

# Pt(II)-Komplexe mit cyclometallierten CNN-Liganden

Synthese, photophysikalische und  
elektrochemische Eigenschaften



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Maren Krause

aus Wilhelmshaven

Köln, 2020

## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pt(II)-Komplexe mit cyclometallierten C<sup>N</sup><sup>N</sup>-Liganden untersucht. Kapitel 2 beschäftigt sich mit dem Komplex [Pt(phbpy)Cl] (Hphbpy = 6-Phenyl-2,2'-bipyridin), auf dem alle weiteren Arbeiten zu Pt(II)-Komplexen mit Triaryl-Liganden mit C<sup>N</sup><sup>N</sup>-Bindungsmotiv aufbauen. Mittels Cyclovoltammetrie wurden Oxidations- und Reduktionspotentiale von [Pt(phbpy)X] (X = Cl, Br, I, NCO) bestimmt und die oxidierten und reduzierten Spezies durch UV/Vis- und ESR-Spektroelektrochemie charakterisiert. Während die Reduktion wie erwartet klar der Bipyridin-Einheit des tridentaten Liganden zugeordnet werden konnte, war die Zuordnung der oxidierten Spezies weniger klar. Die Ergebnisse deuten jedoch auf eine Pt(II)-zentrierte Oxidation hin.

Pt(II)-Komplexe mit cyclometallierten C<sup>N</sup><sup>N</sup>-Liganden sind vor allem bekannt für ihre Lumineszenz-Eigenschaften. In Kapitel 3 wird der Einfluss durch schwefelhaltige Heterocyklen (Thiophenyl und Thiazolyl) im Ligandensystem auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden eine Reihe von 23 Komplexen mit systematischen Variationen des tridentaten Liganden und Coliganden hergestellt, von denen 20 noch nicht literaturbekannt sind. Sowohl durch Thiophenyl als auch Thiazolyl verschiebt sich die Emission zu geringeren Energien und es werden orange-rot emittierende Verbindungen erhalten. Die Verschiebung hat allerdings unterschiedliche Ursachen. Die Modifikation des C-Donors (Phenyl, Naphthyl, (Benzo)Thiophenyl) des C<sup>N</sup><sup>N</sup>-Liganden nimmt keinen Einfluss auf die Oxidations- und Reduktionspotentiale und daher auf die Grenzorbitale (HOMO = höchstes, besetztes Orbital, LUMO = niedrigstes, unbesetztes Orbital). Dagegen beeinflussen Modifikationen des lateralen N-Akzeptors (Pyridyl, (Benzo)Thiazolyl) die Energie des LUMOs drastisch. Deshalb verschiebt sich mit Thiazolyl die Emission aufgrund der Stabilisierung des LUMOs bathochrom. Die Emission ist in diesem Fall einem gemischten <sup>3</sup>LC/<sup>3</sup>LLCT/<sup>3</sup>MLCT-Übergang (LC = ligandenzentriert, LLCT = Ligand-zu-Ligand-Charge-Transfer, MLCT = Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer) zuzuordnen. Mit Thiophenyl nimmt dagegen der Anteil an Ligand-zentrierten Übergängen zu und die Emission wird dadurch bathochrom verschoben.

In Kapitel 4 wird der Einfluss von rigiden Liganden untersucht, bei denen es sich hauptsächlich um kondensierte Derivate von dem C<sup>N</sup><sup>N</sup>-Liganden Hphbpy handelt (Ethyl- oder Ethenyl-verbrückt). Dazu wurden 11 Komplexe betrachtet (9 sind literaturunbekannt). Durch die Erhöhung der Rigidität der Verbindungen ist eine Erhöhung der Lumineszenz-Quantenausbeute zu erwarten. Gleichzeitig verfügen die Liganden jedoch über ein größeres π-System, wodurch teilweise das LUMO stark stabilisiert und die Emission bathochrom verschoben wird, sodass das vollständig kondensierte Derivat nur eine schwache Emission zeigt. Die Quantenausbeute des Komplexes mit hydriertem Liganden (Ethyl-Brücke) ist dagegen höher. Der Vergleich mit den teilweise kondensierten Liganden zeigt allerdings eine interessante Abhängigkeit der Energie des LUMOs und der photophysikalischen Größen je nachdem ob eine Verbrückung der C<sup>N</sup>- oder der N<sup>N</sup>-Einheit vorliegt. In einigen Fällen wurde bei den Komplexen neben Phosphoreszenz außerdem Fluoreszenz beobachtet, deren Ursprung künftig weiter untersucht werden soll.

## Abstract

This work is about Pt(II) complexes with cyclometallated C<sup>N</sup>N ligands. Chapter 2 deals with the complex [Pt(phbpy)Cl] (Hphbpy = 6-phenyl-2,2'-bipyridin), on which all further work on Pt(II) complexes with triaryl ligands with C<sup>N</sup>N binding motive can be traced back. Cyclovoltammetry was used to determine the oxidation and reduction potentials of [Pt(phbpy)X] (X = Cl, Br, I, NCO). The oxidized and reduced species were characterized by UV/Vis und EPR spectroelectrochemistry. As expected, reduction could be clearly assigned to the bipyridine unit of the tridentate ligand. Assignment of the oxidized species was less clear, but the results suggest a Pt(II)-centered oxidation.

Pt(II) complexes with cyclometallated C<sup>N</sup>N ligands are primarily known for their luminescence properties. Chapter 3 examines the influence of sulfur containing heterocycles (thiophenyl and thiazolyl) in the ligand system on the photophysical and electrochemical properties. A series of 23 complexes with systematic variations of the ligand and coligand were synthesized, 20 of which are not yet known in literature. Both thiophenyl and thiazolyl shift the emission to lower energies and orange to red emitters were obtained. However, the energy shift has different reasons. Modifications of the C-donor (phenyl, naphthyl, (benzo)thiophenyl) of the C<sup>N</sup>N ligand has no influence on the oxidation and reduction potentials and hence on the frontier orbitals (HOMO = highest occupied molecular orbital, LUMO = lowest unoccupied molecular orbital). In contrast, modifications of the lateral N-acceptor (pyridyl, (benzo)thiazolyl) have a huge impact on the LUMO energy. With thiazolyl, the emission therefore shows a bathochromical shift due to the stabilization of the LUMO. In this case, the emission can be assigned to mixed <sup>3</sup>LC/<sup>3</sup>LLCT/<sup>3</sup>MLCT (LC = ligand centered, LLCT = ligand to ligand charge transfer, MLCT = metal to ligand charge transfer) transitions. With thiophenyl the amount of ligand centered transitions increases and therefore the emission shows a bathochromic shift.

In chapter 4 the influence of rigid ligands, which are mostly condensed derivatives of the C<sup>N</sup>N ligand Hphbpy (ethyl or ethylen bridges) will be discussed. For this purpose, 11 complexes were considered (9 are unknown from the literature). Increasing the rigidity of the compounds is expected to increase the luminescence quantum yield. At the same time, the LUMO is stabilized by the larger π-system in some cases and the emission is shifted bathochromically. That is why, the completely condensed complex shows only a weak emission. The quantum yield of the complex with hydrogenated ligand (ethyl bridged) is higher. The Comparison with the partly condensed ligands shows an interesting dependence of the LUMO energy and the photophysical parameters on whether the C<sup>N</sup> or the N<sup>N</sup> unit is bridged. In some cases, the complexes show fluorescence besides phosphorescence. The origin of the fluorescence will be further investigated in the future.