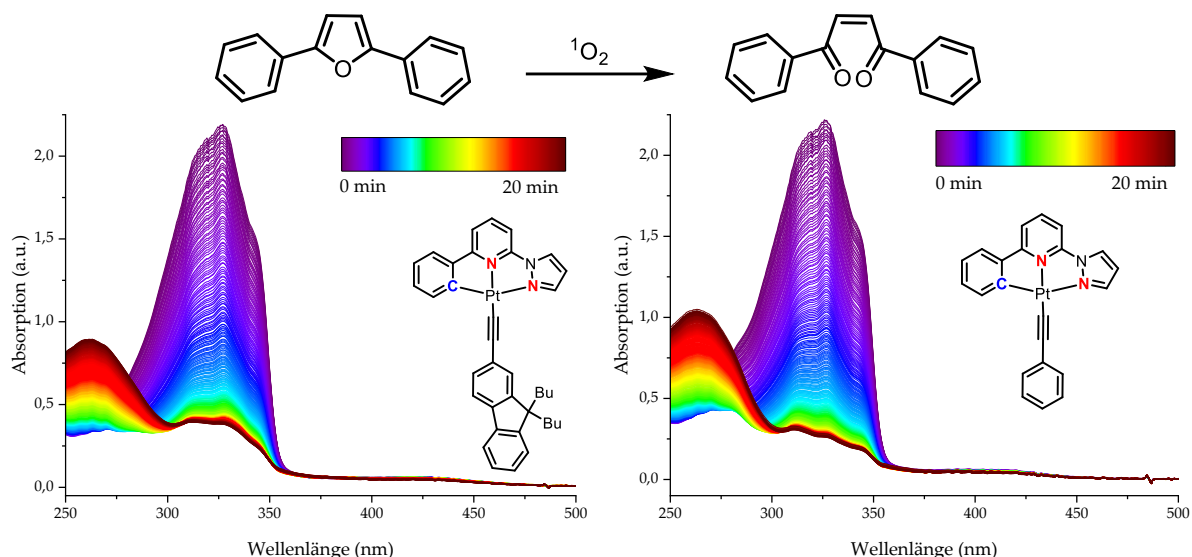


Abbildung 80. Reaktionsschema der Singulett-Sauerstoff-basierten Photooxidation von DPF zu 1,2-Dibenzoylthylen (oben). Veränderung der Absorption über die Reaktionszeit mit **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** (links) oder **PhCC-Pt-Pyra** (rechts) als Photosensibilisatoren. Die Reaktion wurde in CH_2Cl_2 durchgeführt mit einem Verhältnis von 25:1 von DPF zu Photosensibilisator. Die Reaktion wurde mit einer Xe-Lampe mit 0,5-OD-Filter und 380 nm Langpass-Filter angeregt.

Anhand des Erscheinens der Bande bei 260 nm und dem Verschwinden der Bande bei 327 nm kann der Fortschritt der Reaktion verfolgt werden. Die Kinetik der Reaktion kann durch das Auftragen der des natürlichen Logarithmus der Konzentrationsänderung C_t/C_0 gegen die Reaktionszeit t bestimmt werden (Gleichung (8)). Unter der Annahme, dass es sich bei der Reaktion um eine Reaktion Pseudo erster Ordnung handelt, kann durch eine lineare Anpassung die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion bestimmt werden.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt$$

(8)

Mit: C_t : zeitabhängige Konzentration, C_0 : Startkonzentration, k : Geschwindigkeitskonstante, t : Reaktionszeit.

Aus der linearen Anpassung ergibt sich für **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** eine Geschwindigkeitskonstante von $4,65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und eine leicht schneller Geschwindigkeitskonstante von $5,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für **PhCC-Pt-Pyra**. Die leicht erhöhte k vom Phenylacetylid-Komplex lässt mit der höheren Singulett-Sauerstoff Quantenausbeute des Komplexes erklären.

Um zu untersuchen, wie gut beide Verbindungen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen als Photosensibilisator funktionieren, wurde die Katalyse mit verschiedenen Langpass-Filtern (380, 400, 420, 435, 460 und 500 nm) wiederholt (Anhang). Die Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Wellenlängen wurden in **Abbildung 81** geplottet.

Es ist zu erkennen, dass während der Phenylacetylid-Komplex bei 380 nm noch eine leicht höhere Geschwindigkeitskonstante als die Dyade aufweist, sich der Trend für höhere Wellenlängen umkehrt. So zeigt die Reaktion mit **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** bei 420 und 435 nm deutlich größere Geschwindigkeitskonstanten als mit **PhCC-Pt-Pyra** (2,75 und 2,19 zu 1,98

und $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Dies kann auf die verbesserte Absorption der Dyaden in dieser Region aufgrund der bathochromen Verschiebung der L'LCT-Bande zurückgeführt werden.

Bei 500 nm zeigen beide Verbindungen keine katalytische Aktivität mehr, da sie in diesem Wellenlängenbereich nicht mehr absorbieren.

Die gesteigerten Geschwindigkeitskonstanten der Dyade bei längeren Wellenlängen verdeutlichen, dass das Konzept Donoren in cyclometallierte Pt(II)-Komplexe einzuführen, um ihre Photosensibilisator-Eigenschaften bei hohen Wellenlängen zu verbessern, funktioniert.

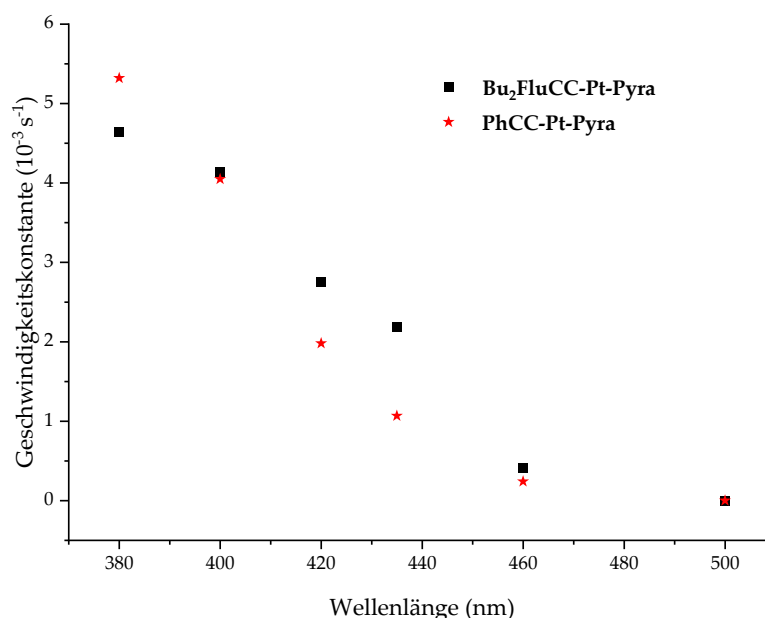


Abbildung 81. Geschwindigkeitskonstanten der Photooxidation von DPF zu 1,2-Dibenzoylthylen in CH_2Cl_2 mit 4mol% **PhCC-Pt-Pyra** oder **Bu₂FluCC-Pt-Pyra**. Anregung erfolgte mit einer Xe-Lampe unter Verwendung verschiedenen Langpass-Filtern (380, 400, 420, 435, 460 und 500 nm).

Um zu analysieren, ob die Katalysator-Konzentration verringert werden kann wurde die Photooxidation von DPF mit einer Katalysatorladung von 1 mol% wiederholt (**Abbildung 82**). Die Verringerung der Katalysator Konzentration hat eine Verlängerung der Reaktionszeit von 8 auf 20 min zu Folge, was auf eine der verringerten Konzentration entsprechenden verringerte Geschwindigkeitskonstante von $1,59 \cdot 10^{-3}$ im Vergleich zu $4,65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ zurückzuführen ist.

Dies zeigt, dass auch mit einer verringerten Katalysator Konzentration gearbeitet werden kann, jedoch sollte die Konzentration vor dem Hintergrund der Photodegradation des Katalysators nicht zu weit verringern werden.

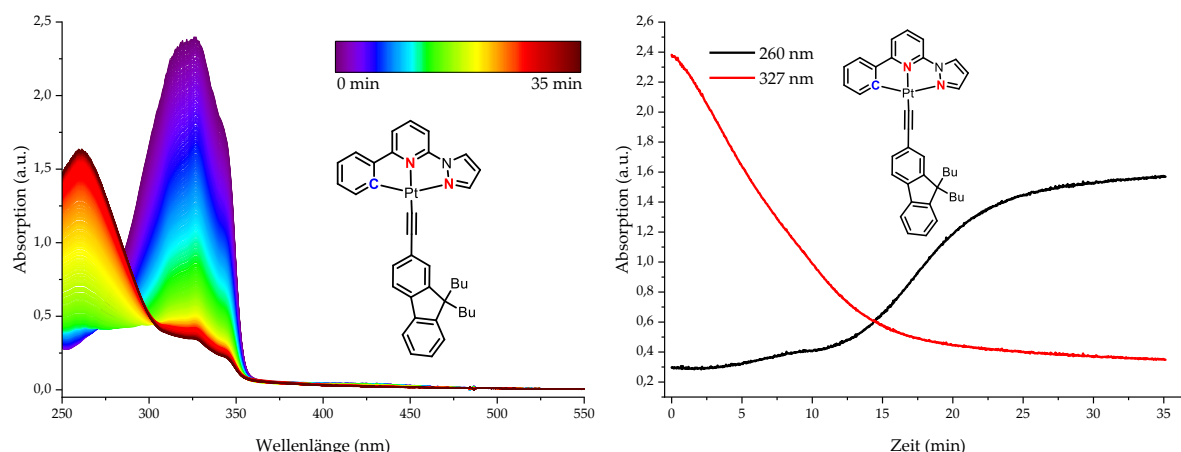


Abbildung 82. Veränderung der Absorption über die Reaktionszeit der Photooxidation von DPF zu 1,2-Dibenzoylthylen mit **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** als Photosensibilisator. Die Reaktion wurde durchgeführt in CH₂Cl₂ mit einem Verhältnis von 100:1 von DPF zu **Bu₂FluCC-Pt-Pyra**. Die Reaktion wurde angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5-OD-Filter und 380 nm Langpass-Filter.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Einführen von Donoren die Fähigkeit als Photosensibilisator bei längeren Wellenlängen zu fungieren verbessern kann, was in höheren Geschwindigkeitskonstanten quantifizierbar ist.

Es konnte festgestellt werden, dass die Art des Donors einen starken Einfluss auf die Singulett-Sauerstoff Quantenausbeute und somit auf die Eignung als Photosensibilisator hat. Lumineszenz-Quantenausbeuten und Phosphoreszenz-Lebensdauern erwiesen sich zwar als nützliche Hinweise auf die Eignung als Photosensibilisator, jedoch lassen sich Trends nicht auf die Singulett-Sauerstoff Quantenausbeute übertragen.

Bu₂FluCC-Pt-Pyra und PhCC-Pt-Pyra stellten sich über längere Zeiträume (ca. 20 min) als nicht photostabil heraus und degradieren über eine Photooxidation unter Abspaltung des Acetylid-Co-Liganden, weswegen die Verbindungen nicht geeignet für langandauernde Reaktionen (> 1 h) sind.

In Zukunft müsste untersucht werden wie die Photooxidation der Dyaden verhindert bzw. gehemmt werden kann.

Tabelle 10. Photokatalytische Kenngrößen der Dyaden NMeCbzCC-Pt-Py, NMeCbzCC-Pt-Pyra, PheCC-Pt-Pyra, Bu₂FluCC-Pt-Pyra und PhCC-Pt-Pyra.

	Φ_{Δ} CH ₂ Cl ₂ (%)	Φ_{Δ} MeCN (%)	Φ_{Δ} MeCN-d ₃ (%)	k (380 nm) 10 ⁻³ s ⁻¹	k (400 nm) 10 ⁻³ s ⁻¹	k (420 nm) 10 ⁻³ s ⁻¹	k (435 nm) 10 ⁻³ s ⁻¹	k (460 nm) 10 ⁻³ s ⁻¹
NMeCbzCC-Pt-Pyra	16,6	15,2	-	-	-	-	-	-
NMeCbzCC-Pt-Py	12,3	0	-	-	-	-	-	-
PheCC-Pt-Pyra	35,8	24,1	-	-	-	-	-	-
Bu ₂ FluCC-Pt-Pyra	67,2	40,2	34,4	4,65	4,14	2,75	2,19	0,41
PhCC-Pt-Pyra	60,7	-	43,2	5,32	4,05	1,98	1,07	0,23

Alle Messungen wurden in CH₂Cl₂ durchgeführt. ^a Bei multiexponentiellen Zerfall wurde die Amplituden gewichtete Durchschnittslebensdauer angegeben. ^b Messungen bei 77 K wurden in 2-Methyl-THF gemessen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Dyaden bestehend aus einem Pt(II)-Komplex mit cyclometallierten CNN-Liganden und einem organischen Chromophor synthetisiert. Ziel der Arbeit war es die Absorption der Dyaden im sichtbaren Bereich zu verbessern, indem eine Anregungsübertragung (Energietransfer, ET) vom organischen Chromophor als Donor zum Pt(II)-Komplex als Akzeptor stattfindet. Die Dyaden wurden vor dem Hintergrund einer Anwendung als $^1\text{O}_2$ -Photosensibilisator hergestellt. Die Dyaden wurden elektrochemisch und spektroskopisch auf ihre Eignung als Photosensibilisatoren untersucht und die vielversprechendsten Komplexe wurden beispielhaft als Photosensibilisatoren getestet.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der Einfluss des CNN-Ligandens als Akzeptoren untersucht. Hierfür wurden ausgehend vom „Standard-Komplex“ **NMeCbzCC–Pt–Py** vier Derivate synthetisiert, indem entweder die CN-Einheit des Liganden (Phenyl gegen 2-Thiophenyl oder 2-Naphtyl) oder die NN-Einheit des Liganden (Pyridin gegen 1-Pyrazolyl oder 2-Thiazolyl) substituiert wurde (**Abbildung 83**).

Elektrochemische Messungen haben ergeben, dass durch eine Substitution der NN-Einheit die Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO-Energie) der Dyade modifiziert werden kann, während eine Substitution der CN-Einheit die LUMO-Energie der Dyade kaum beeinflusst. Mittels DFT-Berechnungen konnte bestimmt werden, dass dies an der Lokalisierung des LUMOs auf der NN-Einheit der Dyade liegt. Die kombinierte Analyse der Dyaden mittels elektrochemischer Messungen und DFT-Berechnungen haben außerdem gezeigt, dass das energetisch niedrigste besetzte Molekülorbital (HOMO) der Dyaden auf der Donor-Einheit 2-Ethynyl-9-Methyl-Carbazol (**NMeCbzCCH**) sowie im d_{yz} -Orbital des Platins lokalisiert ist. Daraus resultiert, dass die HOMO-Energie der Dyaden synthetisch primär über die Donor-Einheit beeinflusst werden kann. Zusätzlich lässt sich die HOMO-Energie aufgrund der Metallbeteiligung auch über den CNN-Liganden beeinflussen, da die NN-Einheit als Akzeptor die Elektronendichte am Platin verringern und die CN-Einheit als σ -Donor die Elektronendichte am Platin erhöhen kann. Dies lässt sich gut an der erschwerten ersten Oxidation von **NMeCbzCC–Pt–Pyra** gegenüber **NMeCbzCC–Pt–Py** sowie am kathodischen Shift des Phenylacetylid-Komplexes **PhCC–Pt–Naph** gegenüber **PhCC–Pt–Py** beobachten.

Resultierend aus der Lokalisation des HOMOs auf der Donor-Einheit und des LUMOs auf der NN-Einheit des CNN-Ligandens ergibt sich als energetisch niedrigster Übergang ein Ligand'-zu-Ligand-Charge-Transfer (L'LCT), welcher entsprechend durch die Veränderung der HOMO- und LUMO-Energien verschoben werden kann. Da sich die LUMO-Energie deutlich stärker verschieben lässt als die HOMO-Energie, kann die Energie des langwelligsten Übergangs der Dyaden am effektivsten über die Substitution der NN-Einheit des Liganden beeinflusst werden. So ist die L'LCT-Bande für die Dyade **NMeCbzCC–Pt–Tz** aufgrund des energetisch niedriger liegenden LUMOs als **NMeCbzCC–Pt–Py** bathochrom verschoben, während sie für die Dyade **NMeCbzCC–Pt–Pyra** aufgrund des energetisch höher liegenden LUMOs hypsochrom verschoben ist.

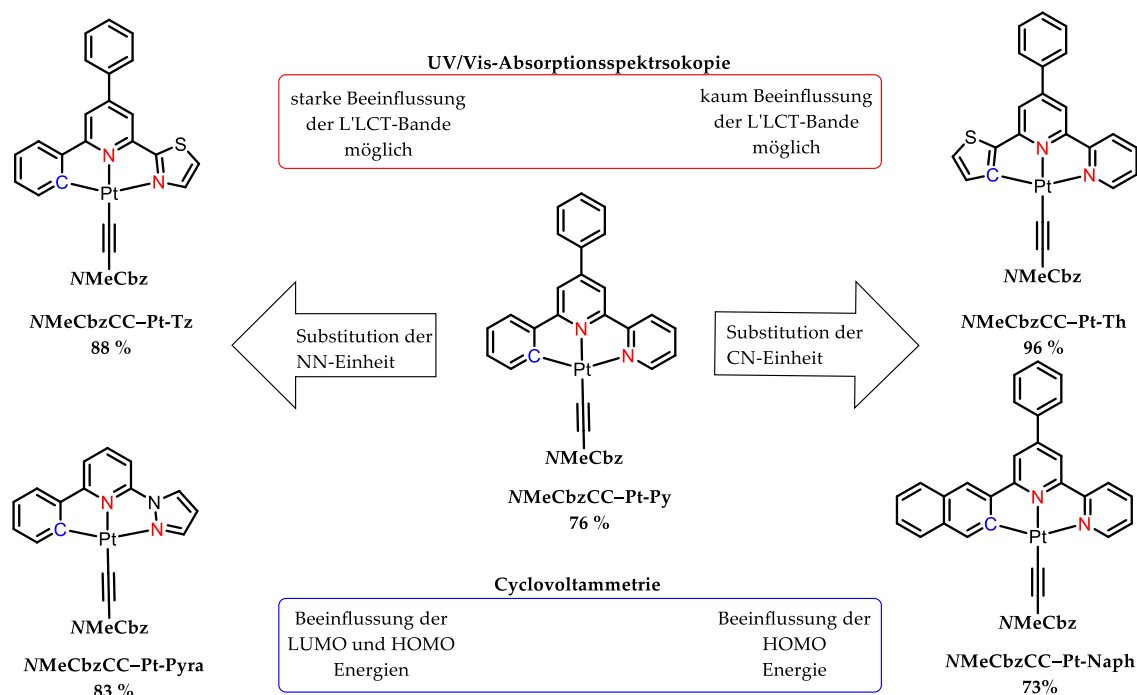


Abbildung 83 Struktur und Ausbeuten der Dyaden mit verschiedenen CNN-Liganden, sowie der Einfluss der Modifikation auf die elektrochemischen und Absorptionseigenschaften.

In CH_2Cl_2 -Lösung zeigen alle fünf Dyaden duale Emission mit einer Fluoreszenz der Carbazol-Donor-Einheit und einer Phosphoreszenz des Komplexes. DFT-Berechnungen ergaben eine starke L'LCT-Beteiligung des T_1 -Zustands der Dyaden (**Abbildung 84**). Aufgrund des hohen CT-Charakters der Emission zeigten die Dyaden eine hohe Affinität gegenüber Quenchung mit koordinierenden Lösungsmitteln. Eine Verschlechterung der Akzeptor-Eigenschaft der NN-Einheit wie für die Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** oder eine Erhöhung des σ -Donor-Charakters der CN-Einheit wie für die Dyade **NMeCbzCC-Pt-Th** führt zu einem verringerten L'LCT-Charakter des T_1 -Zustands und damit einhergehend zu weniger Quenchung der Phosphoreszenz durch koordinierende Lösungsmittel.

Dies spiegelt sich auch in den gemessenen Photolumineszenz-Quantenausbeuten der Dyaden wider, wo für die Dyade mit dem höchsten L'LCT-Charakter im T_1 die niedrigsten Photolumineszenz-Quantenausbeuten gemessen werden konnten.

Die höchste Photolumineszenz-Quantenausbeute konnte für die Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** mit 12,6 % gemessen werden, was auf eine effiziente Besetzung des T_1 -Zustands hindeutet. Außerdem zeigt die Dyade die längste Phosphoreszenz Lebensdauer mit 5,36 μs . Aufgrund dessen wurde der Pyrazol-Ligand als vielversprechendster CNN-Ligand für einen Dyaden-Photosensibilisator ausgemacht.

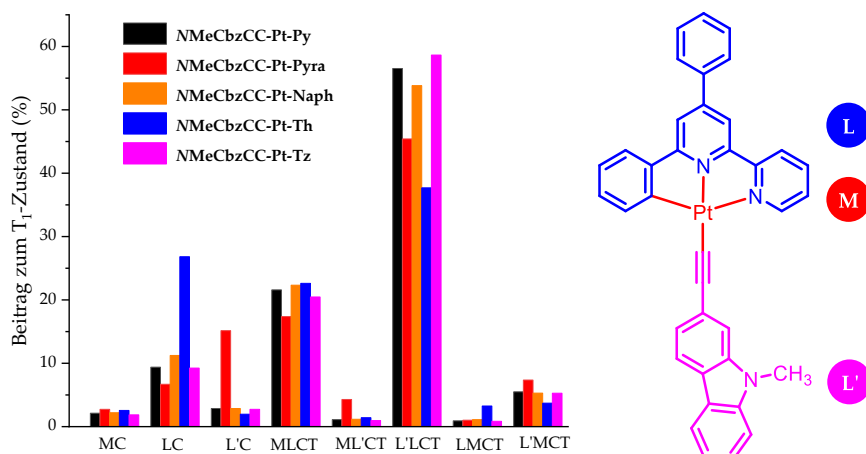


Abbildung 84. Zusammensetzung des T_1 -Zustands der Dyaden **NMeCbzCC-Pt-Py**, **NMeCbzCC-Pt-Pyra**, **NMeCbzCC-Pt-Naph**, **NMeCbzCC-Pt-Th** und **NMeCbzCC-Pt-Tz** in die Beteiligungen: MC (Metall-zentriert), LC (Liganden-zentriert), L'C (Donor-zentriert), MLCT (Metal-zu-Ligand-Charge-Transfer), ML'CT (Metall-zu-Donor-Charge-Transfer), L'LCT (Donor-zu-Ligand-Charge-Transfer), LMCT (Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer) und L'MCT (Donor-zu-Metall-Charge-Transfer) (rechts). Schematische Unterteilung der Dyaden am Beispiel der Dyade **NMeCbzCC-Pt-Py**. Die Berechnungen wurden durchgeführt mit Hilfe des *TheoDORE* Pakets.^[94]

Nachdem der Akzeptor optimiert worden ist, wurde versucht, den Einfluss der Donor-Einheit der Dyaden zu evaluieren. Hierfür wurden vier Dyaden mit Pyrazol-CNN-Ligand und verschiedenen Donoren (Pyren **PyrCCCH**, Naphthalimide **ⁱPrNICCH**, Fluoren **Bu₂FluCCCH** und Phenanthren **PheCCCH**) synthetisiert und mit **NMeCbzCC-Pt-Pyra** verglichen (**Abbildung 85**). Zusätzlich wurden zwei Dyaden mit Thiazol- und Pyridin-CNN-Ligand synthetisiert, um zu überprüfen, ob sich die für die Pyrazol-Komplexe aufgestellten Trends auf andere Liganden-Systeme übertragen lassen.

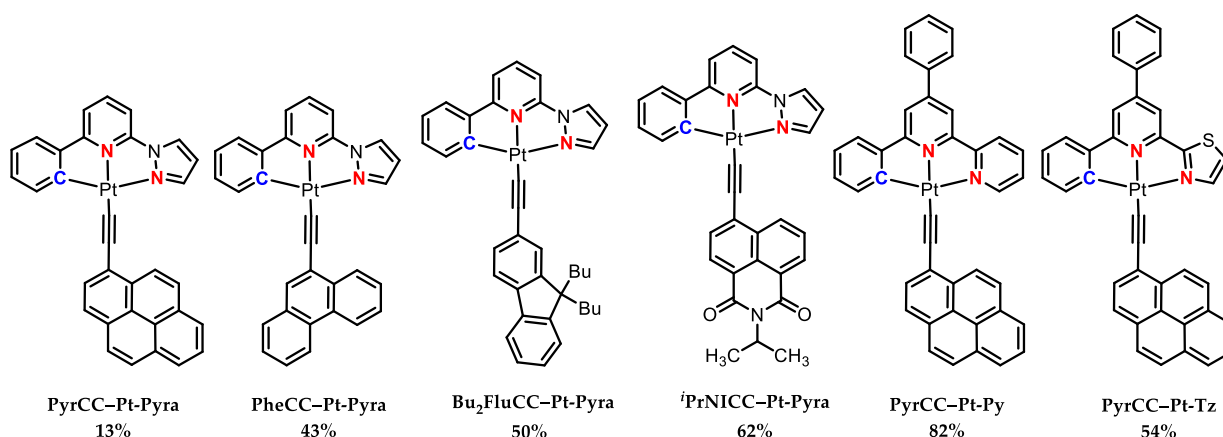


Abbildung 85. Struktur und Ausbeuten der Dyaden mit verschiedenen Donoren.

Da das HOMO der Dyaden auf der Donor-Einheit sowie dem d_{yz} -Orbital des Platins lokalisiert ist lässt sich über die Donor-Einheit die HOMO-Energie der Dyade modifizieren. Cyclovoltammetrie der Dyaden zeigt, dass der Donor nicht nur über σ -Donierung sondern auch über π -Rückbindung die HOMO-Energie der Dyade beeinflusst. Die beiden Eigenschaften wirken sich diametral auf die HOMO-Energie der Dyade aus. Während eine verbesserte σ -Donierung zu einer Destabilisierung des HOMOs führt sorgt eine verbesserte π -Rückbindung zu einer Stabilisierung. Anhand dieses Zusammenspiels sorgt **Bu₂FluCCCH** für die höchste und **ⁱPrNICCH** für die niedrigste HOMO-Energie.

So kann durch das Einführen eines starken σ -Donors die L/LCT-Bande bathochrom gegenüber der L/LCT-Bande des Phenylacetylid-Pyrazol-Komplexes verschoben werden und die Absorbanz im sichtbaren Spektrum verbessert werden.

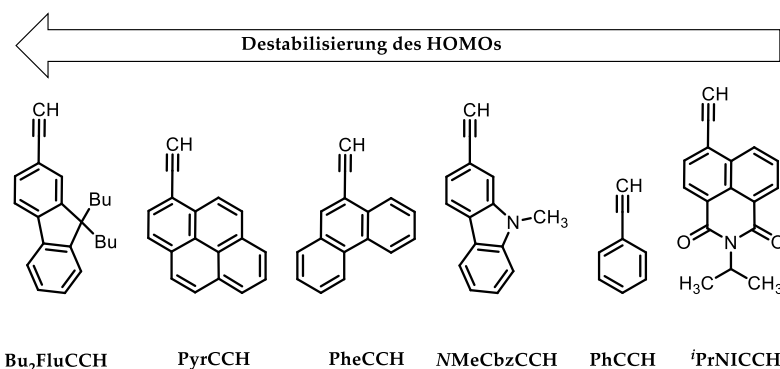


Abbildung 86. Einfluss der verschiedenen Donoren auf die HOMO-Energie der Dyade.

Vergleichbar zum **NMeCbzCC–Pt–Pyra** zeigen die Dyaden duale Emission mit einer Donor-basierten Fluoreszenz und einer Komplex-basierten Phosphoreszenz. **Bu₂FluCC–Pt–Pyra** zeigt die intensivste Phosphoreszenz im Verhältnis zur Fluoreszenz, was sich in der höchsten gemessenen Photolumineszenz-Quantenausbeute von 20,9 % äußert. Das niedrigste Phosphoreszenz zu Fluoreszenz Verhältnis zeigt **iPrNICC–Pt–Pyra**, welche bei rt keine detektierbare Phosphoreszenz zeigt. Es zeigt sich, dass ein Co-Ligand der eher die HOMO-Energie der Dyade stabilisiert, die Photolumineszenz-Quantenausbeute verringert. Zusätzlich beeinflusst die Donor-Triplett-Energie die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Dyade. In **PyrCC–Pt–Pyra** sorgt die niedrige Donor-Triplett-Energie für einen umgekehrten Energietransfer vom Komplex zum Donor, was zu einer Quenchung der Platin-Phosphoreszenz führt (**Abbildung 87**).

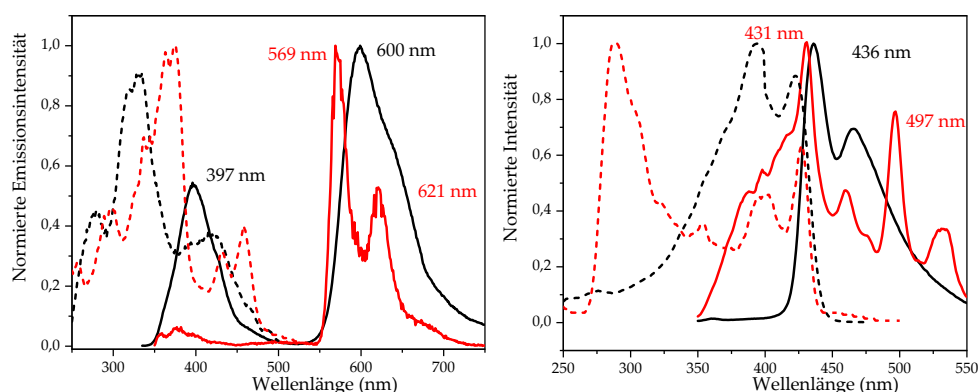


Abbildung 87. Emissionsspektren der Dyaden **PyrCC–Pt–Pyra** (links) und **iPrNICC–Pt–Pyra** (rechts). Gemessen in CH_2Cl_2 bei rt unter Argon (schwarz) oder in 2-MeTHF bei 77 K (rot). In gestrichelt sind die Anregungsspektren gezeigt.

Neben dem Einfluss der Donor- und Akzeptor-Einheit wurde der Einfluss der Verknüpfungsart und Verknüfungsposition der beiden Einheiten untersucht. Hierfür wurden drei Dyaden hergestellt, bei denen der Donor (Fluoren, Phenanthren und Carbazol) an den zentralen Pyridinring des CNN-Liganden gebunden ist (**Abbildung 88**). Als CNN-Ligand wurde aufgrund synthetischer Hindernisse der Thiazol-Ligand verwendet. Um zu sehen, ob sich der Einfluss der Verknüfungsposition auf andere Komplexe übertragen

lässt wurde eine Vergleichsdyade mit Pyridin-CNN-Ligand und Carbazol-Donor synthetisiert.

Der Einfluss der Art der Verknüpfung wurde außerdem analysiert, indem eine Dyade mit Carbazolat-Co-Ligand und Pyrazol-CNN-Ligand synthetisiert wurde und mit der Dyade **NMeCbzCC-Pt-Pyra** verglichen wurde.

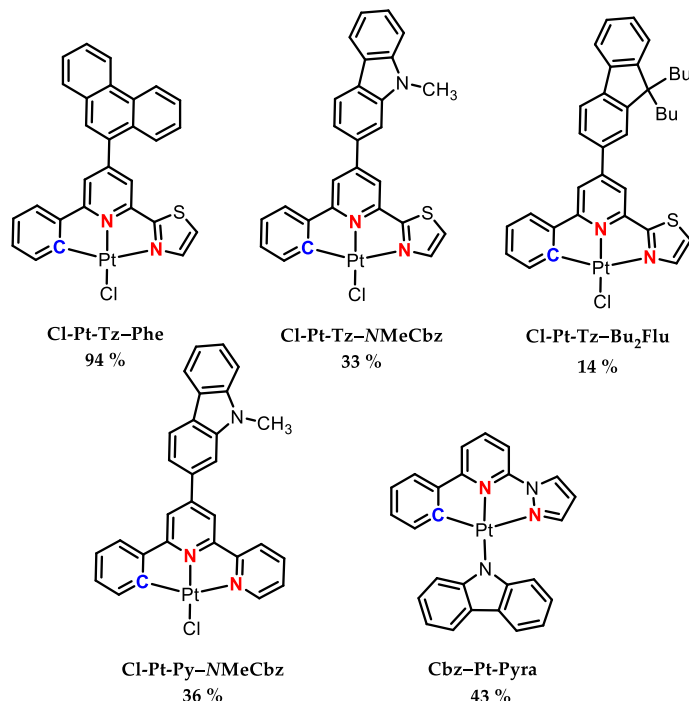


Abbildung 88. Struktur und Ausbeuten der Dyaden mit Donoren im Liganden-Gerüst sowie eine Dyade, die über eine *N*-Donor-Funktion mit dem Donor verknüpft ist.

Die Verknüpfung der Donor-Einheit im Liganden-Gerüst sorgt dafür, dass der Donor weder das HOMO noch das LUMO der Dyade beeinflusst, sodass die langwelligste Absorption der Dyaden bei vergleichbarer Energie wie für Chlorido-Komplexe ohne Donor gefunden werden kann. Das bedeutet, dass die Einbettung des Donors in das Liganden-Gerüst nicht geeignet ist, um die Absorbanz im sichtbaren Bereich zu verbessern.

Cbz-Pt-Pyra hingegen zeigt eine Destabilisierung des HOMOs aufgrund des σ -donierenden Charakters des Carbazolats, woraus eine stark bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande resultiert. Daraus lässt sich ableiten, dass die Verwendung einer stärker donierenden Verbindung zwischen Donor und Akzeptor zu einer verbesserten Absorbanz im sichtbaren Bereich führt.

Das Emissionsverhalten der Dyaden mit Donor im Liganden-Gerüst ist vergleichbar mit den Dyaden, in denen der Donor über ein Acetylid ans Platin gebunden ist. Es kann jeweils eine Phosphoreszenz und Fluoreszenz beobachtet werden, wobei die Donor-basierte Fluoreszenz aufgrund der Integration in das Liganden-Gerüst deutlich bathochrom verschoben ist. Auffällig ist, dass die Dyaden ähnliche Quantenausbeuten wie ihre unsubstituierten Phenylacetylid-Analoga aufweisen, obwohl Chlorido-Komplexe allgemein schlechter emittieren. Dies deutet daraufhin, dass die Integration eines Donors im Ligandengerüst zwar nicht die Absorbanz im sichtbaren Bereich verbessert aber die Effizienz der Emission erhöht.

Cbz-Pt-Pyra zeigt unter Bestrahlung eine Photodegradation. Laut DFT-Berechnungen führt der stärkere Donor zu einem deutlich erhöhten dissoziativen L'LCT-Charakter des T_1 -Zustands.

Abschließend wurden die vielversprechendsten Dyaden **NMeCbzCC-Pt-Pyra**, **NMeCbzCC-Pt-Py**, **PheCC-Pt-Pyra**, **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** und der Komplex **PhCC-Pt-Pyra** auf ihre Eignung als Photosensibilisator getestet. Hierfür wurde die Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute der Komplexe gemessen, wobei für den Komplex **PhCC-Pt-Pyra** und die Dyade **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** die höchsten Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten mit 43,4 und 34,4 % detektiert werden konnten (**Abbildung 89**). Die beiden Verbindungen konnten in der Photooxidation von 2,5-Diphenyl-furan erfolgreich eingesetzt werden, wobei der Komplex **PhCC-Pt-Pyra** bei Anregungswellenlängen von < 400 nm effizienter und die Dyade **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** bei Anregungswellenlängen von > 400 nm effizienter ist. Ab einer Anregungswellenlänge von 500 nm konnte keine Katalyse mehr beobachtet werden. Zusätzlich konnte für Verbindungen bei längerer Bestrahlung eine Photooxidation beobachtet werden.

Somit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass Dyaden aus Pt(II)CNN-Komplexen in der Photokatalyse als Photosensibilisatoren eingesetzt werden können und, dass ein Donor die Effizienz der Katalyse im sichtbaren Bereich verbessern kann.

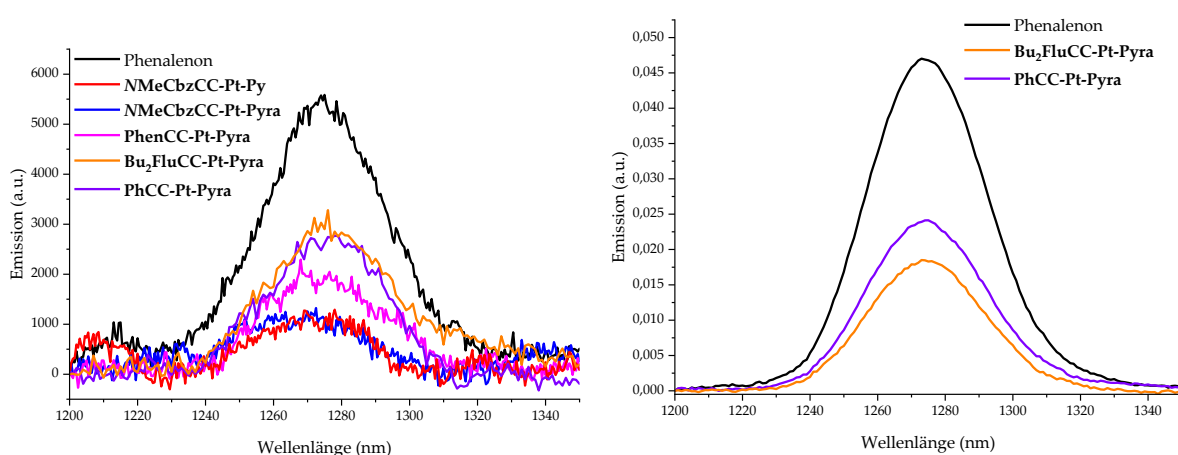


Abbildung 89. NIR-Emission von $^1\text{O}_2$ in Gegenwart der Photosensibilisatoren Phenalenon (schwarz), NMeCbzCC-Pt-Py (rot), NMeCbzCC-Pt-Pyra (blau), PheCC-Pt-Pyra (magenta), Bu₂FluCC-Pt-Pyra (orange) und PhCC-Pt-Pyra (violett). Gemessen in CH_2Cl_2 (links) und MeCN-d_3 (rechts) mit einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

In Zukunft muss versucht werden, die Photodegradation der Dyaden zu verhindern. Da es sich dabei um eine Photooxidation handelt, könnte versucht werden, die Absorbanz im sichtbaren Bereich eher durch eine Stabilisierung des LUMOs statt einer Destabilisierung des HOMOs zu erreichen. Hierfür müsste die NN-Einheit des CNN-Liganden modifiziert werden, wobei Benzothiazol, Pyrazin oder Quinolin Möglichkeiten wären um die LUMO-Energie zu verringern (**Abbildung 90**). Da die Verknüpfung des Donors im Liganden-Gerüst die HOMO-Energie nicht beeinflusst, jedoch einen positiven Effekt auf die Quantenausbeute der Dyaden hat ist dies eine vielversprechende Variante, ohne die Photooxidation zu begünstigen. Außerdem muss untersucht werden, ob andere Co-Liganden wie Chloride die Photooxidation verhindern oder verlangsamen können.

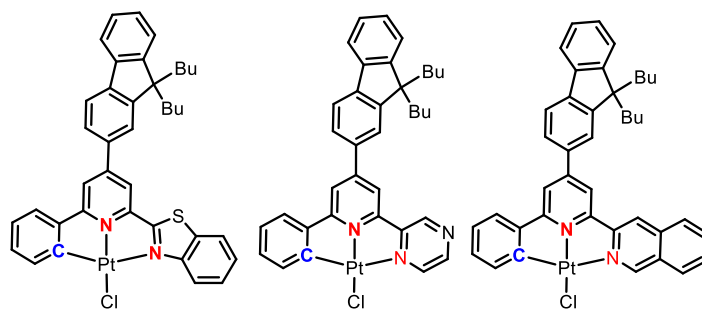


Abbildung 90. Mögliche Dyaden mit niedriger LUMO-Energie und erhöhter Photostabilität.

8. Experimental Teil

8.1. Messgeräte und Methoden

Lösungsmittel und Chemikalien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden bei folgenden Anbietern erworben: abcr, Acros, Alfa Aesar, BLDpharm, Carbolution, Merck und TCI und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lösungsmittel wurden von Fisher Scientific in technischer oder HPLC-Qualität gekauft. Trockenes THF wurde frisch über einer Na/K-Legierung und trockenes Triethylamin wurde über CaH_2 destilliert. Die restlichen trockenen Lösungsmittel wurden als Acrosealed-Flaschen über Molsieb erworben. Reaktionen, welche luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind wurden mittels *Schlenk*-Techniken unter einer Argon Atmosphäre durchgeführt. Das Argon wurde von der Firma Linde in einer Reinheit von 99,998% erworben.

Mikrowelle

Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung wurden mithilfe eines CEM Discover 2.0 Mikrowellengerät von CEM durchgeführt. Als Reaktionsgefäße wurden Pyrex-Gläser (35 mL) mit Pop-on-Deckeln verwendet. Die Druckabdichtung erfolgte durch einen automatischen Deckel mit einem Sicherheitsdruck von 20,7 bar. Nach Ende der Reaktionen wurde das Reaktionsgefäß durch einen externen Druckluftstrom auf 50 °C abgekühlt.

NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln (CDCl_3 , CD_2Cl_2 und DMSO-d_6) der Firma deuterio an einem Bruker Avance II 300 MHz (BBFO 5 mm Probenkopf mit z-Gradient), Bruker Avance III 500 MHz (TCI Prodigy 5 mm Probenkopf mit z-Gradient) oder an einem Bruker Avance II+ 600 MHz (TBI 5 mm Probenkopf mit z-Gradient) Spektrometer aufgenommen und auf TMS referenziert. Zur Auswertung der Spektren wurde die Software Topspin 4.5.0 von Bruker verwendet.

Massenspektrometrie

HR-ESI-MS Messungen wurden an einem Thermo Scientific LTQ OrbitrapXL Massenspektrometer mit FTMS Analyzer gemessen.

UV/Vis Absorptionsspektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem Cary60 und Cary50 der Firma Varian Medical Systems gemessen. Die Messungen wurde in einer Quartz Küvette mit einer Ganglänge von 1 cm bei Raumtemperatur aufgenommen. Alle Spektren wurden Baseline-korrigiert. Die Daten wurden ausgewertet mit der Software Origin 2025.

Cyclo Voltammetrie

CV-Messungen wurden in einer 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ THF oder CH_2Cl_2 Lösung gemessen. Die Messungen erfolgten in einer Dreielektroden-Anordnung (Platin-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Glas/Kohlenstoff-Arbeitslektrode) bei Raumtemperatur und einer Geschwindigkeit von 100 mV/s unter Verwendung eines Metrohm $\mu\text{Stat}400$ Potentiostaten. Alle Messungen wurden gegen Ferrocen/Ferrocenium referenziert. Die Daten wurden ausgewertet mit der Software Origin 2025.

SEC-Messungen

Spektroelektrochemische Messungen wurden in einer optically-transparent-thin-layer-electrochemically-cell (OTTLE-Zelle)^[106] in einer 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ -MeCN-Lösung durchgeführt. Für die Messung wurde das Potenzial sukzessive in

0,1 V Schritten erhöht oder verringert und nach 30 s Wartezeit ein UV/Vis-Absorptionsspektrum aufgenommen.

Lumineszenz-Spektroskopie

Alle Lumineszenz-Spektren wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Strassert von Dr. Iván Maisuls gemessen. Stationäre Anregungs- und Emissionsspektren wurden in Uvasol® Lösungsmitteln der Firma Merck an einem FluoTime 300 (Picoquant) gemessen. Das Spektrometer war ausgestattet mit einer 10 W Xe-Blitzlampe (200-1100 nm) mit Wiederholungsraten von 1-300 MHz, einer 300 W ozonfreien Xe-Lampe (200-1100 nm), einem Diodenlaser mit einer Pulsbreite von < 20 ps (betrieben durch einen *PDL-820 „Sepia II“* Laser-Treiber mit Repititionsraten von bis zu 80 MHz und einem Burst-Modus für schwache Abklingvorgänge, einem Doppelgitter-Anregungsmonochromator (*Czerny-Turner*, Blaze-Wellenlänge: 300 nm, 1200 Gitterlinien/mm), *Glan-Thompson* Polarisator und zwei Emissionsmonochromatoren (*Czerny-Turner*, mit wählbaren Doppelgitter bei 500 nm mit 2,7 nm/mm Dispersion und 1200 Linien/mm, oder Einzelgitter bei 1250 nm mit 5,4 nm/mm Dispersion und 600 Linien/mm) mit Schlitzbreiten zwischen 7mm und 25 μ m. Ebenfalls war das Spektrometer mit zwei Detektoren, einem H10330C-45-C3 mit NIR-Detektor von Hamatsu mit einem Signallaufzeitunterschied FWHM von 0.4 ns, (950–1700 nm), sowie einem PMA Hybrid-07 von PicoQuant mit einem Signallaufzeitunterschied FWHM von < 50 ps, 200-850 nm. Es wurden entweder Probenhalter mit *Peltier* Element (-15 °C bis 110 °C) oder Probenhalter mit einstellbarer Frontfläche verwendet. Lebensdauern der Emission sowie Spektren im stationären Zustand wurden entweder im MCS-Modus mit einem TimeHarp 260 (für Lebensdauern bis zu mehreren ms) oder im TCSPC-Modus mit einem PicoHarp 300 (für Lebensdauern von 4 ps). Die Intensität der Anregungsquelle wurde in den Anregungs- und Emissionsspektren mittels Standardkorrekturkurven korrigiert. Eine Kalibrierung der IRF wurde für Lebensdauern im ns Bereich mit Hilfe einer Ludox®-Dispersion durchgeführt. Die Lebensdauern wurden mit der Software EasyTau 2 von PicoQuant analysiert. Anhand der Reduzierung der Chi-Quadrat-Funktion wurde die Qualität der Anpassung überprüft.

Photolumineszenz Quantenausbeute

An einem Hamatsu Photonics Absolut PL Quantenausbeute Gerät C9920-02 wurden die Photolumineszenz Messungen durchgeführt. Das Gerät war mit einer 150 W L9799-01 CW Xe-Lampe, einem C7473 photonischen Mehrkanalanalysator, einem Monochromator und einer *Ulbricht-Kugel* ausgestattet. Zur Auswertung wurde die Software U6039-05 von Hamamatsu Photonics verwendet.

Quantenmechanische Rechnungen

Alle DFT-Berechnungen wurden unter Verwendung der Software Gaussian 16 angefertigt.^[107] Für die Atome wurde der Basissatz PBE1PBE oder B3LYP verwendet.^[108] Eine Grimme D3 Korrektur sowie conductor-like-polarizable-continuum-model (CPCM) wurden angewendet.^[109] Die Orbital-Iso-Oberflächen wurden auf Basis der Single-Point-Calculations erstellt und die Visualisierung mittels der Software ChemCraft mit einem Konturwert von 0,05 angefertigt. Mithilfe des *TheoDORE*-Paket^[94] Der T_1 -Zustand wurde auf seine Zusammensetzung untersucht.

Photokatalyse und Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute

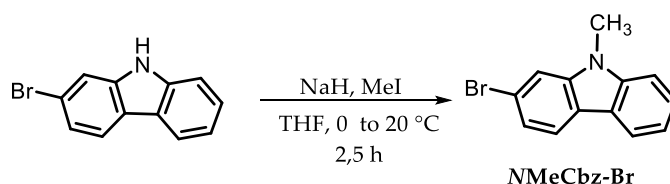
Die Photokatalyse wurde in einer Quartz-Küvette mit einer Schichtdicke von 1 cm und mit Magnetrührfisch ausgestattet durchgeführt. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Avantes Ava-Spec-ULS2048CL-EVO mit DH-S-BAL Deuterium/Halogen-Lichtquelle gemessen. Die Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 1,5 ms und Durchschnittlich 100 Scans gemessen. Der Streulicht-Korrekturfaktor lag bei 1,000. Die Probe wurde mit einer

150 W Xe-Lampe der Firma LOT-QuantumDesign GmbH, LSE140/160.25C und einem 0,5 OD-Filter angeregt.

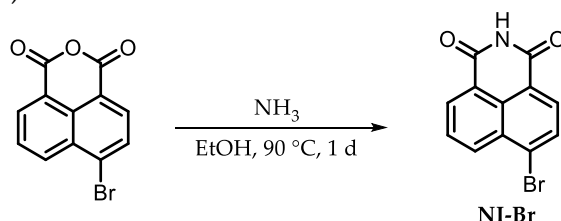
Die Singulett-Sauerstoff-Emission wurde mit einem HoribaFluoroMax+ mit solid-state DSS-Detektor (DSS IR FLIGA 1.7, Indiumgalliumarsenid Photodiode) gemessen.

8.2 Synthesevorschriften

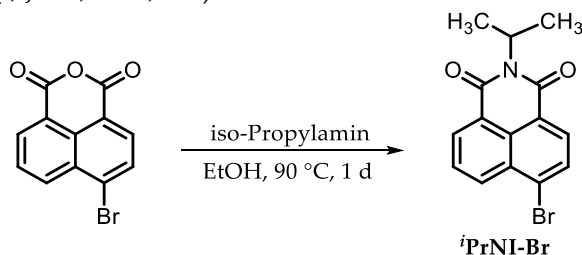
8.2.1 Synthese der Donormoleküle



1,50 g 2-Bromo-Carbazol (6,10 mmol, 1,00 Äq.) wurden in 20 mL THF gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. 0,45 g 60 %iges Natriumhydrid auf Paraffin (6,70 mmol, 1,10 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktion 30 min lang bei rt gerührt. 0,42 mL Iodmethan (6,70 mmol, 1,10 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktion 2 h lang bei rt gerührt. Die Reaktion wurde mit 50 mL gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung gequenchet und dreimal mit 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen wurden mit 25 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen, um das Produkt als weißen Feststoff mit einer Ausbeute von 1,49 g (5,73 mmol, 95 %) zu erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,08 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,95 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 7,57 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 7,49 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 7,41 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,35 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,27 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 3,84 (s, 3H).

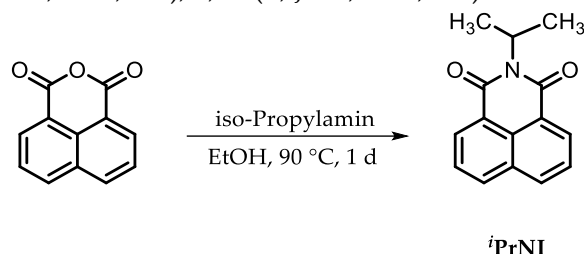


10,0 g 4-Bromo-Naphthalsäureanhydrid (36,1 mmol, 1,00 Äq.) wurde in 100 mL EtOH und 20 mL 25 % aq. NH_3 -Lösung über Nacht refluxiert. Nachdem die Lösung abgekühlt war wurde der Niederschlag abfiltriert und zweimal mit 100 mL EtOH gewaschen, sodass das Produkt als brauner Feststoff (9,30 g, 33,6 mmol, 93 %, Lit. 92 %^[110]). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,69 (m, J = 8,4 Hz, 2H), 8,63 (d, J = 7,3 Hz, 2H), 8,55 (s, 1H, NH), 8,51 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 7,92 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 7,84 (t, J = 8,4 Hz, 1H).

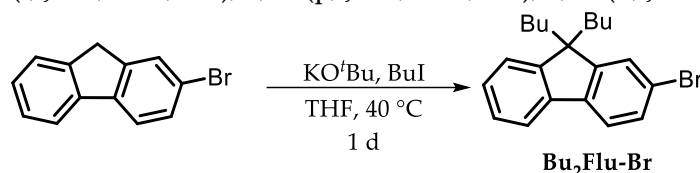


1,38 g 4-Bromo-Naphthalsäureanhydrid (5,00 mmol, 1,00 Äq.) und 1,72 mL Isopropyl Amin (20,0 mmol, 4,00 Äq.) wurden in 20 mL 1,4-Dioxan gelöst und für 28 h refluxiert. Nachdem das

Lösungsmittel entfernt wurde, wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie auf Silica mit *cyclo*-Hexan/EtOAc 3:1 als Laufmittel aufgereinigt. Es wurde ein ockerfarbener Feststoff (1,09 g, 3,43 mmol, 69 %, Lit. 70 %^[111]). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,63 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H), 8,54 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 8,39 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 8,03 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,83 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 5,42 (p, *J* = 7,8 Hz, 1H), 1,59 (d, *J* = 7,8 Hz, 6H).

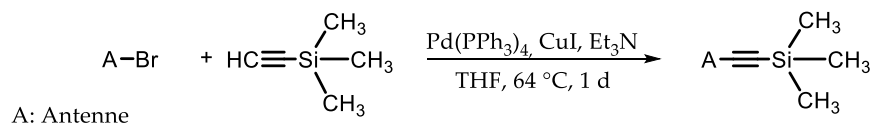


500 mg Naphthalsäureanhydrid (2,50 mmol, 1,00 Äq.) und 0,86 mL Isopropyl Amin (10,0 mmol, 4,00 Äq.) wurden in 15 mL 1,4-Dioxan gelöst und für 5 h refluxiert. Die Mischung wurde auf 200 mL eiskaltes H₂O gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Nachdem der Niederschlag mit Et₂O gewaschen wurde, wurde ein farbloser Feststoff erhalten (531 mg, 2,24 mmol, 88%). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm = 8,47 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H), 8,44 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,87 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 5,31 (p, *J* = 6,9 Hz, 1H), 1,51 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H).



4,61 g 2-Bromo-Fluoren (18,8 mmol, 1,00 Äq.) und 6,32 g KO^tBu (56,3 mmol, 3,00 Äq.) wurden in 40 mL trockenem THF gelöst. 4,69 mL Butyliodid (41,3 mmol, 2,20 Äq.) wurden der Reaktion zugesetzt und diese auf 40 °C für 1 d erhitzt. Die Lösung wurde auf 100 mL H₂O gegeben und aus der Mischung dreimal mit 25 mL Et₂O extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit 30 mL H₂O gewaschen und über wasserfreien MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde das Produkt als orangenes Öl erhalten (6,39 g, 17,9 mmol, 95 %, Lit. 96 %^[112]). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 7,70-7,62 (m, 1H), 7,54 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,49-7,41 (m, 2H), 7,36-7,28 (m, 3H), 1,93 (p, *J* = 9,6 Hz, 4H), 1,06 (p, *J* = 14,4 Hz, 4H), 0,67 (t, *J* = 7,2 Hz, 6H), 0,57 (p, *J* = 14,4 Hz, 4H).

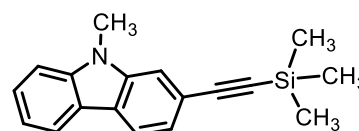
Allgemeine Vorschrift zur Sonogashira Reaktion



Das Bromid (1,00 Äq.), TMSA (4,00 Äq.), CuI (0,05 Äq.) und Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq.) wurden in frisch destillierten THF gelöst. Trockenes und entgastes Et₃N wurde hinzugegeben und die Reaktion über Nacht refluxiert. Die Reaktion wurde mit ges. NH₄Cl Lösung gequencht und mit CHCl₃ extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. NaCl Lösung gewaschen, über trockenem MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde dann *via* Säulenchromatographie auf Silica aufgereinigt.

Hergestellt aus 1,00 g **NMeCbz-Br** (3,84 mmol), 2,20 mL TMSA (15,4 mmol), 36 mg CuI (0,19 mmol) und 220 mg Pd(PPh₃)₄ (0,19 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 9:1.

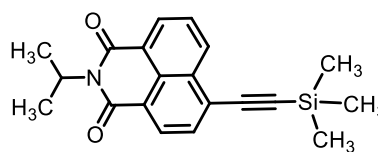
Ausbeute: 1,04 g (4,10 mmol, 72%). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,08 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 8,02 (d, *J* = 8,02 Hz, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,51 (t, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,42 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,37 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,24 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 3,86 (s, 3H), 0,31 (s, 9H).



NMeCbz-TMSA

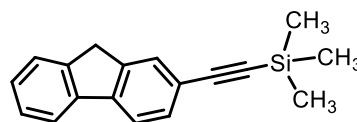
Hergestellt aus 2,16 g **ⁱPrNI-Br** (6,79 mmol), 3,88 mL TMSA (27,1 mmol), 65 mg CuI (0,34 mmol) und 392 mg Pd(PPh₃)₄ (0,34 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 3:1. **Ausbeute:** 2,11 g (6,29 mmol, 93 %, Lit. 95 %^[113]).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,64 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H), 8,61 (d, *J* = 0,8 Hz, 1H), 8,51 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,90 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,83 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 5,44 (p, *J* = 6,9 Hz, 1H), 1,62 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H), 0,38 (s, 9H).

ⁱPrNI-TMSA

Hergestellt aus 1,50 g 9-Bromo-Fluoren (6,10 mmol), 3,38 mL TMSA (24,4 mmol), 352 mg Pd(PPh₃)₄ (0,31 mmol), 60 mg CuI (0,30 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 50:1. **Ausbeute:** 1,41 g (5,37 mmol, 88 %).

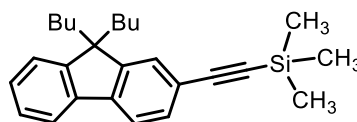
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 7,79 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H), 7,73 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,67 (d, *J* = 0,4 Hz, 1H), 7,56 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H), 7,52 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,40 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H), 7,33 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H), 3,90 (s, 2H), 0,29 (s, 9H).



Flu-TMSA

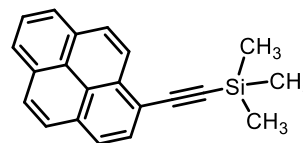
Hergestellt aus 6,39 g **Bu₂Flu-Br** (17,9 mmol), 10,0 mL TMSA (71,6 mmol), 1,03 g Pd(PPh₃)₄ (0,89 mmol), 171 mg CuI (0,89 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 3:1. **Ausbeute:** 1,49 g (3,97 mmol, 22 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 7,72-7,67 (m, 1H), 7,64 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,50-7,45 (m, 2H), 7,38-7,31 (m, 3H), 1,97 (t, *J* = 8,3 Hz, 4H), 1,08 (p, *J* = 7,3 Hz, 4H), 0,68 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H), 0,58 (p, *J* = 8,3 Hz, 4H), 0,31 (s, 9H).

Bu₂Flu-TMSA

Hergestellt aus 2,25 g 1-Bromo-Pyren (8,00 mmol), 4,52 mL TMSA (32,0 mmol), 280 mg Pd(PPh₃)₄ (0,40 mmol) und 76 mg CuI (0,40 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan. **Ausbeute:** 1,35 g (4,52 mmol, 57 %, Lit. 54 %^[114]).

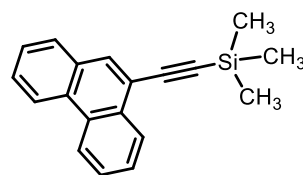
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,57 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H), 8,25-8,12 (m, 4H), 8,09 (d, *J* = 5,5 Hz, 2H), 8,06-8,00 (m, 2H), 0,39 (s, 9H).



Pyr-TMSA

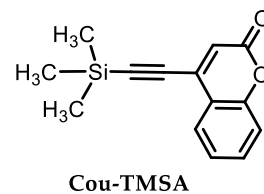
Hergestellt aus 730 mg 9-Bromo-Phenanthren (2,83 mmol), 1,58 mL TMSA (11,2 mmol), 169 mg Pd(PPh₃)₄ (0,15 mmol) und 27 mg CuI (0,15 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/CH₂Cl₂ von 1:0 zu 5:1.

Ausbeute: 830 mg (2,80 mmol, 99 %, Lit. 99 %^[115]). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,71-8,62 (m, 2H), 8,47-8,41 (m, 1H), 8,03 (s, 1H), 7,84 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,71-7,63 (m, 3H), 7,58 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 0,36 (s, 9H).

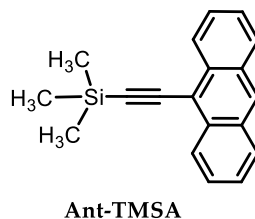


Phe-TMSA

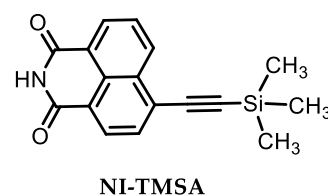
Hergestellt aus 1,19 g 4-Bromo-Coumarin (5,29 mmol), 2,90 mL TMSA (21,9 mmol), 300 mg Pd(PPh₃)₄ (0,26 mmol) und 50 mg CuI (0,26 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc von 4:1. **Ausbeute:** 1,23 g (5,08 mmol, 96 %, Lit. 83 %^[116]). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 7,84 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,55 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H), 7,33 (m, 2H), 6,56 (s, 1H), 0,33 (s, 9H).



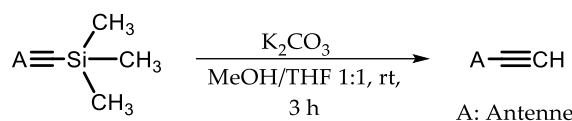
Hergestellt aus 1,00 g 9-Bromo-Anthracen (3,89 mmol), 2,23 mL TMSA (15,6 mmol), 140 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,20 mmol) und 37 mg CuI (0,20 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan. **Ausbeute:** 599 mg (2,18 mmol, 56 %, Lit. 78 %^[117]). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,59-8,54 (m, 2H), 8,42 (s, 1H), 7,98 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,62-7,55 (m, 2H), 7,53-7,49 (m, 2H), 0,40 (s, 9H).



Hergestellt aus 8,00 g NI-Br (28,9 mmol), 16,5 mL TMSA (115,6 mmol), 274 mg CuI (1,44 mmol) und 1,67 g Pd(PPh₃)₄ (1,44 mmol). **Laufmittel:** CH₂Cl₂/Aceton 10:1. **Ausbeute:** 4,54 g (15,5 mmol, 54 %). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,69 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 8,62 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H), 8,51 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 8,40 (s, 1H), 7,91 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,85 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 0,36 (s, 9H).

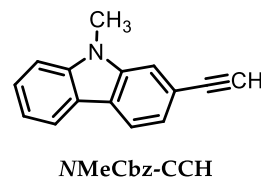


Allgemeine Vorschrift zur Entschützung der Ethynyl-Funktion

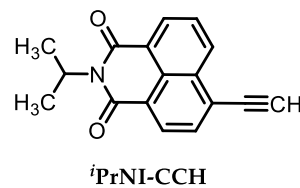


Das TMSA geschützte Alkin (1,00 Äq.) und K₂CO₃ (1,50 Äq.) wurden in THF/MeOH 1:1 gelöst und für 3 h bei rt gerührt. H₂O und CHCl₃ wurden hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit trockenem MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde das Produkt erhalten.

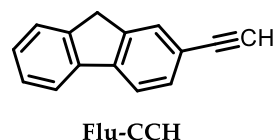
Hergestellt aus 740 mg NMeCbz-TMSA (2,67 mmol) und 550 mg K₂CO₃ (4,00 mmol). **Ausbeute:** 520 mg (2,53 mmol, 95 %, Lit. 96 %^[118]). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,07 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 8,02 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,56 (s, 1H), 7,49 (t, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,40 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,37 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,25 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 3,85 (s, 3H), 3,14 (s, 1H).



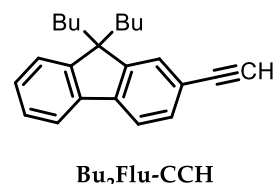
Hergestellt aus 860 mg ⁱPrNI-TMSA (2,56 mmol) und 530 mg K₂CO₃ (3,84 mmol). **Ausbeute:** 370 mg (1,40 mmol, 55 %). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,64 (d, *J* = 9,2 Hz, 1H), 8,61 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 8,51 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,92 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,81 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H), 5,42 (p, *J* = 6,9 Hz, 1H), 3,71 (s, 1H), 1,59 (d, *J* = 6,9 Hz).



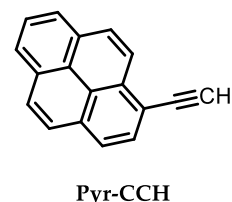
Hergestellt aus 1,40 g **Flu-TMSA** (5,33 mmol) und 1,11 g K_2CO_3 (7,99 mmol). **Ausbeute:** 1,01 g (5,30 mmol, 99 %). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm = 7,80 (d, J = 7,1 Hz, 1H), 7,75 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,69 (s, 1H), 7,57 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,55 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,41 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 7,34 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 3,92 (s, 2H), 3,13 (s, 1H).



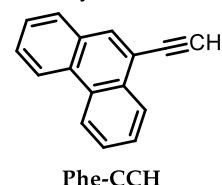
Hergestellt aus 1,49 g **Bu₂Flu-TMSA** (3,98 mmol) und 823 mg K_2CO_3 (5,97 mmol). **Ausbeute:** 1,14 g (3,77 mmol, 95 %). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm = 7,79-7,69 (m, 1H), 7,66 (d, J = 7,3 Hz, 7,53-7,49 (m, 2H), 7,37-7,33 (m, 3H), 3,15 (s, 1H), 1,97 (t, J = 8,3 Hz, 4H), 1,07 (p, J = 7,3 Hz, 4H), 0,68 (t, J = 7,3 Hz, 6H), 0,59 (p, J = 8,3 Hz, 4H).



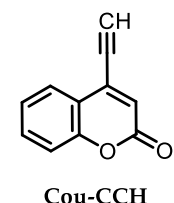
Hergestellt aus 1,35 g **Pyr-TMSA** (4,52 mmol) und 935 mg K_2CO_3 (6,78 mmol). **Ausbeute:** 950 mg (4,19 mmol, 93 %, Lit. 91 %^[114]). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm = 8,59 (d, J = 9,1 Hz), 8,24-8,15 (m, 4H), 8,10 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 8,06-8,00 (m, 2H), 3,62 (s, 1H).



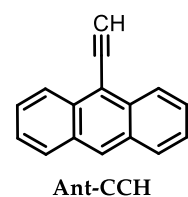
Hergestellt aus 830 mg **Phe-TMSA** (3,02 mmol) und 625 mg K_2CO_3 (4,53 mmol). **Ausbeute:** 480 mg (2,37 mmol, 79 %, Lit. 72 %^[119]). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm = 8,75-8,66 (m, 2H), 8,55-8,42 (m, 1H), 8,09 (s, 1H), 7,88 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,75-7,67 (m, 3H), 7,62 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 3,50 (s, 1H).



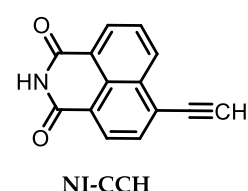
Hergestellt aus 749 mg **Cou-TMSA** (3,09 mmol) und 640 mg K_2CO_3 (4,64 mmol). Aufgereinigt mittels Säulenchromatographie auf Silica mit *cyclo*-Hexan/EtOAc 2:1. **Ausbeute:** 475 mg (2,79 mmol, 90 %, Lit. 64 %^[120]). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm = 7,67 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,53 (t, J = 7,3 Hz, 1H), 7,35 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,30 (t, J = 7,3 Hz, 1H), 6,39 (s, 1H), 3,06 (s, 1H).



Hergestellt aus 800 mg **Ant-TMSA** (2,92 mmol) und 605 mg K_2CO_3 (4,38 mmol). **Ausbeute:** 516 mg (2,54 mmol, 87 %, Lit. 99 %^[121]). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm = 8,58 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 8,47 (s, 1H), 8,09-7,98 (m, 2H), 7,67-7,45 (m, 4H), 3,99 (s, 1H).

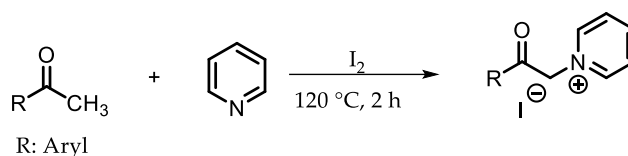


Hergestellt aus 4,84 g **NI-TMSA** (16,5 mmol) und 3,42 g K_2CO_3 (24,7 mmol). **Ausbeute:** 1,58 g (6,33 mmol, 38 %). 1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ/ppm = 11,8 (s, 1H), 8,63 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 8,50 (d, J = 6,4 Hz, 1H), 8,39 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 8,03 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 7,97 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 5,08 (s, 1H).



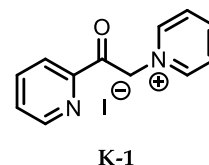
8.2.2. Liganden-Vorstufen

Generelle Vorschrift zur Kröhnke Salz Synthese

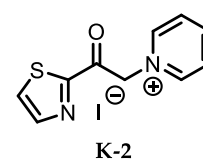


Iod (1.00 Äq.) und das entsprechende Acetyl (1.00 Äq.) wurden in Pyridin gelöst und 2 h lang auf 120 °C erhitzt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und nacheinander mit Pyridin und Aceton gewaschen.

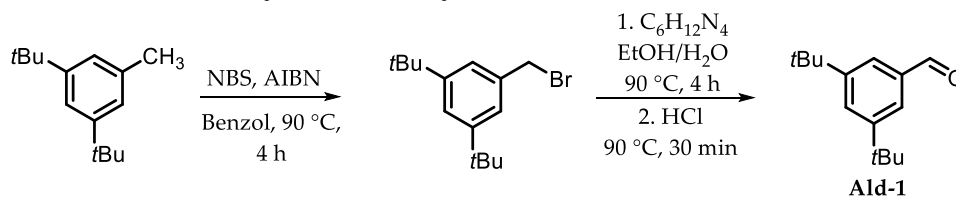
Hergestellt aus 5,61 mL 2-Acetyl-Pyridin (50,0 mmol) und 12,6 g I₂ (50,0 mmol). **Ausbeute:** 12,0 g (36,8 mmol, 74 %). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm = 9,06 (d, J = 5,5 Hz, 2H), 8,89 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 8,76 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 8,31 (t, J = 7,8 Hz, 2H), 8,16 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 8,08 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 7,85 (dd, J = 4,7 Hz, 1H), 6,55 (s, 2H).



Hergestellt aus 2,59 mL 2-Acetyl-Thiazol (25,0 mmol) und 6,30 g I₂ (25 mmol). **Ausbeute:** 5,10 g (15,3 mmol, 77 %). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm = 9,03 (d, J = 6,6 Hz, 2H), 8,75 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 8,44 (d, J = 3,0 Hz, 1H), 8,34 (d, J = 3,0 Hz, 1H), 8,29 (t, J = 7,8 Hz, 2H), 6,47 (s, 2H).

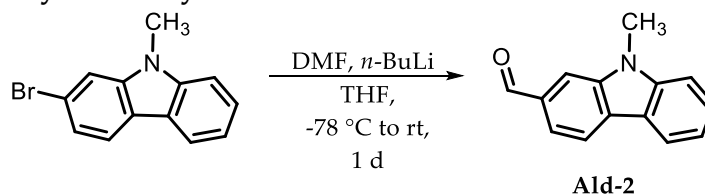


Synthese von 2,4-Di-tert-Butyl-Benzaldehyd



Eine Lösung von 19,2 g NBS (108 mmol, 1,65 Äq.), AIBN (3,28 mmol, 0,05 Äq.) und 13,4 g 2,4-Di-tert-butyl-Toluol (65,6 mmol, 1,00 Äq.) in 30 mL Benzol wurde 4 Stunden lang bei 90 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf rt abgekühlt war, wurde das ausgefallene Succinimid abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Ein 1:1-Gemisch von H₂O/EtOH (60 mL) und 28,5 g Urotropin (203 mmol, 3,10 Äq.) wurden zugegeben und das Gemisch weitere 4 h auf 90 °C erhitzt. Danach wurden 12 mL konz. HCl hinzugegeben und für weitere 15 min erhitzt. Das organische Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die wässrige Phase wurde dreimal mit 100 mL Et₂O gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um einen weißen Feststoff mit einer Ausbeute von 11,8 g (54,5 mmol, 83 %) zu erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 10,03 (s, 1H), 7,77-7,72 (m, 3H), 1,38 (s, 18H).

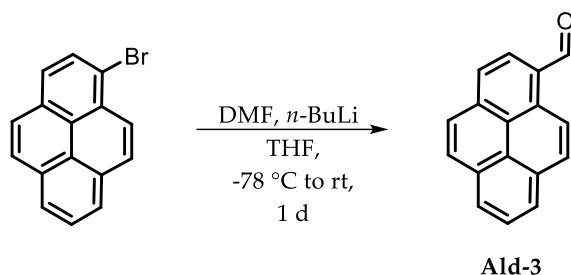
Synthese von 2-Formyl-N-Methyl-Carbazol



600 mg 2-Bromo-N-Methyl-Carbazol (2,30 mmol, 1,00 Äq.) wurden in 15 mL trockenem THF gelöst. Nachdem die Lösung auf -78 °C abgekühlt wurde, wurden 1,10 mL einer 2,5 M n-BuLi-Lösung in Hexan (2,76 mmol, 1,20 Äq.) langsam mit einer Spritze zugegeben. Das Gemisch wurde für 30 Minuten bei -78 °C gerührt. 1,06 mL DMF (13,8 mmol, 6,00 Äq.)

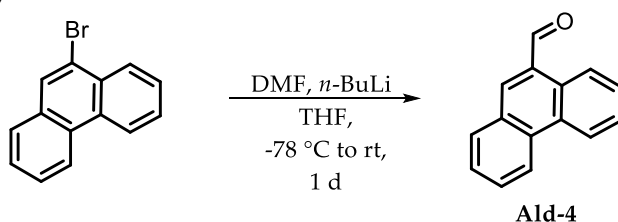
wurden zugegeben und die Reaktion wurde 1 Tag lang bei 0 °C weitergerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 mL H₂O gequencht. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 25 mL CH₂Cl₂ aufgelöst. Die organische Phase wurde mit 15 mL 1,2 M HCl, 15 mL sat. NaHCO₃ gewaschen und über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie auf Silica *cyclo*-Hexan/EtOAc 15:1 gereinigt. **Ausbeute:** 206 mg (0,99 mmol, 43 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 10,1 (s, 1H), 8,21 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 8,16 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,97 (s, 1H), 7,76 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,57 (t, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,46 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,29 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H), 3,93 (s, 3H).

Synthese von 2-Formyl-Pyrene



1,00 g 2-Brom-Pyrene (3,55 mmol, 1,00 Äq.) wurde in 20 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. 1,69 mL einer 2,5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan (4,26 mmol, 1,20 Äq.) wurde hinzugegeben und die Lösung für 30 min bei -78 °C gerührt. 2,73 mL DMF (35,5 mmol, 10,0 Äq.) wurde zugefügt und die Reaktion wurde langsam über mehrere Stunden auf rt erwärmt und für 1 d gerührt. Die Reaktion wurde mit 5,0 mL H₂O gequencht und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL CH₂Cl₂ gelöst und die organische Phase mit 20 mL ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen. Nachdem die organische Phase über wasserfreien MgSO₄ getrocknet wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatorisch mit reinem CH₂Cl₂ als Laufmittel aufgereinigt. **Ausbeute:** 450 mg (1,95 mmol, 55 %, Lit. 61 %^[122]). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 10,80 (s, 1H), 9,45 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H), 8,47 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 8,34-8,22 (m, 5H), 8,10 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H).

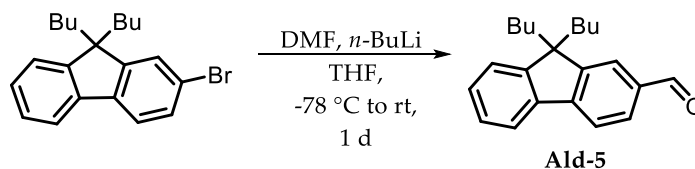
Synthese von 9-Formyl-Phenanthren



3,00 g 9-Bromo-Phenanthren (11,6 mmol, 1,00 Äq.) wurde in 50 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. 5,55 mL einer 2,5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan (13,9 mmol, 1,20 Äq.) wurde hinzugegeben und die Lösung für 30 min bei -78 °C gerührt. 9,15 mL DMF (116 mmol, 10,0 Äq.) wurde zugefügt und die Reaktion wurde langsam über mehrere Stunden auf rt erwärmt und für 1 d gerührt. Die Reaktion wurde mit 10 mL H₂O gequencht und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL CH₂Cl₂ gelöst und die organische Phase mit 30 mL ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen. Nachdem die organische Phase über wasserfreien MgSO₄ getrocknet wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem

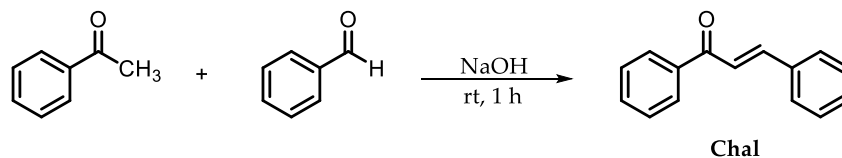
Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatorisch mit reinem CH_2Cl_2 als Laufmittel aufgereinigt. **Ausbeute:** 1,12 mg (5,43 mmol, 47 %, Lit. 80 %^[123]). **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 10,41 (s, 1H), 9,49-9,34 (m, 1H), 8,77-8,69 (m, 2H), 8,29 (s, 1H), 8,06 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,83 (t, J = 7,9 Hz, 1H), 7,78-7,72 (m, 2H), 7,69 (t, J = 7,9 Hz, 1H).

Synthese von 2-Formyl-Dibutyl-Fluoren



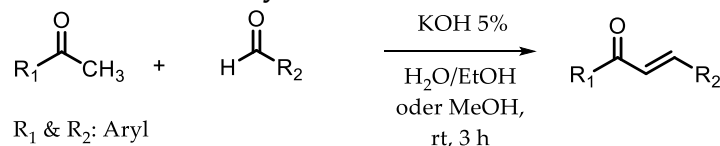
3,50 g 2-Bromo-dibutyl-Fluoren (9,79 mmol, 1,00 Äq.) wurde in 40 mL trockenem THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 4,66 mL einer 2,5 M $n\text{-BuLi}$ Lösung in Hexan (11,75 mmol, 1,20 Äq.) wurde hinzugegeben und die Lösung für 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. 7,52 mL DMF (97,9 mmol, 10,0 Äq.) wurde zugefügt und die Reaktion wurde langsam über mehrere Stunden auf rt erwärmt und für 1 d gerührt. Die Reaktion wurde mit 5,0 mL H_2O gequenchet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL CH_2Cl_2 gelöst und die organische Phase mit 30 mL ges. NH_4Cl -Lösung gewaschen. Nachdem die organische Phase über wasserfreien MgSO_4 getrocknet wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatorisch mit *cyclo*-Hexan/ EtOAc 5:1 als Laufmittel aufgereinigt. **Ausbeute:** 1,30 g (4,24 mmol, 43 %, Lit. 82 %^[124]). **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 10,06 (s, 1H), 7,88-7,82 (m, 3H), 7,80-7,74 (m, 1H), 7,41-7,33 (m, 3H), 2,01 (p, J = 5,6 Hz, 4H), 1,05 (p, J = 7,4 Hz, 4H), 0,65 (t, J = 7,4 Hz, 6H), 0,55 (p, J = 7,4 Hz, 4H).

Synthese des unsubstituierten Chalkons (Chal)



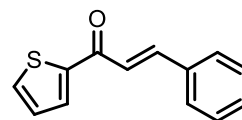
3,96 g NaOH (99,0 mmol, 1,00 Äq.), 10,0 mL Benzaldehyd (99,0 mmol, 1,00 Äq.) und 11,54 mL Acetophenon (99,0 mmol, 1,00 Äq.) wurden in einem Mörser vermengt, bis eine gelbe klebrige Masse entstanden ist (1 h). Der Feststoff wurde filtriert und mit ca. 100 mL H_2O und EtOH gewaschen um das Produkt in einer Ausbeute von 19,2 g (92,1 mmol, 93 %) zu erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,05 (d, J = 7,1 Hz, 2H), 7,84 (d, J = 15,7 Hz, 1H), 7,70-7,65 (m, 2H), 7,62-7,50 (m, 4H), 7,47-7,42 (m, 3H).

Allgemeine Vorschrift zur Chalkon Synthese



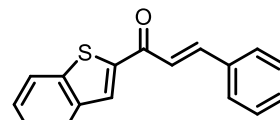
Das Methylketon (1,00 Äq.) und der Aldehyd (1,00 Äq.) wurden in EtOH gelöst. Das gleiche Volumen des EtOH wurde von einer wässrigen KOH-Lösung (5 wt%, 1,50 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktion wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt bis das Produkt vollständig ausgefallen ist. Das Produkt wurde filtriert und mit H_2O und kalten EtOH nacheinander gewaschen.

Hergestellt aus 1,52 mL Benzaldehyde (15,0 mmol) und 1,62 mL 2-Acetyl-Thiophen (15,0 mmol). **Ausbeute:** 1,11 g (5,16 mmol, 35 %; Lit. 85 %^[125]). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 7,89-7,82 (m, 2H), 7,70-7,62 (m, 3H), 7,45-7,39 (m, 4H), 7,19 (t, J = 4,9 Hz, 1H).



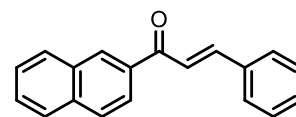
Chal-1

Hergestellt aus 1,13 mL Benzaldehyde (11,2 mmol) und 1,97 g 2-Acetyl-Benzothiophen (11,2 mmol). **Ausbeute:** 2,95 g (11,2 mmol, 98 %, Lit. 72 %^[126]). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,13 (s, 1H), 7,96-7,86 (m, 3H), 7,72-7,66 (m, 2H), 7,55 (d, J = 15,6 Hz, 1H), 7,52-7,40 (m, 5H).



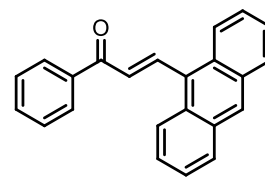
Chal-2

Hergestellt aus 3,04 mL Benzaldehyde (30,0 mmol) und 4,57 mL 2-Acetyl-Naphtalin (30,0 mmol). **Ausbeute:** 7,65 g (29,6 mmol, 98 %, Lit. 98 %^[127]). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,55 (s, 1H), 8,11 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 8,01 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 7,95 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 7,93-7,84 (m, 2H), 7,73-7,66 (m, 3H), 7,65-7,54 (m, 2H), 7,49-7,42 (m, 3H).



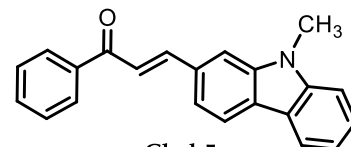
Chal-3

Hergestellt aus 2,06 g 9-Anthracen-Aldehyde (10,0 mmol) und 1,16 mL Acetophenon (10,0 mmol). Aufgereinigt *via* Säulenchromatographie auf Silica mit *cyclo*-Hexan/EtOAc 25:1 als Laufmittel. **Ausbeute:** 1,10 g (3,60 mmol, 36 %, Lit. 67 %^[128]). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,80 (d, J = 15,9 Hz, 1H), 8,49 (s, 1H), 8,34-8,28 (m, 2H), 8,11-8,07 (m, 2H), 8,06-8,02 (m, 2H), 7,63-7,49 (m, 8H).



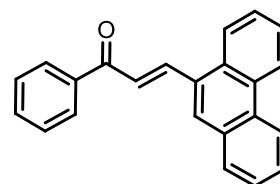
Chal-4

Hergestellt aus 206 mg 2-Formyl-N-Methyl-Carbazol (0,98 mmol) und 0,12 mL Acetophenon (0,98 mmol). **Ausbeute:** 262 mg (0,84 mmol, 85 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,16-8,08 (m, 4H), 8,06 (d, J = 13,9 Hz, 1H), 7,69 (d, J = 9,7 Hz, 1H), 7,66 (d, J = 5,9 Hz, 1H), 7,63-7,59 (m, 2H), 7,58-7,51 (m, 3H), 7,45 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 3,94 (s, 3H).



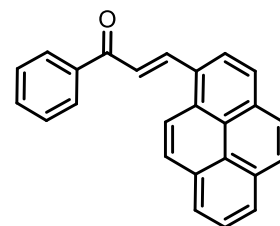
Chal-5

Hergestellt aus 1,12 g 9-Formyl-Phenanthren (5,43 mmol) und 0,63 mL Acetophenon (5,43 mmol). **Ausbeute:** 1,26 mg (4,08 mmol, 75 %). ¹H-NMR (499 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,76 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 8,71-8,65 (m, 2H), 8,28 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 8,14-8,10 (m, 3H), 7,96 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,75-7,67 (m, 4H), 7,65 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 7,62 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 7,57-7,53 (m, 2H).



Chal-6

Hergestellt aus 570 mg 2-Formyl-Pyrene (2,47 mmol) und 0,29 mL Acetophenon (2,47 mmol). **Ausbeute:** 470 mg (1,41 mmol, 57 %, Lit. 86 %^[129]). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 9,02 (d, J = 15,4 Hz, 1H), 8,58 (d, J = 9,3 Hz, 1H), 8,45 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 8,29-8,03 (m, 9H), 7,85 (d, J = 15,4 Hz, 1H), 7,65 (t, J = 7,0 Hz, 1H), 7,58 (t, J = 7,0 Hz, 2H).



Chal-7

Hergestellt aus 1,41 g 2-Formyl-Dibutyl-Fluoren (4,24 mmol)

und 0,49 mL Acetophenon (4,24 mmol). **Ausbeute:** 1,08 g

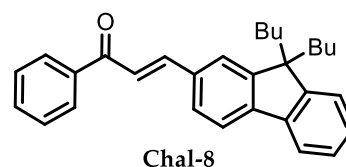
(2,64 mmol, 62 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,05 (d,

J = 6,7 Hz, 2H), 7,74 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,64 (d, J = 6,7 Hz, 1H),

7,60-7,57 (m, 2H), 7,55-7,49 (m, 2H), 7,38 (d, J = 2,0 Hz, 1H),

7,37-7,34 (m, 3H), 2,04-1,97 (m, 4H), 1,07 (p, J = 6,1 Hz, 4H), 0,67 (t, J = 7,4 Hz, 6H), 0,64-0,51 (m,

4H).



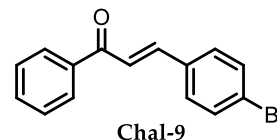
Hergestellt aus 3,70 g 4-Bromo-Benzaldehyde (20,0 mmol) und

2,33 mL Acetophenon (20,0 mmol). **Ausbeute:** 5,71 g (19,9 mmol, 99 %, Lit.

75 %^{[130]). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,02 (d, J = 7,7 Hz, 2 H),}

7,73 (d, J = 15,6 Hz, 1 H),

7,64-7,47 (m, 8 H).



Hergestellt aus 0,81 mL 4-*tert*-Butyl-Benzaldehyd (4,89 mmol) und

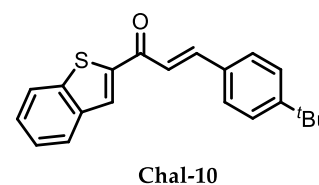
2-Acetyl-0,86 g Benzothiophen (4,89 mmol). **Ausbeute:** 1,47 g

(4,59 mmol, 94 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,12 (s, 1H),

7,94 (d, J = 7,3 Hz, 2H), 7,89 (d, J = 5,6 Hz, 1H), 7,64 (d, J = 8,3 Hz,

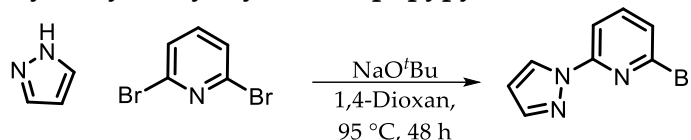
2H), 7,53 (d, J = 15,5 Hz, 1H), 7,49-7,45 (m, 3H), 7,44-7,38 (m, 1H),

1,25 (s, 9H).



8.2.1. Synthese der Liganden

Synthese von 2-Phenyl-6-Pyrazolyl Pyridine Hphpypra (HL)



1,32 g 1H-Pyrazol (20,0 mmol, 1,00 Äq.), 4,72 g 2,6-Dibromo-Pyridin (20,0 mmol, 1,00 Äq.) und

2,24 g NaO^tBu (20,0 mmol, 1,00 Äq.) wurden in 50 mL 1,4-Dioxan gelöst und für 48 h auf 95 °C

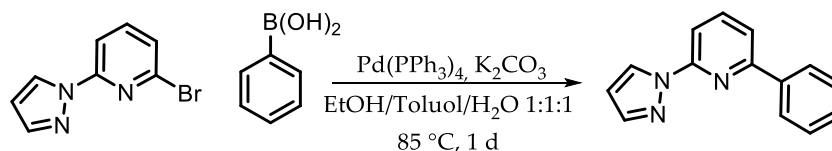
geheizt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde das Rohprodukt durch

Säulenchromatographie auf Silica mit *cyclo*-Hexan/EtOAc 30:1 als Laufmittel aufgereinigt. Das

Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (2,81 g, 12,5 mmol, 63 %, Lit. 45 %^{[49]). $^1\text{H-NMR}$}

(300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,55 (d, J = 2,6 Hz, 1H), 7,95 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 7,75 (d, J = 1,0 Hz,

1H), 7,67 (t, J = 8,1 Hz, 1H), 7,37 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 6,48 (t, J = 2,6 Hz, 1H).



Hphpypra (HL)

In 22,5 mL einer entgasten 1:1:1 Mischung aus EtOH/H₂O/Toluol wurden 2,07 g K₂CO₃

(15,0 mmol, 1,20 Äq.), 2,81 g **PyrapyBr** (12,5 mmol, 1,00 Äq.), 3,05 g Phenylboronsäure

(25,0 mmol, 2,00 Äq.) und 1,44 g Pd(PPh₃)₄ (1,25 mmol, 1,00 Äq.) gelöst und die Reaktion

wurde für 1 d auf 85 °C erhitzt. 50 mL CHCl₃ wurden hinzugegeben, die organische Phase

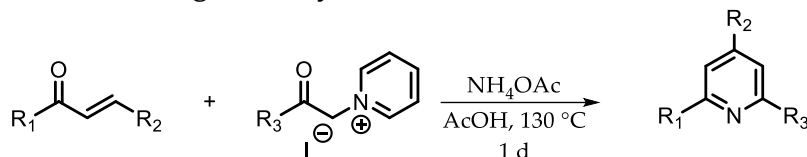
wurde abgetrennt, über trockenem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das

Rohprodukt wurde mit einer Säulenchromatographie auf Silica mit *cyclo*-Hexan/EtOAc 25:1

als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten

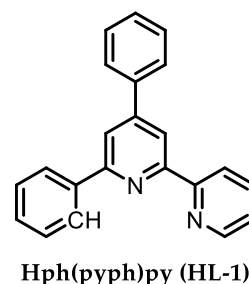
(2,60 g, 11,8 mmol, 94 %, Lit. 45 %^[49]). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,75 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 8,11-8,05 (m, 2H), 7,93 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 7,87 (t, J = 8,1 Hz, 1H), 7,76 (d, J = 0,9 Hz, 1H), 7,64 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,53-7,41 (m, 3H), 6,49 (d, J = 2,5 Hz, 1H).

Allgemeine Vorschrift zur Liganden Synthese

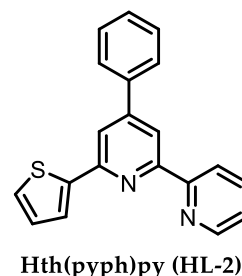


Kröhnke-Salz (1,00 Äq.) und NH₄OAc (10,0 Äq.) wurden in AcOH auf 130 °C für 10 min erhitzt. Das Chalkon (1,00 Äq.) wurde hinzugegeben und über Nacht refluxiert. Das Lösungsmittel wurde reduziert, CHCl₃ hinzugegeben und die organische Phase dreimal mit H₂O und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über trockenem MgSO₄ getrocknet wurde, wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie auf Silica oder durch Umkristallisation aufgereinigt.

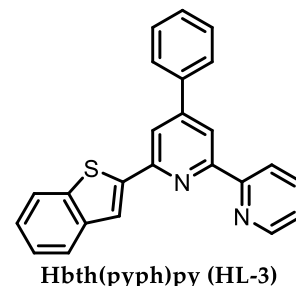
Hergestellt aus 15,6 g **K-1** (48,0 mmol), 36,7 g NH₄OAc (480 mmol) und 10,0 g **Chal** (48,0 mmol). **Umkristallisiert:** aus EtOH. **Ausbeute:** 7,79 g (25,3 mmol, 53 %, Lit. 38 %^[131]). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,74-8,67 (m, 2H), 8,65 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 8,21 (d, J = 6,9 Hz, 2H), 7,99 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 7,88 (d, J = 6,0 Hz, 1H), 7,83 (d, J = 6,6 Hz, 2H), 7,56-7,45 (m, 6H), 7,35 (t, J = 6,0 Hz, 1H).



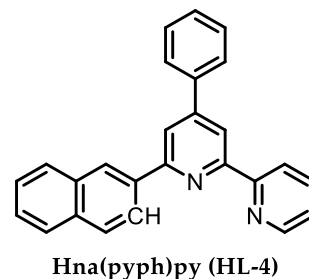
Hergestellt aus 1,55 g **K-1** (4,76 mmol), 3,67 g NH₄OAc (47,6 mmol) und 1,02 g **Chal-1** (4,76 mmol). **Laufmittel:** cyclo-Hexan/EtOAc 10:1. **Ausbeute:** 456 mg (1,45 mmol, 30 %, Lit. 72 %^[47]). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,70 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 8,63 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 8,56 (d, J = 1,4 Hz, 1H), 7,90-7,85 (m, 2H), 7,81 (d, J = 6,6 Hz, 2H), 7,73 (d, J = 2,6 Hz, 1H), 7,56-7,41 (m, 4H), 7,33 (t, J = 3,6 Hz, 1H), 7,16 (t, J = 3,6 Hz, 1H).



Hergestellt aus 2,60 g **K-1** (8,00 mmol), 6,16 g NH₄OAc (80,0 mmol) und 2,11 g **Chal-2** (8,00 mmol). **Laufmittel:** cyclo-Hexan/EtOAc 10:1. **Ausbeute:** 1,76 g (4,83 mmol, 13 %, Lit. 72 %^[47]). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,72 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 8,68 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 8,63 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 8,03 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 7,99 (d, J = 0,4 Hz, 1H), 7,93-7,81 (m, 5H), 7,57-7,45 (m, 3H), 7,41-7,33 (m, 3H).

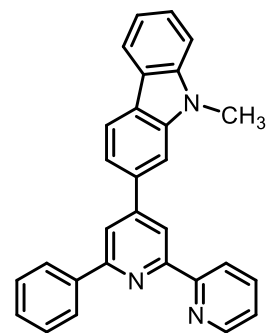


Hergestellt aus 3,25 g **K-1** (10,0 mmol), 77,1 g NH₄OAc (100 mmol) und 2,58 g **Chal-3** (10,0 mmol). **Laufmittel:** cyclo-Hexan/EtOAc 9:1. **Umkristallisiert:** aus EtOH. **Ausbeute:** 1,33 g (3,71 mmol, 37 %). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8,81-8,74 (m, 2H), 8,69 (d,



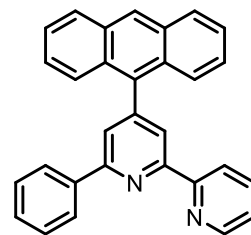
$J = 4,1$ Hz, 2H), 8,41 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H), 8,16 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 8,02 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,96-7,87 (m, 4H), 7,61-7,45 (5H), 7,38 (t, $J = 3,6$ Hz, 1H).

Hergestellt aus 231 mg **K-1** (0,71 mmol), 546 mg NH_4OAc (7,10 mmol) und 221 mg **Chal-5** (0,71 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 10:1. **Ausbeute:** 42 mg (0,10 mmol, 14 %). **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 8,81\text{--}8,73$ (m, 3H), 8,28 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H), 8,24 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,17 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 8,15 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 7,91 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,86 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 7,72 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,61-7,53 (m, 3H), 7,52-7,45 (m, 2H), 7,38 (t, $J = 4,8$ Hz, 1H), 7,30 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 3,99 (s, 3H).



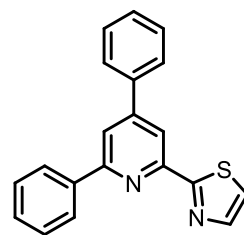
Hph(pyNMeCbz)py (HL-5)

Hergestellt aus 498 mg **K-1** (1,53 mmol), 1,18 g NH_4OAc (15,3 mmol) und 467 mg **Chal-4** (1,53 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 4:1. **Ausbeute:** 130 mg (0,32 mmol, 21 %). **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 8,78$ (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 8,57-8,49 (m, 3H), 8,31-8,26 (m, 1H), 8,22-8,14 (m, 2H), 8,04 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,99 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,72 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,64 (t, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,58-7,51 (m, 6H), 7,32 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H).



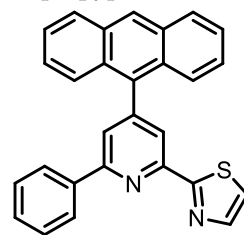
Hph(pyAnt)py (HL-6)

Hergestellt aus 5,13 g **K-2** (15,4 mmol), 1,19 g NH_4OAc (15,4 mmol) und 3,21 g **Chal** (15,4 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 9:1. **Ausbeute:** 1,00 g (3,19 mmol, 21 %, Lit. 82 %^[47]). **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 8,38$ (d, $J = 1,4$ Hz, 1H), 8,18 (d, $J = 6,8$ Hz, 2H), 7,99 (d, $J = 1,4$ Hz, 1H), 7,96 (d, $J = 3,2$ Hz, 1H), 7,80 (d, $J = 6,8$ Hz, 2H), 7,57-7,46 (m, 7H).



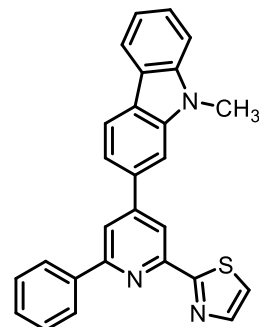
Hph(pyph)tz (HL-7)

Hergestellt aus 510 mg **K-2** (1,53 mmol), 1,18 g NH_4OAc (15,3 mmol) und 467 mg **Chal-4** (1,53 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 2:1. **Umkristallisiert** aus EtOH. **Ausbeute:** 90 mg (0,22 mmol, 14 %). **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 8,83$ (d, $J = 15$ Hz, 1H), 8,51 (s), 8,35-8,31 (m, 2H), 8,14-8,03 (m, 5H), 7,66-7,51 (m, 9H).



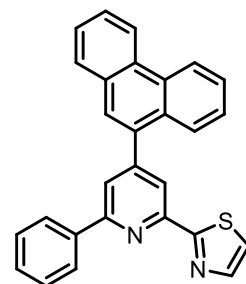
Hph(pyAnt)tz (HL-8)

Hergestellt aus 610 mg **K-2** (1,83 mmol), 1,41 g NH_4OAc (18,3 mmol) und 570 mg **Chal-5** (1,83 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 1:1. **Umkristallisiert** aus EtOH. **Ausbeute:** 301 mg (0,72 mmol, 39 %). **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 8,52$ (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 8,26-8,20 (m, 3H), 8,17-8,13 (m, 2H), 7,99 (d, $J = 3,2$ Hz, 1H), 7,82 (d, $J = 1,0$ Hz, 1H), 7,68 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 7,60-7,44 (m, 6H), 7,30 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 3,96 (s, 3H).



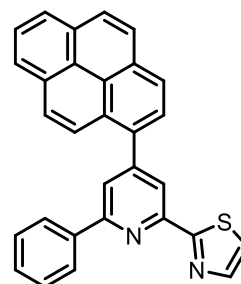
Hph(pyNMeCbz)tz (HL-9)

Hergestellt aus 1,42 g **K-2** (4,28 mmol), 3,29 g NH_4OAc (42,8 mmol) und 1,32 g **Chal-6** (4,28 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 1:1. **Umkristallisiert** aus EtOH. **Ausbeute:** 630 mg (1,52 mmol, 36 %). $^1\text{H-NMR}$ (499 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,82 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 8,76 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 8,37 (d, J = 1,3 Hz, 1H), 8,20 (d, J = 7,1 Hz, 2H), 7,99 (d, J = 1,3 Hz, 1H), 7,97 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,95-7,93 (m, 2H), 7,82 (s 1H), 7,73 (d, J = 5,5 Hz, 1H), 7,71 (d, J = 5,5 Hz, 1H), 7,66 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 7,58 (t, J = 8,2 Hz, 1H), 7,53 (t, J = 7,1 Hz, 2H), 7,50 (d, J = 3,1 Hz, 1H), 7,47 (d, J = 7,1 Hz, 1H).



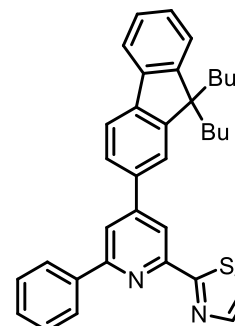
Hph(pyPhe)tz (HL-10)

Hergestellt aus 1,50 g **K-2** (4,50 mmol), 3,48 g NH_4OAc (45,0 mmol) und 1,50 g **Chal-7** (4,50 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 2:1. **Umkristallisiert** aus EtOH. **Ausbeute:** 420 mg (0,96 mmol, 21 %). $^1\text{H-NMR}$ (499 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,45 (d, J = 1,3 Hz, 1H), 8,29 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 8,26-8,20 (m, 5H), 8,16 (d, J = 8,9 Hz, 1H), 8,13 (d, J = 8,9 Hz, 1H), 8,10 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 8,08 (d, J = 6,6 Hz, 1H), 8,07-8,04 (m, 2H), 7,96 (d, J = 3,1 Hz, 1H), 7,54 (t, J = 7,1 Hz, 1H), 7,51 (d, J = 3,1 Hz, 1H), 7,48 (d, J = 7,1 Hz, 1H). **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z = 439,1263459, gefunden: m/z = 439,12630; berechnet für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z = 461,1082905, gefunden 461,10812.

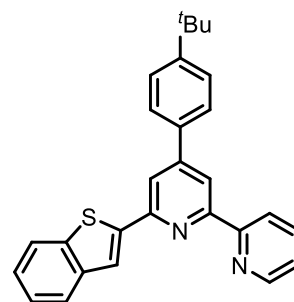


Hph(pyPyr)tz (HL-11)

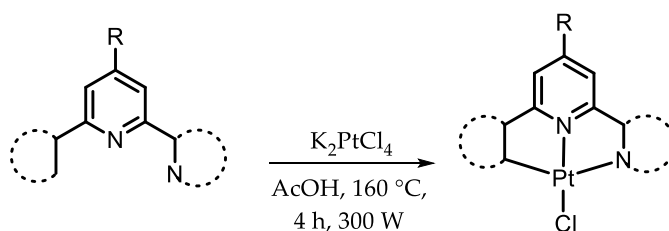
Hergestellt aus 880 mg **K-2** (2,64 mmol), 2,09 g NH_4OAc (26,4 mmol) und 1,08 g **Chal-8** (2,64 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 1:1. **Ausbeute:** 500 mg (0,97 mmol, 37 %). $^1\text{H-NMR}$ (499 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,44 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 8,21 (d, J = 6,9 Hz, 2H), 8,05 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 7,99 (d, J = 3,1 Hz, 1H), 7,82 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,79-7,73 (m, 2H), 7,55 (t, J = 7,8 Hz, 2H), 7,51-7,47 (m, 2H), 7,40-7,35 (m, 3H), 2,04 (p, J = 6,6 Hz, 4H), 1,09 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 0,71-0,55 (m, 10H).

Hph(pyBu₂Flu)tz (HL-12)

Hergestellt aus 1,49 g **K-1** (4,59 mmol), 3,54 g NH_4OAc (45,9 mmol) und 1,47 g **Chal-10** (4,59 mmol). **Laufmittel:** *cyclo*-Hexan/EtOAc 10:1. **Ausbeute:** 173 mg (0,41 mmol, 9 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8,74 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 8,70 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 8,65 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 8,05 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 8,00 (m, 1H), 7,95-7,85 (m, 3H), 7,81 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,58 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,43-7,35 (m, 3H), 1,41 (s, 9H).

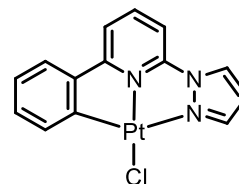
Hbth(pyph^tBu)py (HL-13)

8.2.4. Synthese der Komplexe



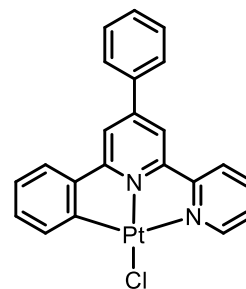
Der Ligand (1,00 mmol, 1,00 Äq.) und 415 mg K_2PtCl_4 (1,00 mmol, 1,00 Äq.) wurden in 15 mL AcOH dispergiert. Mittels Microwellen Anregung (300 W) wurde die Reaktion für 4 h auf 160 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde filtriert und nacheinander mit AcOH, H_2O und Et_2O gewaschen.

Hergestellt aus 221 mg **HL** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 326 mg (0,72 mmol, 72 %, Lit. 50 %^[49]). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm = 9,14 (d, J = 3,0 Hz, 1H), 8,26 (t, J = 8,2 Hz, 1H), 8,07 (d, J = 1,7 Hz, 1H), 7,96 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,87 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,67 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 7,53 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 7,18 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 7,11 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 7,05 (t, J = 3,0 Hz, 1H).



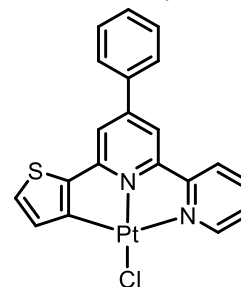
[Pt(phppypya)Cl]
(Cl-Pt-Pyra)

Hergestellt aus 308 mg **HL-1** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 461 mg (0,91 mmol, 91 %, Lit. 88 %^[76b]). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm = 8,95 (d, J = 4,3 Hz, 1H), 8,78 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 8,55 (d, J = 1,4 Hz, 1H), 8,31 (d, J = 1,4 Hz, 1H), 8,16-8,11 (m, 2H), 7,95 (t, J = 4,3 Hz, 1H), 7,85 (d, J = 6,3 Hz, 1H), 7,64-7,59 (m, 4H), 7,52 (d, J = 6,3 Hz, 1H), 7,18 (t, J = 7,3 Hz, 1H), 7,07 (t, J = 7,3 Hz, 1H).



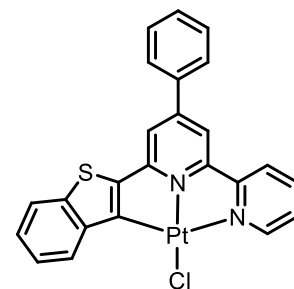
[Pt(ph(pyph)py)Cl]
(Cl-Pt-Py)

Hergestellt aus 314 mg **HL-2** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 421 mg (0,78 mmol, 78 %, Lit. 92 %^[47]). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ/ppm = 8,94 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 8,08 (t, J = 7,9 Hz, 1H), 7,97 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,79-7,71 (m, 2H), 7,61 (t, J = 6,4 Hz, 1H), 7,60-7,52 (m, 5H), 7,39 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 7,82 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 7,52 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,17 (t, J = 6,4 Hz, 1H), 7,07 (t, J = 4,5 Hz, 1H).



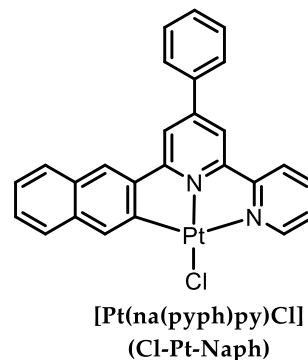
[Pt(th(pyph)py)Cl]
(Cl-Pt-Th)

Hergestellt aus 263 mg **HL-3** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 477 mg (0,79 mmol, 79 %, Lit. 96 %^[47]). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm = 9,00 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 8,81 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 8,76 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 8,50-8,38 (m, 2H), 8,12-8,07 (m, 2H), 8,01-7,94 (m, 2H), 7,91 (d, J = 1,3 Hz, 1H), 7,64-7,58 (m, 3H), 7,42-7,31 (m, 2H).

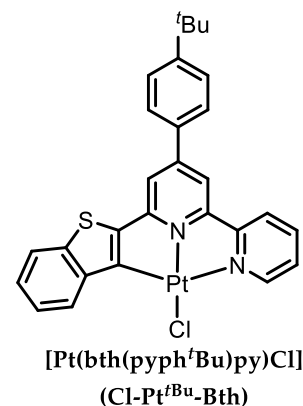


[Pt(bth(pyph)py)Cl]
(Cl-Pt-Bth)

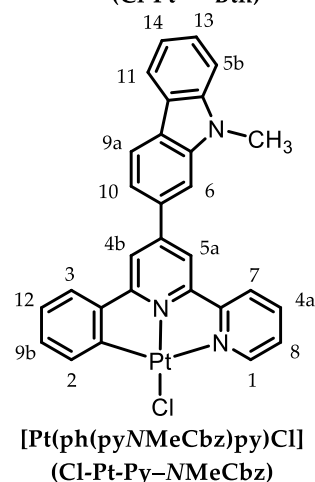
Hergestellt aus 358 mg **HL-4** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 505 mg (0,86 mmol, 86 %, Lit. 88 %^[132]). **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ /ppm = 9,02 (d, *J* = 5,5 Hz, 1H), 8,82 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 8,64 (d, *J* = 1,1 Hz, 1H), 8,55 (d, *J* = 13,4 Hz, 2H), 8,42 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H), 8,22-8,17 (m, 2H), 7,96 (t, *J* = 5,7 Hz, 1H), 7,86 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,83 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,73 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H), 7,68-7,61 (m, 3H), 7,46 (t, *J* = 7,1 Hz, 1H), 7,39 (t, *J* = 6,5 Hz, 1H).



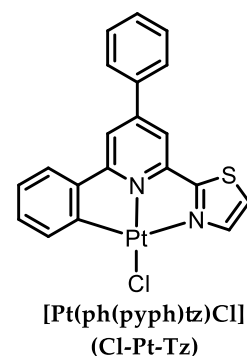
Hergestellt aus 420 mg **HL-13** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 458 mg (0,70 mmol, 70 %). **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ /ppm = 9,06 (d, *J* = 5,7 Hz, 1H), 8,79 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,98 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,86 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,77 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,66 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,61-7,51 (m, 4H), 7,38 (d, *J* = 1,5 Hz, 1H), 7,31 (t, *J* = 5,7 Hz, 2H), 1,39 (s, 9H).



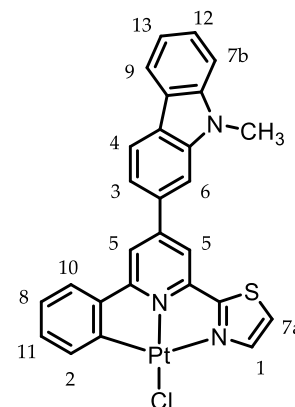
Hergestellt aus 420 mg **HL-5** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 230 mg (0,36 mmol, 36 %). **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 9,09 (d, *J* = 5,5 Hz, 1H, H-1), 8,25 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, H-2), 8,19 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-3), 8,07-8,01 (m, 2H, H-4a, H-4b), 7,87-7,82 (m, 2H, H-5a, H-5b), 7,77 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-6), 7,72 (d, *J* = 1,3 Hz, 1H, H-7), 7,61 (d, *J* = 6,8 Hz, 1H, H-8), 7,59-7,53 (m, 2H, H-9a, H-9b), 7,51 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-10), 7,44 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-11), 7,34 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-12), 7,19 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-13), 7,09 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 4,03 (s, 3H, CH₃); **¹⁹⁵Pt-NMR** (129 MHz, CDCl₃) δ /ppm = -3441; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M+Na]⁺ *m/z* = 663,089136, gefunden: *m/z* = 663,08946; berechnet für [M-Cl]⁺ *m/z* = 605,130514, gefunden 605,12779; berechnet für [M-Cl+CO]⁺ *m/z* = 633,125684, gefunden *m/z* = 633,13684; berechnet für [M-Cl+CH₃CN]⁺ *m/z* = 646,157320, gefunden *m/z* = 646,15705.



Hergestellt aus 313 mg **HL-7** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 383 mg (0,71 mmol, 71 %, Lit. 57 %^[47]). **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ /ppm = 8,44 (d, *J* = 3,2 Hz, 1H), 8,41 (d, *J* = 1,0 Hz, 1H), 8,26 (d, *J* = 1,0 Hz, 1H), 8,15-8,08 (m, 2H), 8,05 (d, *J* = 3,2 Hz, 1H), 7,83 (d, *J* = 6,7 Hz, 1H), 7,72 (d, *J* = 1,3 Hz, 1H), 7,65-7,57 (m, 3H), 7,48 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H), 7,18 (t, *J* = 6,7 Hz, 1H), 7,10 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H).

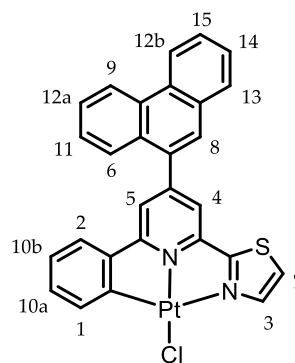


Hergestellt aus 418 mg **HL-9** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 213 mg (0,33 mmol, 33 %). **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 8,25 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-1), 8,16 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-2), 8,10 (d, *J* = 3,1 Hz, 1H, H-3), 7,86 (d, *J* = 3,1 Hz, 1H, H-4), 7,83 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-5), 7,81 (s, 1H, H-6), 7,62-7,58 (m, 2H, H-7a, H-7b), 7,56 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-8), 7,51 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, H-9), 7,49 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, H-10), 7,29 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-11), 7,18 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-12), 7,13 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-13), 3,98 (s, 3H, CH₃); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 168,9, 167,0, 153,5, 150,7, 146,0, 142,1, 141,7, 140,7, 134,7, 131,2, 126,8, 124,9, 124,2, 123,3, 122,0, 121,2, 120,7, 119,5, 117,8, 116,4, 108,8, 107,4, 29,4; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M-Cl]⁺ *m/z* = 611,087148, gefunden *m/z* = 611,08436; berechnet für [M-Cl+CO]⁺ *m/z* = 639,082071, gefunden *m/z* = 639,09317; berechnet für [M-Cl+CH₃CN]⁺ *m/z* = 652,113699, gefunden *m/z* = 652,11336; berechnet für [M+H₂O+Na]⁺ *m/z* = 688,055699, gefunden *m/z* = 688,09807.



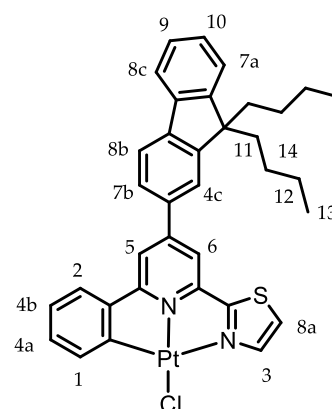
[Pt(ph(pyNMeCbz)tz)Cl]
(Cl-Pt-Tz-NMeCbz)

Hergestellt aus 414 mg **HL-10** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 605 mg (0,94 mmol, 94 %). **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 8,99 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H, H-1), 8,93 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H, H-2), 8,43 (d, *J* = 3,2 Hz, 1H, H-3), 8,29 (s, 1H, H-4), 8,14 (s, 1H, H-5), 8,11 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-6), 8,09 (d, *J* = 3,2 Hz, 1H, H-7), 8,06 (s, 1H, H-8), 7,99 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-9), 7,82-7,77 (m, 2H, H-10a, H-10b), 7,76-7,73 (m, 1H, H-11), 7,71-7,67 (m, 2H, H-12a, H-12b), 7,53 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-13), 7,18 (t, *J* = 6,9 Hz, 1H, H-14), 7,07 (t, *J* = 7,09 Hz, 1H, H-15); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 152,8, 142,1, 135,8, 134,4, 130,9, 130,7, 130,2, 129,6, 129,4, 128,7, 128,3, 127,8, 127,2, 126,5, 126,1, 124,6, 124,0, 123,3, 120,6; **¹⁹⁵Pt-NMR** (107 MHz, CDCl₃) δ/ppm = -3496; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M-Cl]⁺ *m/z* = 608,076272, gefunden *m/z* = 608,0739; berechnet für [M-Cl+CO]⁺ *m/z* = 636,071194, gefunden *m/z* = 636,0828; berechnet für [M-Cl+CH₃CN]⁺ *m/z* = 649,102822, gefunden *m/z* = 649,1026; berechnet für [M+Na]⁺ *m/z* = 666,034658, gefunden *m/z* = 666,0347.



[Pt(ph(pyPhe)tz)Cl]
(Cl-Pt-Tz-Phe)

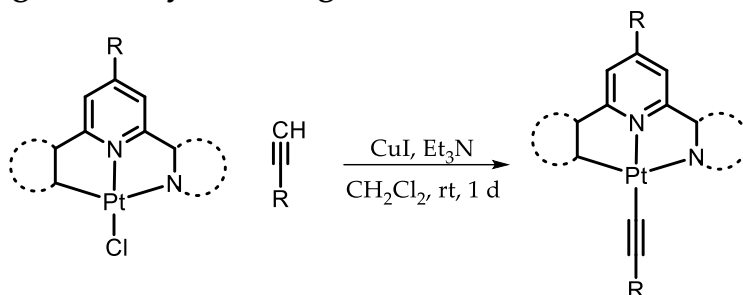
Hergestellt aus 515 mg **HL-12** (1,00 mmol). **Ausbeute:** 104 mg (0,14 mmol, 14 %). **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 7,84 (d, *J* = 3,1 Hz, 1H, H-1), 7,81 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-2), 7,74-7,72 (m, 1H, H-3), 7,70-7,66 (m, 3H, H-4a, H-4b, H-4c), 7,60 (d, *J* = 1,1 Hz, 1H, H-5), 7,45 (d, *J* = 1,1 Hz, 1H, H-6), 7,37-7,34 (m, 2H, H-7a, H-7b), 7,33-7,30 (m, 3H, H-8a, H-8b, H-8c), 6,98 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, H-9), 6,92 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, H-10), 2,09-1,99 (m, 4H, H-11), 1,10-1,01 (m, 4H, H-12), 0,62 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H, H-13), 0,59-0,49 (m, 4H, H-14); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 168,6, 166,5, 152,2, 150,6, 146,2, 143,7, 141,5, 141,0, 140,2, 135,9, 134,6, 130,7, 128,9, 128,2, 127,1, 126,3, 124,6, 124,0, 123,1, 121,5, 120,4, 116,2, 40,1, 26,5, 23,3, 13,9; **¹⁹⁵Pt-NMR** (129 MHz, CDCl₃) δ/ppm = -3473; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M+CH₃CN-Cl]⁺ *m/z* = 749,22808, gefunden



[Pt(ph(pyBu₂Flu)tz)Cl]
(Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu)

$m/z = 749,22830$; berechnet für $[M+Na]^+$ $m/z = 766,159858$, gefunden $m/z = 766,16010$; berechnet für $[M-Cl]^+$ $m/z = 708,201236$, gefunden $m/z = 708,19879$.

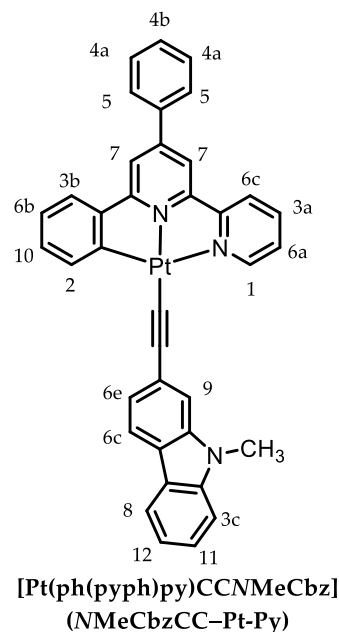
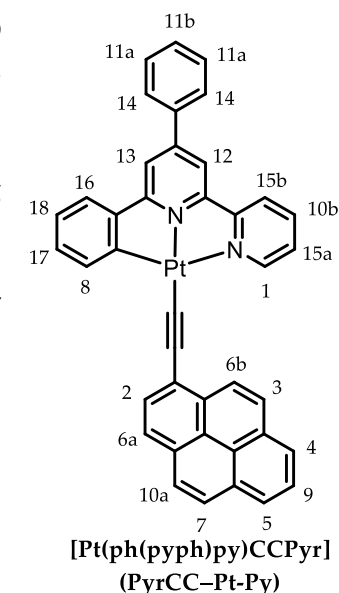
X.4.2. Einführung von Acetylid-Co-Liganden



Der Chlorido-Komplex (0,15 mmol, 1,00 Äq.), 3 mg CuI (0,01 mol, 0,08 Äq.) und das Donor-Alkin (0,45 mmol, 3,00 Äq.) wurden in entgastem und trockenem CH_2Cl_2 oder 1,4-Dioxan gelöst und 0,5 mL destilliertes Et_3N wurde hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 1 d unter Ausschluss von Licht gerührt. Das Produkt wurde entweder durch die Zugabe von Et_2O gefällt und mit H_2O und Et_2O gewaschen, oder das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

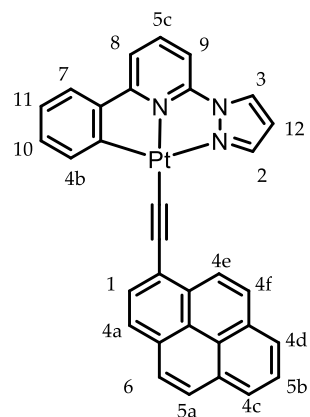
Hergestellt aus 76 mg **Cl-Pt-Py** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 102 mg **Pyr-CCH** (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 89 mg (0,12 mmol, 82 %). 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta/ppm = 9,17$ (d, $J = 4,9$ Hz, 1H, H-1), 9,03 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, H-2), 8,21 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, H-3), 8,17 (d, $J = 3,9$ Hz, 1H, H-4), 8,15 (d, $J = 3,9$ Hz, 1H, H-5), 8,11 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, H-6a, H-6b), 8,06 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, H-7), 8,03 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, H-8), 7,99 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-9), 7,96-7,91 (m, 2H, H-10a, H-10b), 7,71-7,67 (m, 3H, H-11a, H-11b), 7,60 (d, $J = 6,3$ Hz, 1H, H-12), 7,56 (s, 1H, H-13), 7,49-7,45 (m, 2H, H-14), 7,44-7,40 (m, 2H, H-15a, H-15b), 7,38 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H, H-16), 7,12 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, H-17), 7,07 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) $\delta/ppm = 165,2, 158,1, 154,7, 151,5, 151,4, 146,8, 142,4, 138,8, 138,4, 138,3, 137,7, 137,4, 131,6, 131,6, 131,5, 131,4, 131,2, 130,1, 129,9, 129,8, 129,3, 129,2, 128,9, 127,5, 127,4, 127,3, 127,2, 127,0, 126,8, 126,3, 125,8, 124,9, 124,8, 124,6, 124,5, 124,3, 123,5, 122,8, 116,4$; ^{195}Pt -NMR (129 MHz, $CDCl_3$) $\delta/ppm = -3727$; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für $[M+MeOH+H]^+$ $m/z = 760,193138$, gefunden: $m/z = 760,19299$.

Hergestellt aus 76 mg **Cl-Pt-Py** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 92 mg **NMeCbz-CCH** (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 81 mg (0,11 mmol, 76 %). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta/ppm = 9,21$ (d, $J = 4,9$ Hz, 1H, H-1), 8,06 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, H-2), 8,02-7,94 (m, 3H, H-3a, H-3b, H-3c), 7,74-7,69 (m, 3H, H-4a, H-4b), 7,62 (d, $J = 3,0$ Hz, 2H, H-5), 7,53-7,48 (m, 5H, H-6a, H-6b, H-6c, H-6d, H-6e), 7,46 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-7), 7,39 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-8), 7,36 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H-9), 7,22 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-10), 7,15 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, H-11),



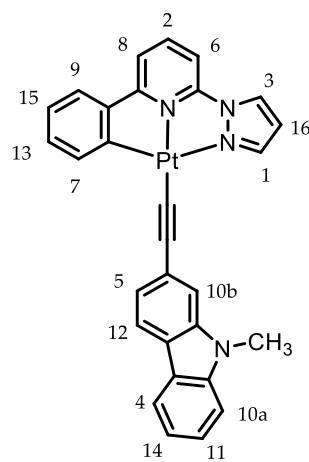
7,06 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, H-12), 3,84 (s, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 165,6, 157,9, 154,9, 151,6, 146,8, 142,3, 141,4, 138,5, 137,7, 131,4, 130,0, 129,4, 127,4, 127,2, 126,1, 124,9, 124,4, 123,6, 123,5, 123,1, 122,5, 120,8, 120,0, 119,6, 118,7, 116,4, 116,2, 112,8, 111,6, 108,3, 107,9, 29,1; ¹⁹⁵Pt-NMR (129 MHz, CDCl₃) δ /ppm = -3740; HR-ESI-MS(+) (MeOH) berechnet für [M+MeOH+H]⁺ m/z = 739,2040, gefunden: m/z = 739,2043.

Hergestellt aus 68 mg Cl-Pt-Pyra (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 102 mg Pyr-CCH (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 18 mg (0,11 mmol, 13 %). **Laufmittel:** Gradient CH₂Cl₂ zu EtOAc. ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ /ppm = 8,95 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H, H-1), 8,25 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H, H-2), 8,22 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H, H-3), 8,19-8,10 (m, 6H, H-4a, H-4b, H-4c, H-4d, H-4e, H-4f), 8,04-8,00 (m, 3H, H-5a, H-5b, H-5c), 7,98 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, H-6), 7,61 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-7), 7,57 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-8), 7,35 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-9), 7,26 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-10), 7,17 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, H-11), 6,83 (t, $J = 2,1$ Hz, 1H, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ /ppm = 164,5, 148,2, 146,4, 144,7, 140,2, 138,2, 131,6, 129,9, 129,1, 127,4, 127,0, 126,9, 126,3, 125,8, 124,5, 124,4, 123,7, 115,6, 110,3, 105,9, 103,8; HR-ESI-MS(+) (MeOH) berechnet für [M+MeOH+H]⁺ m/z = 673,1570, gefunden: m/z = 673,15692.



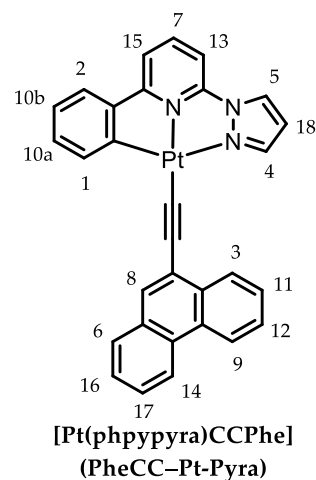
[Pt(phppypyr)CCPyr]
(PyrCC-Pt-Pyra)

Hergestellt aus 68 mg Cl-Pt-Pyra (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 92 mg NMeCbz-CCH (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 77 mg (0,13 mmol, 83 %). **Laufmittel:** Aceton. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm = 9,16 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H, H-1), 8,27 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-2), 8,24 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H, H-3), 8,08 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, H-4), 8,03 (d, $J = 5,1$ Hz, 1H, H-5), 8,01 (d, $J = 5,1$ Hz, 1H, H-6), 7,96 (d, $J = 6,6$ Hz, 1H, H-7), 7,94 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H, H-8), 7,73 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-9), 7,57-7,54 (m, 2H, H-10a, H-10b), 7,42 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-11), 7,23 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, H-12), 7,20 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, H-13), 7,18 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, H-14), 7,12 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, H-15), 7,00 (t, $J = 2,9$ Hz, 1H, H-16), 3,87 (s, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm = 184,5, 163,1, 148,4, 146,9, 145,1, 143,3, 142,2, 141,3, 140,7, 137,7, 133,4, 131,0, 126,8, 125,5, 123,8, 123,5, 122,6, 120,2, 119,1, 116,4, 111,8, 110,9, 109,3, 108,0, 106,1, 29,4; HR-ESI-MS(+) (MeOH) berechnet für [M+MeOH+H]⁺ m/z = 652,1678, gefunden: m/z = 652,1674.

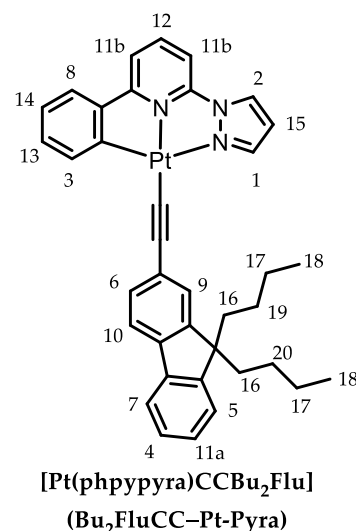


[Pt(phppypyr)CCNMeCbz]
(NMeCbzCC-Pt-Pyra)

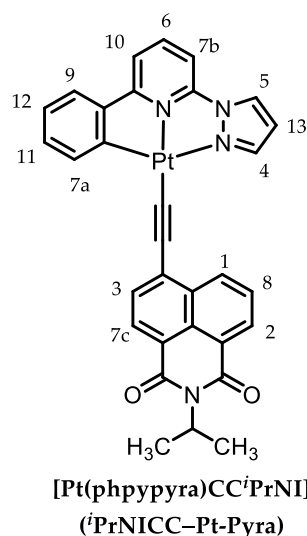
Hergestellt aus 68 mg **Cl-Pt-Pyra** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 91 mg **Phe-CCH** (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 38 mg (0,06 mmol, 43 %). **Laufmittel:** EtOAc. **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 8,83 (t, *J* = 5,0 Hz, 1H, H-1), 8,69 (t, *J* = 5,0 Hz, 1H, H-2), 8,65 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-3), 8,23 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H, H-4), 8,15 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H, H-5), 8,05 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-6), 7,99 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-7), 7,96 (s, 1H, H-8), 7,79 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-9), 7,70-7,66 (m, 2H, H-10a, H-10b), 7,60 (t, *J* = 7,0 Hz, 1H, H-11), 7,57 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-12), 7,55 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-13), 7,51 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-14), 7,33 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-15), 7,22 (t, *J* = 6,8 Hz, 1H, H-16), 7,14 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-17), 6,79 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H, H-18); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 164,4, 148,2, 146,1, 144,7, 141,1, 139,8, 138,5, 132,7, 132,2, 131,6, 130,1, 129,6, 128,1, 126,6, 126,2, 125,1, 123,9, 122,6, 115,8, 110,4, 106,1, 103,2; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M+MeOH+H]⁺ *m/z* = 649,15700, gefunden: *m/z* = 649,15672.



Hergestellt aus 68 mg **Cl-Pt-Pyra** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 136 mg **Bu₂Flu-CCH** (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 54 mg (0,08 mmol, 50 %). **Laufmittel:** EtOAc. **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 8,23 (d, *J* = 2,9 Hz, 1H, H-1), 8,13 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H, H-2), 8,02 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-3), 7,98 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-4), 7,67 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-5), 7,62 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-6), 7,56 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-7), 7,52 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-8), 7,48 (s, 1H, H-9), 7,46 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-10), 7,35-7,30 (m, 3H, H-11a, H-11b), 7,27 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-12), 7,24 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-13), 7,14 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-14), 6,79 (t, *J* = 2,9 Hz, 1H, H-15), 2,00 (m, 4H, H-16), 1,11 (m, 4H, H-17), 0,69 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H, H-18), 0,65 (m, 2H, H-19), 0,57 (m, 2H, H-20); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 164,3, 150,8, 150,5, 147,9, 146,1, 144,4, 141,3, 140,4, 140,0, 138,4, 137,8, 131,4, 130,4, 129,9, 127,4, 126,6, 126,5, 126,1, 124,9, 123,7, 122,8, 119,3, 119,1, 115,5, 110,2, 106,1, 105,8, 101,0, 40,3, 26,1, 23,1, 13,8; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M+H]⁺ *m/z* = 717,256034, gefunden: *m/z* = 717,25602, berechnet für [M+MeOH+H]⁺ *m/z* = 749,282257, gefunden: *m/z* = 749,28176.

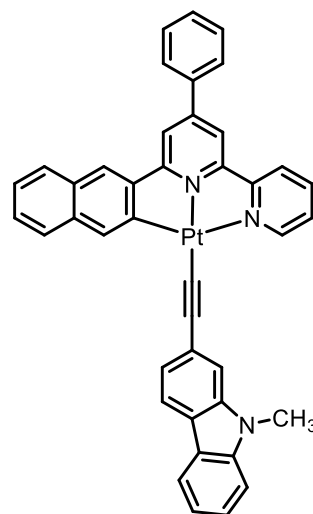


Hergestellt aus 69 mg **Cl-Pt-Pyra** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 119 mg **ⁱPrNi-CCH** (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 63 mg (0,09 mmol, 62 %). **Laufmittel:** EtOAc. **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 9,22 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-1), 8,58 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H, H-2), 8,54 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H, H-3), 8,33 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H, H-4), 8,26 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-5), 8,15 (t, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-6), 7,92-7,87 (m, 3H, H-7a, H-7b, H-7c), 7,77 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-8), 7,73 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H, H-9), 7,55 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-10), 7,38 (t, *J* = 7,0 Hz, 1H, H-11), 7,12 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-12), 6,89 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H, H-13), 5,46 (m, 1H, CH), 1,62 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H, CH₃); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 164,9, 162,4, 145,6, 142,7, 137,2, 133,9, 131,1, 128,5, 126,3, 123,3, 122,9, 117,9, 111,1, 107,3, 100,0, 45,3, 19,8; **HR-ESI-MS(+)**



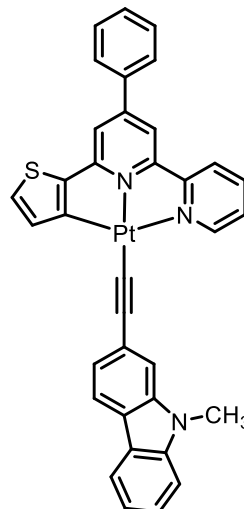
(MeOH) berechnet für $[M+H]^+$ $m/z = 678,147149$, gefunden: $m/z = 678,14688$, berechnet für $[M+Na]^+$ $m/z = 700,129093$, gefunden: $m/z = 700,12899$.

Hergestellt aus 88 mg **Cl-Pt-Naph** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 96 mg **NMeCbz-CCH** (0,45 mmol, 3,00 Äq.) **Ausbeute:** 80 mg (0,11 mmol, 73 %). **Gewaschen mit:** Pentan, *cyclo*-Hexan, *n*-Hexan, EtOH, *i*PrOH und MeOH. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, DMSO- d_6) $\delta/\text{ppm} = 8,74$ (m, 1H), 8,57-8,43 (m, 1H), 8,36-8,23 (m, 2H), 8,17-8,09 (m, 3H), 8,02 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,91 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H), 7,86-7,76 (m, 2H), 7,69-7,61 (m, 3H), 7,56-7,43 (m, 6H), 7,42-7,32 (m, 3H), 7,25-7,18 (m, 1H); **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für $[M+H]^+$ $m/z = 717,256034$, gefunden: $m/z = 717,25602$, berechnet für $[M+\text{MeOH}+H]^+$ $m/z = 789,2196$, gefunden: $m/z = 789,2207$.



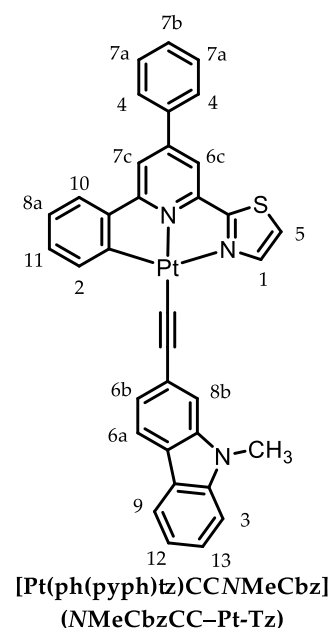
[Pt(na(pyph)py)CCNMeCbz]
(NMeCbzCC-Pt-Naph)

Hergestellt aus 81 mg **Cl-Pt-Th** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 96 mg **NMeCbz-CCH** (0,45 mmol, 3,00 Äq.) **Ausbeute:** 107 mg (0,14 mmol, 96 %). **Laufmittel:** EtOAc. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 9,32$ (d, $J = 4,8$ Hz, 1H), 8,05 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 8,01-7,97 (m, 2H), 7,77-7,74 (m, 3H), 7,61 (d, $J = 1,3$ Hz, 1H), 7,57-7,54 (m, 6H), 7,49 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H), 7,44 (t, $J = 6,9$ Hz, 1H), 7,41-7,36 (m, 3H), 7,32 (s, 1H), 3,84 (s, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 161,5$, 157,4, 155,1, 152,3, 143,4, 141,2, 139,0, 138,5, 137,5, 136,7, 130,1, 129,3, 128,0, 127,1, 127,0, 126,3, 123,1, 119,6, 118,7, 114,5, 113,6, 111,5, 29,7; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für $[M+\text{MeOH}+H]^+$ $m/z = 745,160392$, gefunden: $m/z = 745,16066$.

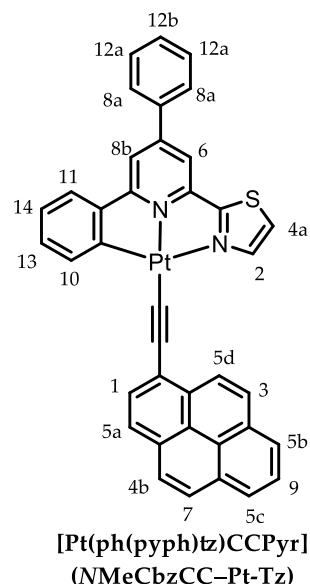


[Pt(th(pyph)py)CCNMeCbz]
(NMeCbzCC-Pt-Th)

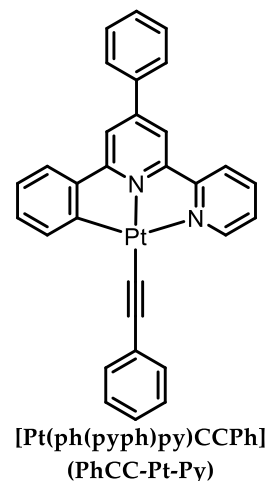
Hergestellt aus 81 mg **Cl-Pt-Tz** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 96 mg **NMeCbz-CCH** (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 94 mg (0,13 mmol, 88 %). **Gewaschen mit:** Pentan und *n*-Hexan. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 8,24 (d, *J* = 3,3 Hz, 1H, H-1), 8,07 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-2), 8,00 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-3), 7,72 (d, *J* = 6,9 Hz, 2H, H-4), 7,66 (d, *J* = 3,3 Hz, 1H, H-5), 7,65-7,59 (m, 3H, H-6a, H-6b, H-6c), 7,58-7,50 (m, 4H, H-7a, H-7b, H-7c), 7,49-7,45 (m, 2H, H-8a, H-8b), 7,42 (d, *J* = 1,2 Hz, 1H, H-9), 7,39 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-10), 7,23 (t, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-11), 7,14 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-12), 7,08 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-13), 3,85 (s, 3H, CH₃); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃) δ/ppm = 1457, 141,9, 144,1, 142,1 141,5, 141,1, 140,5, 138,3, 137,1, 134,8, 131,2, 130,2, 129,4, 127,1, 125,9, 125,0, 124,5, 123,7, 123,4, 123,0, 122,9, 122,5, 120,7, 120,3, 119,7, 119,3, 118,7, 118,4, 116,1, 115,7, 112,8, 111,7, 108,6, 108,3, 29,1. **¹⁹⁵Pt-NMR** (129 MHz, CDCl₃) δ/ppm = -3481,7. **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M+MeOH+H]⁺ *m/z* = 745,1603, gefunden: *m/z* = 745,1605.



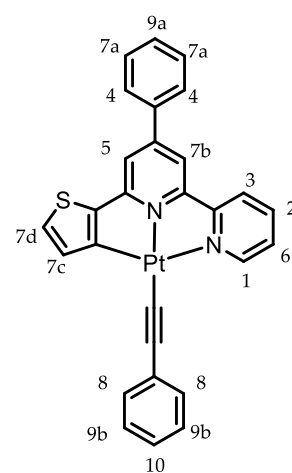
Hergestellt aus 81 mg **Cl-Pt-Tz** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 102 mg **Pyr-CCH** (0,45 mmol, 1,00 Äq.). **Ausbeute:** 60 mg (0,08 mmol, 54 %). **Gewaschen mit:** Pentan und *n*-Hexan. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm = 8,85 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H, H-1), 8,45 (d, *J* = 1,0 Hz, 1H, H-2), 8,39 (d, *J* = 3,1 Hz, 1H, H-3), 8,34-8,30 (m, 2H, H-4a, H-4b), 8,28-8,24 (m, 4H, H-5a, H-5b, H-5c, H-5d), 8,22 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-6), 8,13 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H, H-7), 8,12-8,10 (m, 3H, H-8a, H-8b), 8,06 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-9), 7,96 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H, H-10), 7,90 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-11), 7,62-7,58 (m, 3H, H-12a, H-12b), 7,18 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, H-13), 7,13 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, H-14); **¹³C-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm = 171,1, 165,3, 152,3, 151,2, 147,4, 143,2, 141,9, 138,0, 136,7, 131,6, 131,4, 130,8, 130,2, 129,6, 128,2, 128,1, 127,9, 127,8, 127,5, 126,8, 126,8, 126,7, 126,6, 125,3, 125,2, 125,2, 125,1, 125,1, 124,7, 124,6, 124,4, 124,3, 124,2, 117,0, 116,6, 105,2; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M+MeOH+H]⁺ *m/z* = 766,149527, gefunden: *m/z* = 766,14994.



Hergestellt aus 76 mg **Cl-Pt-Py** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 50 µL Phenylacetylen (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 60 mg (0,10 mmol, 66 %, Lit. 62 %^[133]). **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 9,30 (d, *J* = 5,2 Hz, 1H), 8,18 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 8,10 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,95 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,89 (d, *J* = 9,9 Hz, 2H), 7,81 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,68 (t, *J* = 6,2 Hz, 1H), 7,65-7,56 (m, 4H), 7,53 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,32 (t, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,23 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,16 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H); **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M-PhCC+CO]⁺ *m/z* = 530,083442, gefunden *m/z* = 530,09387; berechnet für [M+MeOH+H]⁺ *m/z* = 636,161766, gefunden: *m/z* = 636,16154.

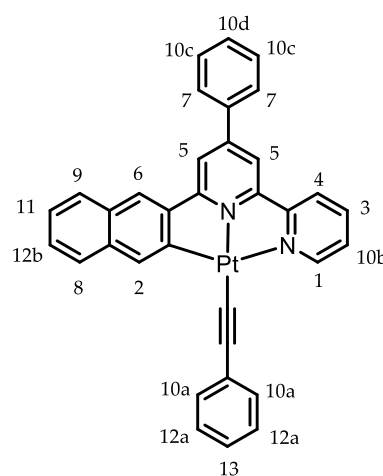


Hergestellt aus 81 mg **Cl-Pt-Th** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 50 µL Phenylacetylen (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 72 mg (0,12 mmol, 79 %). **Umkristallisiert aus:** EtOH. **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 9,23 (d, *J* = 4,4 Hz, 1H, H-1), 8,13 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-2), 8,02 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-3), 7,74 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-4), 7,69 (d, *J* = 1,2 Hz, 1H, H-5), 7,63 (t, *J* = 6,5 Hz, 1H, H-6), 7,58-7,52 (m, 5H, H-7a, H-7b, H-7c, H-7d), 7,48 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, H-8), 7,30-7,26 (m, 3H, H-9a, H-9b), 7,16 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-10); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 158,6, 139,2, 137,7, 132,5, 131,8, 130,1, 129,5, 128,6, 127,9, 127,2, 125,1, 123,0, 114,4, 113,2, 107,5; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M-PhCC+CO]⁺ *m/z* = 536,039826, gefunden *m/z* = 536,05016; berechnet für [M+MeOH+H]⁺ *m/z* = 642,118152, gefunden: *m/z* = 642,11792.



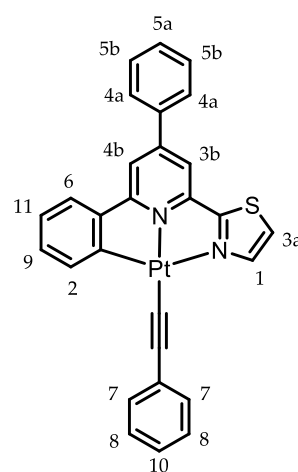
**[Pt(th(pyph)py)CCPh]
(PhCC-Pt-Th)**

Hergestellt aus 88 mg **Cl-Pt-Naph** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 50 µL Phenylacetylen (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 77 mg (0,12 mmol, 79 %). **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 9,25 (d, *J* = 4,1 Hz, 1H, H-1), 8,19 (s, 1H, H-2), 8,11 (t, *J* = 6,9 Hz, 1H, H-3), 8,06 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H, H-4), 8,00 (d, *J* = 15,0 Hz, 2H, H-5), 7,88 (s, 1H, H-6), 7,82 (d, *J* = 3,4 Hz, 2H, H-7), 7,75 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-8), 7,68 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-9), 7,60-7,55 (m, 6H, H-10a, H-10b, H-10c, H-10d), 7,40 (t, *J* = 7,1 Hz, 1H, H-11), 7,37-7,31 (m, 3H, H-12a, H-12b), 7,21 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-13); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 151,9, 139,2, 138,4, 136,7, 132,2, 131,4, 130,4, 129,8, 129,2, 128,5, 128,1, 127,6, 125,5, 124,9, 123,2, 118,2, 117,9, 106,3; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M-PhCC]⁺ *m/z* = 552,104203, gefunden *m/z* = 552,10145; berechnet für [M-PhCC+CO]⁺ *m/z* = 580,099126, gefunden *m/z* = 580,10962; berechnet für [M+MeOH+H]⁺ *m/z* = 686,177446, gefunden: *m/z* = 686,17658; berechnet für [M+H]⁺ *m/z* = 654,151223, gefunden *m/z* = 654,15173.



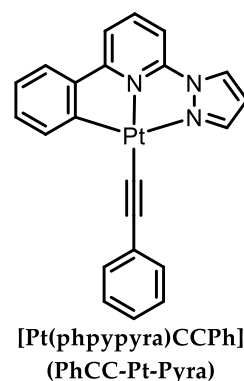
**[Pt(na(pyph)py)CCPh]
(PhCC-Pt-Naph)**

Hergestellt aus 81 mg **Cl-Pt-Tz** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 50 µL Phenylacetylen (0,45 mmol, 3,00 Äq.). **Ausbeute:** 45 mg (0,07 mmol, 49 %). **Umkristallisiert aus:** EtOH. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 8,24 (d, *J* = 3,3 Hz, 1H, H-1), 7,92 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-2), 7,82-7,79 (m, 2H, H-3a, H-3b), 7,78-7,75 (m, 3H, H-4a, H-4b), 7,60-7,55 (m, 3H, H-5a, H-5b), 7,54 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-6), 7,48 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, H-7a), 7,28 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-8), 7,19 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-9), 7,16 (t, *J* = 6,2 Hz, 1H, H-10), 7,13 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, H-11); **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 153,9, 140,7, 131,5, 130,9, 129,5, 128,5, 127,1, 125,3, 124,9, 123,9, 116,4, 115,6; **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M-PhCC+CO]⁺ *m/z* = 536,039826, gefunden *m/z* = 536,05008; berechnet für [M+H]⁺ *m/z* = 610,091922, gefunden *m/z* = 610,09153; berechnet für [M+MeOH+H]⁺ *m/z* = 642,118152, gefunden: *m/z* = 642,11787.

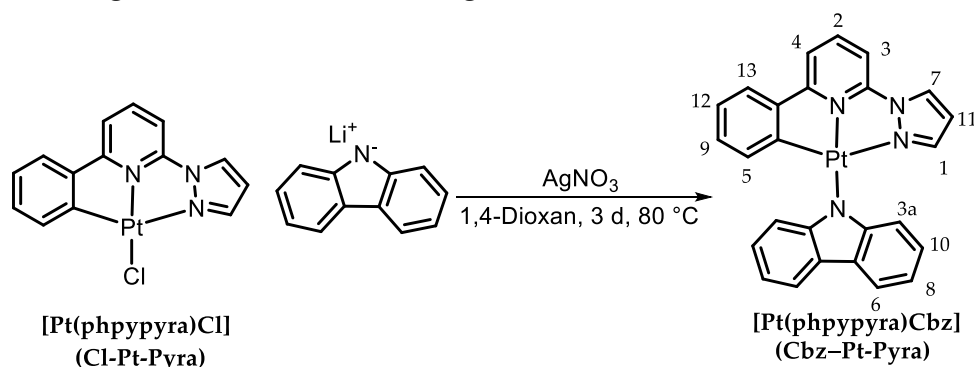


10
[Pt(ph(pyph)tz)CCPh]
(PhCC-Pt-Tz)

Hergestellt aus 69 mg **Cl-Pt-Pyra** (0,15 mmol, 1,00 Äq.) und 50 μ L Phenylacetylen. **Ausbeute:** 75 mg (0,15 mmol, 98 %, Lit.: 85 %^[49]). **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ /ppm = 8,22 (d, J = 2,9 Hz, 1H), 8,11 (d, J = 2,1 Hz, 1H), 7,57 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,52 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,47 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,34-7,10 (m, 6H), 6,79 (d, J = 3,1 Hz, 1H). **HR-ESI-MS(+)** (MeOH) berechnet für [M-PhCC]⁺ m/z = 415,052375, gefunden m/z = 415,05020; berechnet für [M-PhCC+CO]⁺ m/z = 443,047300, gefunden m/z = 443,05864; berechnet für [M-PhCC+Na+H₂O]⁺ m/z = 456,052709, gefunden m/z = 456,07855; berechnet für [M+H]⁺ m/z = 517,099402, gefunden m/z = 517,10003; berechnet für [M+MeOH+H]⁺ m/z = 549,125626, gefunden m/z = 549,12607.



X.4.3. Einführung von Carbazolat als Co-Ligand



100 mg **Cl-Pt-Pyra** (0,22 mmol, 1,00 Äq.), 40 mg Lithium-Carbazolat (0,22 mmol, 1,00 Äq.) und 75 mg AgNO₃ (0,44 mmol, 2,00 Äq.) wurden in 30 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst und unter Lichtausschluss für 3 Tage bei 80 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde der Rückstand in 50 mL CHCl₃ gelöst und mit 50 mL H₂O und 50 mL ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösung wurde über trockenem Na₂SO₄ getrocknet und nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde über eine Säulenchromatographie aufgereinigt (*cyclo*-Hexan/EtOAc 1:1), wodurch das Produkt als dunkel roter Feststoff erhalten wurde. **Ausbeute:** 55 mg (0,09 mmol, 43 %). **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ /ppm = 9,16 (d, 1H, J = 2,9 Hz, 1H, H-1), 8,33 (t, J = 8,0 Hz, 1H, H-2), 8,06 (m, 3H, H-3a, H-3b), 7,98 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H-4), 7,75 (d, J = 7,7 Hz, 1H, H-5), 7,55 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H-6), 7,39 (d, J = 1,9 Hz, 1H, H-7), 7,17 (t, J = 8,0 Hz, 2H, H-8), 7,05 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H-9), 6,94 (t, J = 7,2 Hz, 2H, H-10), 6,88 (t, J = 5,0 Hz, 1H, H-11), 6,86 (t, J = 7,5 Hz, 1H, H-12), 6,46 (d, J = 7,0 Hz, 1H, H-13); **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ /ppm = 164,3, 149,3, 147,4, 145,4, 140,2, 124,1, 119,9, 116,7, 115,8, 115,3, 110,8, 108,4.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Beer, *Ann. Phys.* **1852**, 162, 78-88.
- [2] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2011**.
- [3] S. Pittner, D. Lehmann, D. R. Zahn, V. Wagner, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 115211.
- [4] M. Born, K. Huang, M. Lax, *Am. J. Phys.* **1955**, 23, 474-474.
- [5] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1932**, 41, 759.
- [6] M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14-19.
- [7] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 145-164.
- [8] R. Pino-Rios, R. Báez-Grez, D. W. Szczepanik, M. Solá, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, 26, 15386-15392.
- [9] J. Herberger, R. F. Winter, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 400, 213048.
- [10] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, CRC press, **2006**.
- [11] M. A. Baldo, D. O'brien, M. Thompson, S. Forrest, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 14422.
- [12] G. Senges, L. Li, A. Wodyński, H. Beckers, R. Müller, M. Kaupp, S. Riedel, *Chem J. Eur.* **2021**, 27, 13642-13650.
- [13] L. Vanquickenborne, A. Ceulemans, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 796-800.
- [14] H. Yersin, H. Otto, J. I. Zink, G. Gliemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 951-955.
- [15] aG. Intille, C. Pfluger, W. Baker Jr, *Journal of Crystal and Molecular Structure* **1973**, 3, 47-54; bJ. A. Bailey, M. G. Hill, R. E. Marsh, V. M. Miskowski, W. P. Schaefer, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4591-4599.
- [16] V. M. Miskowski, V. H. Houlding, C. M. Che, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2518-2524.
- [17] C. M. Che, L. Y. He, C. K. Poon, T. C. Mak, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3081-3083.
- [18] M. Ivanov, M. Puzyk, K. Balashev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, 76, 843-848.
- [19] M. H. Wilson, L. P. Ledwaba, J. S. Field, D. R. McMillin, *Dalton Trans.* **2005**, 2754-2759.
- [20] J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3055-3066.
- [21] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215-1221.
- [22] M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 73-86.
- [23] F. Roudesly, J. Oble, G. Poli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2017**, 426, 275-296.
- [24] D. H. Ess, W. A. Goddard, III, R. A. Periana, *Organometallics* **2010**, 29, 6459-6472.
- [25] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395-408.
- [26] R. Waterman, *Organometallics* **2013**, 32, 7249-7263.
- [27] L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1315-1345.
- [28] B. P. Carrow, J. Sampson, L. Wang, *Isr. J. Chem.* **2020**, 60, 230-258.
- [29] N. Vogt, V. Sivchik, A. Sandleben, G. Hörner, A. Klein, *Molecules* **2020**, 25, 997.
- [30] M. D. Lotz, N. M. Camasso, A. J. Canty, M. S. Sanford, *Organometallics* **2017**, 36, 165-171.
- [31] aD. Roberto, A. Colombo, C. Dragonetti, F. Fagnani, M. Cocchi, D. Marinotto, *Molecules* **2022**, 27, 5171; bS. A. Katkova, D. O. Kozina, K. S. Kisel, M. A. Sandzhieva, D. A. Tarvanen, S. V. Makarov, V. V. Porsev, S. P. Tunik, M. A. Kinzhalov, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 4595-4605; cP. Pinter, J. Soellner, T. Strassner, *J. Organomet. Chem.* **2023**, 991, 122669.

- [32] M. Kulikova, K. Balashev, K. Erzin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 1839-1845.
- [33] T.-C. Cheung, K.-K. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Dalton Trans.* **1996**, 1645-1651.
- [34] J. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609-8611.
- [35] G. S. M. Tong, C. M. Che, *Chem J. Eur.* **2009**, *15*, 7225-7237.
- [36] S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, T.-C. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.
- [37] S. J. Farley, D. L. Rochester, A. L. Thompson, J. A. K. Howard, J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690-9703.
- [38] B. Fang, Y. Zhu, L. Hu, Y. Shen, G. Jiang, Q. Zhang, X. Tian, S. Li, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14134-14143.
- [39] W. Lu, B.-X. Mi, M. C. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Zhu, S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- [40] G. Cheng, Y. Chen, C. Yang, W. Lu, C. M. Che, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1754-1759.
- [41] aD. Kim, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11371-11380; bX.-Q. Zhou, P. Wang, V. Ramu, L. Zhang, S. Jiang, X. Li, S. Abyar, P. Papadopoulou, Y. Shao, L. Bretin, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 980-987.
- [42] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [43] A. Aliprandi, D. Genovese, M. Mauro, L. De Cola, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1152-1169.
- [44] S. C. Kui, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8297-8309.
- [45] R. W.-Y. Sun, A. L.-F. Chow, X.-H. Li, J. J. Yan, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 728-736.
- [46] M. Krause, D. Kourkoulos, D. González-Abradelo, K. Meerholz, C. A. Strassert, A. Klein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 5215-5223.
- [47] M. Krause, J. Friedel, S. Buss, D. Brünink, A. Berger, C. A. Strassert, N. L. Doltsinis, A. Klein, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 16181-16194.
- [48] W. Wu, X. Wu, J. Zhao, M. Wu, *J. Mater Chem. C* **2015**, *3*, 2291-2301.
- [49] T. Theiss, M. V. Cappellari, T. Nguyen, J. Kösters, A. Hepp, C. A. Strassert, *Journal of Organometallic Chemistry* **2024**, *1008*, 123003.
- [50] aL. Payen, T. Lapić, M. Wickleder, A. Klein, *Organometallics* **2025**; bR. Jordan, S. Kler, I. Maisuls, N. Klosterhalfen, B. Dietzek-Ivanšić, C. A. Strassert, A. Klein, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6561-6574; cM. Niazi, I. Maisuls, C. A. Strassert, A. Klein, *Organometallics* **2024**, *43*, 1547-1556.
- [51] M. Chen, R. E. Blankenship, *Trends Plant Sci.* **2011**, *16*, 427-431.
- [52] T. Nakamura, M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Anpo, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 106-107.
- [53] M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith, F. D'Souza, *J. Photochem. Photobiol., C* **2004**, *5*, 79-104.
- [54] M. Maiuri, J. Snellenburg, I. Van Stokkum, S. Pillai, K. Wongcarter, D. Gust, T. Moore, A. Moore, R. Van Grondelle, G. Cerullo, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 14183-14190.
- [55] J. E. Yarnell, K. A. Wells, J. R. Palmer, J. M. Breaux, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 7611-7627.
- [56] L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem* **1978**, *47*, 817-846.
- [57] C. Berney, G. Danuser, *Biophys. J.* **2003**, *84*, 3992-4010.
- [58] N. V. Marinova, N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, *J. Lumin.* **2018**, *204*, 253-260.
- [59] M. H. Lee, H. J. Kim, S. Yoon, N. Park, J. S. Kim, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 213-216.
- [60] J. Yang, H. Chen, I. R. Vlahov, J.-X. Cheng, P. S. Low, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 13872-13877.
- [61] D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57-69.

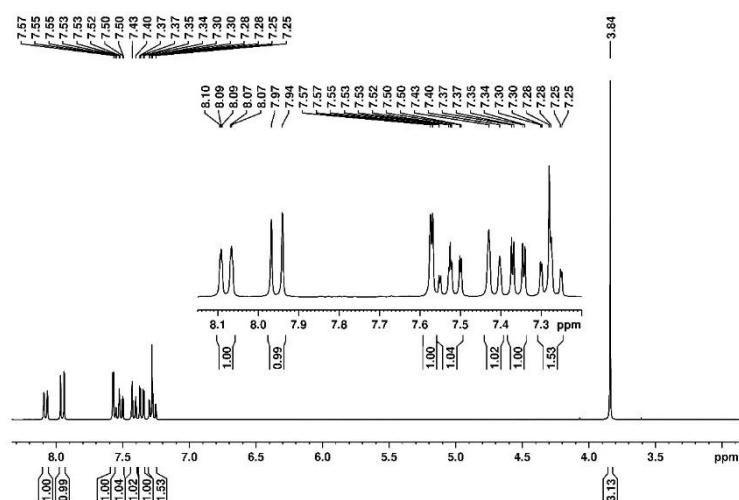
- [62] Y. Chen, W. Zhang, Y. Cai, R. T. Kwok, Y. Hu, J. W. Lam, X. Gu, Z. He, Z. Zhao, X. Zheng, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2047-2055.
- [63] K. K. Chen, S. Guo, H. Liu, X. Li, Z. M. Zhang, T. B. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12951-12957.
- [64] J. Han, J. Jose, E. Mei, K. Burgess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1684-1687.
- [65] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, P. V. Patel, C. A. Sams, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3481-3493.
- [66] D. S. Tyson, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10955-10960.
- [67] D. S. Tyson, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4382-4383.
- [68] X. Song, H. Liu, S. Liu, T. Li, L. Lv, B. Cui, T. Wang, W. Chen, Y. Chen, X. Li, *Chem J. Eur.* **2024**, *30*, e202302520.
- [69] aH. Guo, M. L. Muro-Small, S. Ji, J. Zhao, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6802-6804; bH. Wang, Y. Yan, S. Gan, H. Tu, X. Jiang, S. Zhu, G. Song, R. Liu, H. Zhu, *Inorg. Chim. Acta* **2023**, *555*, 121578.
- [70] I. E. Pomestchenko, C. R. Luman, M. Hissler, R. Ziessel, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1394-1396.
- [71] F. N. Castellano, I. E. Pomestchenko, E. Shikhova, F. Hua, M. L. Muro, N. Rajapakse, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1828.
- [72] W. Wu, X. Wu, J. Zhao, M. Wu, *J. Mater Chem. C* **2015**, *3*, 2291-2301.
- [73] Z.-L. Gong, Q.-J. Pan, D.-X. Ma, Y.-W. Zhong, *Inorganics* **2023**, *11*, 438.
- [74] L. Ibáñez-Ibáñez, A. Lázaro, C. Mejuto, M. Crespo, C. Vicent, L. Rodríguez, J. A. Mata, *J. Catal.* **2023**, *428*, 115155.
- [75] P.-K. Chow, G. Cheng, G. S. M. Tong, W.-P. To, W.-L. Kwong, K.-H. Low, C.-C. Kwok, C. Ma, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2084-2089.
- [76] aW. B. Connick, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11620-11627; bK. Feng, R.-Y. Zhang, L.-Z. Wu, B. Tu, M.-L. Peng, L.-P. Zhang, D. Zhao, C.-H. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14685-14690.
- [77] aS. W. Botchway, M. Charnley, J. W. Haycock, A. W. Parker, D. L. Rochester, J. A. Weinstein, J. A. G. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 16071-16076; bH. Shi, C. Imberti, P. J. Sadler, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1623-1638; cY. Wang, X. Shi, H. Fang, Z. Han, H. Yuan, Z. Zhu, L. Dong, Z. Guo, X. Wang, *J. Med. Chem.* **2022**, *65*, 7786-7798.
- [78] P. S. Maharjan, H. K. Bhattarai, *J. Oncol.* **2022**, *2022*, 7211485.
- [79] H. Shi, P. J. Sadler, *Br. J. Cancer* **2020**, *123*, 871-873.
- [80] G. Gunaydin, M. E. Gedik, S. Ayan, *Front. Chem.* **2021**, *Volume 9 - 2021*.
- [81] A. Lázaro, C. Cunha, R. Bosque, J. Pina, J. S. Ward, K.-N. Truong, K. Rissanen, J. C. Lima, M. Crespo, J. S. Seixas de Melo, L. Rodríguez, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8220-8230.
- [82] S. Buss, L. Geerkens, I. Maisuls, J. Kösters, N. Bäumer, G. Fernández, C. A. Strassert, *Organometallics* **2024**, *43*, 1736-1751.
- [83] P. I. Djurovich, D. Murphy, M. E. Thompson, B. Hernandez, R. Gao, P. L. Hunt, M. Selke, *Dalton Trans.* **2007**, 3763-3770.
- [84] M. Krause, R. von der Stück, D. Brünink, S. Buss, N. L. Doltsinis, C. A. Strassert, A. Klein, *Inorg. Chim. Acta* **2021**, *518*, 120093.
- [85] A. Klein, W. Kaim, *Organometallics* **1995**, *14*, 1176-1186.
- [86] J. Schneider, P. Du, P. Jarosz, T. Lazarides, X. Wang, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4306-4316.
- [87] D. Qiu, J. Wu, Z. Xie, Y. Cheng, L. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 737-746.
- [88] M. Pan, Y. Lu, S. Lu, B. Yu, J. Wei, Y. Liu, Z. Jin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 44174-44183.

- [89] K. Karon, M. Lapkowski, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 2601-2610.
- [90] R. Mroz, D. A. Vezzu, B. Wallace, D. Ravindranathan, J. Carroll, R. D. Pike, S. Huo, *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 171.
- [91] C. F. Harris, D. A. K. Vezzu, L. Bartolotti, P. D. Boyle, S. Huo, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11711-11722.
- [92] N. Boens, W. Qin, N. Basarić, J. Hofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Lefèvre, B. Valeur, E. Gratton, M. vandeVen, N. D. Silva, Y. Engelborghs, K. Willaert, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. J. W. G. Visser, A. van Hoek, J. R. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. G. Szabo, D. T. Krajcarski, N. Tamai, A. Miura, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 2137-2149.
- [93] J. P. Dinnocenzo, J. Tingson, R. H. Young, S. Farid, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 3730-3737.
- [94] F. Plasser, *J. Chem. Phys* **2020**, 152.
- [95] W. Fudickar, T. Linker, *Angew. Chem.* **2024**, *136*, e202411079.
- [96] aT. T. A. Do, T. Imae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2079-2088; bJ. M. de Souza, T. J. Brocksom, D. T. McQuade, K. T. de Oliveira, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7574-7585.
- [97] aR. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 723-724; bD. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2085-2090.
- [98] L. Jeftic, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1332-1337.
- [99] aM.-A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.-P. Fouassier, *Macromol.* **2012**, *45*, 1746-1752; bM. E. Peover, B. S. White, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1967**, *13*, 93-99; cA. Modelli, L. Mussoni, *Chemical Physics* **2007**, *332*, 367-374.
- [100] J. Friedel, M. Krause, R. Jordan, I. Maisuls, D. Brünink, D. Schwab, N. L. Doltsinis, C. A. Strassert, A. Klein, *Molecules* **2022**, *27*, 8054.
- [101] F. N. Castellano, I. E. Pomestchenko, E. Shikhova, F. Hua, M. L. Muro, N. Rajapakse, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1828.
- [102] A. Yu, W. Jiang, Y. Shen, Y. Zhang, *Crystal Growth & Design* **2025**, *25*, 1872-1879.
- [103] N. Epelde-Elezcano, V. Martínez-Martínez, E. Pena-Cabrera, C. F. Gómez-Durán, I. L. Arbeloa, S. Lacombe, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 41991-41998.
- [104] V. Y. Shlyapintokh, V. B. Ivanov, *Russ. Chem. Rev.* **1976**, *45*, 99.
- [105] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 663-677.
- [106] M. Krejčík, M. Daněk, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *317*, 179-187.
- [107] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, *Inc.: Wallingford, UK* **2016**.
- [108] A. D. Becke, *J. Chem. Phys* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [109] aS. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465; bM. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [110] Z.-W. Ning, H.-Z. Zhang, C.-H. Zhou, *Med. Chem.* **2022**, *18*, 544-557.
- [111] G. R. Bardajee, A. Y. Li, J. C. Haley, M. A. Winnik, *Dyes Pigm.* **2008**, *79*, 24-32.
- [112] J. B. Chen, C. Zhou, R. Q. Lu, X. C. Wang, H. Qu, M. Saha, H. L. Liu, H. Zhang, X. Y. Cao, *Chem J. Eur.* **2019**, *25*, 1293-1299.
- [113] S. D. Banziger, M. Zeller, T. Ren, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 4766-4772.
- [114] K. Muras, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, *Dyes Pigm.* **2023**, *212*, 111098.
- [115] X. Lou, J. Lin, C. Y. Kwok, H. Lyu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202312633.
- [116] J. Papadopoulos, T. J. Müller, *Dyes Pigm.* **2019**, *166*, 357-366.

-
- [117] M. Rams-Baron, A. Jedrzejowska, K. Jurkiewicz, M. Matussek, K. Ngai, M. Paluch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *12*, 245-249.
- [118] M. Tobisu, T. Takahira, A. Ohtsuki, N. Chatani, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 680-683.
- [119] C. Philippe, A. T. Bui, M. Beau, H. Bloux, F. Riobé, O. Mongin, T. Roisnel, M. Cordier, F. Paul, L. Lemiègre, *Chem J. Eur.* **2022**, *28*, e202200025.
- [120] A. Singh, D. Bimal, R. Kumar, V. K. Maikhuri, M. Thirumal, N. N. Senapati, A. K. Prasad, *Synth. Commun.* **2018**, *48*, 2339-2346.
- [121] C. Baumann, M. Stratigaki, S. P. Centeno, R. Göstl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13287-13293.
- [122] I. Kovalev, N. Slovesnova, D. Kopchuk, G. Zyryanov, O. Taniya, V. Rusinov, O. Chupakhin, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 1312-1316.
- [123] A. Bhattacharyya, M. R. Sk, S. Sen, S. Kundu, M. S. Maji, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 8622-8627.
- [124] H. Wang, F. Liu, Y. Yang, M. Zhang, C. Peng, S. Bo, X. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1038-1044.
- [125] A. Lator, S. Gaillard, A. Poater, J.-L. Renaud, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5770-5774.
- [126] A. Tyszka-Gumkowska, J. Jurczak, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 5888-5894.
- [127] I. Yavari, S. Shaabanzadeh, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 9257-9264.
- [128] Q. Liao, H. Fu, C. Wang, J. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4942-4946.
- [129] A. Boligorla, M. N. Rajesh, L. Giribabu, R. Chitta, *New J. Chem.* **2023**, *47*, 20363-20376.
- [130] E. M. Galathri, L. Di Terlizzi, M. Fagnoni, S. Protti, C. G. Kokotos, *ChemCatChem* **2024**, *16*, e202400686.
- [131] E. C. Constable, C. E. Housecroft, P. Kopecky, C. J. Martin, I. A. Wright, J. A. Zampese, H. J. Bolink, A. Pertegas, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8086-8103.
- [132] K.-J. Chen, H.-B. Xu, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 744-746.
- [133] R. Liu, J. Chang, Q. Xiao, Y. Li, H. Chen, H. Zhu, *Dyes Pigm.* **2011**, *88*, 88-94.

10. Anhang

10.1. NMR-Spektren



Anhang Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektrum von **NMeCbz-Br** in CDCl_3 bei 300 MHz.

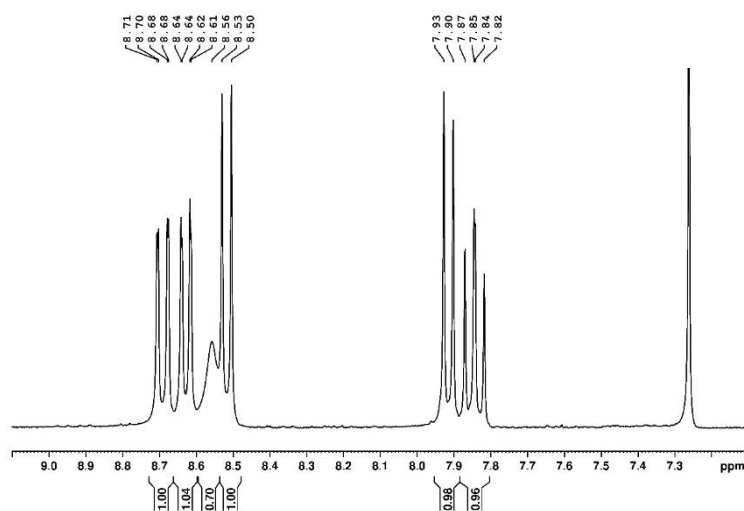
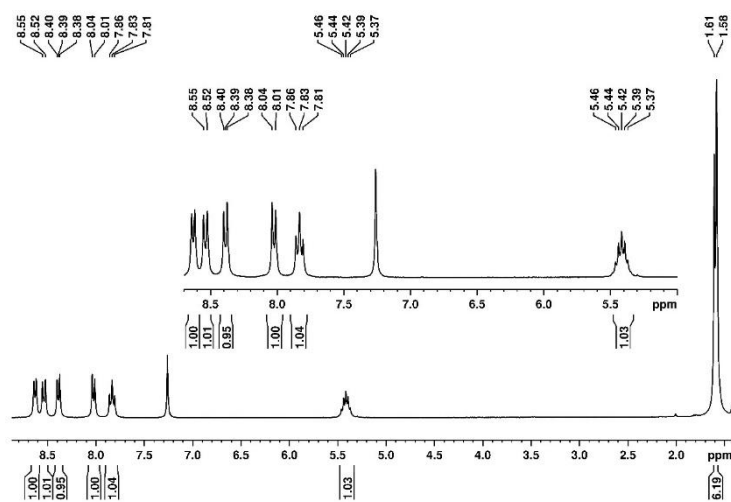
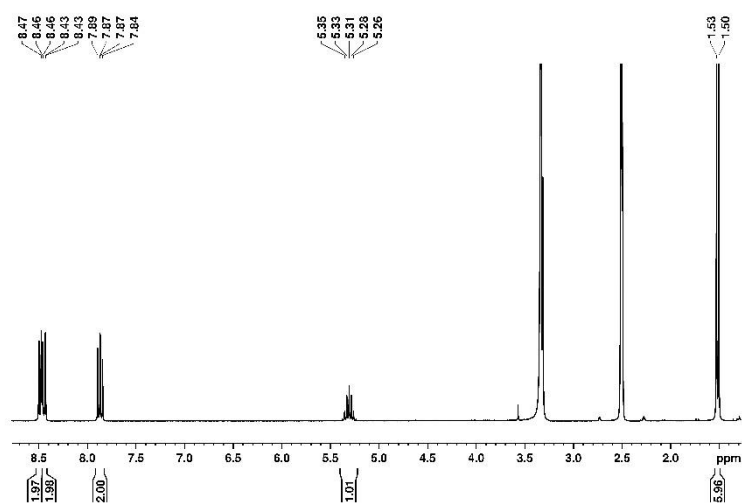
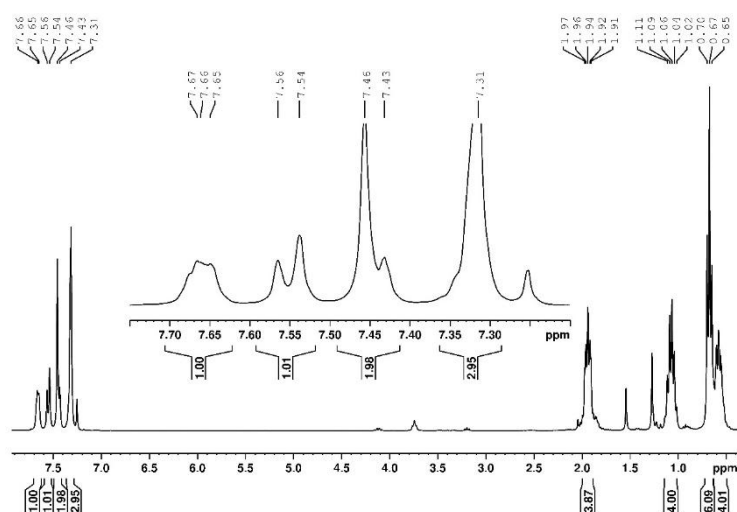
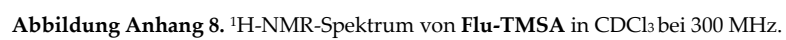
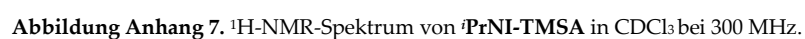
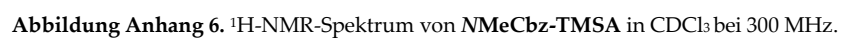


Abbildung Anhang 2. ^1H -NMR-Spektrum von **NI-Br** in CDCl_3 bei 300 MHz.

Abbildung Anhang 3. ¹H-NMR-Spektrum von *t*PrNI-Br in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 4. ¹H-NMR-Spektrum von *t*PrNI in dmsO-*d*₆ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 5. ¹H-NMR-Spektrum von Bu₂Flu-Br in CDCl₃ bei 300 MHz.



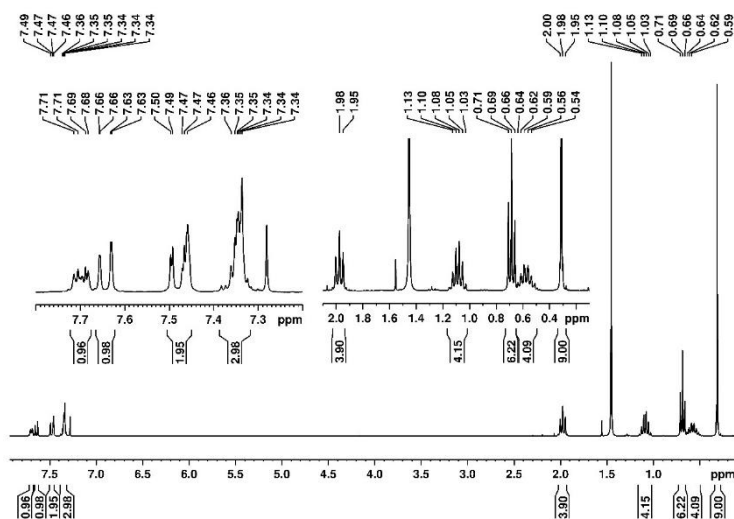


Abbildung Anhang 9. ^1H -NMR-Spektrum von **Bu₂Flu-TMSA** in CDCl_3 bei 300 MHz.

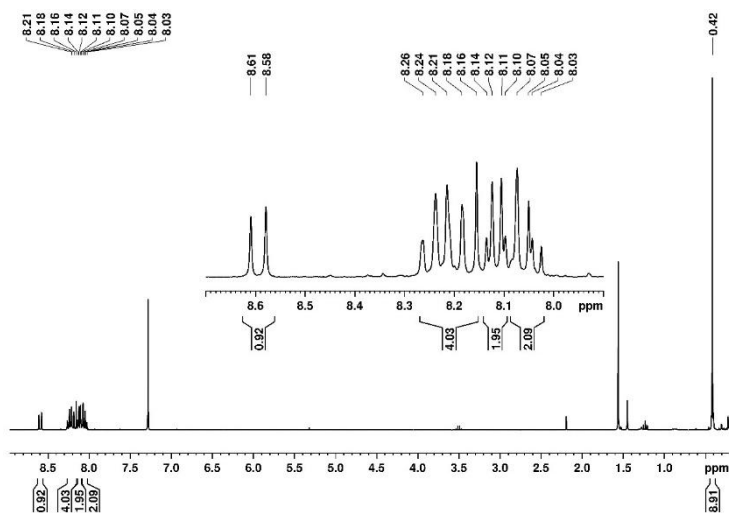


Abbildung Anhang 10. ^1H -NMR-Spektrum von **Pyr-TMSA** in CDCl_3 bei 300 MHz.

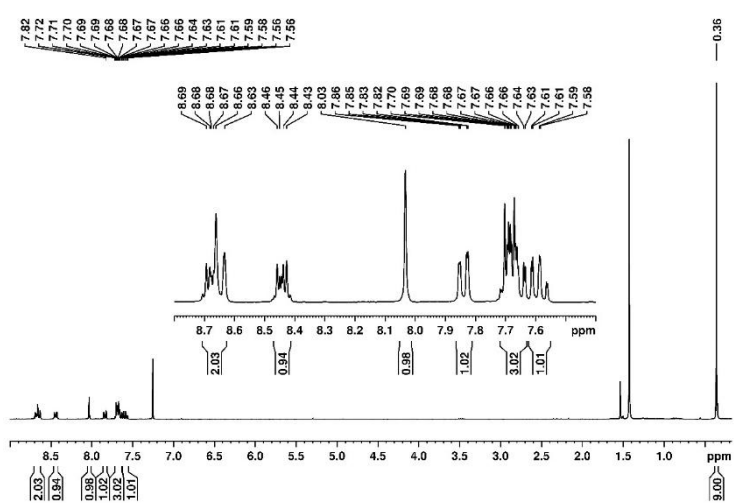
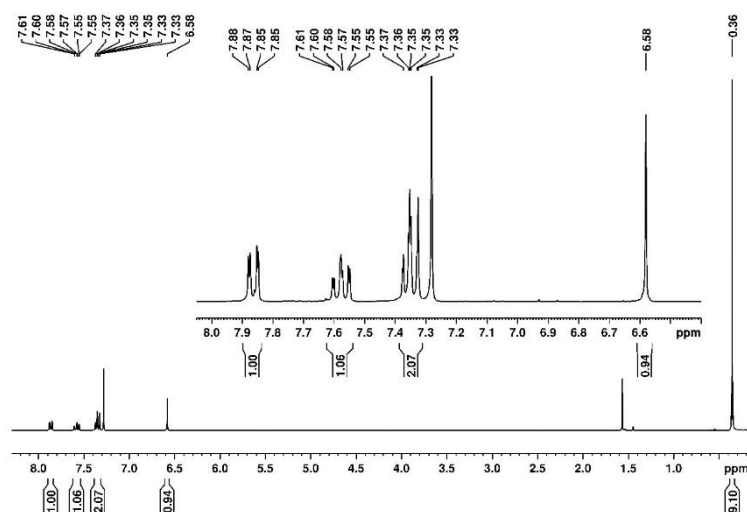
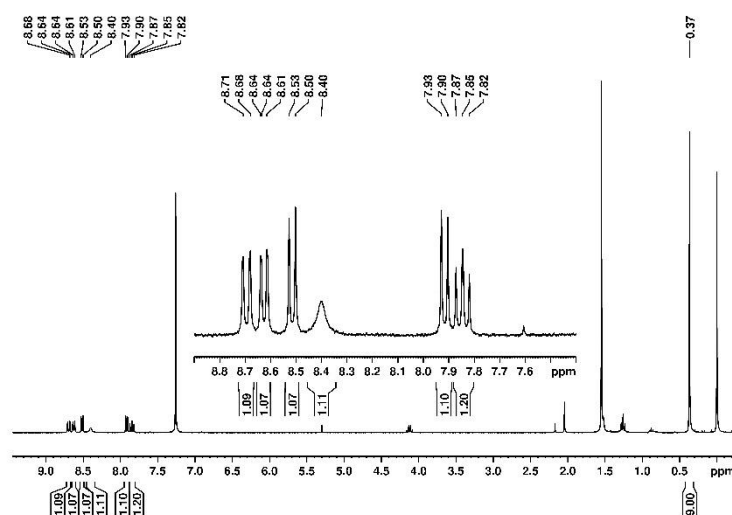
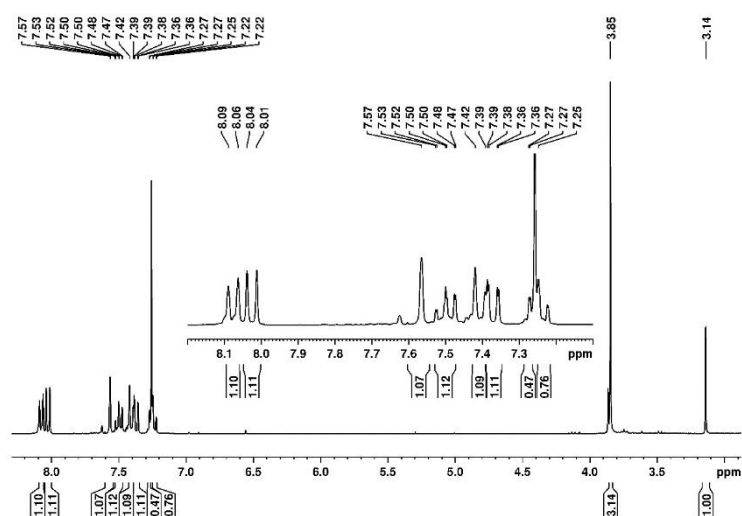
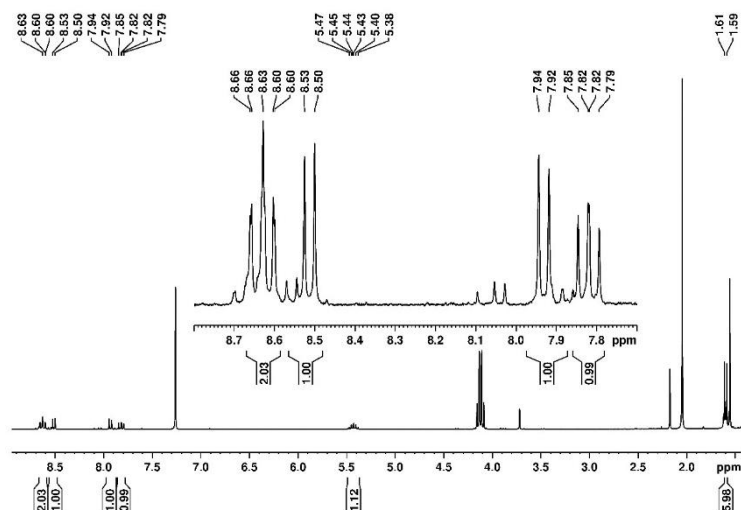
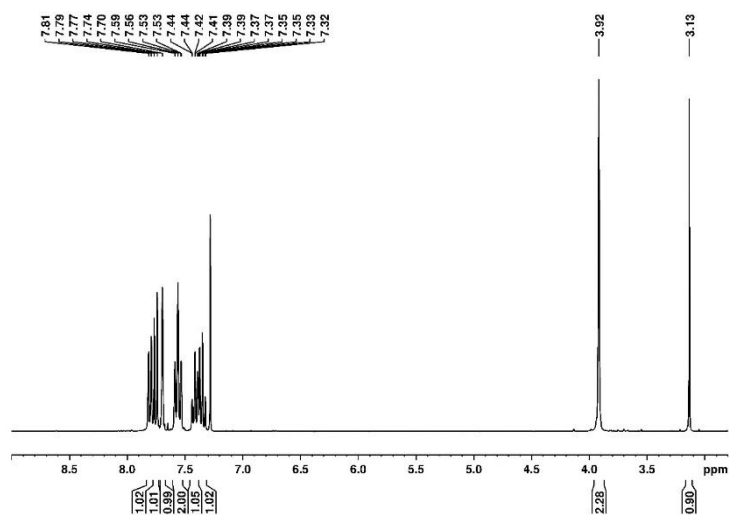
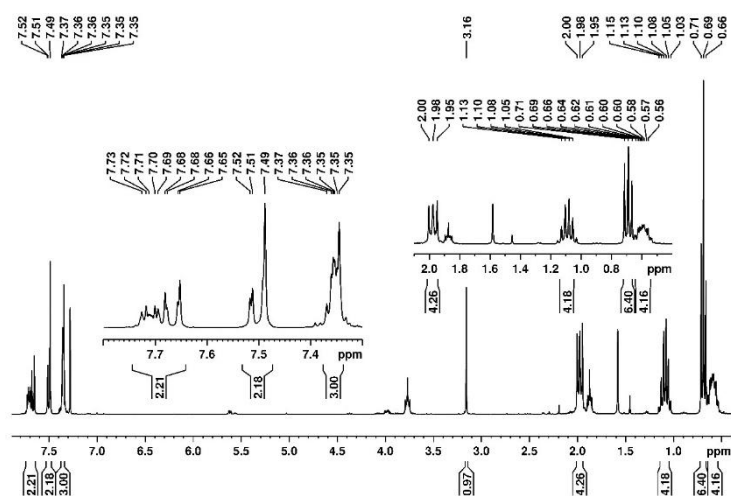
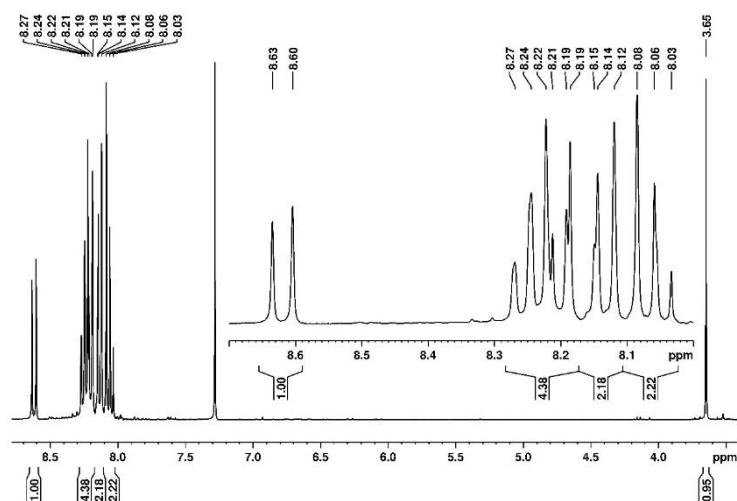
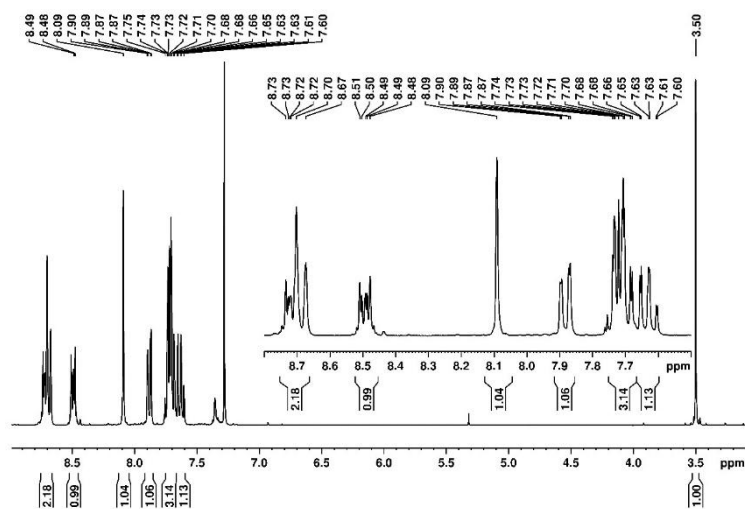
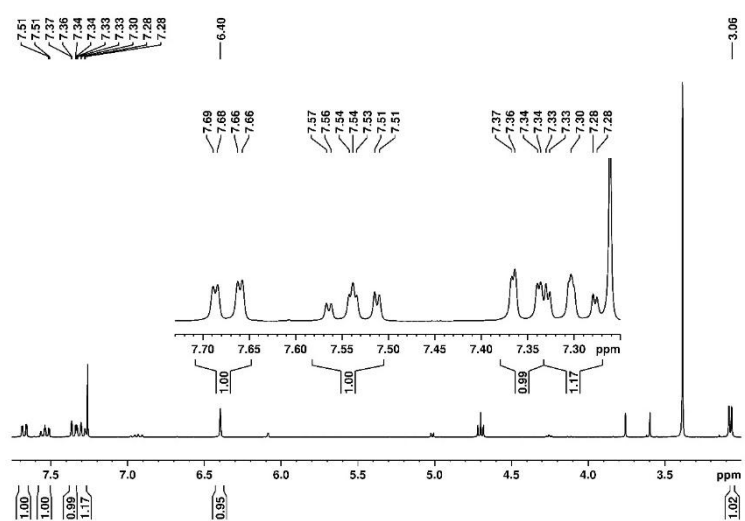
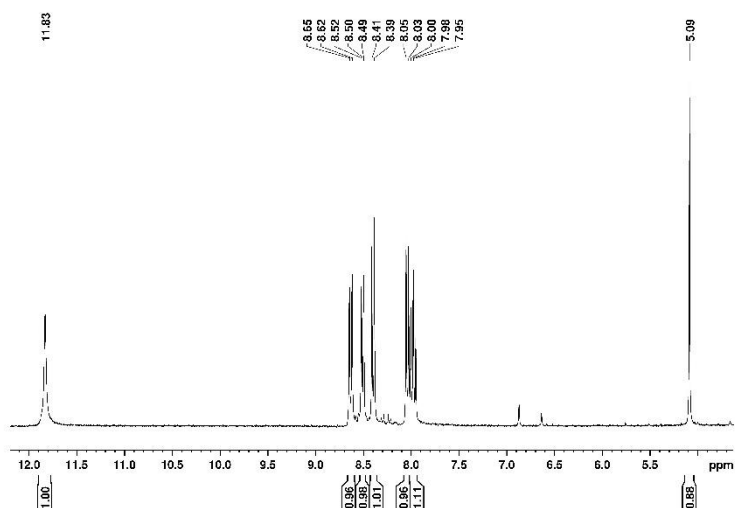
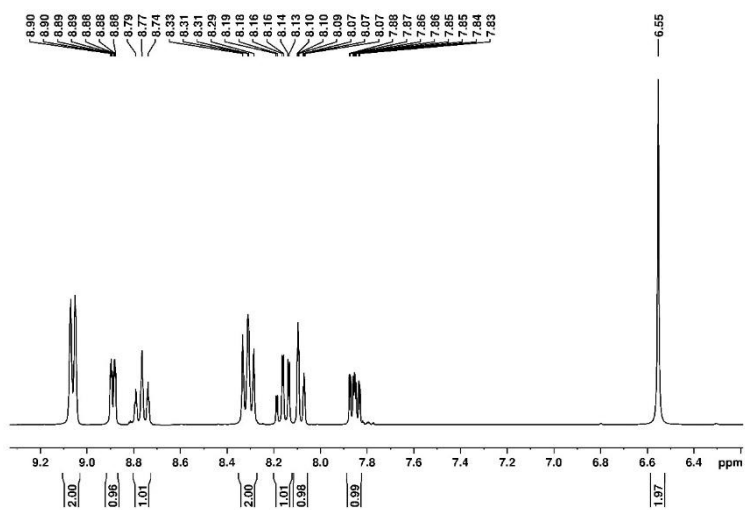
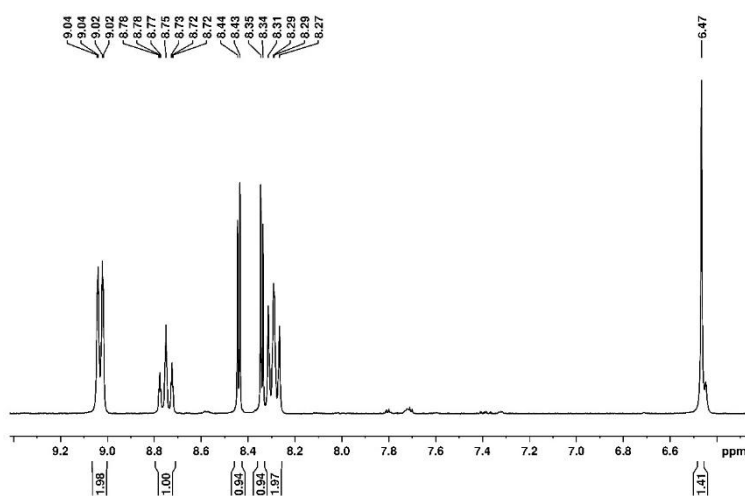


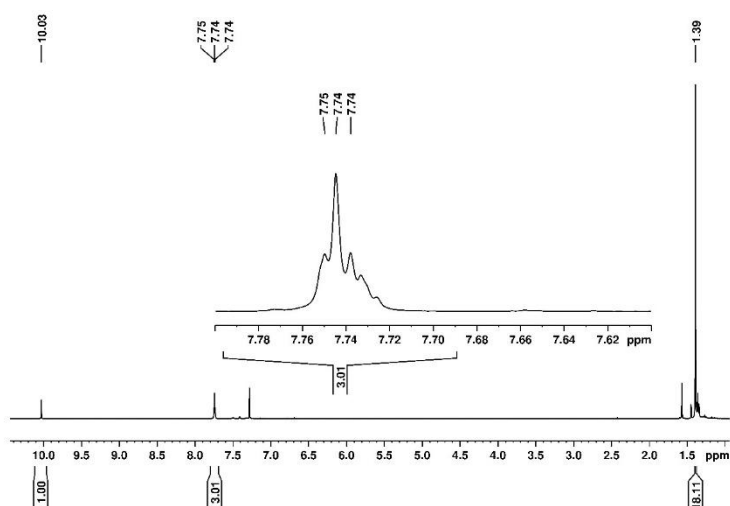
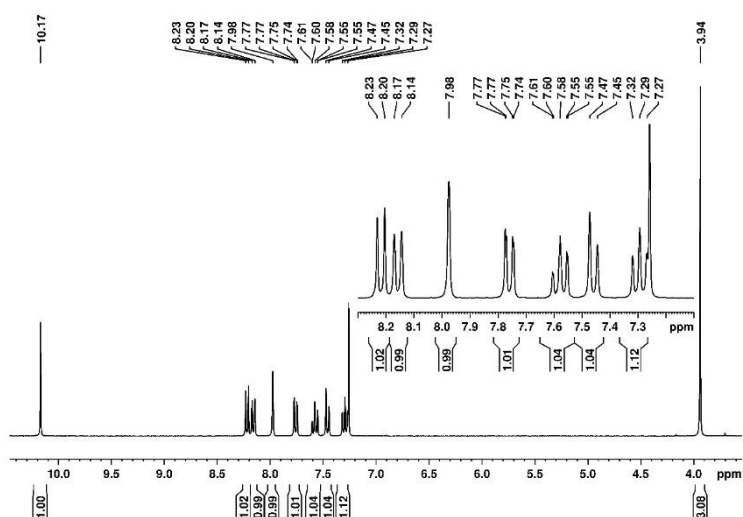
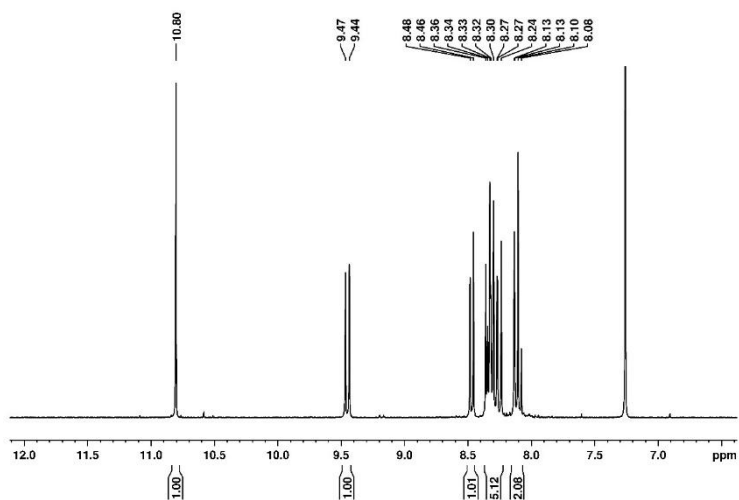
Abbildung Anhang 11. ^1H -NMR-Spektrum von **Phe-TMSA** in CDCl_3 bei 300 MHz.

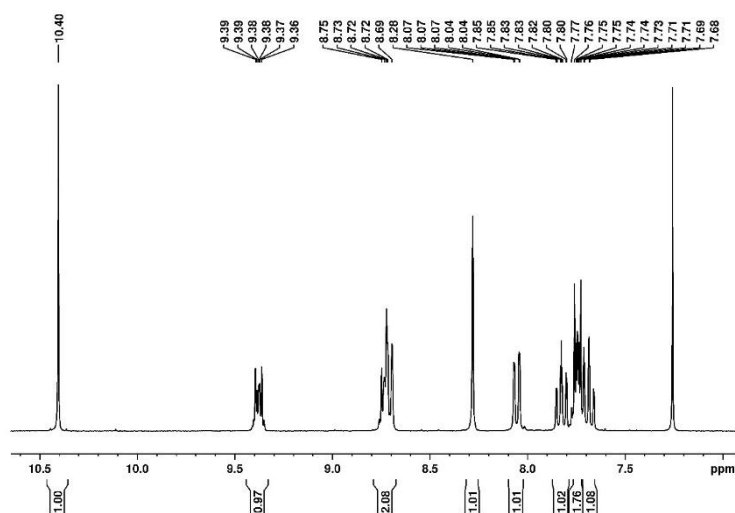
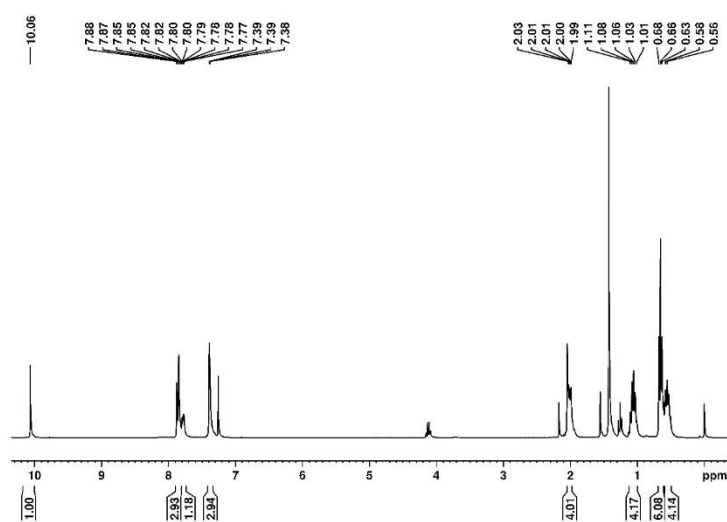
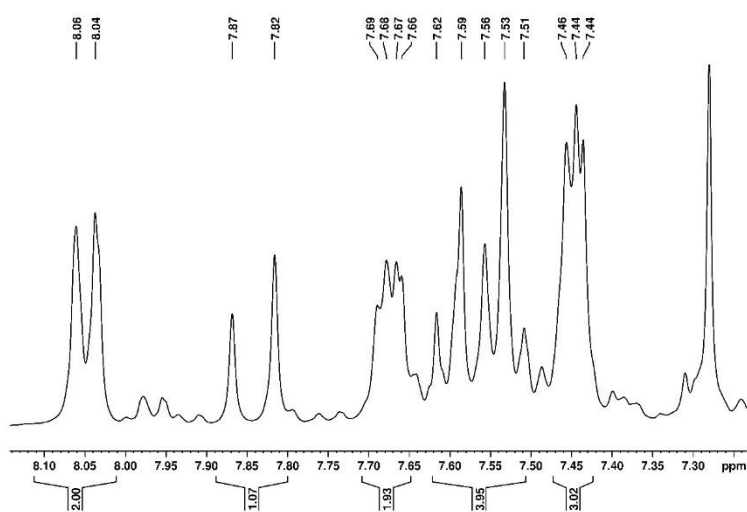
Abbildung Anhang 12. ¹H-NMR-Spektrum von Cou-TMSA in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 13. ¹H-NMR-Spektrum von Flu-TMSA in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 14. ¹H-NMR-Spektrum von NMeCbz-CCH in CDCl₃ bei 300 MHz.

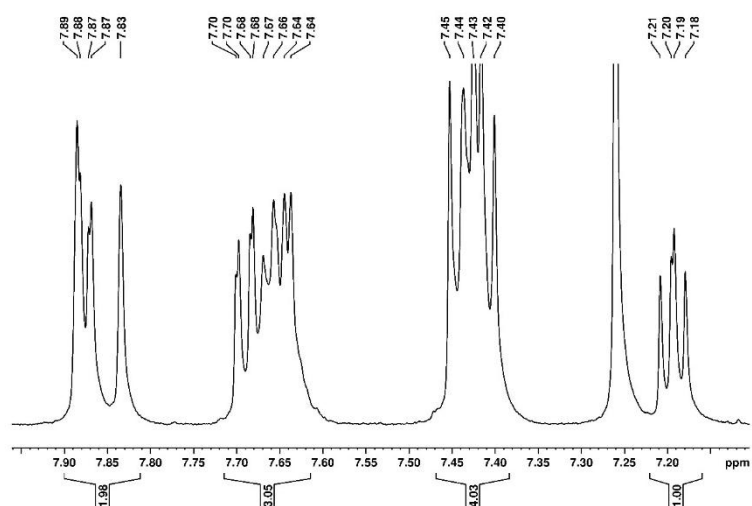
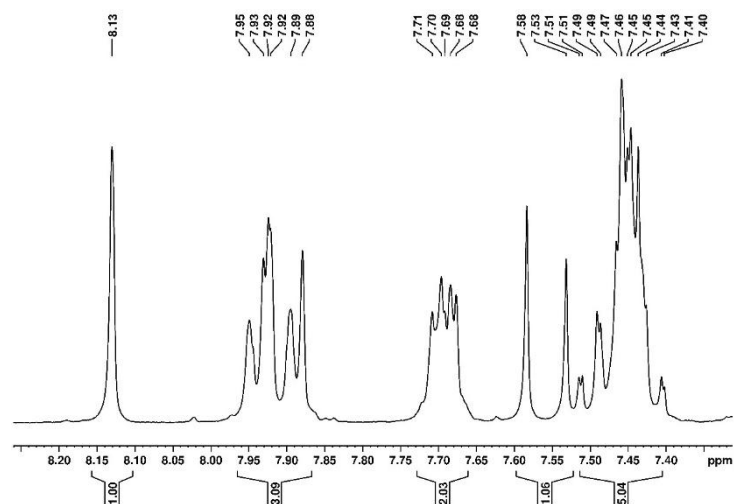
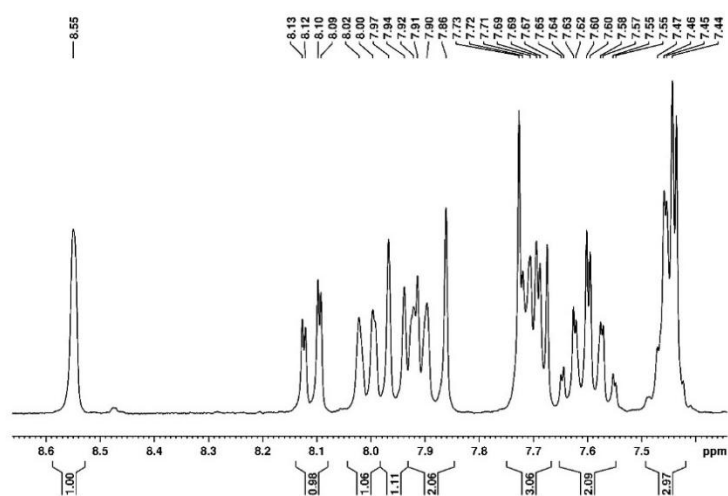
Abbildung Anhang 15. ¹H-NMR-Spektrum von **1PrNI-CCH** in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 16. ¹H-NMR-Spektrum von **Flu-CCH** in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 17. ¹H-NMR-Spektrum von **Bu₂Flu-CCH** in CDCl₃ bei 300 MHz.

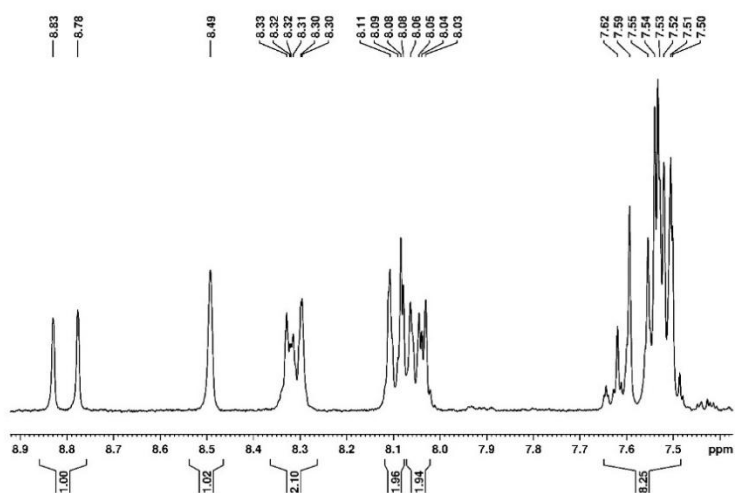
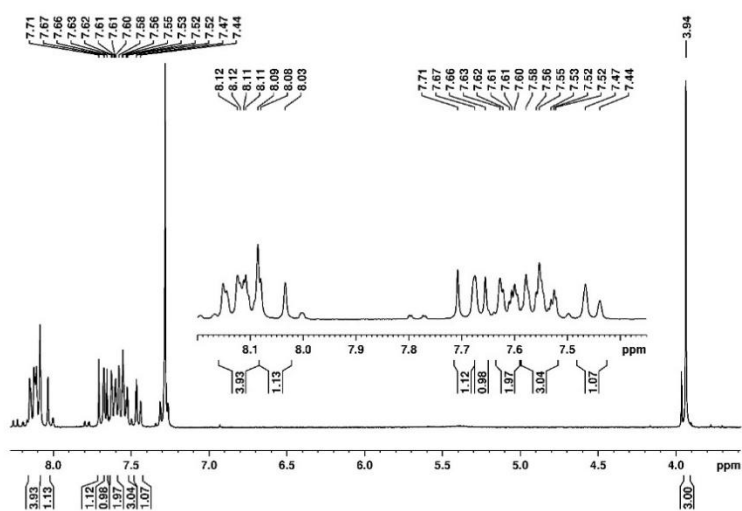
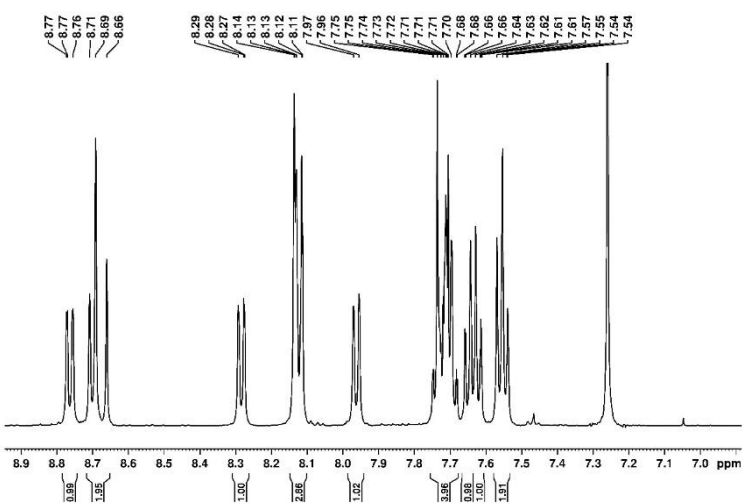
Abbildung Anhang 18. ¹H-NMR-Spektrum von Pyr-CCH in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 19. ¹H-NMR-Spektrum von Phe-CCH in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 20. ¹H-NMR-Spektrum von Cou-CCH in CDCl₃ bei 300 MHz.

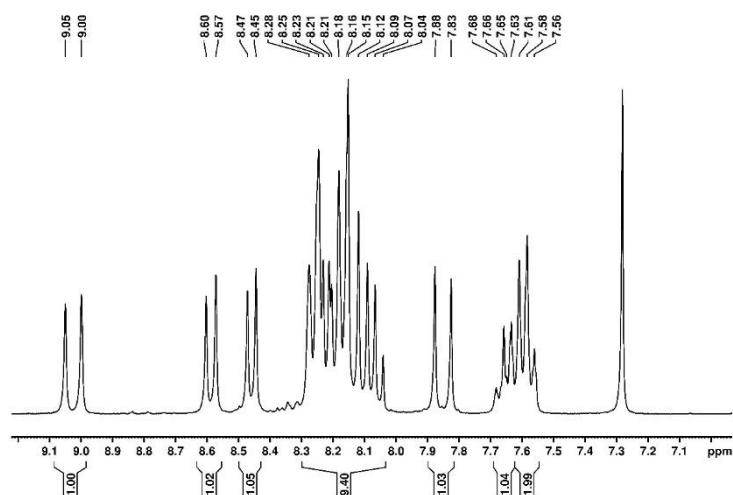
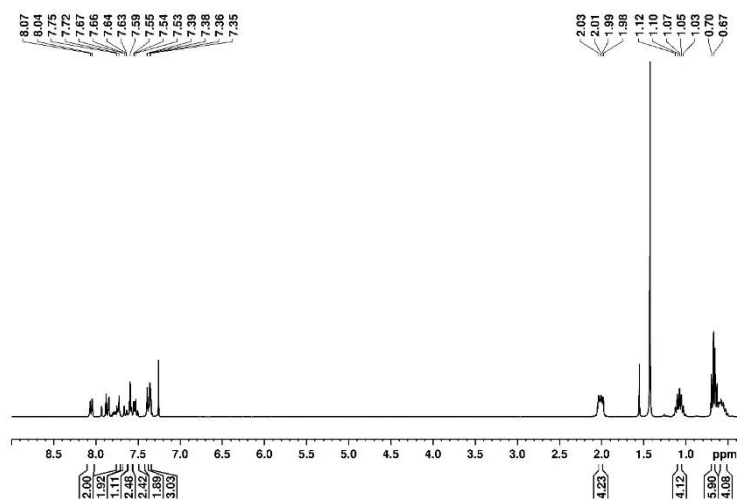
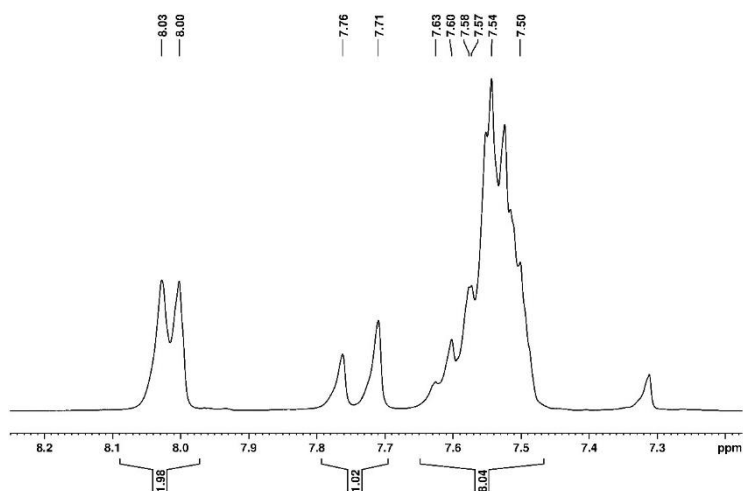
Abbildung Anhang 21. ^1H -NMR-Spektrum von NI-CCH in DMSO-d_6 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 22. ^1H -NMR-Spektrum von K-1 in DMSO-d_6 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 23. ^1H -NMR-Spektrum von K-2 in DMSO-d_6 bei 300 MHz.

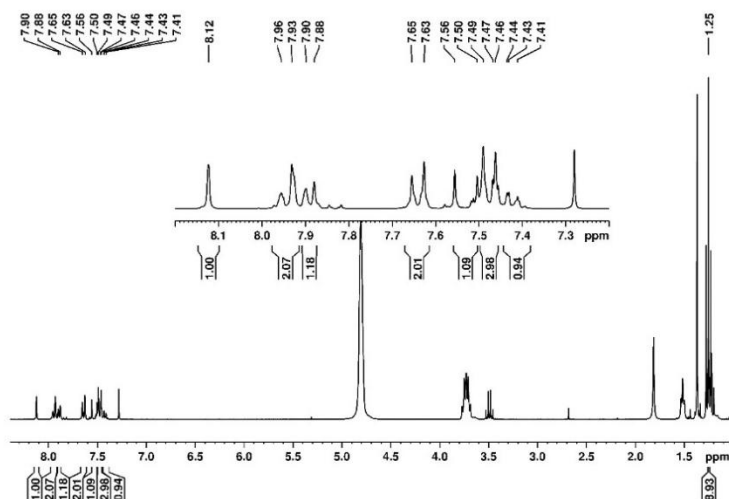
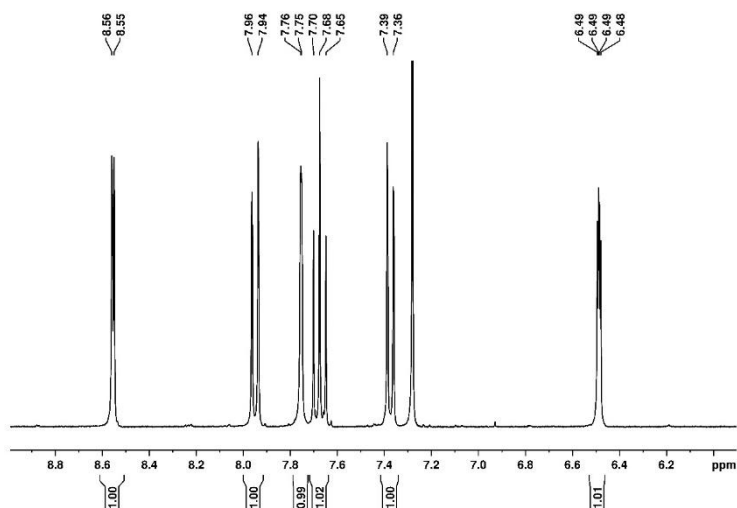
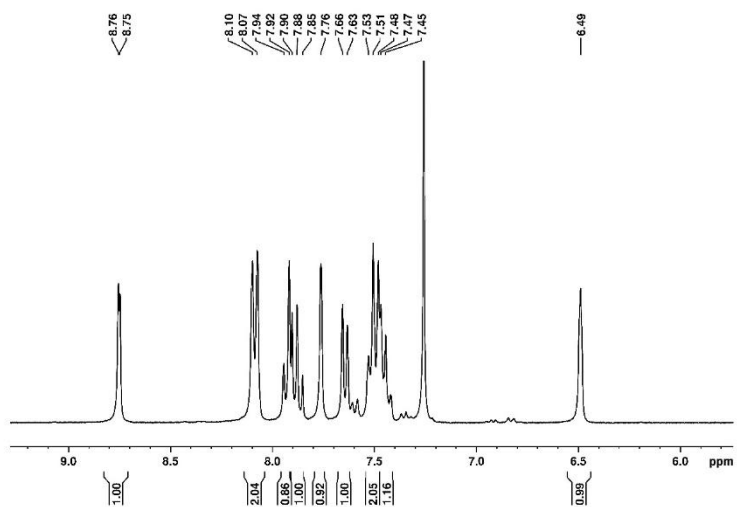
Abbildung Anhang 24. ¹H-NMR-Spektrum von Ald-1 in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 25. ¹H-NMR-Spektrum von Ald-2 in CDCl₃ bei 300 MHz.Abbildung Anhang 26. ¹H-NMR-Spektrum von Ald-3 in CDCl₃ bei 300 MHz.

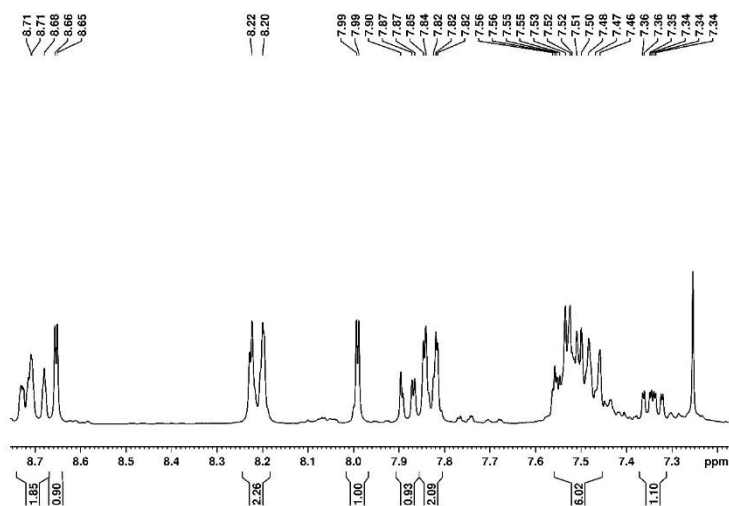
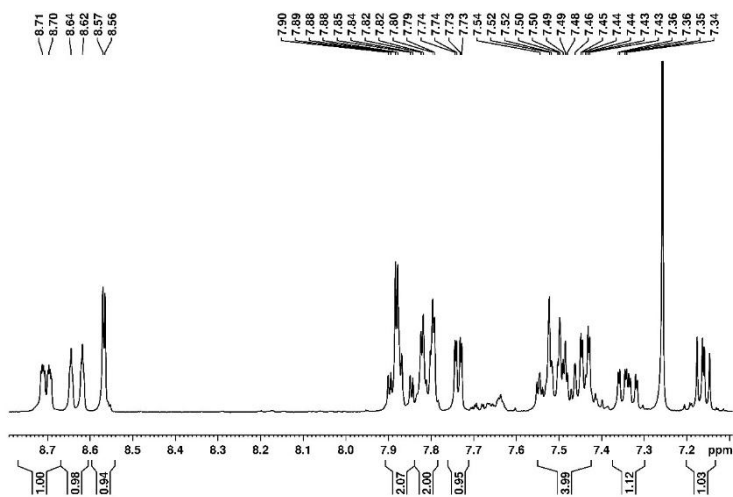
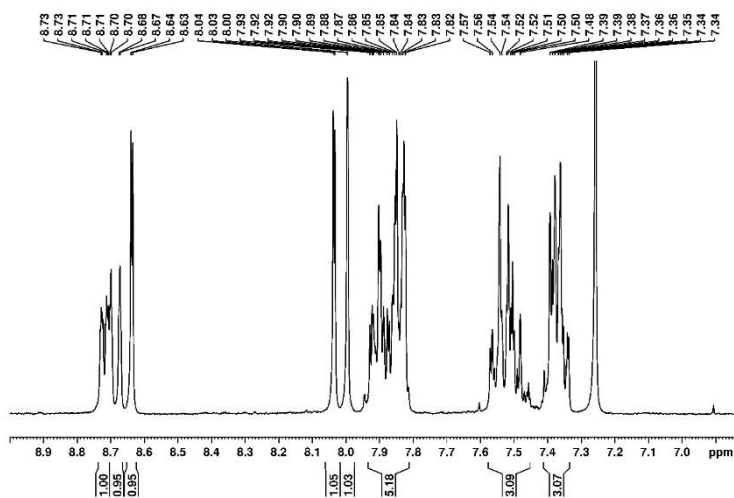
Abbildung Anhang 27. ^1H -NMR-Spektrum von Ald-4 in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 28. ^1H -NMR-Spektrum von Ald-5 in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 29. ^1H -NMR-Spektrum von Chal in CDCl_3 bei 300 MHz.

Abbildung Anhang 30. ^1H -NMR-Spektrum von **Chal-1** in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 31. ^1H -NMR-Spektrum von **Chal-2** in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 32. ^1H -NMR-Spektrum von **Chal-3** in CDCl_3 bei 300 MHz.

Abbildung Anhang 33. ^1H -NMR-Spektrum von Chal-4 in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 34. ^1H -NMR-Spektrum von Chal-5 in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 35. ^1H -NMR-Spektrum von Chal-6 in CDCl_3 bei 499 MHz.

Abbildung Anhang 36. ^1H -NMR-Spektrum von **Chal-7** in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 37. ^1H -NMR-Spektrum von **Chal-8** in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 38. ^1H -NMR-Spektrum von **Chal-9** in CDCl_3 bei 300 MHz.

Abbildung Anhang 39. ^1H -NMR-Spektrum von **Chal-10** in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 40. ^1H -NMR-Spektrum von **PyraPyBr** in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 41. ^1H -NMR-Spektrum von **Hphpypya (HL)** in CDCl_3 bei 300 MHz.

Abbildung Anhang 42. ^1H -NMR-Spektrum von **Hph(pyph)py (HL1)** in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 43. ^1H -NMR-Spektrum von **Hth(pyph)py (HL2)** in CDCl_3 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 44. ^1H -NMR-Spektrum von **Hbth(pyph)py (HL3)** in CDCl_3 bei 300 MHz.

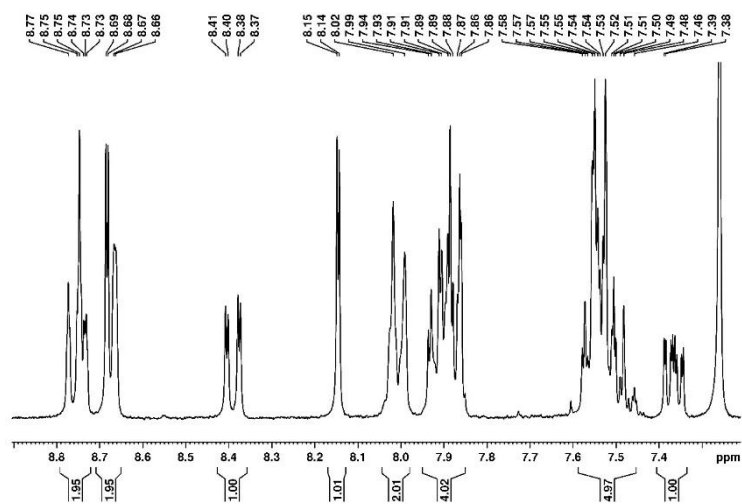


Abbildung Anhang 45. ^1H -NMR-Spektrum von **Hna(pyph)py (HL4)** in CDCl_3 bei 300 MHz.

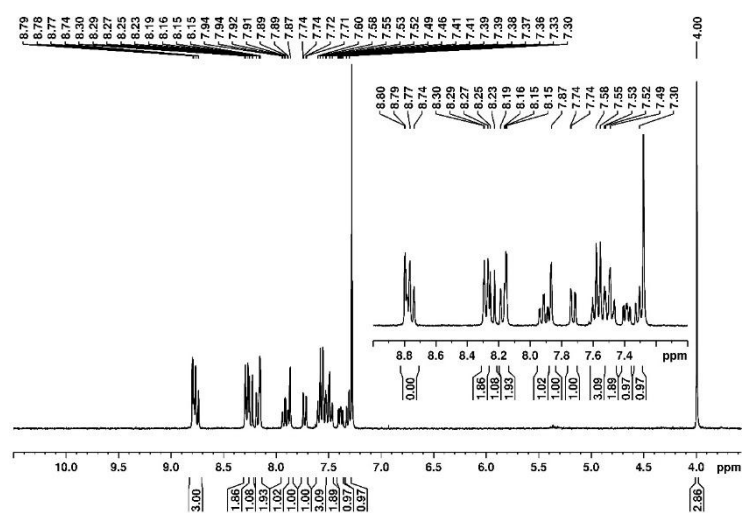


Abbildung Anhang 46. ^1H -NMR-Spektrum von **Hph(pyCbz)py (HL5)** in CDCl_3 bei 300 MHz.

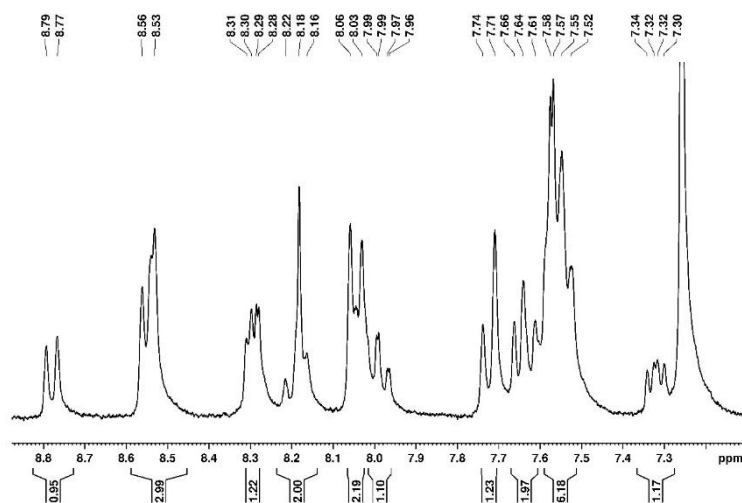


Abbildung Anhang 47. ^1H -NMR-Spektrum von **Hph(pyAnt)py (HL6)** in CDCl_3 bei 300 MHz.

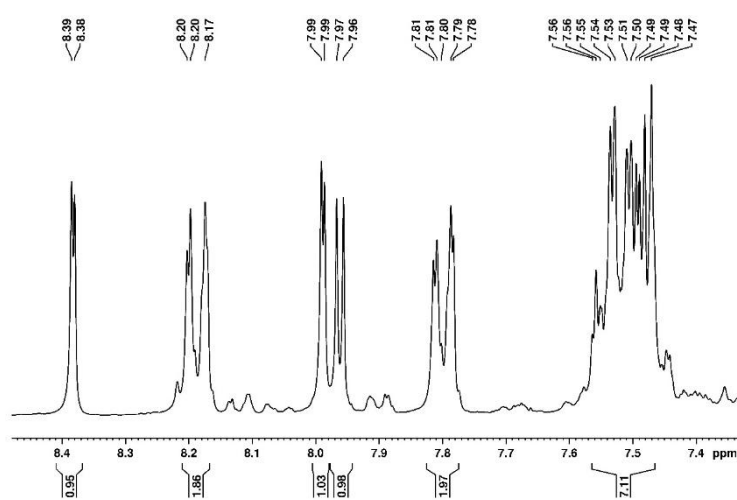


Abbildung Anhang 48. ^1H -NMR-Spektrum von **Hph(pyph)tz (HL7)** in CDCl_3 bei 300 MHz.

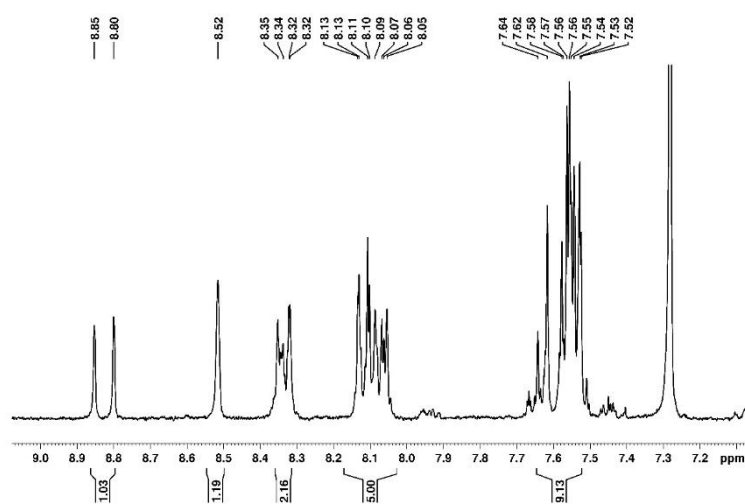


Abbildung Anhang 49. ^1H -NMR-Spektrum von **Hph(pyAnt)tz (HL8)** in CDCl_3 bei 300 MHz.

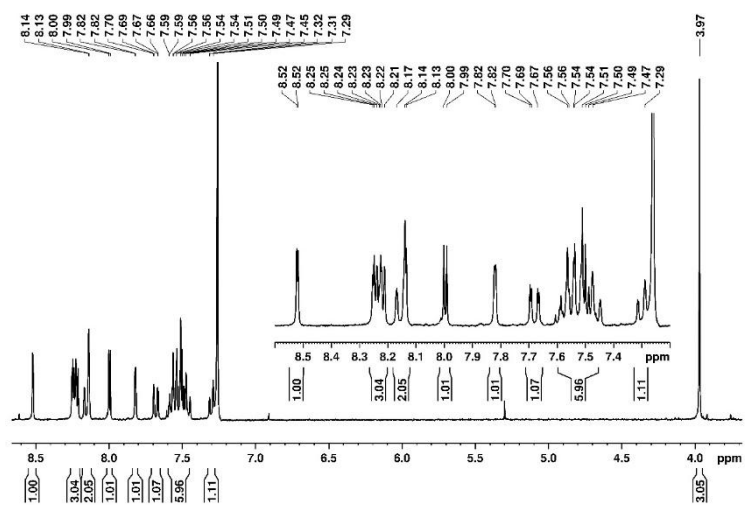
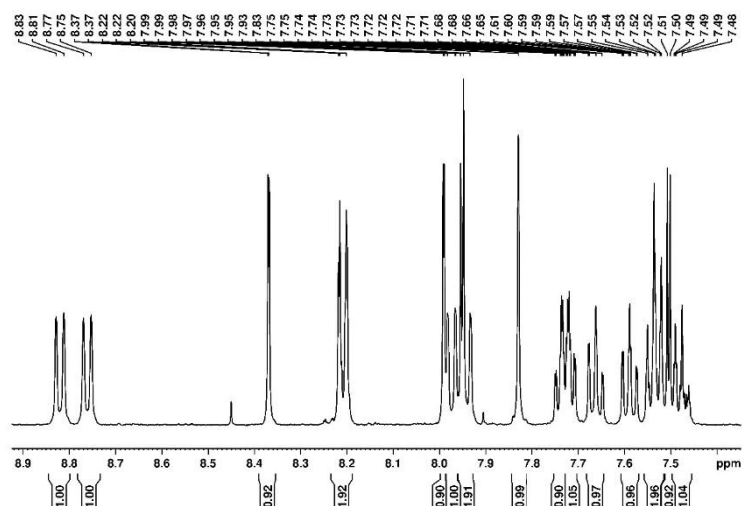
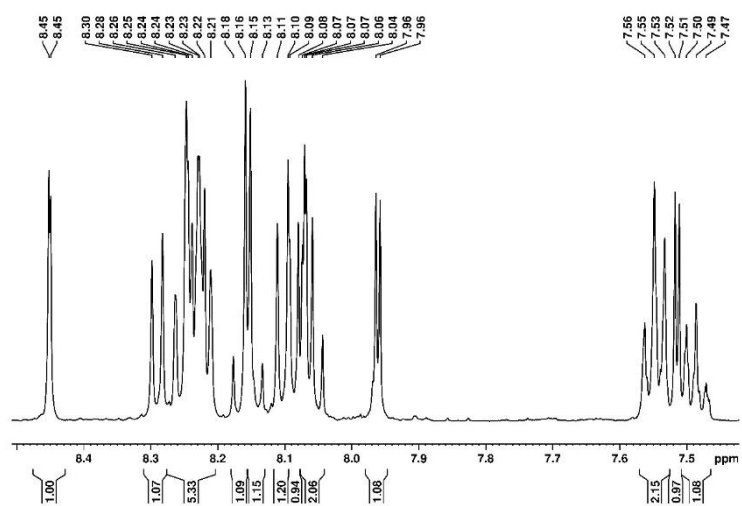
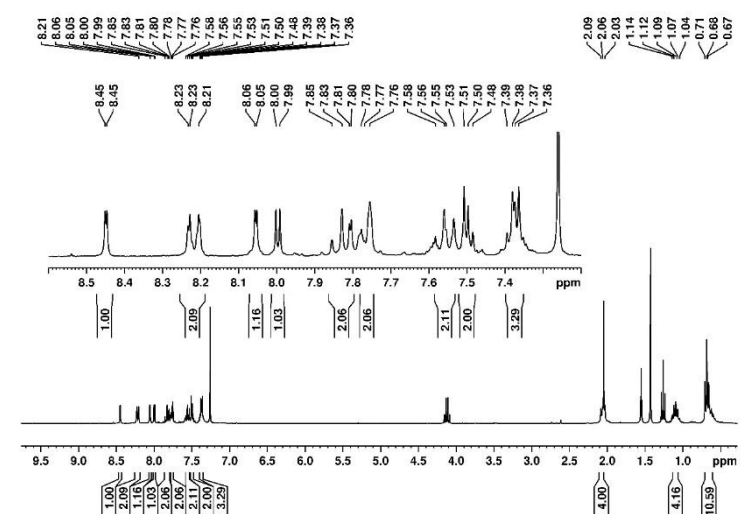
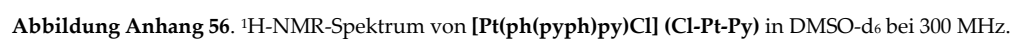
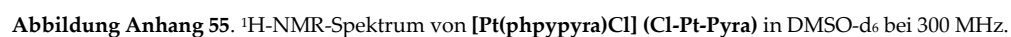


Abbildung Anhang 50. ^1H -NMR-Spektrum von **Hph(pyNMeCbz)tz (HL9)** in CDCl_3 bei 300 MHz.

Abbildung Anhang 51. ^1H -NMR-Spektrum von Hph(pyPhe)tz (HL10) in CDCl_3 bei 499 MHz.Abbildung Anhang 52. ^1H -NMR-Spektrum von Hph(pyPyr)tz (HL11) in CDCl_3 bei 499 MHz.Abbildung Anhang 53. ^1H -NMR-Spektrum von Hph(pyBuzFlu)tz (HL12) in CDCl_3 bei 300 MHz.



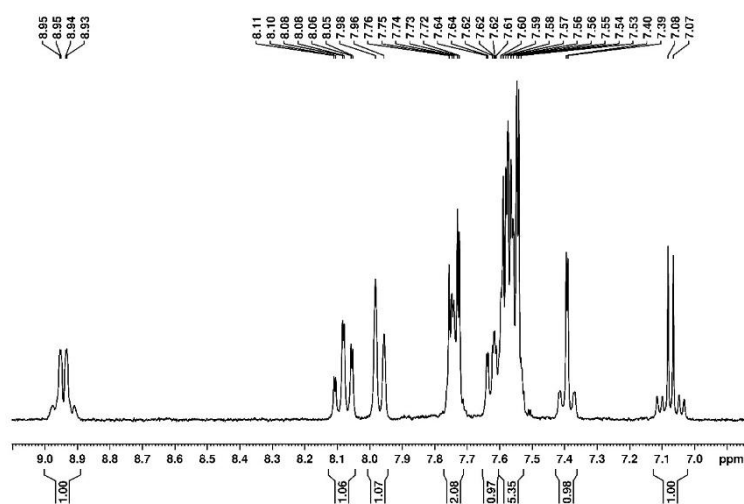


Abbildung Anhang 57. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Th) in CD_2Cl_2 bei 300 MHz.

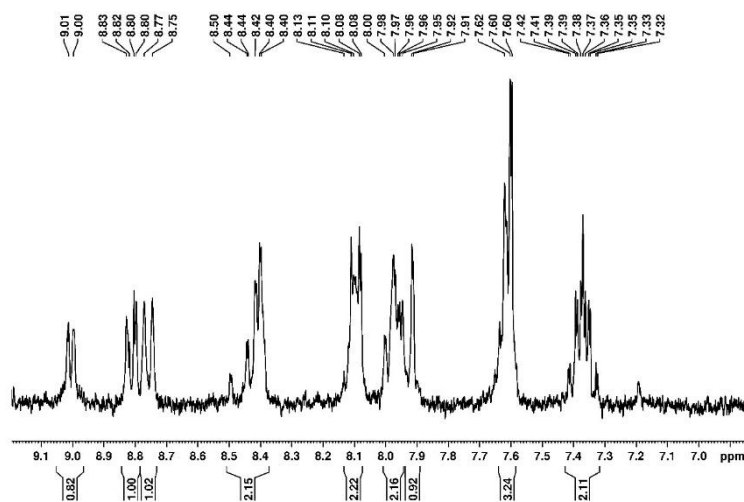


Abbildung Anhang 58. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{bth}(\text{pyph})\text{py})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Bth) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 300 MHz.

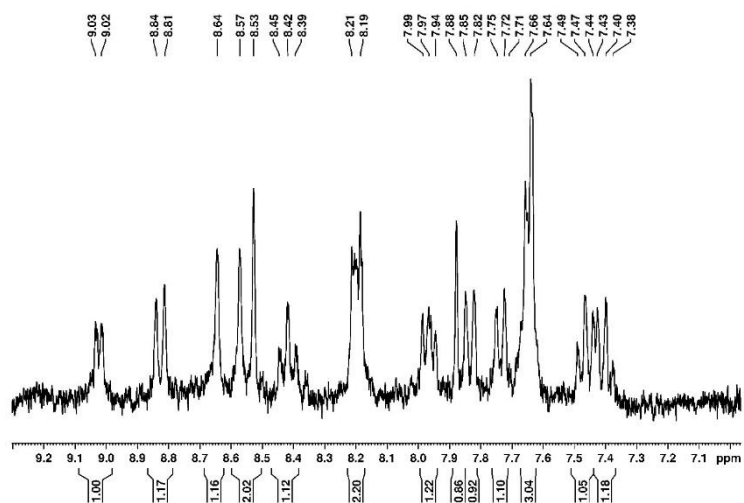


Abbildung Anhang 59. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{py})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Naph) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 300 MHz.

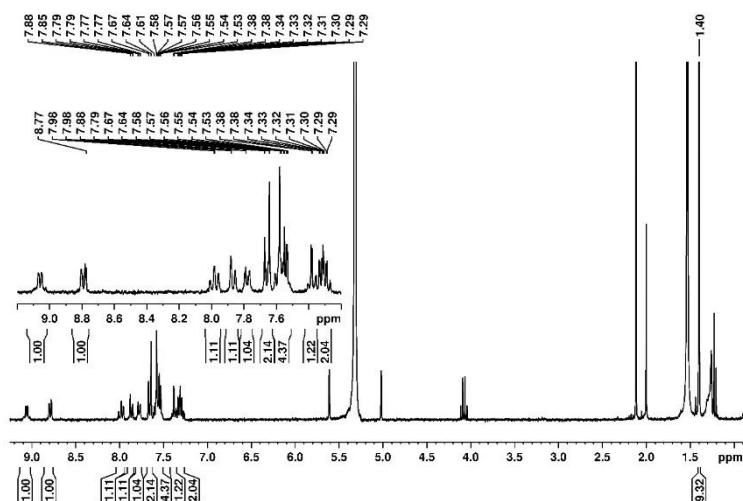


Abbildung Anhang 60. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{bth}(\text{pyph}'\text{Bu})\text{py})\text{Cl}]$ ($\text{Cl-Pt}^{\text{tBu-Bth}}$) in CD_2Cl_2 bei 300 MHz.

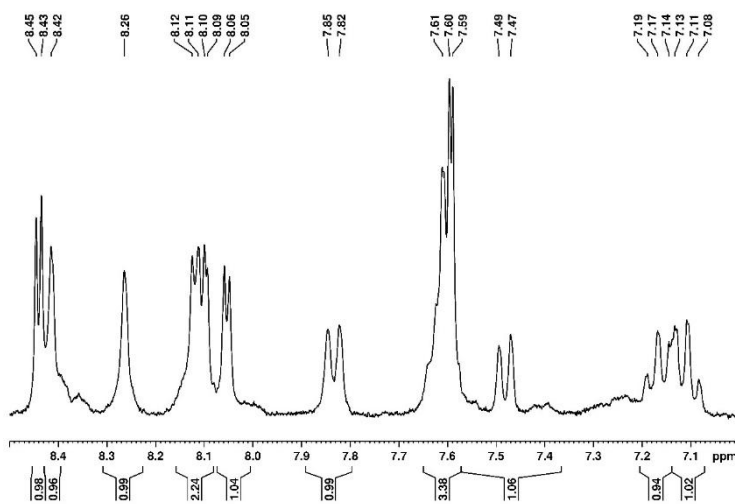


Abbildung Anhang 61. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz) in DMSO-d_6 bei 300 MHz.

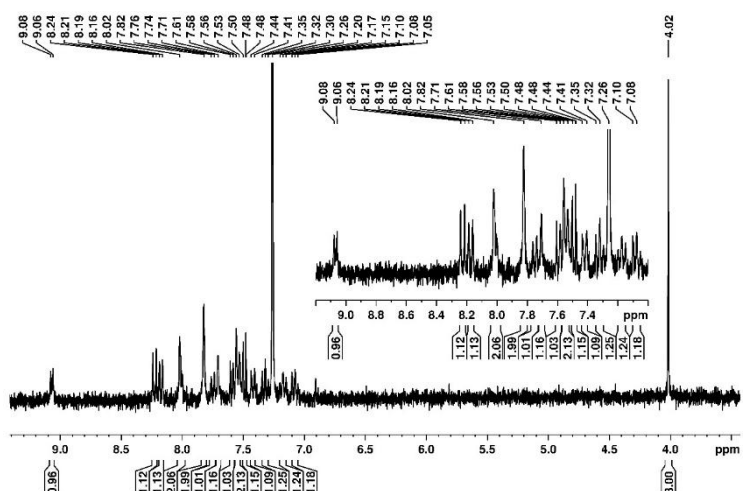


Abbildung Anhang 62. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{py})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Py-NMeCbz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

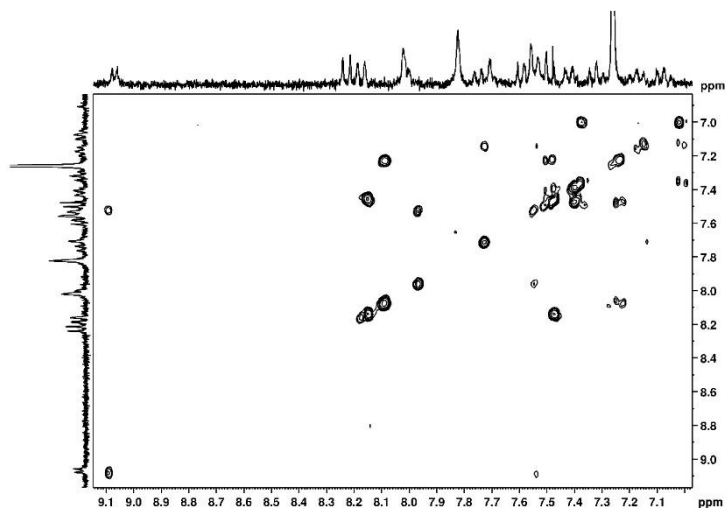


Abbildung Anhang 63. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{py})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Py-NMeCbz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

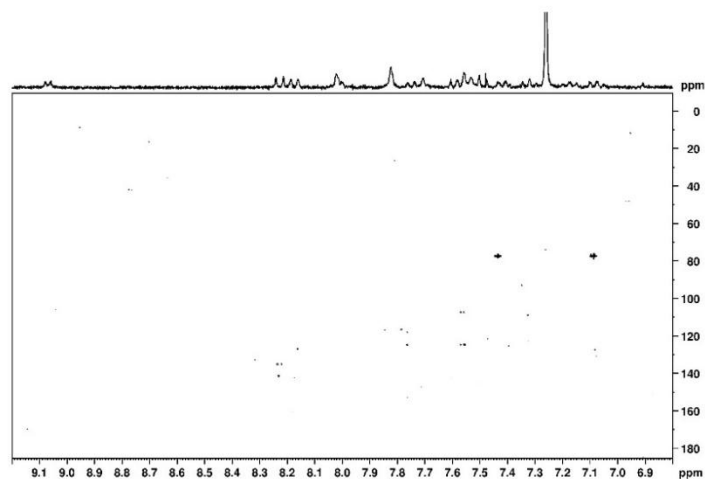


Abbildung Anhang 64. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{py})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Py-NMeCbz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

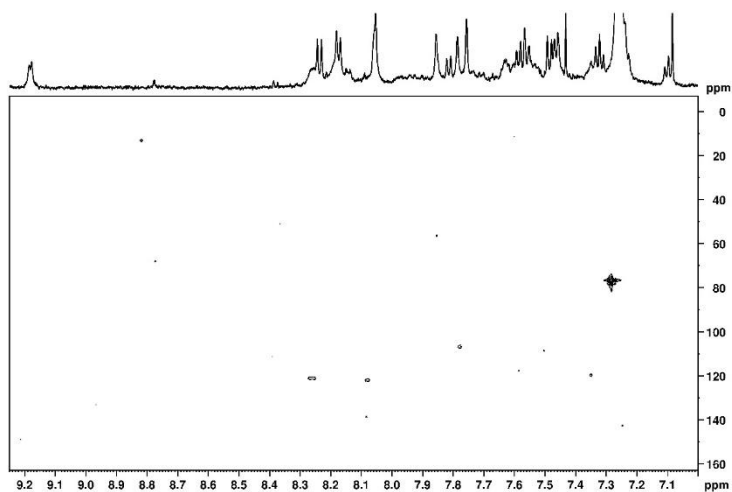


Abbildung Anhang 65. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{py})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Py-NMeCbz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

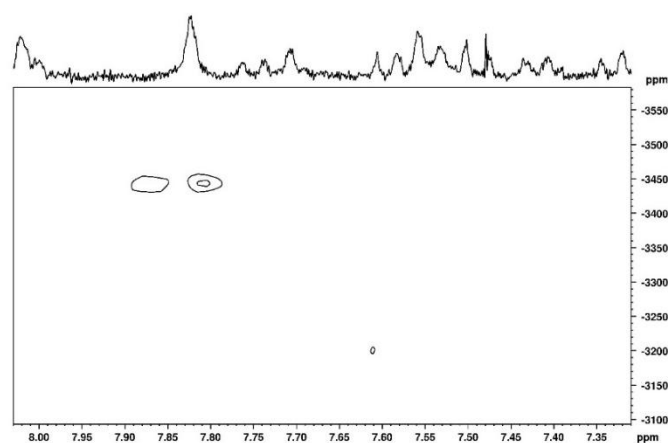


Abbildung Anhang 66. ^1H , ^{195}Pt -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{py})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Py-NMeCbz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

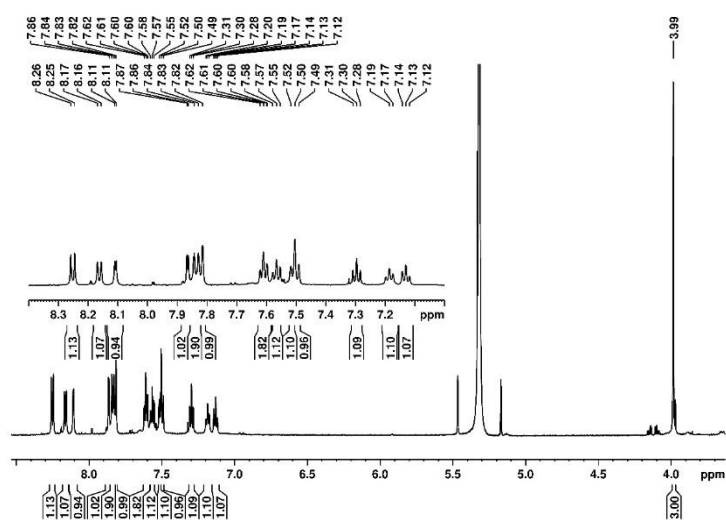


Abbildung Anhang 67. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-NMeCbz) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

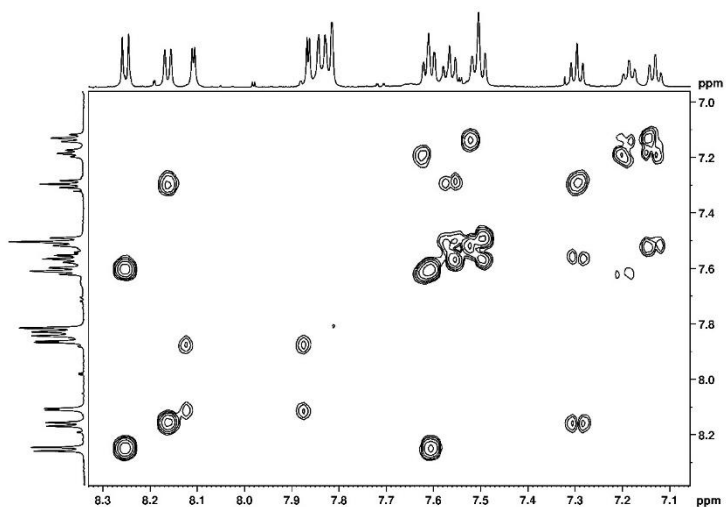


Abbildung Anhang 68. ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-NMeCbz) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

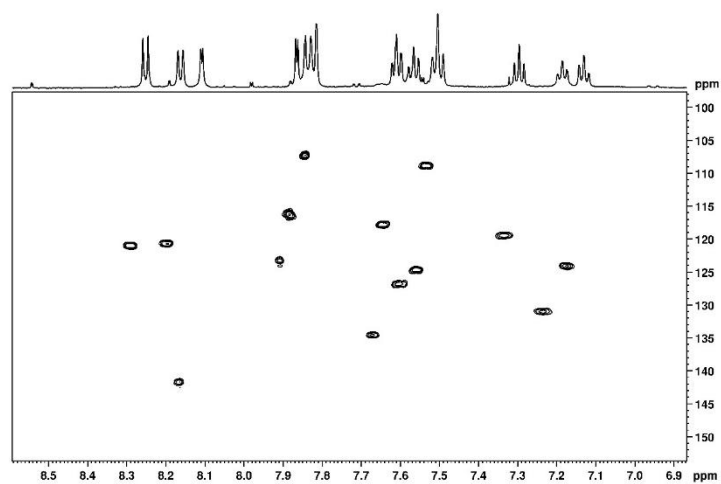


Abbildung Anhang 69. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-NMeCbz) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

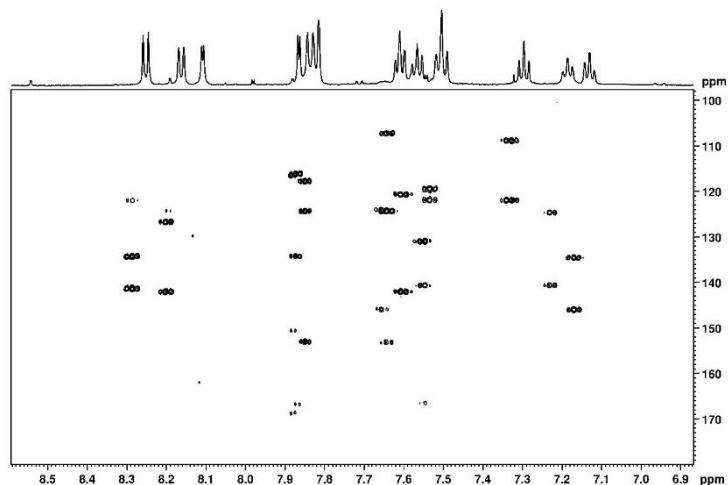


Abbildung Anhang 70. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyNMeCbz})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-NMeCbz) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

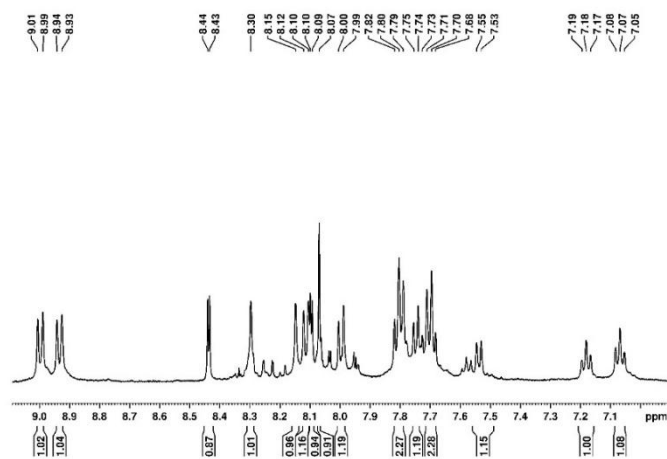


Abbildung Anhang 71. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyPhe})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Phe) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

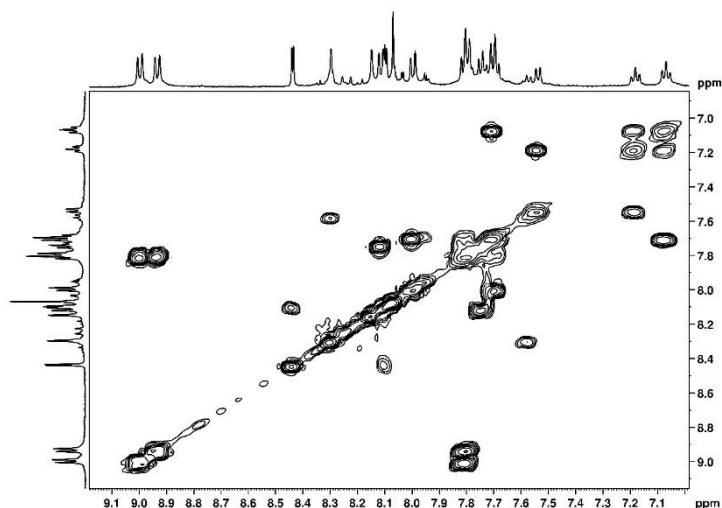


Abbildung Anhang 72. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyPhe})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Phe) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

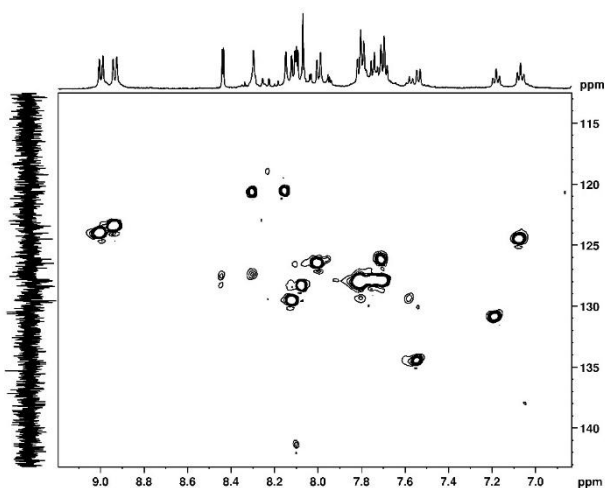


Abbildung Anhang 73. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyPhe})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Phe) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

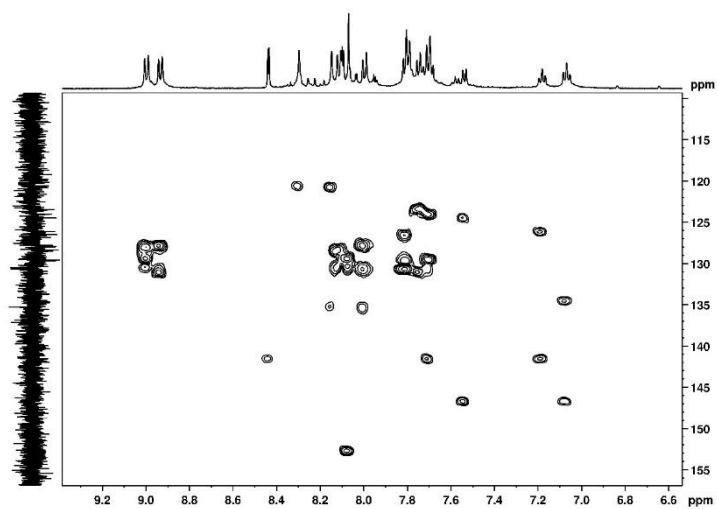


Abbildung Anhang 74. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyPhe})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Phe) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

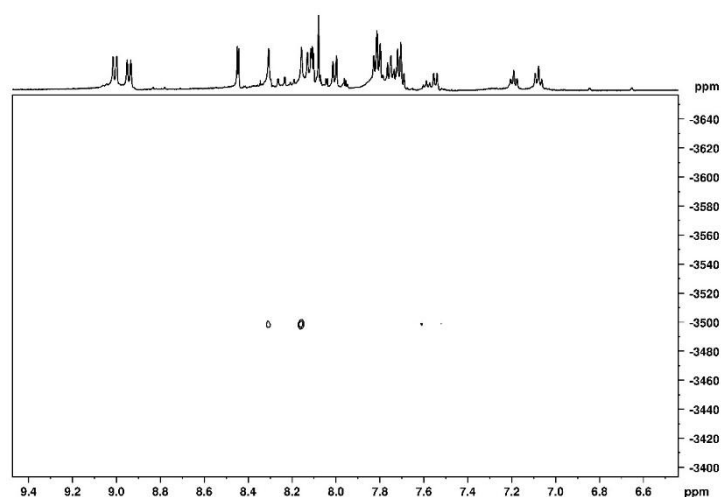


Abbildung Anhang 75. ^1H , ^{195}Pt -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyPhe})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Phe) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

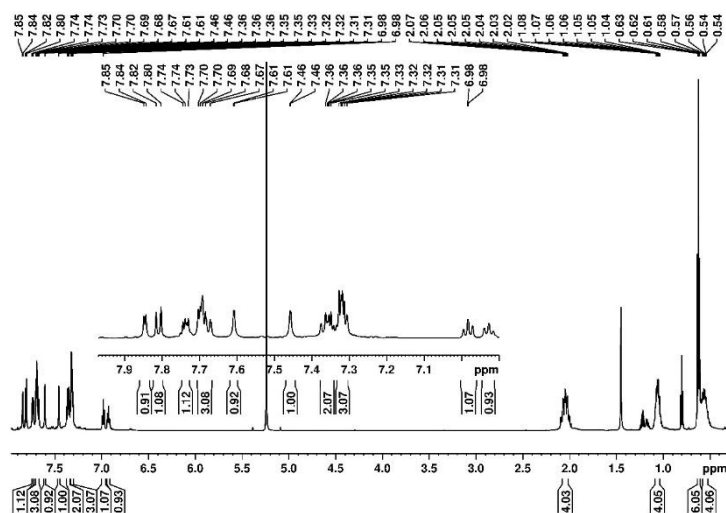


Abbildung Anhang 76. ^1H -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyBu}_2\text{Flu})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

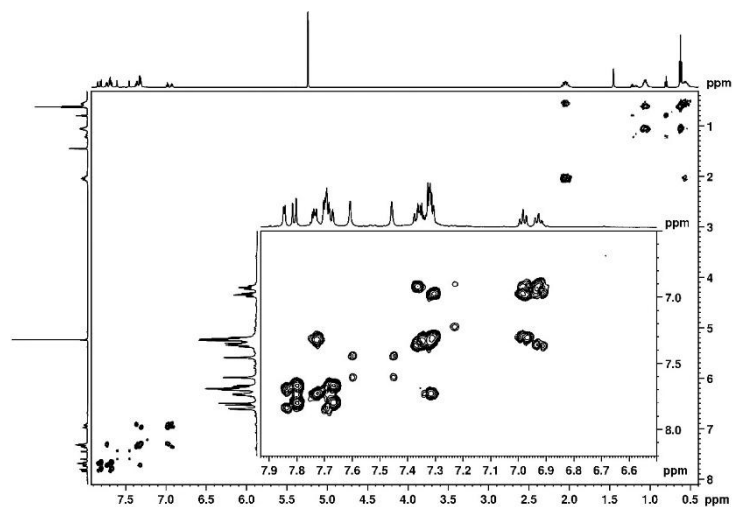


Abbildung Anhang 77. ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyBu}_2\text{Flu})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

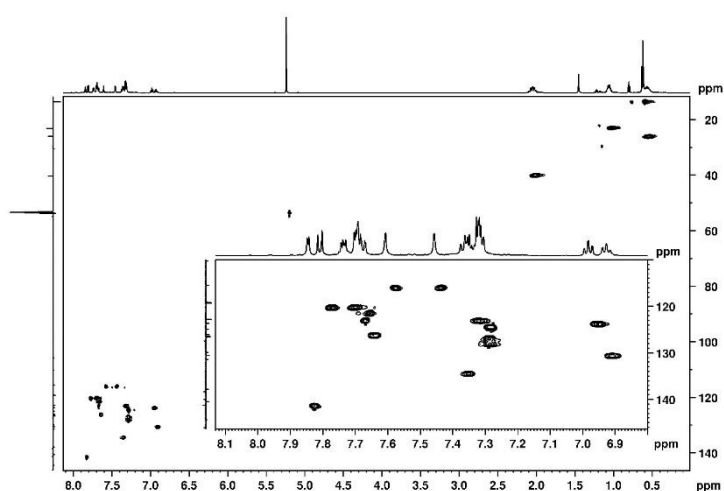


Abbildung Anhang 78. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyBu}_2\text{Flu})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

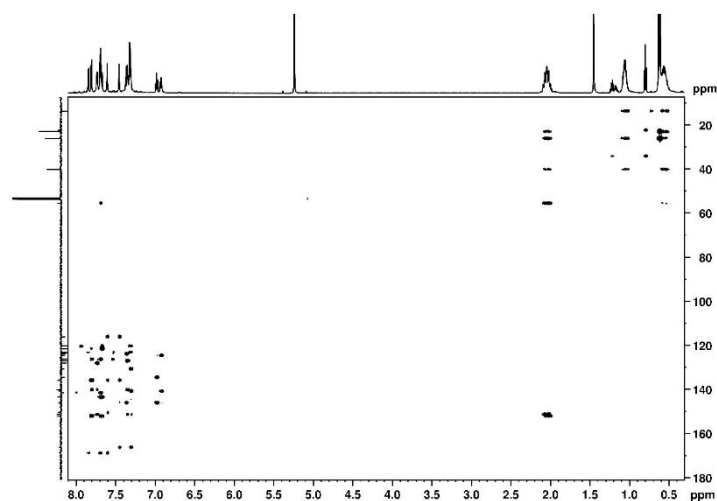


Abbildung Anhang 79. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyBu}_2\text{Flu})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

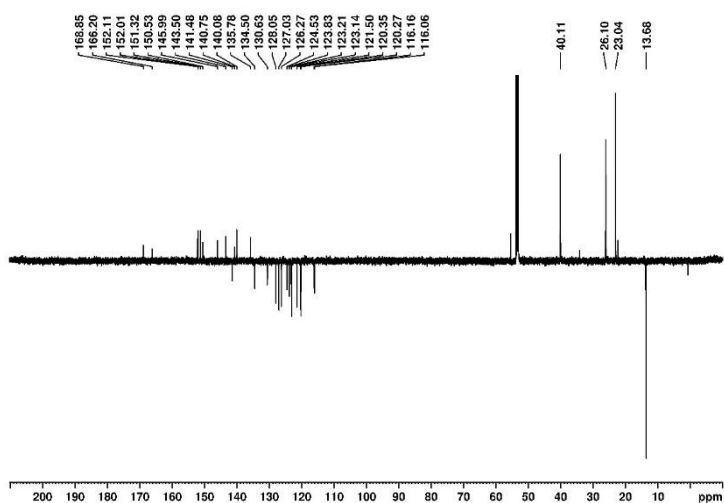


Abbildung Anhang 80. ^{13}C -DEPTQ-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyBu}_2\text{Flu})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu) in CD_2Cl_2 bei 150 MHz.

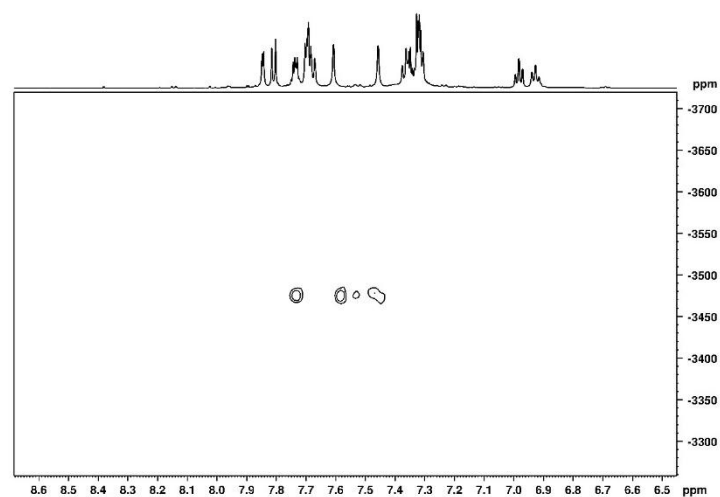


Abbildung Anhang 81. ^1H , ^{195}Pt -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyBu}_2\text{Flu})\text{tz})\text{Cl}]$ (Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

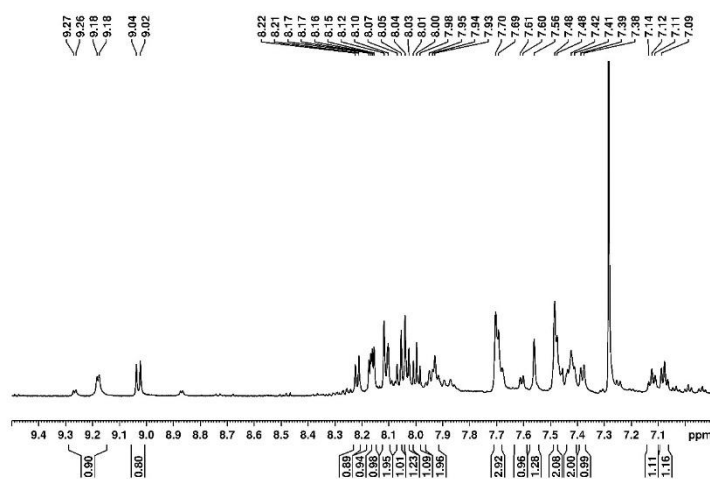


Abbildung Anhang 82. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Py) in CDCl_3 bei 600 MHz.

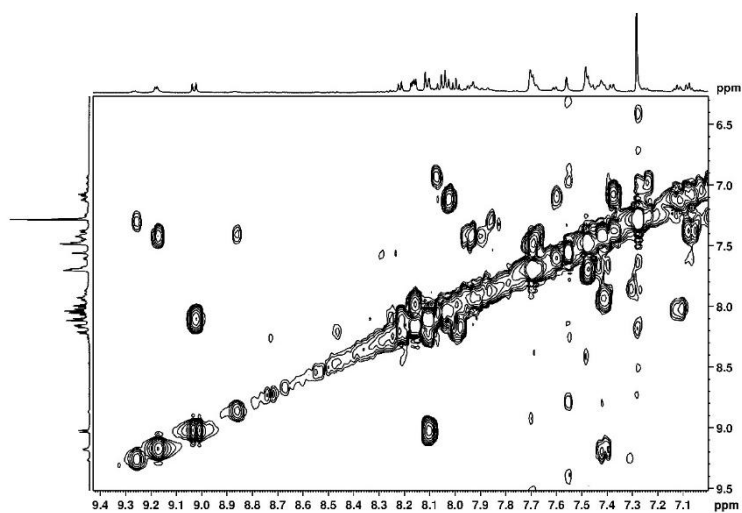


Abbildung Anhang 83. ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Py) in CDCl_3 bei 600 MHz.

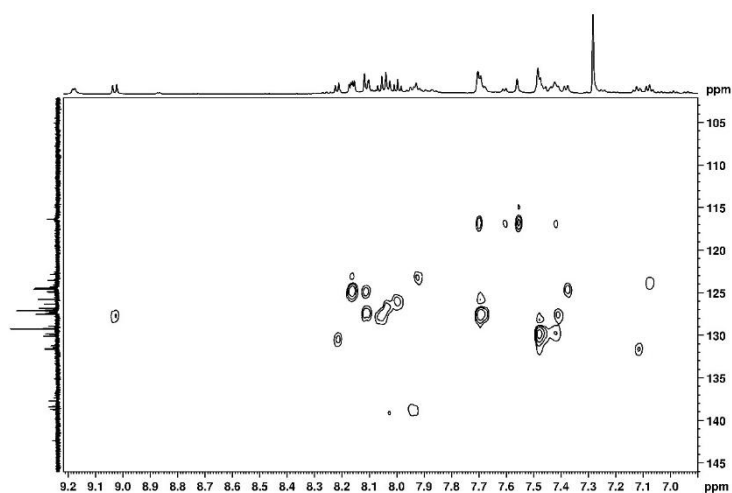


Abbildung Anhang 84. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Py) in CDCl_3 bei 600 MHz.

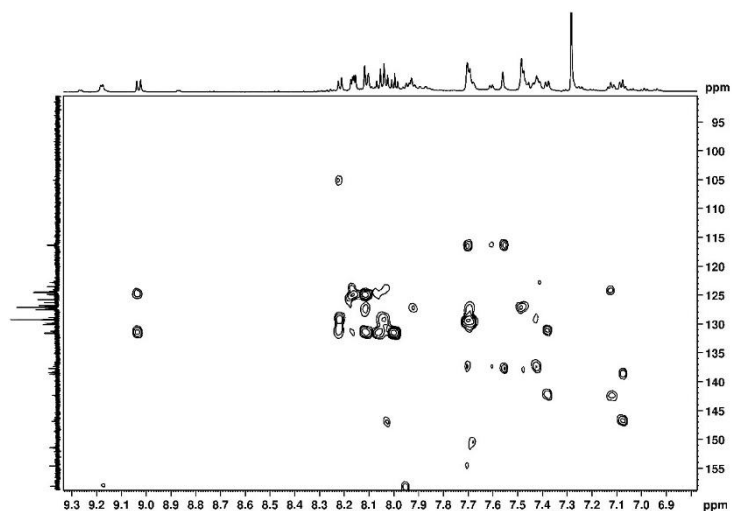


Abbildung Anhang 85. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Py) in CDCl_3 bei 600 MHz.

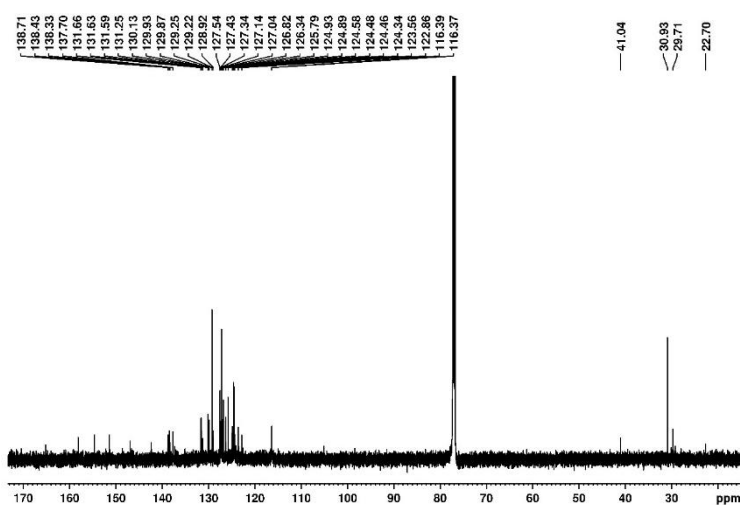
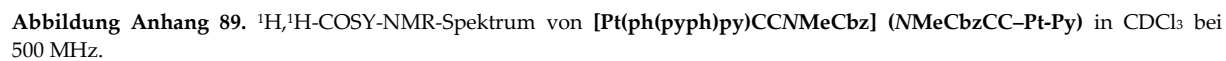
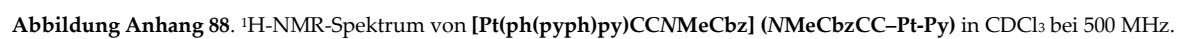


Abbildung Anhang 86. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Py) in CDCl_3 bei 150 MHz.



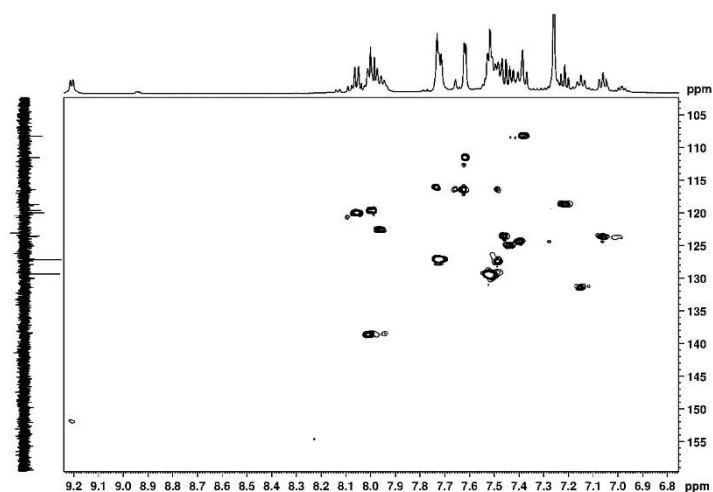


Abbildung Anhang 90. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Py) in CDCl_3 bei 500 MHz.

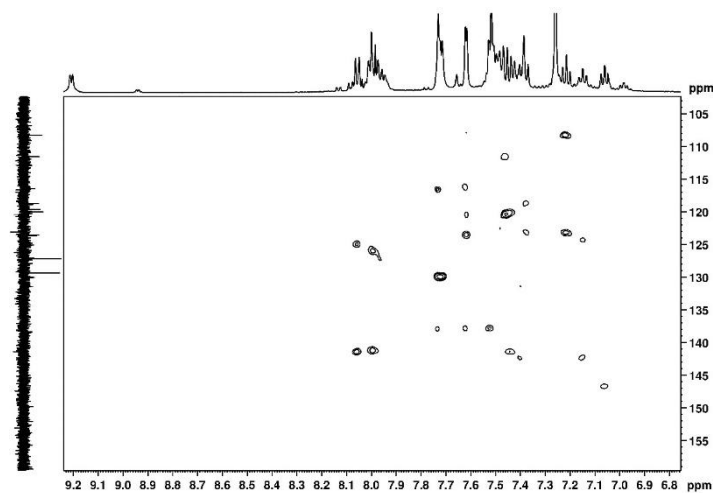


Abbildung Anhang 91. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Py) in CDCl_3 bei 500 MHz.

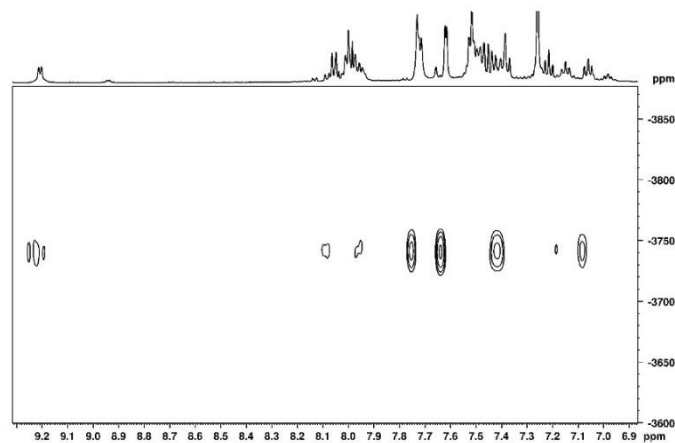


Abbildung Anhang 92. $^1\text{H},^{195}\text{Pt}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Py) in CDCl_3 bei 500 MHz.

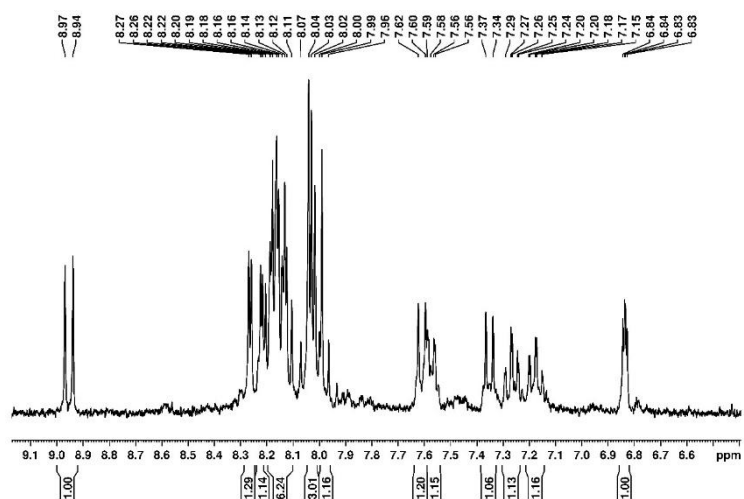


Abbildung Anhang 93. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phpyrpyr})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

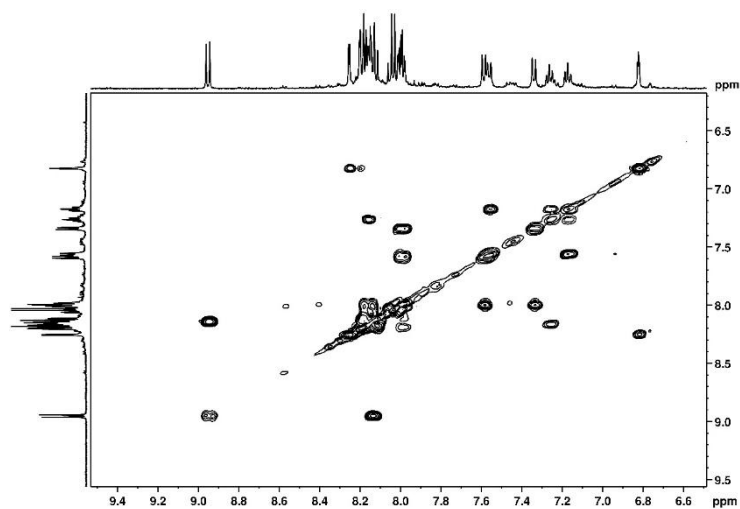


Abbildung Anhang 94. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

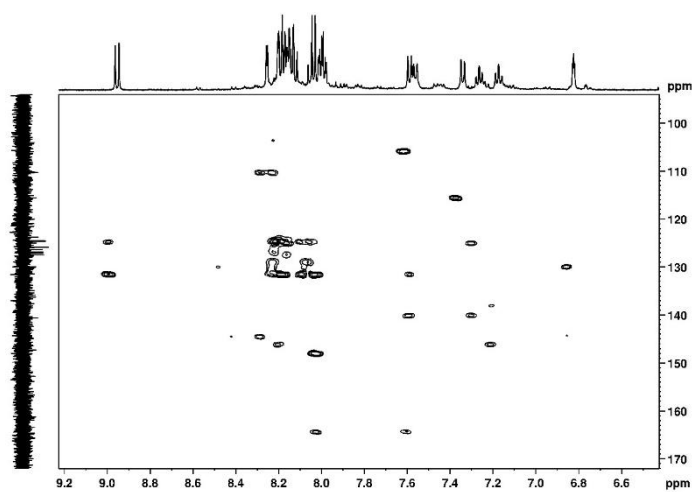


Abbildung Anhang 95. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phpyrpyr})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

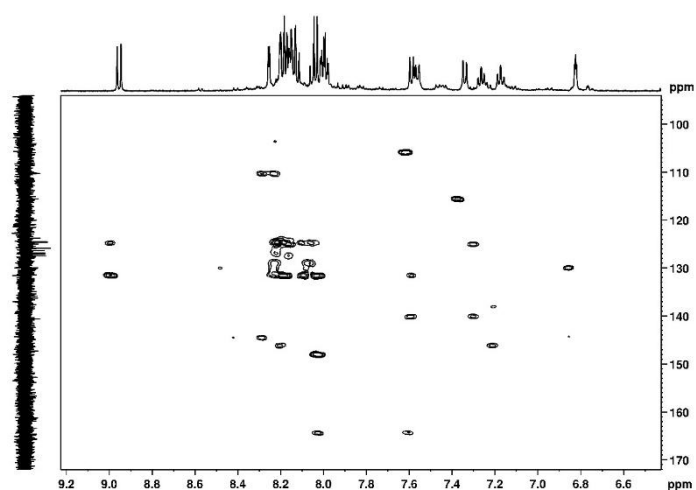


Abbildung Anhang 96. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phpppyra})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

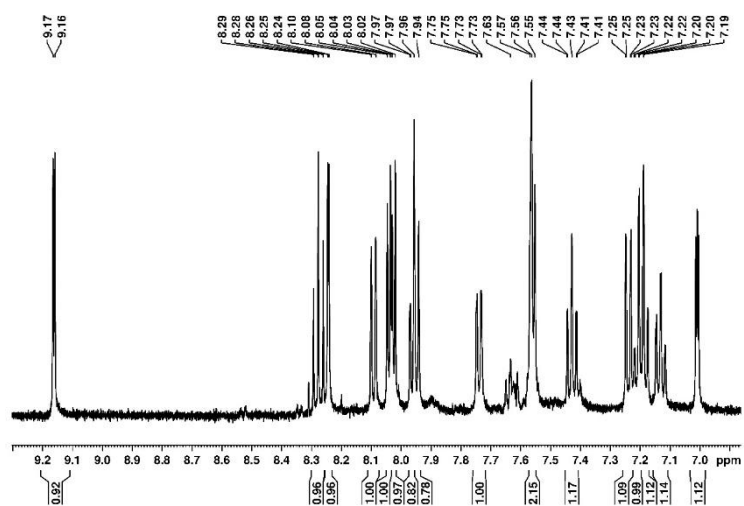


Abbildung Anhang 97. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phpppyra})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Pyra) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 500 MHz.

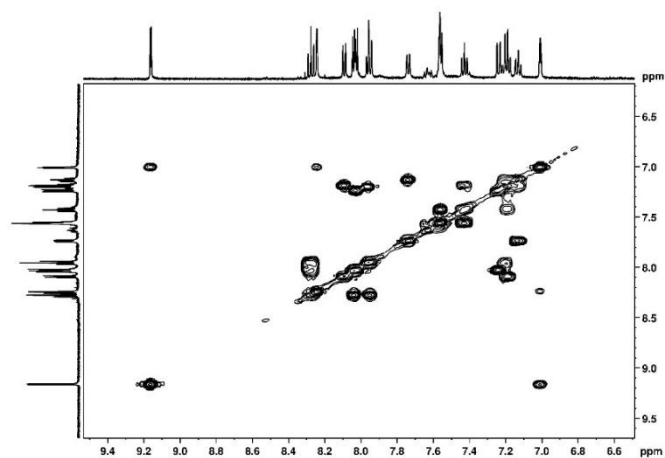


Abbildung Anhang 98. ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phpppyra})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Pyra) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 500 MHz.

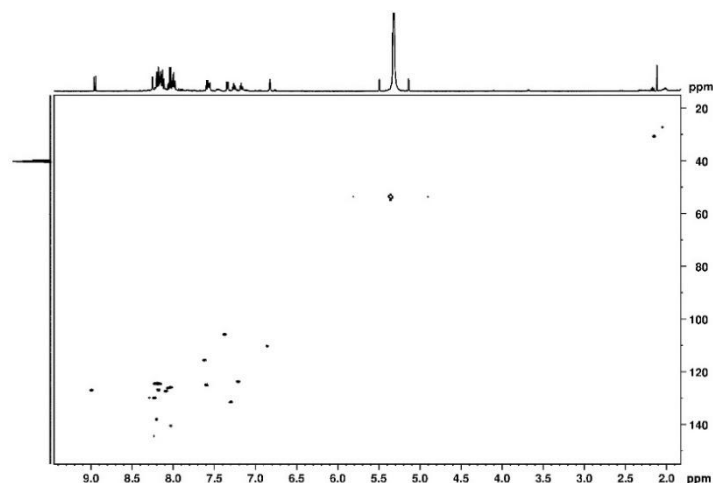


Abbildung Anhang 99. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Pyra) in DMSO-d_6 bei 500 MHz.

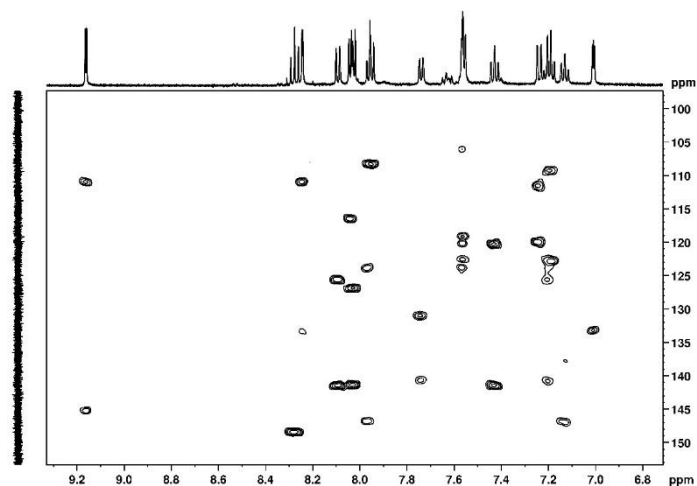


Abbildung Anhang 100. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Pyra) in DMSO-d_6 bei 500 MHz.

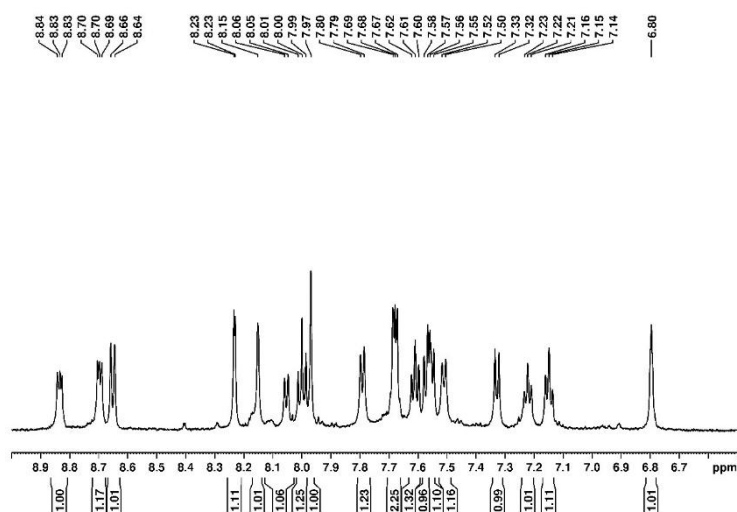


Abbildung Anhang 101. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{PhCCe}]$ (PheCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

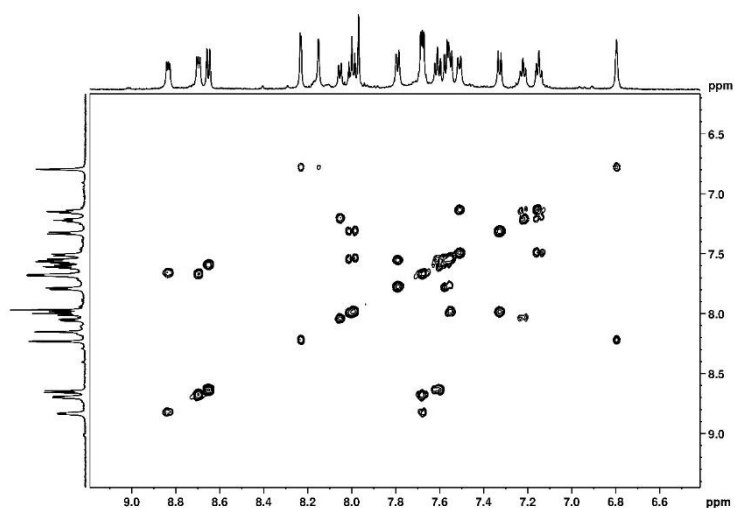


Abbildung Anhang 102. $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{PhCCe}]$ (PheCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

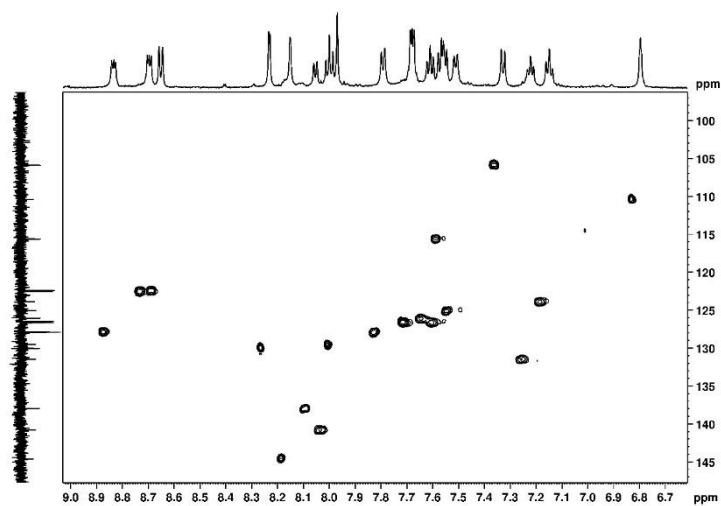


Abbildung Anhang 103. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{PhCCe}]$ (PheCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

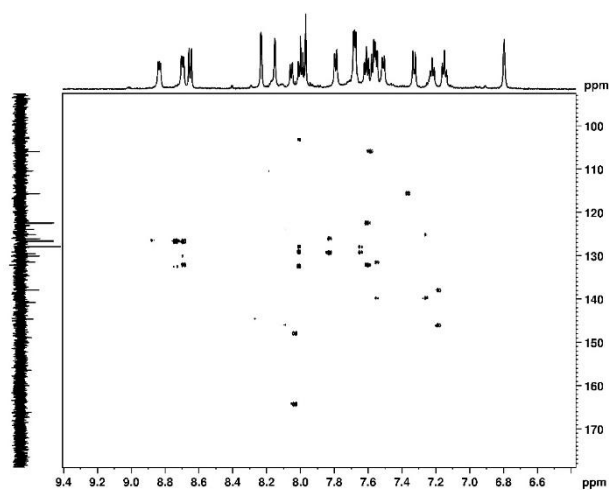


Abbildung Anhang 104. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{PhCCe}]$ (PheCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

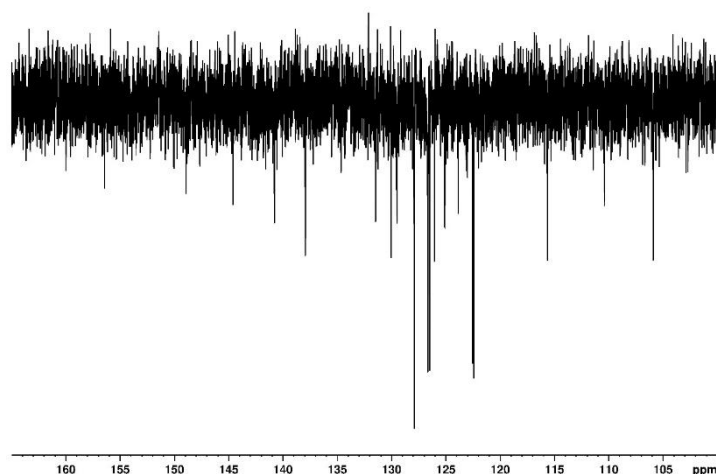


Abbildung Anhang 105. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyyra})\text{PhCCe}]$ (PheCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 150 MHz.

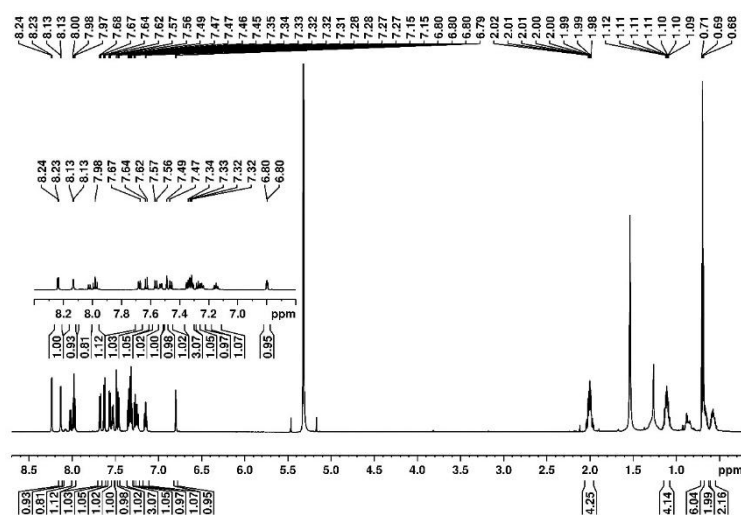


Abbildung Anhang 106. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyyra})\text{CCBu}_2\text{Flu}]$ (Bu₂FluCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

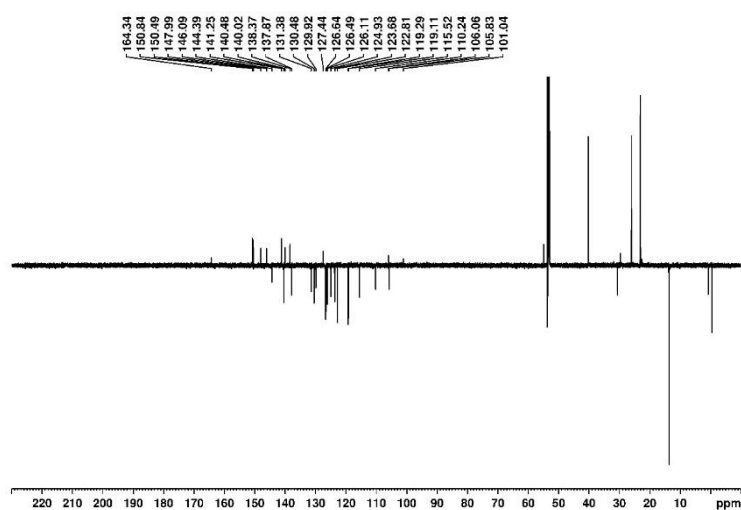


Abbildung Anhang 107. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyyra})\text{CCBu}_2\text{Flu}]$ (Bu₂FluCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 150 MHz.

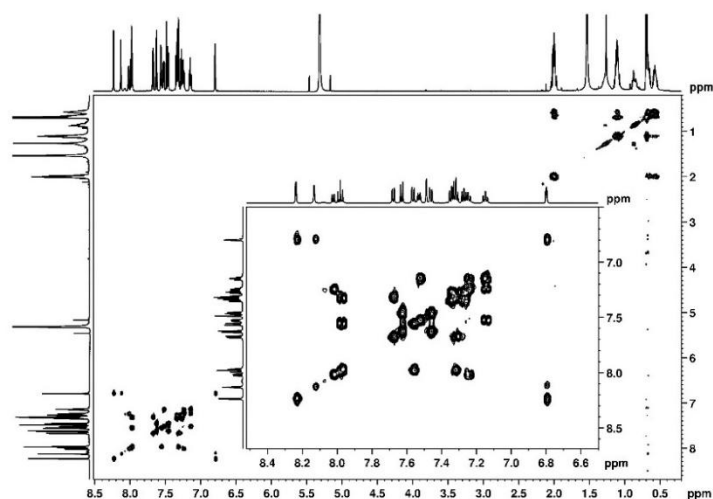


Abbildung Anhang 108. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{CCBu}_2\text{Flu}]$ ($\text{Bu}_2\text{FluCC-Pt-Pyra}$) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

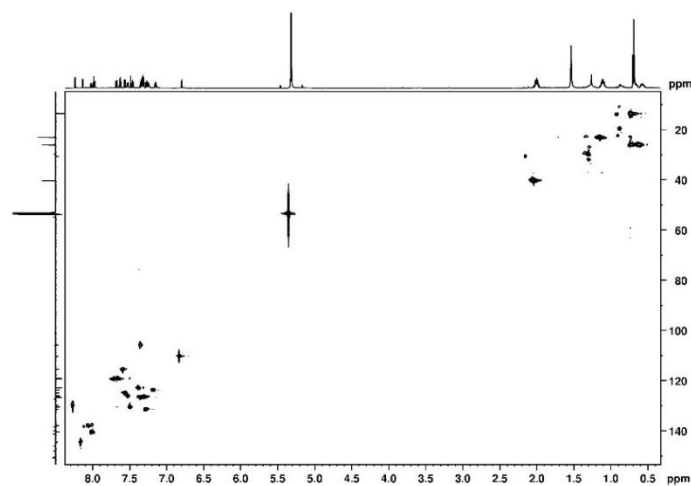


Abbildung Anhang 109. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{CCBu}_2\text{Flu}]$ ($\text{Bu}_2\text{FluCC-Pt-Pyra}$) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

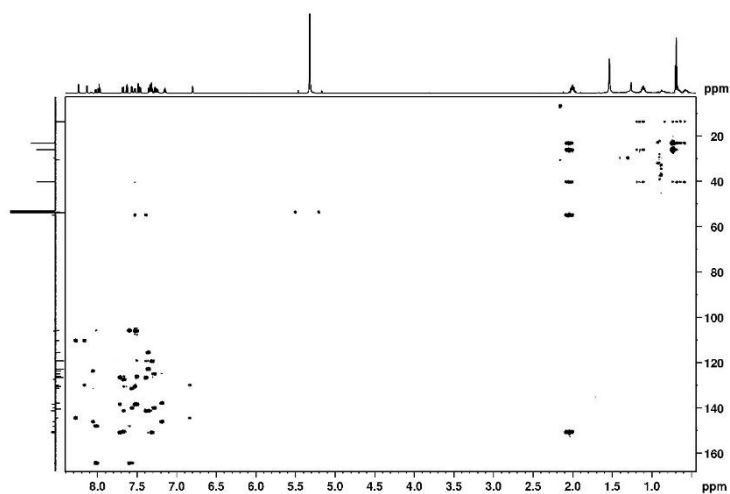


Abbildung Anhang 110. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{CCBu}_2\text{Flu}]$ ($\text{Bu}_2\text{FluCC-Pt-Pyra}$) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

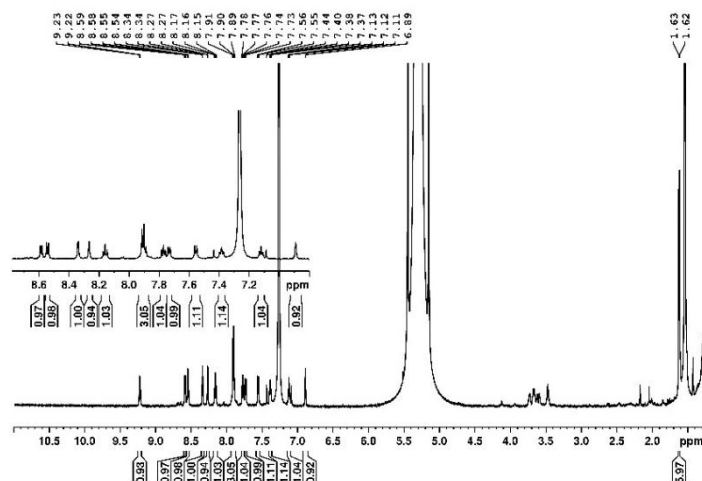


Abbildung Anhang 111. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{CC}'\text{PrNI}]$ (iPrNICC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

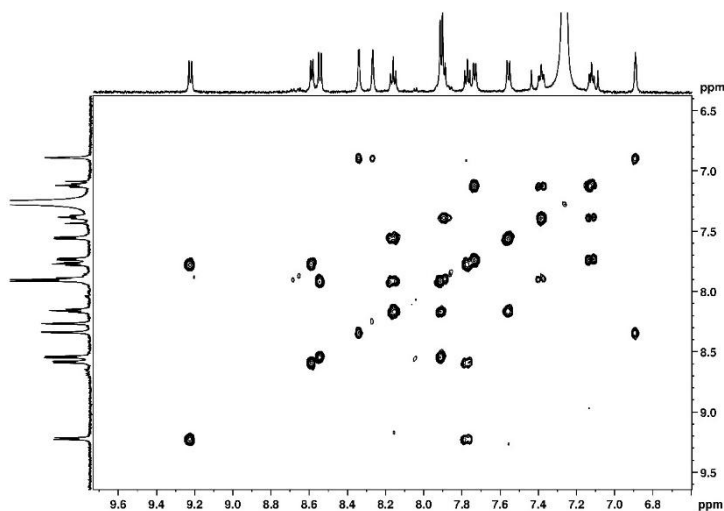


Abbildung Anhang 112. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{CC}'\text{PrNI}]$ (iPrNICC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

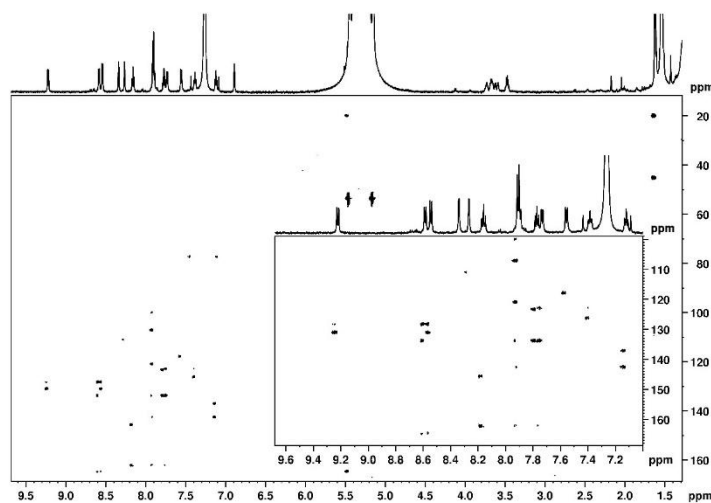


Abbildung Anhang 113. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{CC}'\text{PrNI}]$ (iPrNICC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

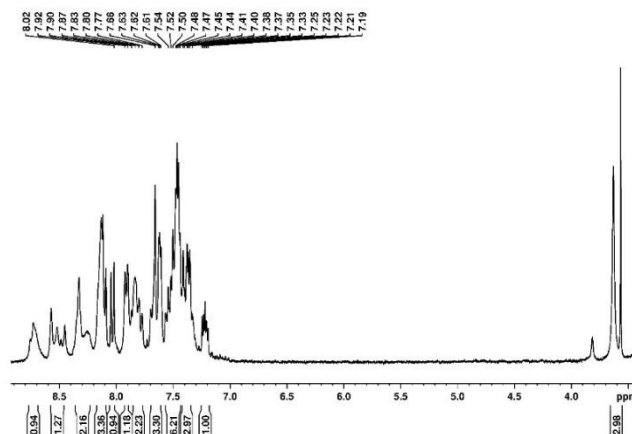


Abbildung Anhang 114. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{py})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Naph) in DMSO-d_6 bei 600 MHz.

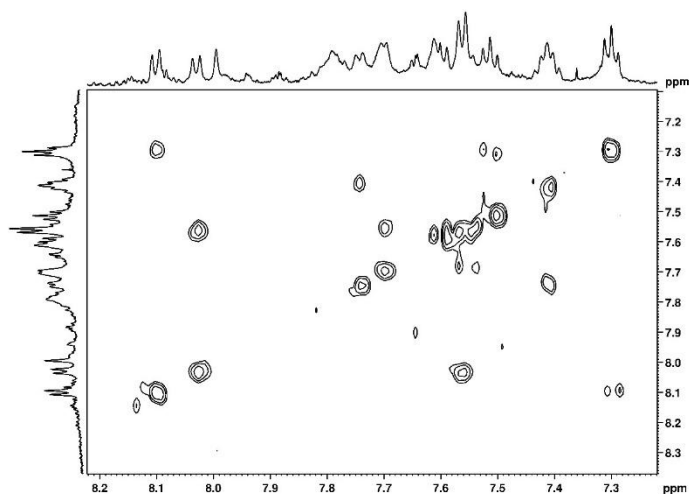


Abbildung Anhang 115. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{py})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Naph) in DMSO-d_6 bei 600 MHz.

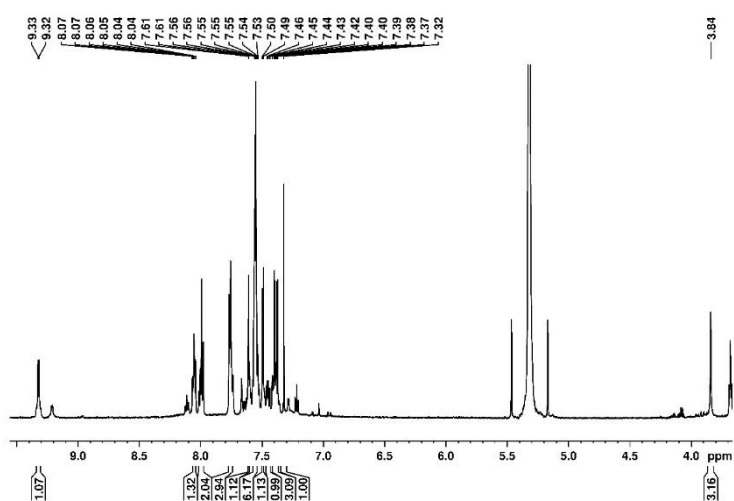


Abbildung Anhang 116. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Th) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

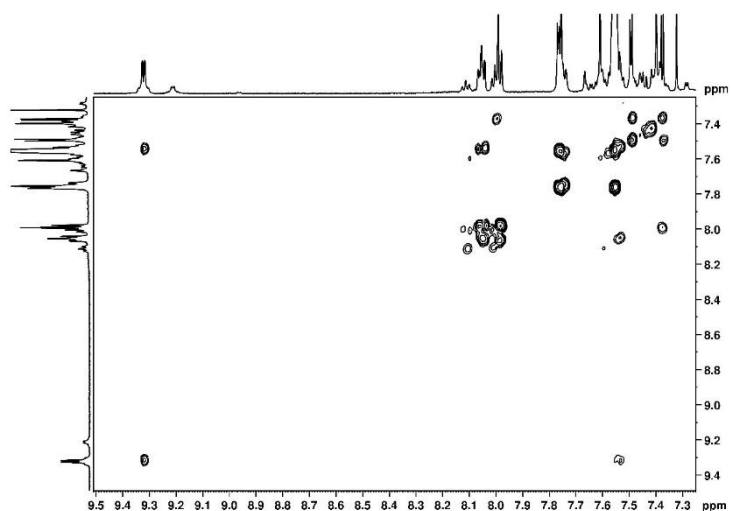


Abbildung Anhang 117. ¹H,¹H-COSY-NMR-Spektrum von [Pt(th(pyph)py)CCNMeCbz] (NMeCbzCC-Pt-Th) in CD₂Cl₂ bei 600 MHz.

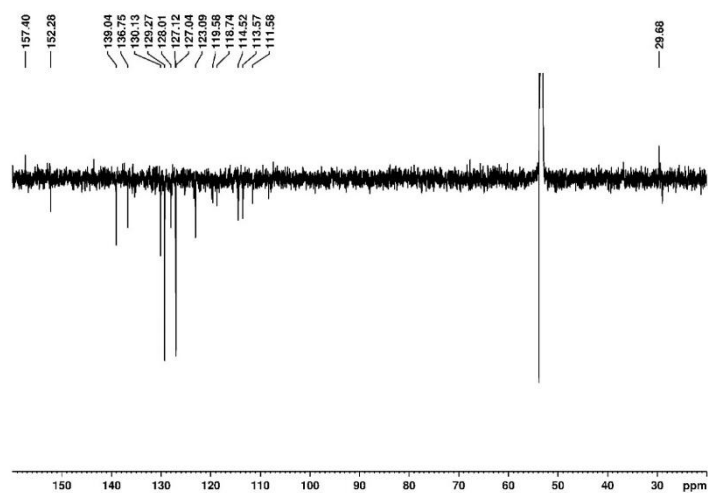


Abbildung Anhang 118. ¹³C-NMR-Spektrum von [Pt(th(pyph)py)CCNMeCbz] (NMeCbzCC-Pt-Th) in CD₂Cl₂ bei 150 MHz.

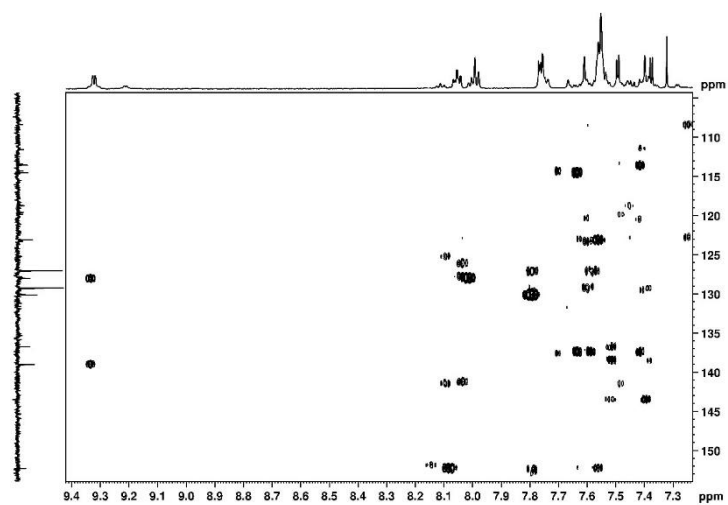


Abbildung Anhang 119. ¹H,¹³C-HMBC-NMR-Spektrum von [Pt(th(pyph)py)CCNMeCbz] (NMeCbzCC-Pt-Th) in CD₂Cl₂ bei 600 MHz.

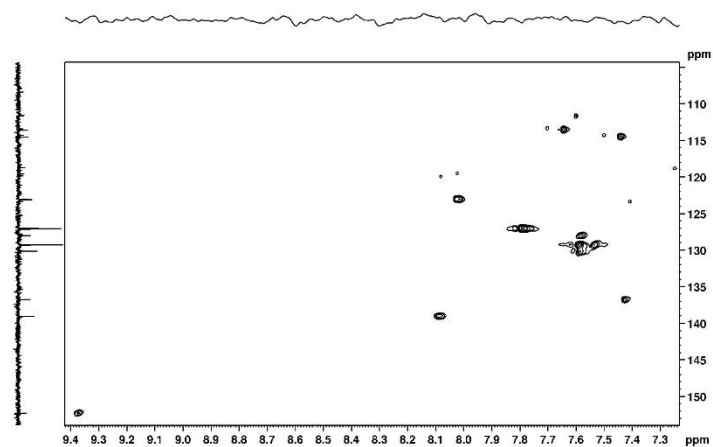


Abbildung Anhang 120. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Th) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

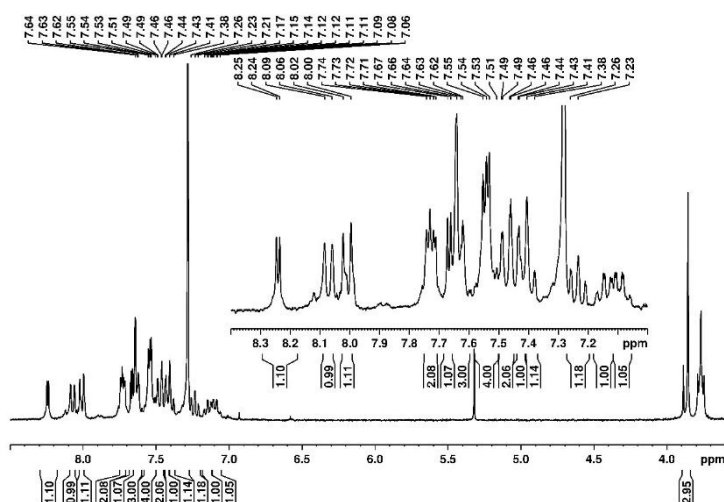


Abbildung Anhang 121. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Tz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

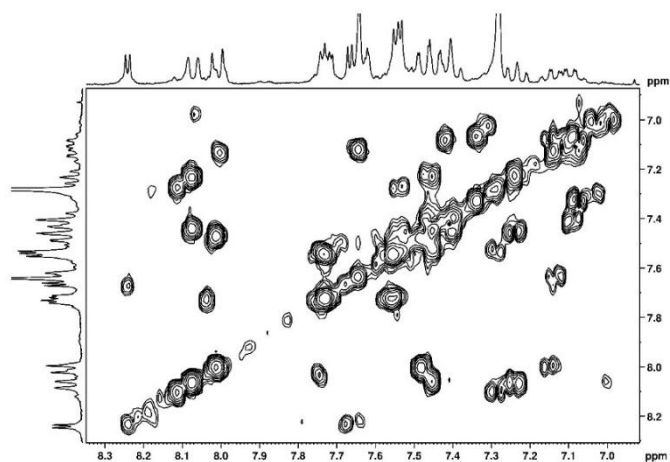


Abbildung Anhang 122. ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Tz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

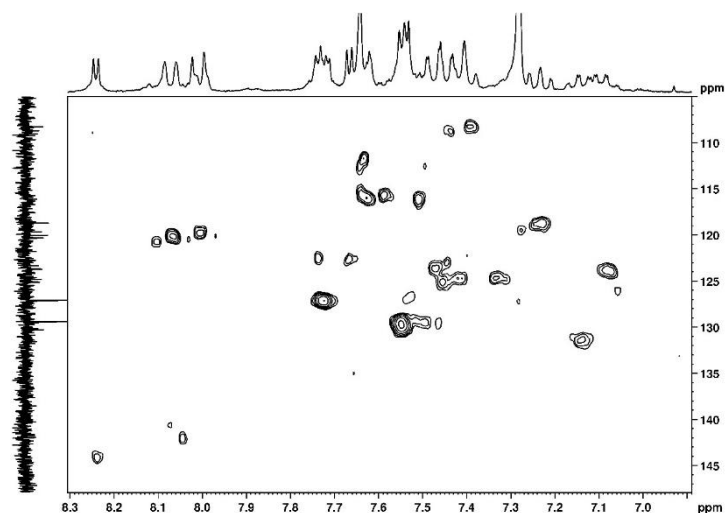


Abbildung Anhang 123. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Tz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

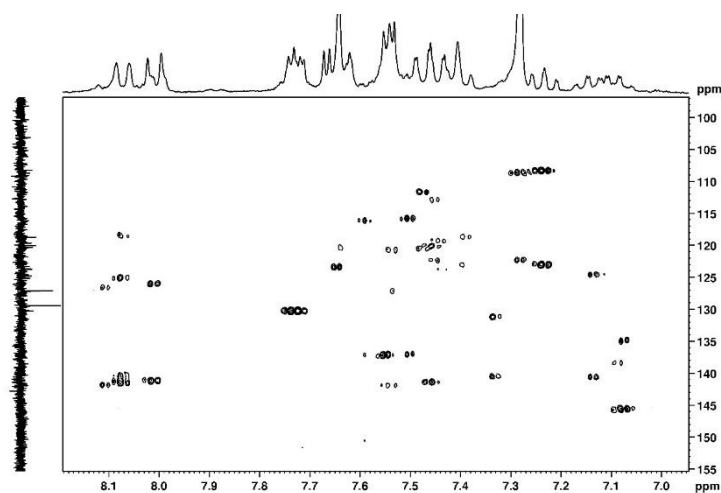


Abbildung Anhang 124. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Tz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

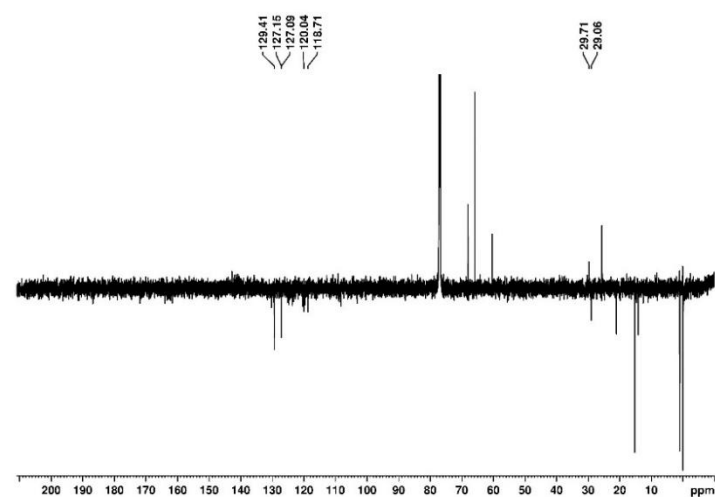


Abbildung Anhang 125. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Tz) in CDCl_3 bei 150 MHz.

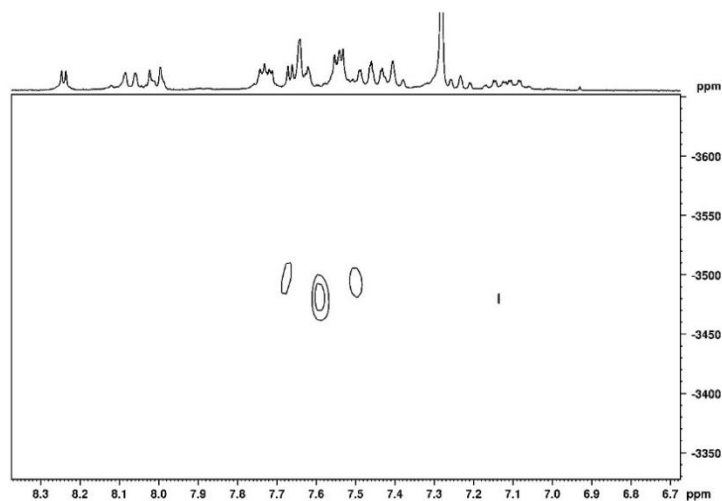


Abbildung Anhang 126. ^1H , ^{195}Pt -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Tz) in CDCl_3 bei 600 MHz.

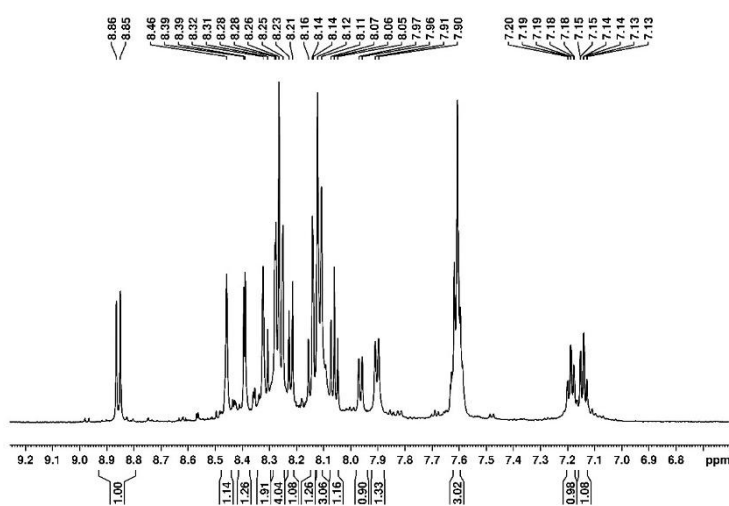


Abbildung Anhang 127. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Tz) in DMSO-d_6 bei 600 MHz.

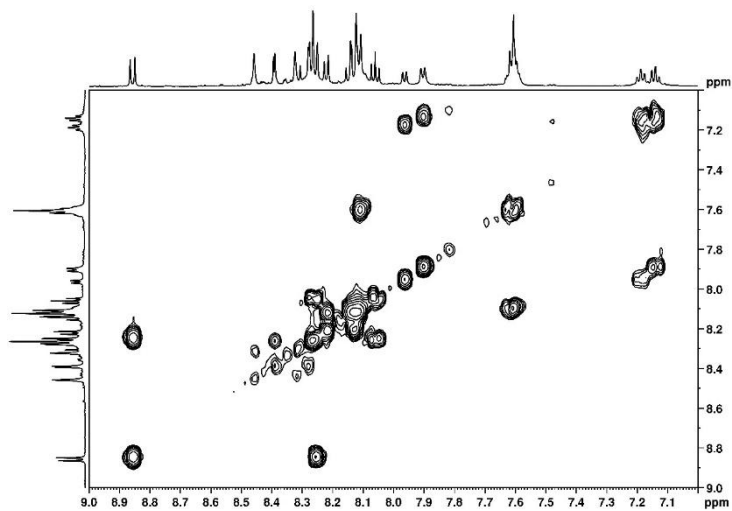


Abbildung Anhang 128. ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Tz) in DMSO-d_6 bei 600 MHz.

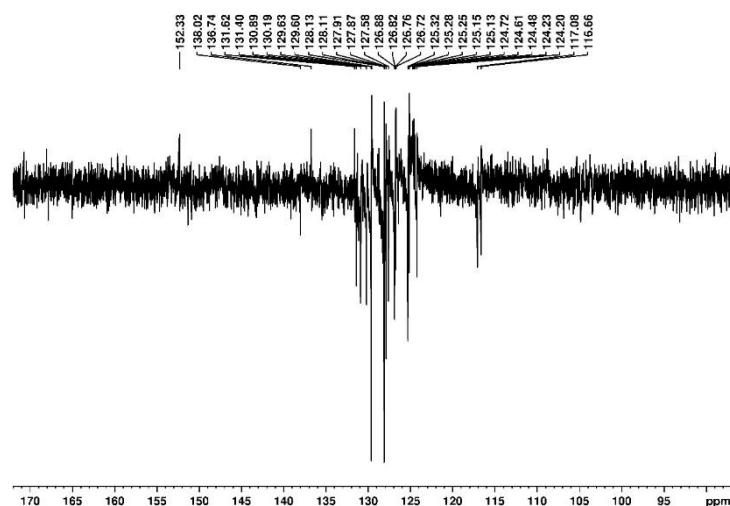


Abbildung Anhang 129. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Tz) in DMSO-d_6 bei 150 MHz.

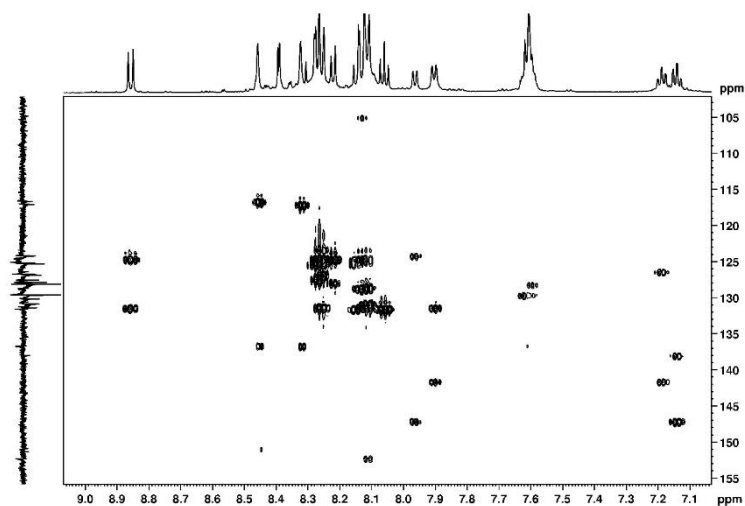


Abbildung Anhang 130. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Tz) in DMSO-d_6 bei 600 MHz.

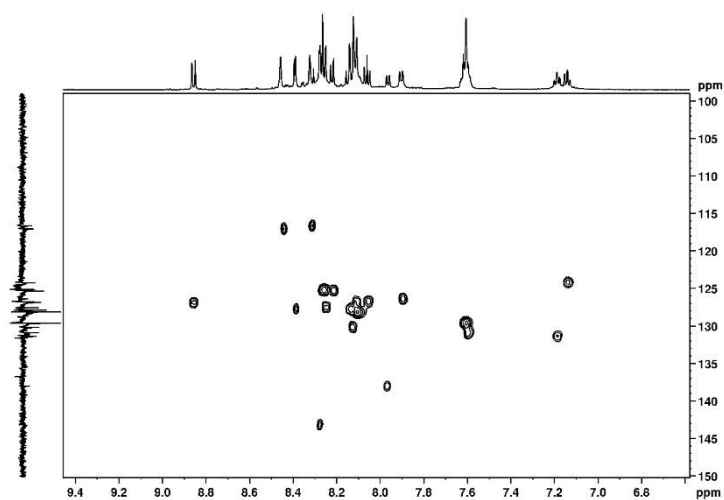
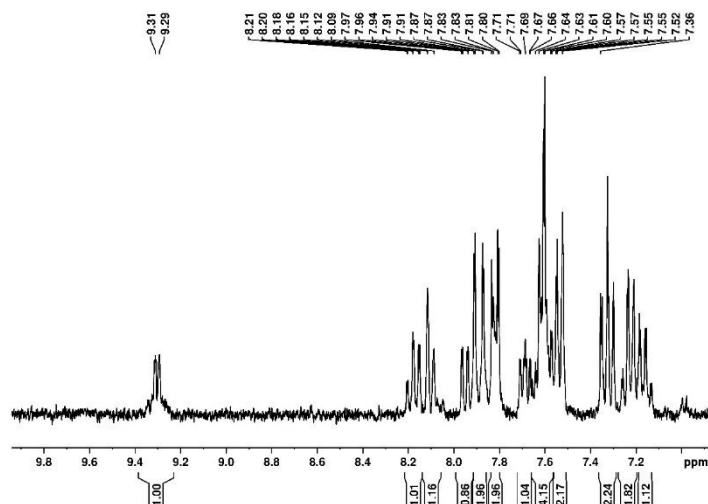
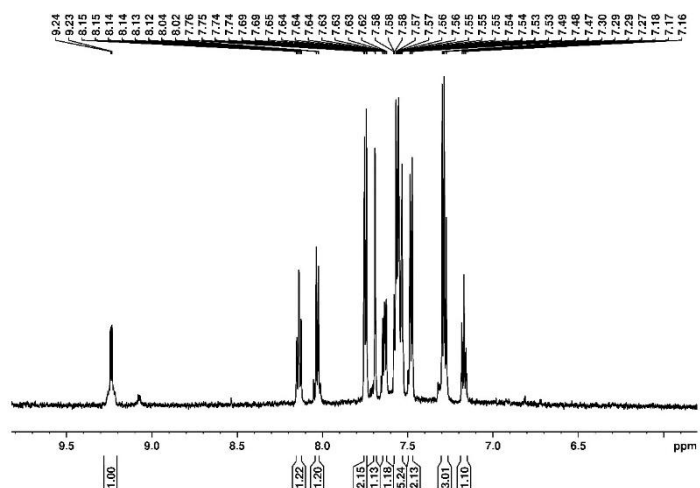
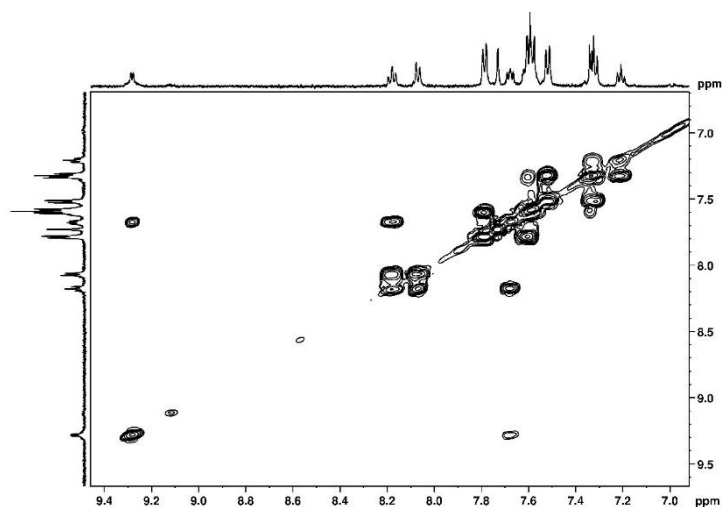


Abbildung Anhang 131. $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Tz) in DMSO-d_6 bei 600 MHz.

Abbildung Anhang 132. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Py) in CD_2Cl_2 bei 300 MHz.Abbildung Anhang 133. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Th) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.Abbildung Anhang 134. ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Th) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

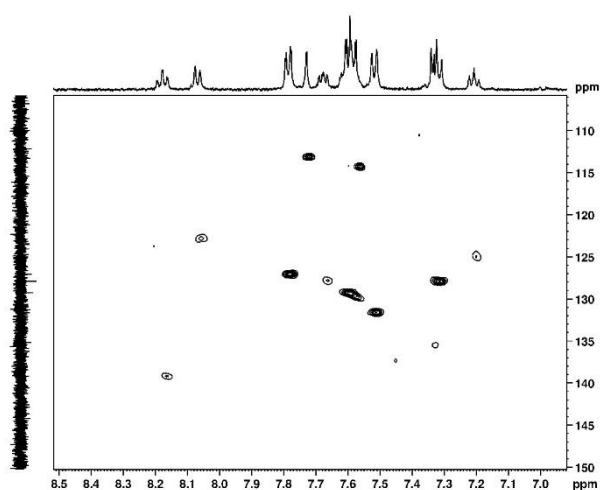


Abbildung Anhang 135. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Th) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

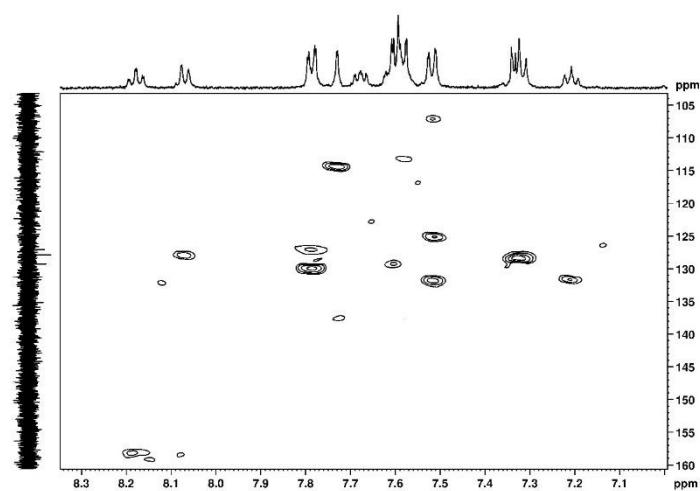


Abbildung Anhang 136. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Th) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

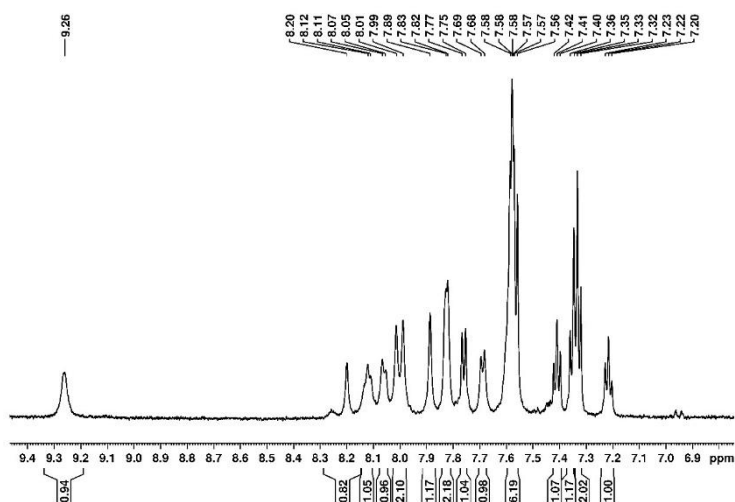


Abbildung Anhang 137. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Naph) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

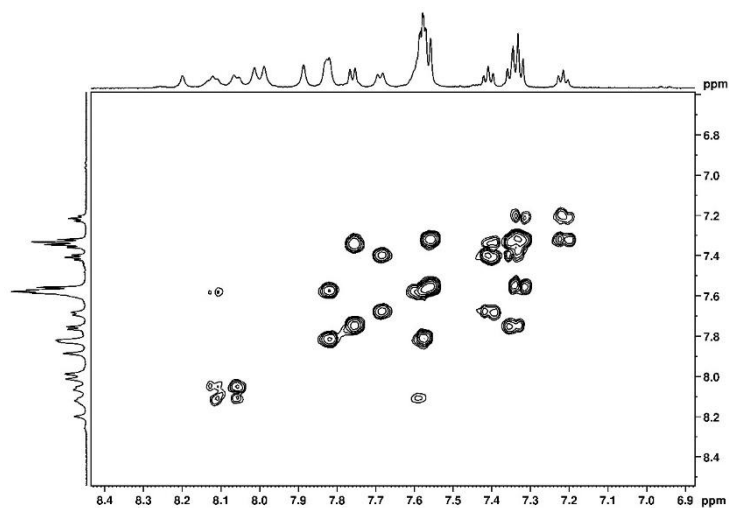


Abbildung Anhang 138. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Naph) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

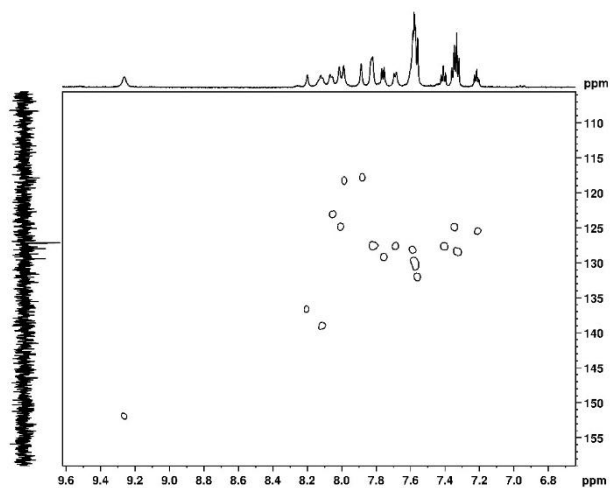


Abbildung Anhang 139. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Naph) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

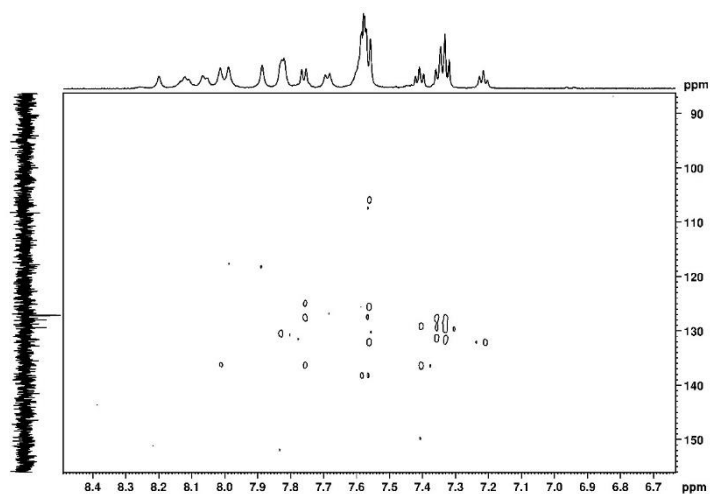


Abbildung Anhang 140. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Naph) in CD_2Cl_2 bei 600 MHz.

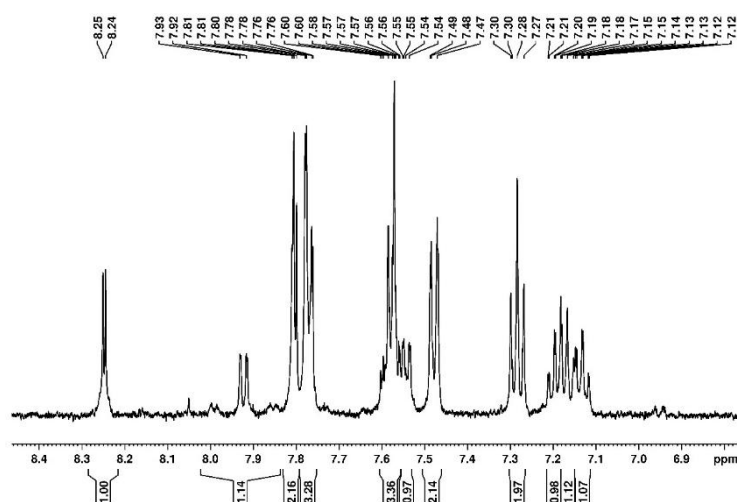


Abbildung Anhang 141. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Tz) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

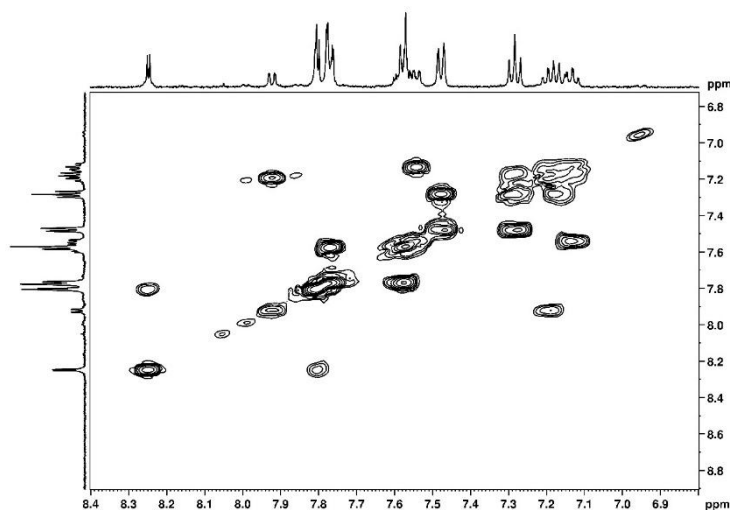


Abbildung Anhang 142. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Tz) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

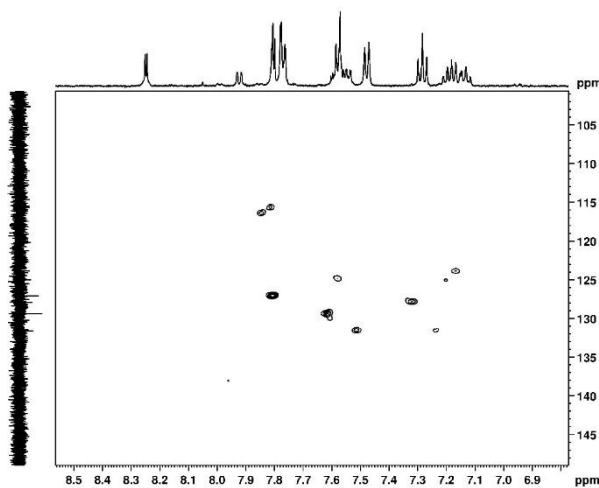


Abbildung Anhang 143. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Tz) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

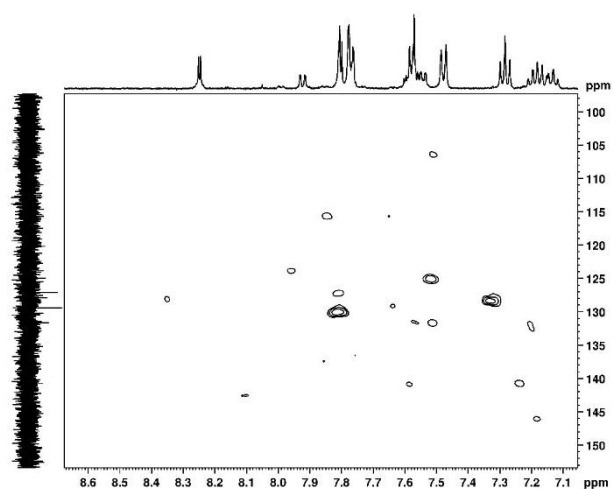


Abbildung Anhang 144. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Tz) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz.

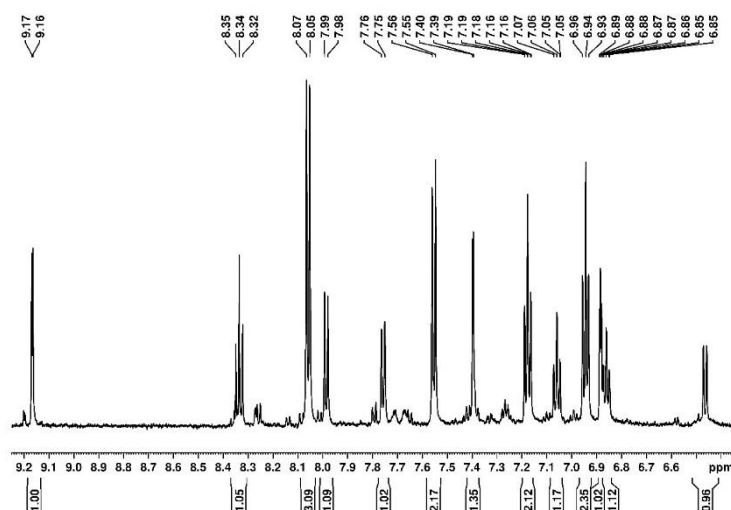


Abbildung Anhang 145. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phpypyra})\text{Cbz}]$ (Cbz-Pt-Pyra) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 600 MHz.

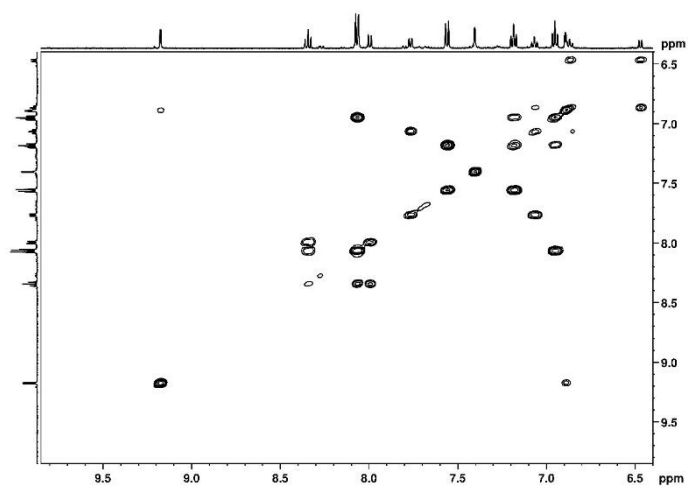


Abbildung Anhang 146. ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phpypyra})\text{Cbz}]$ (Cbz-Pt-Pyra) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 500 MHz.

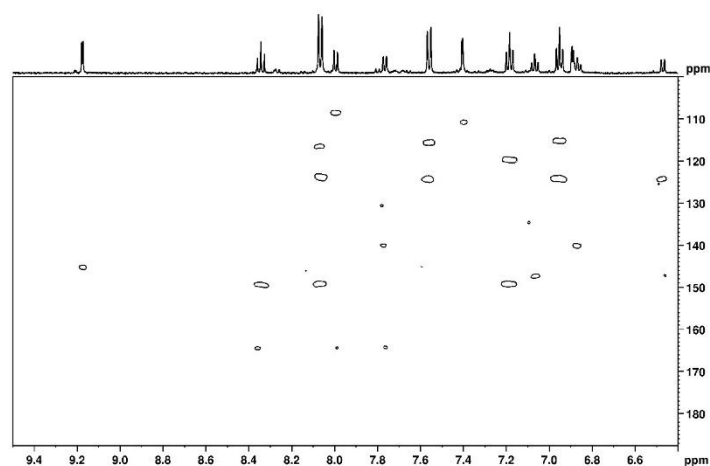


Abbildung Anhang 147. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{Cbz}]$ (Cbz-Pt-Pyra) in DMSO-d_6 bei 500 MHz.

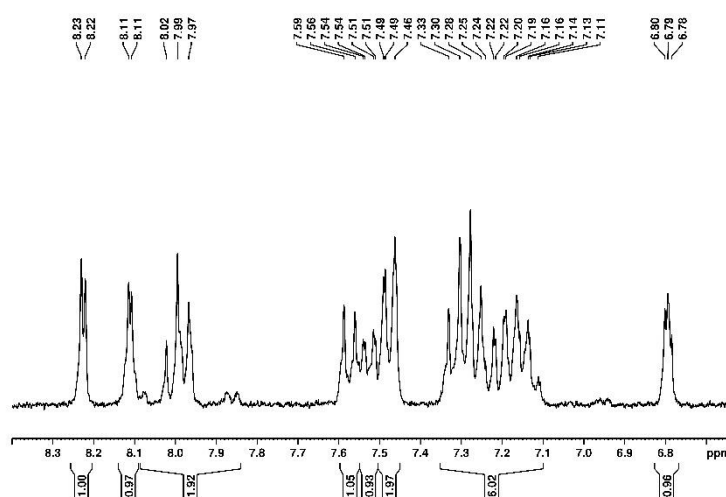


Abbildung Anhang 148. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{phppyra})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Pyra) in CD_2Cl_2 bei 300 MHz.

10.2. Massenspektren

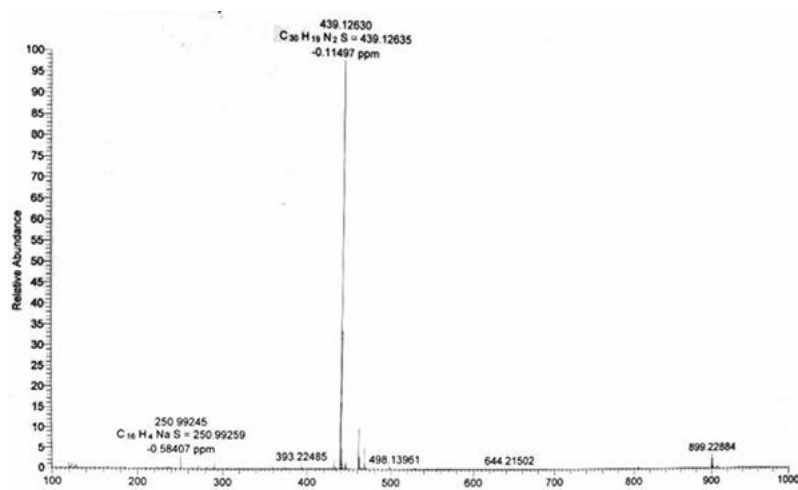


Abbildung Anhang 149. HR-ESI-MS-Spektrum von $\text{Hph}(\text{pyPyr})\text{tz}$ (HL-12).

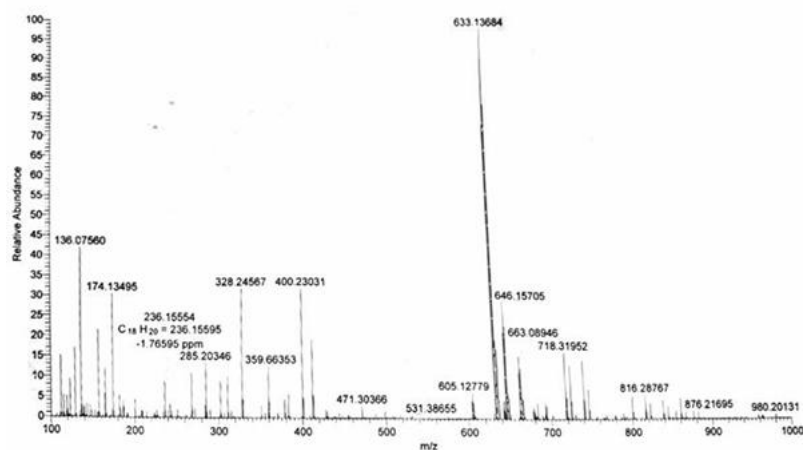


Abbildung Anhang 150. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(ph(pyNMeCbz)py)] (Cl-Pt-Py-NMeCbz).

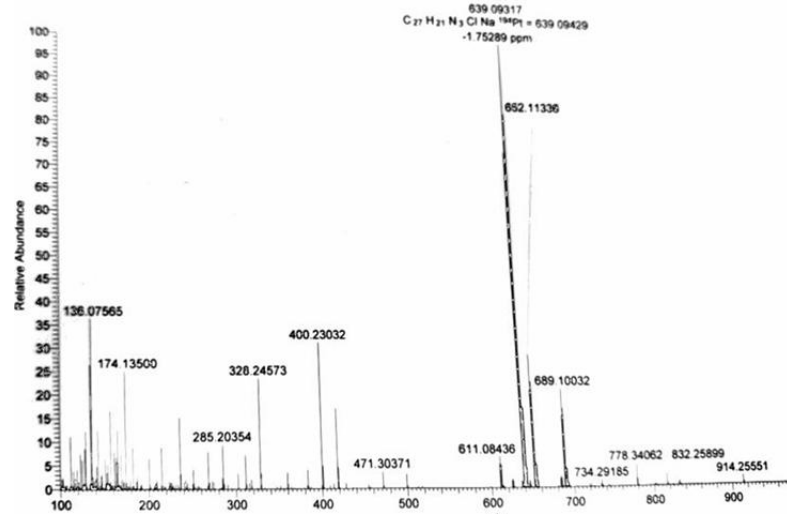


Abbildung Anhang 151. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(ph(pyNMeCbz)tz)Cl] (Cl-Pt-Tz-NMeCbz).

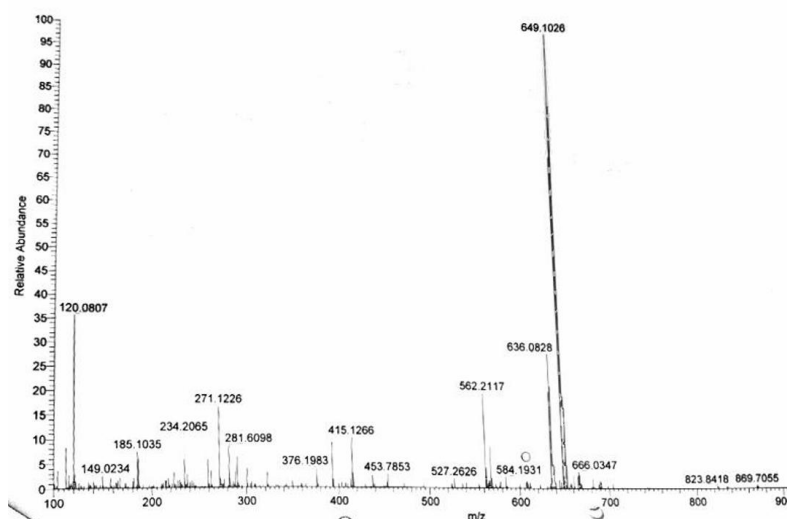


Abbildung Anhang 152. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(ph(pyPhe)tz)Cl] (Cl-Pt-Tz-Phe).

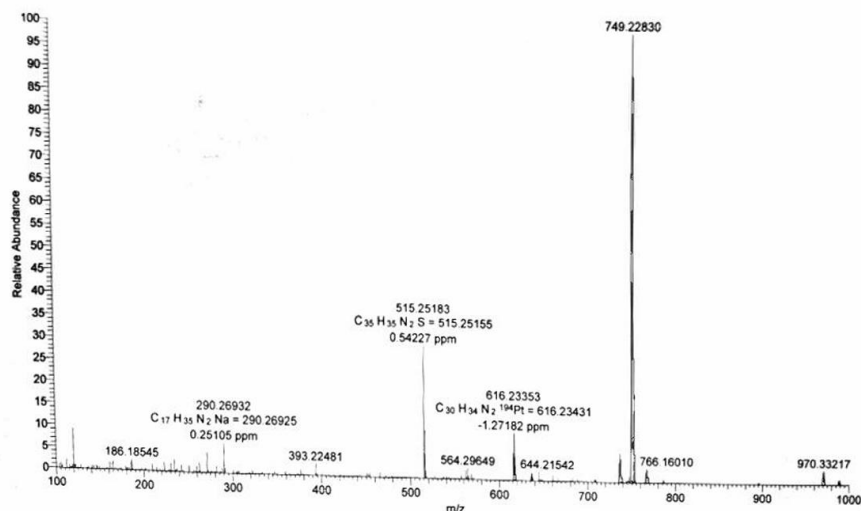
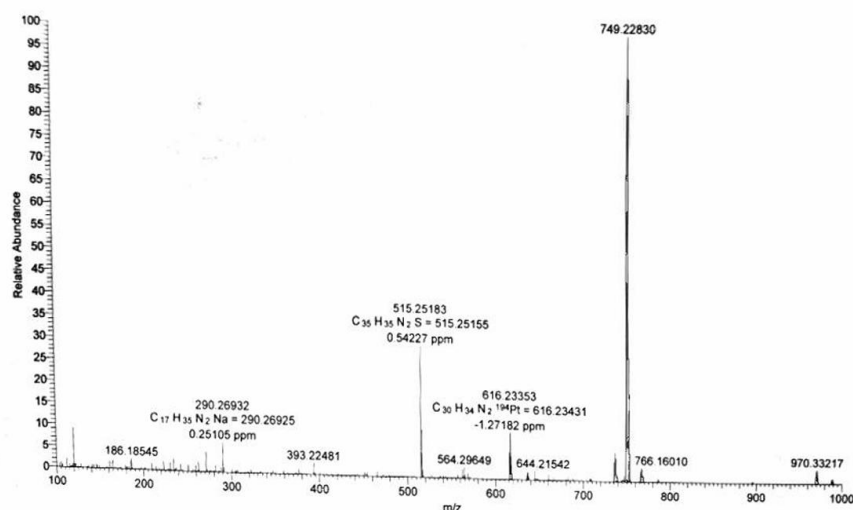
Abbildung Anhang 153. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(ph(pyBu₂Flu)tz)Cl] (Cl-Pt-Tz-Bu₂Flu).

Abbildung Anhang 154. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(ph(pyph)py)CCPyr] (PyrCC-Pt-Py).

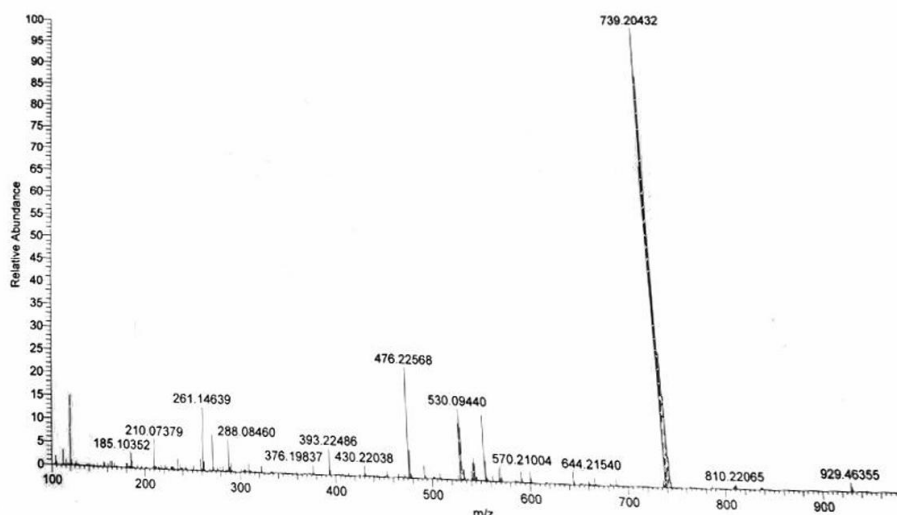


Abbildung Anhang 155. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(ph(pyph)py)CCNMeCbz] (NMeCbzCC-Pt-Py).

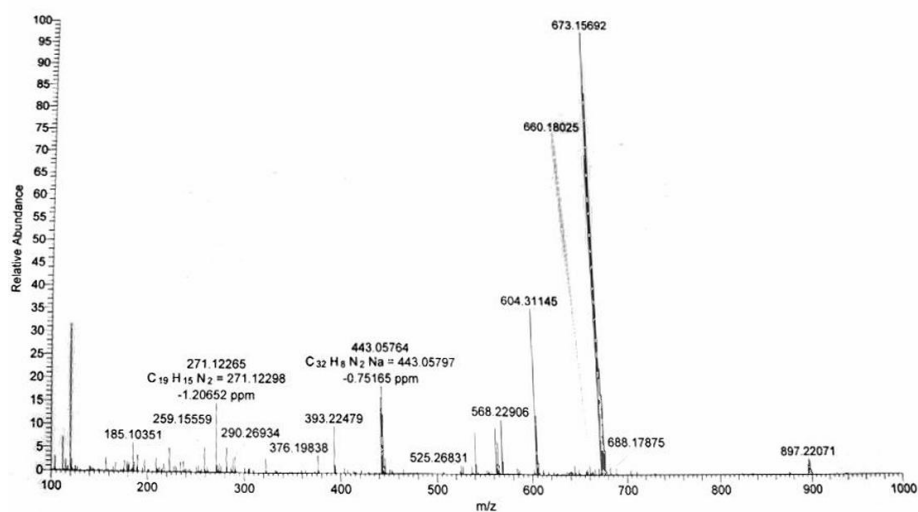


Abbildung Anhang 156. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(phpypyra)CCPyr] (PyrCC-Pt-Py).

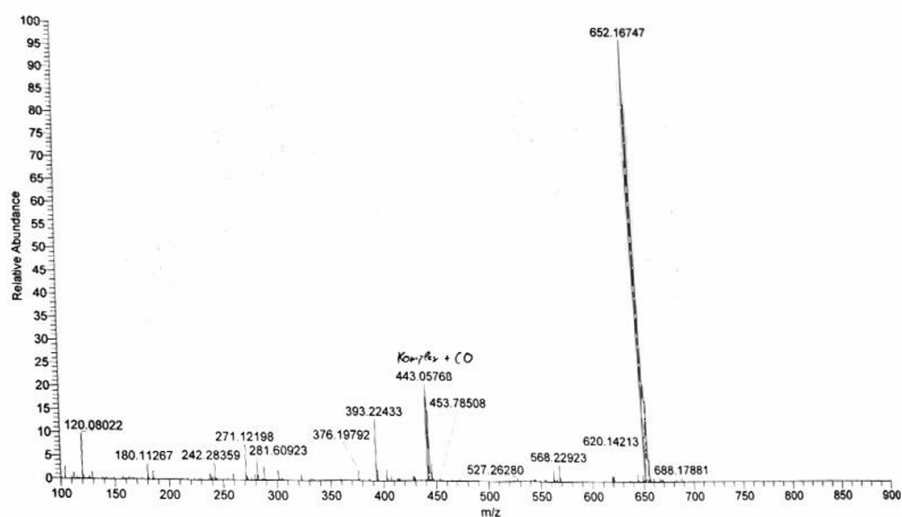


Abbildung Anhang 157. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(phpypyra)CCNMeCbz] (NMeCbzCC-Pt-Pyra).

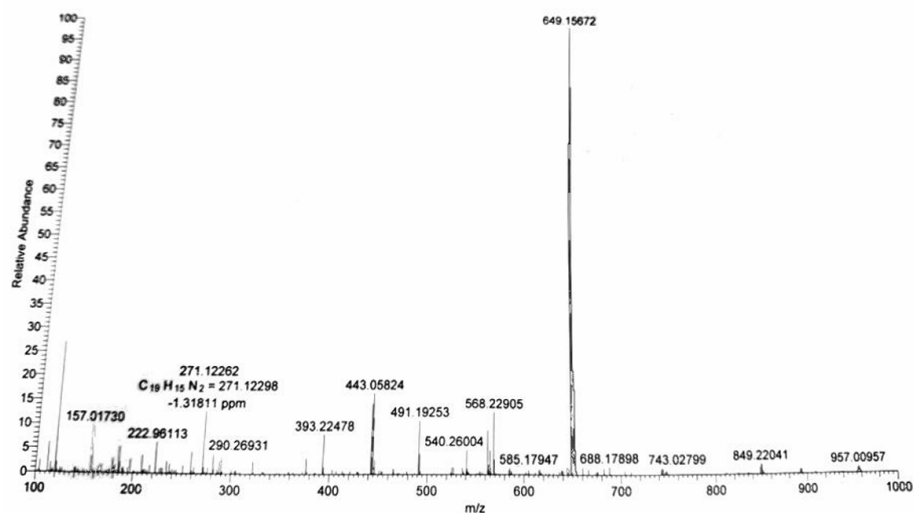


Abbildung Anhang 158. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(phpypyra)PhCCe] (PheCC-Pt-Pyra).

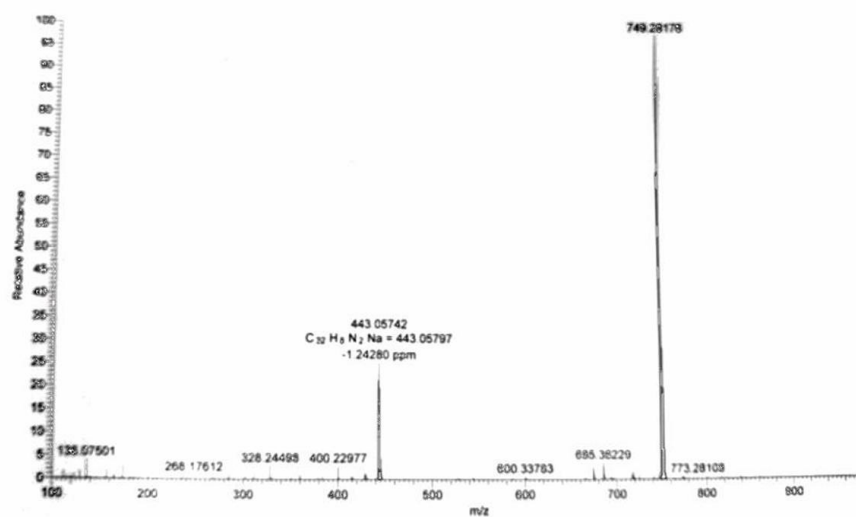
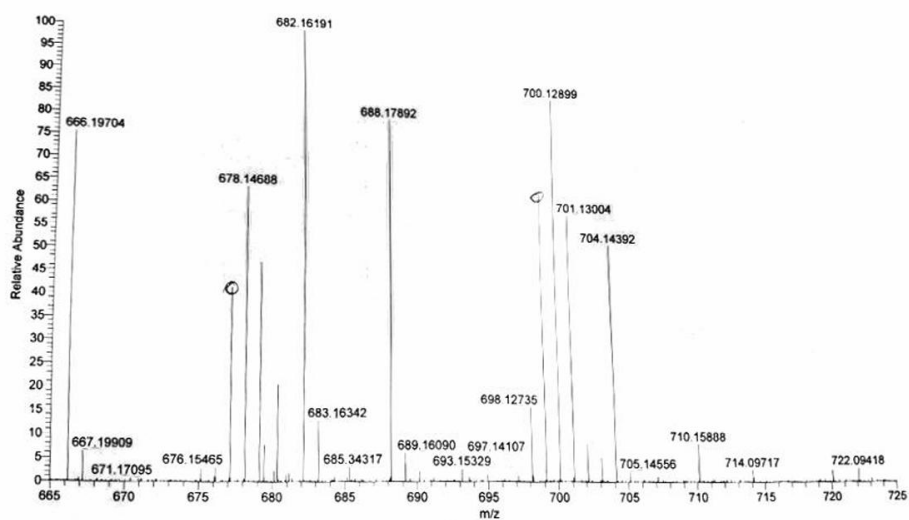
Abbildung Anhang 159. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(phpy)pyr)CCBu₂Flu] (Bu₂FluCC-Pt-Pyra).

Abbildung Anhang 160. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(phpy)pyr)CC'PrNI] (PrNICC-Pt-Pyra).

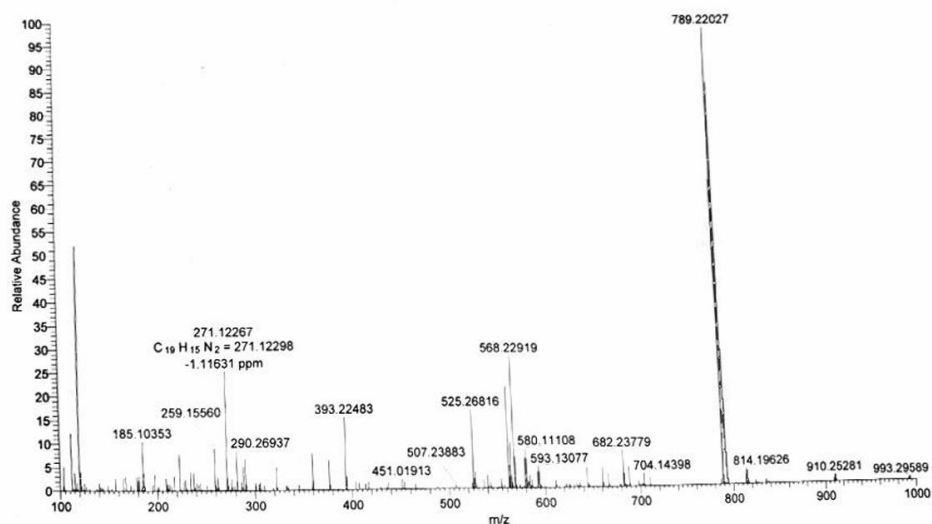


Abbildung Anhang 161. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(na(pyph)py)CCNMeCbz] (NMeCbzCC-Pt-Naph).

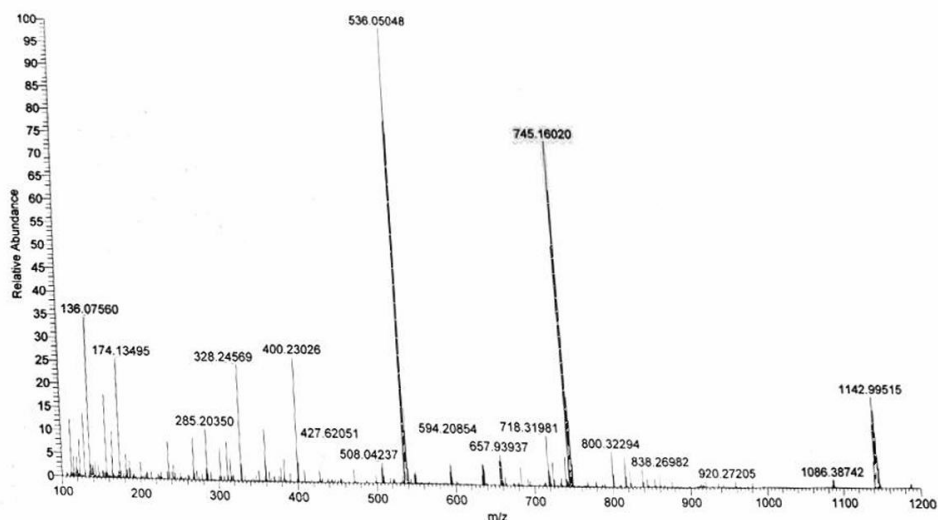


Abbildung Anhang 162. HR-ESI-MS-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Th).

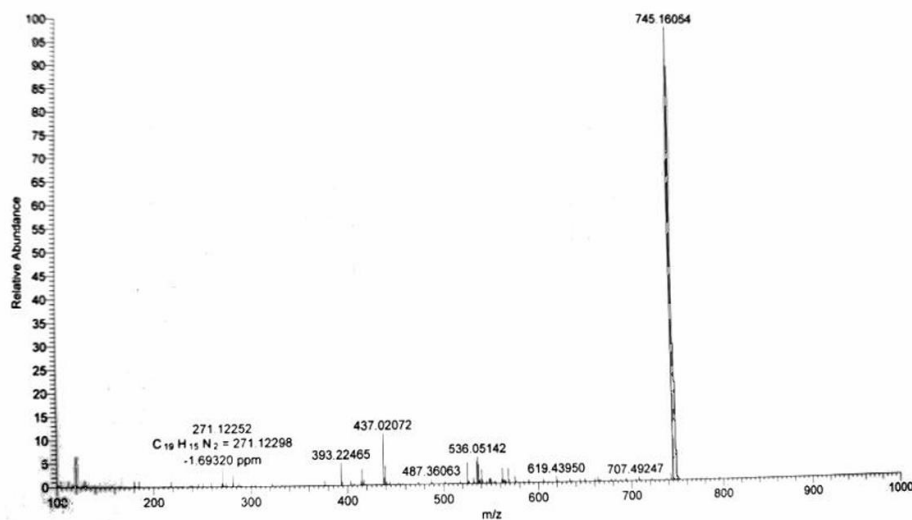


Abbildung Anhang 163. HR-ESI-MS-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCNMeCbz}]$ (NMeCbzCC-Pt-Tz).

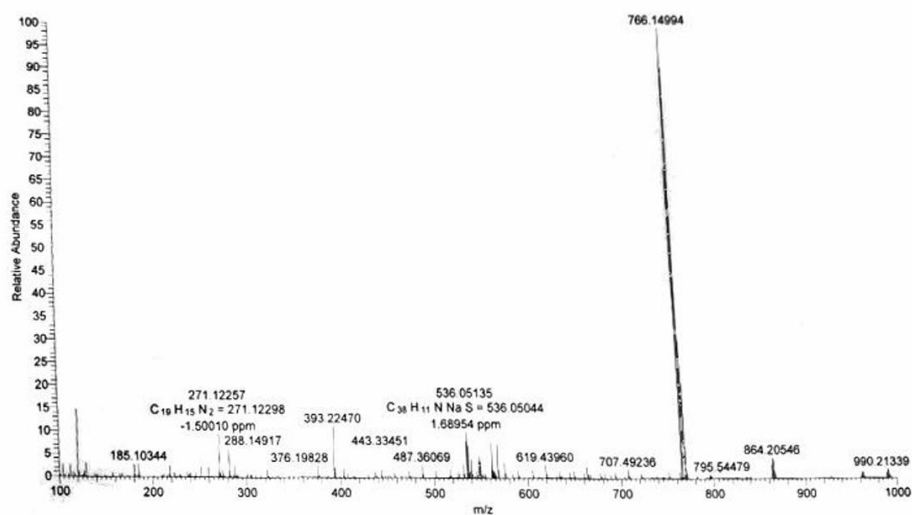
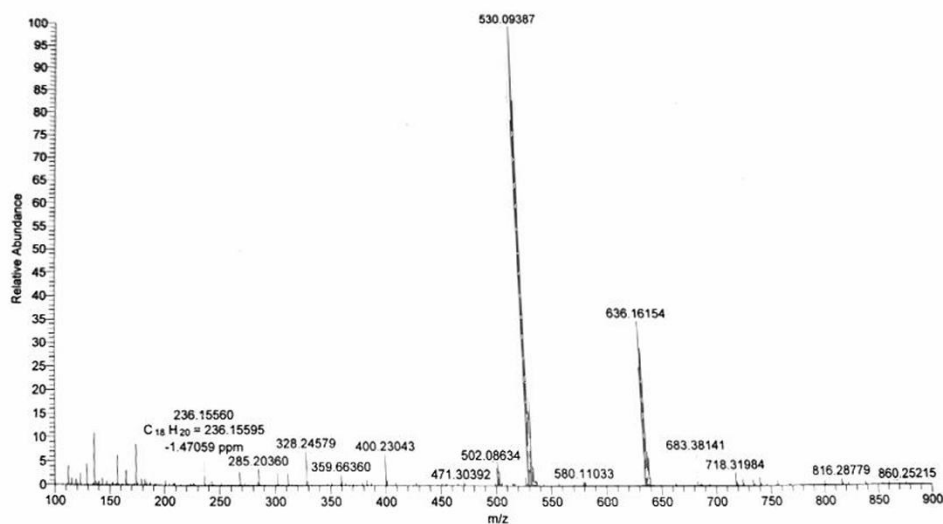
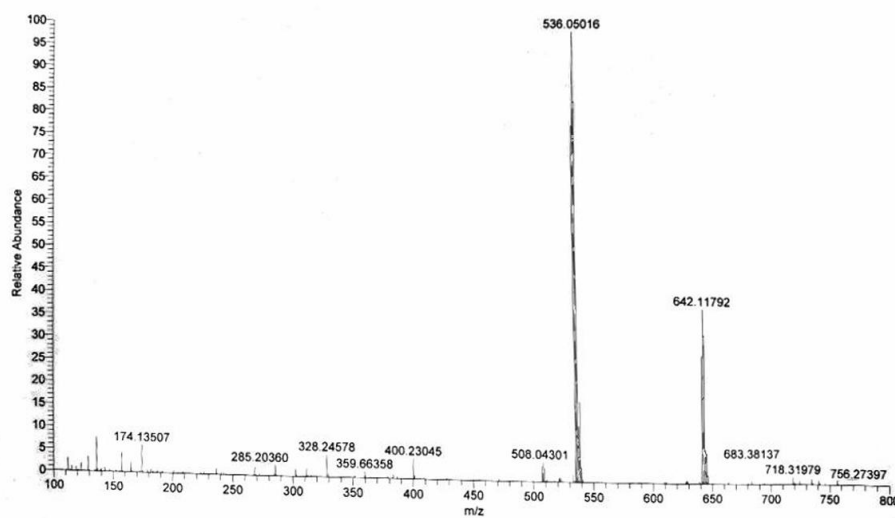
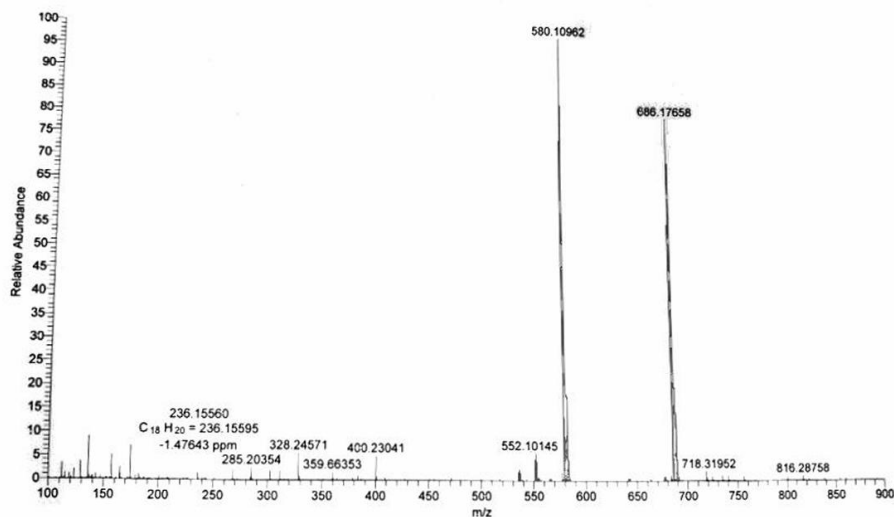


Abbildung Anhang 164. HR-ESI-MS-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{tz})\text{CCPyr}]$ (PyrCC-Pt-Tz).

Abbildung Anhang 165. HR-ESI-MS-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{ph}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Py).Abbildung Anhang 166. HR-ESI-MS-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{th}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Th).Abbildung Anhang 167. HR-ESI-MS-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{na}(\text{pyph})\text{py})\text{PhCC}]$ (PhCC-Pt-Naph).

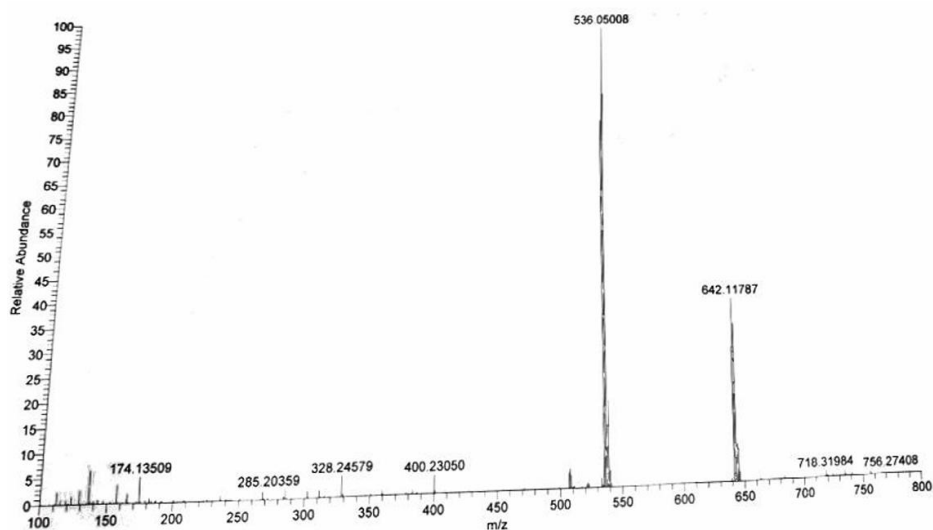


Abbildung Anhang 168. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(ph(pyph)tz)PhCC] (PhCC-Pt-Tz).

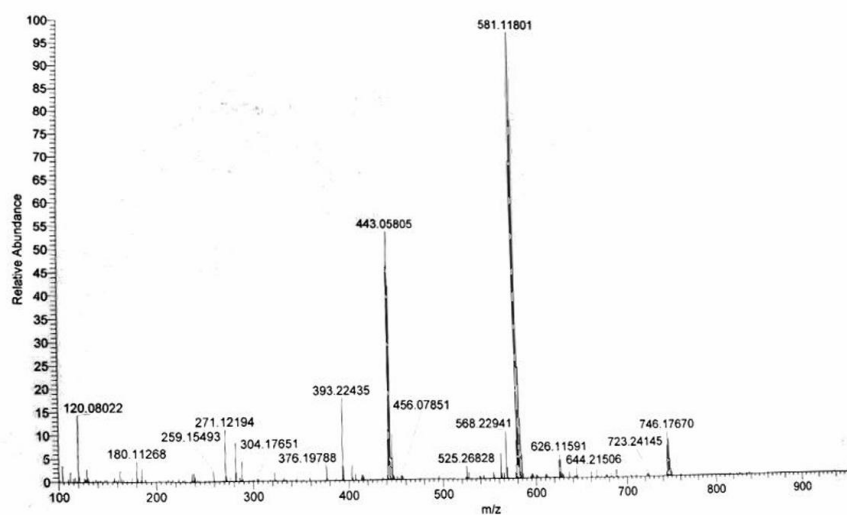


Abbildung Anhang 169. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(phpy)pyra]NI (CbzCC-Pt-Pyra).

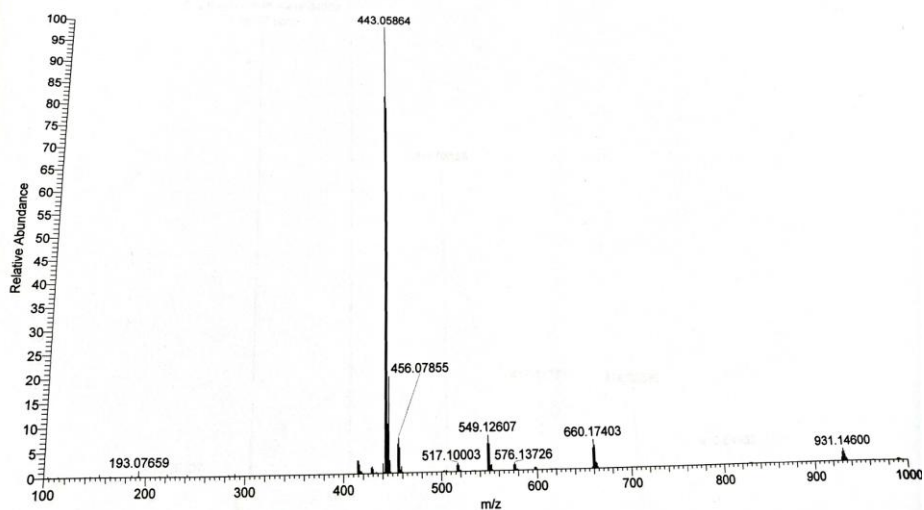


Abbildung Anhang 170. HR-ESI-MS-Spektrum von [Pt(phpy)pyra]PhCC (PhCC-Pt-Pyra).

10.3. Cyclovoltammogramme

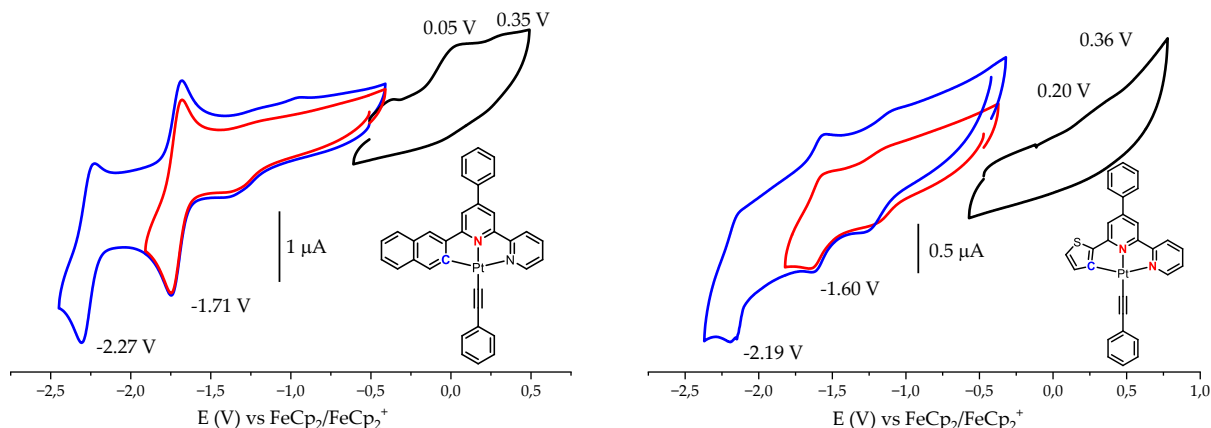


Abbildung Anhang 171. Cyclovoltammogramme von **PhCC-Pt-Naph** (links) und **PhCC-Pt-Th** (rechts) gemessen in 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ referenziert gegen das Redoxpaar $\text{FeCp}_2^+/\text{FeCp}_2$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

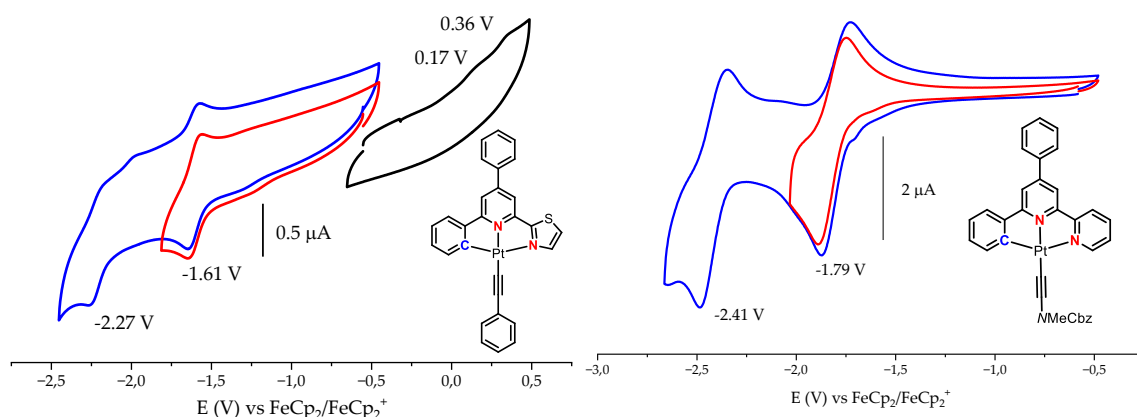


Abbildung Anhang 172. Cyclovoltammogramme von **PhCC-Pt-Tz** (links) und **NMeCbzCC-Pt-Py** (rechts) gemessen in 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ (links) oder 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{THF}$ (rechts) referenziert gegen das Redoxpaar $\text{FeCp}_2^+/\text{FeCp}_2$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

10.4. Photophysikalische Messungen

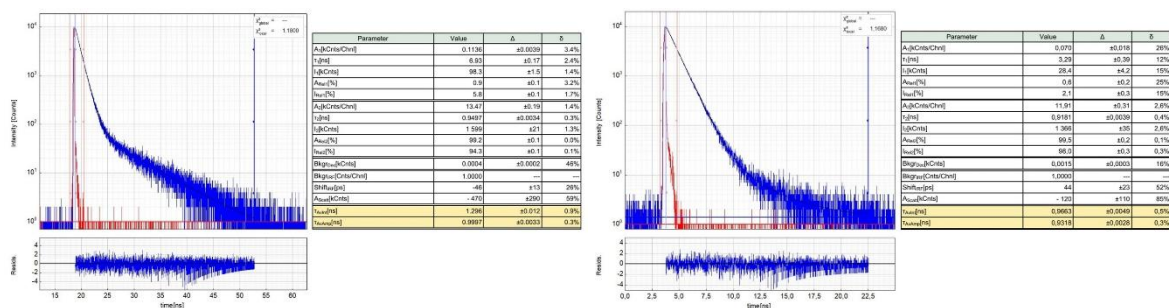


Abbildung Anhang 173. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: **NMeCbzCCH** in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{em}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$) und rechts: **NMeCbzCC-Pt-Py** in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{em}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt. $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$.

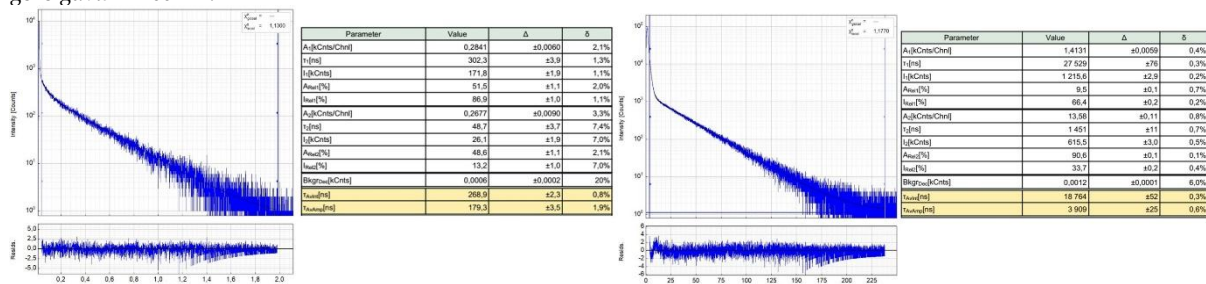


Abbildung Anhang 174. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: **NMeCbzCC-Pt-Py** in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{em}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$) und rechts: **NMeCbzCC-Pt-Py** in CH_2Cl_2 unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{em}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$).

In **rot** ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

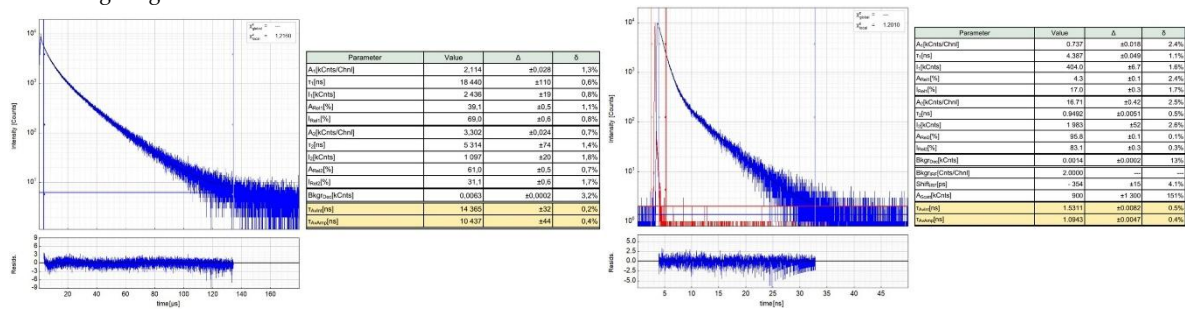


Abbildung Anhang 175. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (**blau**) von links: NMeCbzCC-Pt-Py in 2-Me-THF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm) und rechts: NMeCbzCC-Pt-Pyra in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 415$ nm). In **rot** ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

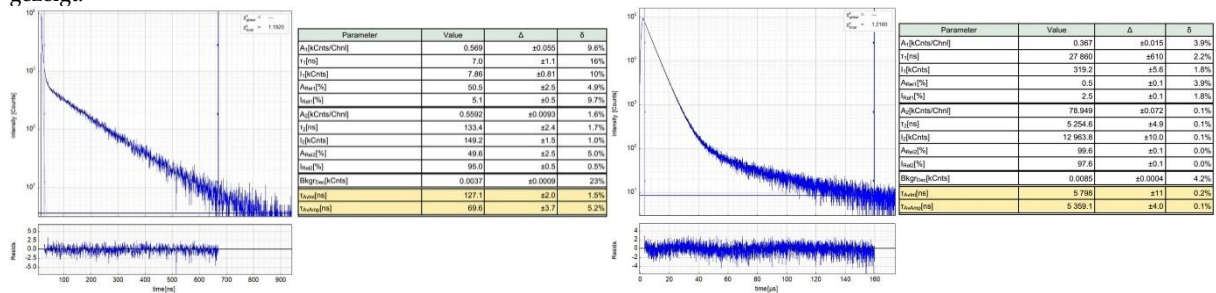


Abbildung Anhang 176. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (**blau**) von links: NMeCbzCC-Pt-Pyra in CH₂Cl₂ bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm) und rechts: NMeCbzCC-Pt-Pyra in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 560$ nm). In **rot** ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

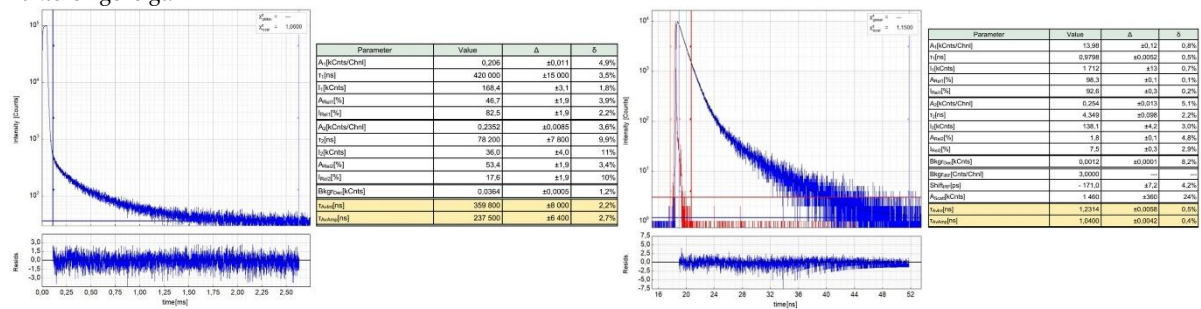


Abbildung Anhang 177. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (**blau**) von links: NMeCbzCC-Pt-Pyra in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm) und rechts: NMeCbzCC-Pt-Naph in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 415$ nm). In **rot** ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

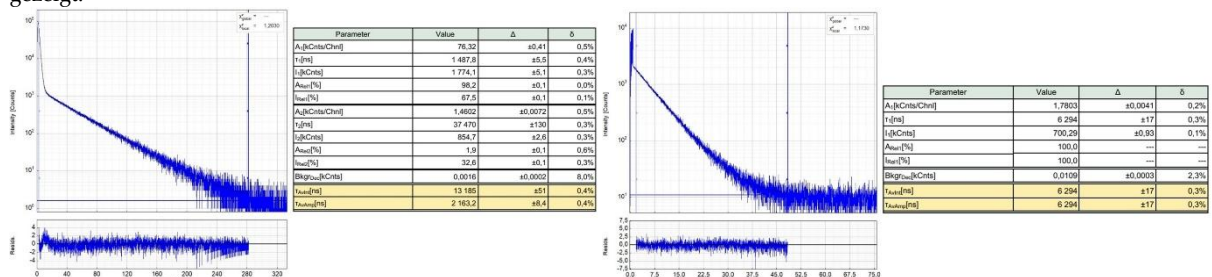


Abbildung Anhang 178. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (**blau**) von links: NMeCbzCC-Pt-Naph in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm) und rechts: NMeCbzCC-Pt-Naph in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm). In **rot** ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

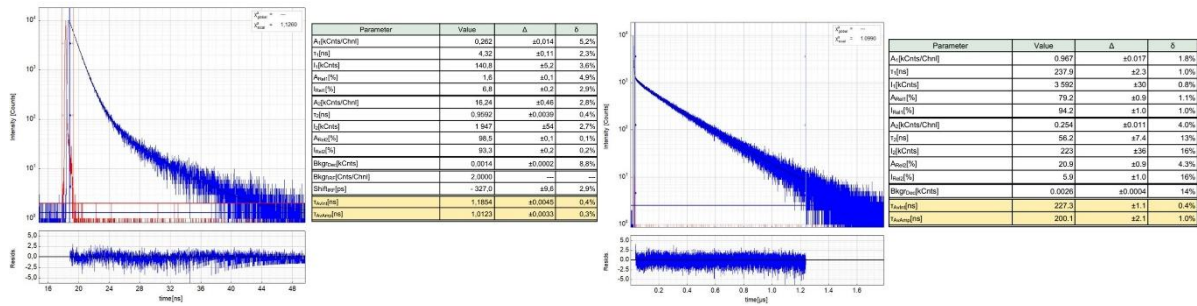


Abbildung Anhang 179. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: NMeCbzCC-Pt-Th in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 415$ nm) und rechts: NMeCbzCC-Pt-Th in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

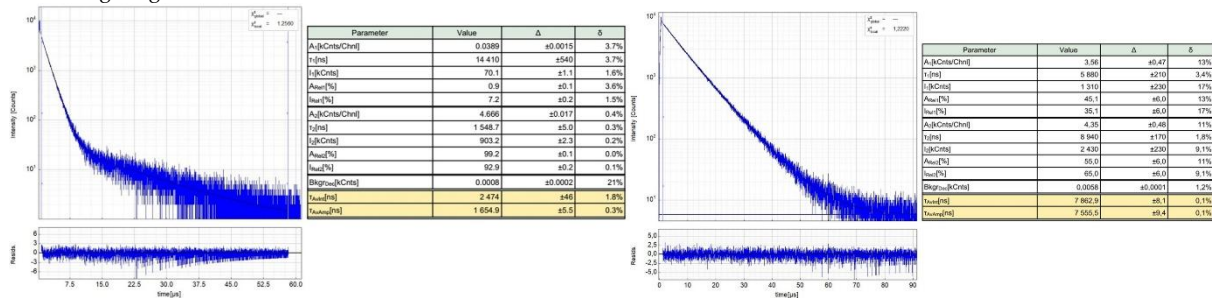


Abbildung Anhang 180. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: NMeCbzCC-Pt-Th in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm) und rechts: NMeCbzCC-Pt-Th in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

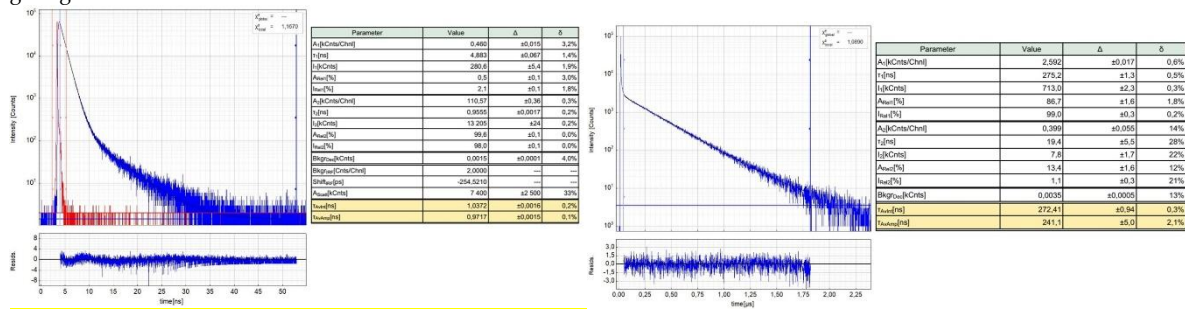


Abbildung Anhang 181. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: NMeCbzCC-Pt-Tz in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 400$ nm) und rechts: NMeCbzCC-Pt-Tz in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

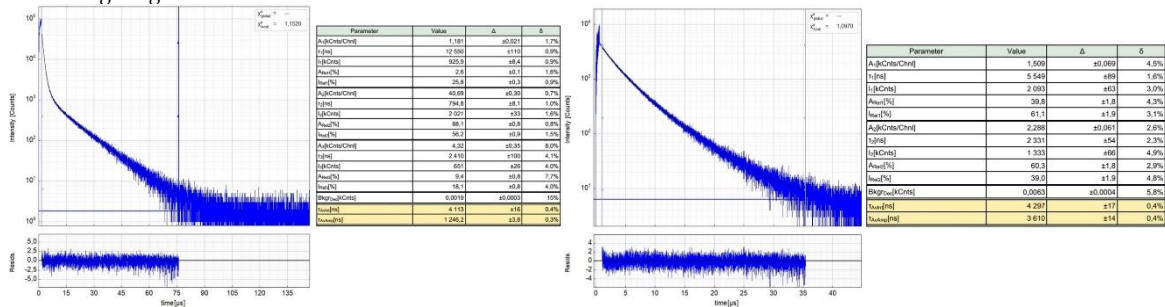


Abbildung Anhang 182. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: NMeCbzCC-Pt-Tz in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm) und rechts: NMeCbzCC-Pt-Tz in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

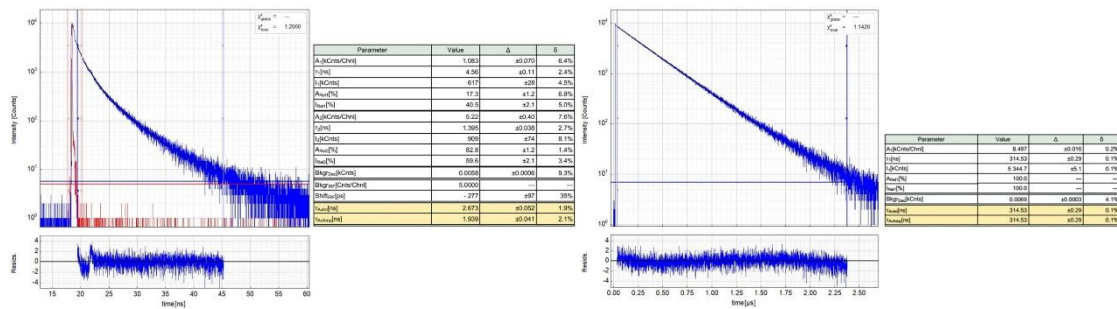


Abbildung Anhang 183. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PyrCC-Pt-Pyra in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$) und rechts: PyrCC-Pt-Pyra in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

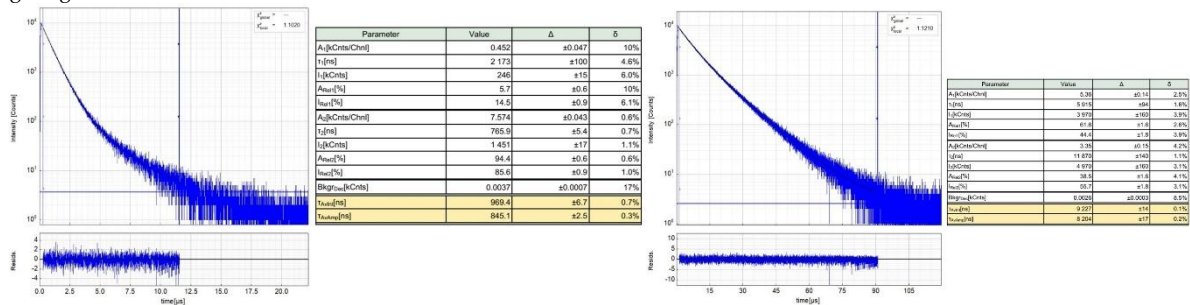


Abbildung Anhang 184. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PyrCC-Pt-Pyra in CH_2Cl_2 unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$) und rechts: PyrCC-Pt-Pyra in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

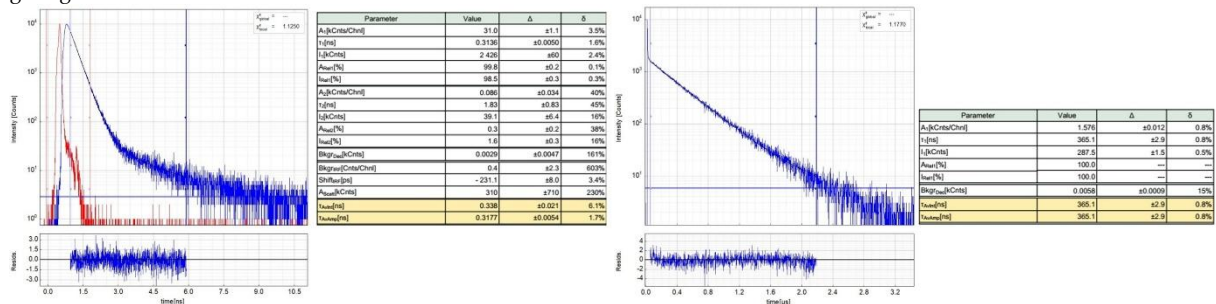


Abbildung Anhang 185. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PheCC-Pt-Pyra in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 390 \text{ nm}$) und rechts: PheCC-Pt-Pyra in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

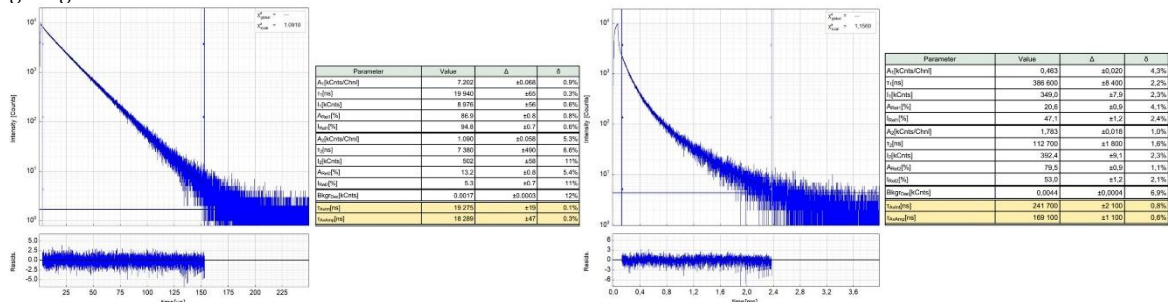


Abbildung Anhang 186. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PheCC-Pt-Pyra in CH_2Cl_2 unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$) und rechts: PheCC-Pt-Pyra in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

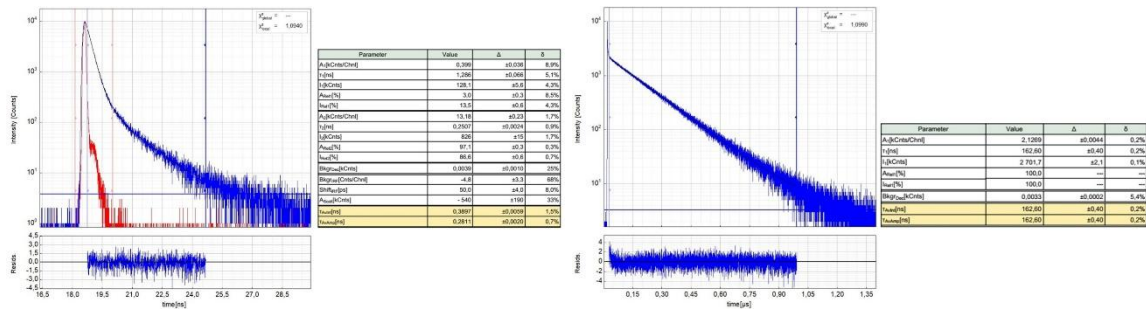


Abbildung Anhang 187. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: BuzFluCC-Pt-Pyra in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 415 nm) und rechts: BuzFluCC-Pt-Pyra in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

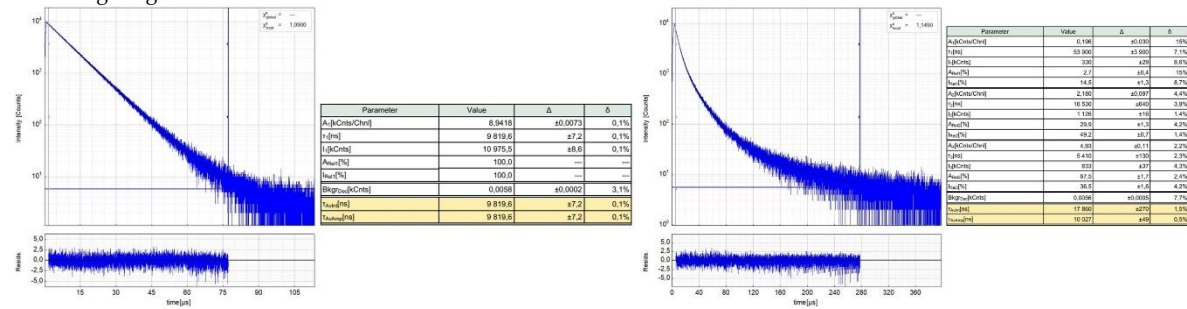


Abbildung Anhang 188. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: BuzFluCC-Pt-Pyra in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm) und rechts: BuzFluCC-Pt-Pyra in 2-MeTHF bei 77 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

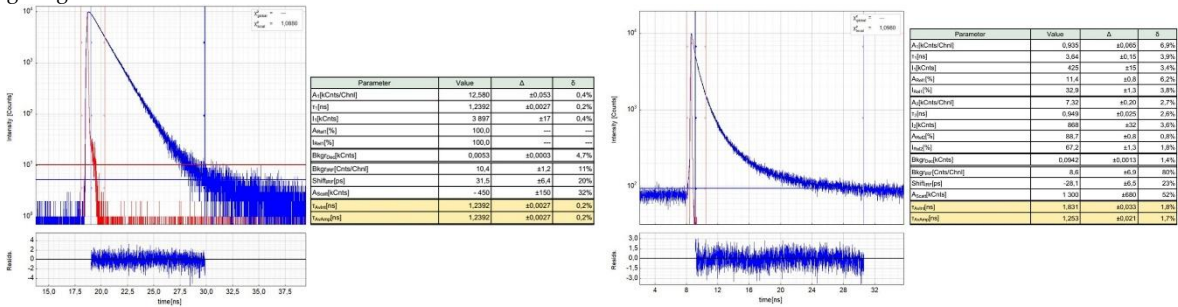


Abbildung Anhang 189. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PNICC-Pt-Pyra in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 400 nm) und rechts: PNICC-Pt-Pyra in 2-MeTHF bei 77 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 405 nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

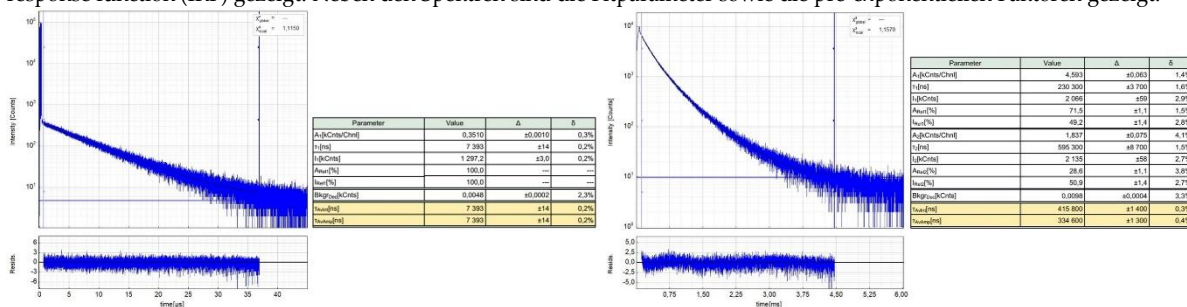


Abbildung Anhang 190. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PNICC-Pt-Pyra in 2-MeTHF bei 77 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm) und rechts: PNICC-Pt-Pyra in 2-MeTHF bei 77 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 650 nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

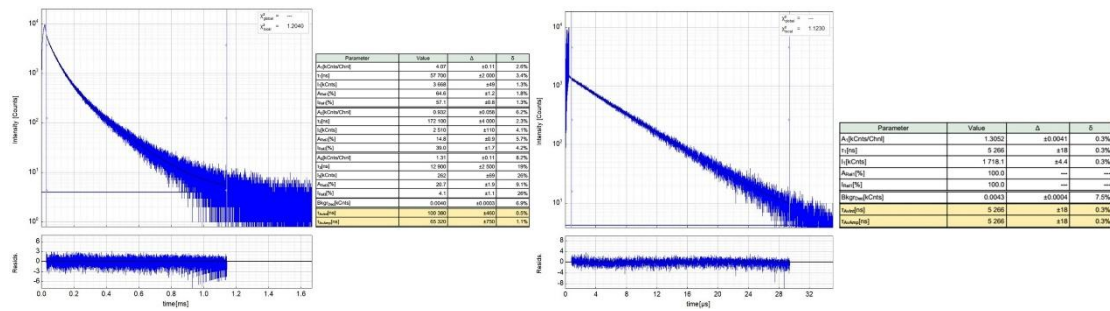


Abbildung Anhang 191. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PyrCC-Pt-Tz in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$) und rechts: PyrCC-Pt-Tz in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

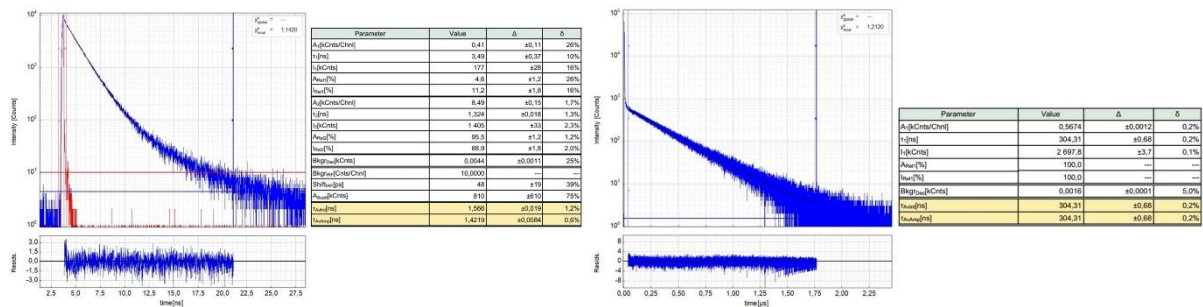


Abbildung Anhang 192. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PyrCC-Pt-Py in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$) und rechts: PyrCC-Pt-Py in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

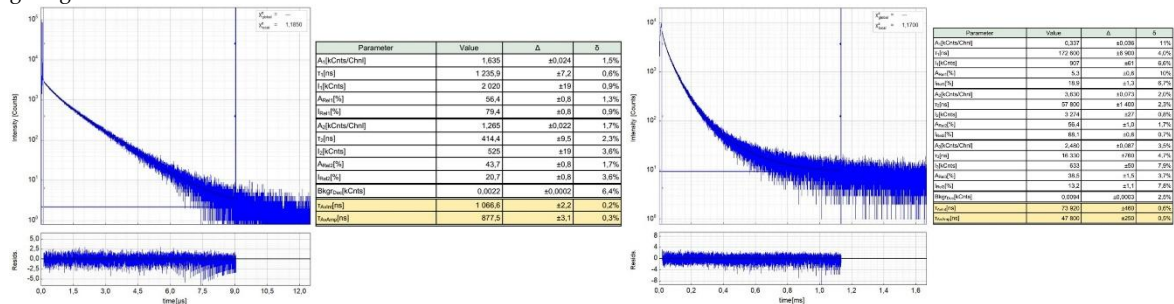


Abbildung Anhang 193. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PyrCC-Pt-Py in CH_2Cl_2 unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) und rechts: PyrCC-Pt-Py in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

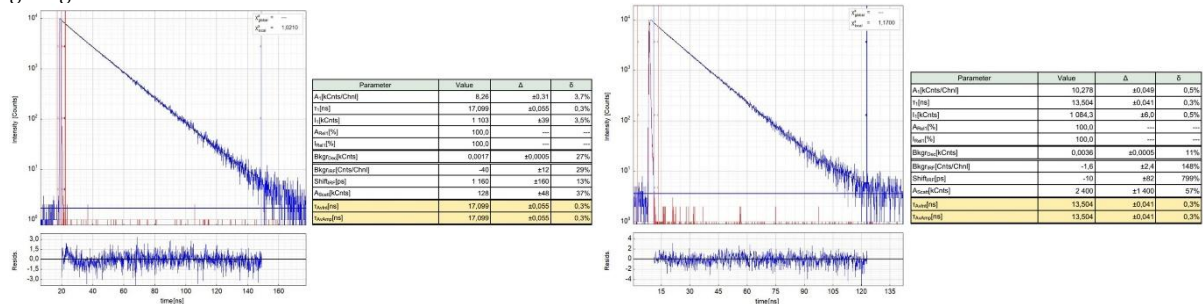


Abbildung Anhang 194. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: PyrCCH in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$) und rechts: PheCCH in CH_2Cl_2 an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

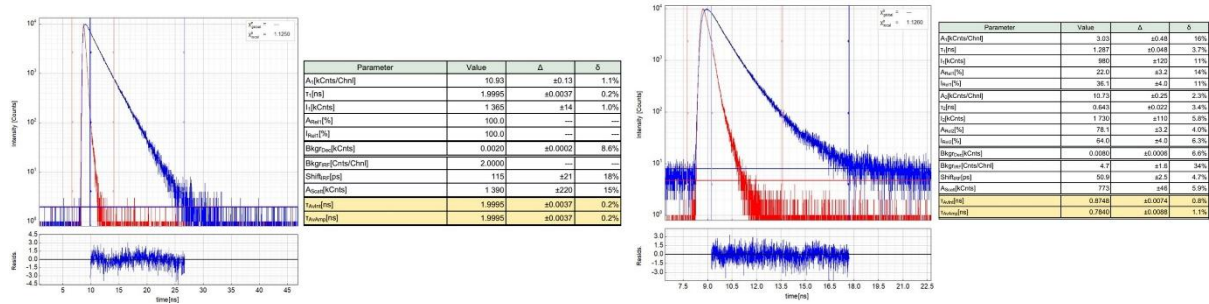


Abbildung Anhang 195. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: **Bu₂FluCCCH** in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 380$ nm) und rechts: **PrNICCH** in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 380$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

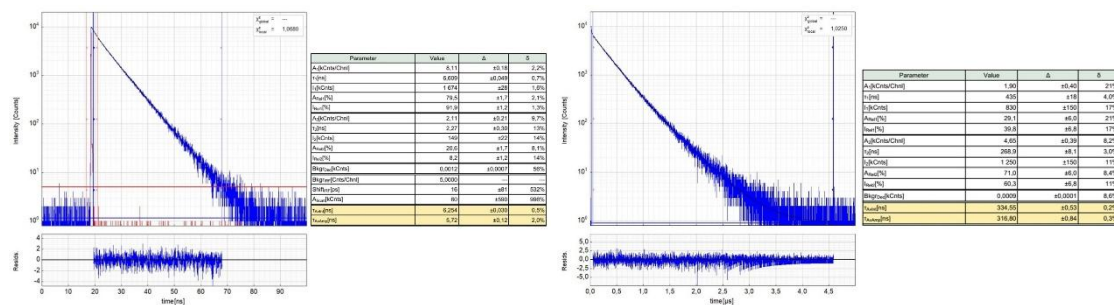


Abbildung Anhang 196. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 400$ nm) und rechts: **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

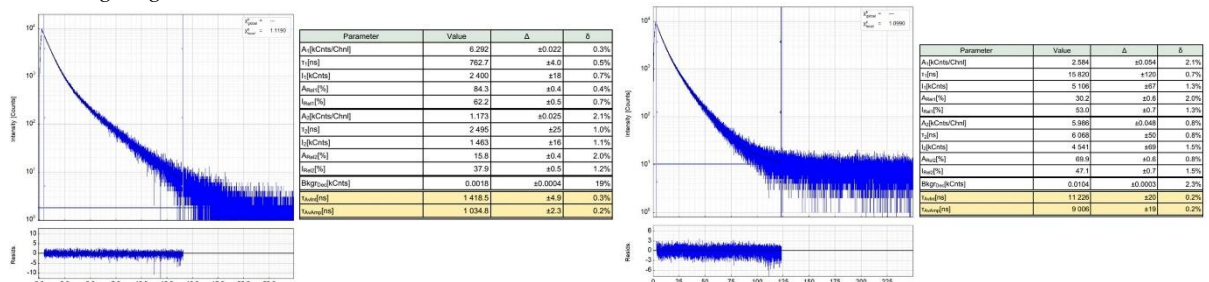


Abbildung Anhang 197. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm) und rechts: **Cl-Pt-Tz-NMeCbz** in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

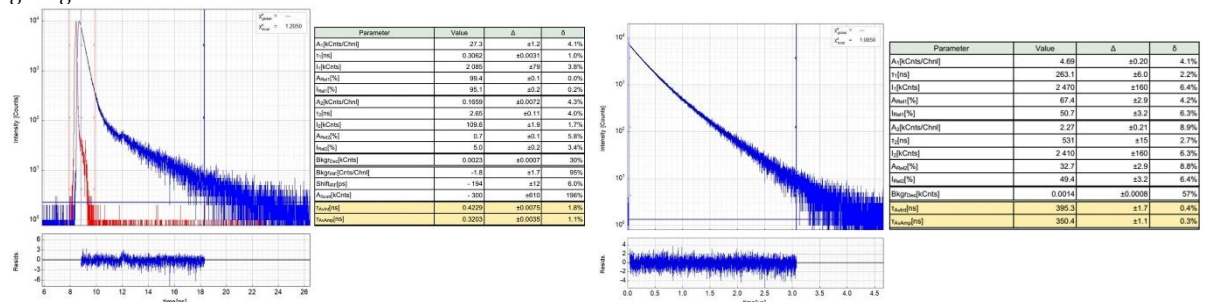


Abbildung Anhang 198. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: **Cl-Pt-Tz-Phe** in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 390$ nm) und rechts: **Cl-Pt-Tz-Phe** in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

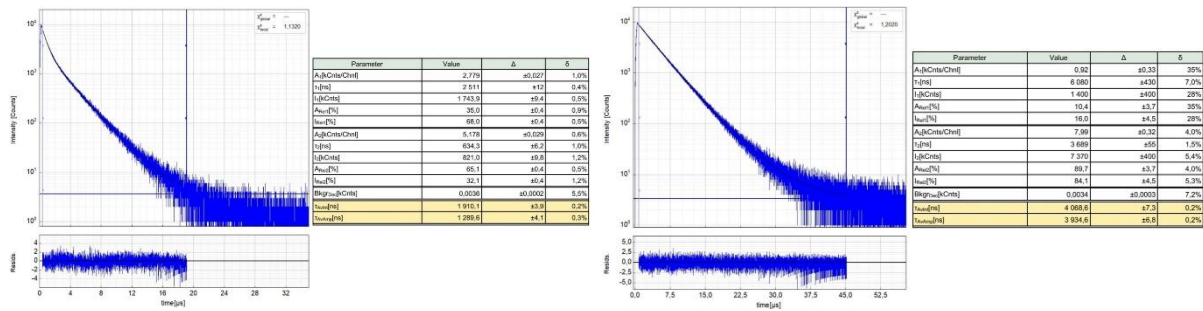


Abbildung Anhang 199. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: Cl-Pt-Tz-Phe in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm) und rechts: Cl-Pt-Tz-Phe in 2-MeTHF bei 77 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

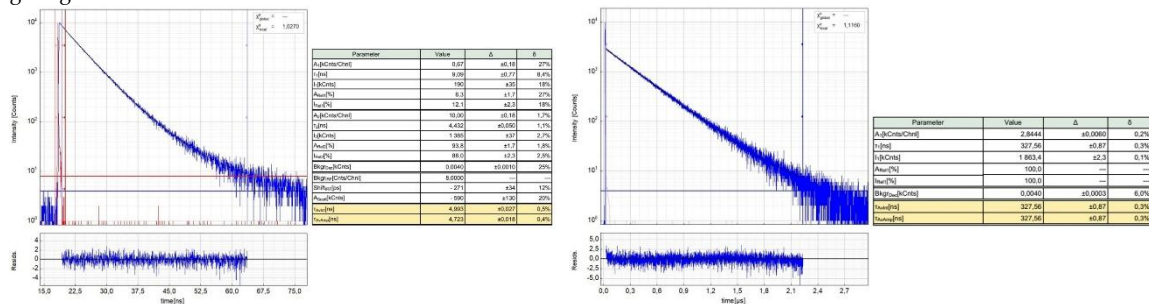


Abbildung Anhang 200. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: Cl-Pt-Tz-BuzFlu in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 415 nm) und rechts: Cl-Pt-Tz-BuzFlu in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

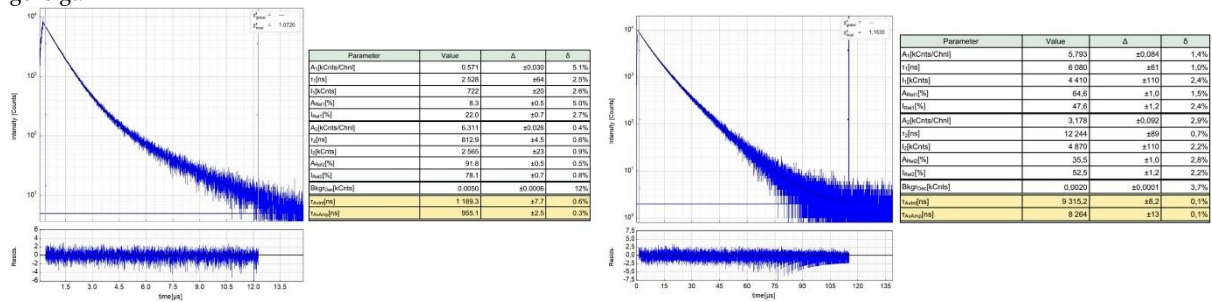


Abbildung Anhang 201. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: Cl-Pt-Tz-BuzFlu in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm) und rechts: Cl-Pt-Tz-BuzFlu in 2-MeTHF bei 77 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 550 nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

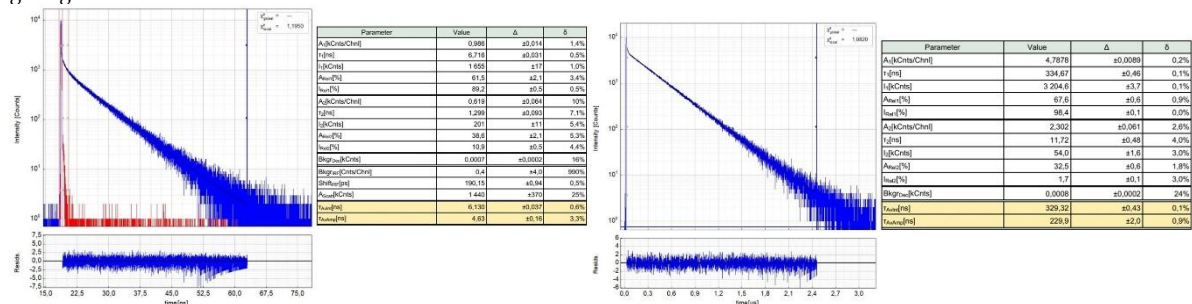


Abbildung Anhang 202. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: Cl-Pt-Py-NMeCbz in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 415 nm) und rechts: Cl-Pt-Py-NMeCbz in CH₂Cl₂ an Luft bei 298 K (λ_{ex} = 376 nm, λ_{em} = 575 nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

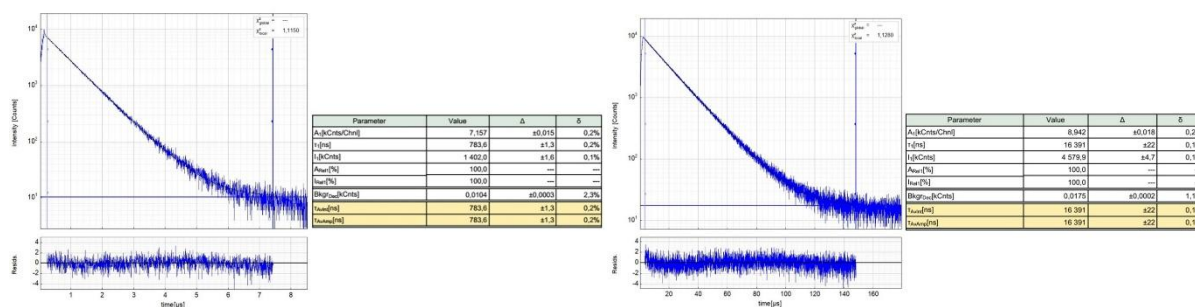


Abbildung Anhang 203. Zeitaufgelöster Photolumineszenz Zerfall (blau) von links: **Cl-Pt-Py-NMeCbz** in CH₂Cl₂ unter Argon bei 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 575$ nm) und rechts: **Cl-Pt-Py-NMeCbz** in 2-MeTHF bei 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 376$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm). In rot ist die instrument response function (IRF) gezeigt. Neben den Spektren sind die Fitparameter sowie die pre-exponentiellen Faktoren gezeigt.

10.5. Photokatalyse

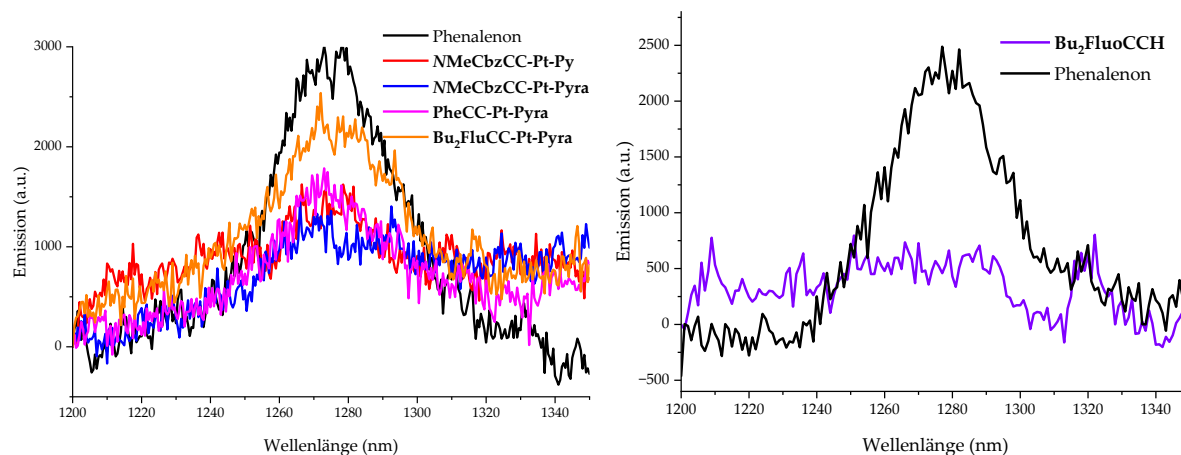


Abbildung Anhang 204. NIR-Emission von ¹O₂ in Gegenwart der Photosensibilisatoren: Phenalenon (schwarz), NMeCbzCC-Pt-Py (rot), NMeCbzCC-Pt-Pyra (blau), PheCC-Pt-Pyra (magenta), Bu₂FluCC-Pt-Pyra (orange) und Bu₂Flu (violett). Gemessen in CH₂Cl₂ mit einer Anregungswellenlänge von 320 nm (links) und in MeCN mit einer Anregungswellenlänge von 350 nm (rechts).

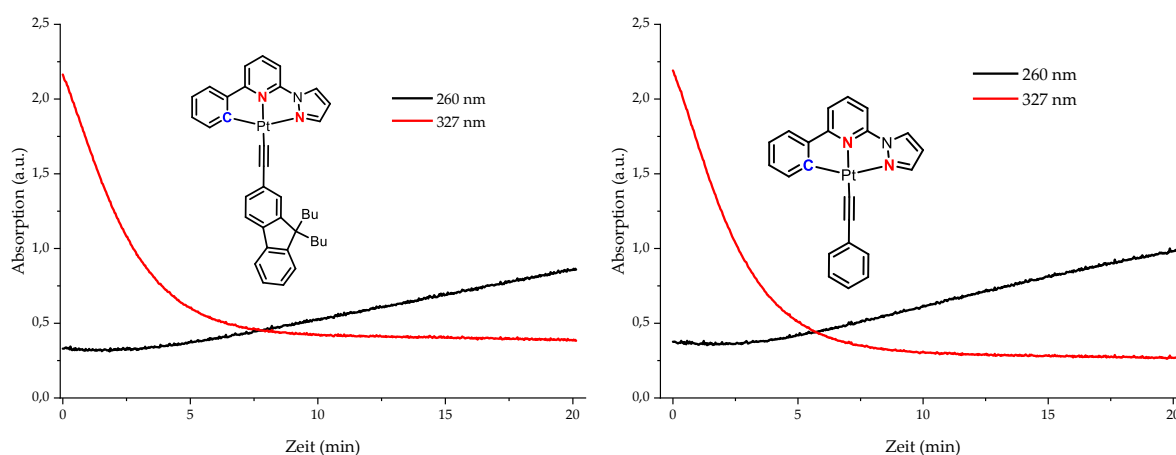


Abbildung Anhang 205. Änderung der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** (links) oder **PhCC-Pt-Pyra** (rechts). Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 380 nm Langpass-Filter.

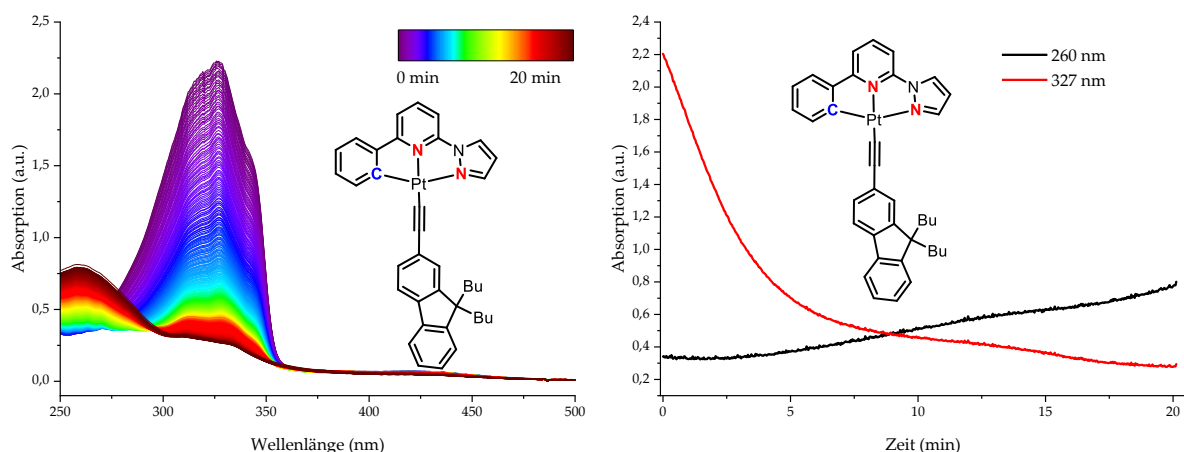


Abbildung Anhang 206. Änderung des Absorptionsspektrums (links) und der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot) (rechts), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% **Bu₂FluCC-Pt-Pyra**. Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 400 nm Langpass-Filter.

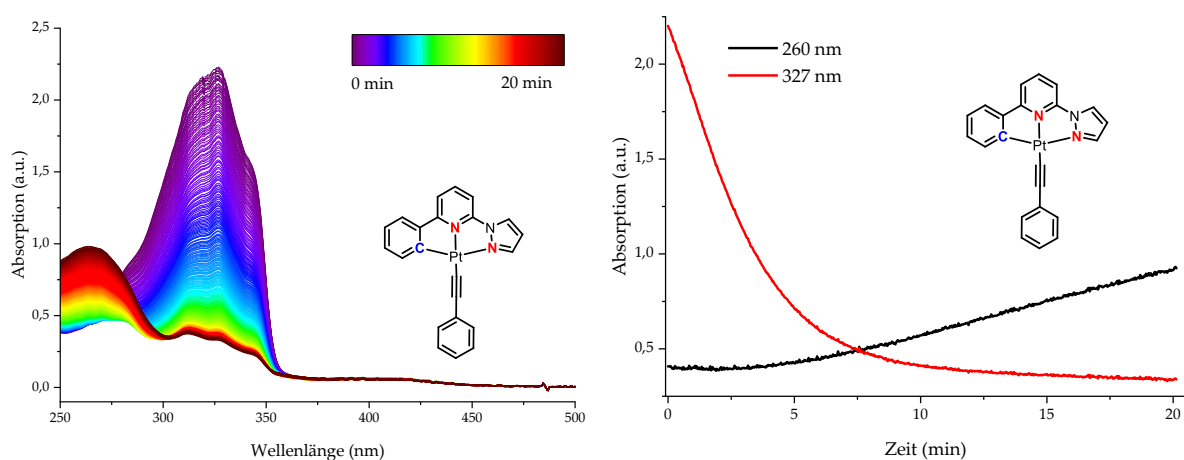


Abbildung Anhang 207. Änderung des Absorptionsspektrums (links) und der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot) (rechts), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% **PhCC-Pt-Pyra**. Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 400 nm Langpass-Filter.

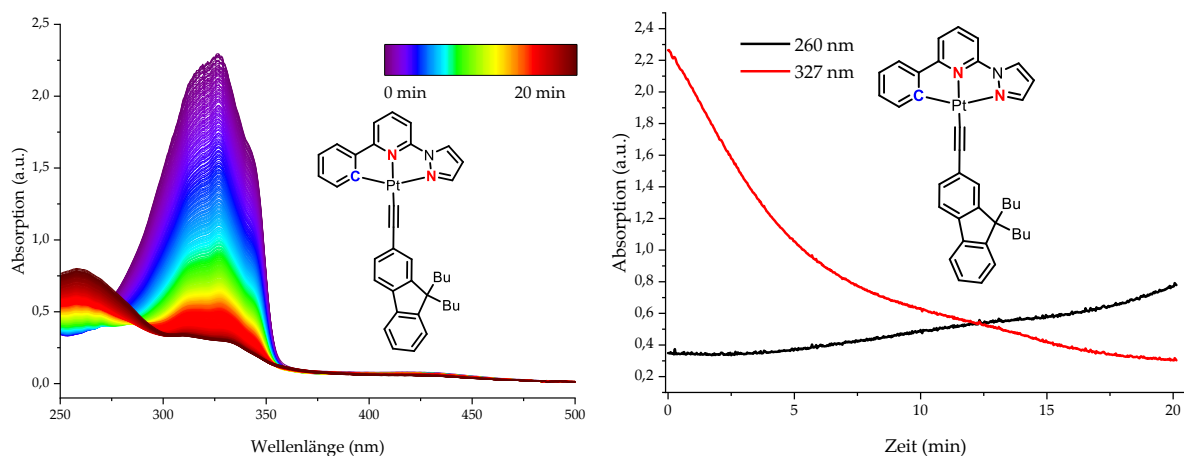


Abbildung Anhang 208. Änderung des Absorptionsspektrums (links) und der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot) (rechts), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% **Bu₂FluCC-Pt-Pyra**. Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 420 nm Langpass-Filter.

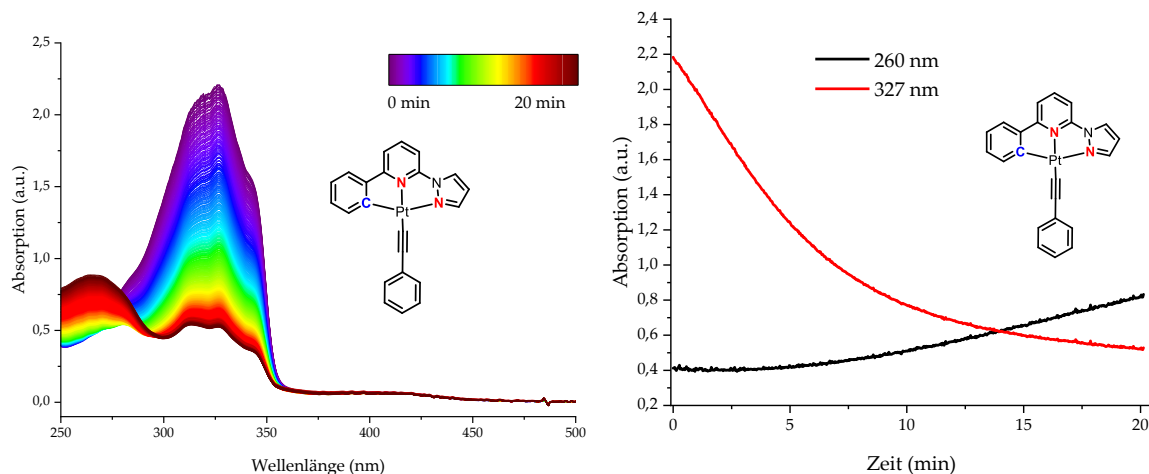


Abbildung Anhang 209. Änderung des Absorptionsspektrums (links) und der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot) (rechts), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% PhCC-Pt-Pyra. Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 420 nm Langpass-Filter.

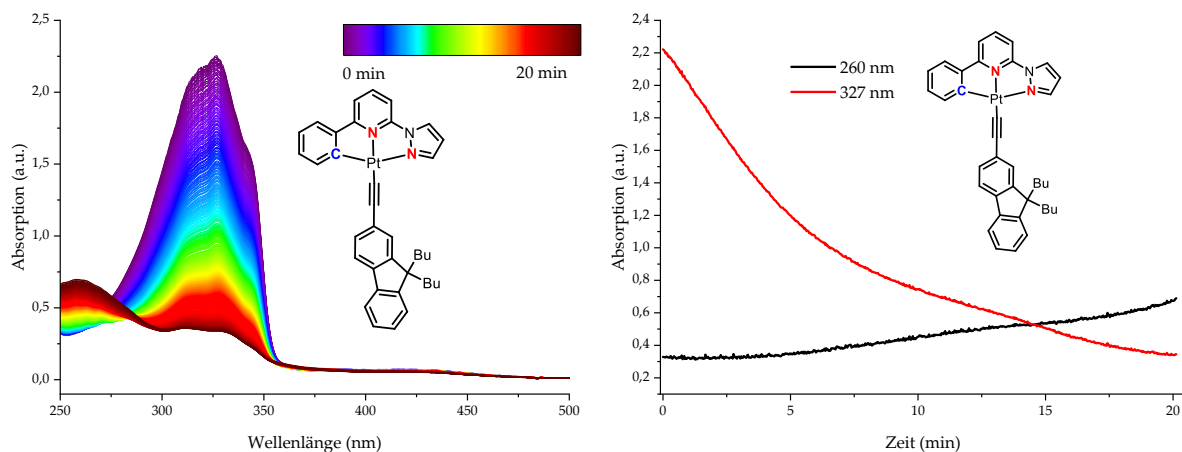


Abbildung Anhang 210. Änderung des Absorptionsspektrums (links) und der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot) (rechts), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% Bu₂FluCC-Pt-Pyra. Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 435 nm Langpass-Filter.

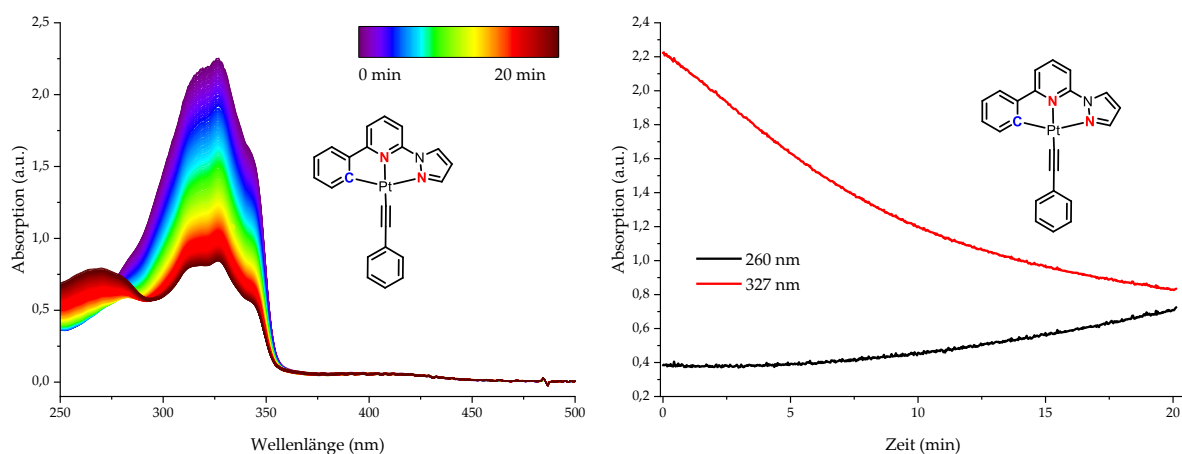


Abbildung Anhang 211. Änderung des Absorptionsspektrums (links) und der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot) (rechts), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% PhCC-Pt-Pyra. Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 435 nm Langpass-Filter.

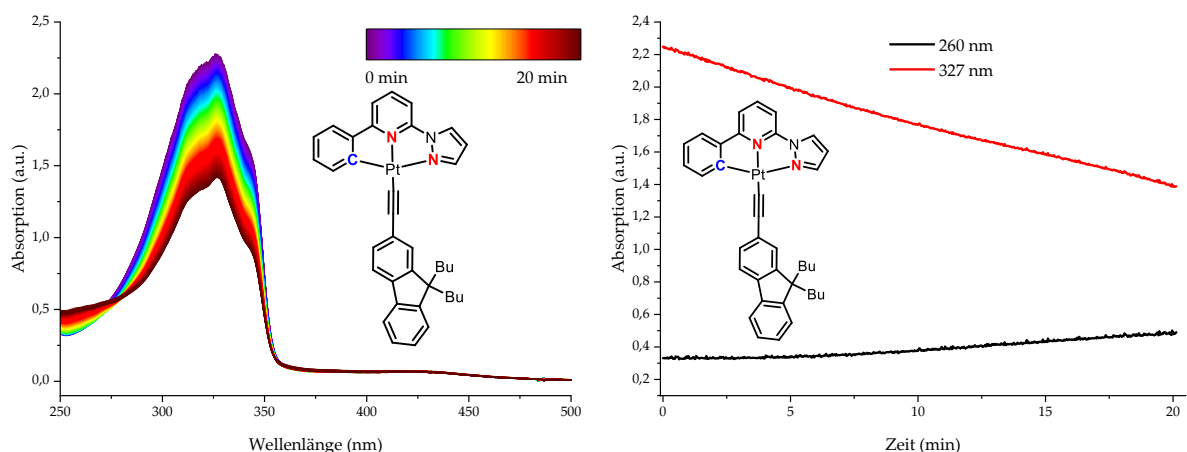


Abbildung Anhang 212. Änderung des Absorptionsspektrums (links) und der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot) (rechts), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% **Bu₂FluCC-Pt-Pyra**. Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 460 nm Langpass-Filter.

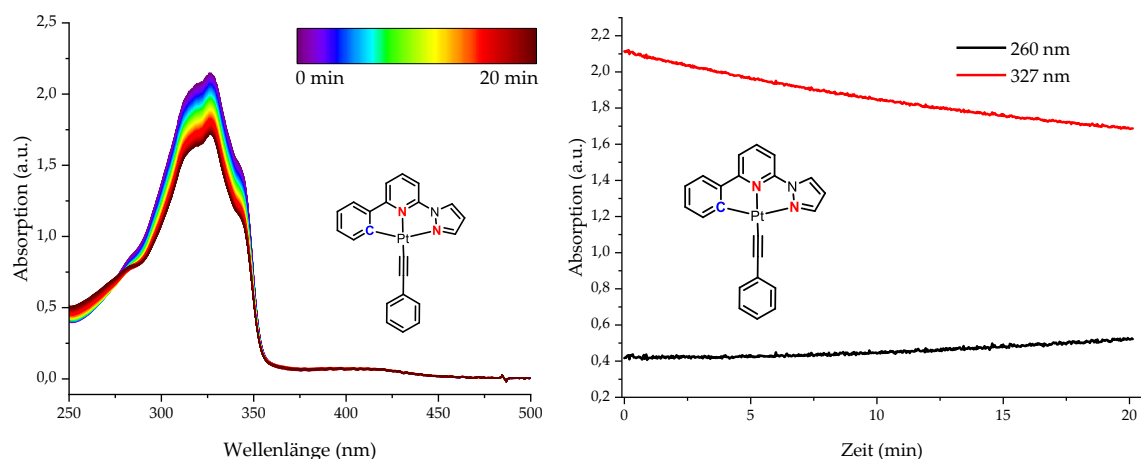


Abbildung Anhang 213. Änderung des Absorptionsspektrums (links) und der Absorptionsintensität bei 260 nm (schwarz) und 327 nm (rot) (rechts), während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% **PhCC-Pt-Pyra**. Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 460 nm Langpass-Filter.

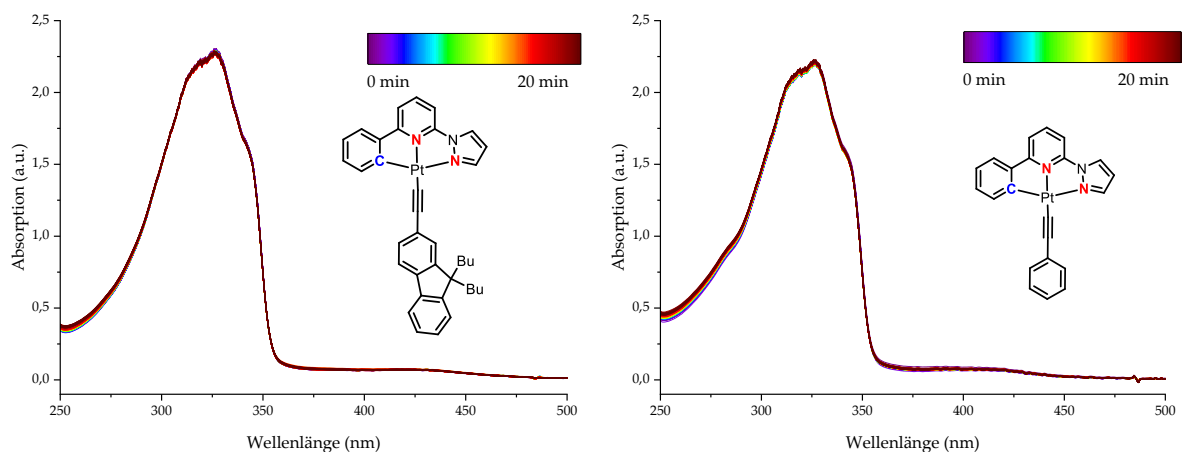


Abbildung Anhang 214. Änderung des Absorptionsspektrums während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% **PhCC-Pt-Pyra** (rechts) oder **Bu₂FluCC-Pt-Pyra** (links). Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 500 nm Langpass-Filter.

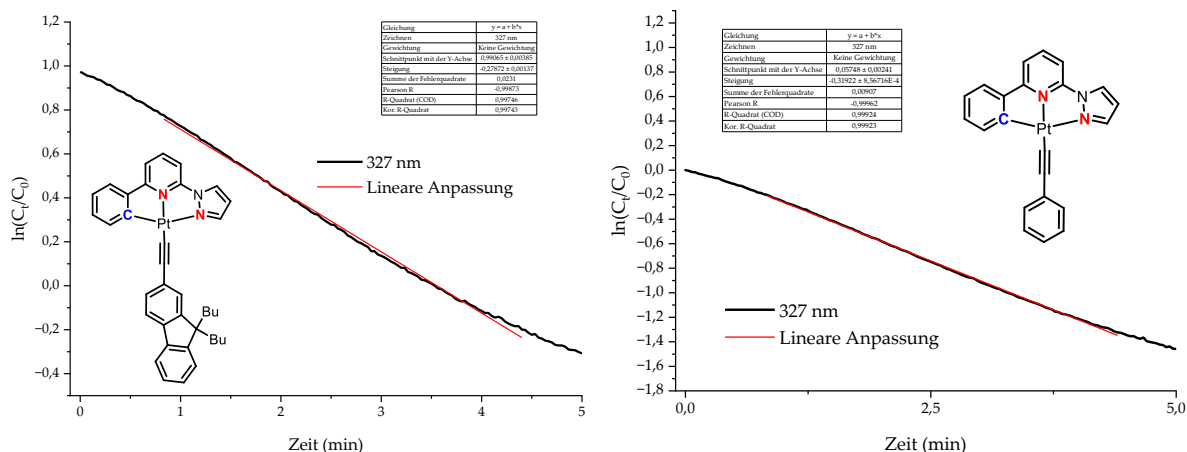


Abbildung Anhang 215. Auftragung des Konzentrationsverhältnisses während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% PhCC-Pt-Pyra (rechts) oder Bu₂FluCC-Pt-Pyra (links). Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 380 nm Langpass-Filter.

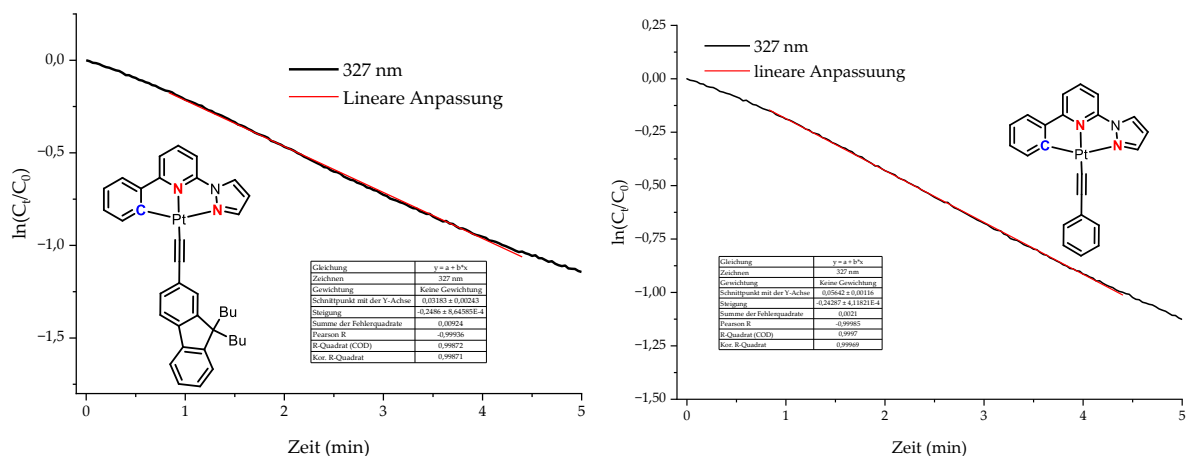


Abbildung Anhang 216. Auftragung des Konzentrationsverhältnisses während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% PhCC-Pt-Pyra (rechts) oder Bu₂FluCC-Pt-Pyra (links). Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 400 nm Langpass-Filter.

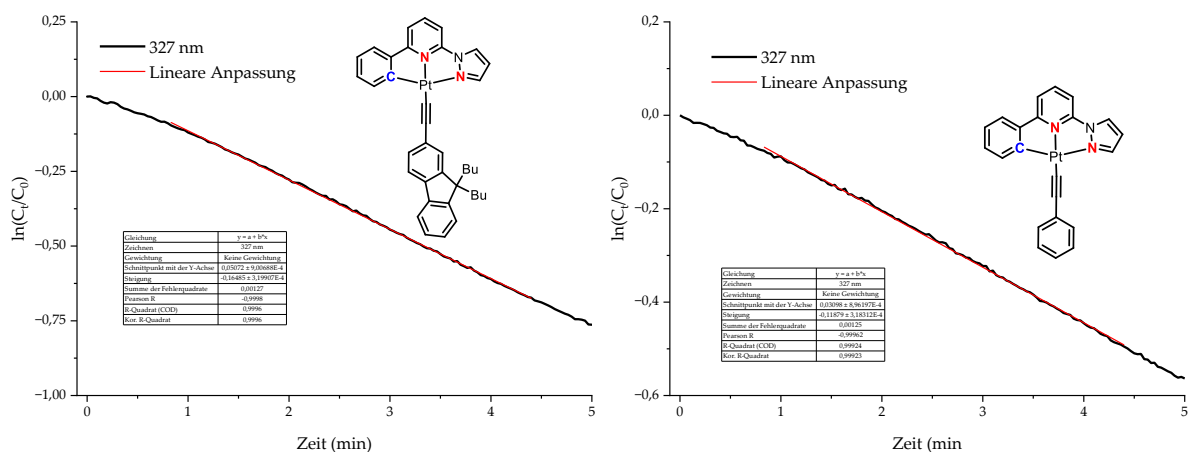


Abbildung Anhang 217. Auftragung des Konzentrationsverhältnisses während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% PhCC-Pt-Pyra (rechts) oder Bu₂FluCC-Pt-Pyra (links). Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 420 nm Langpass-Filter.

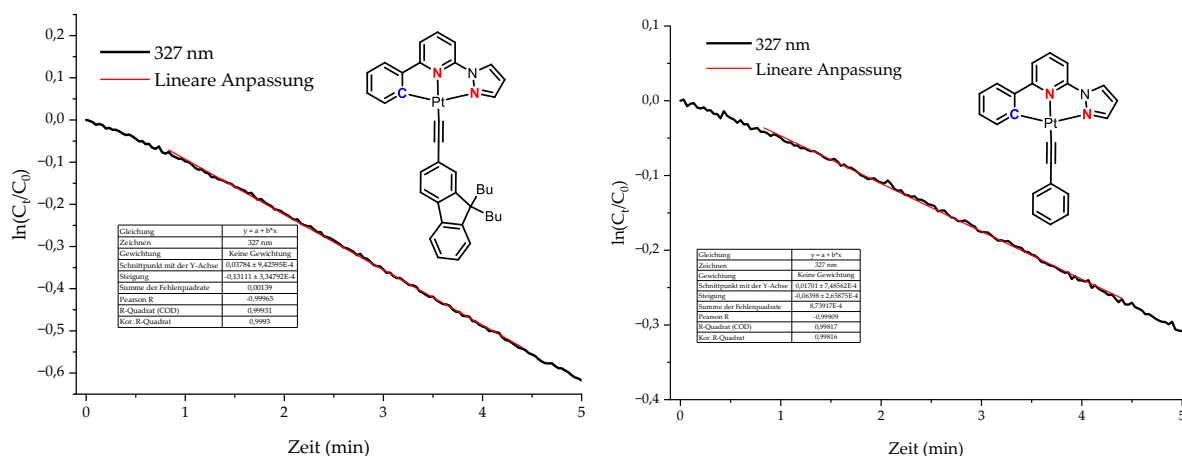


Abbildung Anhang 218. Auftragung des Konzentrationsverhältnisses während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% PhCC-Pt-Pyra (rechts) oder Bu₂FluCC-Pt-Pyra (links). Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 435 nm Langpass-Filter.

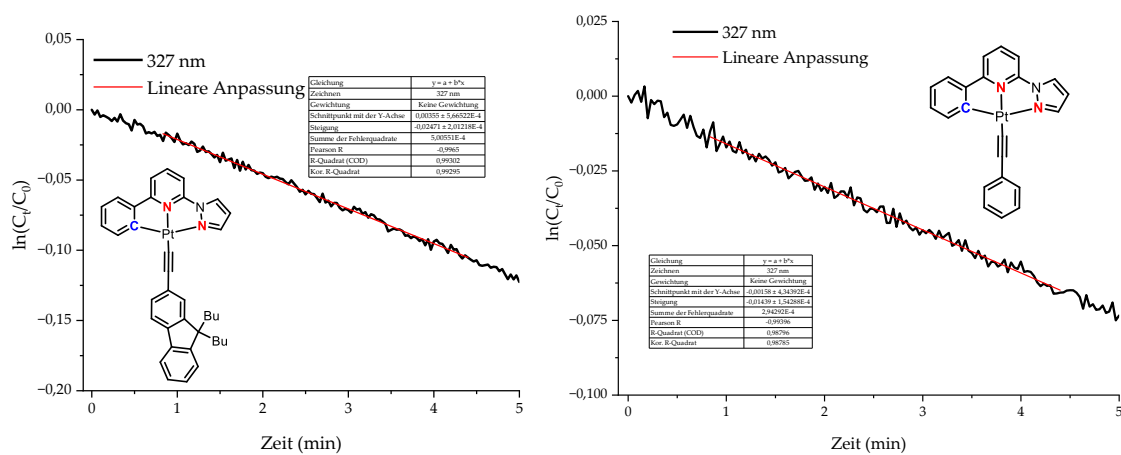


Abbildung Anhang 219. Auftragung des Konzentrationsverhältnisses während der Photooxidation von DPF mit 4 mol% PhCC-Pt-Pyra (rechts) oder Bu₂FluCC-Pt-Pyra (links). Gemessen in CH₂Cl₂ und angeregt mit einer Xe-Lampe mit 0,5 OD-Filter und 460 nm Langpass-Filter.

