

Unerwartetes Lumineszenzverhalten von Münzmetall- π -Diboren-Komplexen**

Philipp Bissinger, Andreas Steffen,* Alfredo Vargas, Rian D. Dewhurst, Alexander Damme und Holger Braunschweig*

Abstract: Eine Reihe von beispiellosen photophysikalischen Phänomenen konnten bei Studien an lumineszierenden π -Diboren-Komplexen von Cu und Ag beobachtet werden, unter anderem für Komplexe dieser Metalle ungewöhnlich hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten in Lösung (bis zu 100%). Dies deutet auf wenig bis kein Intersystem-Crossing zwischen S_1 und T_n in den Komplexen hin, trotz der starken Spin-Bahn-Kopplung der Metallatome. Die Substitution des Kohlenstoffs durch Bor führt damit zu lumineszierenden Isolobanaloga von ansonsten nicht emittierenden Olefin-Komplexen des Cu und Ag.

Frühe Arbeiten über die Reduktion von Diboranen(4) der Gruppen von Berndt (A, Abbildung 1),^[1] Power (B)^[2] und später Nöth^[3] berichteten über die Entdeckung einer Reihe geladener Spezies mit Bor-Bor-Mehrfachbindungscharakter und formalen Bindungsordnungen zwischen 1.5 und 2. Diese Ergebnisse führten 2007 zu Robinsons Reduktions-Wasserstoffabstraktions-Synthese der ersten neutralen Verbindungen mit definierten Bor-Bor-Doppelbindungen: basenstabilisierte Diborene (C).^[4] Diese Diborene, isoelektronisch, isosterisch und isolobal zu Olefinen, stellten eine hochinteressante Erweiterung des Bereichs der Hauptgruppen-Mehrfachbindungssysteme dar.^[5] Kürzlich hat unsere Gruppe dieses Konzept durch Entwicklung von nachvollziehbaren, effektiven reduktiven Synthesewegen zu Diaryl- und Di-bromdiborenen, stabilisiert durch Lewis-Donoren wie N-heterocyclische Carbene (NHCs) oder Phosphane (D), erweitert.^[6]

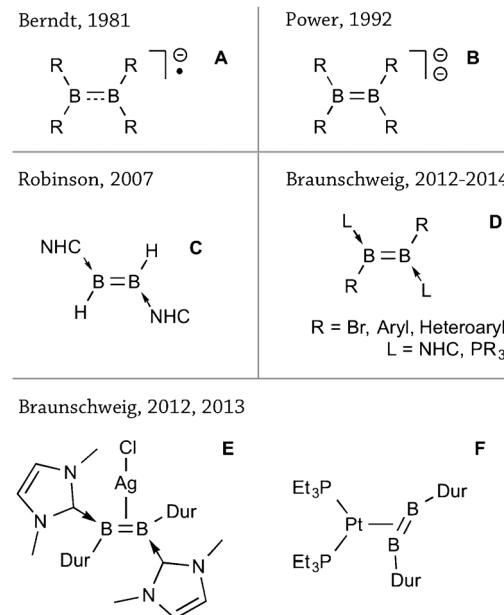


Abbildung 1. Bekannte Verbindungsklassen mit Bor-Bor-Doppelbindungen (A–D) und deren Übergangsmetallkomplexe (E, F).

Aufgrund des isoelektronischen und isolobalen Verhältnisses basenstabilisierter Diborene zu Olefinen erschien die π -Koordination an Übergangsmetalle als eine besonders interessante Möglichkeit. π -Olefinkomplexe sind wichtige Intermediate in vielen katalytischen Reaktionen, insbesondere im Rahmen der Übergangsmetallkatalysierten Olefinpolymerisation.^[7] Als Konsequenz bieten Hauptgruppen-element-Analoga der π -Olefinkomplexe ein faszinierendes Forschungsfeld. Homoatomare π -En-Übergangsmetall-Komplexe mit dem Motiv M(η^2 -R_nE=ER_n) konnten bisher nur strukturell nachgewiesen werden, wenn es sich bei E um Kohlenstoff, Silicium, Sauerstoff oder um Elemente der Gruppe 15 handelte.^[8,9] Tatsächlich existieren nur sehr wenige Beispiele solcher π -En-Komplexe außerhalb der wohlbekannten π -Alken-Komplexe. In unserer ersten Arbeit über Diborene berichteten wir über die Synthese des ersten Übergangsmetall- π -Diboren-Komplexes durch Addition von Silber(I)-chlorid an die B=B-Bindung (E, Abbildung 1). Die Herstellung eines Komplexes eines nicht basenstabilisierten Diborens (DurB=BDur) mit dem Platin(0)-Fragment {Pt(PEt₃)₂} gelang ebenso (F), wobei diese Spezies sowohl strukturell als auch elektronisch eher einem π -Alkin-Komplex ähnelt.^[10]

[*] Dr. P. Bissinger, Dr. A. Steffen, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. A. Damme, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: andreas.steffen@uni-wuerzburg.de
h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)

[**] H.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Unterstützung. A.S. dankt dem Bayerischen Staatsministerium für Wissenschaft, Forschung und der Künste für Finanzierung im Rahmen des Forschungsnetzwerkes „Solar Technologies go Hybrid“. A.S. ist Prof. T. B. Marder dankbar für seine großzügige Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408993> zu finden.

Wir realisierten, dass sich mit diesen freien und basenstabilisierten π -Diborenkomplexen eine einzigartige Möglichkeit bot, die Eigenschaften von π -Olefinkomplex-Analoga mit Elementen im Periodensystem zur Linken des Kohlenstoffs zu untersuchen. Des Weiteren waren wir auch an photophysikalischen Eigenschaften von Diboren und ihren π -Metallkomplexen interessiert, da diese Verbindungen sich trotz ihrer formalen Ähnlichkeit mit Olefinen von Letzteren in der elektronischen Struktur, Reaktivität und Stabilität deutlich unterscheiden. Infolgedessen stellten wir einen neuen π -Diborenkomplex des Kupferchlorids her, und zusammen mit dem zuvor berichteten Silber- π -Diboren-Analogen **E** (Abbildung 1)^[6b] untersuchten wir die photophysikalischen Eigenschaften dieser ungewöhnlichen π -Olefinkomplex-Imitate. Während der qualitativen Tests unter einer UV-Lampe waren wir von der intensiven sichtbaren Lumineszenz der Komplexe überrascht, und quantitative Studien zeigten höchst ungewöhnliche photophysikalische Phänomene. Diese Effekte können wie folgt zusammengefasst werden: a) π -Olefinkomplexe zeigen normalerweise keine Lumineszenz, während analoge π -Diborenkomplexe sehr intensiv emittieren; b) die Verbindungen vereinen die scheinbar widersprüchlichen Eigenschaften einer großen Stokes-Verschiebung (ein Anzeichen für Phosphoreszenz) und sehr kurzer Emissionslebenszeiten (ein Hinweis auf Fluoreszenz); c) die Verbindungen zeigen außergewöhnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeuten für Münzmetallkomplexe, insbesondere für Komplexe des Kupfers; und d) polare Lösungsmittel erhöhen die Lumineszenzquantenausbeuten im Fall des Silberkomplexes. Diese Arbeit zielt darauf ab, diese beispiellosen Eigenschaften zu beschreiben und Erklärungen für diese zu geben.

Komplex **2** wurde als gelber Feststoff in 56 % Ausbeute isoliert durch Zugabe eines kleinen Überschusses CuCl zu **1** in Benzol (Abbildung 2).^[11] Das ^{11}B -NMR-Signal für **2** ($\delta = 18.3$ ppm, C_6D_6) ist bei geringfügig höherem Feld zu finden als das des freien Liganden (**1**: $\delta = 24.7$ ppm); es liegt im selben Bereich wie das Signal des Silberkomplexes **E** ($\delta = 18.1$ ppm). Die Ähnlichkeit zwischen **2** und **E** zeigt sich ebenso in der Festkörperstruktur: Die Geometrie von **2** gleicht der zuvor beobachteten des Silberkomplexes **E**.^[6b] Das Cu-Cl-Fragment nimmt eine rechtwinklige Orientierung zum Diboren-Liganden ein. Infolge der Koordination verlängert sich die B1-B2-Bindung leicht (**2**: 1.633(4); **1**: 1.590(5) Å).

Der Ligand **1** sowie die Komplexe **2** und **E** wurden mit UV/Vis-Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektroskopie in Lösung untersucht, um die Veränderungen der optischen Eigenschaften und das Verhalten im angeregten Zustand der Diborene nach Koordination an die Münzmetalle zu beobachten. Ausgewählte photophysikalische Daten finden sich in Tabelle 1, während die in Toluol aufgenommenen Absorptions- und Emissionsspektren in Abbildung 3 gezeigt sind. Das freie Diboren **1** zeigt eine sehr intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{abs}} = 541$ nm, und schwächere, breite und überlagernde Banden bei höheren Energien, ähnlich dem zuvor berichteten Verhalten in Et_2O .^[6b] Das in Toluol gemessene Absorptionsprofil der Kupferspezies **2** zeigt zwei definierte Banden bei $\lambda_{\text{abs}} = 332$ und 417 nm. Eine identische Absorption bei 417 nm fanden

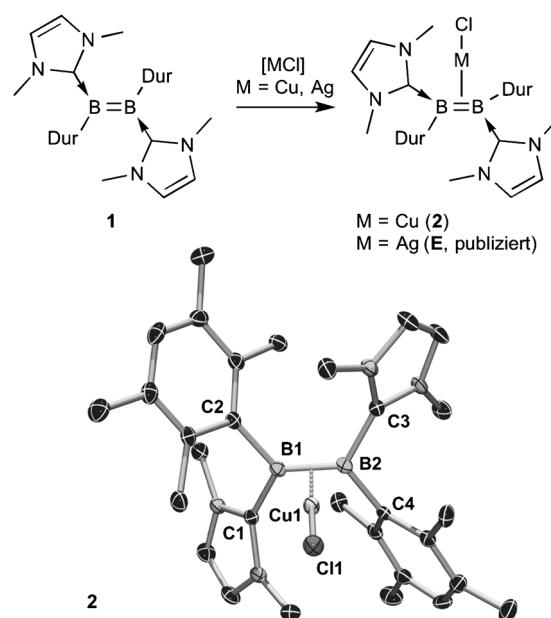


Abbildung 2. Oben: Synthese der π -Diborenkomplexe **2** (neu) und **E** (zuvor berichtet^[6b]). Unten: Molekülstruktur von **2** (ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B1-B2 1.633(4), B1-C1 1.593(4), B1-C2 1.628(4), B2-C3 1.591(4), B2-C4 1.622(4), B1-Cu1 2.149(3), B2-Cu1 2.146(3), Cu1-C1 2.1730(9); B1-Cu1-C1 156.16(8), C1-Cu1-B2 158.39(8), B1-Cu1-B2 44.7(1).

Tabelle 1: Ausgewählte photophysikalische Daten von **1**, **2** und **E** (aufgenommen bei Raumtemperatur, sofern nicht anders angegeben).

Solvans		λ_{max} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{fluo}	Stokes- Verschiebung [cm $^{-1}$]	τ_{f} [ns]
1	Toluol	541	657	— ^[a]	3300	— ^[a]
2	Toluol	417	578	0.18	6700	2.47
2	THF	413	578	0.11	6900	1.11
2	MTHF (77 K)	411 ^[b]	569	— ^[a]	6800	5.22 (9%) 11.6 (91%) ^[c]
E	Toluol	417	519	0.77	4700	6.18
E	THF	413	519	0.95	4900	6.96

[a] Nicht bestimmt. [b] Anregungsmaximum. [c] $\tau_{av} = 11.05$ ns.

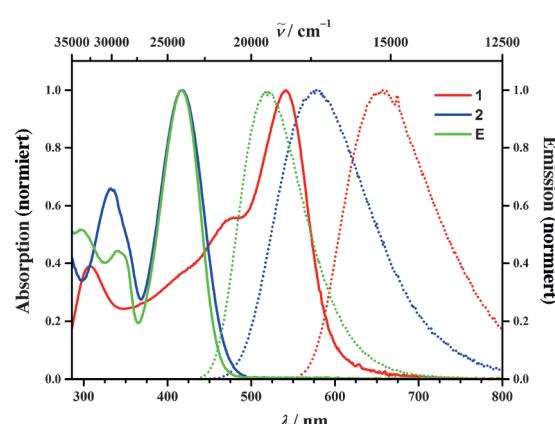


Abbildung 3. Absorption (durchgehend) und Emission (gepunktet) von 1 (rot), 2 (blau) und E (grün) aufgenommen in Toluol bei Raumtemperatur.

wir auch im Spektrum von **E**, aber bei höherer Energie zusätzlich zwei definierte Banden bei $\lambda_{\text{abs}} = 342$ und 297 nm. Interessanterweise scheint die energieärmste Bande des Diborens **1** nach Koordination an Cu oder Ag stark zu höherer Energie verschoben zu sein. Das Diboren **1** ist nur schwach emittierend ($\lambda_{\text{em}} = 657$ nm), daher konnten keine Quantenausbeute oder Lebensdauer bestimmt werden. Die geringe Stokes-Verschiebung von ca. 3300 cm^{-1} deutet jedoch auf Fluoreszenz hin. Nach Anregung bei 420 nm zeigt der Kupferkomplex **2** eine intensive gelbe Lumineszenz bei $\lambda_{\text{em}} = 578$ nm mit einer Stokes-Verschiebung von 6700 cm^{-1} . Der Schweratomeffekt, der auch durch die starke Spin-Bahn-Kopplung („spin-orbit coupling“) der Metall-d-Elektronen in Cu¹-d¹⁰-Komplexen vermittelt wird, löscht normalerweise die Fluoreszenz aus dem angeregten Singulettzustand S_1 durch effizientes Intersystem-Crossing (ISC) zum angeregten Tripletzustand T_1 . Daher würde man eine dominierende niedrigerenergetische Phosphoreszenz in den π -Diborenkomplexen erwarten.^[12] Überraschenderweise belegen die Quantenausbeute ($\phi = 0.18$) zusammen mit der Lebensdauer ($\tau = 2.47 \text{ ns}$) von **2** eindeutig, dass die Emission einem Fluoreszenzprozess entspricht ($S_1 \rightarrow S_0$). Selbst bei 77 K in einer Glasmatrix aus 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) konnten wir keine Phosphoreszenz für **2** zwischen 500 und 1350 nm beobachten (siehe Hintergrundinformationen). Stattdessen erreicht die Emissionslebensdauer von $\tau_{\text{av}} = 11.05 \text{ ns}$ (d.h. die gemittelte Lebensdauer des aufgenommenen biexponentiellen Zerfalls) nahezu den Wert der intrinsischen Lebensdauer des S_1 -Zustandes ($\tau_0 = \tau_f / \Phi = 13.7$ und 10.0 ns jeweils in Toluol beziehungsweise THF), wodurch eine Fluoreszenzquantenausbeute von fast 1 vorliegen sollte. Die große Stokes-Verschiebung scheint daher entweder ein Resultat eines ausgeprägten Ladungstransfercharakters („charge transfer“, CT) zu sein, oder aufgrund einer signifikanten geometrischen Veränderung im emittierenden angeregten Singulettzustand S_1 zustande zu kommen, aber nicht aufgrund einer Phosphoreszenz aus T_1 .

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch **E**, dessen Fluoreszenzbande ($\lambda_{\text{em}} = 519 \text{ nm}$) bei höherer Energie zu finden ist als im Fall von **2**. Am eindrucksvollsten sind die Quantenausbeute ($\phi_{\text{flu}} = 0.77$) und die Fluoreszenzlebensdauer ($\tau_{\text{flu}} = 6.18 \text{ ns}$) von **E**, die beide deutlich höher sind als die für **2** gemessenen Werte. Wechselt man das Lösungsmittel von Toluol zum polaren THF, so ändern sich die Absorptions- und Emissionsbanden von **2** und **E** kaum (Tabelle 1). Dies deutet darauf hin, dass tatsächlich eine gravierende geometrische Veränderung im angeregten Zustand für die große Stokes-Verschiebung verantwortlich ist. Dennoch verringern sich die Quantenausbeute und die Lebensdauer der Kupferspezies **2** signifikant ($\phi_{\text{flu}} = 0.11$ und $\tau_{\text{flu}} = 1.11 \text{ ns}$), wenn die Spektren in THF statt in Toluol aufgenommen werden. Dagegen erhöht sich die Quantenausbeute des Silberkomplexes **E** ($\phi_{\text{flu}} = 0.95$) signifikant in THF und erreicht fast 1.

Es ist wichtig anzumerken, dass die Emissionsmaxima beider Komplexe im Vergleich zum freien Liganden **1** zu höherer Energie verschoben sind. Üblicherweise führt die Koordination eines Chromophorliganden an ein Übergangsmetallzentrum aufgrund eines erhöhten (Metall-Ligand-)Ladungstransferanteils im emittierenden angeregten Zustand zu

einer signifikanten bathochromen Verschiebung.^[12] Wie zuvor erwähnt ist die Beobachtung von effizienter Fluoreszenz in Kupfer(I)-Komplexen ebenso ungewöhnlich und unseres Wissens nach bisher nicht bekannt.^[12b,13] Dasselbe gilt für Silber(I)-Komplexe, bei denen nur in wenigen Fällen Restfluoreszenz neben der erwarteten Phosphoreszenz berichtet wurde.^[14]

DFT- und TD-DFT-Rechnungen wurden durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen), um das photophysikalische Verhalten der Cu- (**2**) und Ag-Komplexe (**E**) zu verstehen im Vergleich mit: a) dem freien Diboren **1**, d.h. die beobachtete Verschiebung der Absorption und Emission zu höheren Energien, und noch wichtiger, b) anderen M¹-d¹⁰-Übergangsmetallkomplexen, die üblicherweise aufgrund des ISC-Prozesses ($S_1 \rightarrow T_1$) Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen.

Die Koordination des Diborens **1** an Cu oder Ag beruht weitestgehend auf elektrostatischen Wechselwirkungen ($E_{\text{el}} = -145$ (**2**) und -133 (**E**) kcal mol⁻¹) nebst deutlich geringeren kovalenten Anteilen ($E_{\text{orb}} = -68$ und -54 kcal mol⁻¹; siehe Hintergrundinformationen). Das HOMO des Diborens ist partiell in Richtung des Metallatoms polarisiert (Abbildung 4) und bildet eine Art Metallacyclus, wodurch

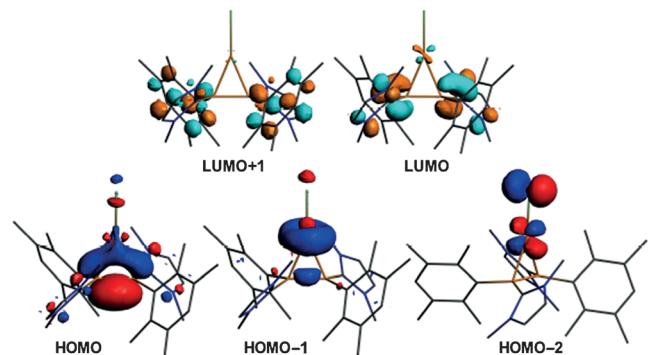


Abbildung 4. Ausgewählte Grenzorbitale von **2**.

sich die Schwächung der B=B-Bindung und deren Verlängerung nach der Metallierung (vergleiche 1.590(5) (**1**) mit 1.645(6) (**E**) und 1.633(4) Å (**2**)) erklärt. Das LUMO bleibt an den NHCs in den Metallkomplexen lokalisiert; aufgrund der nahezu rein dativen Bindung von **1** an Cu und Ag ergibt sich für das HOMO eine höhere Stabilisierung als für das LUMO in **2** und **E**.

Der größere HOMO-LUMO-Abstand in **2** und **E** im Vergleich zum freien Diboren **1** ist die Ursache für die beobachtete hypsochrome Verschiebung der niedrigerenergetischen Absorptionen $S_0 \rightarrow S_1$ (berechnet bei 531 (**1**), 426 (**2**) und 434 nm (**E**)), da diese Banden in allen drei Verbindungen hauptsächlich aus einem HOMO→LUMO-Übergang resultieren (Abbildung 5). Die S_1 -Zustände zeigen in der Tat einen signifikanten Intraligand-Ladungstransfer-Charakter (ILCT), der zu einer großen Stokes-Verschiebung in der Emission von **2** und **E** führt.

Die Frage, warum wir sehr effiziente Fluoreszenz anstatt der Phosphoreszenz in **2** und **E** beobachten, kann nun ebenso

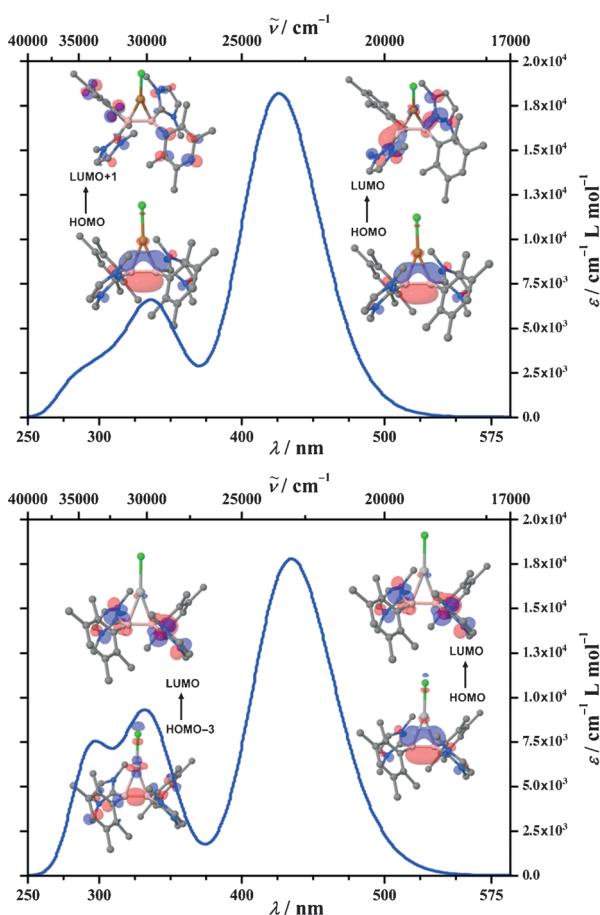


Abbildung 5. Berechnete Absorptionsspektren und Hauptübergänge von **2** (oben) und **E** (unten).

beantwortet werden. Obwohl das Diboren **1** an Übergangsmetalle mit ausreichender Spin-Bahn-Kopplung koordiniert, nehmen die Cu- und Ag-Atome kaum am Ladungstransfer des S_1 -Zustandes teil, da die Grenzorbitale nahezu ausschließlich Liganden-Charakter aufweisen. Der ILCT-Charakter bleibt auch in den niedrigsten angeregten Triplettzuständen T_1 erhalten, die sich ebenso aus einem HOMO→LUMO-Übergang ergeben und bei deutlich niedrigeren Energien optimiert wurden (1275 (**1**), 764 (**2**) und 741 nm (**E**)) als die experimentellen Werte der S_1 -Zustände. Die geringe Metallbeteiligung an den angeregten Zuständen und die daraus resultierende wenig wirksame Spin-Bahn-Kopplung scheint für die niedrige Effizienz des ISC-Prozesses verantwortlich zu sein.^[13] Selbst wenn im Fall von **2** Triplettzustände zu geringen Anteilen gebildet werden sollten, würde die große Energielücke zwischen S_1 und T_1 die Entstehung einer spinverbotenen Phosphoreszenz verhindern.

Die gezeigten Ergebnisse demonstrieren, dass die Substitution von Kohlenstoff durch Bor erfolgreich zum Aufbau von intensiv lumineszierenden Isolobalanaloga von ansonsten nicht emittierenden Münzmetall-Olefin-Komplexen genutzt werden kann. Unsere Ergebnisse stellen außerdem die ersten Einblicke in die Materialeigenschaften von Verbindungen mit B-B-Mehrfachbindungen dar, die, obgleich sie äußerlich analog zu Olefinen erscheinen, tatsächlich erhebliche elek-

tronische Unterschiede aufweisen. Diese Unterschiede, insbesondere das energetisch sehr hoch liegende HOMO der Diborene, sind hauptsächlich für die in dieser Studie beobachteten Phänomene verantwortlich. So leistet in diesen Komplexen die Elektrostatik, trotz eines geringen Anteils an σ -Donation und π -Rückbindung, den größten Beitrag zur M-B₂-Bindungsenergie (aufgrund der hohen negativen Ladungen auf den Boratomen). Daher sind die eigentlich für diese Metalle erwarteten ISC-Prozesse verhindert, und die entsprechende Phosphoreszenz bleibt aus. Zudem wird das hoch liegende HOMO des freien Diborens durch die Koordination an das Metallatom signifikant stabilisiert, wodurch sich die große hypsochrome Verschiebung der Absorption der Komplexe erklärt. Wir untersuchen zurzeit die Möglichkeiten und Grenzen der Synthese und die photophysikalischen Eigenschaften dieser ungewöhnlichen neuen Bor-basierten Verbindungen. Insbesondere im Bereich der photoaktiven Materialien ist für diese Komplexe ein großes Potenzial zu erwarten.

Stichwörter: Bor · Diborene · Fluoreszenz · Intersystem-Crossing · Münzmetalle

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4436–4440

- [1] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904; b) A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, C25–C27.
- [2] a) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076; b) A. Moezzi, M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717; c) P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 443–447; d) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236; e) W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [3] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937.
- [4] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [5] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213; c) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [6] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801; d) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ulrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308.
- [7] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [8] Ausgewählte Referenzen über strukturell charakterisierte π -En-Komplexe anderer Elemente als Kohlenstoff und Sauerstoff:
a) Silicium: T. Iwamoto, Y. Sekiguchi, N. Yoshida, C. Kabuto, M. Kira, *Dalton Trans.* **2006**, 177–182; b) Silicium: T. Abe, T. Iwamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5008–5009;

- c) Stickstoff: T. A. Bazhenova, N. S. Emelyanova, A. F. Shestakov, A. E. Shilov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 288–294; d) Stickstoff: M. Fang, D. S. Lee, J. W. Ziller, R. J. Doedens, J. E. Bates, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3784–3787; e) Phosphor: H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 976–977; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1017–1017; f) Phosphor: H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 977–978; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1018–1018; g) Phosphor: J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2237–2244; h) Arsen: G. Huttner, I. Jibril, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 740–741; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 709–710; i) Antimon: G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 215–216; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 210–211; j) Bismut: G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 707–710.
- [9] Kürzlich wurde für einen fluktuierenden Kupferchlorid-Komplex eines Carben-stabilisierten Disiliciums der Beitrag einer η^2 -Bindungsstruktur zur angeblichen Si=Si-Bindung vorgeschlagen: M. Chen, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. J. Gillard, Jr., N. A. Schwartz, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9208–9211.
- [10] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [11] Siehe die Hintergrundinformationen für vollständige experimentelle, analytische und kristallographische Daten sowie für Details der Rechnungen. CCDC-949591 (2) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] a) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, **1991**; b) H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652; c) P. T. Chou, Y. Chi, M. W. Chung, C. C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653–2665; d) H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 1–97; e) H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1–26.
- [13] a) N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 69–115; b) A. Lavie-Cambot, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D. M. Bassani, N. D. McClenaghan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2572–2584; c) A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193.
- [14] a) M. Kriechbaum, J. Hölbling, H.-G. Stammler, M. List, R. J. F. Berger, U. Monkowius, *Organometallics* **2013**, *32*, 2876–2884; b) C.-W. Hsu, C.-C. Lin, M.-V. Chung, Y. Chi, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-H. Chang, P.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12085–12099; c) K. Matsumoto, T. Shindo, T. Tsukuda, T. Tsubomura, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 805–814; d) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598, zit. Lit.

Eingegangen am 11. September 2014
Online veröffentlicht am 6. Februar 2015