



Bachelorarbeit

Das temperaturabhängige Farbenspiel: eine Versuchsreihe zum Phänomen der Lumineszenzthermochromie

Bachelor of Science | Angewandte Chemie
Fachbereich Chemie und Biotechnologie
Fachhochschule Aachen
Campus Jülich

von

JOHANNES GREVER

Matrikelnummer | 321220

Erstbetreuer

PROF. DR. JAKOB G. LAUTH

Zweitbetreuerin

M.SC. JACQUELINE KALUZA

Jülich, 15. August 2023

Eidesstattliche Erklärung

Diese Arbeit ist von mir selbständig angefertigt und verfasst. Es sind keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt worden.

(Johannes Grever)

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. Jako Lauth für die Vergabe und Begutachtung meiner Bachelorarbeit bedanken.

Ein weiterer Dank gilt Frau M.Sc. Jacqueline Kaluza für die Betreuung während meiner Laborzeit und für die Bereitstellung aller Chemikalien und Gerätschaften, die ich für meine Experimente benötigt habe.

Herrn M.Sc. Marcel Stoff danke ich für die Ausgabe des Flüssigstickstoffs.

Abschließend möchte ich mich bei meinem Bruder Thomas bedanken der stets ein offenes Ohr für mich hatte.

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS	5
1 Einleitung und Ziel	1
2 Theorie	2
2.1 Der Pfad des Lichtes	2
2.1.1 Was ist Lumineszenz	3
2.1.2 Emission & Absorption	4
2.1.3 Übersicht der relevanten elektronischen Übergänge	7
2.2 Übersicht Kupfers als Übergangsmetall-Komplex	9
3 Experimenteller Teil.....	15
3.1 Pyridinkupfer(I)iodid-Komplexe	17
3.1.1 Herstellung des Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex und Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften	17
3.1.2 Herstellung des Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex und Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften	18
3.1.3 Herstellung des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex und Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften.	18
3.2 Methylpyridinkupfer(I)iodid-Komplexe	19
3.2.1 Herstellung 2/3/4-Picolinkupfer(I)iodid-Komplexe	19
4 Ergebnisse und Diskussion.....	20
4.1 Lumineszenz der Pyridinkupfer(I)iodid-Komplexe	20
4.1.1 Lumineszenz des Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex	20
4.1.2 Lumineszenz des Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex	22
4.1.3 Lumineszenz des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex	23
4.1.4 Zerstörung des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex	24
4.2 Theoretische Betrachtung der Lumineszenz-Phänomene der Pyridinkupfer(I)iodid-Komplexe	25
4.3 Lumineszenz der Methylpyridinkupfer(I)iodid-Komplexe	26
4.3.1 Lumineszenz des 2-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex	27
4.3.2 Lumineszenz des 3-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex	27
4.3.3 Lumineszenz des 4-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex	28
4.4 Theoretische Betrachtung der Lumineszenz-Phänomene der Methylkupfer(I)iodid-Komplexe.....	28
5 Zusammenfassung.....	30
6 Ausblick	31
ANHANG	32
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	33
TABELLENVERZEICHNIS	35
LITERATURVERZEICHNIS	36

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

CC	Cluster Zentrum
HLF	Heißluftfön
HOMO	Höchst besetztes Molekülorbital
IC	Innere Umwandlung
ISC	Intersystem Ladungsübergang
KFT	Kristallfeldtheorie
LED	Leuchtdiode
LLCT	Ligand zu Ligand Ladungsübergang
LMCT	Ligand zu Metall Ladungsübergang
LTC	Lumineszenzthermochromie
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MLCT	Metall zu Ligand Landungsübergang
OLED	Organische Leuchtdiode
py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
S0	Grundzustand
S1	Singulett Zustand 1
S2	Singulett Zustand 2
T	Temperatur
T1	Triplet Zustand
UVS	UV-Strahler
UVT	UV-Taschenlampe
VBT	Valenz-Bindungstheorie
XMCT	(x=unbekannt) zu Metall Ladungsübergang

1 Einleitung und Ziel

Diese Bachelorarbeit beschäftigt sich mit dem Themengebiet der Lumineszenzthermochromie (LTC). Der Begriff "Thermochromie" leitet sich von den griechischen Wörtern "thermos" (für Temperatur) und "chroma" (für Farbe) ab und beschreibt ein Phänomen, bei dem eine Farbveränderung aufgrund einer Temperaturänderung auftritt. ^[1]

Der Begriff der Lumineszenzthermochromie wurde von H. D. Hardt in den 1970er Jahren durch zahlreiche Versuche in diesem Gebiet geprägt. Hardt und Pierre führten dazu Versuche mit Kupfer(I)iodid und unterschiedlichen aliphatischen und aromatischen Stickstoffbasen durch. Sie untersuchten wie sich die Verbindungen bezogen auf ihre Fluoreszenz bei unterschiedlichen Temperaturen verhalten. Des Weiteren trugen Ford und Vogler mit ihren Experimenten zur Strukturaufklärung bei und der damit verbundenen intramolekularen Vorgänge. ^{[2][3]}

Materialien, die Fluoreszenz und Phosphoreszenz aufweisen, stehen derzeit im Fokus der Forschung, und es besteht nach wie vor ein starkes kommerzielles und wissenschaftliches Interesse an ihnen. Diese Materialien finden nicht nur Anwendung in der Herstellung von Leuchtdioden (LEDs) und flexiblen Displays mit großer Fläche, sondern auch für Beleuchtungszwecke jeglicher Art. Dank ihrer hohen Flexibilität und Effizienz können sie in verschiedenen Größen und Formen eingesetzt werden, zum Beispiel für Panelbeleuchtungen. Heutzutage ist es möglich, hoch-effiziente organische LEDs (OLEDs) herzustellen, die eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen anorganischen Leuchtstoffen darstellen. Ein weiterer Aspekt ist weniger, sehr kostenintensive Edelmetalle zu verwenden, wodurch die Umwelt und ganz besonders die Menschen in den Abbauregionen geschützt werden. ^[4]

Teil dieser Arbeit ist es, die Versuche von Hardt und Pierre aufzugreifen und nachzustellen. Dazu dienen Kupfer(I)iodid Komplexe mit unterschiedliche aromatischen Stickstoffbasen als Liganden, um so einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen Komplexen darzustellen und eine fachliche bzw. fachdidaktische Betrachtung abzugeben.

2 Theorie

Dieser Teil behandelt den theoretischen Hintergrund der Kupfer(I)iodid-Komplexe mit Pyridin und dessen Derivaten als Liganden. Es werden die Prozesse der Absorption und Emission erklärt.

2.1 Der Pfad des Lichtes

Licht kann sowohl als Teilchen als auch als Welle beschrieben werden, jedoch ist es sinnvoller, Licht als Teilchen oder Photonen in Bezug auf Energie zu betrachten. Die Farbe eines Stoffs oder eines beliebigen Objekts, das wir wahrnehmen, entsteht durch die Übertragung von Licht. Zum Beispiel erscheint eine Cu(II)-Lösung blau, da der Komplex selbst Licht absorbiert, das nicht blau ist. Dadurch wird das blaue Licht übertragen, das wir sehen können. Das menschliche Auge kann nur Farben im sichtbaren Bereich wahrnehmen (Wellenlängen zwischen 400 und 700 nm), obwohl das elektromagnetische Spektrum viel breiter ist, von Gammastrahlen mit Wellenlängen von 10^{-3} nm bis hin zu Radiowellen von 1000 nm. Wenn das übertragene Licht außerhalb des sichtbaren Bereichs liegt, erscheint der Stoff farblos.^[5]

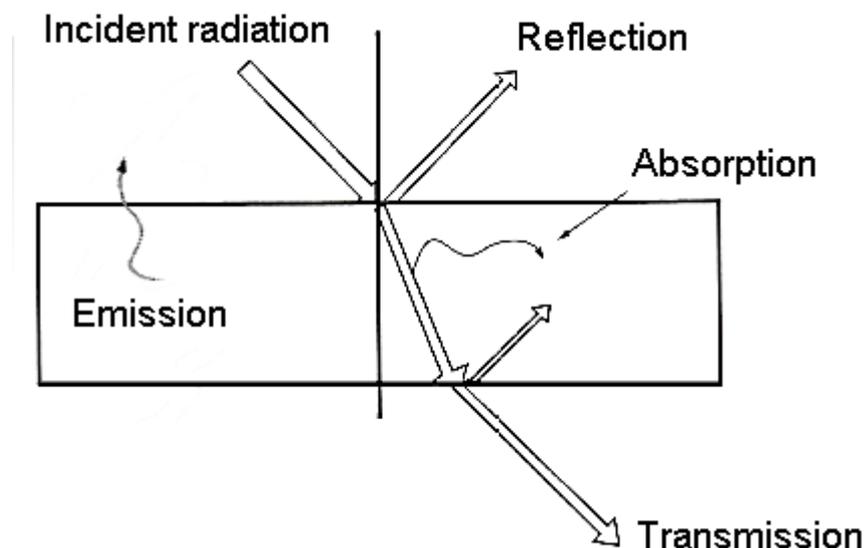


Abbildung 2-1: Der Weg des Lichtes.^[6]

2.1.1 Was ist Lumineszenz

Lumineszenz bezieht sich auf die Emission von ultraviolettem, sichtbarem oder infrarotem Licht durch eine elektronisch angeregte Spezies. Das Wort "Lumineszenz" stammt aus dem Lateinischen vom Begriff "lumen" für Licht und wurde 1888 erstmals vom Physiker und Wissenschaftshistoriker Eilhardt Wiedemann eingeführt. Es diente dazu, "alle Lichtphänomene zu beschreiben, die ausschließlich ohne Erhöhung der Temperatur auftreten". Dabei können die Lumineszenz fähigen Spezies ganz verschiedener Art sein. Es können Organische, Anorganische und Organometallische Substanzen sein.^[9]

Es gibt unterschiedliche Arten von Lumineszenz, die sich je nach Art der Anregung unterscheiden lassen, wie die folgende Tabelle zeigt.^[10]

Erscheinung	Art der Anregung
Photolumineszenz (Fluoreszenz und Phosphoreszenz)	Absorption von Licht (Photonen)
Biolumineszenz	Biochemische Prozesse
Tribolumineszenz	Reibungs- elektrostatische Kräfte
Sonolumineszenz	Ultraschall
Elektrolumineszenz	Elektrisches Feld
Radiolumineszenz	Ionisierende Strahlung (Röntgen, α -, β -, γ - Strahlung)
Thermolumineszenz	Erwärmung nach voriger Energiespeicherung (z.B. radioaktive Strahlung)
Chemielumineszenz	Chemische Prozesse (z.B. Oxidation)

Tabelle 2-1: Arten der Lumineszenz.^[11]

2.1.2 Emission & Absorption

Lumineszenz ist die Emittierung von Licht, die durch ein angeregtes Molekül verursacht wird. Normalerweise fallen Moleküle aus ihren angeregten Zuständen zurück, indem sie die aufgenommene Energie in Form von Wärme abgeben, was als nicht-strahlender Zerfall bezeichnet wird. Bei einigen seltenen Molekülen kann die absorbierte Energie jedoch durch die Aussendung von Photonen, also strahlendem-Zerfall, freigesetzt werden. Die Erklärung der Lumineszenz wird durch ein Jablonski-Diagramm, Abbildung 2-2 veranschaulicht. Abhängig vom angeregten Zustand des Moleküls können zwei Arten von Emissionen auftreten: Fluoreszenz oder Phosphoreszenz.^[7]

Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle in ihrem Grundzustand, der gleichzeitig ihr niedrigster elektronischer Zustand (S_0) ist. Durch Absorption von Licht, beispielsweise durch ultraviolette Strahlung, nimmt das Molekül Energie von einem Photon auf und wird angeregt. Ein Elektron wird aus einem der Molekül-Orbitale in ein höhergelegenes Orbital bewegt, ein elektronischer Übergang findet statt, und das Molekül wird in einen höheren elektronischen Zustand wie den ersten Singulett Zustand (S_1) oder den zweiten Singulett Zustand (S_2) gehoben. Die Moleküle, die in den S_2 -Zustand angeregt werden, fallen schnell wieder durch eine isoenergetische innere Umwandlung (IC) gefolgt von einer schnell ablaufenden vibronischen Relaxation in den S_1 -Zustand zurück. Aus dem niedrigsten Schwingungsniveau von S_1 können die Moleküle schließlich in den Grundzustand zurückkehren, indem sie ein Photon emittieren. Typischerweise treten die Elektronen in eines der höheren Schwingungsniveaus von S_0 ein, bevor sie ihr Gleichgewicht auf dem niedrigsten Niveau erreichen. Die Geschwindigkeit des inneren Konversionsprozesses hängt von der Energiedifferenz zwischen zwei Niveaus ab und erfolgt umso schneller, je geringer der Abstand zwischen diesen Niveaus ist. Doch auch andere Bedingungen spielen eine Rolle wie beispielsweise Temperatur und Druck. Auch die Art des Lösungsmittels hat Einfluss auf die Geschwindigkeit. Mit steigender Energie nimmt der energetische Abstand zwischen den Niveaus ab. Aus diesem Grund gehen fast alle Moleküle, abgesehen von wenigen Ausnahmen, in den ersten angeregten Zustand über und können von dort aus Licht emittieren. Dieses Prinzip ist als Kasha-Regel bekannt. Die Emission durch ein Photon, wenn das Molekül in seinen Grundzustand zurückkehrt, führt zur Fluoreszenz. Das emittierte Licht hat weniger Energie als das absorbierte Licht und ist daher im Vergleich zum absorbierten Licht stärker in den roten Bereich

verschoben. Diese Wellenlängenverschiebung wird Stokes-Verschiebung genannt. Unter Berücksichtigung dessen spiegelt das Emissionsspektrum größtenteils das absorbierte Licht aufgrund der ähnlichen Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand $S_0 \rightarrow S_1$ und dem Grundzustand $S_1 \rightarrow S_0$ wieder, siehe Abbildung 2-2.^[7]

Die Absorption eines Photons erfolgt nur dann, wenn das Photon eine Energie erhält, die der Energiedifferenz zu einem höher angeregten Zustand entspricht. In den Zuständen S_1 und S_2 haben die Elektronen in den angeregten Orbitalen entgegengesetzten Spin. Es kommt vor, dass die Moleküle im Zustand S_1 einen Intersystem-Übergang (ISC) zum ersten Triplet Zustand (T_1) durchlaufen, bei dem die gepaarten Elektronen die gleiche Spin-Ausrichtung erhalten. Die Emission von Licht vom T_1 -Zustand in den Grundzustand wird als Phosphoreszenz bezeichnet.^[7]

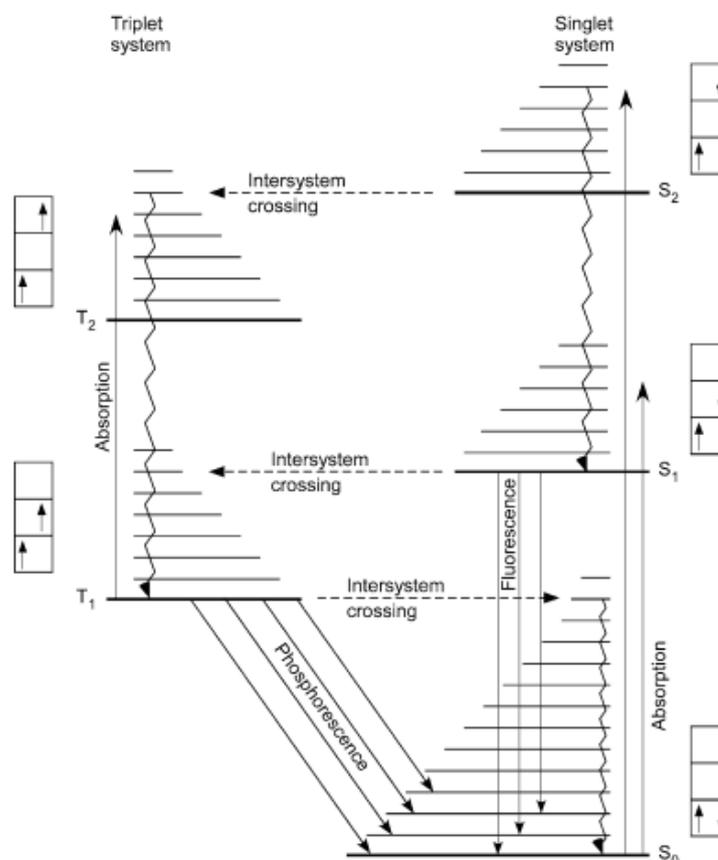


Abbildung 2-2: Energieniveaus des Grund- Singulett- und Triplet Zustand.^[7]

Die Energie der Phosphoreszenz ist immer niedriger als die der Fluoreszenz, welche wiederum niedriger ist als die Energie der Absorption. Dies führt dazu, dass die Phosphoreszenz bei längeren Wellenlängen als die Fluoreszenz bzw. Absorption auftritt. Der Energieunterschied zwischen Absorption und Emission lässt sich durch das Franck-Condon-Prinzip erklären (Resultat der Born-Oppenheimer-Näherung). Dieses besagt, dass der elektronische Übergang deutlich schneller abläuft als die Bewegung der Atome. Dadurch entsteht die Situation, wie sie in Abbildung 2-3 dargestellt ist. Nach der Anregung befindet sich das Molekül immer noch in der Geometrie des Grundzustandes. Erst durch die Relaxation der Atome in die Gleichgewichtslagen des S₁-Zustands erfolgt eine Energieerniedrigung. Von hier aus kann Licht emittiert werden und das Molekül kehrt in den Grundzustand zurück. Dieser Grundzustand besitzt allerdings immer noch eine Geometrie, die dem S₁-Zustand ähnlich ist. Deshalb erscheint bei starren Molekülen das Emissionsspektrum oft als Spiegelbild des Absorptionsspektrums, wie die Abbildung 2-4 zeigt. Im dargestellten Absorptionsspektrum entspricht die Wellenlänge λ_0 einem Übergang vom Schwingungsgrundniveau S₀ auf das niedrigste Schwingungsniveau S₁.^{[7][8]}

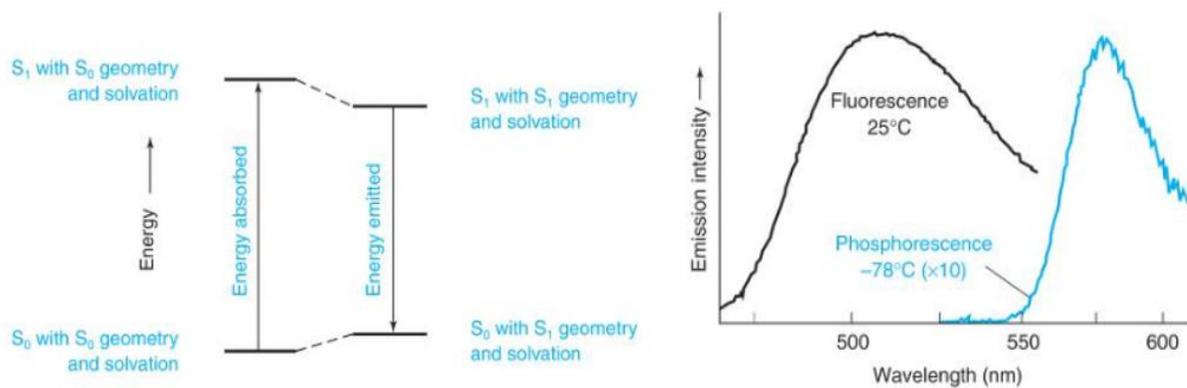


Abbildung 2-3: (links) Erläuterung Frank-Condon-Prinzip; (rechts) Emissionsspektrum am Beispiel von Acringelb, Phosphoreszenz tritt erst bei tieferen Temperaturen auf und ist Energieärmer als die Fluoreszenz.^[8]

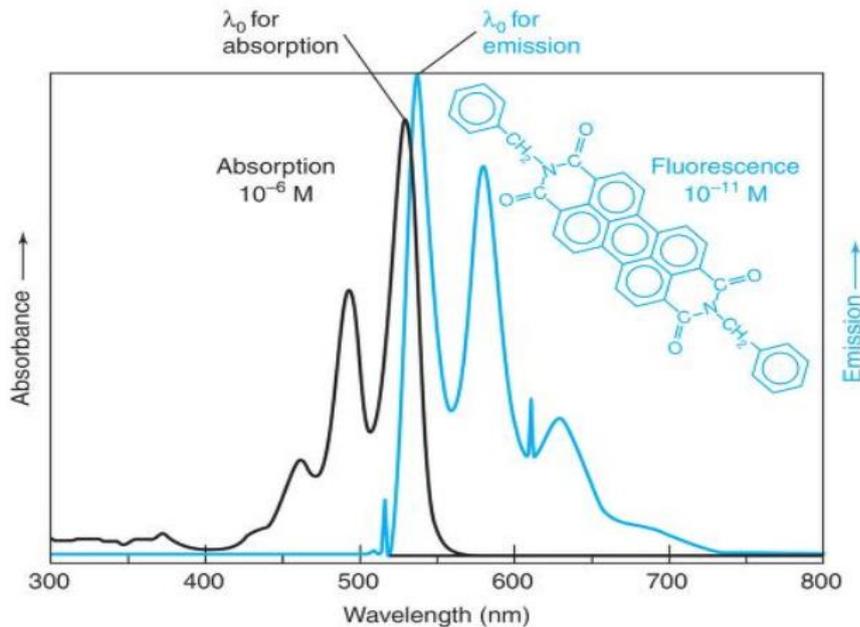


Abbildung 2-4: Absorption (schwarze Linie) und Emission (blaue Linie) von Bis(benzylimido)-perylen in Dichlormethan. Spiegelbildliche Beziehung zwischen Absorption und Emission.^[8]

Allgemein lässt sich also sagen, dass Fluoreszenz und Phosphoreszenz relativ selten auftreten. Die meisten Moleküle treten aus dem angeregten Zustand über nichtstrahlende Übergänge zurück. Im 19. Jahrhundert wurden lediglich anhand der Emissionsdauer Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden. Im Gegensatz zur Fluoreszenz besitzt die Phosphoreszenz eine erheblich längere Lebensdauer, da der Übergang Spin verboten und somit unwahrscheinlicher ist.

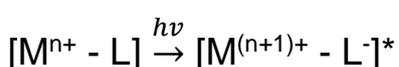
2.1.3 Übersicht der relevanten elektronischen Übergänge

Grundsätzlich sind verschiedene potenzielle elektronische Übergänge in Übergangsmetallkomplexen vorhanden, die zu Signalen in einem elektronischen Spektrum führen können. Im Folgenden sind die wesentlichen aufgeführt:

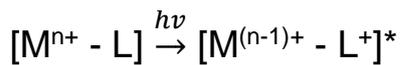
1. Ligand-zu-Metall-Ladungsübergang (LMCT o. XMCT): Anregung eines Elektrons aus einem Orbital eines elektronenreichen Liganden in ein Orbital eines elektronenarmen Metallatoms. Diese Übergänge sind erlaubt und daher häufig von hoher Intensität.^[18]

2. Metall-zu-Ligand-Ladungsübergang (MLCT o. XMCT): Anregung eines Elektrons aus einem d-Orbital eines Metallatoms zu einem unbesetzten meist π^* -Orbital eines Liganden. Die Übergänge sind erlaubt zeigen oft eine hohe Intensität. ^[18]
3. Intraligand-Ladungsübergang (ILCT): Diese beziehen sich hauptsächlich auf die Liganden, wie zum Beispiel π - π^* -Übergänge in aromatischen Liganden. Die Signale ähneln oft in Form und Energie den Signalen der Absorptionsspektren der isolierten Liganden. Da diese Übergänge erlaubt sind, resultieren daraus äußerst intensive Signale. ^[18]
4. d-d-Übergänge: In diesem Fall treten Übergänge von einem d-Orbital zu einem energetisch höher gelegenen d-Orbital auf. Dieser Übergang wird durch Paritätsregeln (Laporte-Verbot) untersagt, was dazu führt, dass die Intensität solcher Signale in der Regel sehr niedrig ist. ^[18]

Es existieren zusätzliche Übergänge, wie beispielsweise f-f-, d-f-, LLCT-Übergänge usw., die jedoch in dieser Betrachtung nicht behandelt werden, da sie spezifische Stoffklassen betreffen. In Metallkomplexen, einschließlich Kupferverbindungen, finden sich häufig Charge-Transfer-Übergänge, die für die auftretenden Farben der Komplexe verantwortlich sind. Doch um aus einem solchen Übergang eine sichtbare Farbe zu erzeugen, muss ein Energieunterschied von 14.000 bis 28.000 cm^{-1} zwischen den relevanten Zuständen bestehen. Zum Beispiel ergibt sich in einem Komplex aus einem leicht oxidierbaren Metall und einem leicht reduzierbaren Liganden eine geringe Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Metallatoms und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Liganden. Ist der Energieabstand zu klein (weniger als 10.000 cm^{-1}), tritt üblicherweise ein vollständiger Elektronentransfer auf, der zur Oxidation des Metalls und zur Reduktion des Liganden führt. Bei ausreichend großem Energieunterschied entsteht ein Metall-zu-Ligand-Ladungsübergang. Einfacher ausgedrückt führt der angeregte Zustand zu einem reduzierten Liganden und einem oxidierten Metallkation. ^[18]



Andererseits wird ein leicht reduzierbares Metall mit einem leicht oxidierbaren Liganden kombiniert, kann ein Ligand-zu-Metall-Ladungsübergang erwartet werden.



Leicht oxidierbare Liganden weisen ein niedriges Ionisierungspotential auf und sind oft stärker polarisierbar, wie zum Beispiel Iodid (I⁻) oder Sulfid (S²⁻). Wenn wir die Elemente innerhalb einer Gruppe betrachten, wie die Halogene, ist zu erwarten, dass bei einem gegebenen Metall die Energie der LMCT-Bande entsprechend I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < F⁻ zunimmt, je nachdem, wie leicht sie oxidierbar sind. Ebenso ist zu erwarten, dass bei der Substitution eines organischen Liganden durch eine Elektronen donierende Gruppe der Ladungstransfer vom Liganden bei geringer Energie stattfindet. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Substitution durch eine elektronenakzeptierende Gruppe eine Erhöhung der Energie. Gleichzeitig verschiebt sich der MLCT-Übergang zu niedrigerer Energie, je leichter das Metall oxidierbar ist und je elektronegativer der Ligand wird. Eine schematische Darstellung der wichtigsten Ladungsübergänge ist in folgender Abbildung 2-5 einfach dargestellt.^[18]

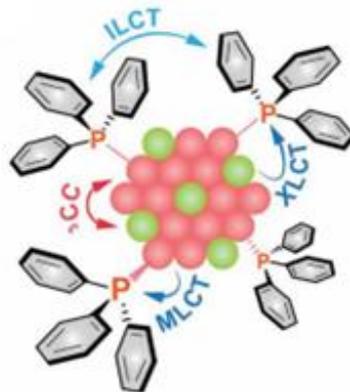


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Übergänge in Metallkomplexen.^[19]

2.2 Übersicht Kupfers als Übergangsmetall-Komplex

Übergangsmetalle, die im Periodensystem in den Gruppen 3 bis 12 stehen, bilden oft Koordinationsverbindungen mit einzigartigen Eigenschaften aufgrund ihrer ungefüllten d-Orbitale. In einer Koordinationsverbindung befindet sich das positive Metallion in der Mitte und wirkt als Lewis-Säure. Das Metallion ist von Lewis-Basen umgeben, die Elektronenpaare an das Zentrum abgeben. Gemäß der Kristallfeldtheorie treten im Koordinationssystem zwei Arten von elektrostatischen Kräften auf. Eine zwischen dem

Liganden und dem Metallion und eine andere zwischen den freien Elektronenpaaren und den Elektronen des Metalls.^[11] Die auf Kupfer(I)iodid basierenden Komplexe können eine Vielzahl von Strukturen mit Pyridin und dessen Derivaten bilden, wie zum Beispiel mononukleare $[\text{CuI}(\text{L}_3)]$ oder polynukleare $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ Kupfer(I)iodid-Komplexe, wobei (L) das Pyridin oder dessen Derivate repräsentiert. Eine bestimmte Struktur kann durch das Massenwirkungsgesetz begünstigt werden, jedoch ist das Ergebnis schwer vorherzusagen, da die d^{10} -Elektronen Konfiguration von Cu(I) keine typische Strukturkoordination erzwingt.^[3]

Die tetraedrischen Cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ haben einen Kern auf Kupferiodid-Basis, der vier Kupfer- und vier Iodatome enthält. Diese Struktur ist auch als das Cuban-Isomer bekannt. Die Liganden binden an jedes der Kupferatome, wie in Abbildung 2-6 dargestellt. Eine andere Konfiguration, die durch eine ähnliche Reaktionssynthese erhalten werden kann, ist die Treppenstufen-Konfiguration, die die polymerische Form des Kupferiodid basierten Komplexes $[\text{CuIL}]_\infty$ ist, siehe Abbildung 2-6.^[12]

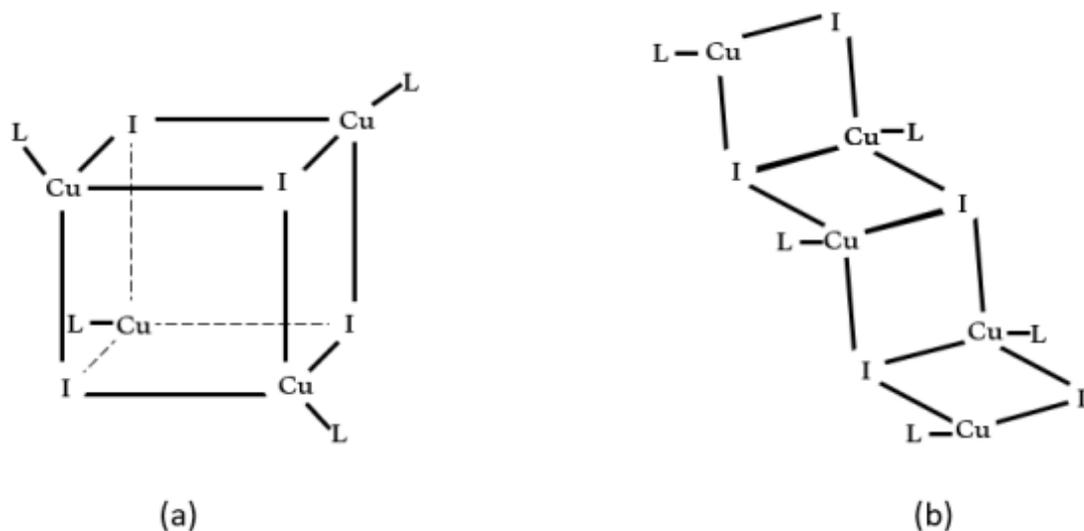


Abbildung 2-6: (a) Cubane Kupfer(I)iodid Cluster Konfiguration. (b) Polymere Konfiguration des Kupfer(I)iodid-Komplex (Treppenstufen).^[12]

Die Komplexe des Kupfer(I)iodid mit Stickstoff-Donor-Liganden wie $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4]$ (py= Pyridin) sind für ihre besonderen photolumineszenten Eigenschaften bekannt. Das feste $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4]$ zeigt zwei Emissionsbänder, ein Band mit niedriger Energie (LE) und ein Band mit höherer Energie (HE), abhängig von der Temperatur, die Thermochrome-Lumineszenz des LE-Bands steht in Verbindung mit dem angeregten Zustand des

Triplet-Cluster Zentrums (^3CC), während das HE-Band mit dem angeregten Zustand des Triplet-Halogenid-zu-Ligand-Ladungstrfers ($^3\text{XLCT}$) verbunden ist, siehe Abbildung 2-7. Die Cu_4I_4 -Kerngeometrie kann sich aufgrund von Temperaturänderungen verschieben, wie Abbildung 2-8 zeigt und zu anderen angeregten Zuständen führen, was zu Farbveränderungen führt.^[13]

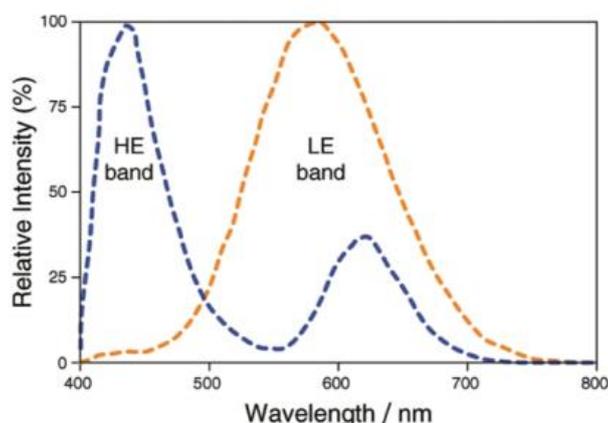


Abbildung 2-7: Emissions-Spektrum des $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$ -Komplexes bei RT (orange Linie), und bei Stickstoffkühlung (blaue Linie).^[14]

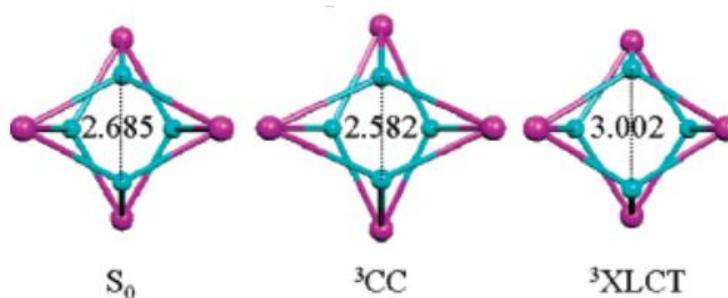


Abbildung 2-8: Cu-Cu Abstand (in Angstrom) des $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$ -Komplexes im Zustand S_0 , T_1 und T_2 . (Cu = Cyan, I = Lila).^[16]

Die polymeren Spezies von Kupfer(I)-iodid-Pyridin oder substituiertem Pyridin $[\text{CuI}]_\infty$ zeigen ebenfalls starke Emissionen, jedoch weisen die Verbindungen nur ein Emissionsband auf. Die Emission der polymeren Form erfolgt aufgrund des Halogenid-zu-Ligand-Ladungstrfers (XLCT) und ist im Vergleich zur Emission der polynuklearen Isomere stabiler. Diese sind nicht nur temperaturempfindlich, sondern auch empfindlich gegenüber Lösungsmitteln und Dampfexposition.^[15]

Abbildung 2-9 zeigt nochmals den Zusammenhang zwischen LE Bande und ^3CC Ladungsübergang und zwischen der HE Bande und $^3\text{XLCT}$ Ladungsübergang.

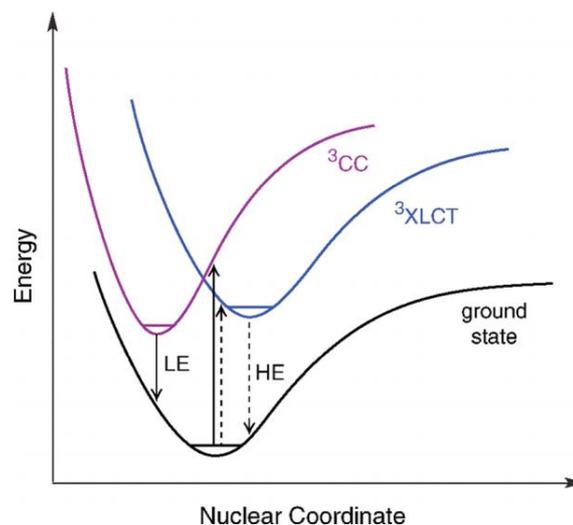


Abbildung 2-9: Vereinfachte Darstellung der potenziellen Energie für $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4]$.^[14]

2.2.1 Pyridin als Ligand in Übergangsmetall-Komplexen

Pyridin zählt zu den einfachsten Heterocyclen und wurde erstmals 1849 vom schottischen Chemiker Thomas Anderson entdeckt. Es ähnelt stark der Benzolstruktur, wobei eine Methin (=CH-) Gruppe im Benzolring durch Stickstoff ersetzt wird, um einen sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclen ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) zu bilden. Bei RT handelt es sich um eine farblose, wasserlösliche Flüssigkeit mit einem charakteristisch intensiven Geruch. Die Anwesenheit des elektronegativen Elements Stickstoff in der Ringstruktur ist ein relevanter Faktor für die einzigartigen Eigenschaften des Pyridin. Stickstoff im Ring führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte aufgrund seiner negativen induktiven Wirkung. Dies resultiert in einer leichten Spaltung der d-Orbitale im Vergleich zu Benzol. Die kürzere C-N-Bindungslänge im Vergleich zur C-C-Bindung unterstreicht diese Unterschiede. Ähnlich wie bei Benzol sind alle Atome des Pyridin Ring sp^2 -hybridisiert und beteiligen sich an der π -Elektronenresonanz. Die sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs erfolgt über sein unhybridisiertes p-Orbital, anstatt sein freies Elektronenpaar zu verwenden. Das freie Elektronenpaar im sp^2 -Orbital liegt außerhalb des Ringes in derselben Ebene und beeinflusst stark die chemische Umgebung des Ringes. Das freie Elektronenpaar kann auf verschiedene Arten interagieren, sei es für chemische Reaktionen am Pyridin Ring oder zur Bildung von Koordinationsbindungen mit Lewis-Säuren (Abbildung 2-10). Obwohl Pyridin neutral ist, reagiert Pyridin mit Säuren und protoniert zu einem

pyridiniumhaltigen Salz. Aufgrund seines Lewis-Basis-Charakters, der auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffs zurückzuführen ist, eignet sich Pyridin als Ligand für Übergangsmetalle und bildet Metallkomplexe über das gesamte Periodensystem hinweg.^[17]

Im Laufe der Zeit hat sich eine umfangreiche Literatur über Pyridin koordinierte Übergangsmetallkomplexe entwickelt. Pyridin und seine zahlreichen Derivate wurden von anorganischen Chemikern in der Gestaltung und Herstellung vieler interessanter Metallkomplexe untersucht.

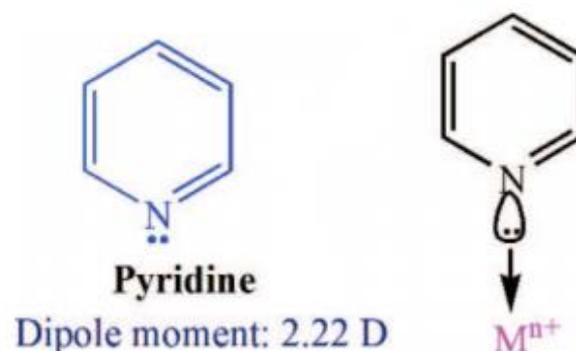


Abbildung 2-10: Pyridin Struktur und Bindung an Metalle

In der Kristallfeldtheorie (KFT) zeigt die spektrochemische Reihe der Liganden die Anordnung der Liganden in Bezug auf ihre Fähigkeit, die Metall-d-Orbitale aufzuspalten. Pyridin ist ein Ligand von mäßiger Stärke. Dies deutet auf starke elektrostatische Wechselwirkungen des freien Elektronenpaars des Pyridins mit den Metall-d-Orbitalen hin. Obwohl Pyridin neutral ist, führt es zu einer Aufspaltung der d-Orbitale, was auf eine intensive Bindungsinteraktion mit den Metallzentren hinweist. Neben der Kristallfeldtheorie berücksichtigt die Valenzbindungs-Theorie (VBT) die Bindung zwischen Metall und Pyridin als Überlappung des freien Elektronenpaars des Pyridin sp^2 -Orbitals mit den hybridisierten Metallorbitalen. Das Ausmaß dieser Überlappungen ist bei den Übergangsmetallen der ersten Periode im Vergleich zu denen der in zweiter und dritter Periode anwesenden Übergangselementen am höchsten. Durch den Unterschied in Form, Größe und Energie der beteiligten Orbitale. Abgesehen von dem freien Elektronenpaar Orbital des Stickstoffs ist auch das π -Bindungselektron im Ring in der Lage, mit Metallionen in Wechselwirkung zu treten. Darüber hinaus können delokalisierte π^* -

Antibindungsorbitale als Elektronendichtekoordinationspartner des Metalls wirken (Abbildung 2-11). Pyridin kann auch in Wasserstoffbrückenbindung und π - π -Bindungen und ähnlich schwachen Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Daher verfügt Pyridin über mehrere Orbitale, die für Bindungen mit Metallionen genutzt werden können, siehe Abbildung 2-11.^[17]

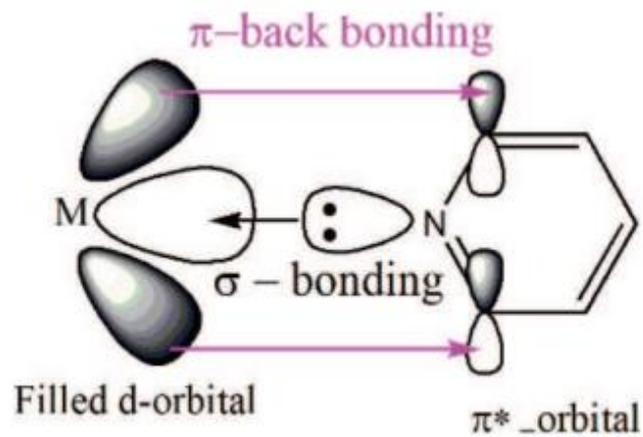


Abbildung 2-11: Bindungsbild Pyridin.^[17]

3 Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter dem Abzug durchgeführt. Zum Einsatz kamen zwei UV-Lampen, jeweils eine UV-Taschenlampe Vansky U51 EU (UVT) und ein UV-Strahler CHX-FL-A-100W (UVS). Beide UV-Lampen senden ein UV-A Licht mit einer Wellenlänge von 360-400 nm aus. Für die Experimente war eine Wellenlänge von 365 nm gefragt.

Tabelle 3-1: Verwendete UV-Lampen

UV-Lampe	Hersteller	Bezeichnung
UV-Taschenlampe	Vansky	U51 EU
UV-Strahler	/	CHX-FL-A-100W

Zur Ermittlung des optimalen Versuchsaufbaus wurden Vorversuche durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass der UVS ungeeignet ist. Durch die hohe Leistung wurde der Sensor der Digitalkamera zu stark überlastet und es war nicht möglich scharfe Bilder aufzunehmen. Aus diesem Grund wurden alle Versuche mittels UVT erstellt, da durch die geringe Leistung das Licht der UVT nicht den Sensor der Kamera so stark überlagerte.



Abbildung 3-1: UV-Strahler (links), UV-Taschenlampe (rechts). (Eigene Aufnahmen)

Während der Vorversuche wurden auch die Parameter für die Digitalkamera herausgearbeitet. Alle Bilder wurden in einer Größe von 1600 × 1200 Pixel, einer ISO-Empfindlichkeit 100 ohne Shutter mit einem manuellen Weißabgleich von + 0,3 aufgenommen. Alle verwendeten Geräte sind in Tabelle 3-2 und alle verwendeten Materialien in Tabelle 3-3 angegeben.

Alle Versuche wurden unter folgenden Temperaturen durchgeführt: Raumtemperatur (RT) entsprach einer Temperatur von 21 °C. Die Abkühlung erfolgte mit flüssigem Stickstoff mit einer Temperatur von -196 °C.

Tabelle 3-2: Verwendete Geräte

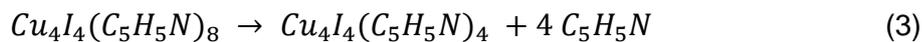
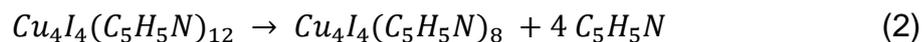
Gerät	Hersteller	Bezeichnung
Digitalkamera	Casio	EX-FC100
Heißluftfön	Hotstrip	/
UV-Strahler	/	CHX-FL-A-100W
UV-Taschenlampe	Vansky	U51 EU
Magnetrührer	IKA	/

Tabelle 3-3: Verwendete Materialien

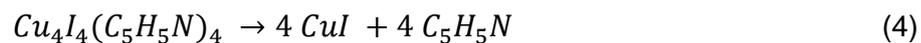
Handelsbezeichnung	Hersteller	Beschreibung
Rundkolben mit Schliff 100 mL	/	/
Glasstopfen	/	/
Dewargefäß	/	/
Stativ inkl. Klemmen	/	/
Spatel	/	/
Pipette	/	/
Becherglas 250 mL / 500 mL	/	/
Reagensglasklemme	/	/
Filterpapier (rund)	S&S	Durchmesser 90 mm
Nitrilhandschuhe	/	/
Rührfisch	/	/
Pinzette	/	/
Pyridin	Carl Roth GmbH + Co KG	/
2-Picolin	Carl Roth GmbH + Co KG	/
3-Picolin	Carl Roth GmbH + Co KG	/
4-Picolin	Carl Roth GmbH + Co KG	/
Kupfer(I)iodid	Carl Roth GmbH + Co KG	/
Flüssigstickstoff	Linde	/
Ethanol	/	Laborbestand
Acetonitril	/	Laborbestand

3.1 Pyridinkupfer(I)iodid-Komplexe

Es wurde nur der Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex hergestellt, da durch rasche Trocknung mit einem Heißluftfön (HLF) und eine damit einhergehende Senkung der Pyridinkonzentration eine Gleichgewichtsverschiebung stattfand, welche die Abspaltung eines Pyridin-Liganden induzierte. Diese Abspaltung führte vom Trispyridinkupfer(I)iodid zum Bispyridinkupfer(I)iodid und schlussendlich zum Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex (Gleichung 1-3).



Ein starkes Erhitzen des Monopyridinkupfer(I)iodid Komplex führte schlussendlich zur Abspaltung der letzten Pyridin-Liganden des Komplexes und zur Zerstörung der Komplexstruktur (Gleichung 4).



3.1.1 Herstellung des Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex und Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften

Zur Herstellung des Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplexes wurden 10 mL Pyridin in einen 100 mL Rundkolben vorgelegt und 20 mg Kupfer(I)iodid hinzugegeben. Mittels Rührfisch und Magnetührgerät wurde die Lösung für 3 Minuten gerührt und somit das Kupfer(I)iodid vollständig dissoziiert. Danach wurde der Kolben mit der Lösung im Stativ eingespannt und bei RT mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurde der Rundkolben in ein mit Stickstoff gefülltes Dewargefäß getaucht und heruntergekühlt. Während des Abkühlvorganges wurde die Probe weiter mit UV-Licht beleuchtet und die Lumineszenz bei tiefen Temperaturen beobachtet. Abbildung 3-2 zeigt exemplarisch den Versuchsaufbau.

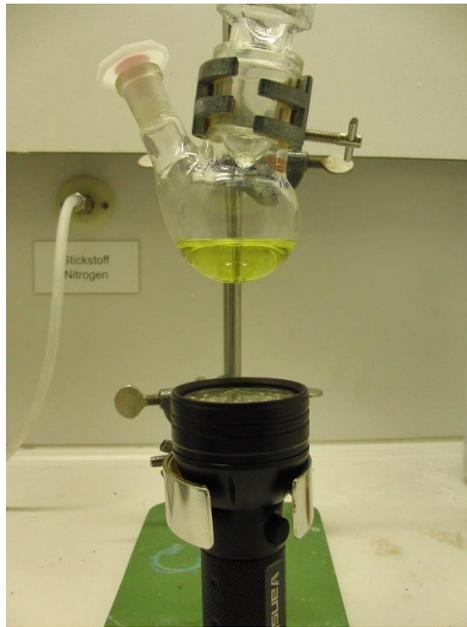


Abbildung 3-2: Versuchsaufbau (Eigene Aufnahme)

3.1.2 Herstellung des Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex und Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften

Aus dem runden Filterpapier wird ein ca. 3 cm × 7 cm großer Streifen geschnitten und mit der Lösung aus dem vorangegangenen Versuch (3.1.1) benetzt. Daraufhin wurde der Trocknungsprozess ca. 3-5 Minuten des Streifens bei RT unter UV-Licht beobachtet. Nach vollständiger Trocknung wurde der Filterpapierstreifen mit einer Pinzette unter UV-Licht durch eintauchen in Flüssigstickstoff abgekühlt und die Lumineszenz betrachtet.

3.1.3 Herstellung des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex und Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften.

Der Filterpapierstreifen aus Versuch (3.1.2) wurde mittels HLF rasch getrocknet. Die Trocknung fand unter UV-Licht statt, um eine farbliche Veränderung zu erkennen und ein zu starkes Erhitzen zu vermeiden. Anschließend wird der Filterpapierstreifen unter UV-Licht bei RT sowohl auch nach Abkühlung mit Flüssigstickstoff betrachtet.

3.1.4 Zerstörung des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex

Das Filterpapier aus Versuch (3.1.3) wurde mithilfe des HLF unter UV-Licht so lange erhitzt, bis die zu erkennende Lumineszenz beinahe vollständig verschwand. Danach wurde der Filterpapierstreifen erneut unter UV-Licht bei RT und nach Abkühlung in Flüssigstickstoff betrachtet und die Lumineszenz beobachtet.

3.2 Methylpyridinkupfer(I)iodid-Komplexe

Für die Methylpyridinkupfer(I)iodid-Komplexe wurde zuerst eine gesättigte Lösung hergestellt, bestehend aus 350 mg Kupfer(I)iodid gelöst in Acetonitril. Die drei Methylpyridine können nur durch ihr Substitutionsmuster unterschieden werden und sind in Abbildung 3-3 aufgeführt. Es wurden außerdem nur die Lumineszenzeigenschaften der Monomethylpyridinkupfer(I)iodid-Komplexe betrachtet.

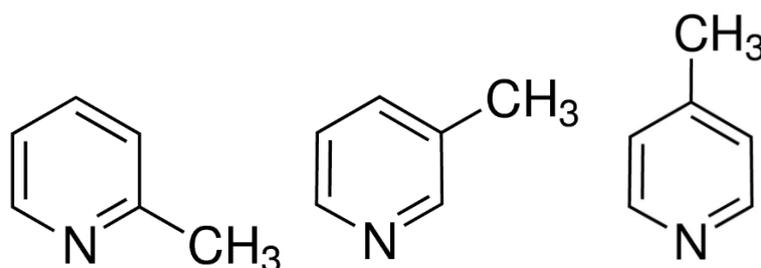


Abbildung 3-3: (von links nach rechts) 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin. (Eigene Darstellung)

3.2.1 Herstellung der 2/3/4-Picolinkupfer(I)iodid-Komplexe und Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften

Die Herstellung der Kupfer(I)iodid-Lösung wurde im oberen Abschnitt 3.2 erläutert. Des Weiteren wurden die drei Picoline verdünnt, durch Zugabe von 6-8 Tropfen der Komplexe gelöst, in je 10 mL Ethanol. Zu Beginn wurden erneut Filterpapierstreifen zurechtgeschnitten, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Die Streifen wurden jeweils dreimal für ca. 10 Sekunden in die Kupfer(I)iodid-Lösung getaucht und unter dem Abzug bei RT für 30 Minuten getrocknet bis das Acetonitril vollständig verdampfte. Zur Untersuchung der Lumineszenz wurden die getrockneten Filterpapierstreifen mit 1-2 Tropfen der verdünnten Picolin-Lösungen benetzt und rasch durch den Luftstrom des HLF getrocknet, um das Ethanol zu entfernen. Erneut wurde die Lumineszenz der einzelnen Picoline bei RT und nach Abkühlung durch Flüssigstickstoff unter UV-Licht beobachtet.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Resultate der Experimente präsentiert und erörtert.

4.1 Lumineszenz der Pyridinkupfer(I)iodid-Komplexe

Zuerst werden die beobachteten Lumineszenzen mit denen der Referenzversuche verglichen und in einer darauffolgenden Betrachtung, die Beobachtungen theoretisch erörtert. Dazu werden die drei Pyridinkupfer(I)iodid-Komplexe und die drei Methylpyridinkupfer(I)iodid-Komplexe jeweils zusammen betrachtet.

4.1.1 Lumineszenz des Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex

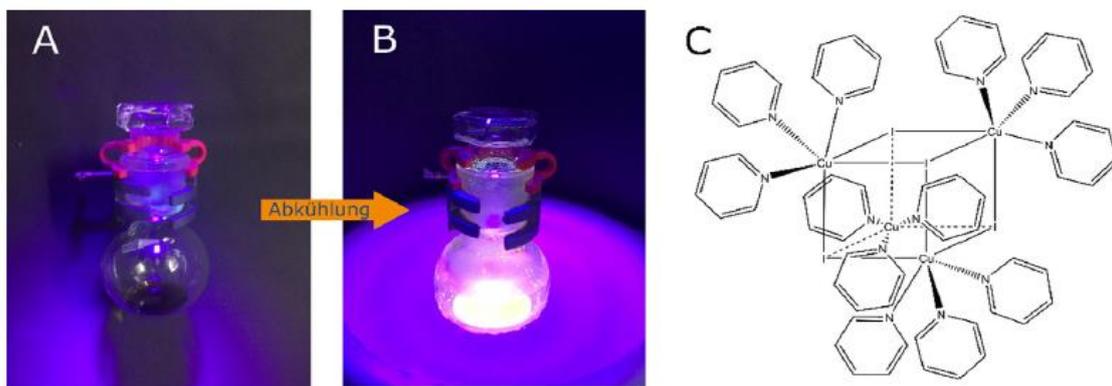


Abbildung 4-1: Lumineszenz Referenzversuch. A: bei RT; B: bei Abkühlung; C: Komplexstruktur.^[13]

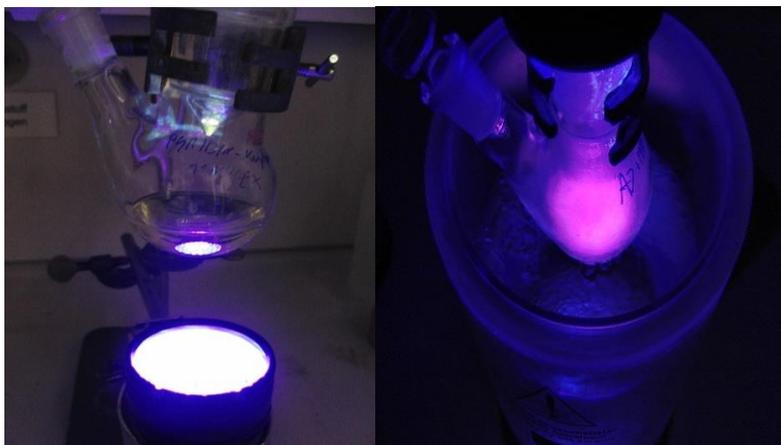


Abbildung 4-2: Lumineszenz Eigenversuch. (links) bei RT; (rechts) bei Abkühlung (Eigene Aufnahme).

Das Kupferiodid reagiert mit dem überschüssigem Pyridin und bildet einen Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex, mit jeweils drei Pyridin-Liganden pro Kupferatom. Bei RT zeigt der Komplex in flüssigem Pyridin keine Lumineszenz. Wenn die Lösung abgekühlt und erstarrt, wird jedoch eine intensive rosafarbene Lumineszenz sichtbar,

wie Abbildung 4-2 zeigt. Eine mögliche Erklärung für die zu Beginn fehlende Lumineszenz kann im Phänomen des Quenchings durch das Pyridin liegen. Hierbei führen Kollisionen zwischen dem angeregten Komplex und dem Lösungsmittel (Quencher) zu einer strahlungslosen elektronischen Entspannung in einen energetisch niedrigeren Zustand, welcher die Lumineszenz unterdrückt. Beim Übergang in den festen Aggregatzustand erfolgt eine erhebliche Reduktion der Molekülschwingungen und auch der Beweglichkeit der Moleküle. Dies geht mit einer Verringerung der Molekülkollisionen einher, wodurch auch die Wahrscheinlichkeit von Quenching-Prozessen abnimmt und die Entspannung unter Lumineszenz erfolgt. Mit weiterer Abkühlung verringert sich die Geschwindigkeit der Moleküle weiter, was die Steigerung der Lumineszenzintensität bei sinkender Temperatur erklärt. Zusätzlich zur Abkühlung führt die Bildung einer festen Matrix durch Gefrieren und die damit verbundene Verminderung der inter- und intramolekularen Molekülbewegungen zu einer Senkung möglicher vibronischer und somit strahlungsloser Entspannung. Man kann die Annahme tätigen, dass die genannten Effekte in Kombination für die beobachtete Lumineszenz verantwortlich sind. Ein weiteres Lumineszenz Phänomen konnte bei der langsamen Erwärmung auf RT nach dem den Abkühlvorgang mit flüssigem Stickstoff beobachtet werden. Der Komplex zeigt eine starke gelbe Lumineszenz wie Abbildung 4-3 zeigt, die immer mehr an Intensität verliert, je näher sich die Temperatur der RT annähert und die Lumineszenz gänzlich verschwindet.

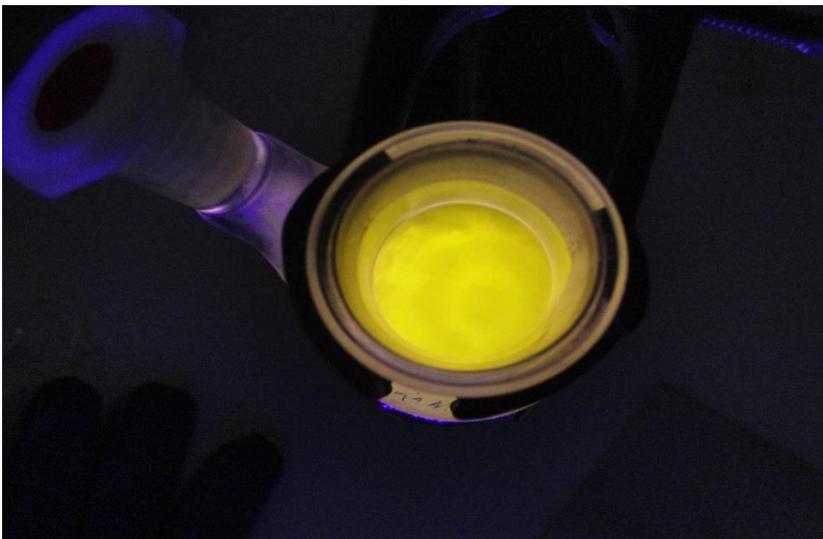


Abbildung 4-3: Gelbe Lumineszenz des Pyridinkupfer(I)iodid-Komplex, während der Erwärmung nach dem Abkühlen. (Eigene Aufnahme)

4.1.2 Lumineszenz des Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex

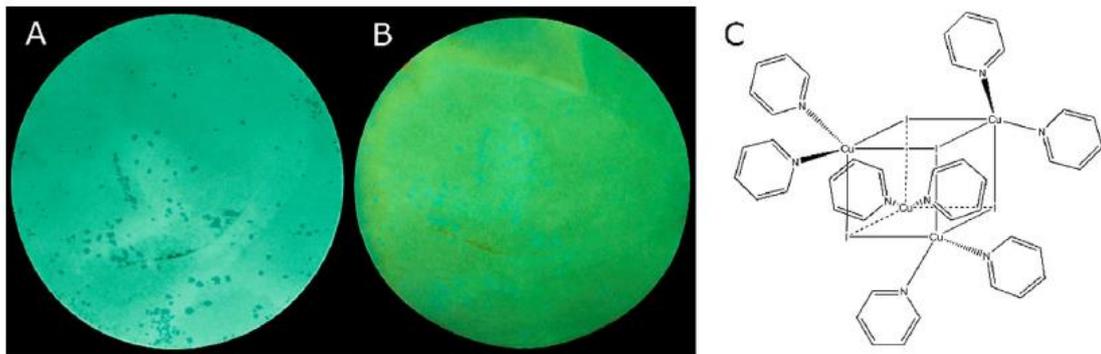


Abbildung 4-4: Lumineszenz Referenzversuch. A: bei RT; B: bei Abkühlung; C: Komplexstruktur.^[13]



Abbildung 4-5: Lumineszenz Eigenversuch.
(links) bei RT; (rechts) bei Abkühlung. (Eigene Aufnahme)

Es zeigt sich bei RT ein blau/grüne Lumineszenz, welche durch Abkühlung in eine intensiv grüne Farbe umschlägt, und zeigt so nur eine geringfügige Verschiebung der Lumineszenzwellenlänge. Der Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex bleibt nur in Anwesenheit von überschüssigem Pyridin stabil. Durch das Trocknen verdampft das Pyridin, wodurch es zur Abspaltung der Pyridin-Liganden kommt. Dadurch entsteht der Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex. Da durch die Trocknung keine Quenching-Prozesse mehr stattfinden können, ergeben sich dann Lumineszenz-Farben. Der Farbumschlag vom blau/grün hin zu „nur“ grün zeigt, dass es sich um Rotverschiebung handelt, und somit die Energiedifferenz zwischen $S_0 \rightarrow S_1$ verringert wird. Die Erscheinung der Lumineszenz ist reversibel und kann mehrmals durchgeführt werden, jedoch verliert mit zunehmender Anzahl an Abkühlungsvorgängen an Intensität. Eine Erklärung ist, dass durch die Abkühlung in flüssigen Stickstoff der Komplex aus dem Filterpapier zunehmend herausgelöst wird.

4.1.3 Lumineszenz des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex

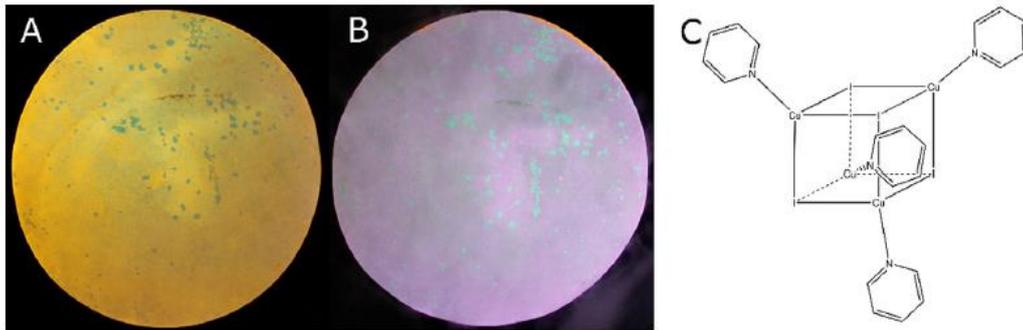


Abbildung 4-6: Lumineszenz Referenzversuch. (links) bei RT; (rechts) bei Abkühlung.^[13]

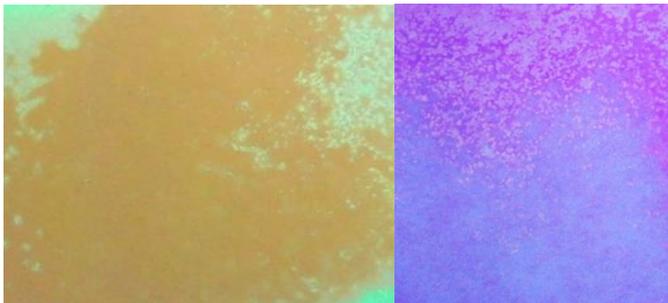


Abbildung 4-7: Lumineszenz Eigenversuch. (links) bei RT; (rechts) bei Abkühlung.
(Eigene Aufnahme).

Der in Experiment 3.1.2 hergestellte Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex ist nur kurzzeitig stabil und zerfällt nach einigen Minuten. Dabei spaltet sich ein weiterer Pyridin-Ligand ab und es bildet sich der Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex, der eine intensive gelbe Lumineszenz bei RT zeigt, siehe Abbildung 4-7. Die Abkühlung mit Flüssigstickstoff führt, ähnlich wie beim Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex, ebenfalls zu einer Veränderung der Lumineszenz. Der Monopyridinkupfer(I)-Komplex zeigt eine starke Verschiebung von einer gelben hin zu einer violetten Lumineszenz. Das emittierte Licht ist durch die Abkühlung des Komplexes deutlich energiereicher als bei RT. Der Bispyridin-Komplex weist eine starke Blauverschiebung auf. Es kommt also zu einer Erhöhung des Abstands zwischen $S_0 \rightarrow S_1$.

4.1.4 Zerstörung des Pyridinkupfer(I)iodid-Komplex

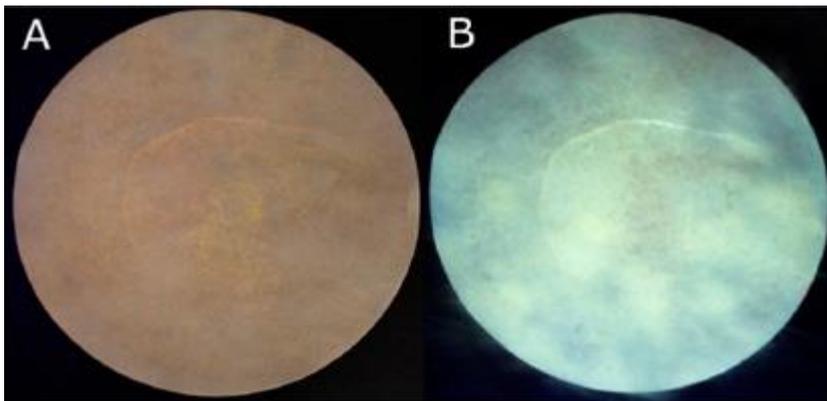


Abbildung 4-8: Lumineszenz Referenzversuch. A: bei RT; B: bei Abkühlung.^[13]

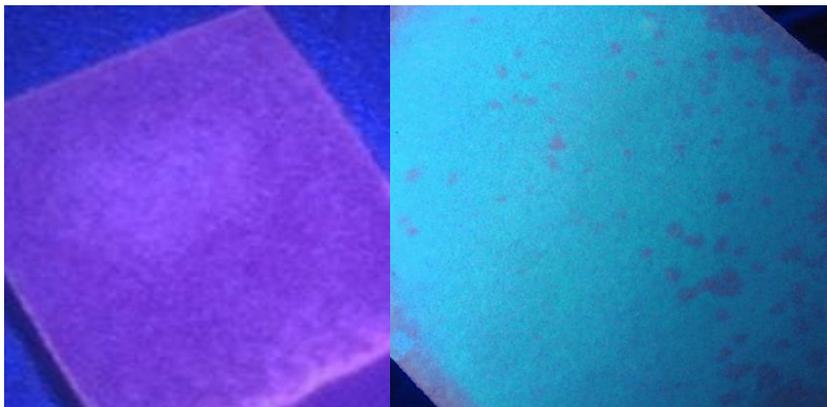


Abbildung 4-9: Lumineszenz Eigenversuch. (links) bei RT; (rechts) bei Abkühlung. (Eigene Aufnahme)

Die anfänglich gelbe Lumineszenz verblasst mit immer weiter durch andauerndes Erhitzen, dadurch spalten sich die restlichen Pyridin-Liganden des Komplexes ab, und die Komplexstruktur löst sich auf. Die Lumineszenz erlischt vollständig. Die leicht rötliche Lumineszenz wie in Abbildung 4-8 dargestellt kann dem Kupfer(I)iodid als Endprodukt der Zersetzung zugeordnet werden, da es fein verteilt eine charakteristische rote Fluoreszenz aufweist. Die rötliche Fluoreszenz ist in Abbildung 4-9 nicht wirklich zu erkennen. Dies liegt an der sehr schwachen Lumineszenz die vom violetten UV-Licht der UVT überlagert wird und von der Kamera nur sehr schemenhaft bis gar nicht aufgezeichnet wird, aber mit dem Auge zu erkennen ist.

4.2 Theoretische Betrachtung der Lumineszenz-Phänomene der Pyridinkupfer(I)iodid-Komplexe

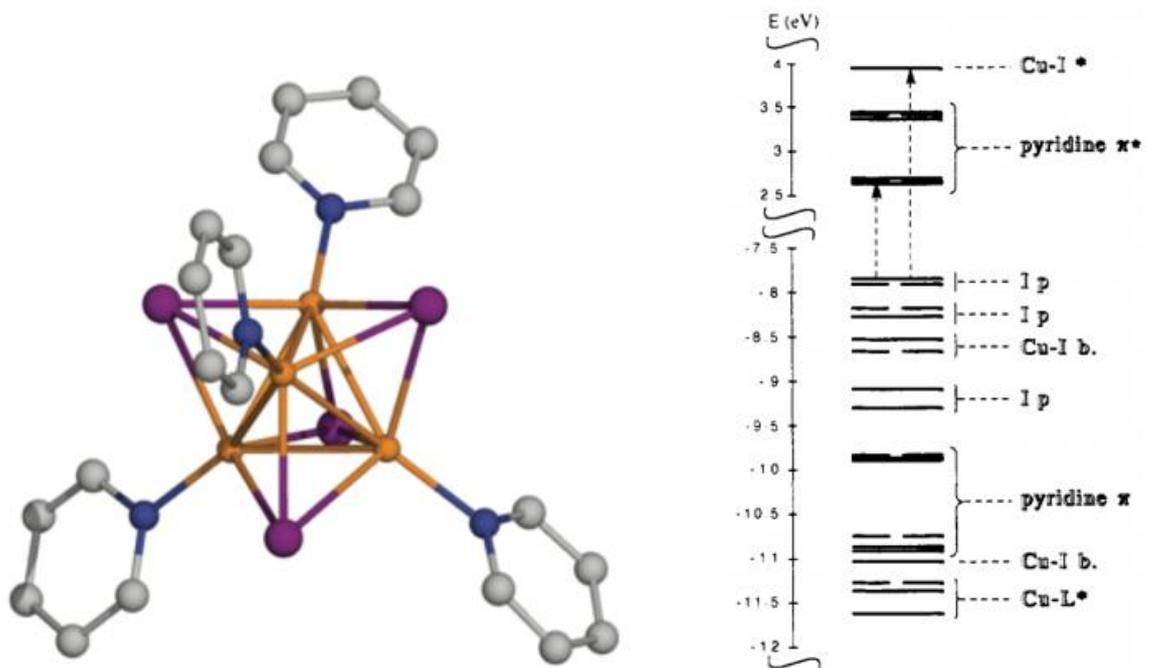


Abbildung 4-10: (links) Tetranukleare Cluster Struktur des $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$.^[14]
(rechts) Molekülorbital Diagramm des $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$.^[20]

Allgemein ist festzuhalten, dass alle 4 Teilversuche ein Erfolg gewesen sind. Es konnten alle Experimente nachgestellt und die zu erwartenden Lumineszenzen sind alle zu beobachten gewesen. Kombiniert man die Erkenntnisse aus dem theoretischen Teil 2 mit den Beobachtungen aus den Versuchen, ist festzustellen, dass die Wellenlänge der Lumineszenz vom Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex zum Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex abnimmt. Der Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex zeigt im Gegensatz zu den beiden anderen Komplexen eine Blauverschiebung des Spektrums. Folge der Blauverschiebung ist eine höhere Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 bzw. zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand. Grund dafür, kann eine veränderter Kernabstand zwischen den Atomen Cu-Cu und Cu-I sein, aber auch eine neue Geometrische Ausrichtung der räumlichen Struktur des Moleküls sein. Anzunehmen ist, dass beides zusammen eine Begründung für die Rotverschiebung ist. Betrachtet man das Energiediagramm des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplexes Abbildung 4-10, ist zu erkennen, dass die Absorption mit niedrigerer Energie (entspricht der Anregung des HE-Emissionsbands) den Elektronenübergang von einem der besetzten äußeren

d-Molekülorbitale zu einem π^* -Ligandenorbital entspricht. Dies ist ein Iod-zu-Pyridin-Ladungsübergang, oder $^3\text{XLCT}$. Die zweite Absorption würde die Anregung eines besetzten äußeren Orbitals zu einem leeren Cu-I^* -Molekülorbital einer Anregung des ^3CC -Übergangs und somit dem LE-Emissionsbande entspricht. Dieser Zustand jedoch eine Kombination aus einem Ladungsübergang von Iodid zu Kupfer und d-s-Übergängen.^[20] Abbildung 2-9 zeigt ein einfaches Energie-Niveau-Diagramm. Letztlich liegt es daran, dass eine Bande die andere dominiert, aufgrund der Variation der Geometrie des Kupfer-Clusters, die den einen oder anderen Übergang begünstigt.

4.3 Lumineszenz der Methylpyridinkupfer(I)iodid-Komplexe

Es werden nur die Monoverbindungen der Komplexe betrachtet, da nur die Monomethylpyridinkupfer(I)iodid-Komplexe stabil genug sind und so einen Vergleich mit dem Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex zulassen.

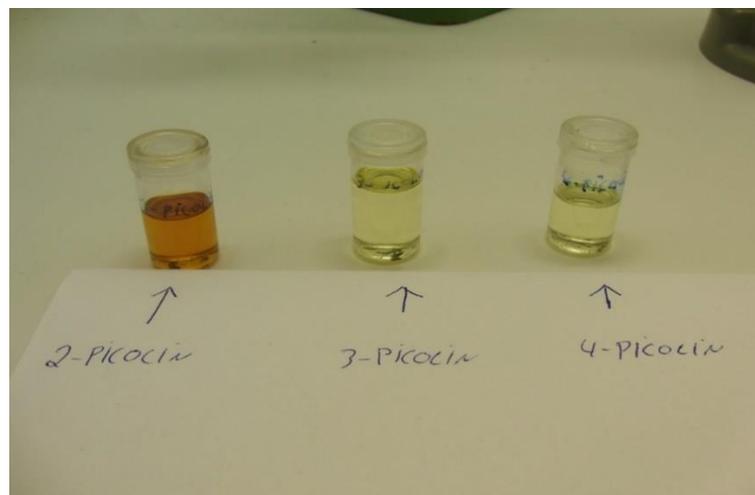


Abbildung 4-11: Übersicht der Methylpyridine.(Eigene Aufnahme)

Abbildung 4-11 zeigt die drei verschiedenen Picoline. Das 2-Picolin mit bräunlicher Farbe, 3-Picolin und 4-Picolin leicht mit gelblicher Farbe. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 4-12 die zu erwartenden Fluoreszenzfarben dargestellt.

Tabelle 1. Fluoreszenzfarben von Tüpfelflecken auf Kupferjodidpapier

Substanz	bei Raumtemperatur	bei etwa -180°C
Pyridin	gelb	rot ^a
2-Picolin	orange	blau
3-Picolin	gelb	blau
4-Picolin	blau	blau

Abbildung 4-12: Übersicht der Picoline und ihrer Fluoreszenzfarben. [2]

4.3.1 Lumineszenz 2-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex

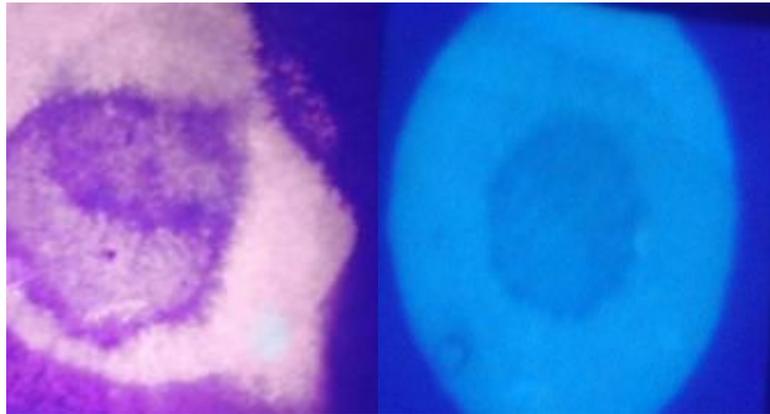


Abbildung 4-13: 2-Pic Lumineszenz Eigenversuch. (links) bei RT; (rechts) bei Abkühlung (Eigene Aufnahme)

Bei RT zeigt der 2-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex beim Tüpfelflecken Test mit Kupferiodidpapier eine orangene Lumineszenz, welche nach dem Abkühlen mit flüssigem Stickstoff eine blaue Lumineszenz aufweist und somit einer starken Blauverschiebung unterliegt, wodurch der energetische Abstand zwischen $S_0 \rightarrow S_1$ erhöht. Dieser Farbumschlag entspricht auch der Lumineszenz der herangezogenen Referenzversuche, siehe Abbildung 4-12.

4.3.2 Lumineszenz 3-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex



Abbildung 4-14: 3-Pic Lumineszenz Eigenversuch. (links) bei RT; (rechts) bei Abkühlung (Eigene Aufnahme)

Der 3-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex zeigt bei RT eine grünliche mit leichtem Gelbstich behaftete Lumineszenz, welche nach dem Abkühlen in eine mit hoher Intensität blaue Lumineszenz umschlägt. Im Vergleich zum 2-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex, fällt die Verschiebung der Wellenlänge geringfügiger aus. Der grünliche Farbeanteil der Lumineszenz bei RT entspricht nicht der zu erwartenden Lumineszenz wie es der Abbildung 4-12 zu entnehmen ist. Eine mögliche Erklärung für diese Resultat ist, dass die Konzentration der 3-Picolin Ethanol-Lösung nicht das korrekte Verhältnis hat, oder es hat sich ein neben dem Mono-2-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex noch ein anderer

Komplex gebildet welcher die Lumineszenz beeinflusst bzw. verfälscht. Da die Lumineszenz bei RT auch eine leichte gelbliche Lumineszenz aufweist, kann man die Annahme machen, dass ein 3-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex entstanden ist, da nach Abkühlung die zu erwartende blaue Lumineszenz vollumfängliche zu beobachten war.

4.3.3 Lumineszenz 4-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex

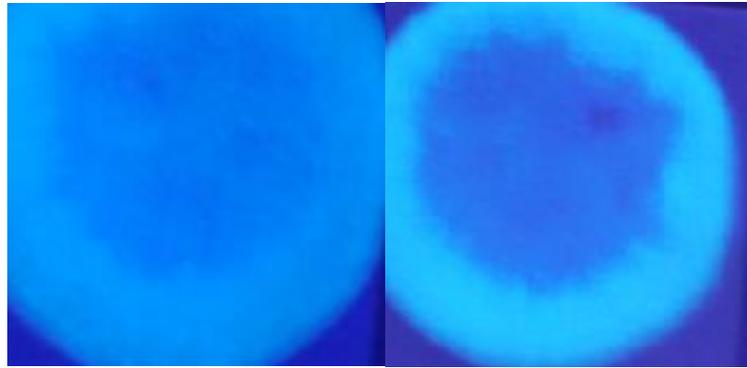


Abbildung 4-15: 4-Pic Lumineszenz Eigenversuch. (links) bei RT; (rechts) bei Abkühlung. (Eigene Aufnahme)

Der Lumineszenzversuch des 4-Picolinkupfer(I)iodid-Komplexes zeigt eine schwache blaue Lumineszenz welche nach dem Abkühlen eine an Intensität zugenommene blaue Lumineszenz aufweist, wie Abbildung 4-15 zeigt. Es findet keine Verschiebung hin zu einer Anderen Farbe stattfindet, sondern nur die Intensität der Lumineszenz ist verstärkt zu erkennen. Der etwas dunklere Bereich in der Mitte des rechten Bildabschnitt von Abbildung 4-15 ist eine noch nicht vollständig getrocknete Stelle des Filterpapiers.

4.4 Theoretische Betrachtung der Lumineszenz-Phänomene der Methylkupfer(I)iodid-Komplexe

Der 2-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex zeigt im Vergleich zu den beiden anderen Komplexen 2- und 3-Picolinkupfer(I)iodid eine Verschiebung über einen großen Wellenlängenbereich. Der Farbumschlag von Orange bei RT zu Blau nach Abkühlung, lässt die Vermutung zu, dass es sich um ein HE und LE-Bande handelt, wie auch beim Pyridinkupfer(I)iodid-Komplex mit tetraedrischer Struktur. Das LE-Bande wird auch beim 2-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex durch den CC-Übergang bestimmt bei niedrigen Temperaturen, und das HE-Bande vom XLCT-Übergang bei RT, also ein Übergang vom Iod zum Pyridin. Die beiden anderen Komplexe mit 3-Picolin und 4-Picolin zeigen nur eine kleine Wellenlängenverschiebung. Der 4-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex zeigt sogar keine Farbänderung der Lumineszenz, sondern nur eine Intensitätssteigerung. Eine Überlegung ist, es handelt sich dabei um die Polymere Form der Komplexe. Diese

Vermutung konnte jedoch nicht während der Recherche und Erstellung dieser Arbeit vollsten bestätigt werden.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit werden die Lumineszenz-Phänomene von Pyridinkupfer(I)iodid-Komplexen und Kupfer(I)iodid-Komplexe mit unterschiedlichen Methylpyridinen (Picoline) als Ligand untersucht und mittels einfacher Experimente veranschaulicht.

Zuerst wird ein Konzept erstellt, um die optimalen Versuchsbedingungen zu bestimmen. Dazu gehört im Wesentlichen der optimale Aufbau und Positionierung der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 360-400 nm, um möglichst gute Ergebnisse und Aufnahmen der Lumineszenzen aufzeichnen zu können. Nach erfolgreicher Bestimmung der Versuchsbedingungen werden die Kupfer(I)iodid-Komplexe mit Pyridin und drei Picoline mit unterschiedlichen Substitutionsmustern hergestellt und Versuche zur Lumineszenz durchgeführt.

Die Filterpapierstreifen die mit den einzelnen Komplex-Lösungen benetzt werden zeigen deutlich die unterschiedlichen Lumineszenzen der Komplexe. Sie sind ein anschaulicher Nachweis für die Lumineszenzeigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen. Die Versuche zeigen, dass die Synthese und Untersuchung mit einfachsten Mitteln und ohne eine komplexe oder aufwändige Laborausstattung durchzuführen sind und eindrucksvolle Ergebnisse zeigt.

6 Ausblick

Die im Umfang dieser Arbeit durchgeführten Experimente eröffnen einen guten Einstieg in die chemische Betrachtung und experimenteller Anwendung von Koordinationsverbindungen. Die größtenteils ungefährlichen Chemikalien und einfach durchführbaren Versuche bieten sich sehr gut an um Lumineszenz-Phänomene zur Demonstration bei beispielsweise Lehrveranstaltungen an Schulen und Universitäten.

Die Versuche bieten noch viele Möglichkeiten und lassen sich für andere Anwendungsmöglichkeiten und Lehrgebiete modifizieren. Die Lumineszenz kann beispielsweise durch spektrometrische Analyse empirisch dokumentiert werden und bietet weitere Möglichkeiten für die Lehre, wie die genauere Betrachtung der Elektronenübergänge. Des Weiteren ist es auch möglich die Experimente abzuwandeln und eine genauere Betrachtung der Phosphoreszenz zu tätigen, da dieser Zustand für einen längeren Zeitraum erhalten bleibt.

Eine weitere sehr interessante Option sich diesem Themengebiet zu nähern ist die Computer gestützte quantenmechanische Betrachtung, wodurch sich eine Vielzahl von Anwendungen ergibt wie die Berechnung und grafischen Darstellung der MO's, die Verteilung der Elektronendichte im Molekül oder die Erstellung von Absorption- und Emissionsspektren.

Anhang

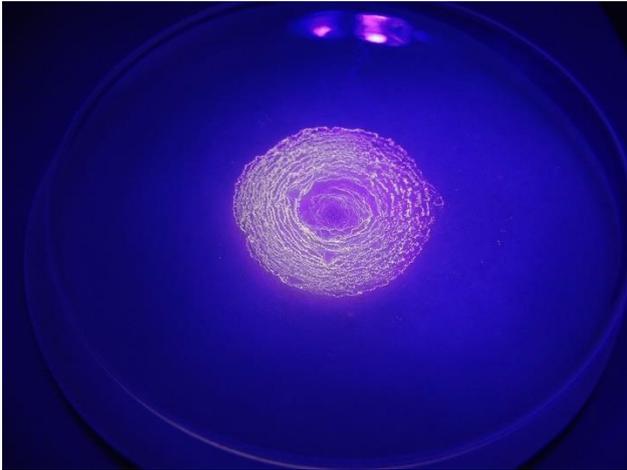


Abbildung 6-1: Lumineszenz des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex als Feststoff

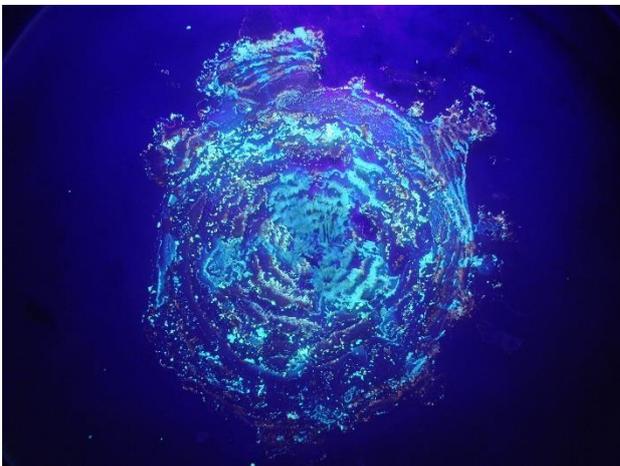


Abbildung 6-2: Lumineszenz der getrockneten Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex Rückstände

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Der Weg des Lichtes.....	2
Abbildung 2-2: Energieniveaus des Grund- Singulett- und Triplet Zustand.....	5
Abbildung 2-3: Erläuterung Frank-Condon-Prinzip und Emissionsspektrum.....	6
Abbildung 2-4: Beziehung zwischen Absorption und Emission.....	7
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Übergänge in Metallkomplexen.....	9
Abbildung 2-6: Kupfer(I)iodid-Komplexstrukturen.....	10
Abbildung 2-7: Emissions-Spektrum des Cu4I4py4-Komplex.....	11
Abbildung 2-8: Cu-Cu Kernabstand.....	11
Abbildung 2-9: Darstellung der potenziellen Energie.....	12
Abbildung 2-10: Pyridin Struktur und Bindung an Metalle.....	13
Abbildung 2-11: Bindungsbild Pyridin.....	14
Abbildung 3-1: UV-Strahler.....	15
Abbildung 3-2: Versuchsaufbau.....	18
Abbildung 3-3: Übersicht Methylpyridine.....	19
Abbildung 4-1: Lumineszenz Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex Referenzversuch.....	20
Abbildung 4-2: Lumineszenz Trispyridinkupfer(I)iodid-Komplex Eigenversuch.....	20
Abbildung 4-3: Gelbe Lumineszenz.....	21
Abbildung 4-4: Lumineszenz Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex Referenzversuch.....	22
Abbildung 4-5: Lumineszenz Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex Eigenversuch.....	22
Abbildung 4-6: Lumineszenz Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex Referenzversuch.....	23
Abbildung 4-7: Lumineszenz Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex Eigenversuch.....	23
Abbildung 4-8: Zerstörung der Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex Referenzversuch.....	24
Abbildung 4-9: Zerstörung der Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex Eigenversuch.....	24
Abbildung 4-10: Tetranukleare Cluster Struktur und Molekülorbital Diagramm.....	25
Abbildung 4-11: Übersicht der Methylpyridine.....	26
Abbildung 4-12: Übersicht der Picoline und ihrer Fluoreszenzfarben.....	26
Abbildung 4-13: Lumineszenz 2-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex.....	27
Abbildung 4-14: Lumineszenz 3-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex.....	27
Abbildung 4-15: Lumineszenz 4-Picolinkupfer(I)iodid-Komplex.....	28
Abbildung 6-1: Lumineszenz des Monopyridinkupfer(I)iodid-Komplex als Feststoff.....	31

Abbildung 6-2: Lumineszenz des Bispyridinkupfer(I)iodid-Komplex Rückstände.....31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Arten der Lumineszenz.....	3
Tabelle 3-1: Verwendete UV-Lampen.....	15
Tabelle 3-2: Verwendete Geräte.....	16
Tabelle 3-3: Verwendete Materialien.....	16

Literaturverzeichnis

- [1] T. Attenberger, „Thermochromie Chemie ist bunt“, 2018.
[Online]. Available: <https://daten.didaktikchemie.unibayreuth.de/umat/thermochromie/Thermochromie.pdf>. [Zugriff am 07 August 2023].
- [2] H. D. Hardt und A. Pierre, „Kupfer(I)-jodid-Reagenzpapier und Fluoreszenz-Thermochromie“, Z. Anal. Chem. 265, pp. 337-339, 1973.
- [3] P. C. Ford und A. Vogler, „Photochemical and Photophysical Properties of Tetranuclear and Hexanuclear Cluster of Metals with d^{10} and s^2 Electronic Configuration“. Acc. Chem. Res. 26/4, pp. 220-226, 1993.
- [4] Leandro P. Ravaro, Kassio P.S. Zanoni, Andrea S.S de Camargo, „Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices“, Laboratory of Spectroscopy of Functional Materials, University of Sao Paulo, pp.1-2, 2019.
- [5] G. Stark, „light“, 2016.
[Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/light>.
[Zugriff am 07 August 2023].
- [6] L. Mattson, H. Vomhoff, „Infrared emittance of paper - Method development, measurements, and application“. ResearchGate, pp. 5, 2012.
- [7] U. Noomarm, R. M. Clegg, „Fluorescence lifetime: fundamentals and interpretations“, Photosynthesis Research, Vol. 101, pp. 181-194, 2009.
- [8] D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman & Company, 9. Auflage, pp. 444-454, 2016.
- [9] Valeur, B., Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Wiley-VCH, 8. Auflage, pp 1-10, 2001.

- [10] B. Valeur und M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence*, Germany, Wiley-VCH Verlag, 2012, pp.2.
- [11] C. Weber und O. S. Wenger, „Luminescent First-Row Transition Metal Complexes“, *JACS*, 1 Ausgabe 1, pp.1860-1876, September 2021.
- [12] K. R. Kyle, C. Kul Ryu, J. A. DiBenedetto and P. C. Ford, „Photophysical Studies in Solution of the Tetranuclear Copper(I) Cluster $Cu_4I_4L_4$ (L = Pyridine or Substituted Pyridine), *American Chemical Society*, Bd. 113. Nr. 8, pp. 2954-2965, 1991.
- [13] P. Lanfermann, C. Weidmann, I. Mey, E. v. Hoff und T. Waitz, „Das temperaturabhängige Farbenspiel: eine Versuchsreihe zum Phänomen der Lumineszenzthermochromie“, *CHEMKON*, Bd. 29. NR. 1, pp. 30-35, 2022.
- [14] F. Parmeggiani und A. Sacchetti, „Preparation and Luminescence Thermochromism of Tetranuclear Copper(I)-Pyridine-Iodide Clusters“, *American Chemical Society*, Bd. 89. Nr.7, pp. 946-949, 2012.
- [15] E. Cariati, X. Bu and P. C. Ford, „Solvent- and Vapor-Induced Isomerization between the Luminescent Solids $[CuI(4-pic)]_4$ and $[CuI(4-pic)]_\infty$ (pic = methylpyridine). The Structural Basis for the Observed Luminescence Vapochromism“. *Chem. Mater.*, Bd. 12. Nr. 11, pp. 3385-3391, 2000.
- [16] F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo und P. C. Ford, „Electronic Transition Involved in the Absorption Spectrum and Dual Luminescence of Tetranuclear Cubane $[Cu_4I_4(pyridine)_4]$ Cluster: a Density Functional Theory/Time-Dependent Density Functional Theory Investigation“, *Inorganic Chemistry*, Bd. 45. Nr. 26, pp.10576-10584, 2006.
- [17] S. Pal, *Pyridin: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes*, India, IntechOpen, pp.57-58.

- [18] A. B. P. Lever, „Charge Transfer Spectra of Transition Metal Complexes“, Journal of Chemical Education, Bd. 51. Nr. 9, pp. 612-616, September 1974.
- [19] M. Xie, C. Han, Q. Liang, J. Zhang, G. Xie und H. Xu, „Highly efficient sky blue electoluminescence from ligand-activated copper iodide clusters: Overcoming the limitations of cluster light emitting diodes“, Science Advances, Bd. 5. Nr.6, pp. 1-2, 21 Juni 2019.
- [20] M. Vitale, W. E. Palke und P. C. Ford, „Origins of the Double Emission of the Tetranuclear Copper(I) Cluster $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{pyridine})_4$ “, The Journal of Physical Chemistry, Bd. 96. Nr. 21, pp. 8329-8334, 15 Juni 1999.
