# Zur relativen Stabilität von Ir(III)-Chelatkomplexen eines Phenyl-Tetrahydropyrimidin-basierten N-heterozyklischen Carbens

**Bachelorarbeit**

von

Nadja Ahr

# Zur relativen Stabilität von Ir(III)-Chelatkomplexen eines Phenyl-Tetrahydropyrimidin-basierten N-heterozyklischen Carbens

**Bachelorarbeit**

von

Nadja Ahr

Düsseldorf, Februar 2016

**Durchgeführt am**

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Christel Marian
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Christian Ganter

*Ich versichere, dass ich meine Bachelorarbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.*

Düsseldorf, den 22.02.2016

_____

(Unterschrift Nadja Ahr)

**Danksagung**

Ich möchte mich recht herzlich bei Frau Prof. Dr. Christel Marian für die Erstellung des Themas dieser Bachelorarbeit bedanken, sowie für die tatkräftige Unterstützung und hilfreichen Vorschläge.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Ganter als Zweitkorrektor dieser Arbeit.

Zudem gilt mein besonderer Dank Jelena Föller und Adrian Heil für ihre tolle Betreuung und hilfreiche Unterstützung, sowie für ihre Geduld, die sie bei der Beantwortung all meiner Fragen hatten.

Bei allen weiteren Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts bedanke ich mich ebenfalls für die nette Aufnahme in den Arbeitskreis und die Hilfsbereitschaft.

Abschließend danke ich noch meiner Familie, meinen Freunden und Kommilitonen, die mich motiviert und unterstützt haben.

**Kurzzusammenfassung**

In dieser Arbeit wird der Komplex Tris(1-phenyl-3-methylhexahydropyrimidin-2-yliden-C,$C^{2'}$)iridium(III) im Hinblick auf seine relative Stabilität untersucht, um herauszufinden, ob dieser Komplex für die Verwendung als blauer Triplettemitter in organischen Leuchtdioden geeignet ist. Dazu werden die vier möglichen Isomere und die jeweils daraus resultierenden acht Konformere im Grundzustand und ersten angeregten Triplettzustand optimiert. Bei der Auswertung werden die vier stabilsten Konformere der Singulett- und Triplettgeometrie behandelt. Dabei können durch die Untersuchung der Geometrien und der Betrachtung der Molekülorbitale erste Informationen über die elektronische Struktur, sowie über die elektronische Anregung, bzw. Emission erhalten werden.

**Abstract**

The following thesis investigates the complex Tris(1-phenyl-3-methylhexahydropyrimidin-2-yliden-C,$C^{2'}$)iridium(III) with regard to its relative stability to find out whether it is possible to use the complex as blue triplet-emitting material for organic light emitting diodes. To this end, the four possible isomers and the eight resulting conformers were optimized in the singlet ground and triplet excited state. The analysis is focused on the four most stable conformers of singlet and triplet geometry. On the basis of the analysis of the geometry and the molecular orbitals it is possible to receive first information about the electronic structure and electronic excitation or emission.

**Inhaltsverzeichnis**

**Abkürzungsverzeichnis** ..... **V**
**1. Einleitung** ..... **1**
**2. Theorie** ..... **2**
2.1 Elektronische Anregung und Emission ..... 2
2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung ..... 2
2.1.2 Franck-Condon-Prinzip ..... 3
2.1.3 Jablonski-Diagramm ..... 4
2.2 OLED ..... 5
2.2.1 Funktionsweise ..... 5
2.2.2 Triplet-Harvesting ..... 6
2.3 Iridium-(NHC)-Komplexe ..... 7
2.3.1 Ligandenfeldaufspaltung ..... 7
2.3.2 Jahn-Teller-Theorem ..... 8
2.4 Angewandte Methoden ..... 9
2.4.1 Dichtefunktionaltheorie ..... 9
2.4.1.1 Verwendete Funktionale ..... 10
2.4.2 Multireference Configuration Interaction-Methode (MRCI) ..... 11
2.4.3 DFT/MRCI ..... 11
2.4.4 Verwendeter Basissatz ..... 12
2.4.5 Verwendetes Rumpfpotential ..... 12
2.5 Verwendete Software und Details zur Rechnung ..... 13
**3. Auswertung und Diskussion** ..... **15**
3.1 Zustandsenergien der Isomere ..... 16
3.2 Vergleich vom Λfac-Isomer mit den anderen Isomeren im Grundzustand ..... 18
3.2.1 Betrachtung der Bindungslängen ..... 18
3.2.2 Betrachtung der Winkel ..... 20
3.2.3 Betrachtung der Diederwinkel ..... 21
3.2.4 Betrachtung der Molekülorbitale ..... 22
3.3 Vergleich der Isomere im Singulett- und Triplettzustand ..... 24
3.3.1 Betrachtung der Bindungslängen ..... 24
3.3.2 Betrachtung der Winkel ..... 25
3.3.3 Betrachtung der Diederwinkel ..... 25
3.3.4 Betrachtung der Molekülorbitale ..... 27
3.4 Anregungen und Übergänge ..... 28
**4. Zusammenfassung und Ausblick** ..... **37**
**5. Literaturverzeichnis** ..... **39**
**6. Anhang** ..... **44**
A) Tabellen ..... 44
B) Abbildungen ..... 96

**Abkürzungsverzeichnis**

| | |
|---|---|
| **Abb.**..... | Abbildung |
| **B88**..... | Becke 1988 Austauschfunktional |
| **BH-LYP**..... | Becke Half and Half Lee-Yang-Parr |
| **CI**..... | Configuration Interaction |
| **CSF**..... | Configuration State Function |
| **DFT**……. | Density Functional Theory |
| **E**…….. | Energie |
| **ECP**..... | Effective Core Potential |
| **EML**..... | Emission Layer |
| **fac**..... | facial |
| **f(L)**…….. | Oszillatorstärke |
| **GGA**…… | Generalized Gradient Approximation |
| **HF**……... | Hartree-Fock |
| **HOMO**…… | Highest Occupied Molecular Orbital |
| **IC**……. | Internal Conversion |
| **ISC**…….. | Intersystem Crossing |
| **LC**…… | Ligand Centered |
| **LED**……. | Light-Emitting Diodes |
| **LMCT**……. | Ligand-Metal-Charge Transfer |
| **LUMO**……. | Lowest Occupied Molecular Orbital |
| **LSDA**……... | local Spin Density Approximation |
| **LYP**…….. | Lee-Yang-Parr Austauschfunktional |
| **MC**……... | Metal Centered |
| **MCSCF**…… | Multi-Configurational Self-Consistent Field |
| **mer**…… | meridional |
| **MLCT**……. | Metal-Ligand-Charge Transfer |
| **MRCI**…….. | Multi Reference Configuration Interaction |
| **NHC**…… | N-Heterozyklisches Carben |
| **OLED**…….. | Organic Light-Emitting Diode |
| **PBE** ……. | Perdew, Burke und Ernzerhof Austauschfunktional |
| **PBE0**…… | Perdew, Burke and Ernzerhof, hybridisiert durch Adamo |
| **Ph**……. | Phenylring |
| **PHOLED**……. | Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode |

**PLED**…… Polymer Light-Emitting Diode

**Py**…….. Pyrimidinring

**R**…… Abstand

**S**……. Singulett

**SCF**…… Self-Consistent Field

**SG**…….. Schrödingergleichung

**SM-OLED**……. Small Molecule Organic Light-Emitting Diode

**T**……. Triplett

**Tab.**…… Tabelle

**UDFT**……. Unrestricted Density Functional Theory

## 1. Einleitung

Seit Mitte des 18. Jahrhunderts gewinnt der Bereich der Organometallchemie immer mehr an Bedeutung, sowohl in der Naturwissenschaft, als auch in der Wirtschaft[1]. Metallorganische Verbindungen finden heutzutage vor allem Verwendung in der Entwicklung neuer heterogener Katalysen und als Materialien organischer Leuchtdioden (OLED). Die Herstellung von Displays und Beleuchtungen auf Basis von OLEDs spielt eine große Rolle, da diese als dünne Schichten produziert werden können und so sehr flexibel und transparent sind.

Das Prinzip der Elektrolumineszenz, welches die Basis der LEDs bildet, wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von dem Wissenschaftler H.J. Round[2] in Carborundum (SiC) entdeckt. Aufbauend auf diesem Verhalten wurden im Laufe der Jahre viele anorganische Verbindungen erforscht, welche sich zur Herstellung von LEDs eignen, sodass 1962 die erste rote LED, basierend auf einem GaP-Substrat, durch Holonyak und Bevaqua[3] vorgestellt werden konnte. Obwohl anorganische Verbindungen als LED-Material weit verbreitet waren, bestand das Problem, dass diese kostengünstig nur auf sehr kleinen Flächen produzierbar waren und man vor allem auf den großflächigen Einsatz von LED-Displays bedacht war[3]. Im Jahr 1963 entwickelten die Naturwissenschaftler Pope, Kallmann und Magnate, die erste OLED basierend auf einem Anthracen-Kristall. Im Laufe der Jahre entdeckten C. W. Tang und S. A. VanSlyke (1987)[4], dass neben organischen Kristallen auch eine Reihe von anderen organischen Materialien hohe Fluoreszenzquantenausbeuten hervorbringen und diese somit für die Entwicklung organischer Leuchtdioden geeignet sind. Durch die weiterführende Forschung auf diesem Gebiet wurden mittlerweile eine ganze Bandbreite von metallorganischen Komplexen entdeckt, die in verschiedenen Wellenlängenbereichen emittieren. Zudem können die organischen Leuchtdioden aufgrund der Verwendung von Polymeren oder kleineren Molekülen nach PLEDs und SM-OLEDs unterschieden werden[4].

Auch bei den organischen Verbindungen kann es allerdings zu Schwierigkeiten bezüglich der hohen Betriebsspannung, der schlechten Qualität organischer Dünnfilme und der ineffizienten Elektroneninjektion kommen[5]. Daher synthetisiert man immer neue Moleküle, die in einem bestimmten Spektralbereich bessere Lebensdauern und Quantenausbeuten erreichen. Anknüpfend an diesen Forschungsbereich beschäftigt sich diese Bachelorarbeit mit der Untersuchung eines Ir-NHC-Komplexes, bei dem

organische Liganden um ein Schwermetallatom (Iridium) koordiniert sind und es so zu einer Emission von Phosphoreszenz kommt, weshalb man bei der Verwendung dieses Komplexes auch von einer phosphoreszierenden OLED (PHOLEDs) spricht.

In der vorliegenden Arbeit soll durch die Ermittlung der relativen Stabilität der Isomere und Konformere herausgefunden werden, welche Form der Komplex bevorzugt annimmt und ob der Komplex im gewünschten blauen Spektralbereich emittiert und somit für die Herstellung von OLEDs geeignet ist.

# 2. Theorie

## 2.1. Elektronische Anregung und Emission

### 2.1.1. Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung separiert die Kern- und Elektronenbewegung voneinander, da die Kerne aufgrund ihres Gewichtes in Bezug auf die Elektronen ($10^4$-$10^5$ mal schwerer) als ruhend angesehen werden können. Die viel leichteren Elektronen passen sich dadurch instantan an die Bewegungen der Kerne an. Durch die Separation lässt sich die Zustandsfunktion als Produkt aus Kernzustandsfunktion und elektronischer Zustandsfunktion schreiben, wodurch sich nach Berechnung der Energien an einer fest vorgegebenen Kerngeometrie die elektronische Schrödingergleichung (SG) ergibt:

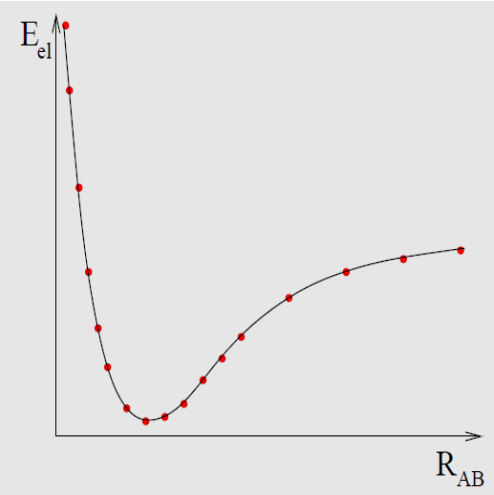



**Abbildung 1: Potentialhyperfläche[6]**

$$\hat{H}_{el}(r;\bar{R}_\alpha)\psi_v(r;\bar{R}_\alpha) = E_v^{el}(\bar{R}_\alpha)\psi_v(r;\bar{R}_\alpha) \qquad (1)$$

mit $\hat{H}_{el}(r;\bar{R}_\alpha)$ = elektronischer Hamilton-Operator; $\psi_v(r;\bar{R}_\alpha)$ = elektronische Zustandsfunktion; $E_v^{el}(\bar{R}_\alpha)$ = Energie an fest vorgegebener Kerngeometrie

Durch das Lösen der elektronischen SG für jede mögliche Kernanordnung erhält man die jeweilige Energie der elektronischen Zustände, welche aufgetragen gegen die

Kernkoordinaten zu einer Potentialhyperfläche führt. Die Extrema der Potentialfläche werden in der Hesse-Matrix dargestellt, wobei die Matrix für ein Minimum nur positive Werte (außer 6, bzw. 5 Eigenwerte für die Translation und Rotation, welche annähernd Null sind) und mindestens einen negativen Eigenwert für einen Sattelpunkt besitzt. Ein Minimum eines Systems entspricht dabei einer stabilen Struktur und ein Sattelpunkt einem Übergangszustand[7][8].

### 2.1.2 Franck-Condon-Prinzip

Das Franck-Condon-Prinzip entspricht der Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung auf elektronische Übergänge und bestimmt, mit welcher Intensität welche Schwingungsübergänge erscheinen. Die Absorption (Abb.2 blauer Pfeil) und Emission (Abb.2 grüner Pfeil) verläuft sehr viel schneller, als die maximal mögliche Änderung der Kernanordnung während einer Schwingung.

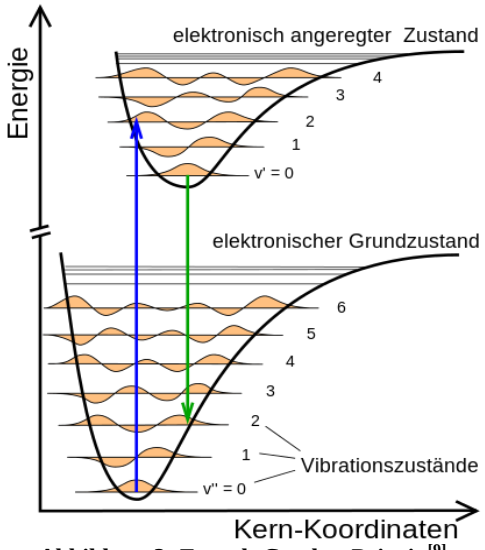



**Abbildung 2: Franck-Condon-Prinzip[9]**

Dies bedeutet, dass das Kerngerüst während der Absorption, bzw. Emission fast unverändert bleibt und der Übergang zwischen den Elektronenzuständen Φ sozusagen vertikal stattfindet (siehe Abb.2).

Bei Raumtemperatur liegen Moleküle überwiegend im niedrigsten Schwingungszustand ν‘‘ = 0 vor, sodass die Lichtabsorption von der Gleichgewichtslage des Kerns im Grundzustand $S_0$ zum vertikal darüber liegenden Schwingungszustand am wahrscheinlichsten und intensivsten ist. Die Höhe des Schwingungszustandes, in den angeregt wird, hängt von der Verschiebung der Potentialflächen ab und wäre im Fall von Abb.2, der Schwingungszustand ν‘ = 2. Es finden auch Übergänge zu anderen Zuständen statt, allerdings mit geringerer Intensität. Die Schwingungsstruktur der Spektren hängt von der Verschiebung der Potentialkurven zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand ab[7][10].

### 2.1.3 Jablonski-Diagramm

Das Jablonski-Diagramm zeigt die Energien der Potentialminima der verschiedenen elektronischen Zustände $S_0$, $S_1$, … $T_1$, usw. und die jeweiligen Schwingungszustände $\nu = 0, 1, 2, 3$, usw., sowie mögliche strahlungslose und strahlungsgekoppelte Übergänge zwischen den Zuständen.

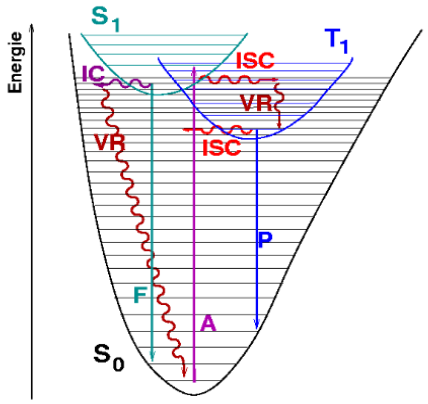



**Abbildung 3: Jablonski-Diagramm[11]**

Durch Absorption geht der elektrische Grundzustand $S_0$ von $\nu = 0$ mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit unter Spinerhalt in den angeregten Zustand $S_1$, $S_2$,… und unter Spinumkehr in den angeregten Zustand $T_1$, $T_2$, … über. Da der Übergang unter Spinumkehr nur durch die Spin-Bahn-Kopplung[12] möglich ist, gilt dieser als $10^6$-mal unwahrscheinlicher als der Übergang unter Spinerhalt.

Die Regel von Kasha besagt, dass aus der viel kleineren Energiedifferenz zwischen den angeregten Potentialflächen, im Gegensatz zu der Differenz zwischen $S_1$ und $S_0$, sich angeregte Potentialflächen viel häufiger schneiden[10]. Dadurch kommt es zwischen höheren Singulettzuständen und dem $S_1$-Zustand zur sehr schnellen internen Konversion (IC), weshalb die Emission aus dem $S_1$-Zustand in den Grundzustand stattfindet. Im Jablonski-Diagramm werden folgende Folgeprozesse dargestellt[13][14]:

<u>Fluoreszenz F:</u>

Eine strahlende Desaktivierung von einem angeregten Zustand gleicher Multiplizität in den Grundzustand.

<u>Internal conversion (Innere Umwandlung) IC:</u>

Isoenergetischer Wechsel zwischen elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität unter Spinerhalt.

Intersystem crossing (Interkombination) ISC:

Isoenergetischer Wechsel zwischen elektronischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität unter Spinumkehr.

Phosphoreszenz P:

Eine strahlende Desaktivierung unterschiedlicher Multiplizität in den Grundzustand.

## 2.2 OLED

### 2.2.1 Funktionsweise

OLEDs bestehen aus mehreren Schichten, wobei die mittlere Schicht, welche als EML-Schicht bezeichnet wird, aus einer Matrix besteht, die im Fall der PHOLEDs mit einem Triplett-Emitter-Komplex dotiert ist, wobei dessen $T_1$-Zustand niedriger liegen muss als der $T_1$-Zustand des EML-Materials. Durch die Anlegung einer Spannung werden im HOMO der Anode Defektelektronen und an der Kathode durch die Anregung ins LUMO Elektronen erzeugt, welche sich als Kationen und Anionen durch die unterschiedlichen Ladungen aufeinander zubewegen. Bei dem Zusammentreffen der Defektelektronen und der Elektronen in der EML kommt es schließlich zu einer Rekombination, bei der die Ionen neutralisiert und angeregte Singulett- und Triplettzustände erzeugt werden (Exziton).

Typisch für Ir(III)-Triplett-Emitter-Komplexe ist hierbei, dass die Defektelektronen zuerst in der EML ankommen und dort im Komplex eingeschlossen werden, sodass die Rekombination direkt am Molekül stattfindet. Daraus resultiert bei der Verwendung von Ir-Komplexen eine höhere Effizienz.
Bei der Rekombination von ionisierten Zuständen sind vier verschiedene Spinkombinationen möglich. Dabei bildet eine antisymmetrische Kombination aus Spinzuständen den Singulettzustand und drei symmetrische Kombinationen den Triplettzustand (vgl. Abb.4), wobei nur die Lumineszenz aus dem $S_1$-Zustand aufgrund des Spinerhalts erlaubt sein sollte. Allerdings kommt es aufgrund des Triplet-Harvesting bevorzugt zur Phosphoreszenz aus dem $T_1$-Zustand[15].

### 2.2.2 Triplet-Harvesting

Das Triplet-Harvesting erklärt die hohe Effizienz von Triplett-Emitter-Komplexen, wobei es bei organischen Übergangsmetallkomplexen häufiger zu Triplet-Harvesting kommt als bei rein organischen Emittern.

Beiden Emittern ist gemein, dass nach der Rekombination die niedrigsten Singulett- und Triplettzustände besetzt sind. Bei organischen Emittern findet nun allerdings häufiger als bei organischen Metallkomplexen eine schnelle $S_1 \rightarrow S_0$ – Emission statt, da die ISC- und Phosphoreszenzraten sehr gering sind, wodurch 75 Prozent der Exzitonen des Triplett nicht zur Emission beitragen.

Die organischen Übergangsmetallkomplexe hingegen besitzen durch das Schwermetallatom eine Spin-Bahn-Kopplung, welche den Übergang von $T_1$ zu $S_0$ erlaubt. Diese Spin-Bahn-Kopplung existiert auch für organische Verbindungen, allerdings ist sie bei Metallatomen, aufgrund der höheren Kernladungszahl, größer und trägt so wesentlich zur Emission bei[12].

Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu einem schnellen Inter-System-Crossing vom $S_1$- in den energetisch niedrigeren $T_1$-Zustand und daraufhin zur Emission in den Grundzustand. Somit tragen nicht, wie bei den meisten organischen Verbindungen, nur die Singulettexzitonen zur Emission bei, sondern auch die 75 Prozent der Exzitonen des Triplett, sodass eine Quantenausbeute von 100 Prozent möglich ist. Das Triplet-Harvesting ist vor allem bei den Übergangsmetallen der 3. Reihe zu finden (Re, Os, Ir, Pt) und führt zu einer 4-mal höheren Elektrolumineszenzeffizienz als bei vergleichbaren Verbindungen (z.B. Ru(II)-NHC-Komplexe)[16].

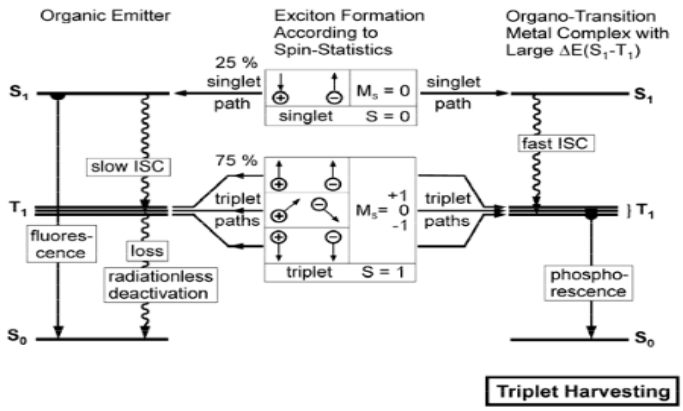



**Abbildung 4: Triplet-Harvesting[16]**

## 2.3 Iridium-(NHC)-Komplexe

Iridium ist ein Übergangsmetall der 3. Reihe, es gehört zu den 5d- Metallen und besitzt als Ir(III) eine $d^6$-Konfiguration.

Die Konfiguration führt in einem Komplex zu einer quasioktaedrischen Geometrie.

Die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von Ir-Komplexen können durch die passenden Liganden gut gesteuert werden.

NHC-Liganden zeichnen sich durch einen starken σ-Donor- und π-Akzeptor-Charakter aus, welcher durch die σ-elektronenziehenden und π-elektronenschiebenden Stickstoffatome entsteht. Daraus resultiert eine starke Metall-Carben-Rückbindung und so auch eine hohe Stabilität des Komplexes. Durch die Addition von Atomen, bzw. Gruppen mit elektronenziehenden Effekten (zum Beispiel Fluor) an die Stickstoffatome kann die Stabilität und auch die Emissionsenergie des Komplexes verändert werden[15][17][18].

Neben der großen Spin-Bahn-Kopplung, die zu einer hohen Triplettquantenausbeute führt, kommt es bei Ir(III) auch zu einer starken Ligandenfeldaufspaltung[15][19].

Elektronische Übergänge von Organometallkomplexen besitzen oft Metall- und Ligandenanteile, wobei im Liganden $\pi \rightarrow \pi^*$- und im Metall $d \rightarrow d^*$- Übergänge zu erwarten sind. Daraus ergeben sich vier mögliche Anregungen:

**Tabelle 1: mögliche Anregungen bei Organometallkomplexen[15]**

| Anregung | Charakter |
|---|---|
| Ligandenzentrierte Anregung (LC) | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| Metal-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) | $d \rightarrow \pi^*$ |
| Ligand-Metal-Charge-Transfer (LMCT) | $\pi \rightarrow d^*$ |
| Metallzentrierte Anregung (MC) | $d \rightarrow d^*$ |

### 2.3.1 Ligandenfeldaufspaltung

Die Ligandenfeldaufspaltung wird in erster Näherung durch die Kristallfeldtheorie beschrieben, in der die Liganden als negative Punktladungen betrachtet werden, wobei eine rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Liganden und dem Zentralatom herrscht. Die d-Orbitale des Übergangsmetalls werden durch die negativen Punktladungen beeinflusst und durch das sphärische Kristallfeld energetisch angehoben. Die Anordnung der Liganden um das Zentralatom herum bewirkt eine Aufspaltung der

Orbitale, da eine repulsive Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen und den Liganden-Punktladungen besteht.

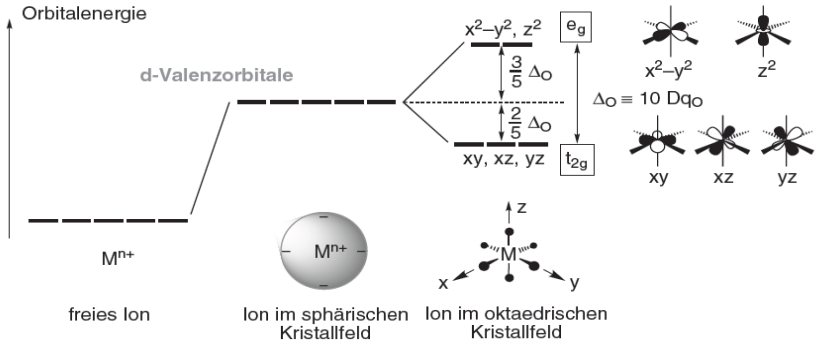



**Abbildung 5: Ligandenfeldaufspaltung[44]**

Dabei werden die Orbitale, die räumlich auf die Liganden ausgerichtet sind, energetisch weiter angehoben, allerdings bleibt dabei die Summe der Orbitalenergien gleich.

Bei einem oktaedrischen Kristallfeld, wie es bei Komplexen mit $O_h$-Symmetrie der Fall ist, werden die $d_z^2$– und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale angehoben (in irreduzibler Darstellung als $e_g$ zusammengefasst) und die $d_{xy}$-, $d_{xz}$- und $d_{yz}$- Orbitale abgesenkt (in irreduzibler Darstellung als $t_{2g}$ zusammengefasst).

Die Elektronenbesetzung der Orbitale im Oktaeder kann nach high-spin und low-spin unterschieden werden. Die ersten 3 Valenzelektronen eines Moleküls werden auf die $t_{2g}$-Zustände verteilt, sodass jedes Orbital im Grundzustand einzeln besetzt ist.

Weitere Elektronen können nun entweder in die $e_g$-Orbitale eingebracht werden, sodass alle Elektronen ungepaart vorliegen (high-spin) oder die $t_{2g}$-Orbitale werden doppelt besetzt (low-spin). Die Größe der Ligandenfeldaufspaltung entscheidet, ob ein Komplex als high-spin-Komplexe und Komplex (Ligandenfeldaufspaltung ist größer als die Spinpaarungsenergie) oder als low-spin-Komplex (Ligandenfeldaufspaltung ist kleiner als die Spinpaarungsenergie) bezeichnet wird[21].

### 2.3.2 Jahn-Teller-Theorem

Das Jahn-Teller-Theorem besagt, dass nichtlineare Moleküle, welche sich in Orbital-entarteten Zuständen befinden, instabil sind. Dabei kommt es durch die Kopplung von Schwingungszuständen und elektronischen Zuständen zu einer Verzerrung, die sich in der Aufhebung der Entartung, der Erniedrigung der Symmetrie und der Erniedrigung der Energie äußert.

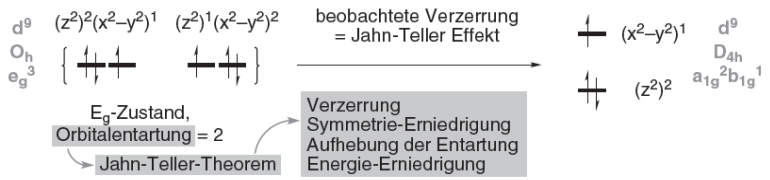



**Abbildung 6: Jahn-Teller-Effekt am Beispiel einer $d^9$-Besetzung[22]**

Durch die doppelte Besetzung des abgesenkten $d_z^2$-Orbitals resultiert ein Energiegewinn, der die Verzerrung weiter vorantreibt.

Die Erniedrigung der Symmetrie zeigt sich im Oktaeder durch die Stauchung oder Streckung entlang der z-Achse. Die Jahn-Teller-Verzerrung tritt generell nicht bei $d^3$-, high-spin-$d^5$-, low-spin-$d^6$- und $d^8$- Konfigurationen auf, da diese entweder keine oder zwei einzeln besetzte $e_g$-Orbitale aufweisen, wodurch der antibindende Charakter bezüglich der Metall-Ligand-Bindung kaum eine Auswirkung auf diese hat. Im Grundzustand gehören Ir-Komplexe zu den low-spin-$d^6$-Komplexen und weisen somit keinen Jahn-Teller-Effekt auf, wohingegen im Triplett-Zustand ein Elektron in ein $e_g$-Orbital angeregt wird, weshalb in diesem Zustand eine Jahn-Teller-Verzerrung theoretisch möglich ist[20].

## 2.4 Angewandte Methoden

### 2.4.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Energie von Mehrelektronensystemen, bei der die Elektronendichte betrachtet wird. Um die Grundzustandsenergie zu beschreiben, wird ein Funktional der Elektronendichte verwendet, welches die Dichte mit der Energie verbindet:

$$E = E[\rho(r)] \tag{2}$$

Durch das Funktional wird so ein N-Elektronenproblem auf ein dreidimensionales Problem mit der Variablen r der Elektronendichte $\rho(r)$ zurückgeführt[23]. Da weder die Elektronendichte, noch die Abhängigkeit der Energie zu dieser bekannt ist, wird das Dichtefunktional an Anlehnung an die SG aufgeteilt:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \tag{3}$$

mit T[ρ] = kinetische Energie; $E_{ne}[\rho]$ = Funktional, das die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen repräsentiert; J[ρ] = Funktion, das die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander beschreibt; K[ρ] = Funktional für die Austauschwechselwirkung

Während für die Terme $E_{ne}[\rho]$ und J[ρ] klassische Ausdrücke gefunden werden konnten, wurden die kinetische Energie und die Austauschwechselwirkung durch den Kohn-Sham-Formalismus über die Orbitale berechnet. Die Idee hinter diesem Formalismus ist, das Energiefunktional in einen exakt berechenbaren Term und einen Korrekturterm aufzuspalten. Dazu wird das kinetische Energiefunktional in ein nicht wechselwirkendes System $T_S[\rho]$ (keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen) und einen Korrekturterm $\Delta T[\rho]$ geteilt, wobei die Elektronendichte über Orbitalbesetzungen (Kohn-Sham-Orbitale) angenähert wird. Durch die Verwendung von Hartree-Fock-ähnlichen Gleichungen zur Berechnung der Kohn-Sham-Orbitale, wird folgendes Kohn-Sham-Dichtefunktional erhalten:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad (4)$$

mit dem Austausch-Korrelations-Funktional:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \qquad (5)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional enthält die Zwei-Elektronen-Austausch-Wechselwirkung, die dynamische Elektronenkorrelation und Korrekturterme der kinetischen Energie.

#### 2.4.1.1 Verwendete Funktionale

Ein gängiges und in dieser Arbeit verwendetes Funktional ist das Hybrid-Funktional PBE0[24] mit der folgenden Form:

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_x(HF) + \frac{3}{4} E_x(PBE) + E_c(mPW91) \qquad (6)$$

Die Austauschenergie wird zu 1/4 durch die Hartree-Fock Austauschenergie und zu 3/4 durch ein von Perdew, Burke und Ernzerhof eingeführtes Funktional bestimmt.

Die Korrelationsenergie wird durch ein modifiziertes Funktional von Perdew und Wang beschrieben.
Das zweite verwendete Hybridfunktional ist das BH-LYP[25], welches folgende Funktion hat:

$$E_{xc}^{BH-LYP} = \frac{1}{2} E_x(HF) + \frac{1}{2} E_x(B88) + E_c(LYP) \qquad (7)$$

Hier wird die Austauschenergie zu jeweils 50 Prozent von der Hartree-Fock Austauschenergie und einem Becke-Funktional beschrieben.
Für die Korrelationsenergie wird ein LYP-Korrelationsfunktional verwendet[26].

### 2.4.2 Multireference Configuration Interaction - Methode (MRCI)

Die MRCI-Methode ist eine Erweiterung der Konfigurationswechselwirkung (CI – Configuration Interaction), wobei die Mehrelektronen-Wellenfunktion als eine Linearkombination von Konfigurationen (Slater-Determinanten) beschrieben wird, die verschieden substituiert sind. Aufgrund des zu hohen Rechenaufwandes können nicht alle einfach und zweifach substituierten Konfigurationen in die CI einbezogen werden, weshalb ein Teil der Orbitale „eingefroren“ wird. Für die Beschreibung des Grundzustandes eines stabilen Moleküls reicht die Verwendung einer Referenzdeterminante (von dieser werden die Konfigurationen aus gebildet), jedoch ist dies nicht ausreichend für die Beschreibung angeregter Zustände. Daher werden für diese Zustände die aus der Grundzustandsreferenzdeterminante gebildeten Konfigurationen als neue Referenzdeterminanten für die Anregungen angesetzt [27][28][29].

### 2.4.3 DFT/MRCI

Um die elektronische Struktur des Grundzustandes und angeregten Zustandes eines Moleküls genau beschreiben zu können, muss sowohl die dynamische, als auch die statische Elektronenkorrelation einbezogen werden. Die Dichtefunktionaltheorie beschreibt sehr gut die dynamische Elektronenkorrelation, allerdings eignet sie sich nicht für Zustände mit multikonfigurativem Charakter. Außerdem kann es bei der MRCI-Methode schnell zu hohen Rechenzeiten kommen, weshalb diese mit der DFT, welche bei geringem Rechenaufwand gute Ergebnisse liefert kombiniert wird[27][28][29].

Zudem beträgt der Fehler der DFT/MRCI-Rechnung 0,2 – 0,3 eV bei relativen Energien für maximal 100 Elektronen große Systeme[28].

### 2.4.4 Verwendeter Basissatz

Als Basissatz wurde der def-SV(P)-Basissatz[30] verwendet, bei dem es sich um einen Split-Valence Basissatz mit Polarisation (P) handelt. Dabei werden die inneren Orbitale mit single-zeta-Qualität und die Valenzorbitale mit double-zeta-Qualität einbezogen.
Das heißt, dass die inneren Rumpforbitale durch eine und die Valenzorbitale durch zwei kontrahierte Gaußfunktionen dargestellt werden.
Der def-SV(P)-Basissatz[30] wird zudem durch eine Polarisationsfunktion für alle Nicht-Wasserstoffatome erweitert, bei der die Änderung der Ladungsverteilung durch einen höheren Drehimpuls beachtet wird.

### 2.4.4 Verwendetes Rumpfpotential

Für das Ir-Atom wurde ein skalarrelativistisches effektives Rumpfpotential (ECP) [31][32] verwendet, welches vom Typ mwb (multielectron fit) ist und relativistische Korrekturen beinhaltet.
Das ECP wird verwendet, da das Einbeziehen aller Elektronen bei Elementen höherer Periode schnell zu sehr hohen Rechenzeiten führen kann. Daher wird die Berechnung auf die Valenzelektronen beschränkt, indem die Elektronenwechselwirkung des Rumpfs durch ein justiertes Potential (Rumpfpotential) ersetzt wird, das als Einelektronenanteil in den Hamilton-Operator mit eingeht. Das Potential beschreibt sowohl die Wechselwirkung zwischen den Rumpfelektronen, als auch deren Wechselwirkung mit den Valenzelektronen. In diesem Fall wird für das Ir-Atom das def-ECP genutzt, bei dem die Elektronen der 1s– bis 4f– Orbitale ersetzt werden.

## 2.5 Verwendete Software und Details zur Rechnung

**Tabelle 2: Verwendung der Software**

| Software | Verwendung |
|---|---|
| **spartan'08**[33] | Modellierung der Moleküle und Minimierung durch ein MMFF-Kraftfeld |
| **Turbomole**[34] | Optimierung der Strukturen unter Verwendung des Basissatzes def-SV(P) und der Funktionale PBE0 und BH-LYP (letzteres für die Einzelpunktrechnungen bezüglich der MRCI-Rechnungen)*[1] |
| • **aoforce**[35] | Durchführung einer Schwingungsfrequenzanalyse zur Identifikation des Minimums |
| • **vibrations** | Verzerrung der Geometrie bei Erhalt einer imaginären Frequenz |
| • **dscf**[38] | Durchführung der Einzelpunktrechnung bei der DFT/MRCI-Rechnung |
| **molden**[36] | Visualisierung der Moleküle |
| **Jmol**[37] | Visualisierung der Moleküle |
| **DFT/MRCI**[27][28][29] | Durchführung der DFT/MRCI-Rechnungen für das Isomer Λfac im Singulett- und Triplettzustand*[2] |

*[1] Bei der Singulettoptimierung wurde eine closed shell – Rechnung durchgeführt, bei der alle Orbitale doppelt besetzt werden. Für die Triplett-Geometrie wird eine offenschalige Rechnung durchgeführt, bei der durch die Aufspaltung der Elektronen in alpha- und beta- Elektronen, ein Elektron vom HOMO ins LUMO angehoben wird.

*[2] Für die DFT/MRCI-Rechnungen wurden Tight-Parameter verwendet, sodass im ersten Durchlauf der Selektionsschwellwert auf 0,7 $E_h$ gesetzt wurde.
Im zweiten Durchlauf wurden dann alle erhaltenen Referenzkonfigurationen mit einem Gewicht von mehr als 0,003, bei einem Selektionsschwellwert von 0,8 $E_h$, verwendet.
Zudem wurden sowohl die Singulett-, als auch die Triplettgeometrien mit je 10 angeregten Wurzeln und mit einer Wurzel für den Grundzustand bei der Singulettrechnung bestimmt, sowie die unteren 40 Rumpforbitale eingefroren.

**Tabelle 3: Anzahl der CSFs**

| Singulettgeometrie | | Triplettgeometrie | |
|---|---|---|---|
| **Singulettzustand** | **Triplettzustand** | **Singulettzustand** | **Triplettzustand** |
| **637416** | **654487** | **639895** | **653640** |

**Tabelle 4: Nullpunktsschwingungsenergien der Isomere**

| Isomer | Singulett [eV] | Triplett [eV] |
|---|---|---|
| **Λfac** | **18,36** | **18,25** |
| **Δfac** | **18,36** | **18,25** |
| **Λmer** | **18,37** | **18,31** |
| **Δmer** | **18,35** | **18,26** |

## 3. Auswertung und Diskussion

Von dem Komplex Tris(1-phenyl-3-methylhexahydropyrimidin-2-yliden-C,C$^{2'}$)iridium(III) existieren vier Isomere, die sich in facial und meridional, sowie in Bild Λ und Spiegelbild Δ (optische Isomerie) einteilen lassen.

Bei den facialen und meridionalen Isomeren handelt es sich um eine Stereoisomerie, welche bei oktaedrischen Komplexen mit drei gleichartigen Liganden häufig anzutreffen ist. Der Unterschied liegt in der Anordnung der Liganden, während beim facialen Fall die Liganden auf einer Dreiecksfläche des Oktaeders sitzen, liegen die Liganden beim meridionalen Isomer im „Meridian“[39].

Die folgende Abbildung zeigt die so erhaltenen vier Isomere:

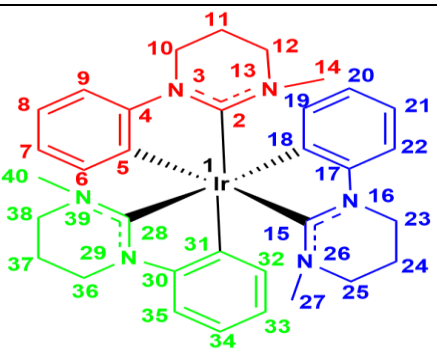
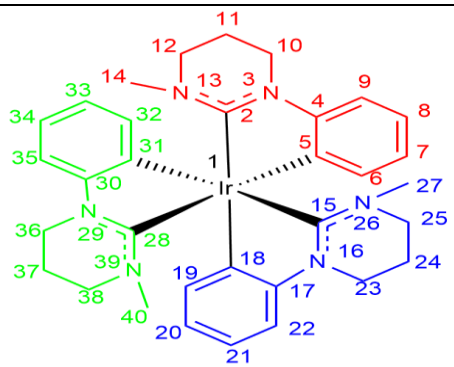
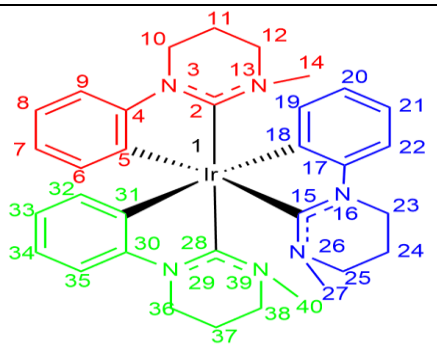
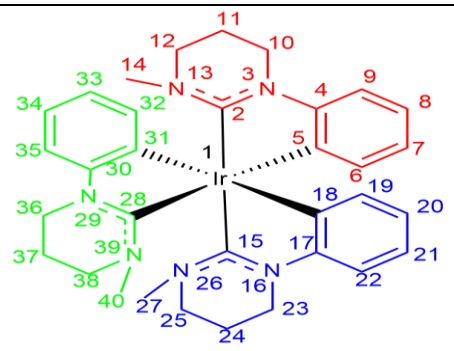
| Λfac | Δfac |
|---|---|
|  |  |
| **Λmer** | **Δmer** |
|  |  |

**Abbildung 7: Isomere des Tris(1-phenyl-3-methylhexahydropyrimidin-2-yliden-C,C$^{2'}$)iridium(III)**

Aufgrund der fehlenden Doppelbindung ist der Pyrimidinring nicht planar und so existieren des Weiteren acht Konformere, bei denen die Kohlenstoffatome C11, C24 und C37 je nach Konformer nach vorne oder nach hinten stehen.

Die Struktur der Konformere ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst, wobei der rot gekennzeichnete Ligand in Abb. 7 als Ligand 1, der blaue Ligand als Ligand 2 und der grüne Ligand als Ligand 3 bezeichnet wird:

**Tabelle 5: Strukturen der Konformere**

| Konformer | Lage der Kohlenstoffatome |
|---|---|
| 1 | C-Atom an Ligand 1 nach vorne |
| 2 | C-Atome an Ligand 1 und Ligand 2 nach vorne |
| 3 | C-Atome an allen Liganden nach vorne |
| 4 | C-Atome an allen Liganden nach hinten |
| 5 | C-Atom an Ligand 2 nach vorne |
| 6 | C-Atom an Ligand 3 nach vorne |
| 7 | C-Atome an Ligand 2 und Ligand 3 nach vorne |
| 8 | C-Atome an Ligand 1 und Ligand 3 nach vorne |
| Methyl | Methyl-Gruppen an allen Liganden um 60° gedreht (ausgehend von Konformer 4) |

Durch die unterschiedlichen Anordnungen der Kohlenstoffatome wurde bei dem Ir-Komplex die Optimierungen mit einer $C_1$-Symmetrie durchgeführt.
Die optimierten Geometrien und relativen Energien der einzelnen Konformere sind im Anhang aufgeführt.
Da nur das stabilste Konformer bevorzugt gebildet wird, behandelt diese Bachelorarbeit im Folgenden nur die vier stabilsten Konformere der Isomere, während die Ergebnisse der anderen 28 Rechnungen im Anhang zu finden sind (vgl. Tabelle A1 und A2 im Anhang).

### 3.1 Zustandsenergien der Isomere

Anhand der elektronischen Energien der optimierten Geometrien kann durch Ermittlung der niedrigsten Energie das stabilste Isomer im Singulett und im Triplett bestimmt werden, weshalb in den Tabellen 6 und 7 die Energien der stabilsten Konformere im Grundzustand und im ersten angeregten Triplettzustand, die relativen Energien in kJ/mol, sowie die Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplett aufgelistet ist.

**Tabelle 6: Energien der Isomere im Grundzustand**

| Komplex | relative Energie [eV] | relative Energie [kJ/mol] | Δ Triplett – Singulett [eV] |
|---|---|---|---|
| **Λfac (Konf. 4)** | **0** | **0** | **3,2144** |
| **Δfac (Konf. 4)** | **0,0011** | **0,1102** | **3,2172** |
| **Λmer (Konf. 5)** | **0,1370** | **13,2146** | **3,1271** |
| **Δmer (Konf. 5)** | **0,1418** | **13,6791** | **3,1387** |

**Tabelle 7: Energien der Isomere im ersten angeregten Triplettzustand**

| Komplex | relative Energie [eV] | relative Energie [kJ/mol] |
|---|---|---|
| **Λfac (Konf. 4)** | **0,1280** | **12,3432** |
| **Δfac (Konf. 4)** | **0,1320** | **12,7316** |
| **Λmer (Konf. 4)** | **0** | **0** |
| **Δmer (Konf. 3)** | **0,0050** | **0,4777** |

Es ist zu erkennen, dass im Grundzustand das Isomer Λfac am stabilsten ist und im Triplettzustand das Isomer Λmer. Zudem lässt sich feststellen, dass sich die Stabilität der meridionalen Konformere zwischen der Singulett- und der Triplettgeometrie unterscheiden, sodass das stabilste Λmer von 5 zu 4 und bei Δmer von 5 zu 3 wechselt.
Vergleicht man die relativen Energien aller Konformere der jeweiligen Isomere miteinander (siehe Tabelle A1 und A2 im Anhang), kann festgestellt werden, dass viele der Konformere eine geringere relative Energie als 0,05 eV aufweisen. Dies bedeutet, dass die Energien der Konformere fast identisch sind und somit nicht genau gesagt werden kann welches Konformer nun bevorzugt gebildet wird. Im Grundzustand sind die Energien unter den facialen Isomeren, bzw. unter den meridionalen Isomeren sehr ähnlich. Dies sind bei den facialen Isomeren die Konformere 1, 5 und 6 und bei den meridionalen Isomeren die Konformere 4, 6 und 7.
Im ersten angeregten Triplettzustand lässt sich nicht bei allen Konformeren eine entsprechende Ähnlichkeit der Energien feststellen (z.B. bei Λfac die Konfomere 5, 6, 7 und 8 und bei Δfac die Konformere 1, 5 und 6).
Hinsichtlich der optischen Isomerie für die Singulettgeometrie besteht nur ein sehr geringer energetischer Unterschied zwischen Bild und Spiegelbild, der sich im facialen Fall auf etwa $10^{-3}$ eV und im meridionalen Fall auf etwa $10^{-2}$ eV beläuft. Da der energetische Unterschied nur minimal ist, kann somit gesagt werden, dass es sich bei den Isomeren eindeutig um Bild und Spiegelbild handeln muss, da der geringe Unterschied nicht signifikant ist. Vergleicht man die Energien des Singulett- und des Triplettzustandes miteinander, fällt auf, dass der Energieunterschied der facialen Isomere nur um etwa $10^{-1}$ eV höher ist als der der meridionalen Isomere (vgl. Tab.6). Zudem ist zu erkennen, dass die Isomere im Triplettzustand untereinander energetisch wieder sehr nahe beieinander liegen und sich lediglich um einen Betrag von $10^{-2}$ eV für die facialen und $10^{-3}$ eV für die meridionalen Isomere unterscheiden. Dabei kann man auch feststellen, dass die Enantiomere der facialen Isomere einen größeren

Energieunterschied aufweisen, als die verschiedenen Konformere der meridionalen Isomere.

## 3.2 Vergleich vom Λfac-Isomer mit den anderen Isomeren im Grundzustand

### 3.2.1 Betrachtung der Bindungslängen

Es wurden sämtliche Bindungslängen der Isomere ausgemessen und hinsichtlich ihrer Differenz untereinander in der nachfolgenden Tabelle zusammengetragen, wobei nur solche Bindungen ausgewählt wurden, deren Differenz mindestens 1 pm beträgt (die restlichen Bindungslängen sind in den Tabellen A3 – A5 im Anhang zu finden).

**Tabelle 8: Bindungslänge Λfac & Λmer**

| Bindung | Λfac [Å] | Λmer [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| Ir-C2 | 2,106 | 2,075 | -0,031 | -3,1 |
| Ir-C18 | 2,077 | 2,119 | 0,042 | 4,2 |
| Ir-C15 | 2,106 | 2,119 | 0,013 | 1,3 |
| Ir-C28 | 2,106 | 2,089 | -0,017 | -1,7 |

**Tabelle 9: Bindungslänge Λfac & Δmer**

| Bindung | Λfac [Å] | Δmer [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| Ir-C2 | 2,106 | 2,073 | -0,033 | -3,3 |
| Ir-C18 | 2,077 | 2,088 | 0,011 | 1,1 |
| Ir-C15 | 2,106 | 2,091 | -0,015 | -1,5 |
| Ir-C31 | 2,077 | 2,123 | 0,046 | 4,6 |
| Ir-C28 | 2,106 | 2,134 | 0,028 | 2,8 |
| Ir-C5 | 2,077 | 2,064 | -0,013 | -1,3 |

Vergleicht man die Bindungslängen zwischen den Isomeren, fällt als erstes auf, dass die Bindungslängen der facialen Isomere nicht aufgeführt sind. Dies liegt daran, dass die Differenzen zwischen den Bindungslängen nie mehr als 0,62 pm betragen.

Beim Vergleich der Isomere Λfac und Λmer, bzw. Λfac und Δmer lassen sich lediglich Abweichungen bei den Metall-Ligand-Bindungslängen feststellen. Bei beiden Vergleichen sind die Bindungen betroffen, bei denen sich die beiden Pyrimidinringe gegenüberliegen, was bei den meridionalen Isomeren der Fall ist. Diese große Abweichung ist auf den trans-Effekt zurückzuführen, wobei die Orientierung des Dipols am Metall eine Abstoßung der negativen Liganden in trans-Stellung verursacht[41].

Es lässt sich also sagen, dass der trans-Effekt nur bei gegenüberliegenden Pyrimidinringen vorhanden ist und bei den Phenylringen keinen Einfluss hat. Dadurch

kommt es jeweils zu einer Stauchung der Bindungen Ir-C2 und Ir-C28 bei Λmer, bzw. Ir-C2 und Ir-C15 bei Δmer.

Des Weiteren lässt sich feststellen, dass die Pyrimidinringe des Λfac längere Metall-Ligand-Bindungen aufweisen als die Phenylringe.

Dies lässt sich mit dem Orbital HOMO-11 erklären (vgl. Tab. B9 im Anhang), welches einen bindenden Charakter vom Ir-Atom zu den Phenylringen zeigt und somit durch die Wechselwirkung die Bindung zu diesen verkürzt wird.

Durch die fehlende bindende Wechselwirkung bei den HOMO-11-Orbitalen der Isomere Λmer und Δmer werden die Bindungen Ir-C18 und Ir-C31 wieder länger (vgl. Tab. B13 und B15 im Anhang).

Die Verlängerung der Bindung Ir-C15 vom Λfac zum Λmer erklärt sich durch das Orbital HOMO-8 (vgl. Tab. B9 & B13 im Anhang).

Bei dem Isomer Λmer lässt sich an der entsprechenden Bindung ein Knoten feststellen, welcher beim facialen Isomer nicht mehr vorhanden ist und so durch die fehlende antibindende Wechselwirkung die Bindung des Λfac kürzer wird.

Dasselbe Verhalten lässt sich auch bei der Bindung Ir-C28 der Isomere Λfac und Δmer im HOMO-8 (vgl. Tab. B9 & B15 im Anhang) erkennen.

**Tabelle 10: experimentelle Werte für $Ir(ppy)_3$[45]**

| $Ir(ppy)_3$ | |
|---|---|
| **Bindung** | **[Å]** |
| **Ir-C(Phenyl)** | **2,035** |
| **Ir-N(Pyridin)** | **2,167** |

**Tabelle 11: experimentelle Werte für $Ir(pmb)_3$[19]**

| $Ir(pmb)_3$ | | |
|---|---|---|
| **Bindung** | **fac [Å]** | **mer [Å]** |
| **Ir-C1(Phenyl)** | **2,071** | **2,078** |
| **Ir-C2(Phenyl)** | **2,094** | **2,086** |
| **Ir-C2(Phenyl)** | **2,077** | **2,099** |
| **Ir-C1(Benzimidazol)** | **2,022** | **2,019** |
| **Ir-C2(Benzimidazol)** | **2,022** | **2,032** |
| **Ir-C3(Benzimidazol)** | **2,035** | **2,043** |

Da noch keine experimentellen Werte für den untersuchten Komplex vorliegen, werden hier die theoretischen Bindungslängen mit den experimentellen Werten ähnlicher Komplexe, wie $Ir(ppy)_3$ und $Ir(pmb)_3$ (vgl. Tabelle 10 und 11 & Tabelle B20 im Anhang) verglichen. Dabei fällt auf, dass die Bindung zum Pyridinring bei $Ir(ppy)_3$, genauso wie beim untersuchten Komplex, länger als die Bindung zum Phenylring ist, während beim $Ir(pmb)_3$ der gegenteilige Fall vorliegt. Allerdings stimmen die Bindungslängen zwischen dem Ir-Atom und dem Pyrimidinring des untersuchten Komplexes mit keinem der vergleichbaren Komplexe überein, da die Liganden dafür zu verschieden sind. Bei der Ir-C(Phenyl)-Bindung kann jedoch eine gute Übereinstimmung mit dem Komplex $Ir(pmb)_3$ beobachtet werden.
Beim Vergleich der facialen und meridionalen Isomere des untersuchten Komplex und $Ir(pmb)_3$ kann festgestellt werden, dass bei beiden Komplexen jeweils eine Ir-C(Phenyl)-Bindung beim meridionalen Isomer kürzer wird, während die anderen Bindungen länger werden. Für die Ir-C(Pyrimidin, bzw. Benzimidazol)-Bindung gilt dies ebenso, nur dass diesmal beim meridionalen Isomer eine Bindung länger wird, während sich die anderen Bindungen verkürzen (vgl. Tab. 9 und 11).

### 3.2.2 Betrachtung der Winkel

Bei der Überprüfung der Winkel konnte festgestellt werden, dass die facialen Isomere keine nennenswerten Unterschiede aufweisen, während bei den meridionalen Isomeren die größten Unterschiede zwischen den einzelnen Positionen der Liganden bestehen (siehe Tab. A6-A7 im Anhang).
Die Winkel eines perfekten Oktaeders sollten für benachbarte Liganden 90° und für gegenüberliegende Liganden 180° betragen. Dies ist allerdings bei keinem der Isomere der Fall, da die Winkel alle zwischen 77,6° und 92,2°, bzw. zwischen 167,7° und 173,9° betragen. Die Isomere bilden im Grundzustand also keine perfekten Oktaeder, sondern sind eher verzerrt. Da bei den anderen Winkeln keine Differenz höher als 2,3° liegt, werden diese aufgrund der guten Übereinstimmung in der Diskussion ausgespart (für eine vollständige Liste aller Winkel, siehe Tab. A8-A10).

### 3.2.3 Betrachtung der Diederwinkel

Es wurden die Diederwinkel der Isomere ausgemessen, wobei die Winkel mit einer Differenz von mehr als 2,5° in Tabelle A11-A13 aufgeführt sind.

Die Diederwinkel sind in zwei Arten einzuteilen, in solche, die sich aufgrund der Änderung der Ligandenlage unterscheiden (vgl. Tab. B1-B4) und solche, bei denen sich die Strukturen innerhalb der Liganden ändern. Um dies zu verdeutlichen, wurden die jeweiligen Diederwinkel mit Gelb für „Änderung der Ligandenlage“ und Grün für „Änderung der Strukturen innerhalb der Liganden“ markiert (siehe Tab. A11-A13).

Zu Anfang lässt sich allgemein sagen, dass zwischen den Isomeren Λfac und Δfac die geringsten Unterschiede zu finden sind, wobei die grün markierten Werte größere Unterschiede aufweisen als die gelben Diederwinkel.

Die gelb markierten Werten C2-N3-C4-C9 und C10-N3-C4-C5 verbinden beide den Pyrimidin- und den Phenylring des Liganden 1 (vgl. Tab.5) und resultieren aus der Spiegelung der Isomere. Durch diese Spiegelung wurden die Positionen der Ringe so verändert, dass der Phenylring des ersten Liganden an der Stelle des Phenylrings des zweiten Liganden steht (vgl. Tabelle B19).

Im Gegensatz zu den facialen Isomeren zeigen die Isomere Λfac und Λmer die meisten Unterschiede bei den Diederwinkeln, wobei es sehr viel mehr grün markierte Werte gibt, da sich diese nur im Liganden 3 voneinander unterscheiden.

Die höchste Differenz liegt hier bei dem Diederwinkel C24-C23-N16-C17 mit 21,3° und ergibt sich wieder aus der Struktur der verschiedenen Konformere. Bei dem Isomer Λfac handelt es sich um das Konformer 4, bei dem alle entsprechenden C-Atome (vgl. Tab. 5) im Liganden nach hinten zeigen, während das Isomer Λmer zum Konformer 5 zählt, bei dem am 2. Ligand das entsprechende C-Atom (vgl. Tab. 5) nach vorne zeigt. Es lässt sich zudem beobachten, dass die größeren Differenzen (größer als 6°) vor allem durch die Liganden 2 und 3 verursacht werden, wobei entweder die Diederwinkel innerhalb der Liganden des Konformers oder die Ausrichtung des Liganden beteiligt sind.

Im Vergleich zu dem anderen meridionalen Isomer liegen zwischen den Isomeren Λfac und Δmer nur sehr wenig grün markierte Winkel vor, da die Liganden von Δmer alle in Bezug auf Λfac gespiegelt sind und somit nur solche Diederwinkel grün sind, bei denen es zu Veränderungen innerhalb der Pyrimidinringe gekommen ist. Da sich auch hier wieder die Konformere 4 und 5 gegenüberstehen, werden diese Diederwinkel durch die unterschiedliche Stellung des C-Atoms am 2. Liganden verursacht (vgl. Tab. 5).

### 3.2.4 Betrachtung der Molekülorbitale

Zum Vergleich der Molekülorbitale zwischen den Isomeren werden exemplarisch die Isomere Λfac und Λmer miteinander verglichen, wobei die entsprechenden Molekülorbitale in den Tabellen B9 und B13 zu sehen sind. Es sind die Orbitale von HOMO-5 bis LUMO+4 und die $d_{x^2-y^2}$- und $d_{z^2}$-Orbitale aufgelistet, sowie zusätzlich für das Isomer Λmer die Orbitale HOMO-6, HOMO-7 und HOMO-9, da diese d-Anteile der $t_{2g}$- und $e_g$-Orbitale aufweisen.

Außerdem sind in den Tabellen A17-A18 im Anhang die Charaktere der Orbitale, sowie die Lage der Elektronendichte an den Orbitalen von HOMO-10 bis LUMO+10 aufgelistet. Die Pyrimidinringe sind dabei mit „Py“ und die Phenylringe mit „Ph“ abgekürzt.

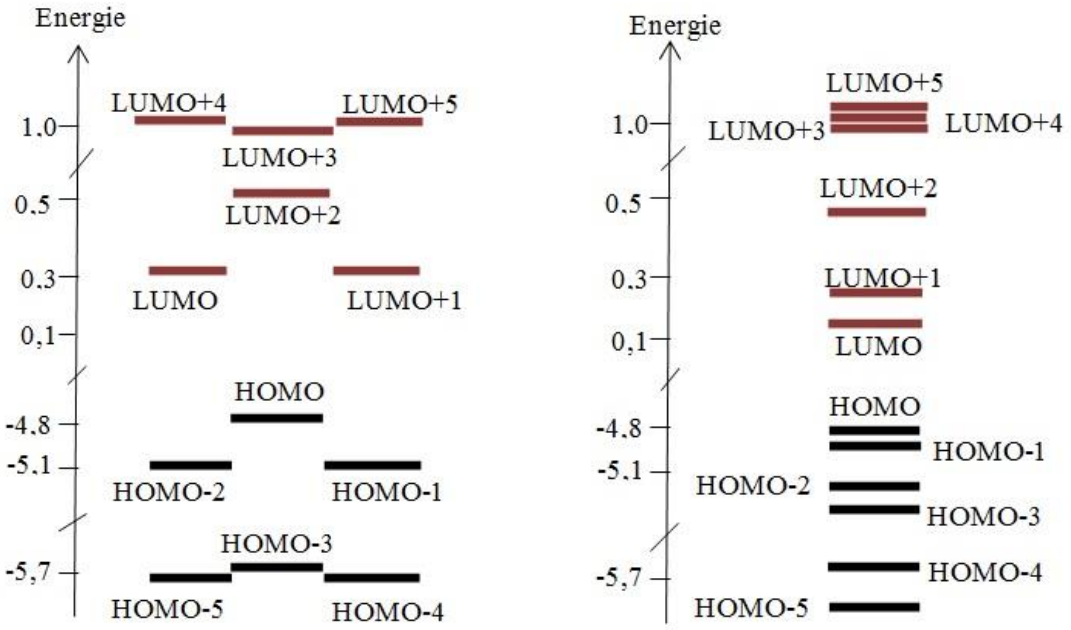



**Abbildung 8: Orbitalmuster der Isomere Λfac (links) und Λmer (rechts)**

Anhand der Tabellen und der Abbildung 8 kann man sehen, dass die Energiedifferenzen zwischen den Orbitalen sehr variieren, sodass beim Λfac zwischen den Orbitalen LUMO+5 und LUMO+4 nur ein Unterschied von $10^{-3}$ eV besteht und diese somit als entartet angesehen werden können, während sich die Orbitale LUMO+3 und LUMO+2 um 0,5 eV unterscheiden. Ebenso sind die Orbitale LUMO und LUMO+1, HOMO-1 und HOMO-2, sowie HOMO-4 und HOMO-5 entartet. Im Vergleich dazu findet sich bei dem Isomer Λmer keine Energiedifferenz, die kleiner als $10^{-2}$ eV ist, weshalb keines der Orbitale als entartet charakterisiert werden kann.

Der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO beläuft sich bei Λfac auf 5,14 eV und bei Λmer auf 4,85 eV und ist bei beiden Isomeren somit im Vergleich größer als der Unterschied zwischen den anderen benachbarten Orbitalen.

Die 11 höchsten besetzten Orbitale besitzen beim Λfac alle d-Anteile, während die niedrigsten unbesetzten Orbitale vornehmlich keine d-Anteile aufweisen (Ausnahme LUMO+1), sodass diese als fast reine Ligandenorbitale bezeichnet werden können.

Beim Isomer Λmer lässt sich ein ähnliches Bild erkennen, abgesehen von einer Ausnahme LUMO+2, welches auch geringe d-Anteile aufweist.

Aufgrund der Kristallfeldtheorie (vgl. Abschnitt 2.3.1) teilen sich die Orbitale mit d-Charakter in $t_{2g}$- und $e_g$-Orbitale auf, wobei die $e_g$-Orbitale bei höheren Energien liegen. Die Orbitale der Isomere, welche d-Anteile besitzen, weisen allerdings alle $t_{2g}$-Anteile auf, weshalb die Orbitale nicht fest zugeordnet werden können. Dies gilt ebenso für die $e_g$-Orbitale. Diese Abweichung von der Kristallfeldtheorie ist auf die Erweiterung zur Ligandenfeldtheorie[22] zurückzuführen, welche die elektronische Struktur der Liganden berücksichtigt. Dabei kommt es durch die energetische Wechselwirkung zwischen den Orbitale der Liganden und den Orbitalen des Zentralatoms zu einer Kombination aus $t_{2g}$, bzw. $e_g$-Orbitalen und Ligandenorbitalen, welche in den Abbildungen B9 und B13 zu sehen sind. Die Orbitale mit $e_g$-Anteile können bei den höheren unbesetzten Orbitalen erkannt werden (z.B .LUMO+28 und LUMO+29, bzw. LUMO+22 und LUMO+26), welche etwa 9 eV oberhalb der Orbitale mit $t_{2g}$-Charakter liegen. Dieser große Abstand ist darauf zurückzuführen, dass die NHC-Liganden einen starken σ-Donor- und π-Akzeptor-Charakter besitzen, wodurch eine besonders große Ligandenfeldstärke und somit Aufspaltung entsteht[21].

Es ist zu erkennen, dass sich die Elektronendichte bei höheren LUMO-Orbitalen zunehmend auf die Phenylringe verlagert, während bei den HOMO-Orbitalen die Elektronendichte tendenziell gleichmäßig auf alle Ringe verteilt ist.

### 3.3 Vergleich der Isomere im Singulett- und Triplettzustand

#### 3.3.1 Betrachtung der Bindungslängen

In diesem Abschnitt werden die Bindungslängen aller Isomere im Singulett- und im Triplett-Zustand miteinander verglichen. Dazu wurden in den Tabellen A21-A24 (siehe Anhang) alle Bindungslängen aufgelistet, deren Differenz im Singulett und Triplett mindestens 1 pm beträgt. Es fällt direkt auf, dass sich deutlich mehr Bindungen unterscheiden als bei den Isomeren im Singulett, was mit der Verzerrung der Geometrie erklärt werden kann. Dabei kommt es zu einer Streckung entlang der z-Achse (vgl. Tab. B17), wodurch die Bindungen Ir-C18 und Ir-C28 (für Λfac) um je 1 pm, bzw. 1,6 pm länger wurden. Diese Streckung ist auf den Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.3.2), wobei im Triplett-Zustand das Orbital $d_{x^2-y^2}$ einfach besetzt und somit die Wechselwirkung zu den Liganden in z-Richtung geschwächt wird. Außerdem werden die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und $d_{z^2}$ energetisch abgesenkt, wodurch diese Wirkung noch verstärkt wird.

Bei den Metall-Ligand-Bindungen stechen die Bindungen Ir-C15 und Ir-C31 hervor, welche beide eine Differenz von etwa 4 pm vorweisen. Dies liegt an der unterschiedlichen Elektronenverteilung im LUMO, während die Elektronendichte am Pyrimidinring des zweiten Liganden vom Singulett- zum Triplettzustand abnimmt und so die Bindung geschwächt, bzw. verlängert wird, verlagert sich die Elektronendichte des Triplett-Zustandes deutlich auf den Phenylring des dritten Liganden, wodurch die Bindung Ir-C31 gestärkt und verkürzt wird.

Die Verlagerung im LUMO ist auch Ursache für die größte Differenz zwischen N29-C30 von 7,6 pm, sowie für die Differenz von 2,5 pm bei der Bindung C34-C35. Auffällig ist zudem, dass alle Bindungen, die zum Pyrimidinring des dritten Liganden gehören, länger geworden sind, ebenso durch das LUMO-Orbital verursacht wird, denn dort nimmt die Elektronendichte am Pyrimidinring vom Singulettzustand zum Triplettzustand ab.

Die Differenzen beim Singulett- und Triplettzustand des Isomers Δfac sind alle durch dieselben Ursachen wie bei Λfac zu erklären, nur dass hier die z-Achse in Richtung des Pyrimidinring des ersten Liganden zeigt und dementsprechend alle Veränderungen, die durch das Orbital $d_{x^2-y^2}$, sowie das LUMO-Orbital verursacht wurden, nun auf diesen Liganden übertragen werden können. Beim Vergleich des Isomers Λmer erkennt man auch eine durch den Jahn-Teller-Effekt verursachte Streckung der Bindungen Ir-C18

und Ir-C31. Außerdem ist bei Orbital $d_{x^2-y^2}$ eine Verringerung der Elektronendichte am Ir-Atom festzustellen, wodurch es ebenso zu einer Verlängerung der Bindung Ir-C15 kommt. Wie bei den Isomeren zuvor findet man eine Verlängerung der Bindungen innerhalb des Pyrimidinring des zweiten Liganden. Die Verlängerung der Bindungen kann wieder genauso mit dem LUMO-Orbital erklärt werden, wie die anderen Isomere, nur dass hier keine Verlagerung der Elektronendichte auf den Phenylring stattfindet.
Die Änderungen der Bindungen des ersten Phenylrings erklären sich durch die Anregung vom HOMO ins LUMO, denn in der Singulettgeometrie zieht die Elektronendichte von diesem Ring im LUMO ab, wodurch die Bindungen verlängert werden.
Für das Isomer Δmer gilt dasselbe, abgesehen davon, dass diesmal die Bindungen des Liganden 3 verlängert werden und die Verkürzung der Bindung N29-C30 durch ein stark antibindendes Orbital im HOMO und LUMO der Triplettgeometrie verursacht wird.

### 3.3.2 Betrachtung der Winkel

Die Winkel wurden sowohl für den Grundzustand, als auch für den $T_1$-Zustand aller Isomere gemessen (siehe Tab. A29-A32 im Anhang). Dabei konnte festgestellt werden, dass auch in der Triplett-Geometrie kein perfektes Oktaeder vorliegt, da für keinen der entsprechenden Winkel ein Wert von 90°, bzw. 180° besteht. Im Gegensatz zu den Isomeren untereinander, liegen beim Vergleich mit dem Triplett-Zustand Winkel mit einer Differenz von mehr als 2,5° vor, wobei es sich jeweils um Winkel der Liganden handelt, bei denen sich am Pyrimidinring die Bindungen verkürzt haben.

### 3.3.3 Betrachtung der Diederwinkel

Genauso wie die Winkel wurden auch die Diederwinkel vermessen und alle Werte, die größer als 2,5° sind in eine Tabelle eingetragen (siehe Tab. A37-A40 im Anhang).
Zu Beginn kann direkt festgestellt werden, dass das Isomer Λfac insgesamt weniger Diederwinkel mit einer großen Differenz aufweist als die anderen Isomere.
In der Tabelle sind diejenigen Winkel orange markiert, bei denen, wie schon in Abschnitt 3.3.1 gesehen, die Bindungslängen bestimmter Liganden verkürzt wurden, was somit auch eine Veränderung der Diederwinkel zur Folge hat.

Beim Isomer Λfac ergibt sich die größte Differenz für den Winkel Ir-C28-N39-C40 mit 56,8°. Wie man in den Tabellen B1 und B5 (siehe Anhang) sehen kann, ist das Kohlenstoffatom C38 in der Triplett-Geometrie nach vorne geklappt, sodass auch für die Methyl-Gruppe eine nach vorne geneigte Position entsteht. In Tabelle A38 ist zudem gut zu erkennen, dass alle großen Differenzen (größer als 10°) auf dieser Strukturänderung beruhen, während die wenigen anderen Diederwinkel (weiß markiert) nur einen vergleichsweise geringen Unterschied aufweisen.

Das Isomer Δfac besitzt deutlich mehr unterschiedliche Diederwinkel, wobei allerdings solche vom ersten Liganden meist wieder die größten Differenzen zeigen. Der Winkel mit der höchsten Differenz ist, hat wie beim Λfac die Ursache, dass sich das Kohlenstoffatom C12 am ersten Liganden verlagert hat und so auch die Methyl-Gruppe nach vorne geneigt ist. Die Rückwärtsneigung des C12-Atoms hat zur Folge, dass der Phenylring des dritten Liganden sich nach links neigt, um dem Pyrimidinring auszuweichen, wodurch an diesem Liganden ebenso deutliche Unterschiede bei den Winkeln zu sehen sind.

Beim Isomer Λmer werden wieder sehr viele Änderungen durch die Verkürzung der Bindungslängen am zweiten Liganden verursacht, wobei hier auch ein Wechsel der Konformere stattfand, sodass im Gegensatz zur Singulettgeometrie das Atom C24 im Triplett nach hinten verschoben wurde. Dieser Umstand ist auch gut in den Tabellen B3 und B7 zu erkennen und hat alle in der Tabelle orange markierten Winkeldifferenzen zur Folge.

Das letzte Isomer Δmer weist fast genauso viele Unterschiede bei Diederwinkeln des dritten Liganden auf (orange markiert) wie bei den anderen Liganden. Dies liegt daran, dass die Triplettgeometrie als Konformer 3 charakterisiert ist, sodass alle entsprechenden Kohlenstoffatome in den Liganden nach vorne geneigt wurden. Dadurch werden Atome wie C12, C25, C38 und die Methyl-Gruppen stark in andere Richtungen ausgelenkt und somit auch die Diederwinkel verändert (siehe Tab. B4 & B8 im Anhang).

### 3.3.4 Betrachtung der Molekülorbitale

Zum Vergleich der Molekülorbitale zwischen der Singulett- und Triplettgeometrie, wird im Folgenden das Isomer Λfac im Singulett- und Triplettzustand diskutiert (siehe Tabellen B9 und B10 im Anhang).

Es sind die Orbitale von HOMO-4 bis LUMO+4 und die $d_{x^2-y^2}$- und $d_{z^2}$- Orbitale aufgelistet, sowie zusätzlich für das Isomer im Singulett das Orbital HOMO-5 und für das Isomer im Triplett die Orbitale HOMO-7 und HOMO-10, da diese d-Anteile der $t_{2g}$-Orbitale aufweisen. Außerdem sind in den Tabellen A17 & A45 im Anhang die Charaktere der Orbitale, sowie die Lage der Elektronendichte an den Orbitalen von HOMO-10 bis LUMO+10 aufgelistet. Die Pyrimidinringe sind dabei mit „Py“ und die Phenyl-Ringe mit „Ph“ abgekürzt.

Es fällt auf, dass die Orbitale bei der Triplettgeometrie bis zum HOMO-1 bei niedrigeren Energien liegen als bei der Singulettgeometrie und erst ab HOMO-2 höher liegen. Außerdem liegen bei der Triplettgeometrie keine entarteten Orbitale vor, da immer mindestens eine Energiedifferenz von $10^{-2}$ eV festzustellen ist.

Die besetzten Orbitale weisen bei beiden Geometrien sowohl Elektronendichte am Schwermetallatom als auch an der Liganden auf. Bei den unbesetzten Orbitalen ist auffällig, dass diese bei der Singulettgeometrie fast ausschließlich π*-Charaktere zeigen, während bei der Triplettgeometrie die Orbitale LUMO bis LUMO+4 d-Anteile besitzen (siehe Tab. A17 & A45 im Anhang).

### 3.4 Anregungen und Übergänge

Es wurden DFT/MRCI-Rechnungen für das Isomer Λfac in der Singulett- und Triplettgeometrie gemacht, da dieses das stabilste der Isomere ist. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden beide Geometrien mit je 11 Wurzeln für die Singulettanregung und mit 10 Wurzeln für die Triplettanregung durchgeführt.
Die Tabellen 12 bis 15 zeigen die Singulettanregungen und Triplettanregungen an der Singulettgeometrie und an der Triplettgeometrie.

**Tabelle 12: Singulettanregungen an der Singulettgeometrie**

| Übergang | Konfiguration | Anteil Wellenfunktion | ΔE [eV] | ΔE [nm] | f(L) |
|---|---|---|---|---|---|
| GZ | | 0,969 | | | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | HOMO → LUMO+1 | 0,646 | 4,04 | 307 | 0,01656 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | HOMO → LUMO | 0,650 | 4,05 | 307 | 0,01647 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | HOMO → LUMO+2<br>HOMO-2 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+1 | 0,338<br>0,160<br>0,160 | 4,26 | 291 | 0,09343 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO+1 | 0,202<br>0,189 | 4,43 | 280 | 0,05438 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO | 0,182<br>0,173 | 4,45 | 279 | 0,04865 |
| $S_0 \rightarrow S_6$ | HOMO → LUMO+2<br>HOMO-2 → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO | 0,112<br>0,109<br>0,102 | 4,54 | 273 | 0,00752 |
| $S_0 \rightarrow S_7$ | HOMO → LUMO+6 | 0,137 | 4,63 | 268 | 0,00051 |
| $S_0 \rightarrow S_8$ | HOMO-1 → LUMO+2<br>HOMO-1 → LUMO | 0,109<br>0,105 | 4,67 | 266 | 0,02432 |
| $S_0 \rightarrow S_9$ | HOMO-2 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO+2 | 0,113<br>0,106<br>0,104 | 4,68 | 265 | 0,02641 |
| $S_0 \rightarrow S_{10}$ | HOMO-2 → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO<br>HOMO → LUMO+2 | 0,122<br>0,122<br>0,120<br>0,119<br>0,110 | 4,81 | 258 | 0,06819 |

**Tabelle 13: Triplettanregungen an der Singulettgeometrie**

| Übergang | Konfiguration | Anteil Wellenfunktion | ΔE [eV] | ΔE [nm] |
|---|---|---|---|---|
| $S_0 \rightarrow T_1$ | HOMO → LUMO+1<br>HOMO → LUMO | 0,184<br>0,117 | 3,56 | 349 |
| $S_0 \rightarrow T_2$ | HOMO → LUMO<br>HOMO → LUMO+1 | 0,186<br>0,124 | 3,56 | 348 |
| $S_0 \rightarrow T_3$ | HOMO-2 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO → LUMO+2 | 0,127<br>0,117<br>0,108 | 3,58 | 346 |
| $S_0 \rightarrow T_4$ | HOMO → LUMO | 0,155 | 3,89 | 318 |
| $S_0 \rightarrow T_5$ | HOMO → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO+6 | 0,137<br>0,101 | 3,90 | 318 |
| $S_0 \rightarrow T_6$ | HOMO → LUMO+2 | 0,129 | 3,91 | 317 |
| $S_0 \rightarrow T_7$ | HOMO-5 → LUMO | 0,092 | 4,10 | 303 |
| $S_0 \rightarrow T_8$ | HOMO → LUMO+1 | 0,112 | 4,10 | 303 |
| $S_0 \rightarrow T_9$ | HOMO-4 → LUMO | 0,103 | 4,13 | 300 |
| $S_0 \rightarrow T_{10}$ | HOMO-6 → LUMO | 0,079 | 4,17 | 297 |

**Tabelle 14: Singulettanregungen an der Triplettgeometrie**

| Übergang | Konfiguration | Anteil Wellenfunktion | ΔE [eV] | ΔE [nm] | f(L) |
|---|---|---|---|---|---|
| GZ | | 0,963 | 0,81 | | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | HOMO → LUMO | 0,734 | 3,55 | 349 | 0,05474 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | HOMO-1 → LUMO | 0,532 | 4,13 | 300 | 0,05805 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | HOMO-2 → LUMO | 0,492 | 4,18 | 297 | 0,02036 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | HOMO-3 → LUMO | 0,616 | 4,58 | 271 | 0,10413 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | HOMO → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO+1 | 0,455<br>0,130 | 4,76 | 260 | 0,02289 |
| $S_0 \rightarrow S_6$ | HOMO → LUMO+2<br>HOMO-1 → LUMO+2 | 0,405<br>0,125 | 4,98 | 249 | 0,02599 |
| $S_0 \rightarrow S_7$ | HOMO-4 → LUMO<br>HOMO-2 → LUMO | 0,418<br>0,137 | 5,08 | 244 | 0,01029 |
| $S_0 \rightarrow S_8$ | HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-5 → LUMO | 0,208<br>0,146 | 5,12 | 242 | 0,03219 |
| $S_0 \rightarrow S_9$ | HOMO-2 → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-6 → LUMO | 0,156<br>0,113<br>0,103 | 5,20 | 238 | 0,07452 |
| $S_0 \rightarrow S_{10}$ | HOMO-1 → LUMO+2<br>HOMO → LUMO+2<br>HOMO-2 → LUMO+1 | 0,183<br>0,124<br>0,124 | 5,22 | 238 | 0,05532 |

**Tabelle 15: Triplettanregungen an der Triplettgeometrie**

| Übergang | Konfiguration | Anteil Wellenfunktion | ΔE [eV] | ΔE [nm] |
|---|---|---|---|---|
| $S_0 \rightarrow T_1$ | HOMO → LUMO | 0,867 | 3,23 | 384 |
| $S_0 \rightarrow T_2$ | HOMO-1 → LUMO | 0,605 | 3,82 | 325 |
| $S_0 \rightarrow T_3$ | HOMO-2 → LUMO | 0,516 | 4,03 | 308 |
| $S_0 \rightarrow T_4$ | HOMO-3 → LUMO | 0,647 | 4,24 | 292 |
| $S_0 \rightarrow T_5$ | HOMO-2 → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO → LUMO+1 | 0,165<br>0,158<br>0,110 | 4,41 | 281 |
| $S_0 \rightarrow T_6$ | HOMO-1 → LUMO+2<br>HOMO-2 → LUMO+1 | 0,130<br>0,122 | 4,45 | 279 |
| $S_0 \rightarrow T_7$ | HOMO → LUMO+8<br>HOMO-1 → LUMO+2 | 0,169<br>0,105 | 4,52 | 274 |
| $S_0 \rightarrow T_8$ | HOMO → LUMO+7<br>HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-7 → LUMO | 0,189<br>0,126<br>0,014 | 4,63 | 268 |
| $S_0 \rightarrow T_9$ | HOMO-1 → LUMO+4 | 0,195 | 4,75 | 261 |
| $S_0 \rightarrow T_{10}$ | HOMO-1 → LUMO+4<br>HOMO-2 → LUMO+4<br>HOMO-2 → LUMO+6 | 0,195<br>0,104<br>0,104 | 4,78 | 259 |

Die Energiedifferenzen und die Wellenlängen in den oberen Tabellen beziehen sich alle auf den $S_0$-Zustand an der Singulettgeometrie.

In den nachfolgenden Abbildungen sind die MO-Diagramme (Abb. 9 und 10) zusehen, wobei nur die Orbitale aufgeführt sind, bei denen der Anteil an den Übergängen mindestens 10 % beträgt. Diese Orbitale sind bei der Singulettanregung an der Singulettgeometrie LUMO+2 – HOMO-2 (inklusive LUMO+6) und für die Triplettgeometrie LUMO+2 – HOMO-6. Diese Orbitale wurden durch eine MRCI-Rechnung mit dem Funktional BH-LYP erzeugt. Eine detaillierte Beschreibung der Orbitale ist in den Tabellen A49 und A50 im Anhang zu sehen.

Darüber hinaus zeigt die Abbildung 11 die Lage der Zustände an der Singulett- und Triplettgeometrie, welche sich aus den Tabellen 12 – 15 ergeben.

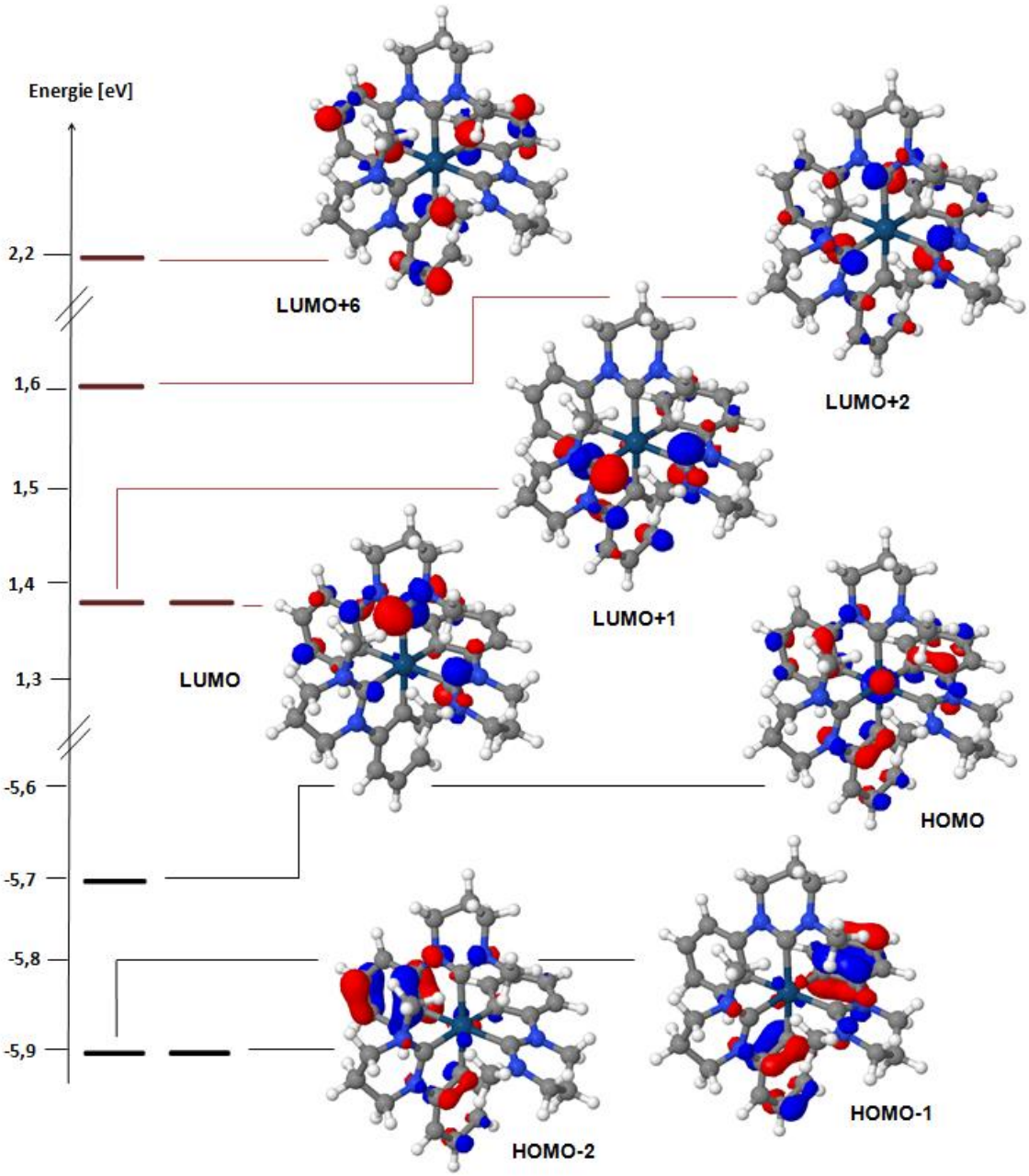



**Abbildung 9: MO-Diagramm des Λfac an der Singulettgeometrie bei Verwendung des Funktionals BH-LYP**

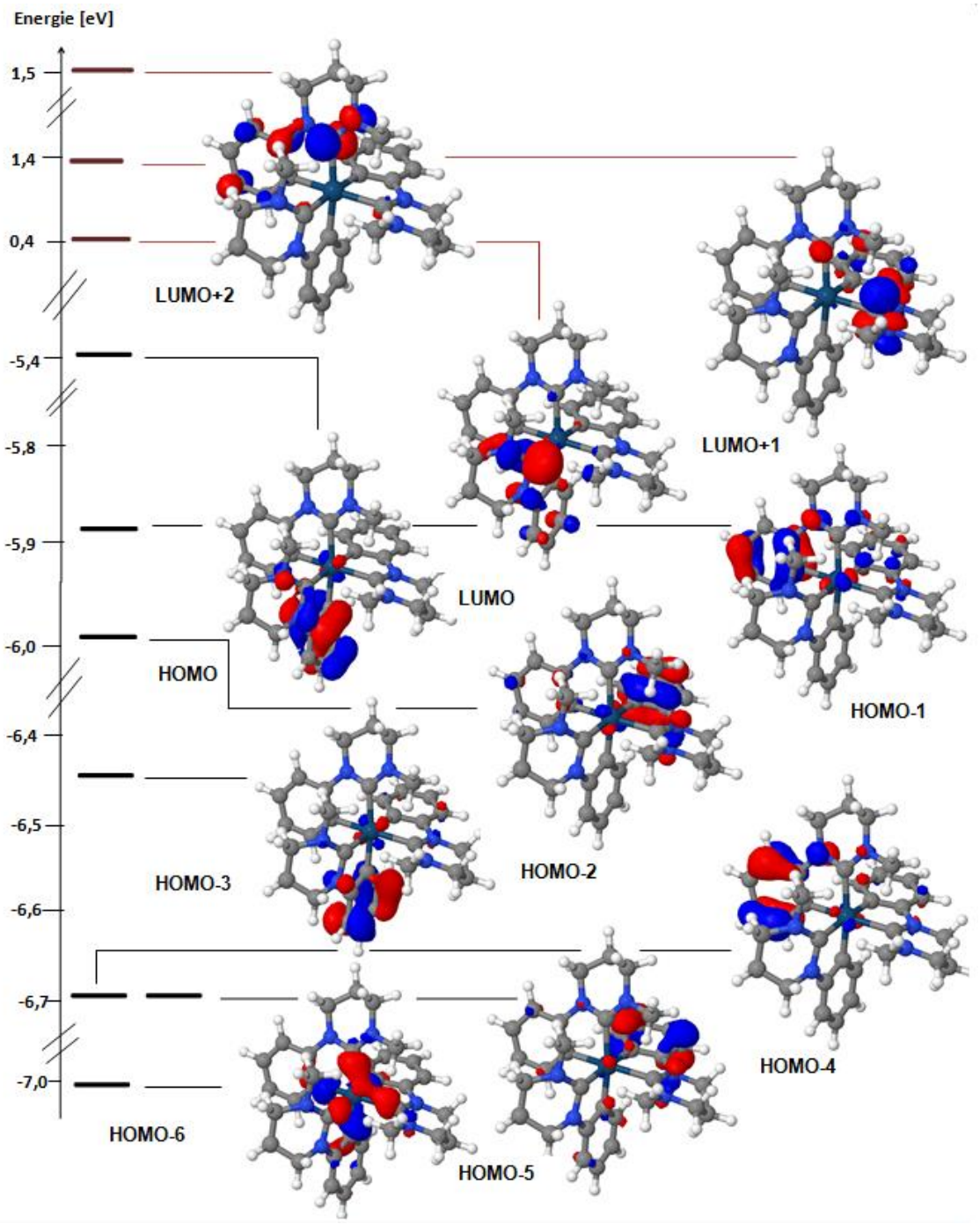



**Abbildung 9: MO-Diagramm des Λfac an der Triplettgeometrie bei Verwendung des Funktionals BH-LYP**

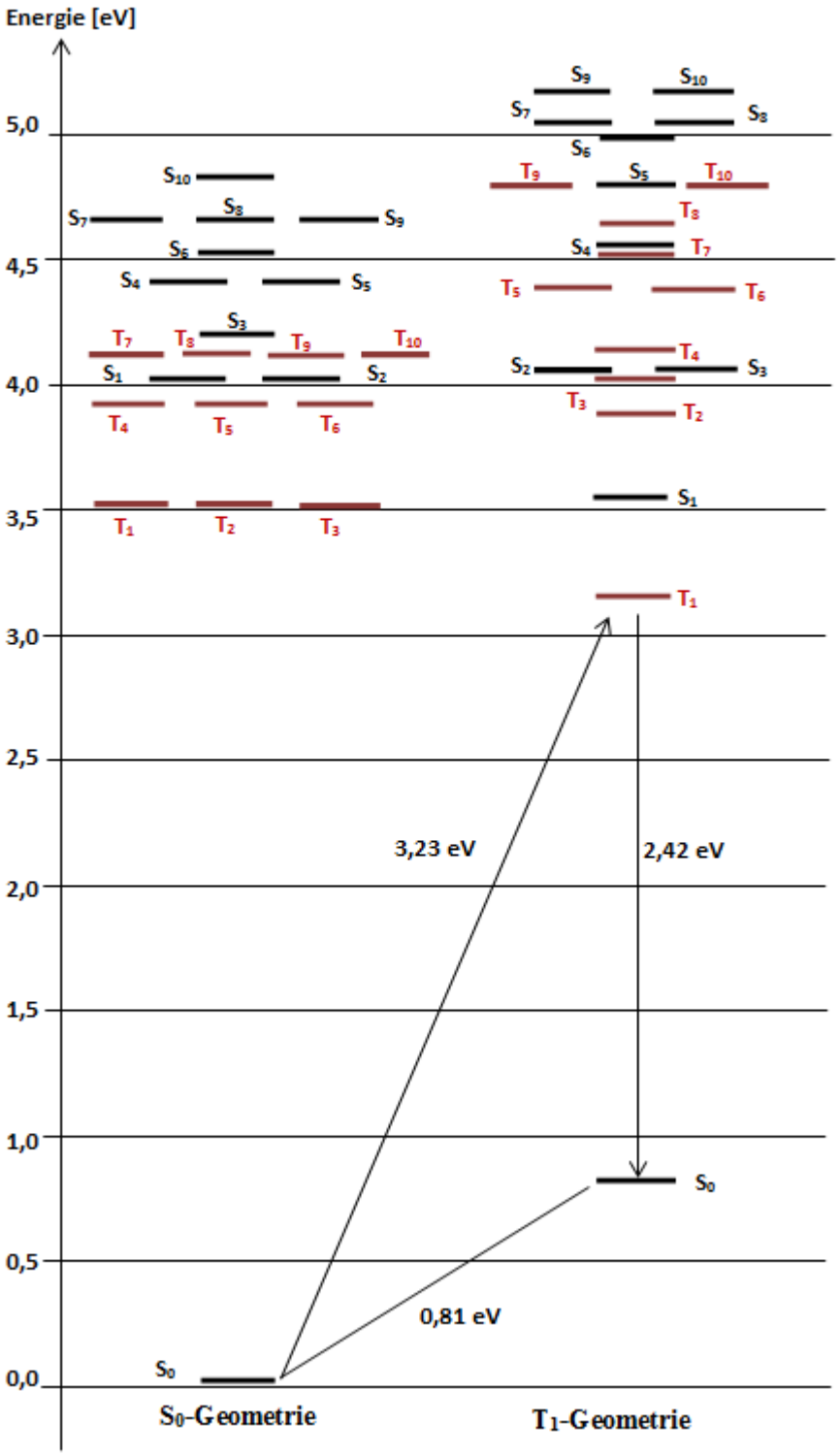



**Abbildung 11: Lage der Zustände an der Singulett- und Triplettgeometrie**

Anhand der MO-Diagramme kann man erkennen, dass die Orbitale alle (ausgenommen LUMO+2 und LUMO+6 bei der Singulettgeometrie und LUMO+2 bei der Triplettgeometrie) sowohl Elektronendichte an dem Metallatom, als auch an den Liganden aufweisen. Die Orbitale weisen also d- und π- Charakter, bzw. d*- und π*-Charakter auf, abgesehen von LUMO+2 und LUMO+6, die bei der Singulettgeometrie und LUMO+2, das bei der Triplettgeometrie reine π*-Orbitale sind. Daher kann man sagen, dass es bei beiden Geometrien zu LC-, MLCT- und zu MC-Übergängen kommt, da die Elektronendichte sich zum Beispiel beim HOMO → LUMO - Übergang vom Ir-Atom auf die Liganden verschiebt oder innerhalb der Liganden, bzw. des Schwermetallatoms verändert.

Eine weitere Auffälligkeit ist, dass der $S_1$-Zustand und der $S_2$-Zustand an der Singulettgeometrie entartet sind, ebenso wie die Orbitale LUMO und LUMO+1, weshalb der $S_1$-Zustand über einen HOMO → LUMO+1 - Übergang erreicht wird, während im Triplett ein HOMO → LUMO-Übergang stattfindet. Der HOMO → LUMO-Übergang an der Singulettgeometrie von $S_0 \rightarrow S_2$ zeigt zudem den größten Anteil an der Wellenfunktion, ebenso wie derselbe Übergang im Triplett (ausgenommen der Grundzustand).

Die Übergangswahrscheinlichkeit kann anhand der Oszillatorstärke f(L) festgestellt werden, wobei ein Wert von f(L) zwischen 0,1 und 1 als heller, bzw. intensiver Übergang charakterisiert wird (vgl. Tabellen 12 und 14). Es fällt auf, dass für die Singulettgeometrie keine der in der Tabelle 12 aufgeführten Oszillatorstärken in diesen Wertebereich hineinfallen, allerdings sehr nahe daran heranreichen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Übergängen formal um verbotene Übergänge handelt (vgl. Abschnitt 2.1.3), die meist eine Oszillatorstärke unterhalb von 0,1 aufweisen. Außerdem wurden die Rechnungen mit nur 10 angeregten Wurzeln durchgeführt, weshalb bei einer höheren Anzahl an Wurzeln auch höhere Oszillatorstärken erhalten werden können. Es fällt auf, dass die Übergänge, bei denen eine HOMO → LUMO+2-Konfiguration vorliegt, die höchsten Werte für die Oszillatorstärke an der Singulettgeometrie aufweisen (vgl. Tabelle 12 Übergang $S_0 \rightarrow S_3$ und $S_0 \rightarrow S_{10}$). Dieser Übergang findet zwischen einem Orbital mit d- und π-Charakter und einem Orbital mit reinem π*-Charakter statt. Es handelt sich also um einen LC-Übergang und einen sehr starken MLCT-Übergang, da die gesamte Elektronendichte am Schwermetallatom auf die Liganden verteilt wird. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass MC-Übergänge geringere Oszillatorstärken, aufgrund des verbotenen d → d*-Überganges, besitzen.

Anhand der Abbildung 11 kann man die Veränderung der Lage der Singulett-und Triplettzustände sehen, welche durch die Änderung der Singulett- in die Triplettgeometrie entsteht. Es fällt auf, dass fast alle Singulett- und Triplettzustände energetisch angehoben wurden, abgesehen von den Zuständen $S_1$ und $S_3$, sowie dem Zustand $T_1$. Die Energiedifferenz zwischen den Grundzuständen beträgt dabei 0,81 eV.
Durch die Erhöhung des Grundzustandes an der Triplettgeometrie und der Senkung des ersten angeregten Triplettzustand $T_1$ wurde die Energiedifferenz zwischen diesen im Vergleich zur Singulettgeometrie um mehr als 1 eV erniedrigt, was zur einer vertikalen Emissionsenergie von 2,42 eV führt. Diese Energie entspricht einer Wellenlänge von 513 nm, weshalb die Emission des Isomers im grünen Spektralbereich stattfindet.
Bei der Singulettgeometrie ist festzustellen, dass die Triplettzustände alle untereinander entartet sind ($T_1$ bis $T_3$, $T_4$ bis $T_6$ und $T_7$ bis $T_{10}$). Diese Entartung entfällt bei der Triplettgeometrie (abgesehen von $T_5$ und $T_6$, sowie $T_9$ und $T_{10}$). Im Gegensatz dazu sind bei den Singulettzuständen die Zustände $S_1$ und $S_2$, $S_4$ und $S_5$, sowie $S_7$ bis $S_9$ an der Singulettgeometrie und $S_2$ und $S_3$, $S_7$ und $S_8$, sowie $S_9$ und $S_{10}$ an der Triplettgeometrie entartet.
Allgemein kann festgehalten werden, dass die Zustände an der $T_1$-Geometrie größere energetische Differenzen aufweisen und die Zustände $S_1$ und $T_1$ um etwa 0,5 eV und 0,3 eV deutlich abgesenkt wurden, während sich der Grundzustand energetisch anhebt.
Der Abstand vom Grundzustand der Singulettgeometrie zum $T_1$-Zustand der Triplettgeometrie beträgt 3,23 eV und entspricht der adiabatischen Energie der Verbindung.

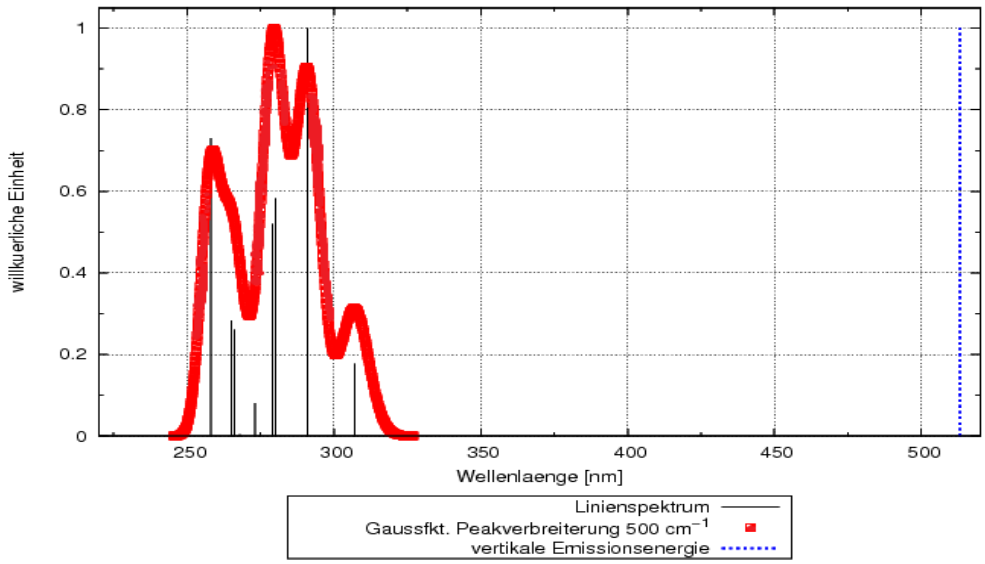



**Abbildung 10: Vertikales Anregungsspektrum an der Singulettgeometrie und Emissionspeak**

In Abbildung 12 sind das vertikale Anregungsspektrum an der Singulettgeometrie, sowie der Emissionspeak zu sehen.

Im Spektrum ist die Oszillatorstärke (auf 1 normiert) gegen die Wellenlänge aufgetragen, sodass sich ein Linienspektrum und ein gaußverbreitertes Spektrum (rot) ergibt, welches mit einer Halbwertsbreite von 500 $cm^{-1}$ erstellt wurde.

Es lässt sich feststellen, dass das Maximum bei etwa 280 nm liegt (vgl. Tabelle 12) und eine fast ebenso große Schulter bei etwa 290 nm zu finden ist. Zwei weitere deutliche Erhebungen zeigen sich bei ca. 250 nm und 308 nm.

Der blaue Peak in Abb. 12 entspricht der Emission, welche willkürlich auf 1 gesetzt wurde und eine Wellenlänge von 513 nm aufweist.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Isomere und Konformere des Komplexes Tris(1-phenyl-3-methylhexahydropyrimidin-2-yliden-C,$C^{2'}$)iridium(III) im Hinblick auf ihre Stabilität im Grundzustand und im ersten angeregten Triplettzustand untersucht. Durch das fehlende konjugierte System an den Pyrimidinringen ergibt sich eine $C_1$-Symmetrie, aus der acht Konformere resultieren, welche je nach Isomer eine andere Struktur aufweisen. Das Konformer Nummer 4 konnte bei den meisten Isomeren im Grundzustand als das stabilste ausgemacht werden, wobei das Isomer Λfac als stabilster Komplex ermittelt werden konnte. Zwischen den Isomeren konnten deutliche Differenzen in der Struktur festgestellt werden, welche sich zum einen aus der unterschiedlichen Lage der Liganden und zum anderen aus den Änderungen der Ligandenstruktur der verschiedenen Konformere ergibt. Trotz der großen Abweichungen in der Geometrie, die auch bei den Triplettgeometrien sehr ausgeprägt sind, liegen die Energien der Zustände $S_0$ & $T_1$ und die Orbitalenergien der Komplexe mit einer Differenz von nur wenigen Elektronenvolt sehr dicht beieinander. Anhand der DFT/MRCI-Rechnungen konnte festgestellt werden, dass die Isomere im Grundzustand und im Triplettzustand LC-, MLCT- und MC-Übergänge durchführen.

Für das stabilste Isomer Λfac hat sich ergeben, dass an der Singulettgeometrie die Übergänge aufgrund der geringen Anzahl an angeregten Wurzeln unterhalb des Bereiches für helle Übergänge liegen und dass der HOMO → LUMO+2-Übergang die höchsten Werte für die Oszillatorstärke aufweist. Außerdem konnte eine vertikale Emissionsenergie von 513 nm bestimmt werden, welche zu einer Phosphoreszenz im grünen Spektralbereich führt und auf die Absenkung des $T_1$-Zustandes, sowie der energetischen Erhöhung des Grundzustandes an der Triplettgeometrie zurückzuführen ist. Es muss allerdings bedacht werden, dass dabei die Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt wurde.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse kann gesagt werden, dass sich der untersuchte Komplex nicht für die Anwendung als blauer Triplettemitter bei OLEDs eignen wird, da er im grünen Spektralbereich emittiert. Diese Prognose kann allerdings durch nachführende Untersuchungen widerlegt werden, da die Spin-Bahn-Kopplung einen deutlichen Unterschied bezüglich der Emission zeigen wird und daher eine Spin-Bahn-CI-Rechnung durchgeführt werden sollte. Zudem kann als weiterführende Arbeit die Lebensdauer des Komplexes untersucht werden, um eine Aussage über die Effizienz als

Triplettemitter treffen zu können. Außerdem wurde die DFT/MRCI-Rechnung in dieser Arbeit lediglich mit 10 angeregten Wurzeln durchgeführt, weshalb durch eine Rechnung mit einer größeren Anzahl von Wurzeln mehr Zustände in die Ergebnisse einbezogen werden können. Ein weiterer wichtiger Punkt für zukünftige Arbeiten ist die Synthese des Komplexes, um durch Analyseverfahren die Genauigkeit der theoretischen Ergebnisse überprüfen zu können. Des Weiteren ist der Einbezug von verschiedenen Lösungsmitteln in die Rechnungen möglich, sowie die Berechnung eines Franck-Condon-Profils mit dem Programm VIBES.

Da der Komplex eine zu niedrige Emissionsenergie besitzt, kann darüber hinaus eine Veränderung der Liganden in Betracht gezogen werden (vgl. Abschnitt 2.3).

Abschließend kann gesagt werden, dass der Ir-NHC-Komplex zwar nicht im gewünschten Wellenlängenbereich emittiert, es aber noch viele weiterführenden Untersuchungen gibt (siehe oben), die die Eignung als blauer Triplettemitter feststellen können.

## 5. Literaturverzeichnis


[1] ELSCHENBROICH, C. *Organometallchemie.* Teubner Studienbücher Chemie, 6. Auflage, (2008), 15-17

[2] ROUND, H.J. *Direction and position finding.* Electrical Engineers, Journal of the Institution, Vol. 58, (1920), 224-247

[3] HOLONYAK, N.; BEVACQUA, S.F. *Coharent (visible) light emission from* $Ga(As_{1-x}P_x)$ *junctions.* Applied Physics Letters 1, (1962), 82-83

[4] TANG, C.W.; VANSLYKE, S.A. *Organic electroluminescent diodes.* Applied Physics Letters 51, (1987), 913-915

[5] AMMERMANN, D.; BOEHLER,A.; DIR, S.; JOHANNES, H.-H.; KOWALSKY, W.; GRAHN, W. *Device structures and materials for organic light-emitting diodes.* Proc. *SPIE* 3006, Optoelectronic Integrated Circuits, 164, (1997)

[6] MARIAN, C. *Skript zur QCCC.* Bild. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

[7] BORN, M.; FRANCK, J. *Quantentheorie und Molekelbildung.* Zeitschrift für Physik, Vol. 31, (1925), 411-429

[8] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. *Zur Quantentheorie der Molekeln.* Analen der Physik, Vierte Folge, Band 84, (1927), 457-484

[9] Franck-Condon-Prinzip. Bild.
Verfügbar unter: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e9/Franck-Condon-Prinzip.svg/220px-Franck-Condon-Prinzip.svg.png

[10] CONDON, E. *A theory of intensity distribution in band systems.* Physical Reviews, Vol. 28, (1926), 1182-1201

[11] MARIAN, CHRISTEL, M., 2004. *Photochemie und Photophysik auf dem Computer – Brauchen wir noch Experimente?.* Jahrbuch der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2003

[12] PAULI, W. *Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons.* Z Phys 43, (1927), 601-623

[13] JABLONSKI, A. *Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren.* Zeitschrift für Physik, Vol. 94, (1935), 38-46

[14] KASHA, M. *Characterization of electronic transitions in complex molecules.* Discussion of the Faraday society, (1950), 14-19

[15] YERSIN, H. *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials.* Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, (2008)

[16] YERSIN, H.; RAUSCH, A.; CZERWIENIEC, R.; HOFBECK, T.; FISCHER, T. *The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs.* Coordination Chemistry Reviews 255, (2011), 2622-2652

[17] MERCS, L.; ALBRECHT, M. *Beyond catalysis: N-heterocyclic carbine complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications.* Chemical Society Reviews 39, (2009), 1903-1912

[18] HOPKINSON, M.; RICHTER, C.; SCHEDLER, M.; GLORIUS, F. *An overview of N-heterocyclic carbenes.* Research Review, Vol. 510, (2014), 485-496

[19] SAJOTO, T.; DJUROVICH, P.; TAMAYO, A.; YOUSUFUDDIN, M.; BAU, R.; THOMPSON, M. *Blue and Near-UV Phosphorescence from Iridium Complexes with Cyclometalated Pyrazolyl or N-Heterocyclic Carbene Ligands.* Inorganic Chemistry, 44, (2005), 7992-8003

[20] TELLER, E.; JAHN, H. *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I – Orbital Degeneracy.* Proc. Roy. Soc. A, 154, (1937), 430-455

[21] RANDIC, M. *Ligand Field Splitting of d Orbitals in Eight Coordinated Complexes of Dodecahedral Structure.* The Journal of Chemical Physics 36, (1962), 2094-2097

[22] JANIAK, C.; MEYER, H.; GUDAT, D.; ALSFASSER, R. *Riedel Moderne Anorganische Chemie.* Bild. De Gruyter Studium, 4. Auflage, (2012)

[23] KOHN, W.; SHAM, L.J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Physical Review. Vol. 140, (1965), A 1133-1138

[24] PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple.* Physical Review Letters, Vol. 77, (1996), 3865-3868

[25] BECKE, A. *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories.* The Journal of Chemical Physics 98, (1993), 1372-1377

[26] ADAMO, CARLO, BARONE, VINCENZO, 1999. *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model.* The Journal of Chemical Physics 110

[27] KLEINSCHMIDT, M.; MARIAN, C.; GRIMME, S.; WALETZKE, M. *Parallel multireference configuration interaction calculations on mini-β-carotenes and β-carotene.* The Journal of Chemical Physics 130, (2009), 1-11

[28] GRIMME, S. *Density functional calculations with configuration interaction for the excited states of molecules.* Chemical Physics Letters 259, (1996), 128-137

[29] GRIMME, S.; WALETZKE, M. *A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods.* Article. The Journal of Chemical Physics 111, (1999), 5645-5655

[30] SCHÄFER, ANSGAR, HORN, HANS, AHLRICHS, REINHART, 1992. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr.* The Journal of Chemical Physics 97

[31] ANDRAE, D.; HÄUßERMANN, U.; DOLG, M.; STOLL, H.; PREUß, H. *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements.* Theor Chim Acta 77, (1990), 123-141

[32] EICHKORN, KARIN, WEIGEND, FLORIAN, TREUTLER, OLIVER, AHLRICHS, REINHART, 1997. *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials.* Theoretical Chemistry Accounts.

[33] SPARTAN'08, 2008. *Spartan'08 for Windows, Macintosh and Linux-Tutorial and User Guide.* Wavefunction Inc.

[34] TURBOMOLE V 6.5, 2013*, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH*, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com/

[35] DEGLMANN, P.; FURCHE, F. *Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces.* The Journal of Chemical Physics, Vol. 117, (2002), 9535-9538

[36] SCHAFTENAAR, G. *MOLDEN a pre- and post-processing program of molecular and electronic structure.*
Verfügbar unter: http://www.cmbi.ru.nl/molden/

[37] JMOL 13.3.7*: an open-source* Java viewer for chemical structures in 3D.
Verfügbar unter: http://jmol.sourceforge.net/

[38] TREUTLER, O.; AHLRICHS, R. *Efficient molecular numerical integration schemes.* The Journal of Chemical Physics 102, (1995), 346-354

[39] *Isomerie in Komplexverbindungen.*
Verfügbar unter: http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/boettcher/l_ac3_uebung/KC_isomerie.pdf

[40] ARNIM, M.; AHLRICHS, R. *Performance of parallel TURBOMOLE for Density Functional Calculations.* J. comp. Chem. 19, (1998), 1746

[41] COE, B. J.; GLENWRIGHT, S. J. *Trans-effects in octahedral transition metal complexes.* Coordniation Chemistry Reviews 203, (2000), 5-80

[42] KREITER, C. G.; LANG, M.; STRACK, H. *$^{13}$C-NMR-Studien an Tricarbonyl-$\eta^6$-cyclopolyen-Komplexen der Elemente der VI. Nebengruppe.* European Journal of Inorganic Chemistry 108, (1975), 1502-1510

[43] VERLINDEN, K.; BUHL, H.; FRANK, W.; GANTER, C. *Determining the Ligand Properties of N-Heterocyclic Carbenes from $^{77}$Se NMR Parameters.* European Journal of Inorganic Chemistry, (2015), 2416-2425

[44] JANIAK, C.; MEYER, H.J.; GUDAT, D.; ALSFASSER, R. *Riedel Moderne Anorganische Chemie.* De Gruyter Studium, 4. Auflage, (2012)

[45] BREU, J.; STÖSSEL, P.; SCHRADER, S.; STARUKHIN, A.; FINKENZELLER, W.J.; YERSIN, H. *Crystal Structure of fac-Ir(ppy)$_3$ and Emission Properties under Ambient Conditions and at High Pressure.* Chem. Mater. 17, (2005), 1745-1752

# 6. Anhang

## A) Tabellen

**Tabelle A1: Zustandsenergien der Isomere und Konformere im Grundzustand**

| Komplex | absolute Energie [H] | relative Energie [eV] | Δ Triplett – Singulett [eV] |
|---|---|---|---|
| **Λfac** | | | |
| **Konformer 1** | **-1710,799433** | **0,03** | **4,27** |
| **Konformer 2** | **-1710,797814** | **0,07** | **3,24** |
| **Konformer 3** | **-1710,79588** | **0,13** | **3,21** |
| **Konformer 4** | **-1710,800483** | **0** | **3,21** |
| **Konformer 5** | **-1710,799364** | **0,03** | **3,20** |
| **Konformer 6** | **-1710,799246** | **0,03** | **3,12** |
| **Konformer 7** | **-1710,797637** | **0,08** | **3,14** |
| **Konformer 8** | **-1710,797788** | **0,07** | **3,24** |
| **Konformer Methyl** | **-1710,800497** | **0** | **3,22** |
| **Δfac** | | | |
| **Konformer 1** | **-1710,799341** | **0,03** | **3,18** |
| **Konformer 2** | **-1710,797767** | **0,07** | **3,23** |
| **Konformer 3** | **-1710,793444** | **0,19** | **3,14** |
| **Konformer 4** | **-1710,800441** | **0** | **3,22** |
| **Konformer 5** | **-1710,799368** | **0,03** | **3,20** |
| **Konformer 6** | **-1710,799366** | **0,03** | **3,20** |
| **Konformer 7** | **-1710,797884** | **0,07** | **3,24** |
| **Konformer 8** | **-1710,797714** | **0,07** | **3,23** |
| **Λmer** | | | |
| **Konformer 1** | **-1710,792832** | **0,07** | **3,04** |
| **Konformer 2** | **-1710,792649** | **0,08** | **3,01** |
| **Konformer 3** | **-1710,793617** | **0,05** | **2,91** |
| **Konformer 4** | **-1710,795194** | **0,01** | **2,94** |
| **Konformer 5** | **-1710,795448** | **0** | **3,13** |
| **Konformer 6** | **-1710,795257** | **0,01** | **3,14** |
| **Konformer 7** | **-1710,794842** | **0,02** | **3,08** |
| **Konformer 8** | **-1710,793618** | **0,05** | **2,92** |
| **Δmer** | | | |
| **Konformer 1** | **-1710,793571** | **0,05** | **2,92** |
| **Konformer 2** | **-1710,792481** | **0,08** | **2,90** |
| **Konformer 3** | **-1710,792379** | **0,08** | **2,87** |
| **Konformer 4** | **-1710,795268** | **0** | **3,14** |
| **Konformer 5** | **-1710,795271** | **0** | **3,14** |
| **Konformer 6** | **-1710,794883** | **0,01** | **3,08** |
| **Konformer 7** | **-1710,795266** | **0** | **3,14** |
| **Konformer 8** | **-1710,792379** | **0,08** | **2,88** |

**Tabelle A2: Zustandsenergien der Isomere und Konformere im $T_1$-Zustand**

| Komplex | absolute Energie [H] | relative Energie [eV] |
|---|---|---|
| **Λfac** | | |
| **Konformer 1** | **-1710,642422** | **1,09** |
| **Konformer 2** | **-1710,678917** | **0,09** |
| **Konformer 3** | **-1710,678083** | **0,12** |
| **Konformer 4** | **-1710,682358** | **0** |
| **Konformer 5** | **-1710,681716** | **0,02** |
| **Konformer 6** | **-1710,681679** | **0,02** |
| **Konformer 7** | **-1710,682273** | **0** |
| **Konformer 8** | **-1710,678568** | **0,10** |
| **Konformer Methyl** | **-1710,682216** | **0** |
| **Δfac** | | |
| **Konformer 1** | **-1710,68163** | **0,02** |
| **Konformer 2** | **-1710,67892** | **0,09** |
| **Konformer 3** | **-1710,678074** | **0,11** |
| **Konformer 4** | **-1710,68221** | **0** |
| **Konformer 5** | **-1710,681642** | **0,02** |
| **Konformer 6** | **-1710,681623** | **0,02** |
| **Konformer 7** | **-1710,678951** | **0,09** |
| **Konformer 8** | **-1710,678877** | **0,09** |
| **Λmer** | | |
| **Konformer 1** | **-1710,681085** | **0,16** |
| **Konformer 2** | **-1710,682007** | **0,14** |
| **Konformer 3** | **-1710,686724** | **0,01** |
| **Konformer 4** | **-1710,687061** | **0** |
| **Konformer 5** | **-1710,68053** | **0,18** |
| **Konformer 6** | **-1710,679949** | **0,19** |
| **Konformer 7** | **-1710,681724** | **0,15** |
| **Konformer 8** | **-1710,686409** | **0,02** |
| **Δmer** | | |
| **Konformer 1** | **-1710,68641** | **0,01** |
| **Konformer 2** | **-1710,686019** | **0,02** |
| **Konformer 3** | **-1710,686879** | **0** |
| **Konformer 4** | **-1710,679928** | **0,19** |
| **Konformer 5** | **-1710,679926** | **0,19** |
| **Konformer 6** | **-1710,681635** | **0,14** |
| **Konformer 7** | **-1710,679925** | **0,19** |
| **Konformer 8** | **-1710,686703** | **0,01** |

**Tabelle A3: Bindungslänge Λfac & Δfac (Singulett) (komplett)**

| Bindung | Λfac [Å] | Δfac [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| Ir-C2 | 2,106 | 2,106 | 0 | 0 |
| Ir-C18 | 2,077 | 2,077 | 0 | 0 |
| Ir-C15 | 2,106 | 2,107 | 0,001 | 0,1 |
| Ir-C31 | 2,077 | 2,076 | -0,001 | -0,1 |
| Ir-C28 | 2,106 | 2,107 | 0,001 | 0,1 |
| Ir-C5 | 2,077 | 2,076 | -0,001 | -0,1 |
| C2-N3 | 1,3597 | 1,360 | 0,0003 | 0,03 |
| C2-N13 | 1,352 | 1,351 | -0,001 | -0,1 |
| C15-N16 | 1,3598 | 1,360 | 0,0002 | 0,02 |
| C15-N26 | 1,352 | 1,352 | 0 | 0 |
| C28-N29 | 1,3598 | 1,360 | 0,0002 | 0,02 |
| C28-N39 | 1,3515 | 1,352 | 0,0005 | 0,05 |
| N3-C10 | 1,453 | 1,453 | 0 | 0 |
| N13-C12 | 1,455 | 1,456 | 0,001 | 0,1 |
| N16-C23 | 1,453 | 1,453 | 0 | 0 |
| N26-C25 | 1,455 | 1,456 | 0,001 | 0,1 |
| N29-C36 | 1,453 | 1,453 | 0 | 0 |
| N39-C38 | 1,455 | 1,456 | 0,001 | 0,1 |
| C10-C11 | 1,512 | 1,512 | 0 | 0 |
| C12-C11 | 1,509 | 1,508 | -0,001 | -0,1 |
| C23-C24 | 1,512 | 1,512 | 0 | 0 |
| C25-C24 | 1,509 | 1,509 | 0 | 0 |
| C36-C37 | 1,512 | 1,512 | 0 | 0 |
| C38-C37 | 1,509 | 1,509 | 0 | 0 |
| N13-C14 | 1,441 | 1,442 | 0,001 | 0,1 |
| N26-C27 | 1,442 | 1,442 | 0 | 0 |
| N39-C40 | 1,441 | 1,442 | 0,001 | 0,1 |
| N3-C4 | 1,4198 | 1,420 | 0,0002 | 0,02 |
| N16-C17 | 1,4195 | 1,420 | 0,0005 | 0,05 |
| N29-C30 | 1,4196 | 1,420 | 0,0004 | 0,04 |
| C4-C5 | 1,408 | 1,408 | 0 | 0 |
| C17-C18 | 1,408 | 1,408 | 0 | 0 |
| C30-C31 | 1,408 | 1,408 | 0 | 0 |
| C5-C6 | 1,4003 | 1,400 | -0,0003 | -0,03 |
| C18-C19 | 1,4004 | 1,400 | -0,0004 | -0,04 |
| C31-C32 | 1,4004 | 1,401 | 0,0006 | 0,06 |
| C6-C7 | 1,3996 | 1,399 | -0,0006 | -0,06 |
| C19-C20 | 1,3994 | 1,399 | -0,0004 | -0,04 |
| C32-C33 | 1,3996 | 1,399 | -0,0006 | -0,06 |
| C7-C8 | 1,3927 | 1,393 | 0,0003 | 0,03 |
| C20-C21 | 1,3926 | 1,393 | 0,0004 | 0,04 |
| C33-C34 | 1,3927 | 1,393 | 0,0003 | 0,03 |
| C8-C9 | 1,3966 | 1,397 | 0,0004 | 0,04 |
| C21-C22 | 1,3967 | 1,397 | 0,0003 | 0,03 |
| C34-C35 | 1,399 | 1,397 | -0,002 | -0,2 |
| C9-C4 | 1,399 | 1,400 | 0,001 | 0,1 |
| C22-C17 | 1,399 | 1,399 | 0 | 0 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **C35-C30** | **1,399** | **1,399** | **0** | **0** |

**Tabelle A4: Bindungslänge Λfac & Λmer (Singulett) (komplett)**

| Bindung | Λfac [Å] | Λmer [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| **Ir-C2** | **2,106** | **2,075** | **-0,031** | **-3,1** |
| **Ir-C18** | **2,077** | **2,119** | **0,042** | **4,2** |
| **Ir-C15** | **2,106** | **2,119** | **0,013** | **1,3** |
| **Ir-C31** | **2,077** | **2,084** | **0,007** | **0,7** |
| **Ir-C28** | **2,106** | **2,089** | **-0,017** | **-1,7** |
| **Ir-C5** | **2,077** | **2,071** | **-0,006** | **-0,6** |
| **C2-N3** | **1,3597** | **1,356** | **-0,0037** | **-0,37** |
| **C2-N13** | **1,352** | **1,349** | **-0,003** | **-0,3** |
| **C15-N16** | **1,3598** | **1,367** | **0,0072** | **0,72** |
| **C15-N26** | **1,352** | **1,352** | **0** | **0** |
| **C28-N29** | **1,3598** | **1,367** | **0,0072** | **0,72** |
| **C28-N39** | **1,3515** | **1,350** | **-0,0019** | **-0,19** |
| **N3-C10** | **1,453** | **1,451** | **-0,002** | **-0,2** |
| **N13-C12** | **1,455** | **1,454** | **-0,001** | **-0,1** |
| **N16-C23** | **1,453** | **1,455** | **0,002** | **0,2** |
| **N26-C25** | **1,455** | **1,454** | **-0,001** | **-0,1** |
| **N29-C36** | **1,453** | **1,454** | **0,001** | **0,1** |
| **N39-C38** | **1,455** | **1,454** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C10-C11** | **1,512** | **1,512** | **0** | **0** |
| **C12-C11** | **1,509** | **1,509** | **0** | **0** |
| **C23-C24** | **1,512** | **1,511** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C25-C24** | **1,509** | **1,509** | **0** | **0** |
| **C36-C37** | **1,512** | **1,510** | **-0,0016** | **-0,16** |
| **C38-C37** | **1,509** | **1,511** | **0,0018** | **0,18** |
| **N13-C14** | **1,441** | **1,442** | **0,001** | **0,1** |
| **N26-C27** | **1,442** | **1,443** | **0,001** | **0,1** |
| **N39-C40** | **1,441** | **1,443** | **0,002** | **0,2** |
| **N3-C4** | **1,4198** | **1,418** | **-0,0018** | **-0,18** |
| **N16-C17** | **1,4195** | **1,421** | **0,0015** | **0,15** |
| **N29-C30** | **1,4196** | **1,419** | **-0,0006** | **-0,06** |
| **C4-C5** | **1,408** | **1,409** | **0,001** | **0,1** |
| **C17-C18** | **1,408** | **1,411** | **0,003** | **0,3** |
| **C30-C31** | **1,408** | **1,410** | **0,002** | **0,2** |
| **C5-C6** | **1,4003** | **1,399** | **-0,0013** | **-0,13** |
| **C18-C19** | **1,4004** | **1,402** | **0,0016** | **0,16** |
| **C31-C32** | **1,4004** | **1,401** | **0,0006** | **0,06** |
| **C6-C7** | **1,3996** | **1,400** | **0,0004** | **0,04** |
| **C19-C20** | **1,3994** | **1,400** | **0,0006** | **0,06** |
| **C32-C33** | **1,3996** | **1,399** | **-0,0006** | **-0,06** |
| **C7-C8** | **1,3927** | **1,391** | **-0,0017** | **-0,17** |
| **C20-C21** | **1,3926** | **1,392** | **-0,0006** | **-0,06** |
| **C33-C34** | **1,3927** | **1,392** | **-0,0007** | **-0,07** |
| **C8-C9** | **1,3966** | **1,397** | **0,0004** | **0,04** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **C21-C22** | **1,3967** | **1,397** | **0,0003** | **0,03** |
| **C34-C35** | **1,399** | **1,397** | **-0,002** | **-0,2** |
| **C9-C4** | **1,399** | **1,397** | **-0,002** | **-0,2** |
| **C22-C17** | **1,399** | **1,401** | **0,002** | **0,2** |
| **C35-C30** | **1,399** | **1,399** | **0** | **0** |

**Tabelle A5: Bindungslänge Λfac & Δmer (Singulett) (komplett)**

| Bindung | Λfac [Å] | Δmer [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| **Ir-C2** | **2,106** | **2,073** | **-0,033** | **-3,3** |
| **Ir-C18** | **2,077** | **2,088** | **0,011** | **1,1** |
| **Ir-C15** | **2,106** | **2,091** | **-0,015** | **-1,5** |
| **Ir-C31** | **2,077** | **2,123** | **0,046** | **4,6** |
| **Ir-C28** | **2,106** | **2,134** | **0,028** | **2,8** |
| **Ir-C5** | **2,077** | **2,064** | **-0,013** | **-1,3** |
| **C2-N3** | **1,360** | **1,356** | **-0,0037** | **-0,37** |
| **C2-N13** | **1,352** | **1,347** | **-0,005** | **-0,5** |
| **C15-N16** | **1,360** | **1,366** | **0,0062** | **0,62** |
| **C15-N26** | **1,352** | **1,349** | **-0,003** | **-0,3** |
| **C28-N29** | **1,360** | **1,365** | **0,0052** | **0,52** |
| **C28-N39** | **1,352** | **1,353** | **0,0015** | **0,15** |
| **N3-C10** | **1,453** | **1,451** | **-0,002** | **-0,2** |
| **N13-C12** | **1,455** | **1,455** | **0** | **0** |
| **N16-C23** | **1,453** | **1,453** | **0** | **0** |
| **N26-C25** | **1,455** | **1,454** | **-0,001** | **-0,1** |
| **N29-C36** | **1,453** | **1,452** | **-0,001** | **-0,1** |
| **N39-C38** | **1,455** | **1,455** | **0** | **0** |
| **C10-C11** | **1,512** | **1,512** | **0** | **0** |
| **C12-C11** | **1,509** | **1,509** | **0** | **0** |
| **C23-C24** | **1,512** | **1,510** | **-0,002** | **-0,2** |
| **C25-C24** | **1,509** | **1,508** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C36-C37** | **1,512** | **1,511** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C38-C37** | **1,509** | **1,507** | **-0,002** | **-0,2** |
| **N13-C14** | **1,441** | **1,442** | **0,001** | **0,1** |
| **N26-C27** | **1,442** | **1,444** | **0,002** | **0,2** |
| **N39-C40** | **1,441** | **1,443** | **0,002** | **0,2** |
| **N3-C4** | **1,420** | **1,418** | **-0,0018** | **-0,18** |
| **N16-C17** | **1,420** | **1,420** | **0,0005** | **0,05** |
| **N29-C30** | **1,420** | **1,421** | **0,0014** | **0,14** |
| **C4-C5** | **1,408** | **1,409** | **0,001** | **0,1** |
| **C17-C18** | **1,408** | **1,409** | **0,001** | **0,1** |
| **C30-C31** | **1,408** | **1,409** | **0,001** | **0,1** |
| **C5-C6** | **1,400** | **1,399** | **-0,0013** | **-0,13** |
| **C18-C19** | **1,4004** | **1,402** | **0,0016** | **0,16** |
| **C31-C32** | **1,4004** | **1,403** | **0,0026** | **0,26** |
| **C6-C7** | **1,3996** | **1,391** | **-0,0086** | **-0,86** |
| **C19-C20** | **1,3994** | **1,399** | **-0,0004** | **-0,04** |
| **C32-C33** | **1,3996** | **1,399** | **-0,0006** | **-0,06** |
| **C7-C8** | **1,3927** | **1,391** | **-0,0017** | **-0,17** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **C20-C21** | **1,3926** | **1,392** | **-0,0006** | **-0,06** |
| **C33-C34** | **1,3927** | **1,393** | **0,0003** | **0,03** |
| **C8-C9** | **1,3966** | **1,397** | **0,0004** | **0,04** |
| **C21-C22** | **1,3967** | **1,397** | **0,0003** | **0,03** |
| **C34-C35** | **1,399** | **1,397** | **-0,002** | **-0,2** |
| **C9-C4** | **1,399** | **1,397** | **-0,002** | **-0,2** |
| **C22-C17** | **1,399** | **1,398** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C35-C30** | **1,399** | **1,400** | **0,001** | **0,1** |

**Tabelle A6: Winkel Λfac & Λmer (Singulett)**

| Winkel | Λfac [°] | Λmer [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| **C2-Ir-C18** | **81,3** | **81,1** | **-0,2** |
| **C18-Ir-C15** | **78,6** | **77,6** | **-1** |
| **C15-Ir-C31** | **81,3** | **92,2** | **10,9** |
| **C31-Ir-C28** | **78,6** | **78,8** | **0,2** |
| **C28-Ir-C5** | **81,3** | **85,9** | **4,6** |
| **C5-Ir-C2** | **78,5** | **78,8** | **0,3** |
| **C18-Ir-C28** | **170,6** | **173,9** | **3,3** |
| **C15-Ir-C5** | **170,6** | **167,9** | **-2,7** |

**Tabelle A7: Winkel Λfac & Δmer (Singulett)**

| Winkel Λfac & Δmer (Singulett) | | | |
|---|---|---|---|
| **Winkel** | **Λfac [°]** | **Δmer [°]** | **Differenz [°]** |
| **C18-Ir-C15** | **78,6** | **85,1** | **6,5** |
| **C15-Ir-C31** | **81,3** | **78,8** | **-2,5** |
| **C31-Ir-C28** | **78,6** | **88,6** | **10** |
| **C28-Ir-C5** | **81,3** | **77,7** | **-3,6** |
| **C15-Ir-C5** | **170,6** | **173,2** | **2,6** |

**Tabelle A8: Winkel Λfac & Δfac (Singulett) (komplett)**

| Winkel | Λfac [°] | Δfac [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| **C2-Ir-C18** | **81,3** | **81,3** | **0** |
| **C18-Ir-C15** | **78,6** | **78,5** | **-0,1** |
| **C15-Ir-C31** | **81,3** | **81,4** | **0,1** |
| **C31-Ir-C28** | **78,6** | **78,6** | **0** |
| **C28-Ir-C5** | **81,3** | **81,4** | **0,1** |
| **C5-Ir-C2** | **78,5** | **78,5** | **0** |
| **C2-Ir-C31** | **170,5** | **170,5** | **0** |
| **C18-Ir-C28** | **170,6** | **170,6** | **0** |
| **C15-Ir-C5** | **170,6** | **170** | **-0,6** |
| **Ir-C2-N13** | **128,8** | **128,8** | **0** |
| **Ir-C15-N26** | **128,8** | **128,8** | **0** |
| **Ir-C28-N39** | **128,8** | **128,8** | **0** |
| **Ir-C2-N3** | **114,1** | **114,1** | **0** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Ir-C15-N16** | **114,1** | **114,1** | **0** |
| **Ir-C28-N29** | **114,1** | **114,1** | **0** |
| **Ir-C5-C4** | **114,2** | **114,2** | **0** |
| **Ir-C18-C17** | **114,2** | **114,2** | **0** |
| **Ir-C31-C30** | **114,2** | **114,2** | **0** |
| **Ir-C5-C6** | **129,4** | **129,4** | **0** |
| **Ir-C18-C19** | **129,4** | **129,4** | **0** |
| **Ir-C31-C32** | **129,4** | **129,3** | **-0,1** |
| **C2-N3-C10** | **124,3** | **124,3** | **0** |
| **C15-N16-C23** | **124,3** | **124,3** | **0** |
| **C28-N29-C36** | **124,3** | **124,2** | **-0,1** |
| **C2-N13-C12** | **124,9** | **124,8** | **-0,1** |
| **C15-N26-C25** | **124,8** | **124,8** | **0** |
| **C28-N39-C38** | **124,9** | **124,9** | **0** |
| **C10-C11-C12** | **108,9** | **108,8** | **-0,1** |
| **C23-C24-C25** | **108,9** | **108,9** | **0** |
| **C36-C37-C38** | **108,9** | **108,9** | **0** |
| **C2-N13-C14** | **122,1** | **122,2** | **0,1** |
| **C15-N26-C27** | **122,2** | **122,2** | **0** |
| **C28-N39-C40** | **122,1** | **122,1** | **0** |
| **C12-N13-C14** | **113** | **113** | **0** |
| **C25-N26-C27** | **113** | **113** | **0** |
| **C38-N39-C40** | **113** | **113** | **0** |
| **C2-N3-C4** | **116,8** | **116,8** | **0** |
| **C15-N16-C17** | **116,8** | **116,8** | **0** |
| **C28-N29-C30** | **116,8** | **116,8** | **0** |
| **C10-N3-C4** | **118,8** | **118,7** | **-0,1** |
| **C23-N16-C17** | **118,8** | **118,7** | **-0,1** |
| **C36-N29-C30** | **118,8** | **118,8** | **0** |
| **C4-C5-C6** | **116,4** | **116,4** | **0** |
| **C17-C18-C19** | **116,4** | **116,4** | **0** |
| **C30-C31-C32** | **116,4** | **116,4** | **0** |
| **C5-C6-C7** | **122,1** | **122,1** | **0** |
| **C18-C19-C20** | **122,1** | **122,1** | **0** |
| **C31-C32-C33** | **122,1** | **122,1** | **0** |
| **C6-C7-C8** | **120** | **120** | **0** |
| **C19-C20-C21** | **120** | **120,1** | **0,1** |
| **C32-C33-C34** | **120** | **120** | **0** |
| **C7-C8-C9** | **119,7** | **119,7** | **0** |
| **C20-C21-C22** | **119,7** | **119,7** | **0** |
| **C33-C34-C35** | **119,7** | **119,7** | **0** |
| **C8-C9-C4** | **119,3** | **119,3** | **0** |
| **C21-C22-C17** | **119,3** | **119,3** | **0** |
| **C34-C35-C30** | **119,3** | **119,3** | **0** |
| **C9-C4-C5** | **122,5** | **122,5** | **0** |
| **C22-C17-C18** | **122,5** | **122,5** | **0** |
| **C35-C30-C31** | **122,5** | **122,4** | **-0,1** |

**Tabelle A9: Winkel Λfac & Λmer (Singulett) (komplett)**

| Winkel | Λfac [°] | Λmer [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| C2-Ir-C18 | 81,3 | 81,1 | -0,2 |
| C18-Ir-C15 | 78,6 | 77,6 | -1 |
| C15-Ir-C31 | 81,3 | 92,2 | 10,9 |
| C31-Ir-C28 | 78,6 | 78,8 | 0,2 |
| C28-Ir-C5 | 81,3 | 85,9 | 4,6 |
| C5-Ir-C2 | 78,5 | 78,8 | 0,3 |
| C2-Ir-C31 | 170,5 | 167,7 | -2,8 |
| C18-Ir-C28 | 170,6 | 173,9 | 3,3 |
| C15-Ir-C5 | 170,6 | 167,9 | -2,7 |
| Ir-C2-N13 | 128,8 | 128,7 | -0,1 |
| Ir-C15-N26 | 128,8 | 129,7 | 0,9 |
| Ir-C28-N39 | 128,8 | 129,8 | 1 |
| Ir-C2-N3 | 114,1 | 114,4 | 0,3 |
| Ir-C15-N16 | 114,1 | 114,4 | 0,3 |
| Ir-C28-N29 | 114,1 | 114 | -0,1 |
| Ir-C5-C4 | 114,2 | 113,6 | -0,6 |
| Ir-C18-C17 | 114,2 | 113,6 | -0,6 |
| Ir-C31-C30 | 114,2 | 113,5 | -0,7 |
| Ir-C5-C6 | 129,4 | 130,4 | 1 |
| Ir-C18-C19 | 129,4 | 129,7 | 0,3 |
| Ir-C31-C32 | 129,4 | 130,2 | 0,8 |
| C2-N3-C10 | 124,3 | 124,4 | 0,1 |
| C15-N16-C23 | 124,3 | 125,7 | 1,4 |
| C28-N29-C36 | 124,3 | 125,4 | 1,1 |
| C2-N13-C12 | 124,9 | 124 | -0,9 |
| C15-N26-C25 | 124,8 | 123,2 | -1,6 |
| C28-N39-C38 | 124,9 | 123,5 | -1,4 |
| C10-C11-C12 | 108,9 | 108,8 | -0,1 |
| C23-C24-C25 | 108,9 | 108,5 | -0,4 |
| C36-C37-C38 | 108,9 | 108,6 | -0,3 |
| C2-N13-C14 | 122,1 | 122,4 | 0,3 |
| C15-N26-C27 | 122,2 | 122,2 | 0 |
| C28-N39-C40 | 122,1 | 122,6 | 0,5 |
| C12-N13-C14 | 113 | 113,3 | 0,3 |
| C25-N26-C27 | 113 | 114,1 | 1,1 |
| C38-N39-C40 | 113 | 113,6 | 0,6 |
| C2-N3-C4 | 116,8 | 116,6 | -0,2 |
| C15-N16-C17 | 116,8 | 117,2 | 0,4 |
| C28-N29-C30 | 116,8 | 117,3 | 0,5 |
| C10-N3-C4 | 118,8 | 118,9 | 0,1 |
| C23-N16-C17 | 118,8 | 117 | -1,8 |
| C36-N29-C30 | 118,8 | 117,3 | -1,5 |
| C4-C5-C6 | 116,4 | 116 | -0,4 |
| C17-C18-C19 | 116,4 | 116,2 | -0,2 |
| C30-C31-C32 | 116,4 | 115,9 | -0,5 |
| C5-C6-C7 | 122,1 | 122,5 | 0,4 |
| C18-C19-C20 | 122,1 | 122,3 | 0,2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C31-C32-C33** | **122,1** | **122,5** | **0,4** |
| **C6-C7-C8** | **120** | **119,9** | **-0,1** |
| **C19-C20-C21** | **120** | **119,9** | **-0,1** |
| **C32-C33-C34** | **120** | **119,8** | **-0,2** |
| **C7-C8-C9** | **119,7** | **119,6** | **-0,1** |
| **C20-C21-C22** | **119,7** | **119,7** | **0** |
| **C33-C34-C35** | **119,7** | **119,7** | **0** |
| **C8-C9-C4** | **119,3** | **119,4** | **0,1** |
| **C21-C22-C17** | **119,3** | **119,3** | **0** |
| **C34-C35-C30** | **119,3** | **119,4** | **0,1** |
| **C9-C4-C5** | **122,5** | **122,7** | **0,2** |
| **C22-C17-C18** | **122,5** | **122,5** | **0** |
| **C35-C30-C31** | **122,5** | **122,6** | **0,1** |

**Tabelle A10: Winkel Λfac & Δmer (Singulett) (komplett)**

| Winkel | Λfac [°] | Δmer [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| **C2-Ir-C18** | **81,3** | **79** | **-2,3** |
| **C18-Ir-C15** | **78,6** | **85,1** | **6,5** |
| **C15-Ir-C31** | **81,3** | **78,8** | **-2,5** |
| **C31-Ir-C28** | **78,6** | **88,6** | **10** |
| **C28-Ir-C5** | **81,3** | **77,7** | **-3,6** |
| **C5-Ir-C2** | **78,5** | **80** | **1,5** |
| **C2-Ir-C31** | **170,5** | **168,6** | **-1,9** |
| **C18-Ir-C28** | **170,6** | **168,7** | **-1,9** |
| **C15-Ir-C5** | **170,6** | **173,2** | **2,6** |
| **Ir-C2-N13** | **128,8** | **128,6** | **-0,2** |
| **Ir-C15-N26** | **128,8** | **129,3** | **0,5** |
| **Ir-C28-N39** | **128,8** | **129,4** | **0,6** |
| **Ir-C2-N3** | **114,1** | **114,4** | **0,3** |
| **Ir-C15-N16** | **114,1** | **114,3** | **0,2** |
| **Ir-C28-N29** | **114,1** | **114,3** | **0,2** |
| **Ir-C5-C4** | **114,2** | **113,8** | **-0,4** |
| **Ir-C18-C17** | **114,2** | **113,9** | **-0,3** |
| **Ir-C31-C30** | **114,2** | **113,7** | **-0,5** |
| **Ir-C5-C6** | **129,4** | **130** | **0,6** |
| **Ir-C18-C19** | **129,4** | **129,7** | **0,3** |
| **Ir-C31-C32** | **129,4** | **129,5** | **0,1** |
| **C2-N3-C10** | **124,3** | **124,2** | **-0,1** |
| **C15-N16-C23** | **124,3** | **124,9** | **0,6** |
| **C28-N29-C36** | **124,3** | **124,7** | **0,4** |
| **C2-N13-C12** | **124,9** | **124,3** | **-0,6** |
| **C15-N26-C25** | **124,8** | **124,3** | **-0,5** |
| **C28-N39-C38** | **124,9** | **125,1** | **0,2** |
| **C10-C11-C12** | **108,9** | **108,9** | **0** |
| **C23-C24-C25** | **108,9** | **108,6** | **-0,3** |
| **C36-C37-C38** | **108,9** | **108,6** | **-0,3** |
| **C2-N13-C14** | **122,1** | **122,2** | **0,1** |
| **C15-N26-C27** | **122,2** | **122,6** | **0,4** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C28-N39-C40 | 122,1 | 122,3 | 0,2 |
| C12-N13-C14 | 113 | 113,5 | 0,5 |
| C25-N26-C27 | 113 | 112,8 | -0,2 |
| C38-N39-C40 | 113 | 112,5 | -0,5 |
| C2-N3-C4 | 116,8 | 116,7 | -0,1 |
| C15-N16-C17 | 116,8 | 117,4 | 0,6 |
| C28-N29-C30 | 116,8 | 117,5 | 0,7 |
| C10-N3-C4 | 118,8 | 119,1 | 0,3 |
| C23-N16-C17 | 118,8 | 117,7 | -1,1 |
| C36-N29-C30 | 118,8 | 117,8 | -1 |
| C4-C5-C6 | 116,4 | 116,1 | -0,3 |
| C17-C18-C19 | 116,4 | 116 | -0,4 |
| C30-C31-C32 | 116,4 | 115,9 | -0,5 |
| C5-C6-C7 | 122,1 | 122,3 | 0,2 |
| C18-C19-C20 | 122,1 | 122,4 | 0,3 |
| C31-C32-C33 | 122,1 | 122,5 | 0,4 |
| C6-C7-C8 | 120 | 119,9 | -0,1 |
| C19-C20-C21 | 120 | 119,8 | -0,2 |
| C32-C33-C34 | 120 | 119,9 | -0,1 |
| C7-C8-C9 | 119,7 | 119,6 | -0,1 |
| C20-C21-C22 | 119,7 | 119,7 | 0 |
| C33-C34-C35 | 119,7 | 119,6 | -0,1 |
| C8-C9-C4 | 119,3 | 119,3 | 0 |
| C21-C22-C17 | 119,3 | 119,4 | 0,1 |
| C34-C35-C30 | 119,3 | 119,4 | 0,1 |
| C9-C4-C5 | 122,5 | 122,6 | 0,1 |
| C22-C17-C18 | 122,5 | 122,6 | 0,1 |
| C35-C30-C31 | 122,5 | 122,7 | 0,2 |

**Tabelle A11: Diederwinkel Λfac & Δfac (Singulett)**

| Winkel | Λfac [°] | Δfac [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N13-C12 | 166 | -161,7 | 4,3 |
| Ir-C15-N26-C25 | -165,7 | -162,1 | 3,6 |
| Ir-C28-N39-C38 | -166 | -161,7 | 4,3 |
| C2-N3-C4-C9 | 169,7 | -166,4 | 3,3 |
| C10-N3-C4-C5 | 166,6 | 169,8 | 3,2 |

**Tabelle A12: Diederwinkel Λfac & Λmer (Singulett)**

| Winkel | Λfac [°] | Λmer [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C15-N26-C27 | -16,3 | -1,3 | 15 |
| Ir-C28-N39-C40 | -15,9 | 7,1 | -8,8 |
| Ir-C2-N13-C12 | 166 | 169,9 | 3,9 |
| Ir-C15-N26-C25 | -165,7 | 169,9 | 4,2 |
| Ir-C28-N39-C38 | -166 | 179,8 | 13,8 |
| Ir-C2-N3-C10 | -165,7 | -169,1 | -3,4 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Ir-C15-N16-C23** | **-166** | **175** | **9** |
| **Ir-C28-N29-C36** | **-166** | **169,8** | **3,8** |
| **Ir-C18-C19-C20** | **176,2** | **172** | **-4,2** |
| **Ir-C5-C4-C9** | **-174,9** | **178,5** | **3,6** |
| **Ir-C18-C17-N16** | **4,3** | **10,2** | **5,9** |
| **C2-N13-C12-C11** | **-21,1** | **-23,9** | **-2,8** |
| **C15-N26-C25-C24** | **-21** | **39,9** | **18,9** |
| **C28-N39-C38-C37** | **-21** | **35,4** | **14,4** |
| **C2-N3-C10-C11** | **26** | **-22** | **4** |
| **C15-N16-C23-C24** | **26,1** | **-12,6** | **13,5** |
| **C28-N29-C36-C37** | **26** | **-15,4** | **10,6** |
| **C2-N3-C4-C5** | **-9,9** | **-6,4** | **3,5** |
| **C15-N16-C17-C18** | **-9,7** | **-1** | **8,7** |
| **C28-N29-C30-C31** | **-9,9** | **2,9** | **-7** |
| **C2-N3-C4-C9** | **169,7** | **175,2** | **5,5** |
| **C15-N16-C17-C22** | **170** | **-177,7** | **-7,7** |
| **C28-N29-C30-C35** | **169,7** | **-176,9** | **-7,2** |
| **N16-C23-C24-C25** | **-53,1** | **44,6** | **-8,5** |
| **N29-C36-C37-C38** | **-53** | **46,6** | **-6,4** |
| **N3-C2-N13-C14** | **173,5** | **165,9** | **-7,6** |
| **N16-C15-N26-C27** | **173,7** | **-176,8** | **-3,1** |
| **N16-C15-N26-C25** | **-8,6** | **-5,7** | **2,9** |
| **N29-C28-N39-C38** | **-8,5** | **-2,3** | **6,2** |
| **C23-C24-C25-N26** | **50,8** | **-56,6** | **-5,8** |
| **C36-C37-C38-N39** | **50,8** | **55,8** | **5** |
| **C10-N3-C2-N13** | **5,9** | **9,1** | **3,2** |
| **C23-N16-C15-N26** | **5,8** | **-8,8** | **-3** |
| **C36-N29-C28-N39** | **5,7** | **-8,5** | **-2,8** |
| **C10-N3-C4-C5** | **166,6** | **172,2** | **5,6** |
| **C23-N16-C17-C18** | **166,3** | **175,6** | **9,3** |
| **C36-N29-C30-C31** | **166,5** | **-174,6** | **-8,1** |
| **C10-N3-C4-C9** | **-13,8** | **-6,2** | **7,6** |
| **C23-N16-C17-C22** | **-13,8** | **-1,2** | **12,6** |
| **C36-N29-C30-C35** | **-14** | **5,7** | **-8,3** |
| **C11-C12-N13-C14** | **157** | **161,6** | **4,6** |
| **C24-C25-N26-C27** | **156,9** | **-148,9** | **8** |
| **C37-C38-N39-C40** | **156,7** | **-151,3** | **5,4** |
| **C11-C10-N3-C4** | **-150,3** | **-159,7** | **-9,4** |
| **C24-C23-N16-C17** | **-149,9** | **171,2** | **21,3** |
| **C27-C36-N29-C30** | **-150,1** | **164,3** | **14,2** |
| **N13-C2-N3-C4** | **-178,2** | **-169,3** | **8,9** |
| **N26-C15-N16-C17** | **-178,1** | **167,4** | **-10,7** |
| **N39-C28-N29-C30** | **-177,8** | **171,8** | **-6** |
| **C30-C31-C32-C33** | **-1,2** | **1,3** | **2,5** |

**Tabelle A13: Diederwinkel Λfac & Δmer (Singulett)**

| Winkel | Λfac [°] | Δmer [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C15-N16-C17 | 10,6 | -4,6 | 6 |
| Ir-C28-N29-C30 | 10,1 | -5,3 | 4,8 |
| Ir-C15-N26-C27 | -16,3 | 5,1 | -11,2 |
| Ir-C28-N39-C40 | -15,9 | 12,4 | -3,5 |
| Ir-C15-N26-C25 | -165,7 | 178,5 | 12,8 |
| Ir-C28-N39-C38 | -166 | -171,2 | -5,2 |
| Ir-C2-N3-C10 | -165,7 | 169,2 | 3,5 |
| Ir-C15-N16-C23 | -166 | 177,1 | 11,1 |
| Ir-C28-N29-C36 | -166 | 172,7 | 6,7 |
| Ir-C18-C19-C20 | 176,2 | -172,9 | 3,3 |
| Ir-C31-C32-C33 | 176,3 | -167,7 | 8,6 |
| Ir-C5-C6-C7 | 175,9 | 178,6 | 2,7 |
| Ir-C18-C17-C22 | -175,3 | 172,7 | -2,6 |
| Ir-C31-C30-C35 | -175,5 | 167,6 | -7,9 |
| Ir-C5-C4-C9 | -174,9 | -179,9 | -5 |
| Ir-C18-C17-N16 | 4,3 | -7,2 | -2,9 |
| Ir-C31-C30-N29 | 4,5 | -12,5 | -8 |
| Ir-C5-C4-N3 | 4,7 | 1,3 | -3,4 |
| C15-N26-C25-C24 | -21 | 30,1 | 9,1 |
| C28-N39-C38-C37 | -21 | 25,7 | 4,7 |
| C2-N3-C10-C11 | 26 | -23,5 | 2,5 |
| C15-N16-C23-C24 | 26,1 | -22,3 | 3,8 |
| C2-N3-C4-C5 | -9,9 | 6,6 | -3,3 |
| C2-N3-C4-C9 | 169,7 | -173,7 | -4 |
| C15-N16-C17-C22 | 170 | -175,7 | -5,7 |
| N16-C23-C24-C25 | -53,1 | 49,7 | -3,4 |
| N3-C2-N13-C14 | 173,5 | -168,5 | 5 |
| N16-C15-N26-C25 | -8,6 | -0,2 | 8,4 |
| N29-C28-N39-C38 | -8,5 | 2,3 | -6,2 |
| C23-C24-C25-N26 | 50,8 | -53,3 | -2,5 |
| C10-N3-C2-N13 | 5,9 | -8,5 | -2,6 |
| C36-N29-C28-N39 | 5,7 | -1,8 | 3,9 |
| C10-N3-C4-C5 | 166,6 | 172,3 | 5,7 |
| C23-N16-C17-C18 | 166,3 | 172 | 5,7 |
| C10-N3-C4-C9 | -13,8 | 7,4 | -6,4 |
| C23-N16-C17-C22 | -13,8 | 6,4 | -7,4 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C11-C12-N13-C14 | 157 | -160,1 | -3,1 |
| C11-C10-N3-C4 | -150,3 | 156,8 | 6,5 |
| C24-C23-N16-C17 | -149,9 | 159,4 | 9,5 |
| N13-C2-N3-C4 | -178,2 | 171,2 | -7 |
| N26-C15-N16-C17 | -178,1 | 174,3 | -3,8 |

**Tabelle A14: Diederwinkel Λfac & Δfac (Singulett) (komplett)**

| Winkel | Λfac [°] | Δfac [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | 10,2 | -10,5 | -0,3 |
| Ir-C15-N16-C17 | 10,6 | -10,4 | 0,2 |
| Ir-C28-N29-C30 | 10,1 | -10,1 | 0 |
| Ir-C2-N13-C14 | -15,7 | 16,2 | 0,5 |
| Ir-C15-N26-C27 | -16,3 | 15,8 | -0,5 |
| Ir-C28-N39-C40 | -15,9 | 16 | 0,1 |
| Ir-C2-N13-C12 | 166 | -161,7 | 4,3 |
| Ir-C15-N26-C25 | -165,7 | -162,1 | 3,6 |
| Ir-C28-N39-C38 | -166 | -161,7 | 4,3 |
| Ir-C2-N3-C10 | -165,7 | 165,6 | -0,1 |
| Ir-C15-N16-C23 | -166 | 165,6 | -0,4 |
| Ir-C28-N29-C36 | -166 | 166,1 | 0,1 |
| Ir-C18-C19-C20 | 176,2 | -176,5 | -0,3 |
| Ir-C31-C32-C33 | 176,3 | -176,4 | -0,1 |
| Ir-C5-C6-C7 | 175,9 | -176,3 | -0,4 |
| Ir-C18-C17-C22 | -175,3 | 175,6 | 0,3 |
| Ir-C31-C30-C35 | -175,5 | 175,4 | -0,1 |
| Ir-C5-C4-C9 | -174,9 | 175,4 | 0,5 |
| Ir-C18-C17-N16 | 4,3 | -4,1 | 0,2 |
| Ir-C31-C30-N29 | 4,5 | -4,3 | 0,2 |
| Ir-C5-C4-N3 | 4,7 | -4,2 | 0,5 |
| C2-N13-C12-C11 | -21,1 | 21,4 | 0,3 |
| C15-N26-C25-C24 | -21 | 21,7 | 0,7 |
| C28-N39-C38-C37 | -21 | 20,9 | -0,1 |
| C2-N3-C10-C11 | 26 | -25,6 | 0,4 |
| C15-N16-C23-C24 | 26,1 | -25,4 | 0,7 |
| C28-N29-C36-C37 | 26 | -26,2 | -0,2 |
| C2-N3-C4-C5 | -9,9 | 9,9 | 0 |
| C15-N16-C17-C18 | -9,7 | 9,7 | 0 |
| C28-N29-C30-C31 | -9,9 | 9,7 | -0,2 |
| C2-N3-C4-C9 | 169,7 | -166,4 | 3,3 |
| C15-N16-C17-C22 | 170 | -170 | 0 |
| C28-N29-C30-C35 | 169,7 | -170 | -0,3 |
| N3-C10-C11-C12 | -53,1 | 52,9 | -0,2 |
| N16-C23-C24-C25 | -53,1 | 52,7 | -0,4 |
| N29-C36-C37-C38 | -53 | 53,1 | 0,1 |
| N3-C2-N13-C14 | 173,5 | -173,7 | -0,2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **N16-C15-N26-C27** | **173,7** | **-173,9** | **-0,2** |
| **N29-C28-N39-C40** | **173,9** | **-173,7** | **0,2** |
| **N3-C2-N13-C12** | **-8,6** | **8,4** | **-0,2** |
| **N16-C15-N26-C25** | **-8,6** | **8,1** | **-0,5** |
| **N29-C28-N39-C38** | **-8,5** | **8,6** | **0,1** |
| **C10-C11-C12-N13** | **50,9** | **-51** | **-0,1** |
| **C23-C24-C25-N26** | **50,8** | **-51,1** | **-0,3** |
| **C36-C37-C38-N39** | **50,8** | **-50,7** | **0,1** |
| **C10-N3-C2-N13** | **5,9** | **-6** | **-0,1** |
| **C23-N16-C15-N26** | **5,8** | **-6,1** | **-0,3** |
| **C36-N29-C28-N39** | **5,7** | **-5,6** | **0,1** |
| **C10-N3-C4-C5** | **166,6** | **169,8** | **3,2** |
| **C23-N16-C17-C18** | **166,3** | **166,6** | **0,3** |
| **C36-N29-C30-C31** | **166,5** | **-166,8** | **-0,3** |
| **C10-N3-C4-C9** | **-13,8** | **13,9** | **0,1** |
| **C23-N16-C17-C22** | **-13,8** | **13,8** | **0** |
| **C36-N29-C30-C35** | **-14** | **13,5** | **-0,5** |
| **C11-C12-N13-C14** | **157** | **-156,7** | **0,3** |
| **C24-C25-N26-C27** | **156,9** | **-156,4** | **0,5** |
| **C37-C38-N39-C40** | **156,7** | **-157** | **-0,3** |
| **C11-C10-N3-C4** | **-150,3** | **150,3** | **0** |
| **C24-C23-N16-C17** | **-149,9** | **150,6** | **0,7** |
| **C27-C36-N29-C30** | **-150,1** | **150** | **-0,1** |
| **N13-C2-N3-C4** | **-178,2** | **178** | **-0,2** |
| **N26-C15-N16-C17** | **-178,1** | **177,9** | **-0,2** |
| **N39-C28-N29-C30** | **-177,8** | **178,2** | **0,4** |
| **C5-C4-C9-C8** | **-2,2** | **2** | **-0,2** |
| **C18-C17-C22-C21** | **-2,1** | **1,9** | **-0,2** |
| **C31-C30-C35-C34** | **-2** | **2** | **0** |
| **C5-C6-C7-C8** | **-0,7** | **0,7** | **0** |
| **C18-C19-C20-C21** | **-0,7** | **0,7** | **0** |
| **C31-C32-C33-C34** | **-0,7** | **0,7** | **0** |
| **C4-C9-C8-C7** | **0,1** | **0** | **-0,1** |
| **C17-C22-C21-C20** | **0** | **0** | **0** |
| **C30-C35-C34-C33** | **0,1** | **0** | **-0,1** |
| **C4-C5-C6-C7** | **-1,2** | **1,2** | **0** |
| **C17-C18-C19-C20** | **-1,3** | **1** | **-0,3** |
| **C30-C31-C32-C33** | **-1,2** | **1,2** | **0** |
| **C9-C8-C7-C6** | **1,3** | **-1,3** | **0** |
| **C22-C21-C20-C19** | **1,4** | **-1,3** | **0,1** |
| **C35-C34-C33-C32** | **1,2** | **-1,3** | **-0,1** |
| **C9-C4-C5-C6** | **2,7** | **-2,5** | **0,2** |
| **C22-C17-C18-C19** | **2,7** | **-2,4** | **0,3** |
| **C35-C30-C31-C32** | **2,5** | **-2,6** | **-0,1** |
| **C8-C9-C4-N3** | **178,5** | **-178,4** | **0,1** |
| **C21-C22-C17-N16** | **178,1** | **-178,4** | **-0,3** |
| **C24-C35-C30-N29** | **178,4** | **-178,3** | **0,1** |
| **C6-C5-C4-N3** | **-177,9** | **177,8** | **-0,1** |
| **C19-C18-C17-N16** | **-177,6** | **177,9** | **0,3** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C32-C31-C30-N29** | **-177,7** | **177,7** | **0** |

**Tabelle A15: Diederwinkel Λfac & Λmer (Singulett) (komplett)**

| Winkel | Λfac [°] | Λmer [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| **Ir-C2-N3-C4** | **10,2** | **12,5** | **2,3** |
| **Ir-C15-N16-C17** | **10,6** | **-8,8** | **1,8** |
| **Ir-C28-N29-C30** | **10,1** | **-10** | **0,1** |
| **Ir-C2-N13-C14** | **-15,7** | **-16,2** | **-0,5** |
| **Ir-C15-N26-C27** | **-16,3** | **-1,3** | **15** |
| **Ir-C28-N39-C40** | **-15,9** | **7,1** | **-8,8** |
| **Ir-C2-N13-C12** | **166** | **169,9** | **3,9** |
| **Ir-C15-N26-C25** | **-165,7** | **169,9** | **4,2** |
| **Ir-C28-N39-C38** | **-166** | **179,8** | **13,8** |
| **Ir-C2-N3-C10** | **-165,7** | **-169,1** | **-3,4** |
| **Ir-C15-N16-C23** | **-166** | **175** | **9** |
| **Ir-C28-N29-C36** | **-166** | **169,8** | **3,8** |
| **Ir-C18-C19-C20** | **176,2** | **172** | **-4,2** |
| **Ir-C31-C32-C33** | **176,3** | **175,7** | **-0,6** |
| **Ir-C5-C6-C7** | **175,9** | **-177,1** | **-1,2** |
| **Ir-C18-C17-C22** | **-175,3** | **-173,1** | **2,2** |
| **Ir-C31-C30-C35** | **-175,5** | **-177** | **-1,5** |
| **Ir-C5-C4-C9** | **-174,9** | **178,5** | **3,6** |
| **Ir-C18-C17-N16** | **4,3** | **10,2** | **5,9** |
| **Ir-C31-C30-N29** | **4,5** | **5,6** | **1,1** |
| **Ir-C5-C4-N3** | **4,7** | **-2,9** | **1,8** |
| **C2-N13-C12-C11** | **-21,1** | **-23,9** | **-2,8** |
| **C15-N26-C25-C24** | **-21** | **39,9** | **18,9** |
| **C28-N39-C38-C37** | **-21** | **35,4** | **14,4** |
| **C2-N3-C10-C11** | **26** | **-22** | **4** |
| **C15-N16-C23-C24** | **26,1** | **-12,6** | **13,5** |
| **C28-N29-C36-C37** | **26** | **-15,4** | **10,6** |
| **C2-N3-C4-C5** | **-9,9** | **-6,4** | **3,5** |
| **C15-N16-C17-C18** | **-9,7** | **-1** | **8,7** |
| **C28-N29-C30-C31** | **-9,9** | **2,9** | **-7** |
| **C2-N3-C4-C9** | **169,7** | **175,2** | **5,5** |
| **C15-N16-C17-C22** | **170** | **-177,7** | **-7,7** |
| **C28-N29-C30-C35** | **169,7** | **-176,9** | **-7,2** |
| **N3-C10-C11-C12** | **-53,1** | **-51,8** | **1,3** |
| **N16-C23-C24-C25** | **-53,1** | **44,6** | **-8,5** |
| **N29-C36-C37-C38** | **-53** | **46,6** | **-6,4** |
| **N3-C2-N13-C14** | **173,5** | **165,9** | **-7,6** |
| **N16-C15-N26-C27** | **173,7** | **-176,8** | **-3,1** |
| **N29-C28-N39-C40** | **173,9** | **-175** | **-1,1** |
| **N3-C2-N13-C12** | **-8,6** | **-8,1** | **0,5** |
| **N16-C15-N26-C25** | **-8,6** | **-5,7** | **2,9** |
| **N29-C28-N39-C38** | **-8,5** | **-2,3** | **6,2** |
| **C10-C11-C12-N13** | **50,9** | **52,7** | **1,8** |
| **C23-C24-C25-N26** | **50,8** | **-56,6** | **-5,8** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C36-C37-C38-N39** | **50,8** | **55,8** | **5** |
| **C10-N3-C2-N13** | **5,9** | **9,1** | **3,2** |
| **C23-N16-C15-N26** | **5,8** | **-8,8** | **-3** |
| **C36-N29-C28-N39** | **5,7** | **-8,5** | **-2,8** |
| **C10-N3-C4-C5** | **166,6** | **172,2** | **5,6** |
| **C23-N16-C17-C18** | **166,3** | **175,6** | **9,3** |
| **C36-N29-C30-C31** | **166,5** | **-174,6** | **-8,1** |
| **C10-N3-C4-C9** | **-13,8** | **-6,2** | **7,6** |
| **C23-N16-C17-C22** | **-13,8** | **-1,2** | **12,6** |
| **C36-N29-C30-C35** | **-14** | **5,7** | **-8,3** |
| **C11-C12-N13-C14** | **157** | **161,6** | **4,6** |
| **C24-C25-N26-C27** | **156,9** | **-148,9** | **8** |
| **C37-C38-N39-C40** | **156,7** | **-151,3** | **5,4** |
| **C11-C10-N3-C4** | **-150,3** | **-159,7** | **-9,4** |
| **C24-C23-N16-C17** | **-149,9** | **171,2** | **21,3** |
| **C27-C36-N29-C30** | **-150,1** | **164,3** | **14,2** |
| **N13-C2-N3-C4** | **-178,2** | **-169,3** | **8,9** |
| **N26-C15-N16-C17** | **-178,1** | **167,4** | **-10,7** |
| **N39-C28-N29-C30** | **-177,8** | **171,8** | **-6** |
| **C5-C4-C9-C8** | **-2,2** | **-1,3** | **0,9** |
| **C18-C17-C22-C21** | **-2,1** | **0,1** | **-2** |
| **C31-C30-C35-C34** | **-2** | **1** | **-1** |
| **C5-C6-C7-C8** | **-0,7** | **-0,5** | **0,2** |
| **C18-C19-C20-C21** | **-0,7** | **-0,7** | **0** |
| **C31-C32-C33-C34** | **-0,7** | **-0,3** | **0,4** |
| **C4-C9-C8-C7** | **0,1** | **0,3** | **0,2** |
| **C17-C22-C21-C20** | **0** | **-0,2** | **-0,2** |
| **C30-C35-C34-C33** | **0,1** | **0,1** | **0** |
| **C4-C5-C6-C7** | **-1,2** | **-0,4** | **0,8** |
| **C17-C18-C19-C20** | **-1,3** | **0,6** | **-0,7** |
| **C30-C31-C32-C33** | **-1,2** | **1,3** | **0,1** |
| **C9-C8-C7-C6** | **1,3** | **0,5** | **-0,8** |
| **C22-C21-C20-C19** | **1,4** | **0,4** | **-1** |
| **C35-C34-C33-C32** | **1,2** | **-0,4** | **0,8** |
| **C9-C4-C5-C6** | **2,7** | **1,3** | **-1,4** |
| **C22-C17-C18-C19** | **2,7** | **-0,3** | **2,4** |
| **C35-C30-C31-C32** | **2,5** | **-1,6** | **0,9** |
| **C8-C9-C4-N3** | **178,5** | **-179,8** | **-1,3** |
| **C21-C22-C17-N16** | **178,1** | **176,7** | **-1,4** |
| **C24-C35-C30-N29** | **178,4** | **178,2** | **-0,2** |
| **C6-C5-C4-N3** | **-177,9** | **179,9** | **2** |
| **C19-C18-C17-N16** | **-177,6** | **-177,1** | **0,5** |
| **C32-C31-C30-N29** | **-177,7** | **-179** | **-1,3** |

**Tabelle A16: Diederwinkel Λfac & Δmer (Singulett) (komplett)**

| Winkel | Λfac [°] | Δmer [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | 10,2 | -11,2 | -1 |
| Ir-C15-N16-C17 | 10,6 | -4,6 | 6 |
| Ir-C28-N29-C30 | 10,1 | -5,3 | 4,8 |
| Ir-C2-N13-C14 | -15,7 | 14,2 | -1,5 |
| Ir-C15-N26-C27 | -16,3 | 5,1 | -11,2 |
| Ir-C28-N39-C40 | -15,9 | 12,4 | -3,5 |
| Ir-C2-N13-C12 | 166 | -167,8 | -1,8 |
| Ir-C15-N26-C25 | -165,7 | 178,5 | 12,8 |
| Ir-C28-N39-C38 | -166 | -171,2 | -5,2 |
| Ir-C2-N3-C10 | -165,7 | 169,2 | 3,5 |
| Ir-C15-N16-C23 | -166 | 177,1 | 11,1 |
| Ir-C28-N29-C36 | -166 | 172,7 | 6,7 |
| Ir-C18-C19-C20 | 176,2 | -172,9 | 3,3 |
| Ir-C31-C32-C33 | 176,3 | -167,7 | 8,6 |
| Ir-C5-C6-C7 | 175,9 | 178,6 | 2,7 |
| Ir-C18-C17-C22 | -175,3 | 172,7 | -2,6 |
| Ir-C31-C30-C35 | -175,5 | 167,6 | -7,9 |
| Ir-C5-C4-C9 | -174,9 | -179,9 | -5 |
| Ir-C18-C17-N16 | 4,3 | -7,2 | -2,9 |
| Ir-C31-C30-N29 | 4,5 | -12,5 | -8 |
| Ir-C5-C4-N3 | 4,7 | 1,3 | -3,4 |
| C2-N13-C12-C11 | -21,1 | 21,8 | 0,7 |
| C15-N26-C25-C24 | -21 | 30,1 | 9,1 |
| C28-N39-C38-C37 | -21 | 25,7 | 4,7 |
| C2-N3-C10-C11 | 26 | -23,5 | 2,5 |
| C15-N16-C23-C24 | 26,1 | -22,3 | 3,8 |
| C28-N29-C36-C37 | 26 | -26,6 | -0,6 |
| C2-N3-C4-C5 | -9,9 | 6,6 | -3,3 |
| C15-N16-C17-C18 | -9,7 | 7,9 | -1,8 |
| C28-N29-C30-C31 | -9,9 | 11,9 | 2 |
| C2-N3-C4-C9 | 169,7 | -173,7 | -4 |
| C15-N16-C17-C22 | 170 | -175,7 | -5,7 |
| C28-N29-C30-C35 | 169,7 | -168,2 | 1,5 |
| N3-C10-C11-C12 | -53,1 | 52,4 | -0,7 |
| N16-C23-C24-C25 | -53,1 | 49,7 | -3,4 |
| N29-C36-C37-C38 | -53 | 51,8 | -1,2 |
| N3-C2-N13-C14 | 173,5 | -168,5 | 5 |
| N16-C15-N26-C27 | 173,7 | -173,7 | 0 |
| N29-C28-N39-C40 | 173,9 | -174,1 | -0,2 |
| N3-C2-N13-C12 | -8,6 | 9,4 | 0,8 |
| N16-C15-N26-C25 | -8,6 | -0,2 | 8,4 |
| N29-C28-N39-C38 | -8,5 | 2,3 | -6,2 |
| C10-C11-C12-N13 | 50,9 | -51,7 | -0,8 |
| C23-C24-C25-N26 | 50,8 | -53,3 | -2,5 |
| C36-C37-C38-N39 | 50,8 | -51,4 | -0,6 |
| C10-N3-C2-N13 | 5,9 | -8,5 | -2,6 |
| C23-N16-C15-N26 | 5,8 | 4 | -1,8 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C36-N29-C28-N39** | **5,7** | **-1,8** | **3,9** |
| **C10-N3-C4-C5** | **166,6** | **172,3** | **5,7** |
| **C23-N16-C17-C18** | **166,3** | **172** | **5,7** |
| **C36-N29-C30-C31** | **166,5** | **-166,2** | **0,3** |
| **C10-N3-C4-C9** | **-13,8** | **7,4** | **-6,4** |
| **C23-N16-C17-C22** | **-13,8** | **6,4** | **-7,4** |
| **C36-N29-C30-C35** | **-14** | **13,7** | **-0,3** |
| **C11-C12-N13-C14** | **157** | **-160,1** | **-3,1** |
| **C24-C25-N26-C27** | **156,9** | **-155,9** | **1** |
| **C37-C38-N39-C40** | **156,7** | **-157,5** | **-0,8** |
| **C11-C10-N3-C4** | **-150,3** | **156,8** | **6,5** |
| **C24-C23-N16-C17** | **-149,9** | **159,4** | **9,5** |
| **C27-C36-N29-C30** | **-150,1** | **151,4** | **1,3** |
| **N13-C2-N3-C4** | **-178,2** | **171,2** | **-7** |
| **N26-C15-N16-C17** | **-178,1** | **174,3** | **-3,8** |
| **N39-C28-N29-C30** | **-177,8** | **-179,8** | **-2** |
| **C5-C4-C9-C8** | **-2,2** | **1,3** | **-0,9** |
| **C18-C17-C22-C21** | **-2,1** | **1,7** | **-0,4** |
| **C31-C30-C35-C34** | **-2** | **2,5** | **0,5** |
| **C5-C6-C7-C8** | **-0,7** | **0,7** | **0** |
| **C18-C19-C20-C21** | **-0,7** | **1** | **0,3** |
| **C31-C32-C33-C34** | **-0,7** | **1,4** | **0,7** |
| **C4-C9-C8-C7** | **0,1** | **-0,4** | **-0,3** |
| **C17-C22-C21-C20** | **0** | **-0,5** | **-0,5** |
| **C30-C35-C34-C33** | **0,1** | **-0,2** | **-0,1** |
| **C4-C5-C6-C7** | **-1,2** | **0,2** | **-1** |
| **C17-C18-C19-C20** | **-1,3** | **0,1** | **1,4** |
| **C30-C31-C32-C33** | **-1,2** | **0,8** | **-0,4** |
| **C9-C8-C7-C6** | **1,3** | **-0,6** | **0,7** |
| **C22-C21-C20-C19** | **1,4** | **-0,9** | **-2,3** |
| **C35-C34-C33-C32** | **1,2** | **-1,7** | **-0,5** |
| **C9-C4-C5-C6** | **2,7** | **-1,2** | **1,5** |
| **C22-C17-C18-C19** | **2,7** | **-1,5** | **1,2** |
| **C35-C30-C31-C32** | **2,5** | **-2,7** | **-0,2** |
| **C8-C9-C4-N3** | **178,5** | **-179,9** | **-1,4** |
| **C21-C22-C17-N16** | **178,1** | **-178,4** | **-0,3** |
| **C24-C35-C30-N29** | **178,4** | **-177,3** | **1,1** |
| **C6-C5-C4-N3** | **-177,9** | **179,9** | **2** |
| **C19-C18-C17-N16** | **-177,6** | **178,6** | **1** |
| **C32-C31-C30-N29** | **-177,7** | **177,1** | **-0,6** |

**Tabelle A17: Molekülorbitale des Λfac im Singulett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| **Λfac – Konformer 4** | | | |
| **LUMO+29** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,3** | **3,68** |
| **LUMO+28** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2** | **3,67** |
| **LUMO+10** | **π*** | **Py 2,3; Ph 2,3** | **1,75** |
| **LUMO+9** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **1,59** |
| **LUMO+8** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 2,3** | **1,43** |
| **LUMO+7** | **π*** | **Py 1,2; Ph 1,2** | **1,43** |
| **LUMO+6** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **1,24** |
| **LUMO+5** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **1,06** |
| **LUMO+4** | **π*** | **Ph 1,2** | **1,06** |
| **LUMO+3** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **1,02** |
| **LUMO+2** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,53** |
| **LUMO+1** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2** | **0,30** |
| **LUMO** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,3** | **0,30** |
| **HOMO** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-4,84** |
| **HOMO-1** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 2,3** | **-5,13** |
| **HOMO-2** | **d+π** | **Ir; Py 1,3; Ph 1,3** | **-5,13** |
| **HOMO-3** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,71** |
| **HOMO-4** | **d+π** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2** | **-5,72** |
| **HOMO-5** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,72** |
| **HOMO-6** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,80** |
| **HOMO-7** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-6,38** |
| **HOMO-8** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-6,38** |
| **HOMO-9** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-6,77** |
| **HOMO-10** | **d+σ** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **-6,78** |

**Tabelle A18: Molekülorbitale des Λmer im Singulett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| **Λmer – Konformer 5** | | | |
| **LUMO+26** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **3,56** |
| **LUMO+22** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,3; Ph 1** | **3,27** |
| **LUMO+10** | **π*** | **Py 1,3; Ph 1,3** | **1,63** |
| **LUMO+9** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2** | **1,57** |
| **LUMO+8** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **1,47** |
| **LUMO+7** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 2,3** | **1,32** |
| **LUMO+6** | **π*** | **Py 2,3; Ph 1,2,3** | **1,15** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **LUMO+5** | **π*** | **Py 1; Ph 1,2** | **1,08** |
| **LUMO+4** | **π*** | **Py 3; Ph 2,3** | **1,04** |
| **LUMO+3** | **π*** | **Py 1; Ph 2,3** | **0,94** |
| **LUMO+2** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,41** |
| **LUMO+1** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,24** |
| **LUMO** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2** | **0,13** |
| **HOMO** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,3** | **-4,72** |
| **HOMO-1** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,03** |
| **HOMO-2** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,22** |
| **HOMO-3** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,46** |
| **HOMO-4** | **d+π** | **Ir; Py 1,3; Ph 1,3** | **-5,68** |
| **HOMO-5** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,83** |
| **HOMO-6** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-6,03** |
| **HOMO-7** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,3** | **-6,12** |
| **HOMO-8** | **d+σ** | **Ir; Py 2; Ph 1,2,3** | **-6,53** |
| **HOMO-9** | **d+π** | **Ir; Py 1; Ph 1,2** | **-6,68** |
| **HOMO-10** | **d+σ** | **Ir; Py 1,3; Ph 1,2,3** | **-7,04** |

**Tabelle A19: Molekülorbitale des Δfac im Singulett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| **Δfac – Konformer 4** | | | |
| **LUMO+29** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2** | **3,68** |
| **LUMO+28** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2** | **3,68** |
| **LUMO+10** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,3** | **1,75** |
| **LUMO+9** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **1,59** |
| **LUMO+8** | **π*** | **Py 1,3; Ph 1** | **1,43** |
| **LUMO+7** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 2,3** | **1,43** |
| **LUMO+6** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **1,24** |
| **LUMO+5** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **1,06** |
| **LUMO+4** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **1,06** |
| **LUMO+3** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **1,03** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **LUMO+2** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,52** |
| **LUMO+1** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2** | **0,30** |
| **LUMO** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2** | **0,30** |
| **HOMO** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-4,84** |
| **HOMO-1** | **d+π** | **Ir; Py 1,3; Ph 1,3** | **-5,13** |
| **HOMO-2** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **-5,13** |
| **HOMO-3** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,71** |
| **HOMO-4** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,71** |
| **HOMO-5** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,72** |
| **HOMO-6** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,80** |
| **HOMO-7** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-6,38** |
| **HOMO-8** | **d+σ** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **-6,38** |
| **HOMO-9** | **d+σ** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **-6,77** |
| **HOMO-10** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-6,77** |

**Tabelle A20: Molekülorbitale des Δmer im Singulett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [H] | Energie [eV] |
|---|---|---|---|---|
| **Δmer – Konformer 5** | | | | |
| **LUMO+10** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,0623** | **1,70** |
| **LUMO+9** | **π*** | **Py 1; Ph 1,3** | **0,05644** | **1,54** |
| **LUMO+8** | **π*** | **Py 2; Ph 2** | **0,05402** | **1,47** |
| **LUMO+7** | **π*** | **Py 1,3; Ph 1,3** | **0,04828** | **1,31** |
| **LUMO+6** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **0,04143** | **1,13** |
| **LUMO+5** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **0,03778** | **1,03** |
| **LUMO+4** | **π*** | **Py 1; Ph 2,3** | **0,03511** | **0,96** |
| **LUMO+3** | **π*** | **Py 2,3; Ph 2,3** | **0,03232** | **0,88** |
| **LUMO+2** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,3; Ph 1,3** | **0,01302** | **0,35** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **LUMO+1** | **π*** | **Py 2,3; Ph 2** | **0,01166** | **0,32** |
| **LUMO** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 3** | **0,00934** | **0,25** |
| **HOMO** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2** | **-0,17258** | **-4,70** |
| **HOMO-1** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-0,18516** | **-5,04** |
| **HOMO-2** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-0,19143** | **-5,21** |
| **HOMO-3** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-0,20053** | **-5,46** |
| **HOMO-4** | **d+π** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2** | **-0,20805** | **-5,66** |
| **HOMO-5** | **d+π** | **Ir; Py 3; Ph 1,2,3** | **-0,21424** | **-5,83** |
| **HOMO-6** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-0,22132** | **-6,02** |
| **HOMO-7** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2** | **-0,22265** | **-6,06** |
| **HOMO-8** | **d+σ** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2** | **-0,24049** | **-6,54** |
| **HOMO-9** | **d+π** | **Ir; Py 1; Ph 2,3** | **-0,24476** | **-6,66** |
| **HOMO-10** | **d+π** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2,3** | **-0,25943** | **-7,06** |

**Tabelle A21: Bindungslänge Singulett-Triplett von Λfac**

| Bindung | Singulett [Å] | Triplett [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| **Ir-C18** | **2,077** | **2,087** | **0,01** | **1** |
| **Ir-C15** | **2,106** | **2,152** | **0,046** | **4,6** |
| **Ir-C31** | **2,077** | **2,035** | **-0,042** | **-4,2** |
| **Ir-C28** | **2,106** | **2,122** | **0,016** | **1,6** |
| **Ir-C5** | **2,077** | **2,066** | **-0,011** | **-1,1** |
| **C28-N29** | **1,3598** | **1,432** | **0,0722** | **7,22** |
| **C28-N39** | **1,352** | **1,398** | **0,0465** | **4,65** |
| **C36-C37** | **1,512** | **1,524** | **0,012** | **1,2** |
| **C38-C37** | **1,509** | **1,535** | **0,026** | **2,6** |
| **N26-C27** | **1,442** | **1,432** | **-0,01** | **-1** |
| **N29-C30** | **1,4196** | **1,344** | **-0,0756** | **-7,56** |
| **C30-C31** | **1,408** | **1,461** | **0,053** | **5,3** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **C33-C34** | **1,393** | **1,419** | **0,0263** | **2,63** |
| **C34-C35** | **1,399** | **1,374** | **-0,025** | **-2,5** |

**Tabelle A22: Bindungslänge Singulett-Triplett von Δfac**

| Bindung | Singulett [Å] | Triplett [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| **Ir-C2** | **2,106** | **2,122** | **0,016** | **1,6** |
| **Ir-C18** | **2,077** | **2,087** | **0,01** | **1** |
| **Ir-C15** | **2,107** | **2,151** | **0,044** | **4,4** |
| **Ir-C31** | **2,076** | **2,066** | **-0,01** | **-1** |
| **Ir-C5** | **2,076** | **2,035** | **-0,041** | **-4,1** |
| **C2-N3** | **1,360** | **1,432** | **0,072** | **7,2** |
| **C2-N13** | **1,351** | **1,398** | **0,047** | **4,7** |
| **C12-C11** | **1,508** | **1,536** | **0,028** | **2,8** |
| **C36-C37** | **1,512** | **1,524** | **0,012** | **1,2** |
| **N3-C4** | **1,420** | **1,344** | **-0,076** | **-7,6** |
| **C4-C5** | **1,408** | **1,461** | **0,053** | **5,3** |
| **C7-C8** | **1,393** | **1,419** | **0,026** | **2,6** |
| **C8-C9** | **1,397** | **1,374** | **-0,023** | **-2,3** |
| **C9-C4** | **1,400** | **1,431** | **0,031** | **3,1** |

**Tabelle A23: Bindungslänge Singulett-Triplett von Λmer**

| Bindung | Singulett [Å] | Triplett [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| **Ir-C18** | **2,119** | **2,175** | **0,056** | **5,6** |
| **Ir-C15** | **2,119** | **2,145** | **0,026** | **2,6** |
| **Ir-C31** | **2,084** | **2,107** | **0,023** | **2,3** |
| **Ir-C28** | **2,089** | **2,069** | **-0,02** | **-2** |
| **C2-N13** | **1,349** | **1,338** | **-0,011** | **-1,1** |
| **C15-N16** | **1,367** | **1,407** | **0,04** | **4** |
| **C15-N26** | **1,352** | **1,411** | **0,059** | **5,9** |
| **C23-C24** | **1,511** | **1,522** | **0,011** | **1,1** |
| **C25-C24** | **1,509** | **1,523** | **0,014** | **1,4** |
| **N16-C17** | **1,421** | **1,384** | **-0,037** | **-3,7** |
| **C17-C18** | **1,411** | **1,422** | **0,011** | **1,1** |
| **C7-C8** | **1,391** | **1,419** | **0,028** | **2,8** |
| **C8-C9** | **1,397** | **1,374** | **-0,023** | **-2,3** |
| **C9-C4** | **1,397** | **1,431** | **0,034** | **3,4** |

**Tabelle A24: Bindungslänge Singulett-Triplett von Δmer**

| Bindung | Singulett [Å] | Triplett [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| Ir-C2 | 2,073 | 2,088 | 0,015 | 1,5 |
| Ir-C15 | 2,091 | 2,075 | -0,016 | -1,6 |
| Ir-C31 | 2,123 | 2,093 | -0,03 | -3 |
| Ir-C28 | 2,134 | 2,088 | -0,046 | -4,6 |
| Ir-C5 | 2,064 | 2,044 | -0,02 | -2 |
| C2-N3 | 1,356 | 1,366 | 0,01 | 1 |
| C28-N29 | 1,365 | 1,415 | 0,05 | 5 |
| C28-N39 | 1,353 | 1,394 | 0,041 | 4,1 |
| N39-C38 | 1,455 | 1,445 | -0,01 | -1 |
| C38-C37 | 1,507 | 1,521 | 0,014 | 1,4 |
| N16-C17 | 1,420 | 1,408 | -0,012 | -1,2 |
| N29-C30 | 1,421 | 1,377 | -0,044 | -4,4 |

**Tabelle A25: Bindungslänge Singulett-Triplett von Λfac (komplett)**

| Bindung | Singulett [Å] | Triplett [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| Ir-C2 | 2,106 | 2,114 | 0,008 | 0,8 |
| Ir-C18 | 2,077 | 2,087 | 0,01 | 1 |
| Ir-C15 | 2,106 | 2,152 | 0,046 | 4,6 |
| Ir-C31 | 2,077 | 2,035 | -0,042 | -4,2 |
| Ir-C28 | 2,106 | 2,122 | 0,016 | 1,6 |
| Ir-C5 | 2,077 | 2,066 | -0,011 | -1,1 |
| C2-N3 | 1,3597 | 1,36 | 0,0003 | 0,03 |
| C2-N13 | 1,352 | 1,349 | -0,003 | -0,3 |
| C15-N16 | 1,3598 | 1,359 | -0,0008 | -0,08 |
| C15-N26 | 1,352 | 1,349 | -0,003 | -0,3 |
| C28-N29 | 1,3598 | 1,432 | 0,0722 | 7,22 |
| C28-N39 | 1,3515 | 1,398 | 0,0465 | 4,65 |
| N3-C10 | 1,453 | 1,448 | -0,005 | -0,5 |
| N13-C12 | 1,455 | 1,454 | -0,001 | -0,1 |
| N16-C23 | 1,453 | 1,455 | 0,002 | 0,2 |
| N26-C25 | 1,455 | 1,454 | -0,001 | -0,1 |
| N29-C36 | 1,453 | 1,455 | 0,002 | 0,2 |
| N39-C38 | 1,455 | 1,455 | 0 | 0 |
| C10-C11 | 1,512 | 1,512 | 0 | 0 |
| C12-C11 | 1,509 | 1,511 | 0,002 | 0,2 |
| C23-C24 | 1,512 | 1,509 | -0,003 | -0,3 |
| C25-C24 | 1,509 | 1,508 | -0,001 | -0,1 |
| C36-C37 | 1,512 | 1,524 | 0,012 | 1,2 |
| C38-C37 | 1,509 | 1,535 | 0,026 | 2,6 |
| N13-C14 | 1,441 | 1,441 | 0 | 0 |
| N26-C27 | 1,442 | 1,432 | -0,01 | -1 |
| N39-C40 | 1,441 | 1,443 | 0,002 | 0,2 |
| N3-C4 | 1,4198 | 1,417 | -0,0028 | -0,28 |
| N16-C17 | 1,4195 | 1,423 | 0,0035 | 0,35 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **N29-C30** | **1,4196** | **1,344** | **-0,0756** | **-7,56** |
| **C4-C5** | **1,408** | **1,409** | **0,001** | **0,1** |
| **C17-C18** | **1,408** | **1,401** | **-0,007** | **-0,7** |
| **C30-C31** | **1,408** | **1,461** | **0,053** | **5,3** |
| **C5-C6** | **1,4003** | **1,4002** | **-0,0001** | **-0,01** |
| **C18-C19** | **1,4004** | **1,401** | **0,0006** | **0,06** |
| **C31-C32** | **1,4004** | **1,407** | **0,0066** | **0,66** |
| **C6-C7** | **1,3996** | **1,399** | **-0,0006** | **-0,06** |
| **C19-C20** | **1,3994** | **1,399** | **-0,0004** | **-0,04** |
| **C32-C33** | **1,3996** | **1,391** | **-0,0086** | **-0,86** |
| **C7-C8** | **1,3927** | **1,393** | **0,0003** | **0,03** |
| **C20-C21** | **1,3926** | **1,393** | **0,0004** | **0,04** |
| **C33-C34** | **1,3927** | **1,419** | **0,0263** | **2,63** |
| **C8-C9** | **1,3966** | **1,397** | **0,0004** | **0,04** |
| **C21-C22** | **1,3967** | **1,397** | **0,0003** | **0,03** |
| **C34-C35** | **1,399** | **1,374** | **-0,025** | **-2,5** |
| **C9-C4** | **1,399** | **1,397** | **-0,002** | **-0,2** |
| **C22-C17** | **1,399** | **1,399** | **0** | **0** |
| **C35-C30** | **1,399** | **1,4002** | **0,0012** | **0,12** |

**Tabelle A26: Bindungslänge Singulett-Triplett von Δfac (komplett)**

| Bindung | Singulett [Å] | Triplett [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| **Ir-C2** | **2,106** | **2,122** | **0,016** | **1,6** |
| **Ir-C18** | **2,077** | **2,087** | **0,01** | **1** |
| **Ir-C15** | **2,107** | **2,151** | **0,044** | **4,4** |
| **Ir-C31** | **2,076** | **2,066** | **-0,01** | **-1** |
| **Ir-C28** | **2,107** | **2,114** | **0,007** | **0,7** |
| **Ir-C5** | **2,076** | **2,035** | **-0,041** | **-4,1** |
| **C2-N3** | **1,360** | **1,432** | **0,072** | **7,2** |
| **C2-N13** | **1,351** | **1,398** | **0,047** | **4,7** |
| **C15-N16** | **1,360** | **1,359** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C15-N26** | **1,352** | **1,349** | **-0,003** | **-0,3** |
| **C28-N29** | **1,360** | **1,359** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C28-N39** | **1,352** | **1,349** | **-0,003** | **-0,3** |
| **N3-C10** | **1,453** | **1,456** | **0,003** | **0,3** |
| **N13-C12** | **1,456** | **1,455** | **-0,001** | **-0,1** |
| **N16-C23** | **1,453** | **1,455** | **0,002** | **0,2** |
| **N26-C25** | **1,456** | **1,452** | **-0,004** | **-0,4** |
| **N29-C36** | **1,453** | **1,454** | **0,001** | **0,1** |
| **N39-C38** | **1,456** | **1,448** | **-0,008** | **-0,8** |
| **C10-C11** | **1,512** | **1,511** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C12-C11** | **1,508** | **1,536** | **0,028** | **2,8** |
| **C23-C24** | **1,512** | **1,512** | **0** | **0** |
| **C25-C24** | **1,509** | **1,509** | **0** | **0** |
| **C36-C37** | **1,512** | **1,524** | **0,012** | **1,2** |

| C38-C37 | 1,509 | 1,509 | 0 | 0 |
|---|---|---|---|---|
| N13-C14 | 1,442 | 1,432 | -0,01 | -1 |
| N26-C27 | 1,442 | 1,441 | -0,001 | -0,1 |
| N39-C40 | 1,442 | 1,443 | 0,001 | 0,1 |
| N3-C4 | 1,420 | 1,344 | -0,076 | -7,6 |
| N16-C17 | 1,420 | 1,423 | 0,003 | 0,3 |
| N29-C30 | 1,420 | 1,417 | -0,003 | -0,3 |
| C4-C5 | 1,408 | 1,461 | 0,053 | 5,3 |
| C17-C18 | 1,408 | 1,409 | 0,001 | 0,1 |
| C30-C31 | 1,408 | 1,407 | -0,001 | -0,1 |
| C5-C6 | 1,400 | 1,406 | 0,006 | 0,6 |
| C18-C19 | 1,400 | 1,400 | 0 | 0 |
| C31-C32 | 1,401 | 1,401 | 0 | 0 |
| C6-C7 | 1,399 | 1,391 | -0,008 | -0,8 |
| C19-C20 | 1,399 | 1,399 | 0 | 0 |
| C32-C33 | 1,399 | 1,399 | 0 | 0 |
| C7-C8 | 1,393 | 1,419 | 0,026 | 2,6 |
| C20-C21 | 1,393 | 1,393 | 0 | 0 |
| C33-C34 | 1,393 | 1,393 | 0 | 0 |
| C8-C9 | 1,397 | 1,374 | -0,023 | -2,3 |
| C21-C22 | 1,397 | 1,397 | 0 | 0 |
| C34-C35 | 1,397 | 1,397 | 0 | 0 |
| C9-C4 | 1,400 | 1,431 | 0,031 | 3,1 |
| C22-C17 | 1,399 | 1,399 | 0 | 0 |
| C35-C30 | 1,399 | 1,400 | 0,001 | 0,1 |

**Tabelle A27: Bindungslänge Singulett-Triplett von Λmer (komplett)**

| Bindung | Singulett [Å] | Triplett [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| Ir-C2 | 2,075 | 2,071 | -0,004 | -0,4 |
| Ir-C18 | 2,119 | 2,175 | 0,056 | 5,6 |
| Ir-C15 | 2,119 | 2,145 | 0,026 | 2,6 |
| Ir-C31 | 2,084 | 2,107 | 0,023 | 2,3 |
| Ir-C28 | 2,089 | 2,069 | -0,02 | -2 |
| Ir-C5 | 2,071 | 2,069 | -0,002 | -0,2 |
| C2-N3 | 1,356 | 1,357 | 0,001 | 0,1 |
| C2-N13 | 1,349 | 1,338 | -0,011 | -1,1 |
| C15-N16 | 1,367 | 1,407 | 0,04 | 4 |
| C15-N26 | 1,352 | 1,411 | 0,059 | 5,9 |
| C28-N29 | 1,367 | 1,365 | -0,002 | -0,2 |
| C28-N39 | 1,350 | 1,340 | -0,0096 | -0,96 |
| N3-C10 | 1,451 | 1,453 | 0,002 | 0,2 |
| N13-C12 | 1,454 | 1,455 | 0,001 | 0,1 |
| N16-C23 | 1,455 | 1,449 | -0,006 | -0,6 |
| N26-C25 | 1,454 | 1,449 | -0,005 | -0,5 |
| N29-C36 | 1,454 | 1,455 | 0,001 | 0,1 |
| N39-C38 | 1,454 | 1,455 | 0,001 | 0,1 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **C10-C11** | **1,512** | **1,513** | **0,001** | **0,1** |
| **C12-C11** | **1,509** | **1,509** | **0** | **0** |
| **C23-C24** | **1,511** | **1,522** | **0,011** | **1,1** |
| **C25-C24** | **1,509** | **1,523** | **0,014** | **1,4** |
| **C36-C37** | **1,510** | **1,509** | **-0,0014** | **-0,14** |
| **C38-C37** | **1,511** | **1,511** | **0,0002** | **0,02** |
| **N13-C14** | **1,442** | **1,444** | **0,002** | **0,2** |
| **N26-C27** | **1,443** | **1,442** | **-0,001** | **-0,1** |
| **N39-C40** | **1,443** | **1,446** | **0,003** | **0,3** |
| **N3-C4** | **1,418** | **1,415** | **-0,003** | **-0,3** |
| **N16-C17** | **1,421** | **1,384** | **-0,037** | **-3,7** |
| **N29-C30** | **1,419** | **1,415** | **-0,004** | **-0,4** |
| **C4-C5** | **1,409** | **1,409** | **0** | **0** |
| **C17-C18** | **1,411** | **1,422** | **0,011** | **1,1** |
| **C30-C31** | **1,410** | **1,410** | **0** | **0** |
| **C5-C6** | **1,399** | **1,395** | **-0,004** | **-0,4** |
| **C18-C19** | **1,402** | **1,401** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C31-C32** | **1,401** | **1,400** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C6-C7** | **1,400** | **1,391** | **-0,009** | **-0,9** |
| **C19-C20** | **1,400** | **1,399** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C32-C33** | **1,399** | **1,399** | **0** | **0** |
| **C7-C8** | **1,391** | **1,419** | **0,028** | **2,8** |
| **C20-C21** | **1,392** | **1,393** | **0,001** | **0,1** |
| **C33-C34** | **1,392** | **1,393** | **0,001** | **0,1** |
| **C8-C9** | **1,397** | **1,374** | **-0,023** | **-2,3** |
| **C21-C22** | **1,397** | **1,397** | **0** | **0** |
| **C34-C35** | **1,397** | **1,397** | **0** | **0** |
| **C9-C4** | **1,397** | **1,431** | **0,034** | **3,4** |
| **C22-C17** | **1,401** | **1,399** | **-0,002** | **-0,2** |
| **C35-C30** | **1,399** | **1,400** | **0,001** | **0,1** |

**Tabelle A28: Bindungslänge Singulett-Triplett von Δmer (komplett)**

| Bindung | Singulett [Å] | Triplett [Å] | Differenz [Å] | Differenz [pm] |
|---|---|---|---|---|
| **Ir-C2** | **2,073** | **2,088** | **0,015** | **1,5** |
| **Ir-C18** | **2,088** | **2,079** | **-0,009** | **-0,9** |
| **Ir-C15** | **2,091** | **2,075** | **-0,016** | **-1,6** |
| **Ir-C31** | **2,123** | **2,093** | **-0,03** | **-3** |
| **Ir-C28** | **2,134** | **2,088** | **-0,046** | **-4,6** |
| **Ir-C5** | **2,064** | **2,044** | **-0,02** | **-2** |
| **C2-N3** | **1,356** | **1,366** | **0,01** | **1** |
| **C2-N13** | **1,347** | **1,341** | **-0,006** | **-0,6** |
| **C15-N16** | **1,366** | **1,367** | **0,001** | **0,1** |
| **C15-N26** | **1,349** | **1,348** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C28-N29** | **1,365** | **1,415** | **0,05** | **5** |
| **C28-N39** | **1,353** | **1,394** | **0,041** | **4,1** |
| **N3-C10** | **1,451** | **1,454** | **0,003** | **0,3** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **N13-C12** | **1,455** | **1,455** | **0** | **0** |
| **N16-C23** | **1,453** | **1,449** | **-0,004** | **-0,4** |
| **N26-C25** | **1,454** | **1,451** | **-0,003** | **-0,3** |
| **N29-C36** | **1,452** | **1,447** | **-0,005** | **-0,5** |
| **N39-C38** | **1,455** | **1,445** | **-0,01** | **-1** |
| **C10-C11** | **1,512** | **1,511** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C12-C11** | **1,509** | **1,509** | **0** | **0** |
| **C23-C24** | **1,510** | **1,515** | **0,005** | **0,5** |
| **C25-C24** | **1,508** | **1,510** | **0,002** | **0,2** |
| **C36-C37** | **1,511** | **1,519** | **0,008** | **0,8** |
| **C38-C37** | **1,507** | **1,521** | **0,014** | **1,4** |
| **N13-C14** | **1,442** | **1,446** | **0,004** | **0,4** |
| **N26-C27** | **1,444** | **1,446** | **0,002** | **0,2** |
| **N39-C40** | **1,443** | **1,447** | **0,004** | **0,4** |
| **N3-C4** | **1,418** | **1,413** | **-0,005** | **-0,5** |
| **N16-C17** | **1,420** | **1,408** | **-0,012** | **-1,2** |
| **N29-C30** | **1,421** | **1,377** | **-0,044** | **-4,4** |
| **C4-C5** | **1,409** | **1,412** | **0,003** | **0,3** |
| **C17-C18** | **1,409** | **1,412** | **0,003** | **0,3** |
| **C30-C31** | **1,409** | **1,418** | **0,009** | **0,9** |
| **C5-C6** | **1,399** | **1,403** | **0,004** | **0,4** |
| **C18-C19** | **1,402** | **1,395** | **-0,007** | **-0,7** |
| **C31-C32** | **1,403** | **1,394** | **-0,009** | **-0,9** |
| **C6-C7** | **1,391** | **1,396** | **0,005** | **0,5** |
| **C19-C20** | **1,399** | **1,399** | **0** | **0** |
| **C32-C33** | **1,399** | **1,404** | **0,005** | **0,5** |
| **C7-C8** | **1,391** | **1,393** | **0,002** | **0,2** |
| **C20-C21** | **1,392** | **1,392** | **0** | **0** |
| **C33-C34** | **1,393** | **1,393** | **0** | **0** |
| **C8-C9** | **1,397** | **1,398** | **0,001** | **0,1** |
| **C21-C22** | **1,397** | **1,396** | **-0,001** | **-0,1** |
| **C34-C35** | **1,397** | **1,397** | **0** | **0** |
| **C9-C4** | **1,397** | **1,397** | **0** | **0** |
| **C22-C17** | **1,398** | **1,401** | **0,003** | **0,3** |
| **C35-C30** | **1,400** | **1,408** | **0,008** | **0,8** |

**Tabelle A29: Winkel Singulett-Triplett von Λfac**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| **C15-Ir-C31** | **81,3** | **84,8** | **3,5** |
| **C28-Ir-C5** | **81,3** | **84,1** | **2,8** |
| **C28-N39-C38** | **124,9** | **116,9** | **-8** |
| **C28-N39-C40** | **122,1** | **117,5** | **-4,6** |
| **C36-N29-C30** | **118,8** | **124,7** | **5,9** |

**Tabelle A30: Winkel Singulett-Triplett von Δfac**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| C2-Ir-C18 | 81,3 | 84 | 2,7 |
| C28-Ir-C5 | 81,4 | 84,8 | 3,4 |
| C28-Ir-C5 | 81,4 | 84,8 | 3,4 |
| Ir-C2-N3 | 114,1 | 116,9 | 2,8 |
| Ir-C15-N16 | 114,1 | 124,7 | 10,6 |
| Ir-C28-N29 | 114,1 | 124,4 | 10,3 |
| Ir-C5-C4 | 114,2 | 122 | 7,8 |
| Ir-C18-C17 | 114,2 | 124,2 | 10 |
| Ir-C31-C30 | 114,2 | 124,6 | 10,4 |
| Ir-C5-C6 | 129,4 | 110 | -19,4 |
| Ir-C18-C19 | 129,4 | 108,7 | -20,7 |
| Ir-C31-C32 | 129,3 | 108,9 | -20,4 |
| C2-N3-C10 | 124,3 | 117,5 | -6,8 |
| C2-N13-C12 | 124,8 | 114,2 | -10,6 |
| C15-N26-C25 | 124,8 | 113,6 | -11,2 |
| C28-N39-C38 | 124,9 | 113,5 | -11,4 |
| C10-C11-C12 | 108,8 | 117,5 | 8,7 |
| C23-C24-C25 | 108,9 | 117,6 | 8,7 |
| C36-C37-C38 | 108,9 | 116,6 | 7,7 |
| C2-N13-C14 | 122,2 | 124,7 | 2,5 |
| C15-N26-C27 | 122,2 | 117,6 | -4,6 |
| C28-N39-C40 | 122,1 | 119 | -3,1 |
| C12-N13-C14 | 113 | 116,4 | 3,4 |
| C25-N26-C27 | 113 | 116,5 | 3,5 |
| C38-N39-C40 | 113 | 116,1 | 3,1 |
| C2-N3-C4 | 116,8 | 122,4 | 5,6 |
| C15-N16-C17 | 116,8 | 122,2 | 5,4 |
| C28-N29-C30 | 116,8 | 122,3 | 5,5 |
| C4-C5-C6 | 116,4 | 121 | 4,6 |
| C17-C18-C19 | 116,4 | 119,7 | 3,3 |
| C30-C31-C32 | 116,4 | 119,6 | 3,2 |
| C5-C6-C7 | 122,1 | 119,3 | -2,8 |
| C18-C19-C20 | 122,1 | 119,4 | -2,7 |
| C31-C32-C33 | 122,1 | 119,4 | -2,7 |
| C32-C33-C34 | 120 | 122,6 | 2,6 |

**Tabelle A31: Winkel Singulett-Triplett von Λmer**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| C2-Ir-C18 | 81,1 | 79,3 | -1,8 |
| C18-Ir-C15 | 77,6 | 75 | -2,6 |
| C15-Ir-C31 | 92,2 | 83,1 | -9,1 |
| C31-Ir-C28 | 78,8 | 78,4 | -0,4 |
| C28-Ir-C5 | 85,9 | 90,7 | 4,8 |
| C5-Ir-C2 | 78,8 | 79,9 | 1,1 |
| C2-Ir-C31 | 167,7 | 165,8 | -1,9 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C18-Ir-C28** | **173,9** | **172,8** | **-1,1** |
| **C15-Ir-C5** | **167,9** | **156** | **-11,9** |
| **Ir-C15-N26** | **129,7** | **117,2** | **-12,5** |
| **Ir-C5-C4** | **113,6** | **112,4** | **-1,2** |
| **Ir-C18-C17** | **113,6** | **114,7** | **1,1** |
| **Ir-C31-C30** | **113,5** | **114,6** | **1,1** |
| **Ir-C5-C6** | **130,4** | **128,8** | **-1,6** |
| **Ir-C18-C19** | **129,7** | **128,7** | **-1** |
| **C15-N16-C23** | **125,7** | **122,5** | **-3,2** |
| **C15-N26-C25** | **123,2** | **116,3** | **-6,9** |
| **C15-N26-C27** | **122,2** | **116,7** | **-5,5** |
| **C12-N13-C14** | **113,3** | **114,3** | **1** |
| **C25-N26-C27** | **114,1** | **115,2** | **1,1** |
| **C23-N16-C17** | **117** | **119,3** | **2,3** |
| **C4-C5-C6** | **116** | **117,3** | **1,3** |
| **C9-C4-C5** | **122,7** | **121,5** | **-1,2** |

**Tabelle A32: Winkel Singulett-Triplett von Δmer**

| **Winkel** | **Singulett [°]** | **Triplett [°]** | **Differenz [°]** |
|---|---|---|---|
| **C18-Ir-C15** | **85,1** | **90,2** | **5,1** |
| **C31-Ir-C28** | **88,6** | **72,2** | **-16,4** |
| **C28-Ir-C5** | **77,7** | **75,1** | **-2,6** |
| **C5-Ir-C2** | **80** | **85,4** | **5,4** |
| **C2-Ir-C31** | **168,6** | **173** | **4,4** |
| **Ir-C31-C30** | **113,7** | **117,2** | **3,5** |
| **Ir-C31-C32** | **129,5** | **123,5** | **-6** |
| **C28-N39-C38** | **125,1** | **117,2** | **-7,9** |
| **C28-N39-C40** | **122,3** | **118,1** | **-4,2** |
| **C30-C31-C32** | **115,9** | **119** | **3,1** |

**Tabelle A33: Winkel Singulett-Triplett von Λfac (komplett)**

| **Winkel** | **Singulett [°]** | **Triplett [°]** | **Differenz [°]** |
|---|---|---|---|
| **C2-Ir-C18** | **81,3** | **83,3** | **2** |
| **C18-Ir-C15** | **78,6** | **78,4** | **-0,2** |
| **C15-Ir-C31** | **81,3** | **84,8** | **3,5** |
| **C31-Ir-C28** | **78,6** | **78,9** | **0,3** |
| **C28-Ir-C5** | **81,3** | **84,1** | **2,8** |
| **C5-Ir-C2** | **78,5** | **78,2** | **-0,3** |
| **C2-Ir-C31** | **170,5** | **169,4** | **-1,1** |
| **C18-Ir-C28** | **170,6** | **172,5** | **1,9** |
| **C15-Ir-C5** | **170,6** | **171,5** | **0,9** |
| **Ir-C2-N13** | **128,8** | **128,9** | **0,1** |
| **Ir-C15-N26** | **128,8** | **130** | **1,2** |
| **Ir-C28-N39** | **128,8** | **131,1** | **2,3** |
| **Ir-C2-N3** | **114,1** | **113,9** | **-0,2** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Ir-C15-N16** | **114,1** | **112,9** | **-1,2** |
| **Ir-C28-N29** | **114,1** | **112,1** | **-2** |
| **Ir-C5-C4** | **114,2** | **114,8** | **0,6** |
| **Ir-C18-C17** | **114,2** | **114,2** | **0** |
| **Ir-C31-C30** | **114,2** | **115,4** | **1,2** |
| **Ir-C5-C6** | **129,4** | **129,1** | **-0,3** |
| **Ir-C18-C19** | **129,4** | **129,2** | **-0,2** |
| **Ir-C31-C32** | **129,4** | **128,2** | **-1,2** |
| **C2-N3-C10** | **124,3** | **124,4** | **0,1** |
| **C15-N16-C23** | **124,3** | **124,7** | **0,4** |
| **C28-N29-C36** | **124,3** | **122,1** | **-2,2** |
| **C2-N13-C12** | **124,9** | **124,6** | **-0,3** |
| **C15-N26-C25** | **124,8** | **124,2** | **-0,6** |
| **C28-N39-C38** | **124,9** | **116,9** | **-8** |
| **C10-C11-C12** | **108,9** | **108,9** | **0** |
| **C23-C24-C25** | **108,9** | **108,7** | **-0,2** |
| **C36-C37-C38** | **108,9** | **110** | **1,1** |
| **C2-N13-C14** | **122,1** | **121,9** | **-0,2** |
| **C15-N26-C27** | **122,2** | **122** | **-0,2** |
| **C28-N39-C40** | **122,1** | **117,5** | **-4,6** |
| **C12-N13-C14** | **113** | **113,5** | **0,5** |
| **C25-N26-C27** | **113** | **113,6** | **0,6** |
| **C38-N39-C40** | **113** | **114,2** | **1,2** |
| **C2-N3-C4** | **116,8** | **116,6** | **-0,2** |
| **C15-N16-C17** | **116,8** | **117,6** | **0,8** |
| **C28-N29-C30** | **116,8** | **118,1** | **1,3** |
| **C10-N3-C4** | **118,8** | **119** | **0,2** |
| **C23-N16-C17** | **118,8** | **117,6** | **-1,2** |
| **C36-N29-C30** | **118,8** | **124,7** | **5,9** |
| **C4-C5-C6** | **116,4** | **116,1** | **-0,3** |
| **C17-C18-C19** | **116,4** | **116,6** | **0,2** |
| **C30-C31-C32** | **116,4** | **116,4** | **0** |
| **C5-C6-C7** | **122,1** | **122,3** | **0,2** |
| **C18-C19-C20** | **122,1** | **122,2** | **0,1** |
| **C31-C32-C33** | **122,1** | **122,4** | **0,3** |
| **C6-C7-C8** | **120** | **120** | **0** |
| **C19-C20-C21** | **120** | **119,9** | **-0,1** |
| **C32-C33-C34** | **120** | **120** | **0** |
| **C7-C8-C9** | **119,7** | **119,6** | **-0,1** |
| **C20-C21-C22** | **119,7** | **119,7** | **0** |
| **C33-C34-C35** | **119,7** | **121** | **1,3** |
| **C8-C9-C4** | **119,3** | **119,4** | **0,1** |
| **C21-C22-C17** | **119,3** | **119,4** | **0,1** |
| **C34-C35-C30** | **119,3** | **119,2** | **-0,1** |
| **C9-C4-C5** | **122,5** | **122,6** | **0,1** |
| **C22-C17-C18** | **122,5** | **122,2** | **-0,3** |
| **C35-C30-C31** | **122,5** | **120,9** | **-1,6** |

**Tabelle A34: Winkel Singulett-Triplett von Δfac (komplett)**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| C2-Ir-C18 | 81,3 | 84 | 2,7 |
| C18-Ir-C15 | 78,5 | 78,4 | -0,1 |
| C15-Ir-C31 | 81,4 | 83,3 | 1,9 |
| C31-Ir-C28 | 78,6 | 78,2 | -0,4 |
| C28-Ir-C5 | 81,4 | 84,8 | 3,4 |
| C5-Ir-C2 | 78,5 | 79 | 0,5 |
| C2-Ir-C31 | 170,5 | 172,5 | 2 |
| C18-Ir-C28 | 170,6 | 171,3 | 0,7 |
| C15-Ir-C5 | 170 | 169,3 | -0,7 |
| Ir-C2-N13 | 128,8 | 128,2 | -0,6 |
| Ir-C15-N26 | 128,8 | 129,2 | 0,4 |
| Ir-C28-N39 | 128,8 | 129,2 | 0,4 |
| Ir-C2-N3 | 114,1 | 116,9 | 2,8 |
| Ir-C15-N16 | 114,1 | 124,7 | 10,6 |
| Ir-C28-N29 | 114,1 | 124,4 | 10,3 |
| Ir-C5-C4 | 114,2 | 122 | 7,8 |
| Ir-C18-C17 | 114,2 | 124,2 | 10 |
| Ir-C31-C30 | 114,2 | 124,6 | 10,4 |
| Ir-C5-C6 | 129,4 | 110 | -19,4 |
| Ir-C18-C19 | 129,4 | 108,7 | -20,7 |
| Ir-C31-C32 | 129,3 | 108,9 | -20,4 |
| C2-N3-C10 | 124,3 | 117,5 | -6,8 |
| C15-N16-C23 | 124,3 | 122 | -2,3 |
| C28-N29-C36 | 124,2 | 121,9 | -2,3 |
| C2-N13-C12 | 124,8 | 114,2 | -10,6 |
| C15-N26-C25 | 124,8 | 113,6 | -11,2 |
| C28-N39-C38 | 124,9 | 113,5 | -11,4 |
| C10-C11-C12 | 108,8 | 117,5 | 8,7 |
| C23-C24-C25 | 108,9 | 117,6 | 8,7 |
| C36-C37-C38 | 108,9 | 116,6 | 7,7 |
| C2-N13-C14 | 122,2 | 124,7 | 2,5 |
| C15-N26-C27 | 122,2 | 117,6 | -4,6 |
| C28-N39-C40 | 122,1 | 119 | -3,1 |
| C12-N13-C14 | 113 | 116,4 | 3,4 |
| C25-N26-C27 | 113 | 116,5 | 3,5 |
| C38-N39-C40 | 113 | 116,1 | 3,1 |
| C2-N3-C4 | 116,8 | 122,4 | 5,6 |
| C15-N16-C17 | 116,8 | 122,2 | 5,4 |
| C28-N29-C30 | 116,8 | 122,3 | 5,5 |
| C10-N3-C4 | 118,7 | 120 | 1,3 |
| C23-N16-C17 | 118,7 | 119,8 | 1,1 |
| C36-N29-C30 | 118,8 | 120 | 1,2 |
| C4-C5-C6 | 116,4 | 121 | 4,6 |
| C17-C18-C19 | 116,4 | 119,7 | 3,3 |
| C30-C31-C32 | 116,4 | 119,6 | 3,2 |
| C5-C6-C7 | 122,1 | 119,3 | -2,8 |
| C18-C19-C20 | 122,1 | 119,4 | -2,7 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C31-C32-C33** | **122,1** | **119,4** | **-2,7** |
| **C6-C7-C8** | **120** | **120,9** | **0,9** |
| **C19-C20-C21** | **120,1** | **122,2** | **2,1** |
| **C32-C33-C34** | **120** | **122,6** | **2,6** |
| **C7-C8-C9** | **119,7** | **119,7** | **0** |
| **C20-C21-C22** | **119,7** | **119,7** | **0** |
| **C33-C34-C35** | **119,7** | **119,6** | **-0,1** |
| **C8-C9-C4** | **119,3** | **119,3** | **0** |
| **C21-C22-C17** | **119,3** | **119,4** | **0,1** |
| **C34-C35-C30** | **119,3** | **119,4** | **0,1** |
| **C9-C4-C5** | **122,5** | **120,9** | **-1,6** |
| **C22-C17-C18** | **122,5** | **122,2** | **-0,3** |
| **C35-C30-C31** | **122,4** | **122,6** | **0,2** |

**Tabelle A35: Winkel Singulett-Triplett von Λmer (komplett)**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| **C2-Ir-C18** | **81,1** | **79,3** | **-1,8** |
| **C18-Ir-C15** | **77,6** | **75** | **-2,6** |
| **C15-Ir-C31** | **92,2** | **83,1** | **-9,1** |
| **C31-Ir-C28** | **78,8** | **78,4** | **-0,4** |
| **C28-Ir-C5** | **85,9** | **90,7** | **4,8** |
| **C5-Ir-C2** | **78,8** | **79,9** | **1,1** |
| **C2-Ir-C31** | **167,7** | **165,8** | **-1,9** |
| **C18-Ir-C28** | **173,9** | **172,8** | **-1,1** |
| **C15-Ir-C5** | **167,9** | **156** | **-11,9** |
| **Ir-C2-N13** | **128,7** | **128** | **-0,7** |
| **Ir-C15-N26** | **129,7** | **117,2** | **-12,5** |
| **Ir-C28-N39** | **129,8** | **128,9** | **-0,9** |
| **Ir-C2-N3** | **114,4** | **114,1** | **-0,3** |
| **Ir-C15-N16** | **114,4** | **115,3** | **0,9** |
| **Ir-C28-N29** | **114** | **114,1** | **0,1** |
| **Ir-C5-C4** | **113,6** | **112,4** | **-1,2** |
| **Ir-C18-C17** | **113,6** | **114,7** | **1,1** |
| **Ir-C31-C30** | **113,5** | **114,6** | **1,1** |
| **Ir-C5-C6** | **130,4** | **128,8** | **-1,6** |
| **Ir-C18-C19** | **129,7** | **128,7** | **-1** |
| **Ir-C31-C32** | **130,2** | **130,3** | **0,1** |
| **C2-N3-C10** | **124,4** | **123,9** | **-0,5** |
| **C15-N16-C23** | **125,7** | **122,5** | **-3,2** |
| **C28-N29-C36** | **125,4** | **125,3** | **-0,1** |
| **C2-N13-C12** | **124** | **123,9** | **-0,1** |
| **C15-N26-C25** | **123,2** | **116,3** | **-6,9** |
| **C28-N39-C38** | **123,5** | **123,1** | **-0,4** |
| **C10-C11-C12** | **108,8** | **109,2** | **0,4** |
| **C23-C24-C25** | **108,5** | **108** | **-0,5** |
| **C36-C37-C38** | **108,6** | **108,8** | **0,2** |
| **C2-N13-C14** | **122,4** | **121,8** | **-0,6** |
| **C15-N26-C27** | **122,2** | **116,7** | **-5,5** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C28-N39-C40** | **122,6** | **122,7** | **0,1** |
| **C12-N13-C14** | **113,3** | **114,3** | **1** |
| **C25-N26-C27** | **114,1** | **115,2** | **1,1** |
| **C38-N39-C40** | **113,6** | **113,8** | **0,2** |
| **C2-N3-C4** | **116,6** | **116,9** | **0,3** |
| **C15-N16-C17** | **117,2** | **116,3** | **-0,9** |
| **C28-N29-C30** | **117,3** | **117** | **-0,3** |
| **C10-N3-C4** | **118,9** | **119,1** | **0,2** |
| **C23-N16-C17** | **117** | **119,3** | **2,3** |
| **C36-N29-C30** | **117,3** | **117,7** | **0,4** |
| **C4-C5-C6** | **116** | **117,3** | **1,3** |
| **C17-C18-C19** | **116,2** | **116,4** | **0,2** |
| **C30-C31-C32** | **115,9** | **116,6** | **0,7** |
| **C5-C6-C7** | **122,5** | **121,8** | **-0,7** |
| **C18-C19-C20** | **122,3** | **122,7** | **0,4** |
| **C31-C32-C33** | **122,5** | **122,2** | **-0,3** |
| **C6-C7-C8** | **119,9** | **119,8** | **-0,1** |
| **C19-C20-C21** | **119,9** | **119,5** | **-0,4** |
| **C32-C33-C34** | **119,8** | **119,6** | **-0,2** |
| **C7-C8-C9** | **119,6** | **119,9** | **0,3** |
| **C20-C21-C22** | **119,7** | **120** | **0,3** |
| **C33-C34-C35** | **119,7** | **120,1** | **0,4** |
| **C8-C9-C4** | **119,4** | **119,6** | **0,2** |
| **C21-C22-C17** | **119,3** | **119,7** | **0,4** |
| **C34-C35-C30** | **119,4** | **119,3** | **-0,1** |
| **C9-C4-C5** | **122,7** | **121,5** | **-1,2** |
| **C22-C17-C18** | **122,5** | **121,6** | **-0,9** |
| **C35-C30-C31** | **122,6** | **122,2** | **-0,4** |

**Tabelle A36: Winkel Singulett-Triplett von Δmer (komplett)**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| **C2-Ir-C18** | **79** | **79,8** | **0,8** |
| **C18-Ir-C15** | **85,1** | **86,3** | **1,2** |
| **C15-Ir-C31** | **78,8** | **85,4** | **6,6** |
| **C31-Ir-C28** | **88,6** | **93,5** | **4,9** |
| **C28-Ir-C5** | **77,7** | **75,1** | **-2,6** |
| **C5-Ir-C2** | **80** | **79** | **-1** |
| **C2-Ir-C31** | **168,6** | **99,1** | **-69,5** |
| **C18-Ir-C28** | **168,7** | **101,6** | **-67,1** |
| **C15-Ir-C5** | **173,2** | **171** | **-2,2** |
| **Ir-C2-N13** | **128,6** | **128,8** | **0,2** |
| **Ir-C15-N26** | **129,3** | **128,3** | **-1** |
| **Ir-C28-N39** | **129,4** | **128,7** | **-0,7** |
| **Ir-C2-N3** | **114,4** | **114,2** | **-0,2** |
| **Ir-C15-N16** | **114,3** | **113,8** | **-0,5** |
| **Ir-C28-N29** | **114,3** | **114,2** | **-0,1** |
| **Ir-C5-C4** | **113,8** | **114,7** | **0,9** |
| **Ir-C18-C17** | **113,9** | **112,2** | **-1,7** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Ir-C31-C30** | **113,7** | **117,2** | **3,5** |
| **Ir-C5-C6** | **130** | **128,4** | **-1,6** |
| **Ir-C18-C19** | **129,7** | **129,8** | **0,1** |
| **Ir-C31-C32** | **129,5** | **123,5** | **-6** |
| **C2-N3-C10** | **124,2** | **125,3** | **1,1** |
| **C15-N16-C23** | **124,9** | **123,7** | **-1,2** |
| **C28-N29-C36** | **124,7** | **124,1** | **-0,6** |
| **C2-N13-C12** | **124,3** | **123,3** | **-1** |
| **C15-N26-C25** | **124,3** | **123,8** | **-0,5** |
| **C28-N39-C38** | **125,1** | **117,2** | **-7,9** |
| **C10-C11-C12** | **108,9** | **108,9** | **0** |
| **C23-C24-C25** | **108,6** | **110** | **1,4** |
| **C36-C37-C38** | **108,6** | **108,5** | **-0,1** |
| **C2-N13-C14** | **122,2** | **122,5** | **0,3** |
| **C15-N26-C27** | **122,6** | **122,2** | **-0,4** |
| **C28-N39-C40** | **122,3** | **118,1** | **-4,2** |
| **C12-N13-C14** | **113,5** | **113,7** | **0,2** |
| **C25-N26-C27** | **112,8** | **113,8** | **1** |
| **C38-N39-C40** | **112,5** | **114,4** | **1,9** |
| **C2-N3-C4** | **116,7** | **116,5** | **-0,2** |
| **C15-N16-C17** | **117,4** | **116,9** | **-0,5** |
| **C28-N29-C30** | **117,5** | **115,8** | **-1,7** |
| **C10-N3-C4** | **119,1** | **118,2** | **-0,9** |
| **C23-N16-C17** | **117,7** | **119,4** | **1,7** |
| **C36-N29-C30** | **117,8** | **119,6** | **1,8** |
| **C4-C5-C6** | **116,1** | **116,9** | **0,8** |
| **C17-C18-C19** | **116** | **117,9** | **1,9** |
| **C30-C31-C32** | **115,9** | **119** | **3,1** |
| **C5-C6-C7** | **122,3** | **121,9** | **-0,4** |
| **C18-C19-C20** | **122,4** | **121,8** | **-0,6** |
| **C31-C32-C33** | **122,5** | **121,2** | **-1,3** |
| **C6-C7-C8** | **119,9** | **119,6** | **-0,3** |
| **C19-C20-C21** | **119,8** | **119,4** | **-0,4** |
| **C32-C33-C34** | **119,9** | **119,1** | **-0,8** |
| **C7-C8-C9** | **119,6** | **120,3** | **0,7** |
| **C20-C21-C22** | **119,7** | **120,3** | **0,6** |
| **C33-C34-C35** | **119,6** | **121** | **1,4** |
| **C8-C9-C4** | **119,3** | **119,2** | **-0,1** |
| **C21-C22-C17** | **119,4** | **119,7** | **0,3** |
| **C34-C35-C30** | **119,4** | **119,7** | **0,3** |
| **C9-C4-C5** | **122,6** | **122,1** | **-0,5** |
| **C22-C17-C18** | **122,6** | **120,9** | **-1,7** |
| **C35-C30-C31** | **122,7** | **119,7** | **-3** |

**Tabelle A37: Diederwinkel Singulett-Triplett von Λfac**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | 10,2 | 12,9 | 2,7 |
| Ir-C28-N29-C30 | 10,1 | 4,8 | -5,3 |
| Ir-C28-N39-C40 | -15,9 | -41,4 | -25,5 |
| Ir-C15-N26-C25 | -165,7 | 170,5 | 4,8 |
| Ir-C28-N39-C38 | -166 | 109,2 | -56,8 |
| Ir-C28-N29-C36 | -166 | -170 | -4 |
| Ir-C5-C4-N3 | 4,7 | 1,6 | -3,1 |
| C28-N39-C38-C37 | -21 | 41,4 | 20,4 |
| C15-N16-C23-C24 | 26,1 | 20,9 | -5,2 |
| C28-N29-C36-C37 | 26 | 61,7 | 35,7 |
| C28-N29-C30-C31 | -9,9 | -5,9 | 4 |
| C28-N29-C30-C35 | 169,7 | 173,7 | 4 |
| N16-C23-C24-C25 | -53,1 | -49,8 | 3,3 |
| N29-C36-C37-C38 | -53 | -55,6 | -2,6 |
| N29-C28-N39-C40 | 173,9 | 170 | -3,9 |
| N16-C15-N26-C25 | -8,6 | -1,2 | 7,4 |
| N29-C28-N39-C38 | -8,5 | -39,4 | -30,9 |
| C23-C24-C25-N26 | 50,8 | 53,9 | 3,1 |
| C36-C37-C38-N39 | 50,8 | 9,7 | -41,1 |
| C36-N29-C28-N39 | 5,7 | -15,1 | -9,4 |
| C10-N3-C4-C9 | -13,8 | -11,3 | 2,5 |
| C37-C38-N39-C40 | 156,7 | -167,4 | -10,7 |
| C24-C23-N16-C17 | -149,9 | -156 | -6,1 |
| C27-C36-N29-C30 | -150,1 | -112,7 | 37,4 |
| N13-C2-N3-C4 | -178,2 | -173,9 | 4,3 |
| N39-C28-N29-C30 | -177,8 | 159,7 | -18,1 |

**Tabelle A38: Diederwinkel Singulett-Triplett von Δfac**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | -10,5 | -4,6 | 5,9 |
| Ir-C28-N29-C30 | -10,1 | -12,9 | -2,8 |
| Ir-C2-N13-C14 | 16,2 | 41,6 | 25,4 |
| Ir-C2-N13-C12 | -161,7 | -108,9 | 52,8 |
| Ir-C15-N26-C25 | -162,1 | -170,2 | -8,1 |
| Ir-C28-N39-C38 | -161,7 | -165 | -3,3 |
| Ir-C2-N3-C10 | 165,6 | 170,1 | 4,5 |
| Ir-C31-C30-N29 | -4,3 | -1,4 | 2,9 |
| C2-N13-C12-C11 | 21,4 | -41,8 | -20,4 |
| C15-N26-C25-C24 | 21,7 | 29,7 | 8 |
| C2-N3-C10-C11 | -25,6 | -61,9 | -36,3 |
| C15-N16-C23-C24 | -25,4 | -21 | 4,4 |
| C2-N3-C4-C5 | 9,9 | 5,7 | -4,2 |
| C2-N3-C4-C9 | -166,4 | -174 | -7,6 |
| N16-C23-C24-C25 | 52,7 | 49,9 | -2,8 |
| N3-C2-N13-C14 | -173,7 | -170 | 3,7 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| N3-C2-N13-C12 | 8,4 | 39,6 | 31,2 |
| N16-C15-N26-C25 | 8,1 | 1,4 | -6,7 |
| C10-C11-C12-N13 | -51 | -9 | 42 |
| C23-C24-C25-N26 | -51,1 | -53,8 | -2,7 |
| C10-N3-C2-N13 | -6 | 15,3 | 9,3 |
| C36-N29-C30-C35 | 13,5 | 11 | -2,5 |
| C11-C12-N13-C14 | -156,7 | 166,9 | 10,2 |
| C11-C10-N3-C4 | 150,3 | 112,5 | -37,8 |
| C24-C23-N16-C17 | 150,6 | 155,8 | 5,2 |
| C27-C36-N29-C30 | 150 | 155,3 | 5,3 |
| N13-C2-N3-C4 | 178 | -159,5 | 18,5 |
| N39-C28-N29-C30 | 178,2 | 173,9 | -4,3 |

**Tabelle A39: Diederwinkel Singulett-Triplett von Λmer**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | 12,5 | 5,7 | -6,8 |
| Ir-C15-N16-C17 | -8,8 | -17,3 | -8,5 |
| Ir-C28-N29-C30 | -10 | -7,8 | 2,2 |
| Ir-C2-N13-C14 | -16,2 | -7,1 | 9,1 |
| Ir-C15-N26-C27 | -1,3 | 75,5 | 74,2 |
| Ir-C28-N39-C40 | 7,1 | 4,6 | -2,5 |
| Ir-C2-N13-C12 | 169,9 | 173,6 | 3,7 |
| Ir-C15-N26-C25 | 169,9 | -143,3 | 26,6 |
| Ir-C28-N39-C38 | 179,8 | 177,1 | -2,7 |
| Ir-C2-N3-C10 | -169,1 | -172 | -2,9 |
| Ir-C15-N16-C23 | 175 | 178,4 | 3,4 |
| Ir-C28-N29-C36 | 169,8 | 173,2 | 3,4 |
| Ir-C18-C19-C20 | 172 | 174,7 | 2,7 |
| Ir-C31-C32-C33 | 175,7 | -178,8 | -3,1 |
| Ir-C18-C17-C22 | -173,1 | -176,1 | -3 |
| Ir-C5-C4-C9 | 178,5 | -175,4 | 3,1 |
| Ir-C18-C17-N16 | 10,2 | 6,4 | -3,8 |
| Ir-C31-C30-N29 | 5,6 | 0,8 | -4,8 |
| C15-N26-C25-C24 | 39,9 | -46,7 | -6,8 |
| C15-N16-C23-C24 | -12,6 | -16,2 | -3,6 |
| C15-N16-C17-C18 | -1 | 7 | 6 |
| C15-N16-C17-C22 | -177,7 | 171,8 | -5,9 |
| N16-C23-C24-C25 | 44,6 | -33,2 | 11,4 |
| N3-C2-N13-C14 | 165,9 | 172,9 | 7 |
| N16-C15-N26-C27 | -176,8 | -143,9 | 32,9 |
| N29-C28-N39-C40 | -175 | -178,1 | -3,1 |
| N16-C15-N26-C25 | -5,7 | -2,7 | 3 |
| N29-C28-N39-C38 | -2,3 | -5,6 | -3,3 |
| C23-C24-C25-N26 | -56,6 | 64,5 | 7,9 |
| C23-N16-C15-N26 | -8,8 | 37 | 28,2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C36-N29-C28-N39 | -8,5 | -4,5 | 4 |
| C23-N16-C17-C18 | 175,6 | -170,5 | 5,1 |
| C36-N29-C30-C31 | -174,6 | 173 | -1,6 |
| C10-N3-C4-C9 | -6,2 | -9,2 | -3 |
| C23-N16-C17-C22 | -1,2 | -5,7 | -4,5 |
| C11-C12-N13-C14 | 161,6 | 155,8 | -5,8 |
| C24-C25-N26-C27 | -148,9 | 95,1 | -53,8 |
| C11-C10-N3-C4 | -159,7 | -155,7 | 4 |
| C24-C23-N16-C17 | 171,2 | -180 | -8,8 |
| N13-C2-N3-C4 | -169,3 | -174,4 | -5,1 |
| N26-C15-N16-C17 | 167,4 | -158,7 | 8,7 |
| N39-C28-N29-C30 | 171,8 | 174,5 | 2,7 |
| C6-C5-C4-N3 | 179,9 | -176,6 | 3,3 |

**Tabelle A40: Diederwinkel Singulett-Triplett von Δmer**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | -11,2 | 6,1 | -5,1 |
| Ir-C15-N16-C17 | -4,6 | -8,3 | -12,9 |
| Ir-C2-N13-C14 | 14,2 | -3,9 | 10,3 |
| Ir-C15-N26-C27 | 5,1 | 12,3 | 7,2 |
| Ir-C28-N39-C40 | 12,4 | 67,9 | 55,5 |
| Ir-C2-N13-C12 | -167,8 | -175,6 | -7,8 |
| Ir-C15-N26-C25 | 178,5 | -173,1 | 5,4 |
| Ir-C28-N39-C38 | -171,2 | -149 | 22,2 |
| Ir-C2-N3-C10 | 169,2 | -175,4 | -6,2 |
| Ir-C15-N16-C23 | 177,1 | 172,3 | -4,8 |
| Ir-C28-N29-C36 | 172,7 | 164,2 | -8,5 |
| Ir-C18-C19-C20 | -172,9 | -176,6 | -3,7 |
| Ir-C18-C17-C22 | 172,7 | 176,4 | 3,7 |
| Ir-C18-C17-N16 | -7,2 | -0,5 | 6,7 |
| C2-N13-C12-C11 | 21,8 | -34,6 | -12,8 |
| C15-N26-C25-C24 | 30,1 | 21,5 | -8,6 |
| C28-N39-C38-C37 | 25,7 | -52,4 | -26,7 |
| C2-N3-C10-C11 | -23,5 | 18,3 | -5,2 |
| C28-N29-C36-C37 | -26,6 | 23,1 | -3,5 |
| C28-N29-C30-C31 | 11,9 | -3,1 | 8,8 |
| C2-N3-C4-C9 | -173,7 | 177,3 | 3,6 |
| C28-N29-C30-C35 | -168,2 | 176,3 | 8,1 |
| N3-C10-C11- | 52,4 | 47,3 | -5,1 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| C12 | | | |
| N29-C36-C37-C38 | 51,8 | -44,9 | 6,9 |
| N3-C2-N13-C14 | -168,5 | 175,1 | 6,6 |
| N16-C15-N26-C27 | -173,7 | -165 | 8,7 |
| N29-C28-N39-C40 | -174,1 | -115,6 | 58,5 |
| N3-C2-N13-C12 | 9,4 | 3,4 | -6 |
| N16-C15-N26-C25 | -0,2 | 9,7 | 9,9 |
| N29-C28-N39-C38 | 2,3 | 27,5 | 25,2 |
| C10-C11-C12-N13 | -51,7 | 55 | 3,3 |
| C23-C24-C25-N26 | -53,3 | -50,6 | 2,7 |
| C36-C37-C38-N39 | -51,4 | 60 | 8,6 |
| C10-N3-C2-N13 | -8,5 | 5,4 | -3,1 |
| C23-N16-C15-N26 | 4 | -10 | -6 |
| C36-N29-C28-N39 | -1,8 | -12,9 | -11,1 |
| C36-N29-C30-C31 | -166,2 | -175,3 | -9,1 |
| C10-N3-C4-C9 | 7,4 | -4,4 | 3 |
| C36-N29-C30-C35 | 13,7 | 4,1 | -9,6 |
| C11-C12-N13-C14 | -160,1 | 153,1 | -7 |
| C24-C25-N26-C27 | -155,9 | -163,4 | -7,5 |
| C37-C38-N39-C40 | -157,5 | 92,1 | -65,4 |
| C11-C10-N3-C4 | 156,8 | -163,3 | -6,5 |
| C27-C36-N29-C30 | 151,4 | -165,4 | -14 |
| N26-C15-N16-C17 | 174,3 | 169,3 | -5 |
| N39-C28-N29-C30 | -179,8 | 175,3 | -4,5 |
| C30-C31-C32-C33 | 0,8 | -5,4 | -4,6 |
| C35-C30-C31-C32 | -2,7 | 7,3 | 4,6 |
| C32-C31-C30-N29 | 177,1 | -173,4 | 3,7 |

**Tabelle A41: Diederwinkel Singulett-Triplett von Λfac (komplett)**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | 10,2 | 12,9 | 2,7 |
| Ir-C15-N16-C17 | 10,6 | 9,9 | -0,7 |
| Ir-C28-N29-C30 | 10,1 | 4,8 | -5,3 |
| Ir-C2-N13-C14 | -15,7 | -16,2 | -0,5 |
| Ir-C15-N26-C27 | -16,3 | -14,7 | 1,6 |
| Ir-C28-N39-C40 | -15,9 | -41,4 | -25,5 |
| Ir-C2-N13-C12 | 166 | 164,7 | -1,3 |
| Ir-C15-N26-C25 | -165,7 | 170,5 | 4,8 |
| Ir-C28-N39-C38 | -166 | 109,2 | -56,8 |
| Ir-C2-N3-C10 | -165,7 | -166,9 | -1,2 |
| Ir-C15-N16-C23 | -166 | -167,1 | -1,1 |
| Ir-C28-N29-C36 | -166 | -170 | -4 |
| Ir-C18-C19-C20 | 176,2 | 176,5 | 0,3 |
| Ir-C31-C32-C33 | 176,3 | 176,6 | 0,3 |
| Ir-C5-C6-C7 | 175,9 | 178,2 | 2,3 |
| Ir-C18-C17-C22 | -175,3 | -175,7 | -0,4 |
| Ir-C31-C30-C35 | -175,5 | -175,5 | 0 |
| Ir-C5-C4-C9 | -174,9 | -177,1 | -2,2 |
| Ir-C18-C17-N16 | 4,3 | 3,6 | -0,7 |
| Ir-C31-C30-N29 | 4,5 | 4,2 | -0,3 |
| Ir-C5-C4-N3 | 4,7 | 1,6 | -3,1 |
| C2-N13-C12-C11 | -21,1 | -22,8 | -1,7 |
| C15-N26-C25-C24 | -21 | -19,9 | 1,1 |
| C28-N39-C38-C37 | -21 | 41,4 | 20,4 |
| C2-N3-C10-C11 | 26 | 24,6 | -1,4 |
| C15-N16-C23-C24 | 26,1 | 20,9 | -5,2 |
| C28-N29-C36-C37 | 26 | 61,7 | 35,7 |
| C2-N3-C4-C5 | -9,9 | -9,7 | 0,2 |
| C15-N16-C17-C18 | -9,7 | -9,2 | 0,5 |
| C28-N29-C30-C31 | -9,9 | -5,9 | 4 |
| C2-N3-C4-C9 | 169,7 | 170,1 | 0,4 |
| C15-N16-C17-C22 | 170 | 170,2 | 0,2 |
| C28-N29-C30-C35 | 169,7 | 173,7 | 4 |
| N3-C10-C11-C12 | -53,1 | -52,4 | 0,7 |
| N16-C23-C24-C25 | -53,1 | -49,8 | 3,3 |
| N29-C36-C37-C38 | -53 | -55,6 | -2,6 |
| N3-C2-N13-C14 | 173,5 | 171,8 | -1,7 |
| N16-C15-N26-C27 | 173,7 | 173,7 | 0 |
| N29-C28-N39-C40 | 173,9 | 170 | -3,9 |
| N3-C2-N13-C12 | -8,6 | -7,3 | 1,3 |
| N16-C15-N26-C25 | -8,6 | -1,2 | 7,4 |
| N29-C28-N39-C38 | -8,5 | -39,4 | -30,9 |
| C10-C11-C12-N13 | 50,9 | 51,6 | 0,7 |
| C23-C24-C25-N26 | 50,8 | 53,9 | 3,1 |
| C36-C37-C38-N39 | 50,8 | 9,7 | -41,1 |
| C10-N3-C2-N13 | 5,9 | 6,2 | 0,3 |
| C23-N16-C15-N26 | 5,8 | 6 | 0,2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C36-N29-C28-N39** | **5,7** | **-15,1** | **-9,4** |
| **C10-N3-C4-C5** | **166,6** | **168,9** | **2,3** |
| **C23-N16-C17-C18** | **166,3** | **167,9** | **1,6** |
| **C36-N29-C30-C31** | **166,5** | **168,8** | **2,3** |
| **C10-N3-C4-C9** | **-13,8** | **-11,3** | **2,5** |
| **C23-N16-C17-C22** | **-13,8** | **-12,7** | **1,1** |
| **C36-N29-C30-C35** | **-14** | **-11,9** | **2,1** |
| **C11-C12-N13-C14** | **157** | **158** | **1** |
| **C24-C25-N26-C27** | **156,9** | **154,9** | **-2** |
| **C37-C38-N39-C40** | **156,7** | **-167,4** | **-10,7** |
| **C11-C10-N3-C4** | **-150,3** | **-152,4** | **-2,1** |
| **C24-C23-N16-C17** | **-149,9** | **-156** | **-6,1** |
| **C27-C36-N29-C30** | **-150,1** | **-112,7** | **37,4** |
| **N13-C2-N3-C4** | **-178,2** | **-173,9** | **4,3** |
| **N26-C15-N16-C17** | **-178,1** | **-177** | **1,1** |
| **N39-C28-N29-C30** | **-177,8** | **159,7** | **-18,1** |
| **C5-C4-C9-C8** | **-2,2** | **-2** | **0,2** |
| **C18-C17-C22-C21** | **-2,1** | **-1,8** | **0,3** |
| **C31-C30-C35-C34** | **-2** | **-2,9** | **-0,9** |
| **C5-C6-C7-C8** | **-0,7** | **-0,4** | **0,3** |
| **C18-C19-C20-C21** | **-0,7** | **-0,4** | **0,3** |
| **C31-C32-C33-C34** | **-0,7** | **0,5** | **-0,2** |
| **C4-C9-C8-C7** | **0,1** | **-0,2** | **-0,3** |
| **C17-C22-C21-C20** | **0** | **0** | **0** |
| **C30-C35-C34-C33** | **0,1** | **0** | **-0,1** |
| **C4-C5-C6-C7** | **-1,2** | **-1,6** | **-0,4** |
| **C17-C18-C19-C20** | **-1,3** | **-1,2** | **0,1** |
| **C30-C31-C32-C33** | **-1,2** | **-3,2** | **-2** |
| **C9-C8-C7-C6** | **1,3** | **1,4** | **0,1** |
| **C22-C21-C20-C19** | **1,4** | **1,1** | **-0,3** |
| **C35-C34-C33-C32** | **1,2** | **1,2** | **0** |
| **C9-C4-C5-C6** | **2,7** | **2,8** | **0,1** |
| **C22-C17-C18-C19** | **2,7** | **2,4** | **-0,3** |
| **C35-C30-C31-C32** | **2,5** | **4,4** | **1,9** |
| **C8-C9-C4-N3** | **178,5** | **179,5** | **1** |
| **C21-C22-C17-N16** | **178,1** | **178,9** | **0,8** |
| **C24-C35-C30-N29** | **178,4** | **177,5** | **-0,9** |
| **C6-C5-C4-N3** | **-177,9** | **-178,6** | **-0,7** |
| **C19-C18-C17-N16** | **-177,6** | **-178,3** | **-0,7** |
| **C32-C31-C30-N29** | **-177,7** | **-175,9** | **1,8** |

**Tabelle A42: Diederwinkel Singulett-Triplett von Δfac (komplett)**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | -10,5 | -4,6 | 5,9 |
| Ir-C15-N16-C17 | -10,4 | -9,9 | 0,5 |
| Ir-C28-N29-C30 | -10,1 | -12,9 | -2,8 |
| Ir-C2-N13-C14 | 16,2 | 41,6 | 25,4 |
| Ir-C15-N26-C27 | 15,8 | 14,7 | -1,1 |
| Ir-C28-N39-C40 | 16 | 16,1 | 0,1 |
| Ir-C2-N13-C12 | -161,7 | -108,9 | 52,8 |
| Ir-C15-N26-C25 | -162,1 | -170,2 | -8,1 |
| Ir-C28-N39-C38 | -161,7 | -165 | -3,3 |
| Ir-C2-N3-C10 | 165,6 | 170,1 | 4,5 |
| Ir-C15-N16-C23 | 165,6 | 166,9 | 1,3 |
| Ir-C28-N29-C36 | 166,1 | 167,1 | 1 |
| Ir-C18-C19-C20 | -176,5 | -176,7 | -0,2 |
| Ir-C31-C32-C33 | -176,4 | -178,4 | -2 |
| Ir-C5-C6-C7 | -176,3 | -176,7 | -0,4 |
| Ir-C18-C17-C22 | 175,6 | 175,8 | 0,2 |
| Ir-C31-C30-C35 | 175,4 | 177,2 | 1,8 |
| Ir-C5-C4-C9 | 175,4 | 175,7 | 0,3 |
| Ir-C18-C17-N16 | -4,1 | -3,6 | 0,5 |
| Ir-C31-C30-N29 | -4,3 | -1,4 | 2,9 |
| Ir-C5-C4-N3 | -4,2 | -4 | 0,2 |
| C2-N13-C12-C11 | 21,4 | -41,8 | -20,4 |
| C15-N26-C25-C24 | 21,7 | 29,7 | 8 |
| C28-N39-C38-C37 | 20,9 | 23,1 | 2,2 |
| C2-N3-C10-C11 | -25,6 | -61,9 | -36,3 |
| C15-N16-C23-C24 | -25,4 | -21 | 4,4 |
| C28-N29-C36-C37 | -26,2 | -24,6 | 1,6 |
| C2-N3-C4-C5 | 9,9 | 5,7 | -4,2 |
| C15-N16-C17-C18 | 9,7 | 9,1 | -0,6 |
| C28-N29-C30-C31 | 9,7 | 9,6 | -0,1 |
| C2-N3-C4-C9 | -166,4 | -174 | -7,6 |
| C15-N16-C17-C22 | -170 | -170,2 | -0,2 |
| C28-N29-C30-C35 | -170 | -170,3 | -0,3 |
| N3-C10-C11-C12 | 52,9 | 55,3 | 2,4 |
| N16-C23-C24-C25 | 52,7 | 49,9 | -2,8 |
| N29-C36-C37-C38 | 53,1 | 52,3 | -0,8 |
| N3-C2-N13-C14 | -173,7 | -170 | 3,7 |
| N16-C15-N26-C27 | -173,9 | -173,7 | 0,2 |
| N29-C28-N39-C40 | -173,7 | -171,9 | 1,8 |
| N3-C2-N13-C12 | 8,4 | 39,6 | 31,2 |
| N16-C15-N26-C25 | 8,1 | 1,4 | -6,7 |
| N29-C28-N39-C38 | 8,6 | 7 | -1,6 |
| C10-C11-C12-N13 | -51 | -9 | 42 |
| C23-C24-C25-N26 | -51,1 | -53,8 | -2,7 |
| C36-C37-C38-N39 | -50,7 | -51,7 | -1 |
| C10-N3-C2-N13 | -6 | 15,3 | 9,3 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C23-N16-C15-N26** | **-6,1** | **-6,1** | **0** |
| **C36-N29-C28-N39** | **-5,6** | **-6,1** | **-0,5** |
| **C10-N3-C4-C5** | **169,8** | **-168,6** | **1,2** |
| **C23-N16-C17-C18** | **166,6** | **-167,8** | **-1,2** |
| **C36-N29-C30-C31** | **-166,8** | **-169,1** | **-2,3** |
| **C10-N3-C4-C9** | **13,9** | **11,6** | **-2,3** |
| **C23-N16-C17-C22** | **13,8** | **12,8** | **-1** |
| **C36-N29-C30-C35** | **13,5** | **11** | **-2,5** |
| **C11-C12-N13-C14** | **-156,7** | **166,9** | **10,2** |
| **C24-C25-N26-C27** | **-156,4** | **-154,9** | **1,5** |
| **C37-C38-N39-C40** | **-157** | **-157,9** | **-0,9** |
| **C11-C10-N3-C4** | **150,3** | **112,5** | **-37,8** |
| **C24-C23-N16-C17** | **150,6** | **155,8** | **5,2** |
| **C27-C36-N29-C30** | **150** | **155,3** | **5,3** |
| **N13-C2-N3-C4** | **178** | **-159,5** | **18,5** |
| **N26-C15-N16-C17** | **177,9** | **177,2** | **-0,7** |
| **N39-C28-N29-C30** | **178,2** | **173,9** | **-4,3** |
| **C5-C4-C9-C8** | **2** | **2,7** | **0,7** |
| **C18-C17-C22-C21** | **1,9** | **1,8** | **-0,1** |
| **C31-C30-C35-C34** | **2** | **1,9** | **-0,1** |
| **C5-C6-C7-C8** | **0,7** | **-0,6** | **-1,3** |
| **C18-C19-C20-C21** | **0,7** | **0,5** | **-0,2** |
| **C31-C32-C33-C34** | **0,7** | **0,4** | **-0,3** |
| **C4-C9-C8-C7** | **0** | **0,1** | **0,1** |
| **C17-C22-C21-C20** | **0** | **-0,1** | **-0,1** |
| **C30-C35-C34-C33** | **0** | **0,2** | **0,2** |
| **C4-C5-C6-C7** | **1,2** | **3,2** | **2** |
| **C17-C18-C19-C20** | **1** | **1,2** | **0,2** |
| **C30-C31-C32-C33** | **1,2** | **1,5** | **0,3** |
| **C9-C8-C7-C6** | **-1,3** | **-1,1** | **0,2** |
| **C22-C21-C20-C19** | **-1,3** | **-1,1** | **0,2** |
| **C35-C34-C33-C32** | **-1,3** | **-1,3** | **0** |
| **C9-C4-C5-C6** | **-2,5** | **-4,2** | **-1,7** |
| **C22-C17-C18-C19** | **-2,4** | **-2,3** | **0,1** |
| **C35-C30-C31-C32** | **-2,6** | **-2,7** | **-0,1** |
| **C8-C9-C4-N3** | **-178,4** | **-177,6** | **0,8** |
| **C21-C22-C17-N16** | **-178,4** | **-178,8** | **-0,4** |
| **C24-C35-C30-N29** | **-178,3** | **-179,5** | **-1,2** |
| **C6-C5-C4-N3** | **177,8** | **176,1** | **-1,7** |
| **C19-C18-C17-N16** | **177,9** | **178,3** | **0,4** |
| **C32-C31-C30-N29** | **177,7** | **178,6** | **0,9** |

**Tabelle A43: Diederwinkel Singulett-Triplett von Λmer (komplett)**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | 12,5 | 5,7 | -6,8 |
| Ir-C15-N16-C17 | -8,8 | -17,3 | -8,5 |
| Ir-C28-N29-C30 | -10 | -7,8 | 2,2 |
| Ir-C2-N13-C14 | -16,2 | -7,1 | 9,1 |
| Ir-C15-N26-C27 | -1,3 | 75,5 | 74,2 |
| Ir-C28-N39-C40 | 7,1 | 4,6 | -2,5 |
| Ir-C2-N13-C12 | 169,9 | 173,6 | 3,7 |
| Ir-C15-N26-C25 | 169,9 | -143,3 | 26,6 |
| Ir-C28-N39-C38 | 179,8 | 177,1 | -2,7 |
| Ir-C2-N3-C10 | -169,1 | -172 | -2,9 |
| Ir-C15-N16-C23 | 175 | 178,4 | 3,4 |
| Ir-C28-N29-C36 | 169,8 | 173,2 | 3,4 |
| Ir-C18-C19-C20 | 172 | 174,7 | 2,7 |
| Ir-C31-C32-C33 | 175,7 | -178,8 | -3,1 |
| Ir-C5-C6-C7 | -177,1 | 176,7 | -0,4 |
| Ir-C18-C17-C22 | -173,1 | -176,1 | -3 |
| Ir-C31-C30-C35 | -177 | 178,5 | 1,5 |
| Ir-C5-C4-C9 | 178,5 | -175,4 | 3,1 |
| Ir-C18-C17-N16 | 10,2 | 6,4 | -3,8 |
| Ir-C31-C30-N29 | 5,6 | 0,8 | -4,8 |
| Ir-C5-C4-N3 | -2,9 | 4,3 | 1,4 |
| C2-N13-C12-C11 | -23,9 | -24,9 | -1 |
| C15-N26-C25-C24 | 39,9 | -46,7 | -6,8 |
| C28-N39-C38-C37 | 35,4 | 36,5 | 1,1 |
| C2-N3-C10-C11 | -22 | 21,9 | -0,1 |
| C15-N16-C23-C24 | -12,6 | -16,2 | -3,6 |
| C28-N29-C36-C37 | -15,4 | -17,8 | -2,4 |
| C2-N3-C4-C5 | -6,4 | -6,7 | -0,3 |
| C15-N16-C17-C18 | -1 | 7 | 6 |
| C28-N29-C30-C31 | 2,9 | 4,7 | 1,8 |
| C2-N3-C4-C9 | 175,2 | 173 | -2,2 |
| C15-N16-C17-C22 | -177,7 | 171,8 | -5,9 |
| C28-N29-C30-C35 | -176,9 | -176,2 | 0,7 |
| N3-C10-C11-C12 | -51,8 | -51 | 0,8 |
| N16-C23-C24-C25 | 44,6 | -33,2 | 11,4 |
| N29-C36-C37-C38 | 46,6 | 46,5 | -0,1 |
| N3-C2-N13-C14 | 165,9 | 172,9 | 7 |
| N16-C15-N26-C27 | -176,8 | -143,9 | 32,9 |
| N29-C28-N39-C40 | -175 | -178,1 | -3,1 |
| N3-C2-N13-C12 | -8,1 | -6,4 | 1,7 |
| N16-C15-N26-C25 | -5,7 | -2,7 | 3 |
| N29-C28-N39-C38 | -2,3 | -5,6 | -3,3 |
| C10-C11-C12-N13 | 52,7 | 52,5 | -0,2 |
| C23-C24-C25-N26 | -56,6 | 64,5 | 7,9 |
| C36-C37-C38-N39 | 55,8 | -55,3 | 0,5 |
| C10-N3-C2-N13 | 9,1 | 7,9 | -1,2 |
| C23-N16-C15-N26 | -8,8 | 37 | 28,2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C36-N29-C28-N39** | **-8,5** | **-4,5** | **4** |
| **C10-N3-C4-C5** | **172,2** | **171,1** | **-1,1** |
| **C23-N16-C17-C18** | **175,6** | **-170,5** | **5,1** |
| **C36-N29-C30-C31** | **-174,6** | **173** | **-1,6** |
| **C10-N3-C4-C9** | **-6,2** | **-9,2** | **-3** |
| **C23-N16-C17-C22** | **-1,2** | **-5,7** | **-4,5** |
| **C36-N29-C30-C35** | **5,7** | **6,1** | **0,4** |
| **C11-C12-N13-C14** | **161,6** | **155,8** | **-5,8** |
| **C24-C25-N26-C27** | **-148,9** | **95,1** | **-53,8** |
| **C37-C38-N39-C40** | **-151,3** | **-150,4** | **0,9** |
| **C11-C10-N3-C4** | **-159,7** | **-155,7** | **4** |
| **C24-C23-N16-C17** | **171,2** | **-180** | **-8,8** |
| **C27-C36-N29-C30** | **164,3** | **163,2** | **-1,1** |
| **N13-C2-N3-C4** | **-169,3** | **-174,4** | **-5,1** |
| **N26-C15-N16-C17** | **167,4** | **-158,7** | **8,7** |
| **N39-C28-N29-C30** | **171,8** | **174,5** | **2,7** |
| **C5-C4-C9-C8** | **-1,3** | **-2,6** | **-1,3** |
| **C18-C17-C22-C21** | **0,1** | **1,2** | **1,1** |
| **C31-C30-C35-C34** | **1** | **1,1** | **0,1** |
| **C5-C6-C7-C8** | **-0,5** | **-0,2** | **0,3** |
| **C18-C19-C20-C21** | **-0,7** | **0,1** | **-0,6** |
| **C31-C32-C33-C34** | **-0,3** | **-0,6** | **-0,3** |
| **C4-C9-C8-C7** | **0,3** | **-0,1** | **0,2** |
| **C17-C22-C21-C20** | **-0,2** | **-0,9** | **-0,7** |
| **C30-C35-C34-C33** | **0,1** | **-0,1** | **-0,2** |
| **C4-C5-C6-C7** | **-0,4** | **-2,3** | **-1,9** |
| **C17-C18-C19-C20** | **0,6** | **0,2** | **-0,4** |
| **C30-C31-C32-C33** | **1,3** | **1,5** | **0,2** |
| **C9-C8-C7-C6** | **0,5** | **1,4** | **0,9** |
| **C22-C21-C20-C19** | **0,4** | **0,3** | **-0,1** |
| **C35-C34-C33-C32** | **-0,4** | **-0,2** | **0,2** |
| **C9-C4-C5-C6** | **1,3** | **3,7** | **2,4** |
| **C22-C17-C18-C19** | **-0,3** | **-0,8** | **-0,5** |
| **C35-C30-C31-C32** | **-1,6** | **-1,8** | **-0,2** |
| **C8-C9-C4-N3** | **-179,8** | **177,7** | **-2,1** |
| **C21-C22-C17-N16** | **176,7** | **178,6** | **1,9** |
| **C24-C35-C30-N29** | **178,2** | **178,7** | **0,5** |
| **C6-C5-C4-N3** | **179,9** | **-176,6** | **3,3** |
| **C19-C18-C17-N16** | **-177,1** | **-178,3** | **-1,2** |
| **C32-C31-C30-N29** | **-179** | **-179,5** | **-0,5** |

**Tabelle A44: Diederwinkel Singulett-Triplett von Δmer (komplett)**

| Winkel | Singulett [°] | Triplett [°] | Differenz [°] |
|---|---|---|---|
| Ir-C2-N3-C4 | -11,2 | 6,1 | -5,1 |
| Ir-C15-N16-C17 | -4,6 | -8,3 | -12,9 |
| Ir-C28-N29-C30 | -5,3 | -7,6 | -2,3 |
| Ir-C2-N13-C14 | 14,2 | -3,9 | 10,3 |
| Ir-C15-N26-C27 | 5,1 | 12,3 | 7,2 |
| Ir-C28-N39-C40 | 12,4 | 67,9 | 55,5 |
| Ir-C2-N13-C12 | -167,8 | -175,6 | -7,8 |
| Ir-C15-N26-C25 | 178,5 | -173,1 | 5,4 |
| Ir-C28-N39-C38 | -171,2 | -149 | 22,2 |
| Ir-C2-N3-C10 | 169,2 | -175,4 | -6,2 |
| Ir-C15-N16-C23 | 177,1 | 172,3 | -4,8 |
| Ir-C28-N29-C36 | 172,7 | 164,2 | -8,5 |
| Ir-C18-C19-C20 | -172,9 | -176,6 | -3,7 |
| Ir-C31-C32-C33 | -167,7 | 167,7 | 0 |
| Ir-C5-C6-C7 | 178,6 | 178,6 | 0 |
| Ir-C18-C17-C22 | 172,7 | 176,4 | 3,7 |
| Ir-C31-C30-C35 | 167,6 | -166,2 | 1,4 |
| Ir-C5-C4-C9 | -179,9 | -178,2 | 1,7 |
| Ir-C18-C17-N16 | -7,2 | -0,5 | 6,7 |
| Ir-C31-C30-N29 | -12,5 | 13,1 | 0,6 |
| Ir-C5-C4-N3 | 1,3 | 0,1 | -1,2 |
| C2-N13-C12-C11 | 21,8 | -34,6 | -12,8 |
| C15-N26-C25-C24 | 30,1 | 21,5 | -8,6 |
| C28-N39-C38-C37 | 25,7 | -52,4 | -26,7 |
| C2-N3-C10-C11 | -23,5 | 18,3 | -5,2 |
| C15-N16-C23-C24 | -22,3 | -20,9 | 1,4 |
| C28-N29-C36-C37 | -26,6 | 23,1 | -3,5 |
| C2-N3-C4-C5 | 6,6 | -4,2 | 2,4 |
| C15-N16-C17-C18 | 7,9 | 5,9 | -2 |
| C28-N29-C30-C31 | 11,9 | -3,1 | 8,8 |
| C2-N3-C4-C9 | -173,7 | 177,3 | 3,6 |
| C15-N16-C17-C22 | -175,7 | -174,7 | 1 |
| C28-N29-C30-C35 | -168,2 | 176,3 | 8,1 |
| N3-C10-C11-C12 | 52,4 | 47,3 | -5,1 |
| N16-C23-C24-C25 | 49,7 | 50,2 | 0,5 |
| N29-C36-C37-C38 | 51,8 | -44,9 | 6,9 |
| N3-C2-N13-C14 | -168,5 | 175,1 | 6,6 |
| N16-C15-N26-C27 | -173,7 | -165 | 8,7 |
| N29-C28-N39-C40 | -174,1 | -115,6 | 58,5 |
| N3-C2-N13-C12 | 9,4 | 3,4 | -6 |
| N16-C15-N26-C25 | -0,2 | 9,7 | 9,9 |
| N29-C28-N39-C38 | 2,3 | 27,5 | 25,2 |
| C10-C11-C12-N13 | -51,7 | 55 | 3,3 |
| C23-C24-C25-N26 | -53,3 | -50,6 | 2,7 |
| C36-C37-C38-N39 | -51,4 | 60 | 8,6 |
| C10-N3-C2-N13 | -8,5 | 5,4 | -3,1 |
| C23-N16-C15-N26 | 4 | -10 | -6 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C36-N29-C28-N39** | **-1,8** | **-12,9** | **-11,1** |
| **C10-N3-C4-C5** | **172,3** | **174,2** | **1,9** |
| **C23-N16-C17-C18** | **172** | **171** | **-1** |
| **C36-N29-C30-C31** | **-166,2** | **-175,3** | **-9,1** |
| **C10-N3-C4-C9** | **7,4** | **-4,4** | **3** |
| **C23-N16-C17-C22** | **6,4** | **8,4** | **2** |
| **C36-N29-C30-C35** | **13,7** | **4,1** | **-9,6** |
| **C11-C12-N13-C14** | **-160,1** | **153,1** | **-7** |
| **C24-C25-N26-C27** | **-155,9** | **-163,4** | **-7,5** |
| **C37-C38-N39-C40** | **-157,5** | **92,1** | **-65,4** |
| **C11-C10-N3-C4** | **156,8** | **-163,3** | **-6,5** |
| **C24-C23-N16-C17** | **159,4** | **159,8** | **0,4** |
| **C27-C36-N29-C30** | **151,4** | **-165,4** | **-14** |
| **N13-C2-N3-C4** | **171,2** | **-173,1** | **-1,9** |
| **N26-C15-N16-C17** | **174,3** | **169,3** | **-5** |
| **N39-C28-N29-C30** | **-179,8** | **175,3** | **-4,5** |
| **C5-C4-C9-C8** | **1,3** | **-1,2** | **0,1** |
| **C18-C17-C22-C21** | **1,7** | **1,2** | **-0,5** |
| **C31-C30-C35-C34** | **2,5** | **-4,8** | **-2,3** |
| **C5-C6-C7-C8** | **0,7** | **0,7** | **0** |
| **C18-C19-C20-C21** | **1** | **0,2** | **-0,8** |
| **C31-C32-C33-C34** | **1,4** | **1,1** | **-0,3** |
| **C4-C9-C8-C7** | **-0,4** | **-0,1** | **0,3** |
| **C17-C22-C21-C20** | **-0,5** | **-0,9** | **-0,4** |
| **C30-C35-C34-C33** | **-0,2** | **0,4** | **0,2** |
| **C4-C5-C6-C7** | **0,2** | **-2** | **-1,8** |
| **C17-C18-C19-C20** | **0,1** | **0,1** | **0,2** |
| **C30-C31-C32-C33** | **0,8** | **-5,4** | **-4,6** |
| **C9-C8-C7-C6** | **-0,6** | **0,4** | **-0,2** |
| **C22-C21-C20-C19** | **-0,9** | **0,1** | **1** |
| **C35-C34-C33-C32** | **-1,7** | **1,5** | **-0,2** |
| **C9-C4-C5-C6** | **-1,2** | **2,2** | **1** |
| **C22-C17-C18-C19** | **-1,5** | **-0,9** | **-2,4** |
| **C35-C30-C31-C32** | **-2,7** | **7,3** | **4,6** |
| **C8-C9-C4-N3** | **-179,9** | **-179,5** | **0,4** |
| **C21-C22-C17-N16** | **-178,4** | **178** | **-0,4** |
| **C24-C35-C30-N29** | **-177,3** | **175,9** | **-1,4** |
| **C6-C5-C4-N3** | **179,9** | **-179,4** | **0,5** |
| **C19-C18-C17-N16** | **178,6** | **-177,8** | **0,8** |
| **C32-C31-C30-N29** | **177,1** | **-173,4** | **3,7** |

**Tabelle A45: Molekülorbitale von Λfac im Triplett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| **Λfac – Konformer 4** | | | |
| **LUMO+55** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2** | **3,43** |
| **LUMO+50** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,3** | **3,43** |
| **LUMO+10** | **π*** | **Ph 1** | **1,00** |
| **LUMO+9** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **0,91** |
| **LUMO+8** | **π*** | **Py 1,3; Ph 2,3** | **0,74** |
| **LUMO+7** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,57** |
| **LUMO+6** | **π*** | **Py 2; Ph 3** | **0,53** |
| **LUMO+5** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,37** |
| **LUMO+4** | **d*+π*** | **Ir; Py 2,3; Ph 2,3** | **0,32** |
| **LUMO+3** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,3; Ph 1,3** | **0,27** |
| **LUMO+2** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2; Ph 2,3** | **0,26** |
| **LUMO+1** | **d*+π*** | **Ir; Py 2,3; Ph 2,3** | **-2,27** |
| **LUMO** | **d*+π*** | **Ir; Py 3; Ph 3** | **-3,18** |
| **HOMO** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2** | **-4,88** |
| **HOMO-1** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2** | **-5,04** |
| **HOMO-2** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2** | **-5,11** |
| **HOMO-3** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,13** |
| **HOMO-4** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2,3** | **-5,28** |
| **HOMO-5** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,46** |
| **HOMO-6** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,61** |
| **HOMO-7** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2** | **-5,73** |
| **HOMO-8** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2** | **-5,76** |
| **HOMO-9** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,82** |
| **HOMO-10** | **d+π** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2** | **-5,83** |

**Tabelle A46: Molekülorbitale von Δfac im Triplett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| **Δfac – Konformer 1** | | | |
| **LUMO+10** | **π*** | **Ph 3** | **1,00** |
| **LUMO+9** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **0,91** |
| **LUMO+8** | **π*** | **Py 1,3; Ph 1,2** | **0,74** |
| **LUMO+7** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,57** |
| **LUMO+6** | **π*** | **Py 2; Ph 1** | **0,53** |
| **LUMO+5** | **π*** | **Py 2,3; Ph 1,2,3** | **0,37** |
| **LUMO+4** | **π*** | **Py 2; Ph 2** | **0,33** |
| **LUMO+3** | **d*+π*** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **0,27** |
| **LUMO+2** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,3; Ph 1,3** | **0,27** |
| **LUMO+1** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2** | **-2,27** |
| **LUMO** | **d*+π*** | **Ir; Py 1; Ph 1** | **-3,18** |
| **HOMO** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2,3** | **-4,88** |
| **HOMO-1** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2,3** | **-5,05** |
| **HOMO-2** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2** | **-5,12** |
| **HOMO-3** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,13** |
| **HOMO-4** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2** | **-5,28** |
| **HOMO-5** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,45** |
| **HOMO-6** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,61** |
| **HOMO-7** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2,3** | **-5,73** |
| **HOMO-8** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 2,3** | **-5,76** |
| **HOMO-9** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,81** |
| **HOMO-10** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,3** | **-5,83** |

**Tabelle A47: Molekülorbitale von Λmer im Triplett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| **Λmer – Konformer 4** | | | |
| **LUMO+10** | **π*** | **Py 3; Ph 2,3** | **1,08** |
| **LUMO+9** | **d+π*** | **Ir; Py 1; Ph 2,3** | **0,86** |
| **LUMO+8** | **π*** | **Py 1; Ph 1,2,3** | **0,71** |
| **LUMO+7** | **d*+π*** | **Ir; Ph 1,3** | **0,71** |
| **LUMO+6** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **0,64** |
| **LUMO+5** | **d+π*** | **Ir; Py 2,3; Ph 2,3** | **0,53** |
| **LUMO+4** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,3** | **0,08** |
| **LUMO+3** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,3** | **0,07** |
| **LUMO+2** | **π*** | **Py 1,3; Ph 1,3** | **0,07** |
| **LUMO+1** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,03** |
| **LUMO** | **d*+σ*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1** | **-2,37** |
| **HOMO** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **-2,56** |
| **HOMO-1** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-4,73** |
| **HOMO-2** | **d+π** | **Ir; Py 2; Ph 2** | **-4,89** |
| **HOMO-3** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,29** |
| **HOMO-4** | **d+π** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2,3** | **-5,31** |
| **HOMO-5** | **d+π** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2,3** | **-5,45** |
| **HOMO-6** | **d+π** | **Ir; Py 1,3; Ph 1,3** | **-5,61** |
| **HOMO-7** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,67** |
| **HOMO-8** | **π** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,68** |
| **HOMO-9** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,85** |
| **HOMO-10** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 2,3** | **-5,86** |

**Tabelle A48: Molekülorbitale von Δmer im Triplett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| **Δmer – Konformer 3** | | | |
| **LUMO+10** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **0,767** |
| **LUMO+9** | **π*** | **Py 2,3; Ph 1,2,3** | **0,70** |
| **LUMO+8** | **π*** | **Ph 1,2,3** | **0,67** |
| **LUMO+7** | **π*** | **Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **0,67** |
| **LUMO+6** | **π*** | **Py 1; Ph 1,2,3** | **0,58** |
| **LUMO+5** | **π*** | **Py 2,3; Ph 1,2,3** | **0,26** |
| **LUMO+4** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2,3** | **0,14** |
| **LUMO+3** | **π*** | **Py 1; Ph 1,3** | **0,04** |
| **LUMO+2** | **d*+π*** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-0,04** |
| **LUMO+1** | **d*+π*** | **Ir; Py 2,3; Ph 3** | **-2,28** |
| **LUMO** | **d*+σ*** | **Ir; Py 1; Ph 1,2,3** | **-2,67** |
| **HOMO** | **d+σ** | **Ir; Py 1,2; Ph 1,2,3** | **-4,91** |
| **HOMO-1** | **d+π** | **Ir; Py 3; Ph 3** | **-5,04** |
| **HOMO-2** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **-5,24** |
| **HOMO-3** | **d+π** | **Ir; Py 3; Ph 1,3** | **-5,29** |
| **HOMO-4** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **-5,45** |
| **HOMO-5** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,56** |
| **HOMO-6** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,3** | **-5,73** |
| **HOMO-7** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-5,85** |
| **HOMO-8** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,3** | **-6,04** |
| **HOMO-9** | **d+π** | **Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3** | **-6,05** |
| **HOMO-10** | **d+π** | **Ir; Py 2,3; Ph 1,2,3** | **-6,16** |

**Tabelle A49: Molekülorbitale von Λfac im Singulett bei Verwendung des Funktionals BH-LYP**

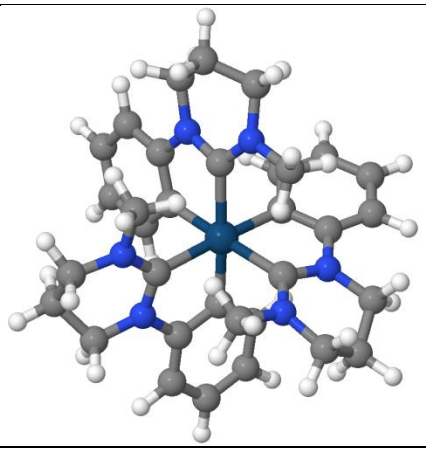
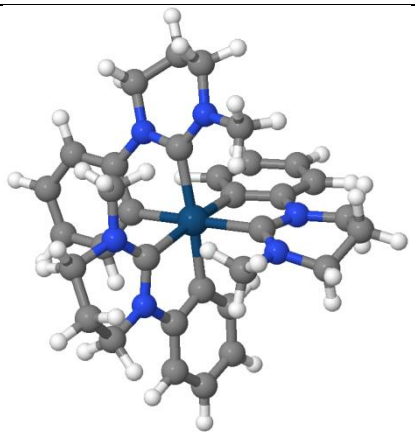
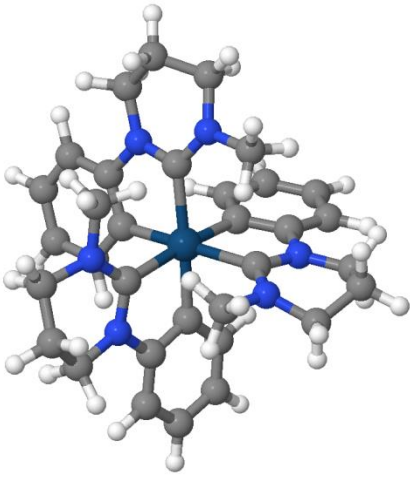
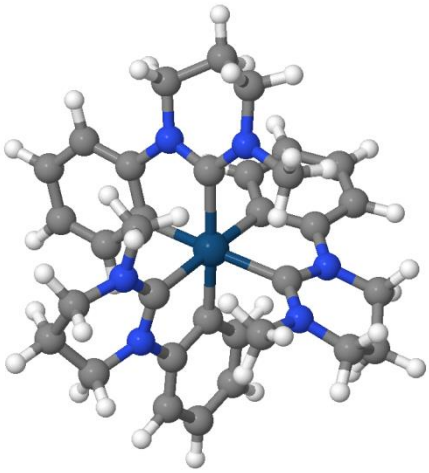
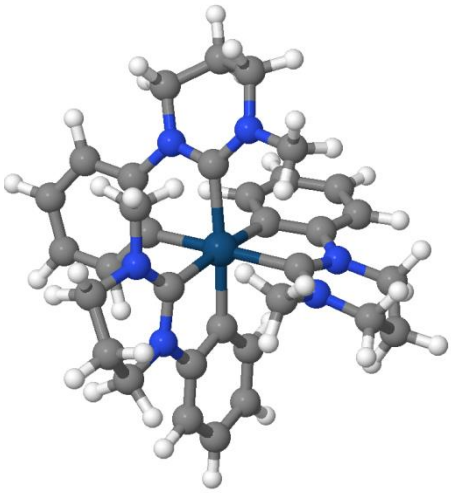
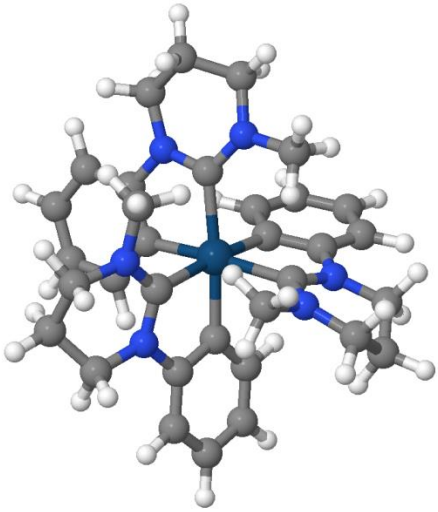
| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| LUMO+6 | π* | Ph 1,2,3 | 2,19 |
| LUMO+2 | π* | Py 1,2,3; Ph 1,2,3 | 1,61 |
| LUMO+1 | d+π* | Ir; Py 2,3; Ph 2,3 | 1,39 |
| LUMO | d+π* | Ir; Py 1,2,3; Ph 1,3 | 1,39 |
| HOMO | d+π | Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3 | -5,72 |
| HOMO-1 | d+π | Ir; Py 2,3; Ph 2,3 | -5,92 |
| HOMO-2 | d+π | Ir; Py 1,3; Ph 1,2,3 | -5,91 |

**Tabelle A50: Molekülorbitale von Λfac im Triplett bei Verwendung des Funktionals BH-LYP**

| Molekülorbital | Charakter | Lage | Energie [eV] |
|---|---|---|---|
| LUMO+2 | π* | Py 1,2,3; Ph 1 | 1,47 |
| LUMO+1 | d*+π* | Ir; Py 1,2; Ph 2 | 1,35 |
| LUMO | d*+π* | Ir; Py 1,2,3; Ph 2,3 | 0,38 |
| HOMO | d+π | Ir; Py 3; Ph 3 | -5,37 |
| HOMO-1 | d+π | Ir; Py 1,2; Ph 1,2 | -5,88 |
| HOMO-2 | d+π | Ir; Py 1,2; Ph 1,2 | -5,97 |
| HOMO-3 | d+π | Ir; Py 2,3; Ph 2,3 | -6,46 |
| HOMO-4 | d+π | Ir; Py 1,2; Ph 1,2 | -6,63 |
| HOMO-5 | d+σ | Ir; Py 1,2; Ph 1,2,3 | -6,69 |
| HOMO-6 | d+σ | Ir; Py 1,2,3; Ph 1,2,3 | -7,04 |

## B) Abbildungen

**Tabelle B1: Konformere des Isomers Λfac im Singulett**

| Λfac | |
|---|---|
| Konformer 1 | Konformer 2 |
|  |  |
| Konformer 3 | Konformer 4 |
|  |  |
| Konformer 5 | Konformer 6 |
|  |  |

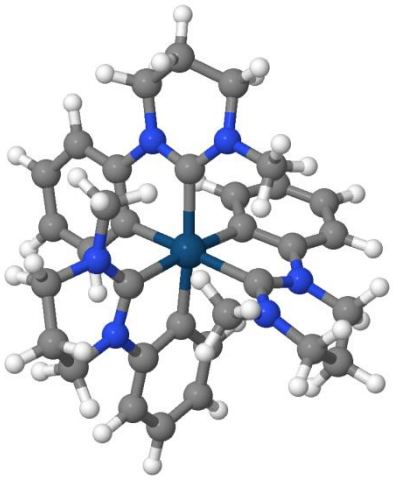
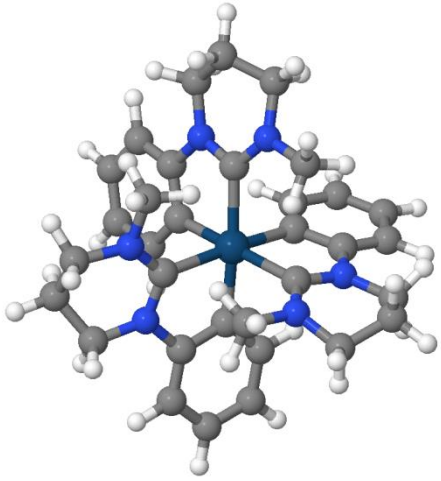
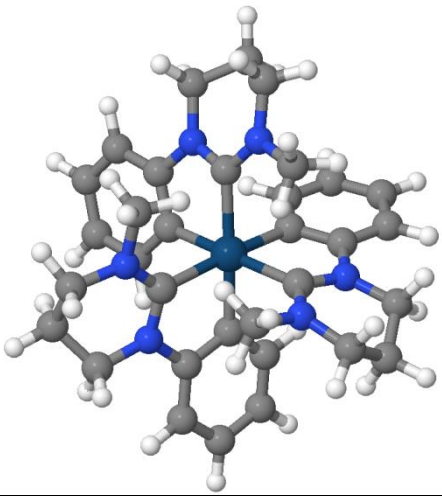
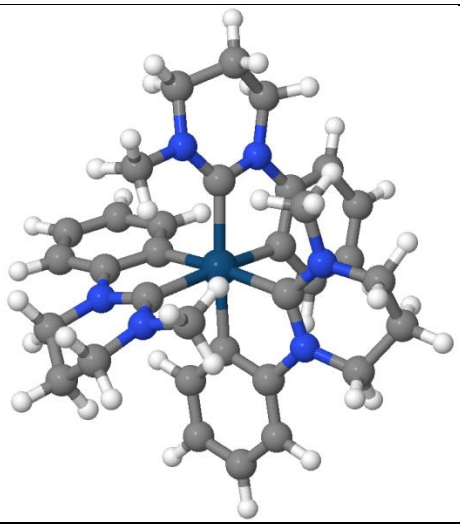
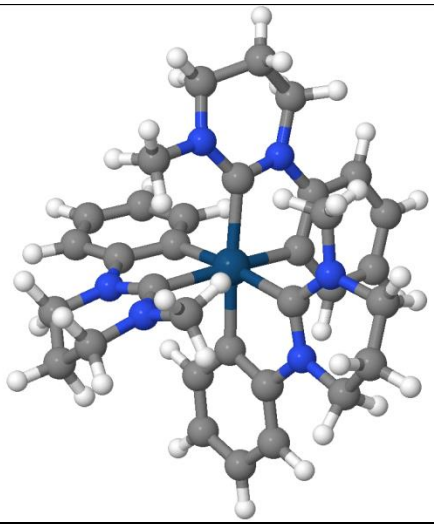
| Konformer 7 | Konformer 8 |
|---|---|
|  |  |
| Konformer Methyl | |
|  | |

**Tabelle B2: Konformere des Isomers Δfac im Singulett**

| Δfac | |
|---|---|
| Konformer 1 | Konformer 2 |
|  |  |

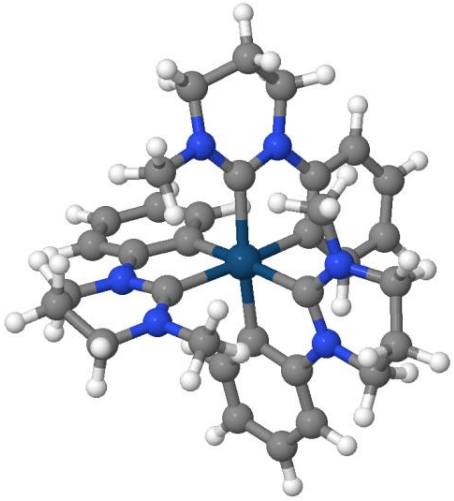
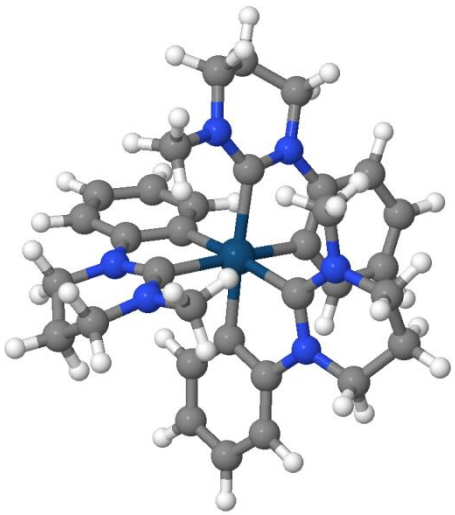
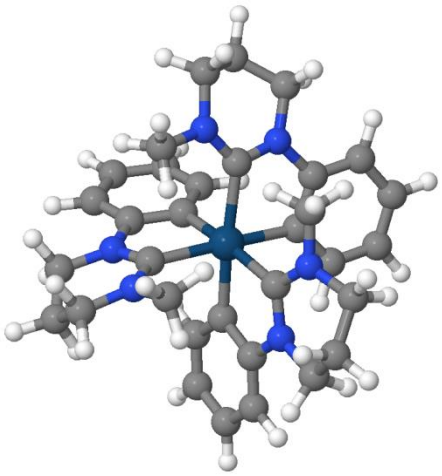
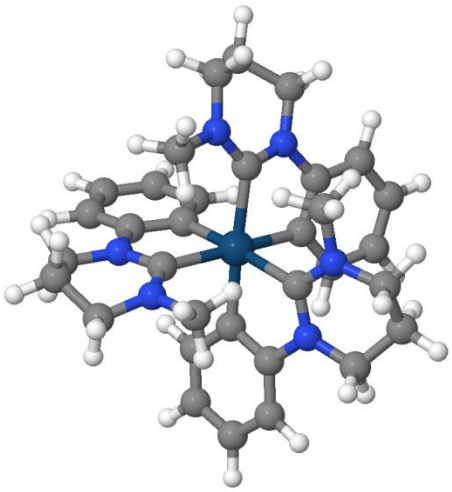
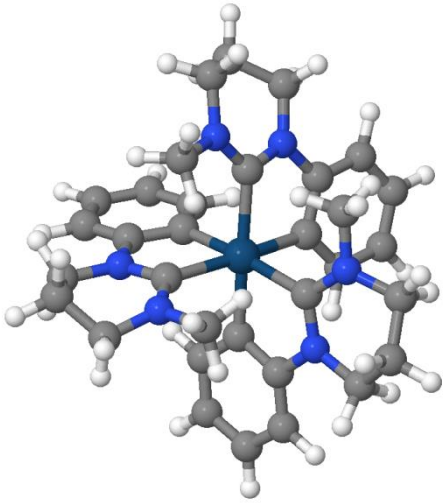
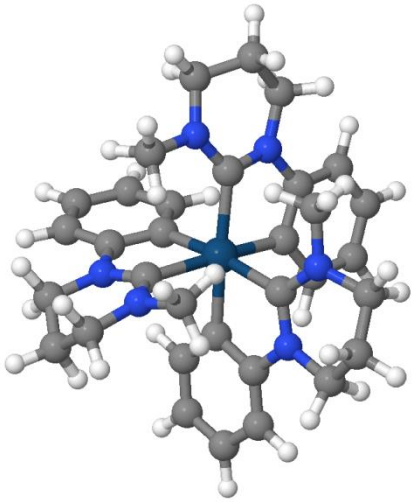
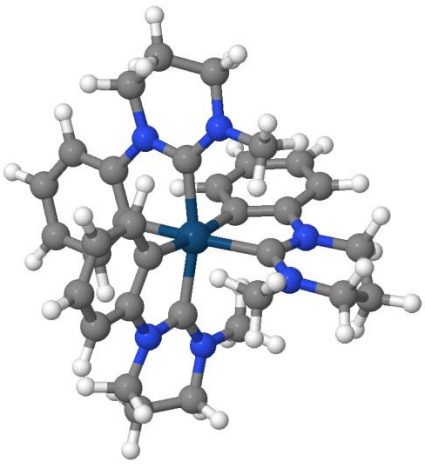
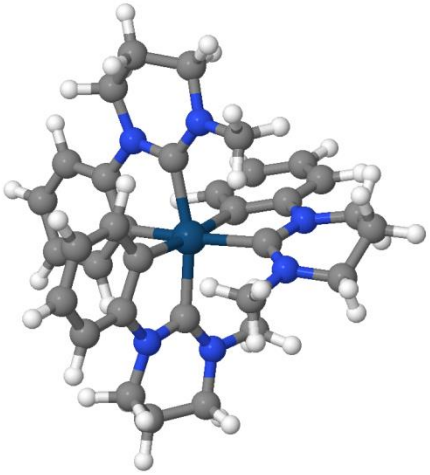
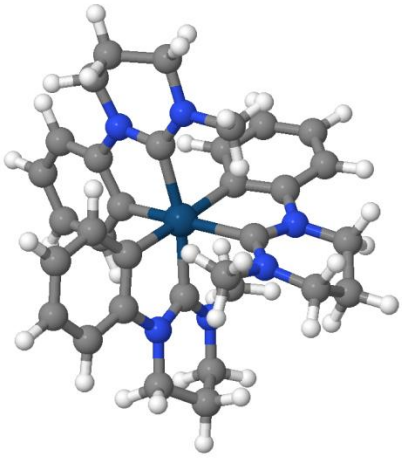
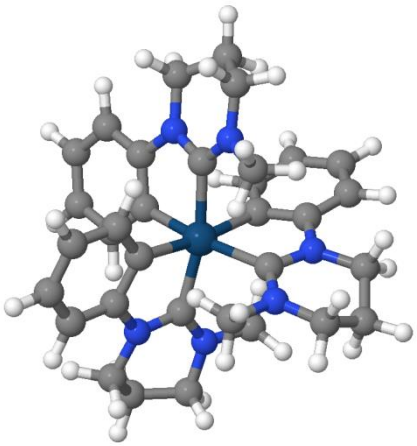
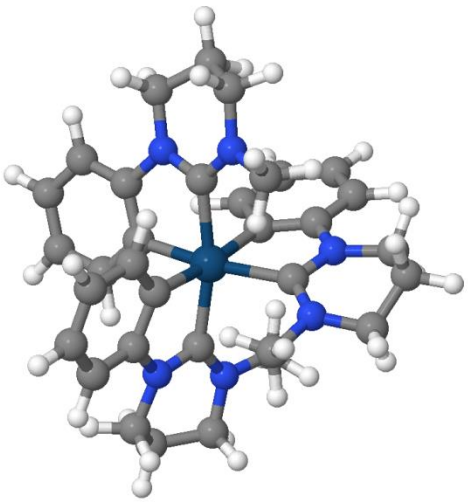
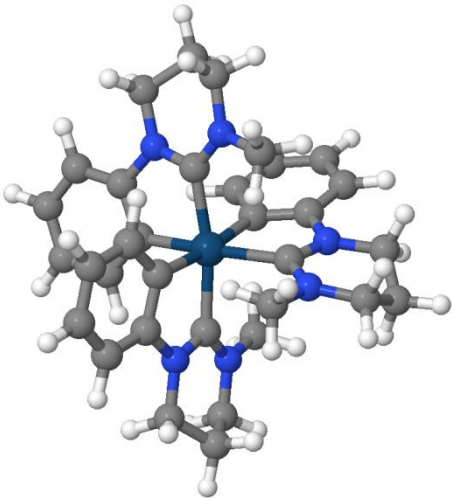
| Konformer 3 | Konformer 4 |
| --- | --- |
|  |  |
| Konformer 5 | Konformer 6 |
|  |  |
| Konformer 7 | Konformer 8 |
|  |  |

**Tabelle B3: Konformere des Isomers Λmer im Singulett**

| Λmer | |
|---|---|
| Konformer 1 | Konformer 2 |
|  |  |
| Konformer 3 | Konformer 4 |
|  |  |
| Konformer 5 | Konformer 6 |
|  |  |

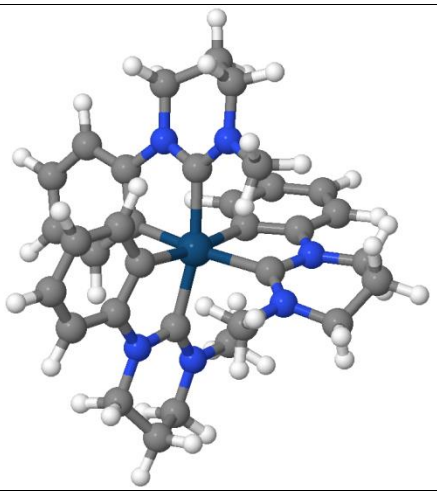
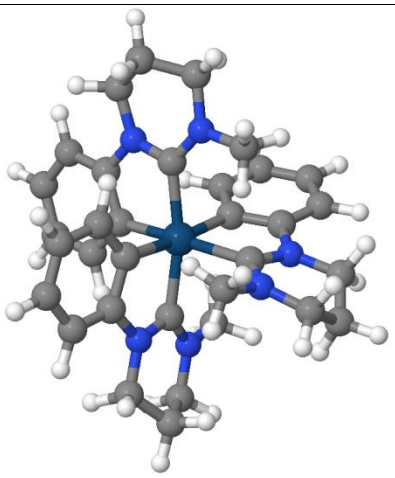
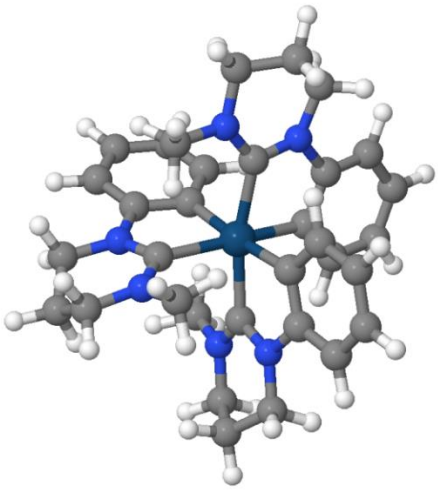
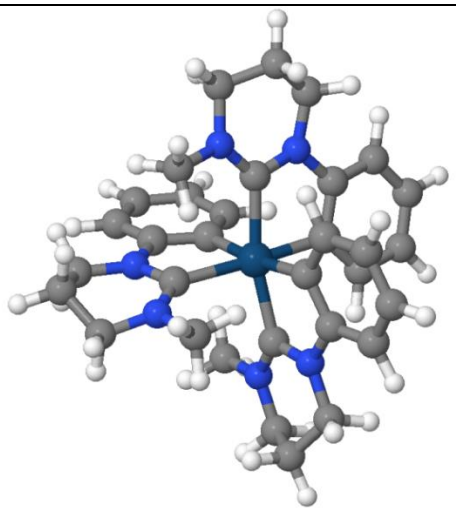
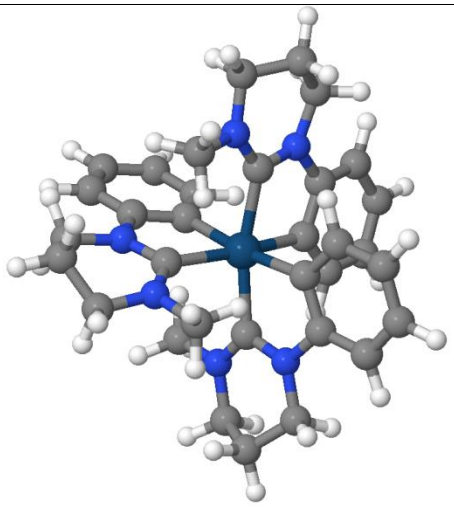
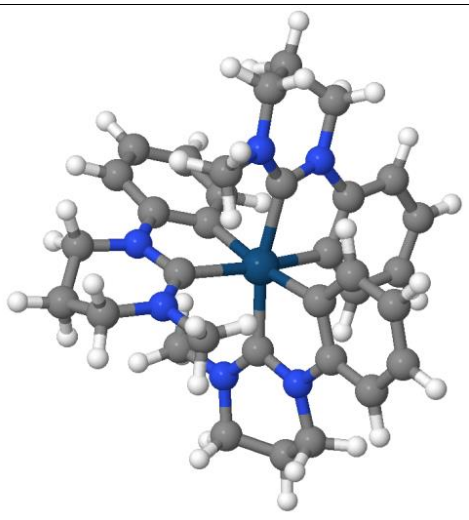
| Konformer 7 | Konformer 8 |
|---|---|
|  |  |

**Tabelle B4: Konformere des Isomers Δmer im Singulett**

| Δmer | |
|---|---|
| Konformer 1 | Konformer 2 |
|  |  |
| Konformer 3 | Konformer 4 |
|  |  |

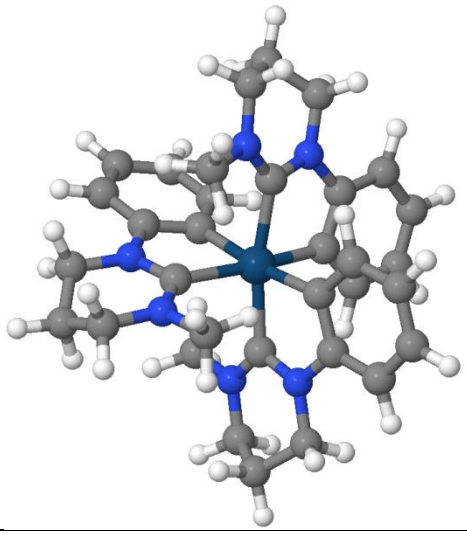
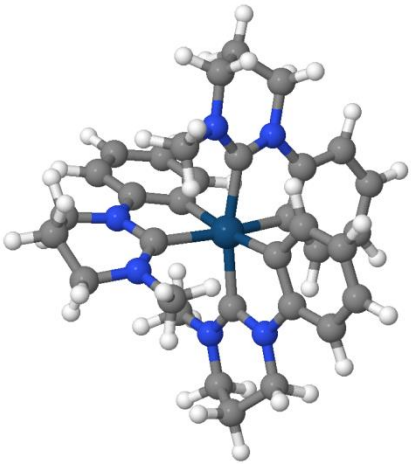
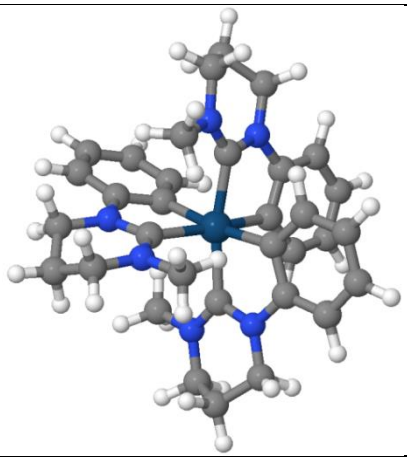
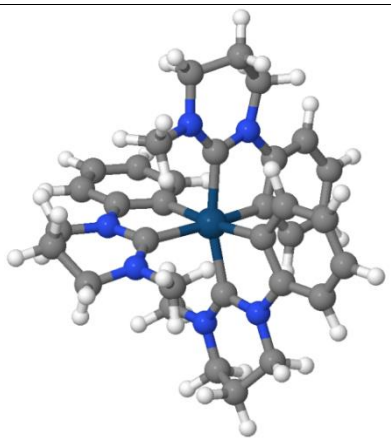
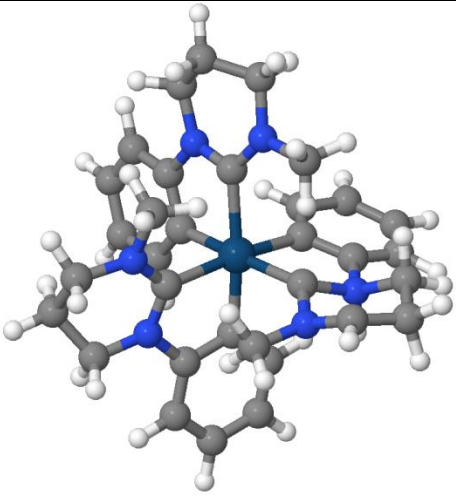
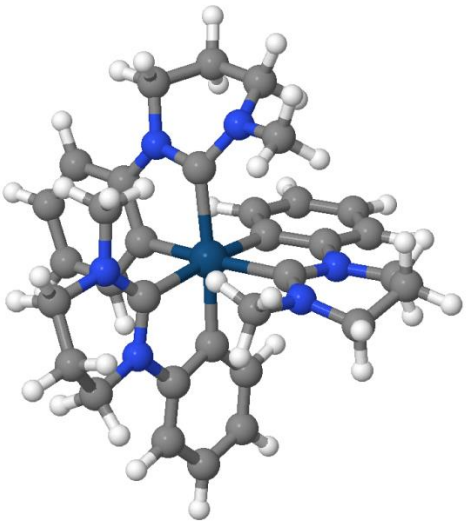
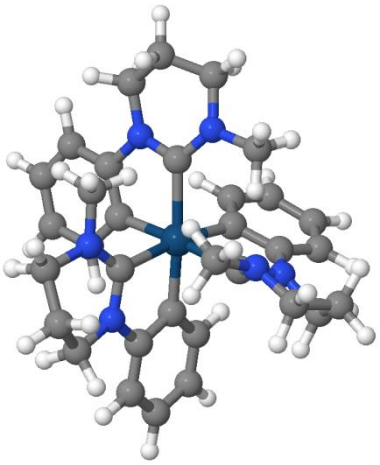
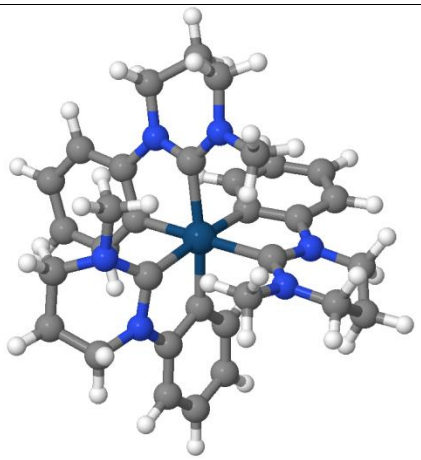
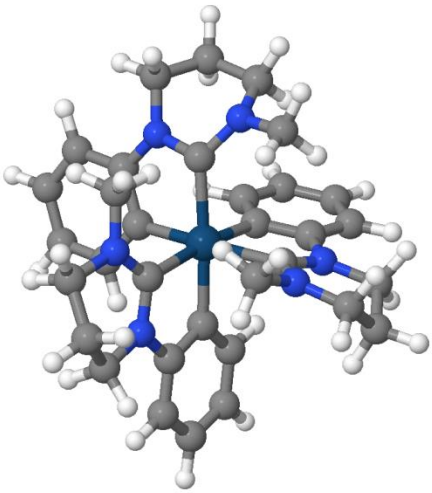
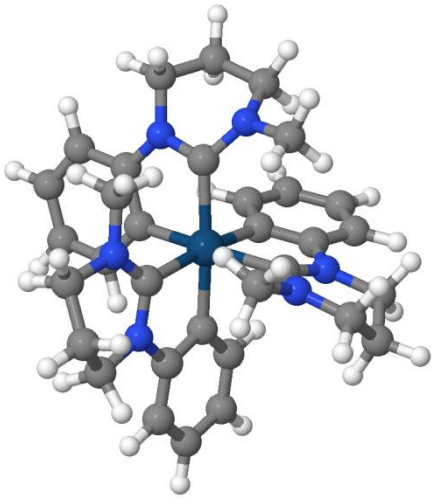
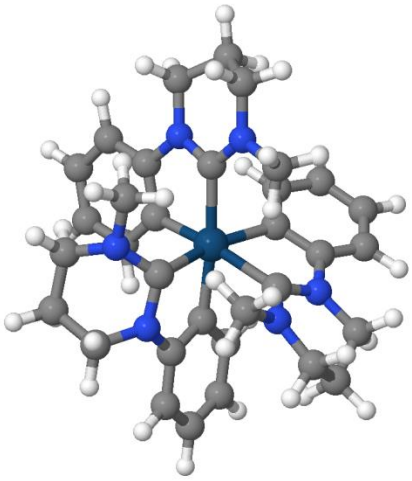
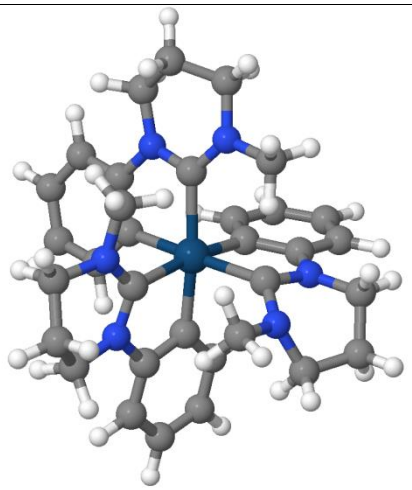
| Konformer 5 | Konformer 6 |
| --- | --- |
|  |  |
| Konformer 7 | Konformer 8 |
|  |  |

**Tabelle B5: Konformere des Isomers Λfac im Triplett**

| Λfac | |
| --- | --- |
| Konformer 1 | Konformer 2 |
|  |  |

| Konformer 3 | Konformer 4 |
| --- | --- |
|  |  |
| Konformer 5 | Konformer 6 |
|  |  |
| Konformer 7 | Konformer 8 |
|  |  |

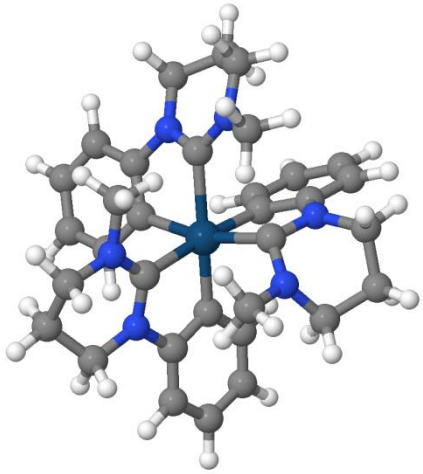
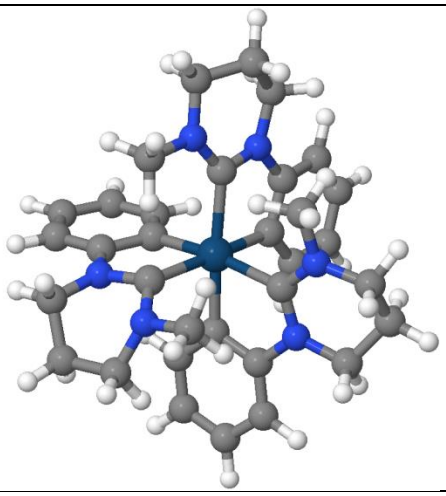
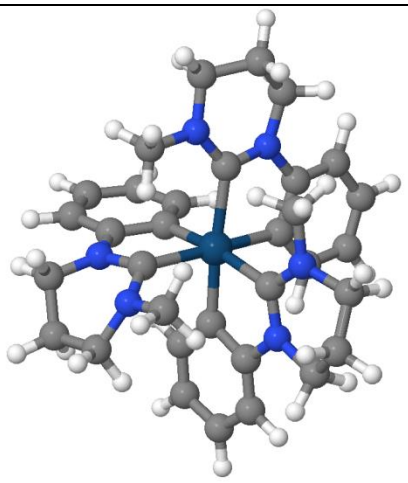
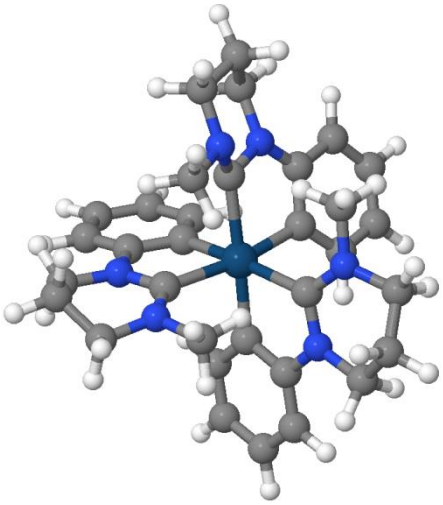
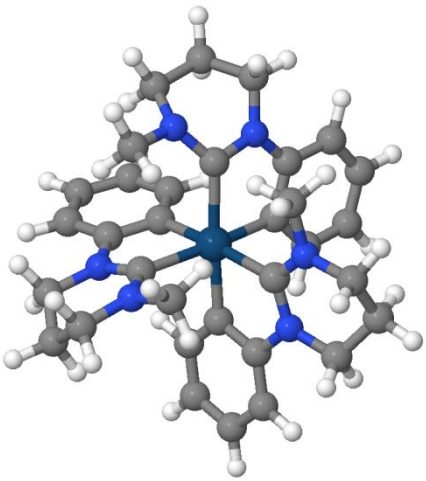
| Konformer Methyl | |
|---|---|
|  | |

**Tabelle B6: Konformere des Isomers Δfac im Triplett**

| Δfac | |
|---|---|
| Konformer 1 | Konformer 2 |
|  |  |
| Konformer 3 | Konformer 4 |
|  |  |

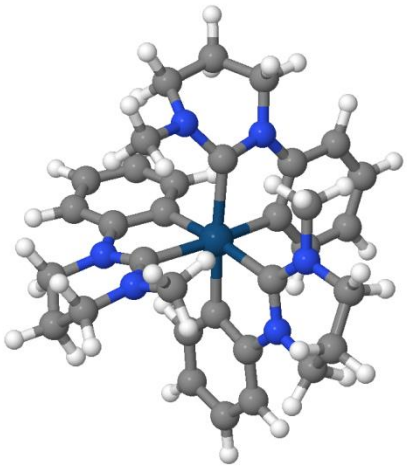
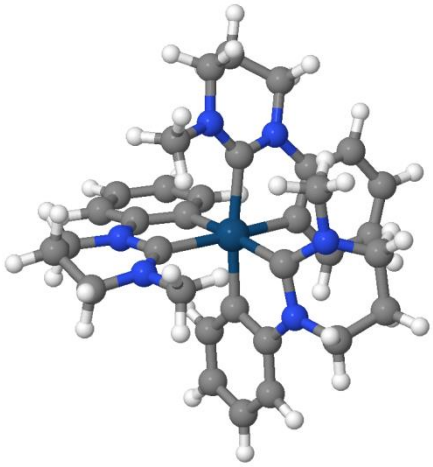
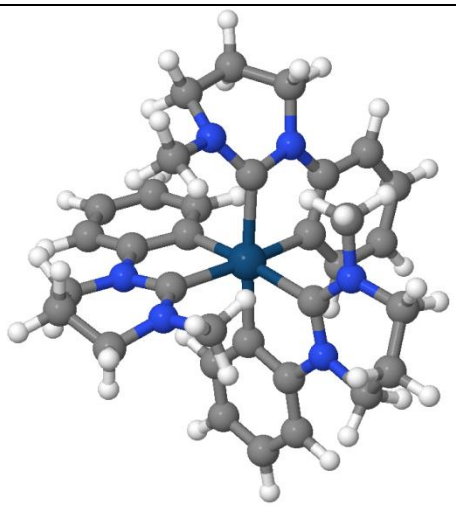
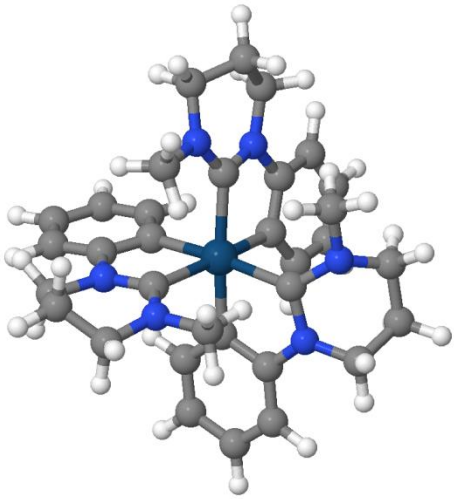
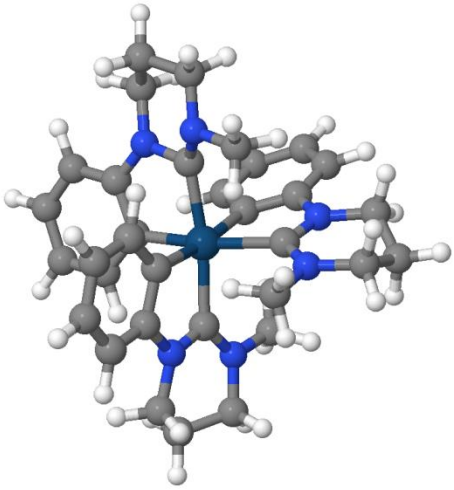
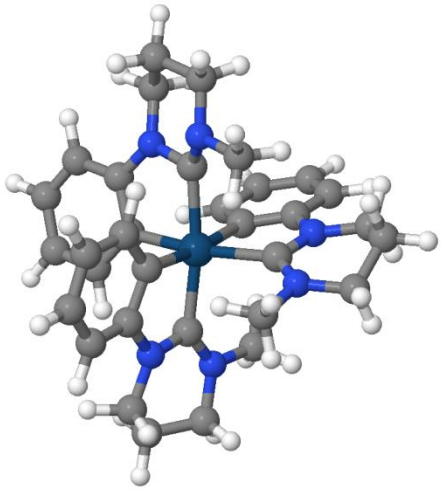
| Konformer 5 | Konformer 6 |
| --- | --- |
|  |  |
| Konformer 7 | Konformer 8 |
|  |  |

**Tabelle B7: Konformere des Isomers Λmer im Triplett**

| Λmer | |
| --- | --- |
| Konformer 1 | Konformer 2 |
|  |  |

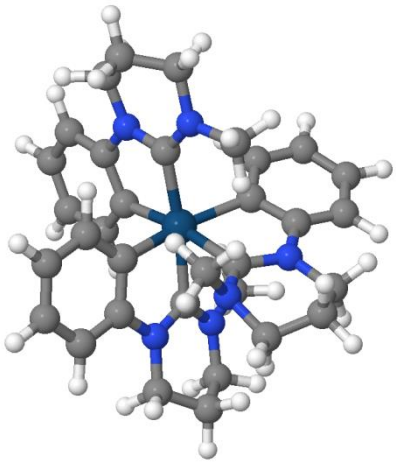
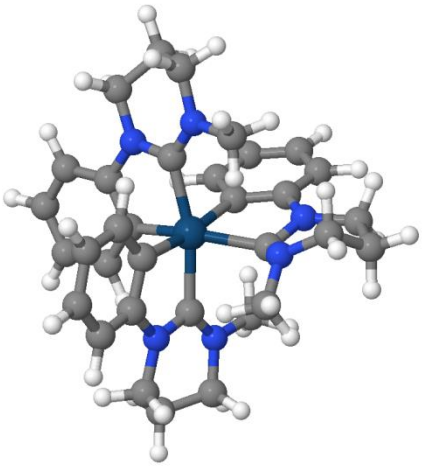
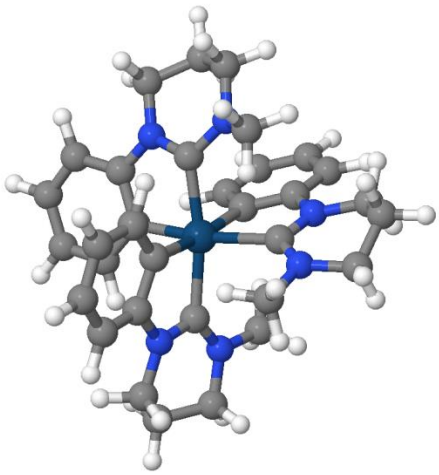
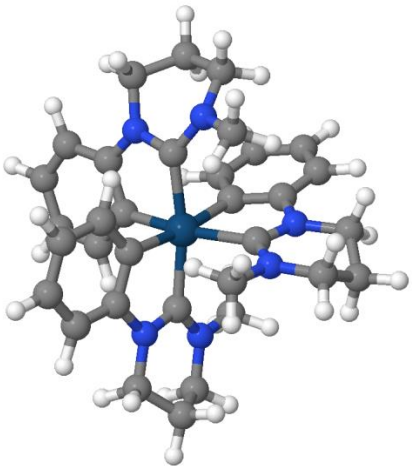
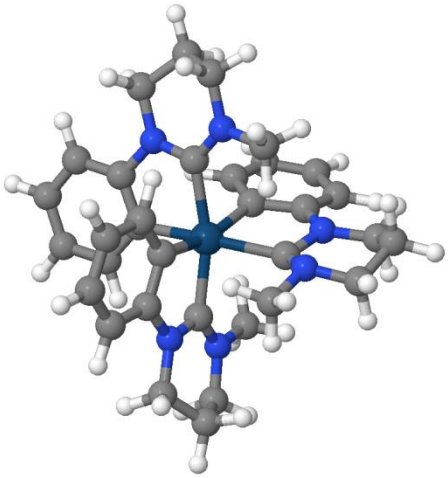
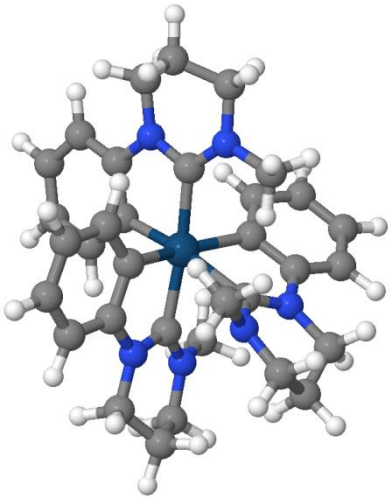
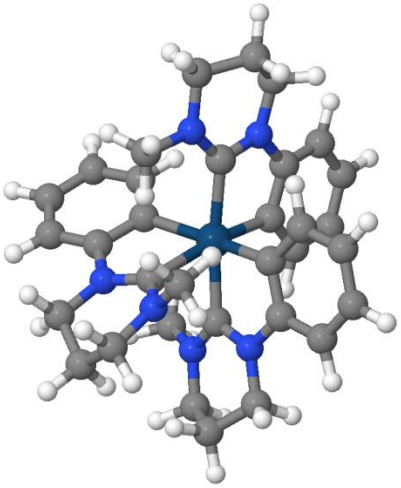
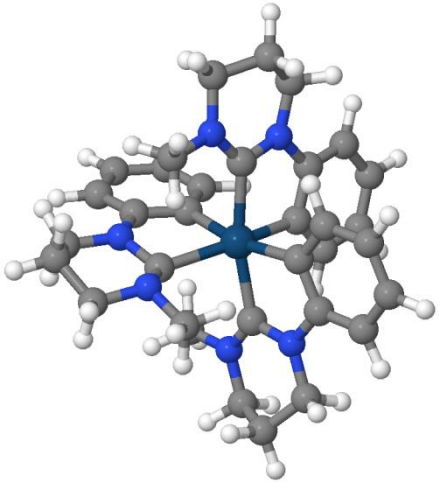
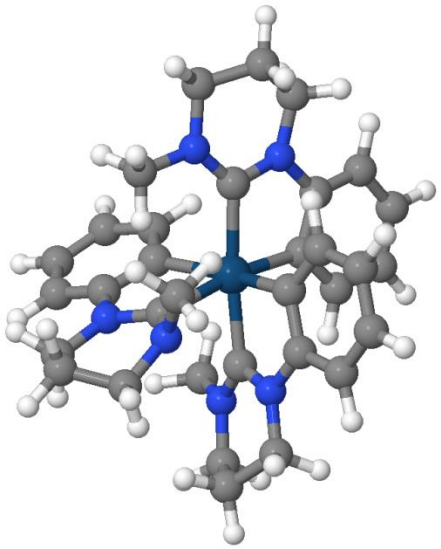
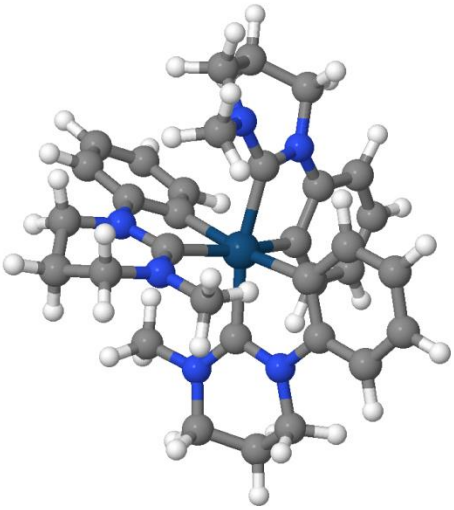
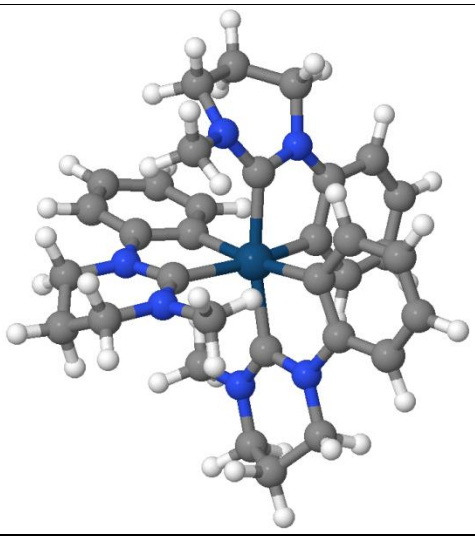
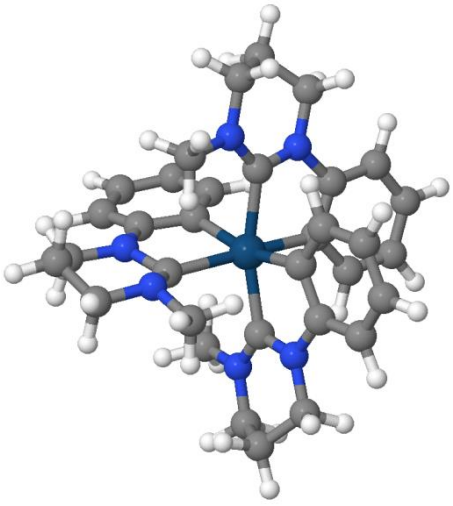
| Konformer 3 | Konformer 4 |
| --- | --- |
|  |  |
| Konformer 5 | Konformer 6 |
|  |  |
| Konformer 7 | Konformer 8 |
|  |  |

**Tabelle B8: Konformere des Isomers Δmer im Triplett**

| Δmer | |
|---|---|
| Konformer 1 | Konformer 2 |
|  |  |
| Konformer 3 | Konformer 4 |
|  |  |
| Konformer 5 | Konformer 6 |
|  |  |

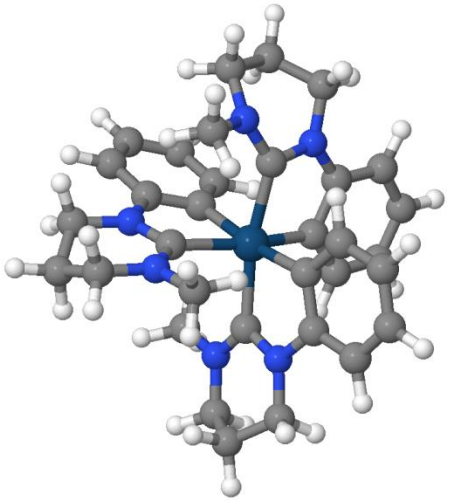
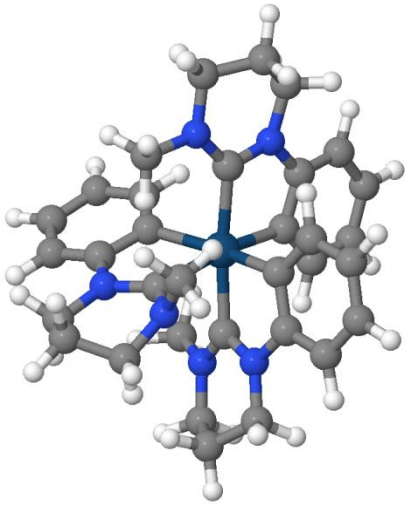
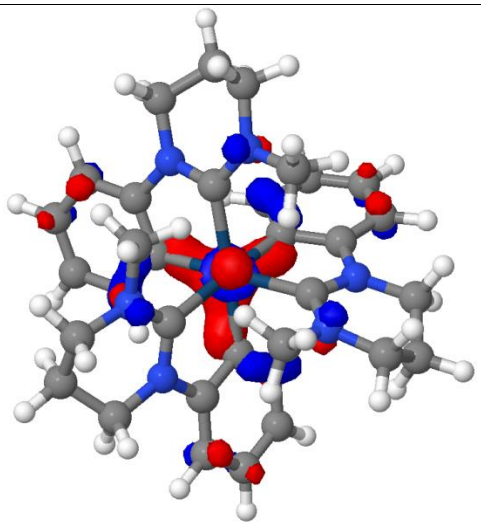
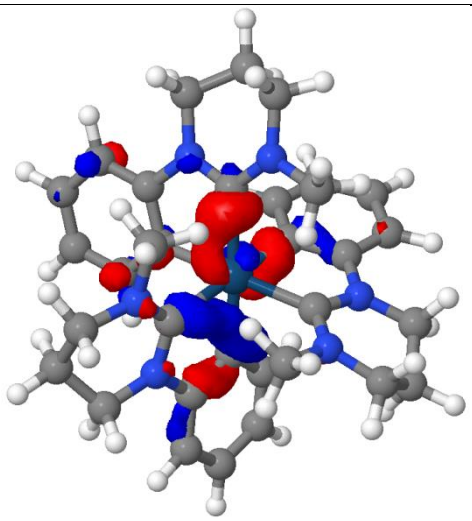
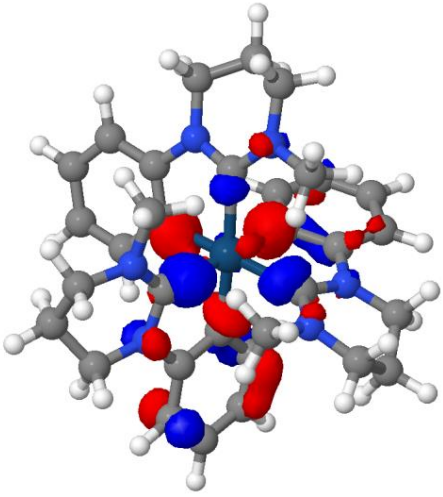
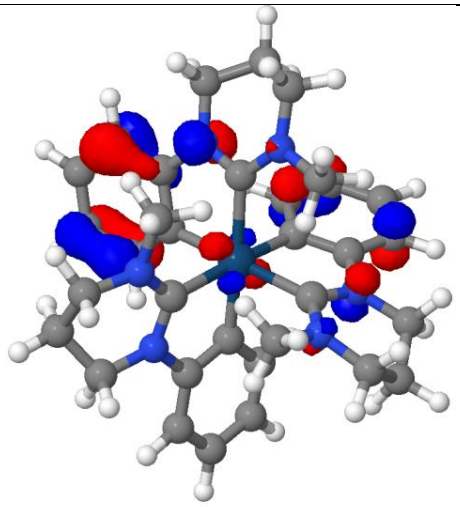
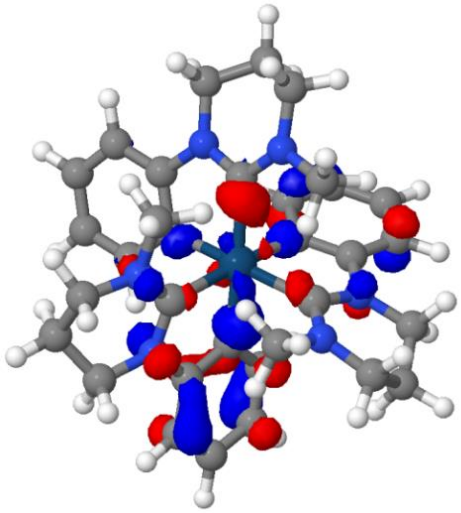
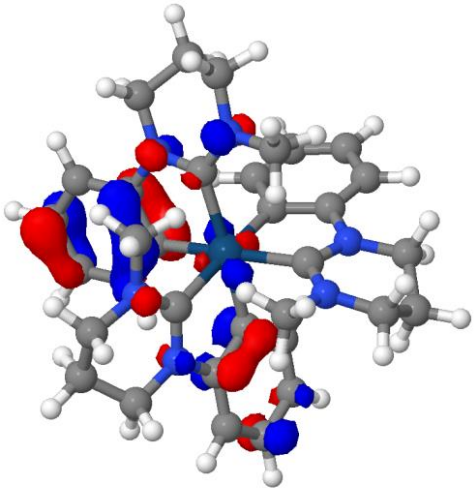
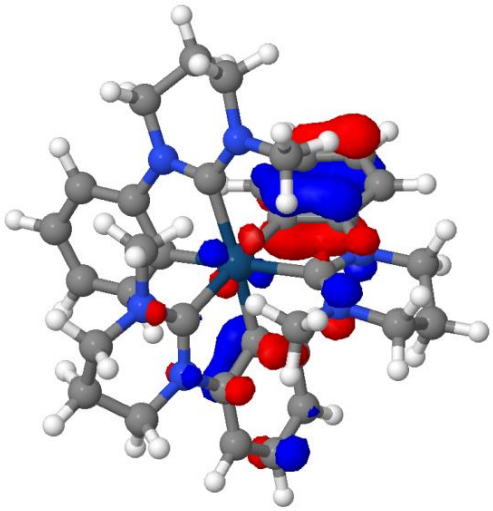
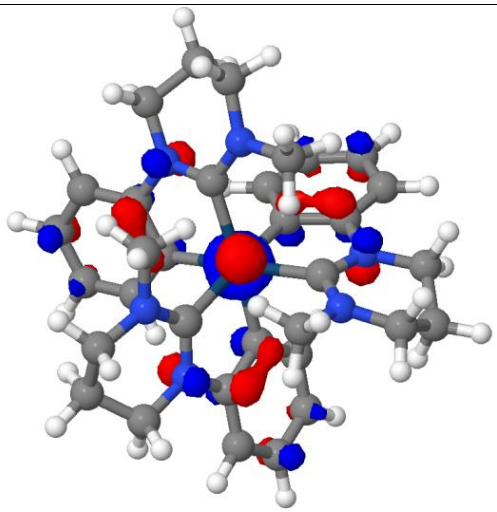
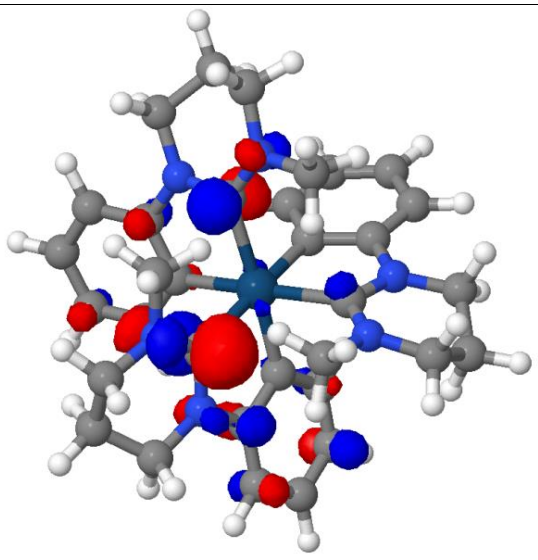
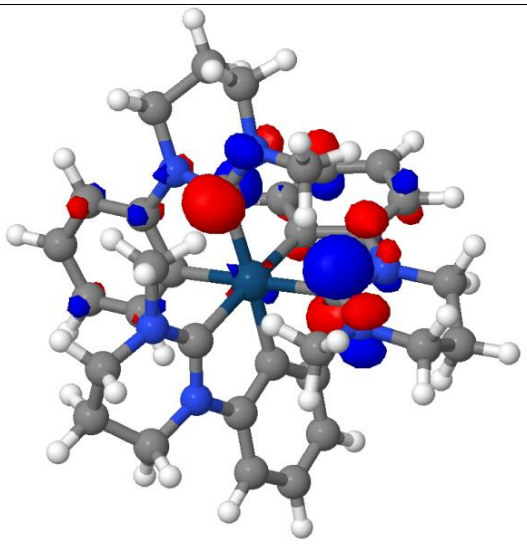
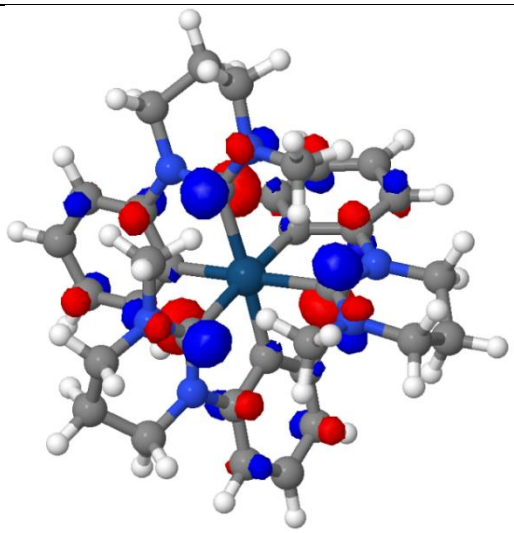
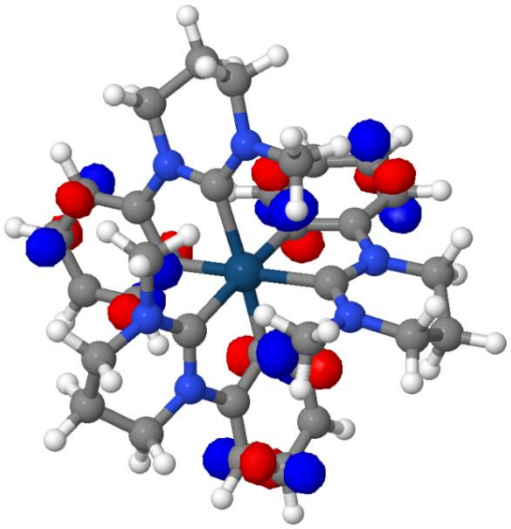
| Konformer 7 | Konformer 8 |
|---|---|
|  |  |

**Tabelle B9: Molekülorbitale des Λfac (Konformer 4) im Singulett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Λfac – Konformer 4 | |
|---|---|
| HOMO-11 | HOMO-8 |
|  |  |
| HOMO-5 | HOMO-4 |
|  |  |

| HOMO-3 | HOMO-2 |
| --- | --- |
|  |  |

| HOMO-1 | HOMO |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO | LUMO+1 |
|  |  |

| LUMO+2 | LUMO+3 |
| --- | --- |
|  |  |

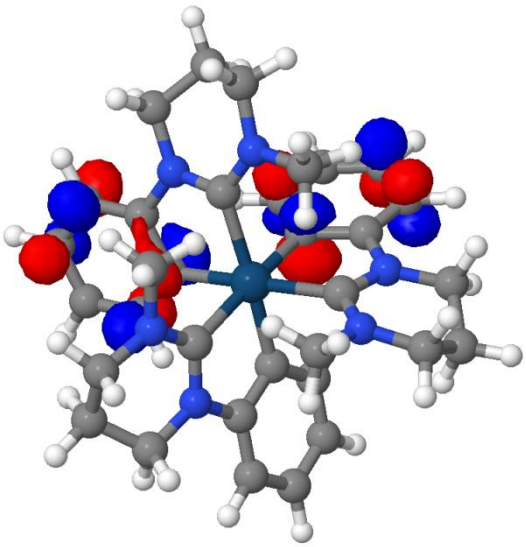
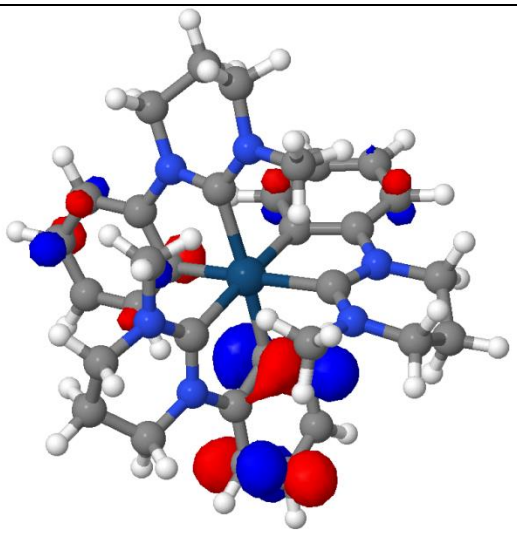
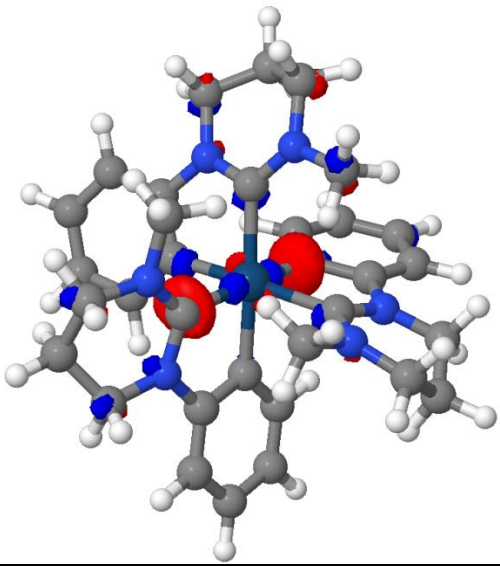
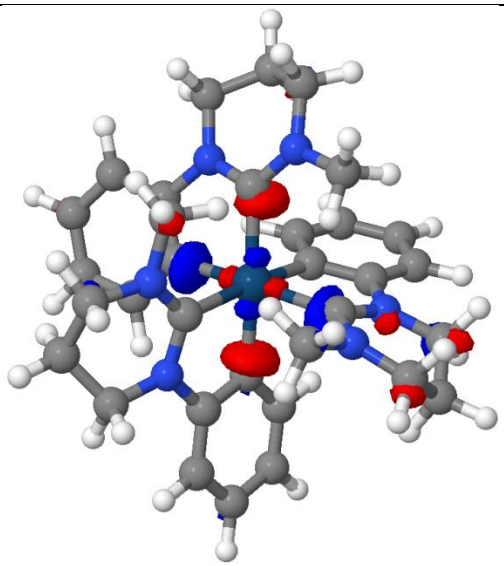
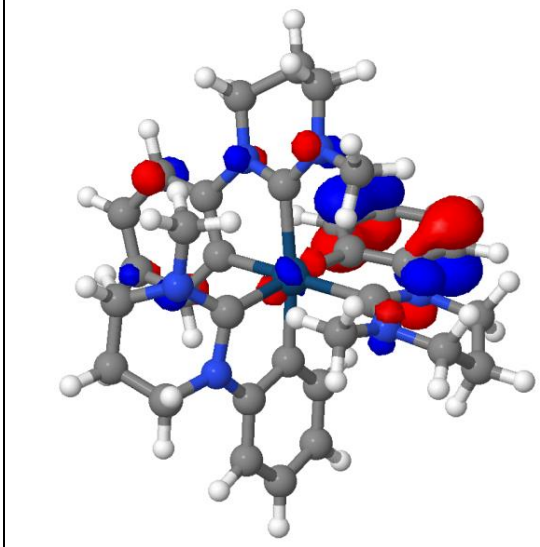
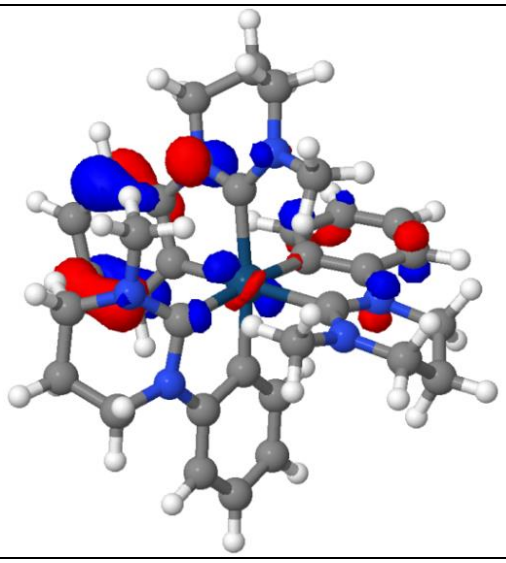
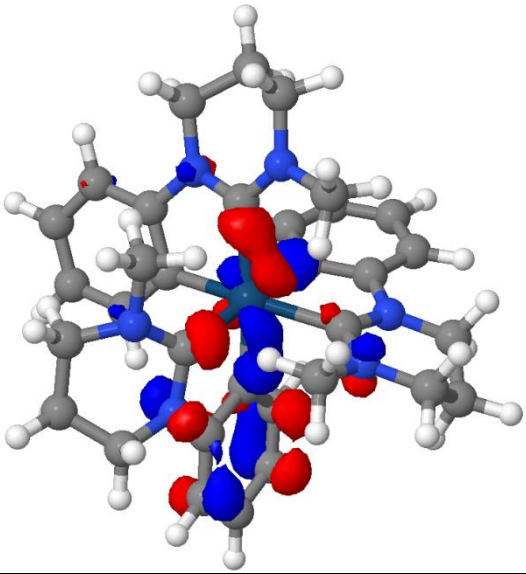
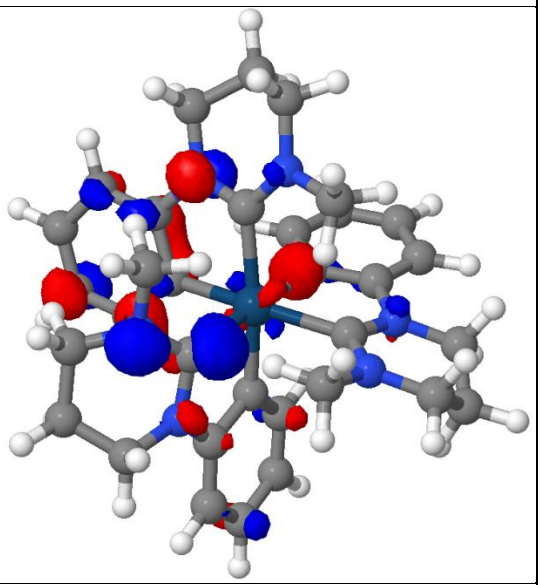
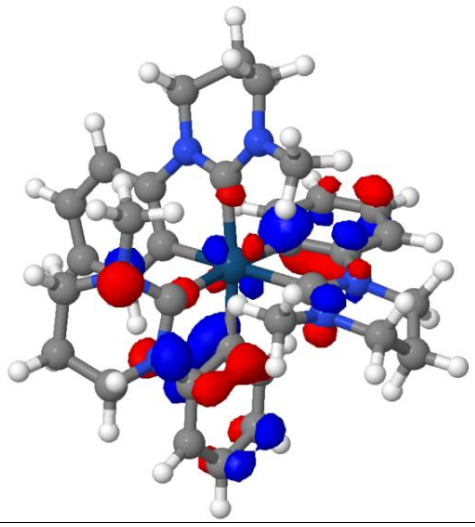
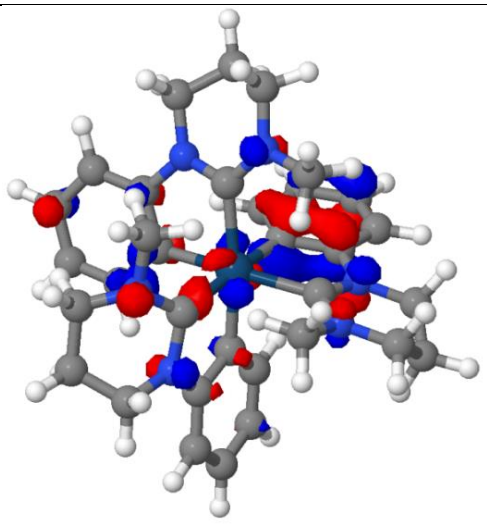
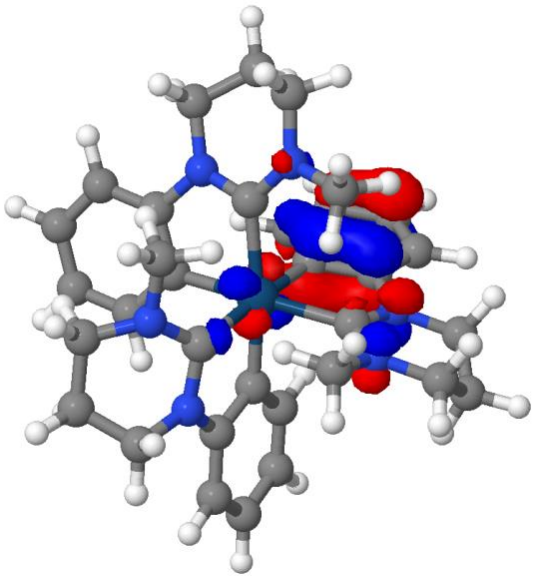
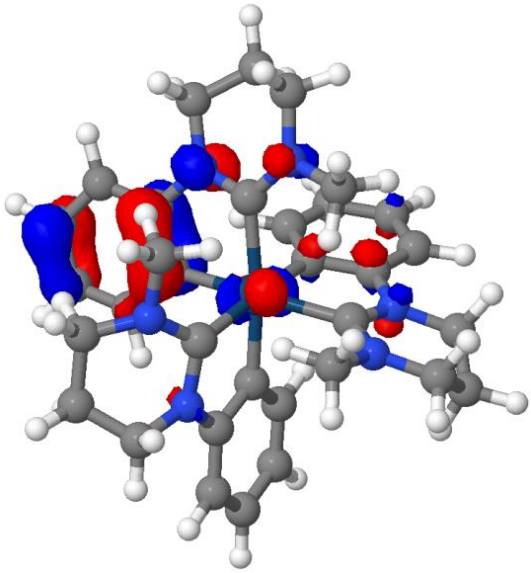
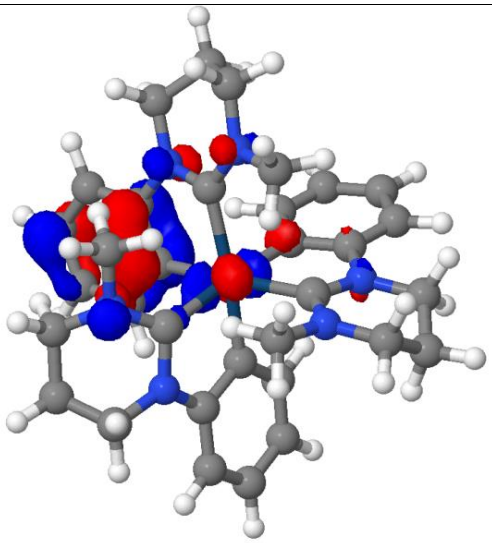
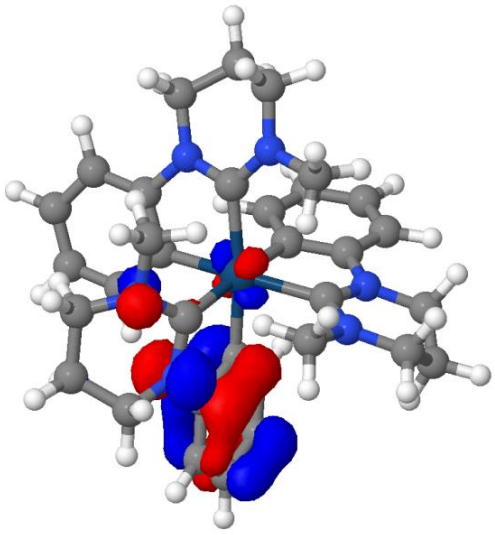
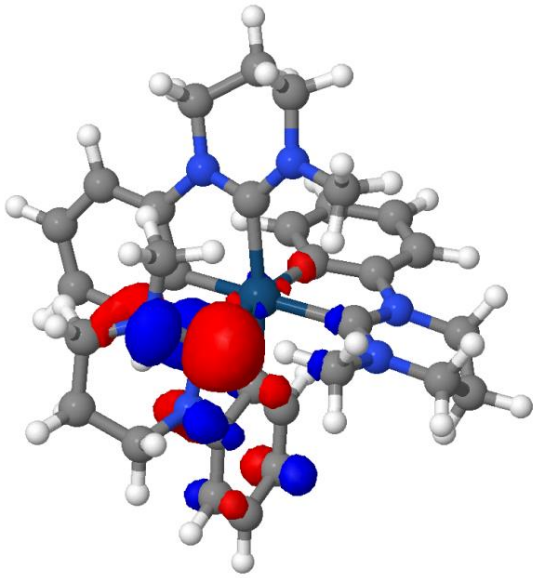
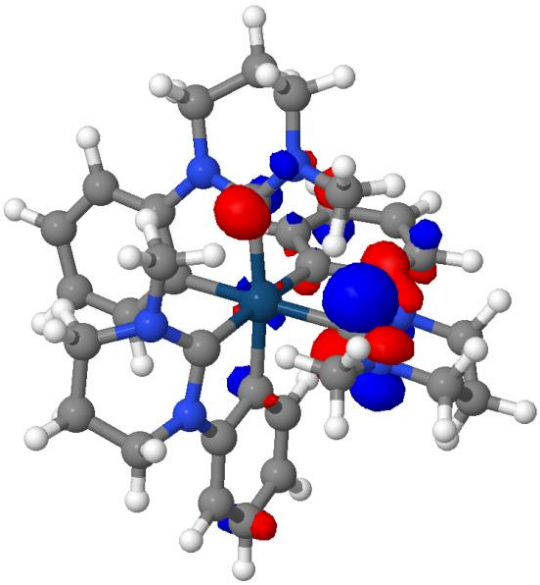
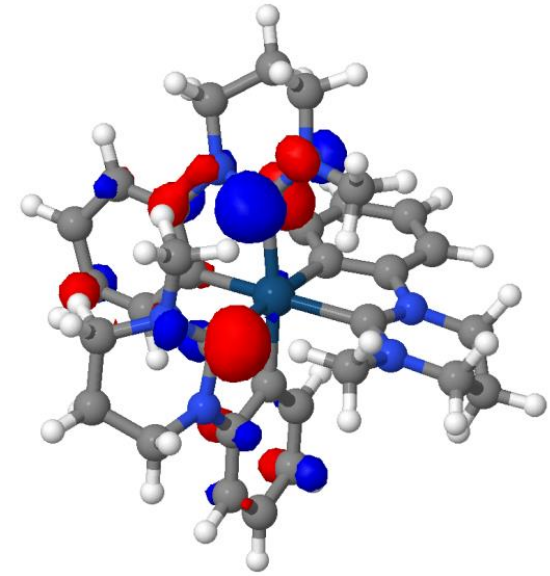
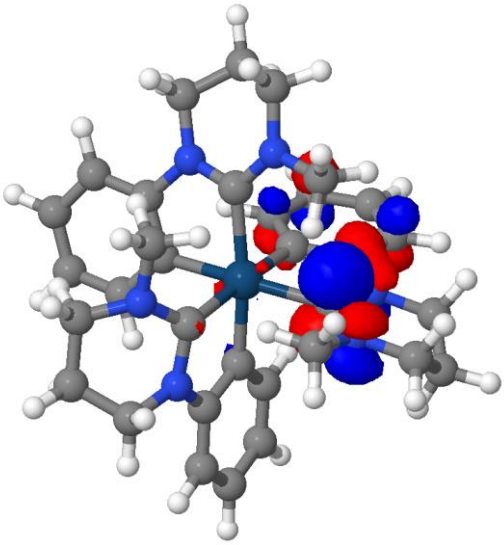
| LUMO+4 | LUMO+5 |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO+28 | LUMO+29 |
|  |  |

**Tabelle B10: Molekülorbitale des Λfac (Konformer 4) im Triplett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Λfac-Konformer 4 | |
|---|---|
| HOMO-10 | HOMO-7 |
|  |  |
| HOMO-6 | HOMO-5 |
|  |  |
| HOMO-4 | HOMO-3 |
|  |  |

| HOMO-2 | HOMO-1 |
| --- | --- |
|  |  |
| HOMO | LUMO |
|  |  |
| LUMO+1 | LUMO+2 |
|  |  |

| LUMO+3 | LUMO+4 |
| --- | --- |
|  |  |

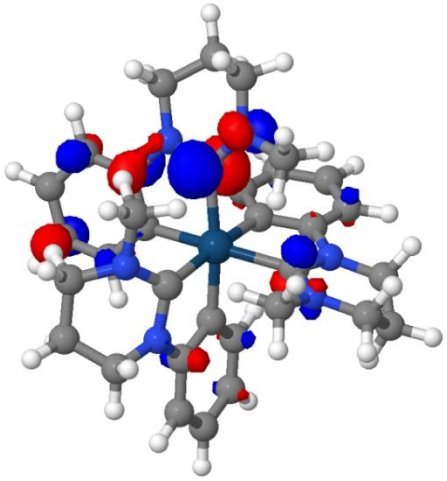
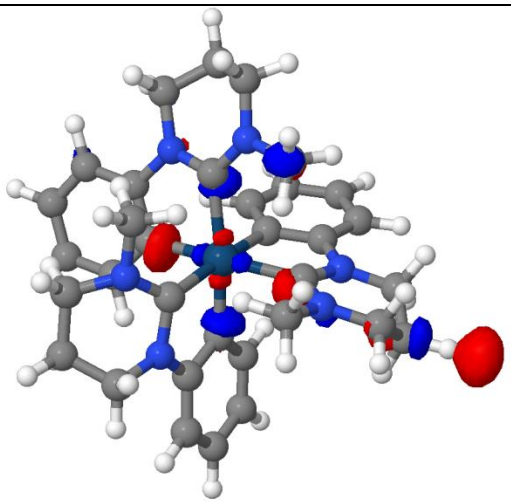
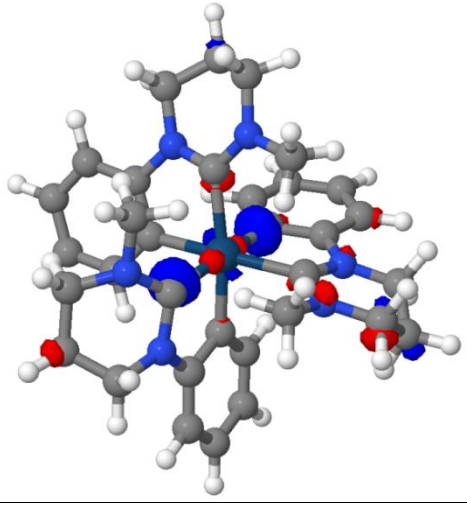
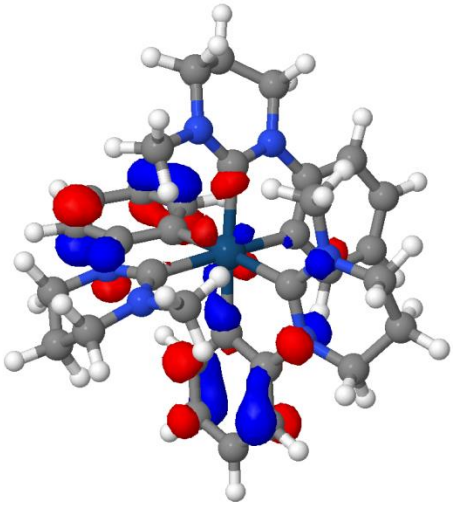
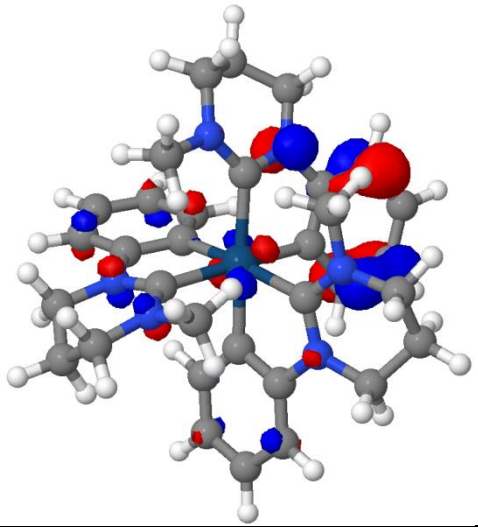
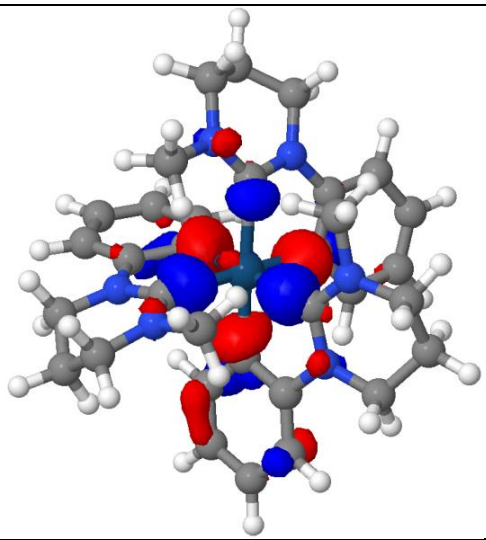
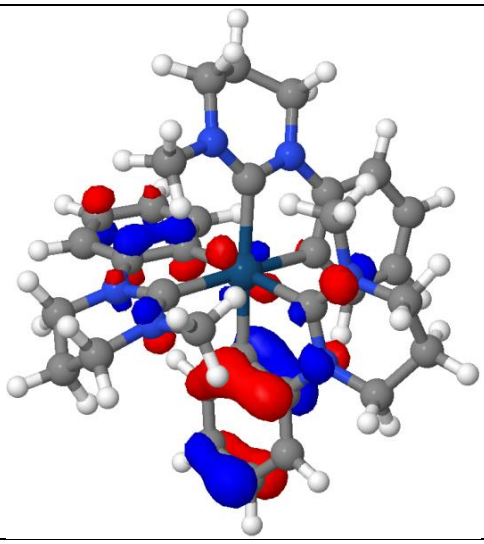
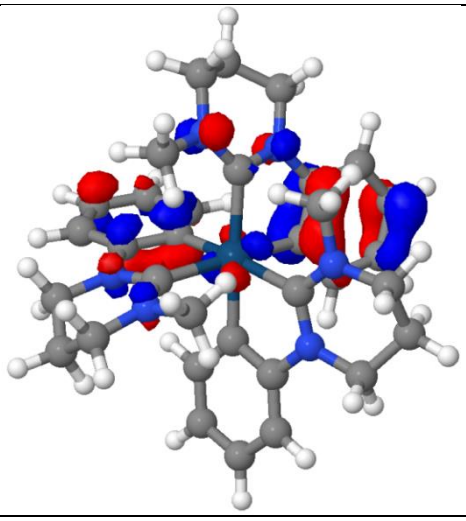
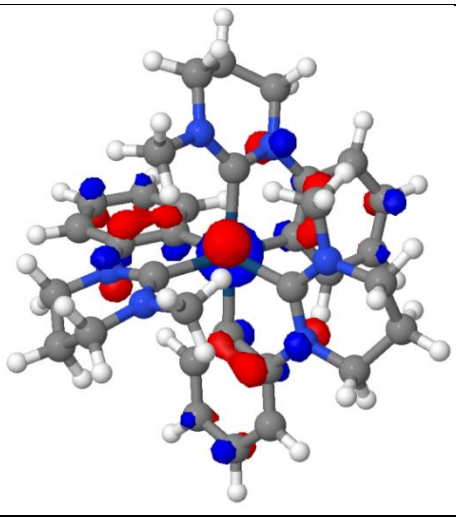
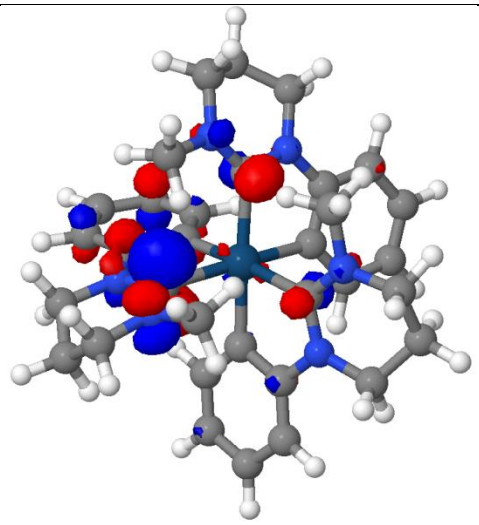
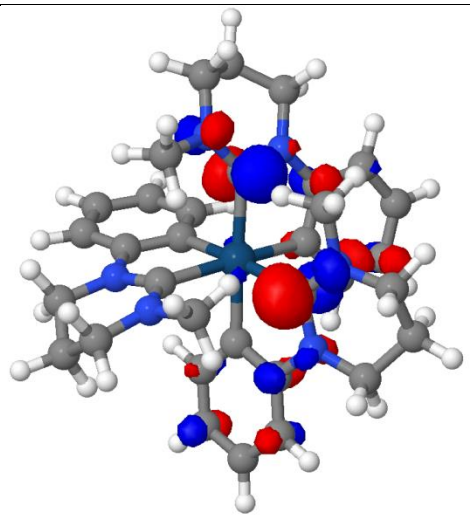
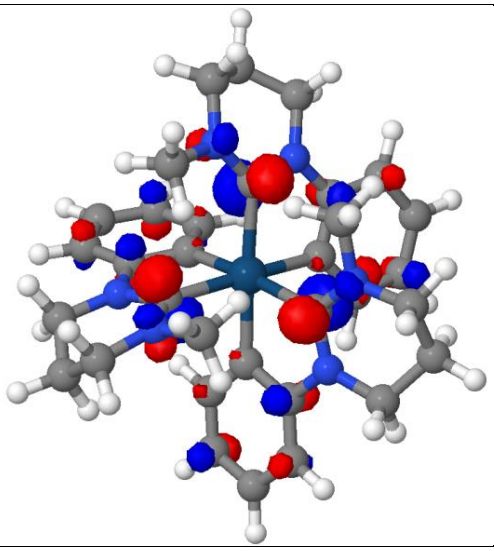
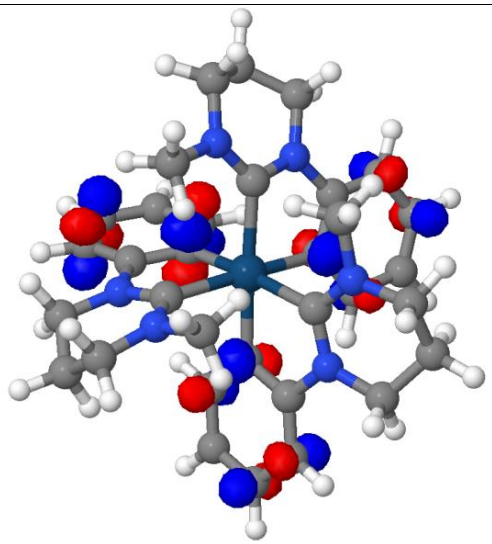
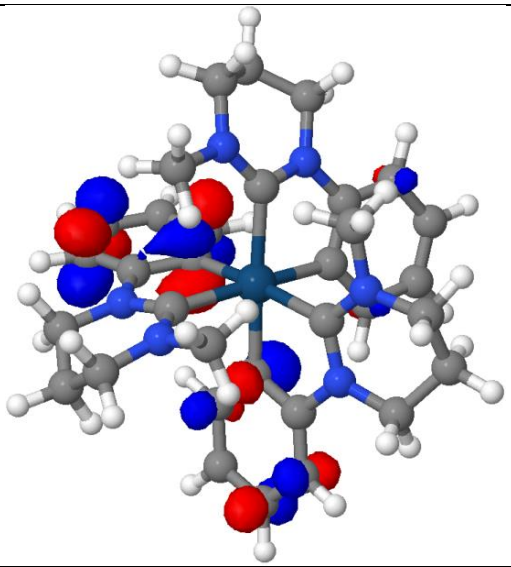
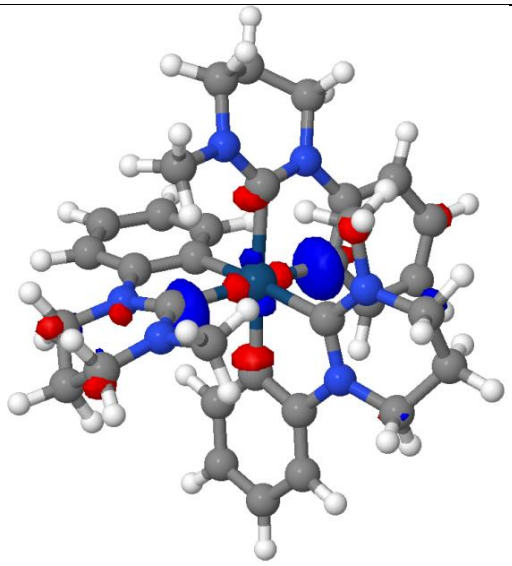
| LUMO+5 | LUMO+50 |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO+55 | |
|  | |

**Tabelle B11: Molekülorbitale des Δfac (Konformer 4) im Singulett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Δfac - Konformer 4 | |
|---|---|
| HOMO-5 | HOMO-4 |
|  |  |
| HOMO-3 | HOMO-2 |
|  |  |
| HOMO-1 | HOMO |
|  |  |

| LUMO | LUMO+1 |
| --- | --- |
|  |  |

| LUMO+2 | LUMO+3 |
| --- | --- |
|  |  |
| **LUMO+4** | **LUMO+28** |
|  |  |

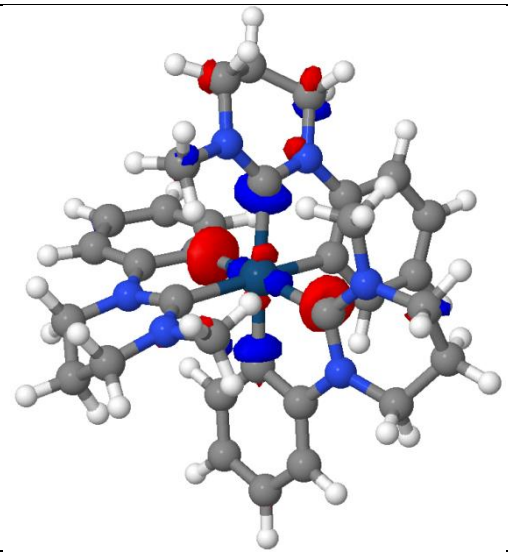
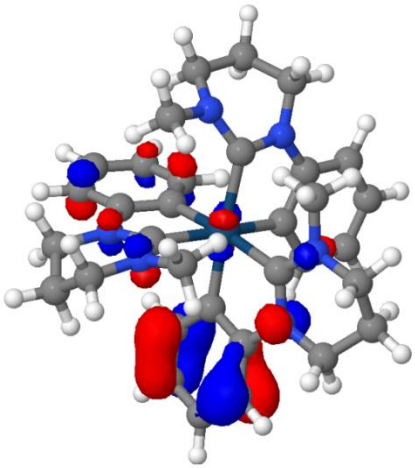
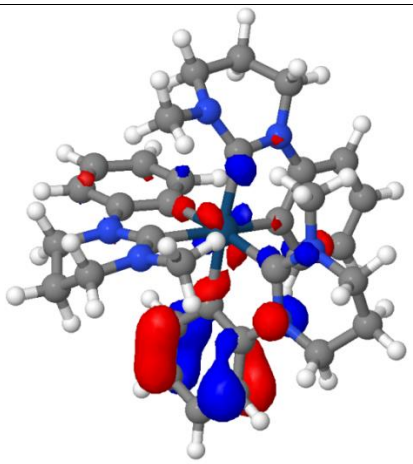
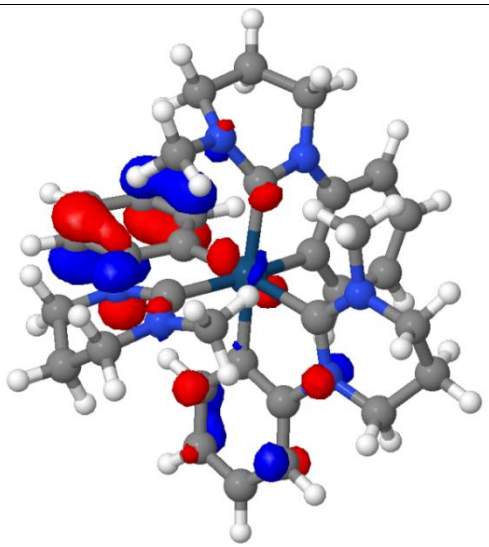
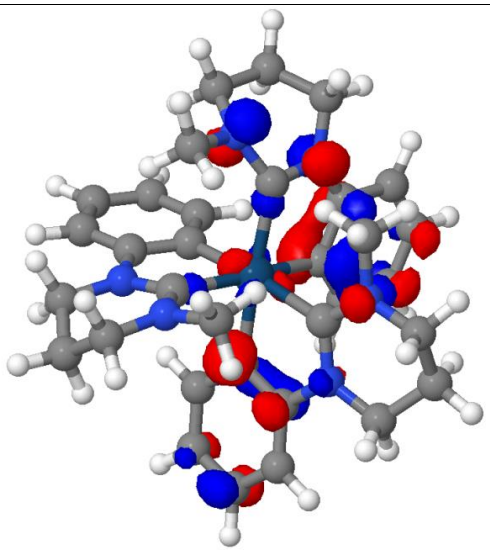
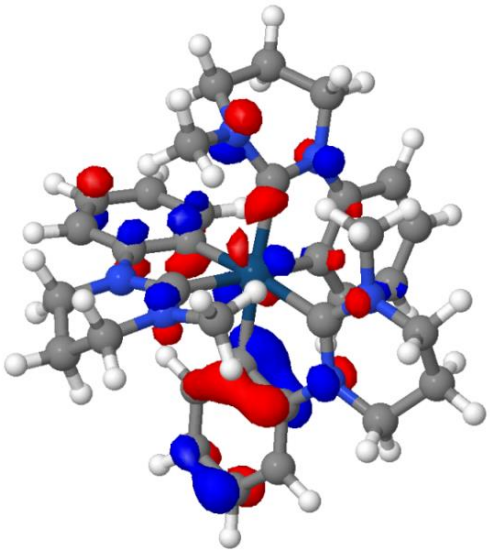
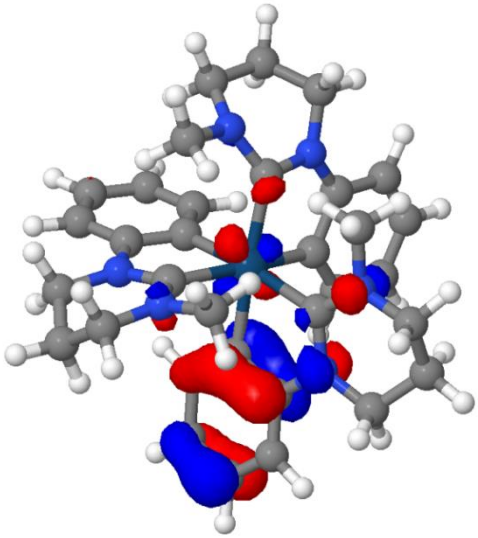
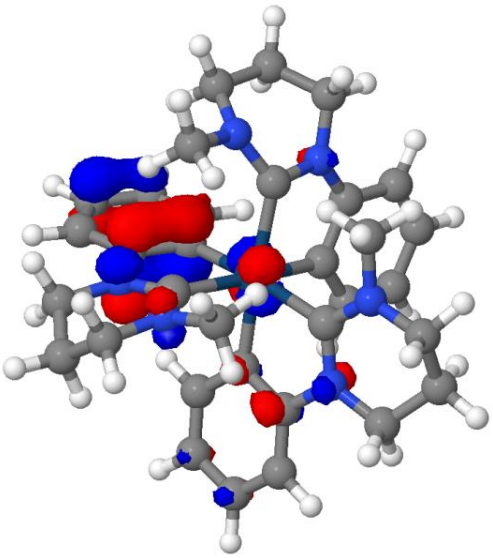
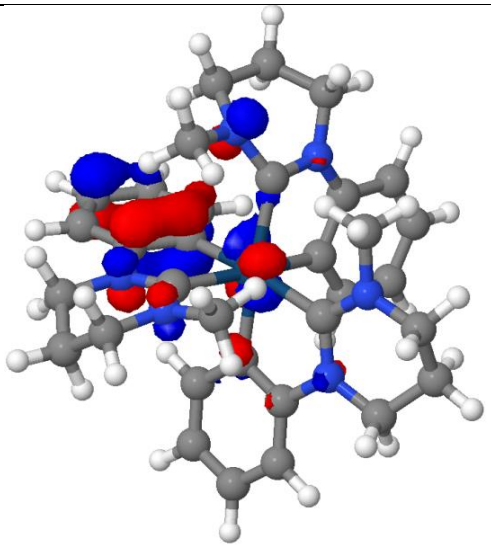
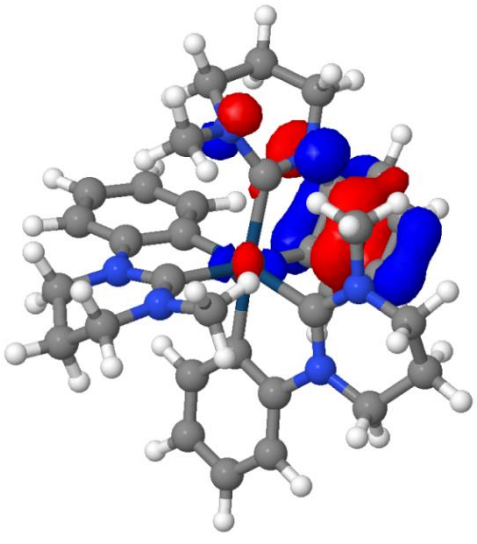
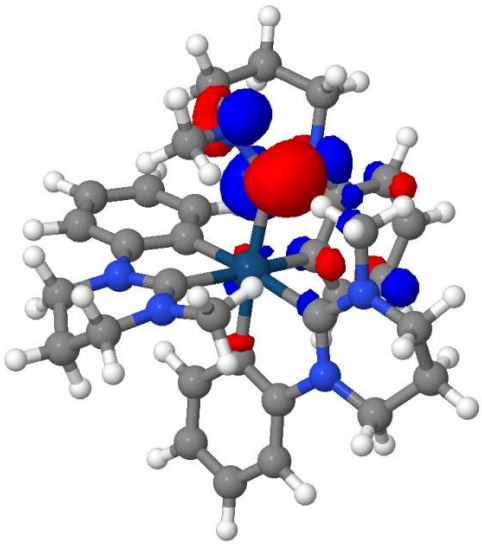
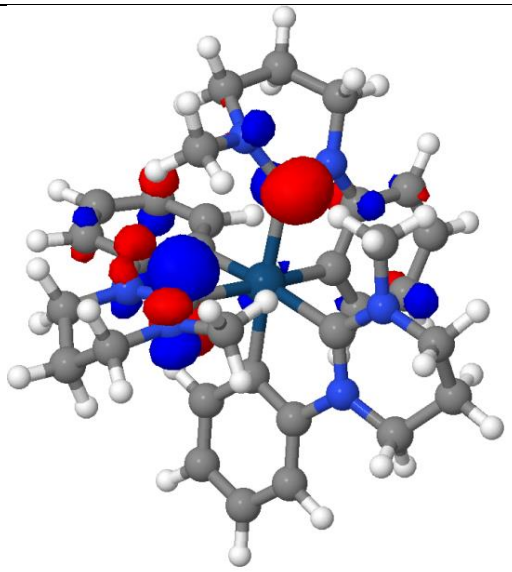
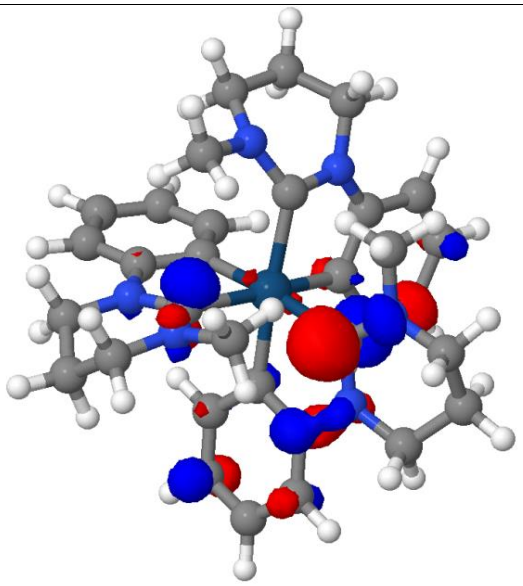
| LUMO+29 | |
|---|---|
|  | |

**Tabelle B12: Molekülorbitale des Δfac (Konformer 4) im Triplett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Δfac – Konformer 4 | |
|---|---|
| HOMO-10 | HOMO-9 |
|  |  |
| HOMO-7 | HOMO-4 |
|  |  |

| HOMO-3 | HOMO-2 |
| --- | --- |
|  |  |

| HOMO-1 | HOMO |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO | LUMO+1 |
|  |  |

| LUMO+2 | LUMO+3 |
| --- | --- |
|  |  |

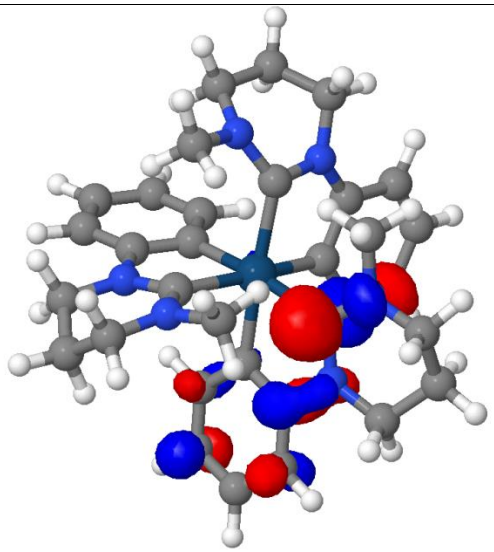
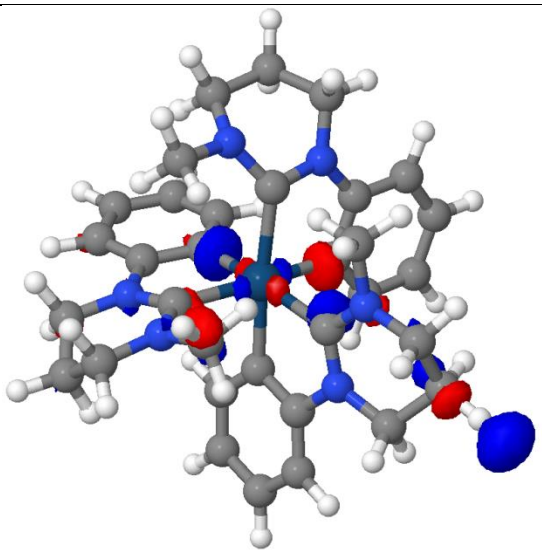
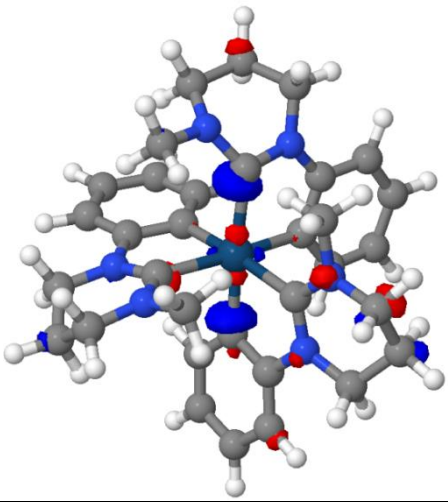
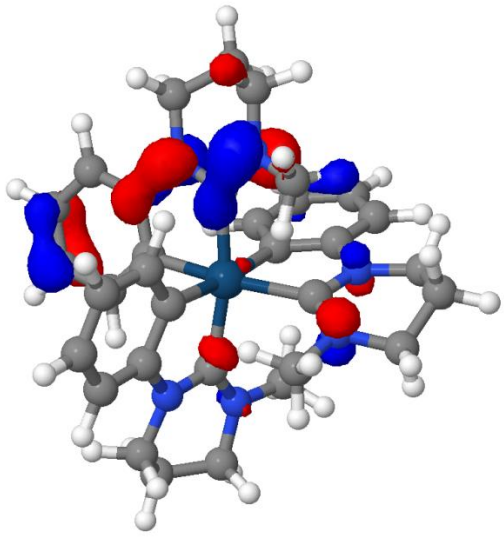
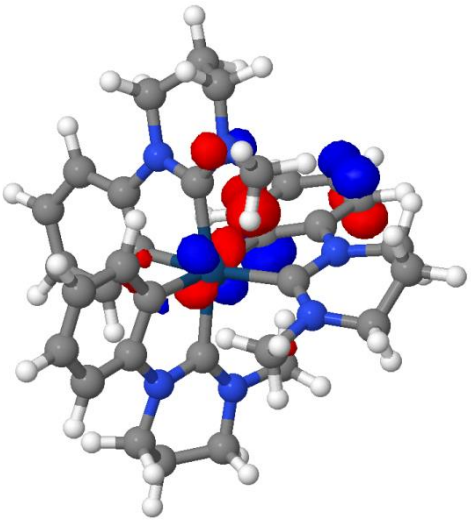
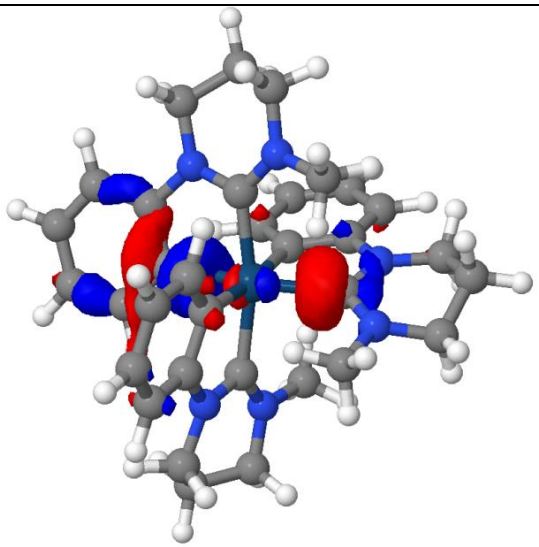
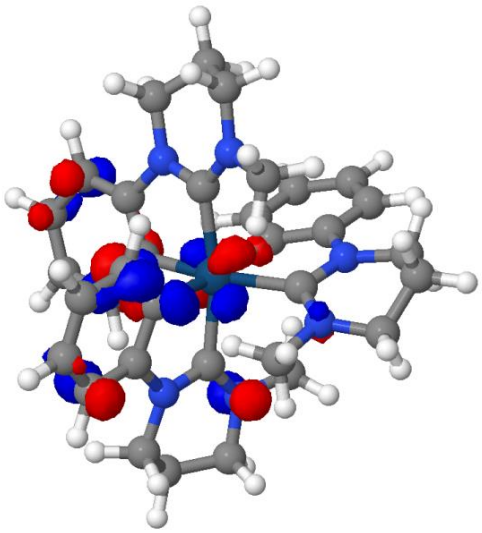
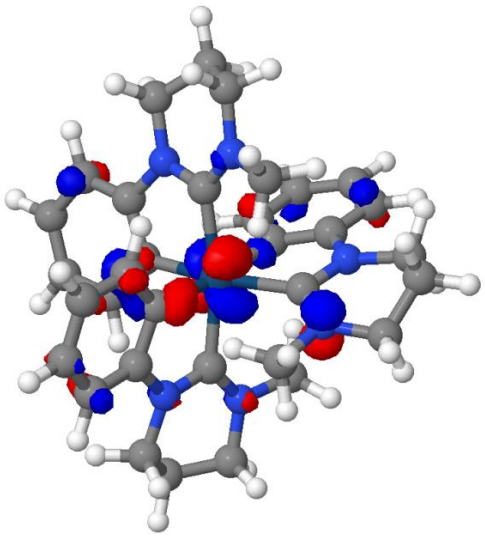
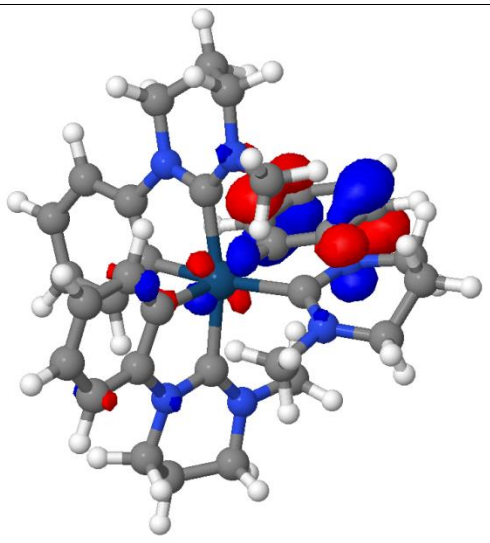
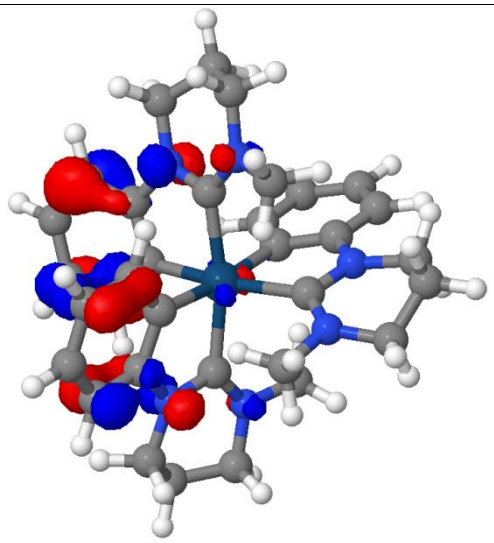
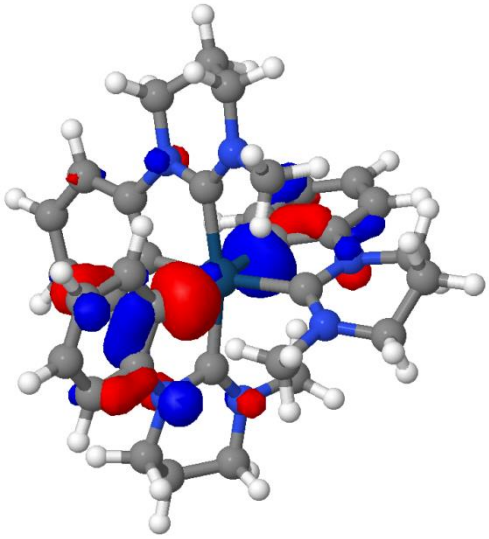
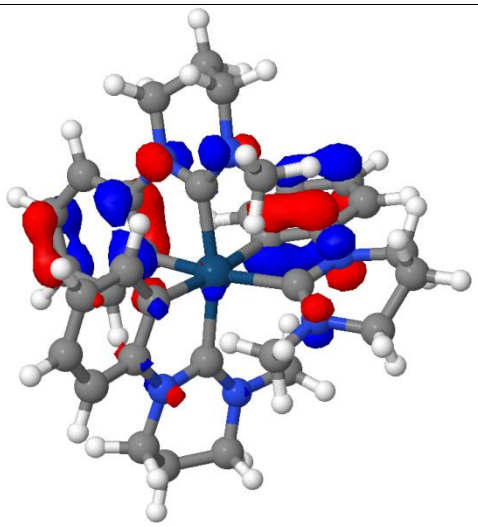
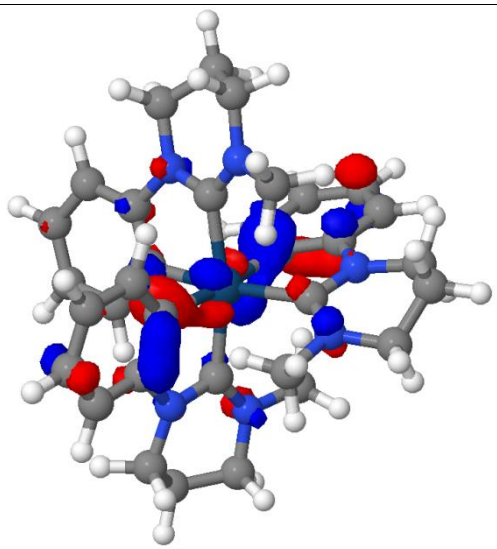
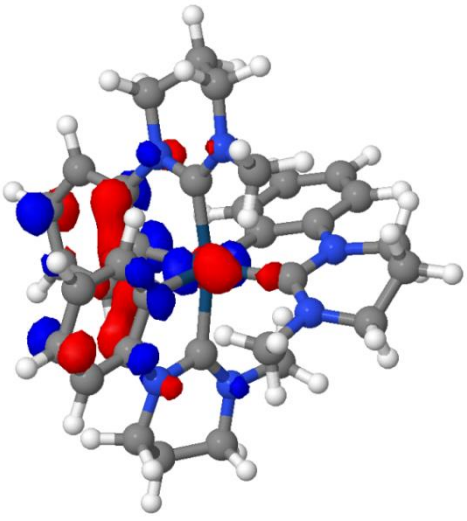
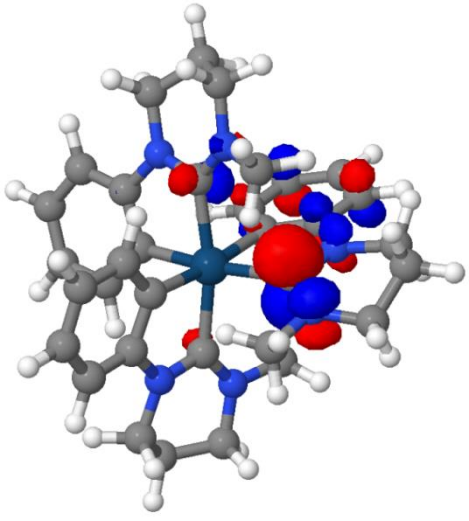
| LUMO+4 | LUMO+50 |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO+55 | |
|  | |

**Tabelle B13: Molekülorbitale des Λmer (Konformer 5) im Singulett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Λmer – Konformer 5 | |
|---|---|
| HOMO-11 | HOMO-9 |
|  |  |
| HOMO-8 | HOMO-7 |
|  |  |
| HOMO-6 | HOMO-5 |
|  |  |

| HOMO-4 | HOMO-3 |
| --- | --- |
|  |  |

| HOMO-2 | HOMO-1 |
| --- | --- |
|  |  |
| HOMO | LUMO |
|  |  |
| | |

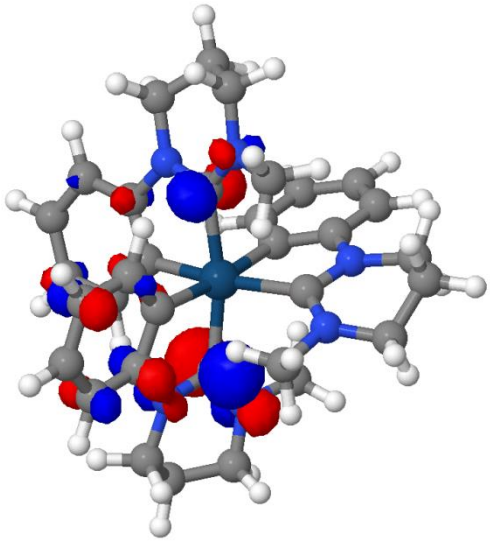
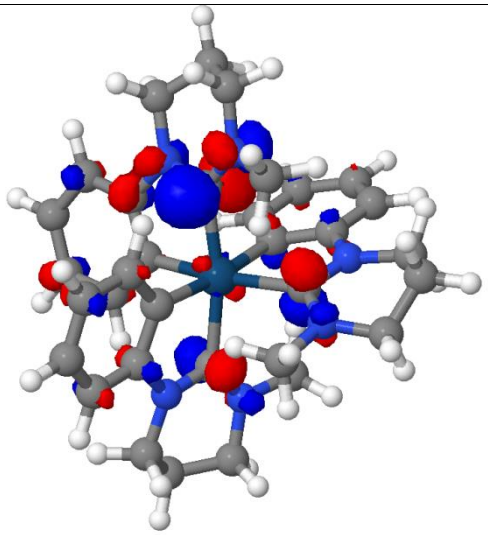
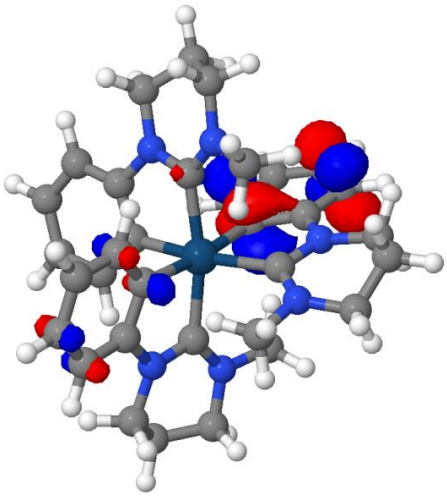
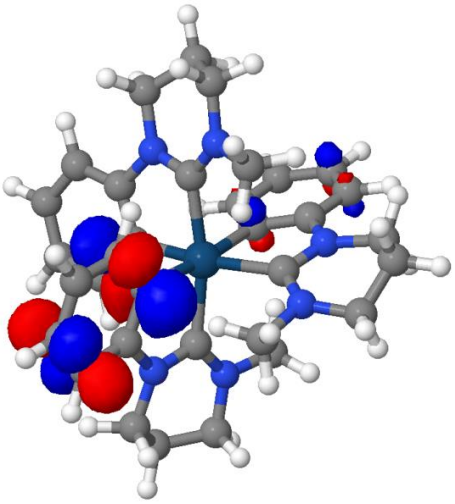
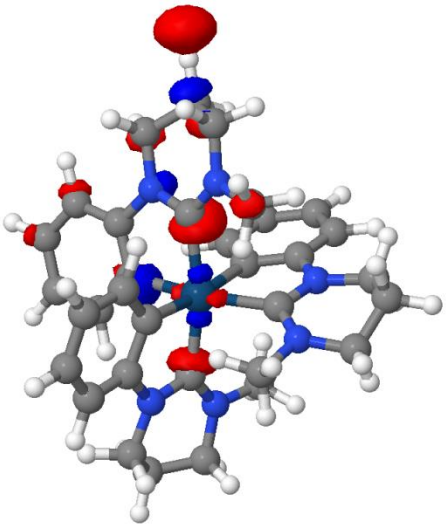
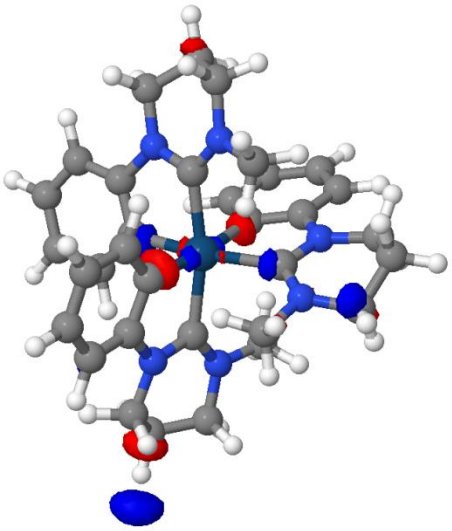
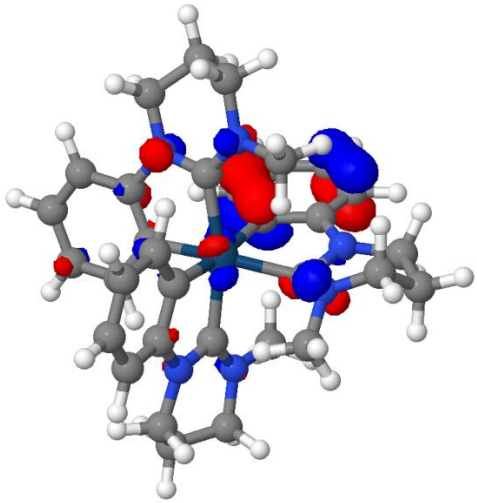
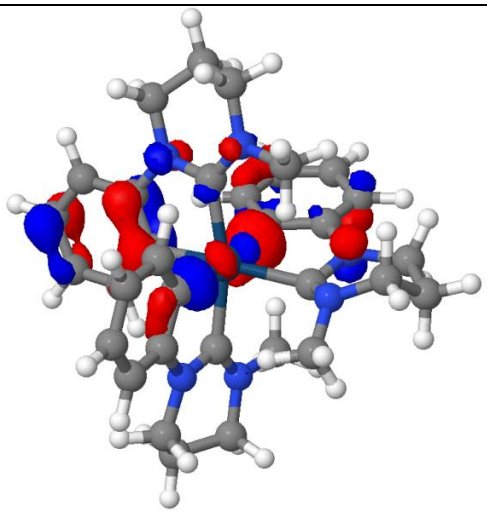
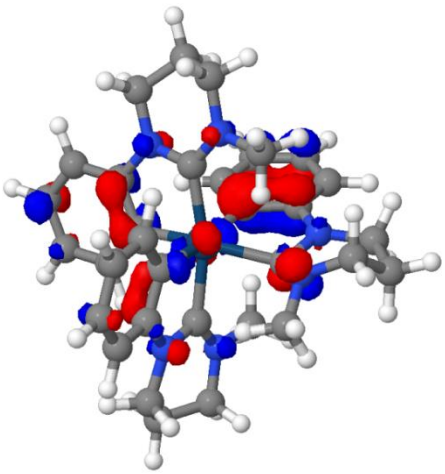
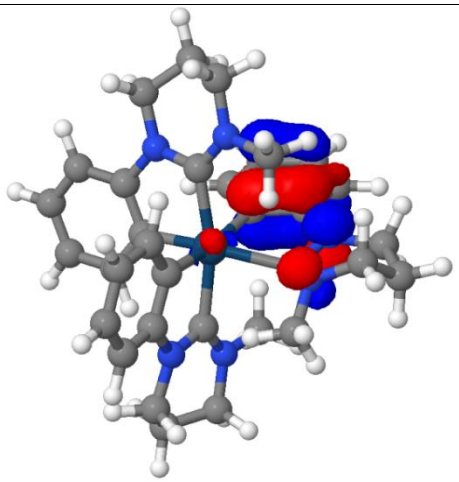
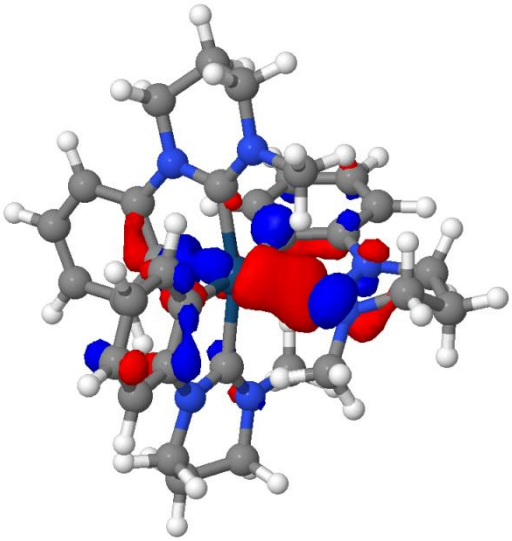
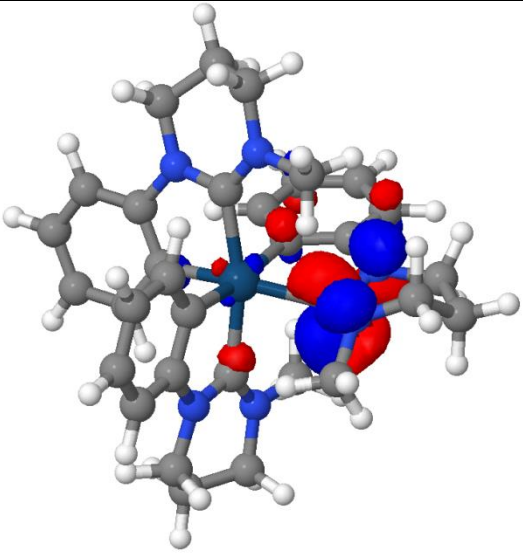
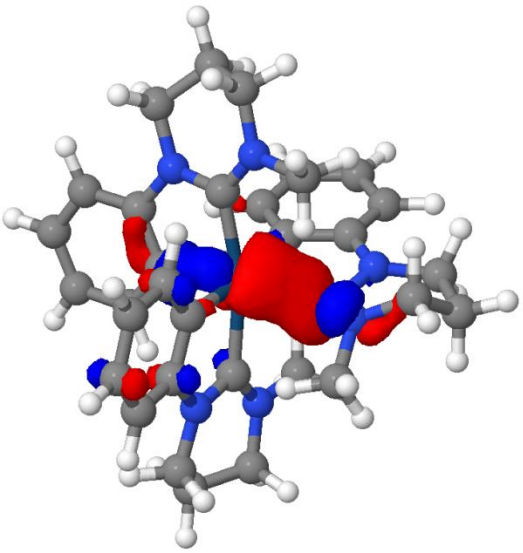
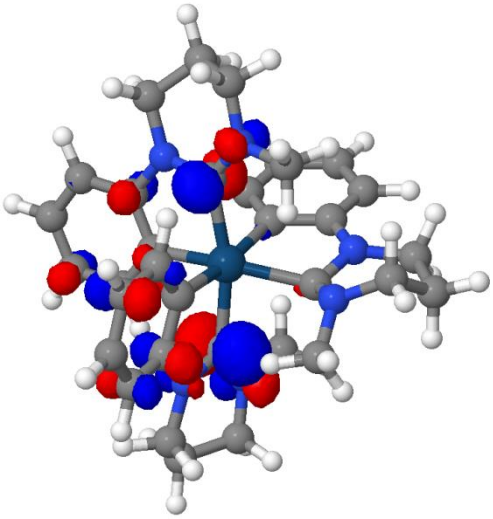
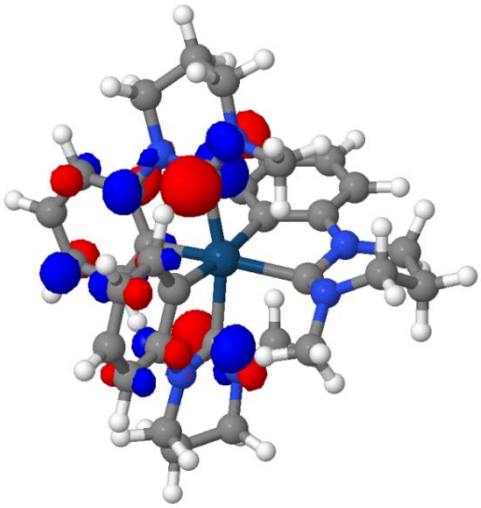
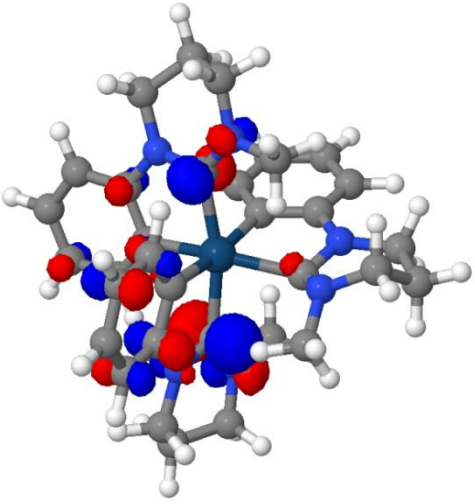
| LUMO+1 | LUMO+2 |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO+3 | LUMO+4 |
|  |  |
| LUMO+22 | LUMO+26 |
|  |  |

**Tabelle B14: Molekülorbitale des Λmer (Konformer 4) im Triplett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Λmer – Konformer 4 | |
|---|---|
| HOMO-9 | HOMO-6 |
|  |  |
| HOMO-5 | HOMO-4 |
|  |  |

| HOMO-3 | HOMO-2 |
| --- | --- |
|  |  |
| HOMO-1 | HOMO |
|  |  |
| LUMO | LUMO+1 |
|  |  |

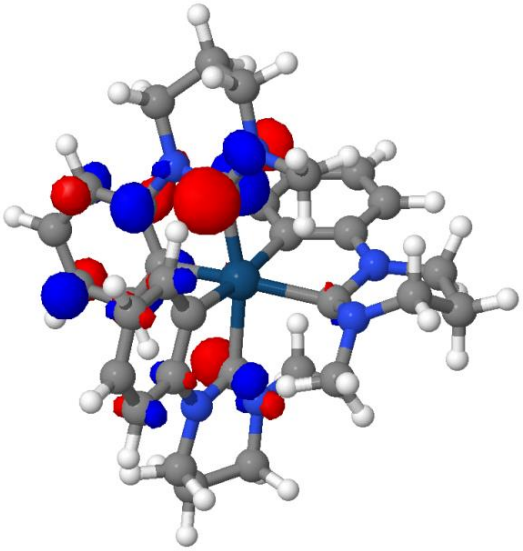
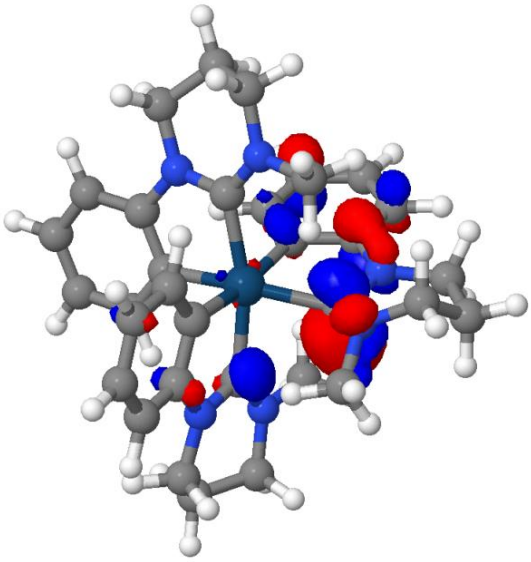
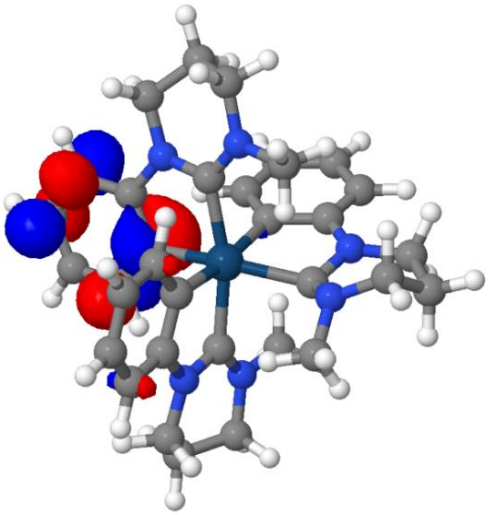
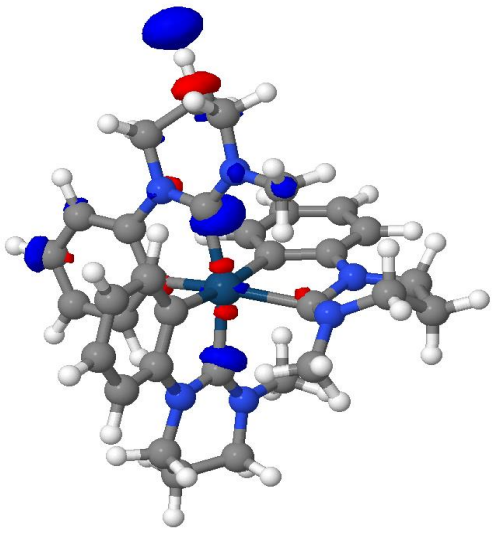
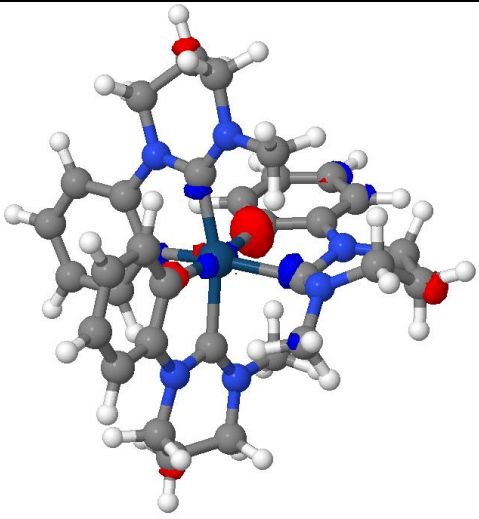
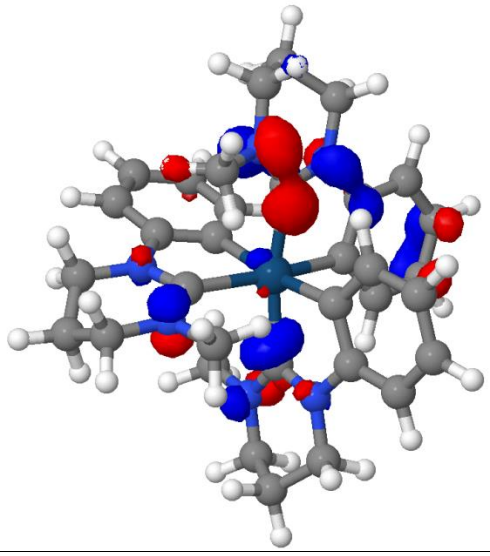
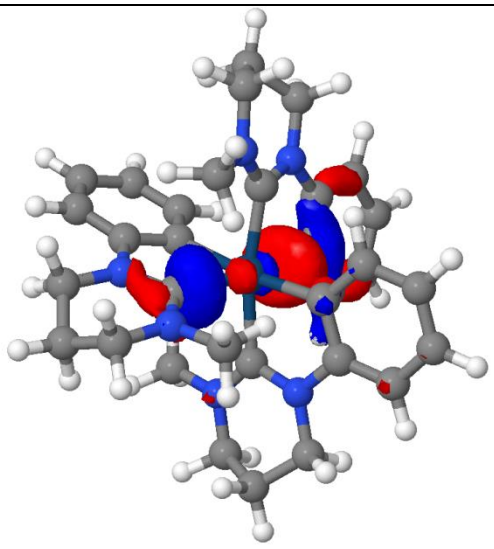
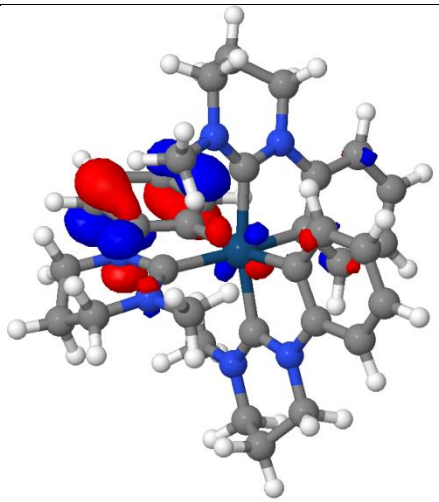
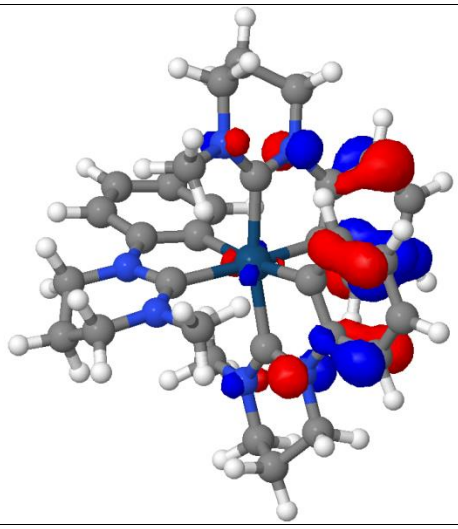
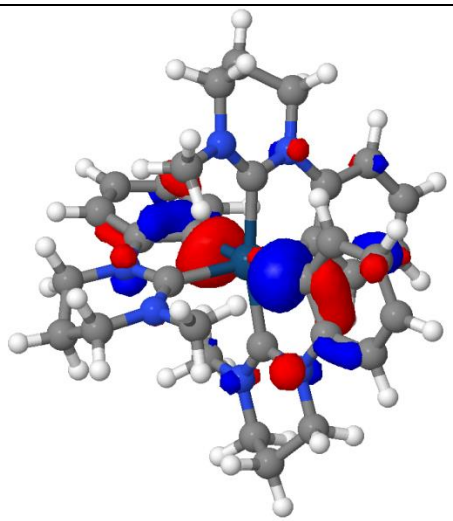
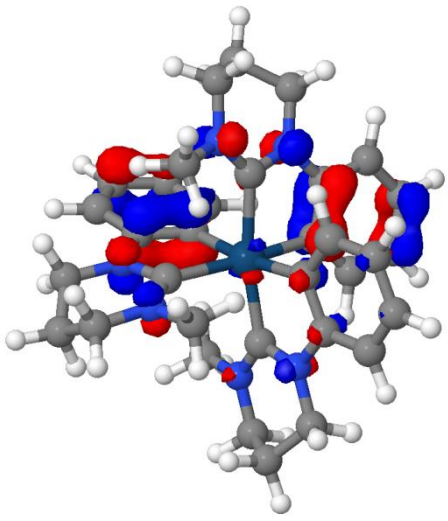
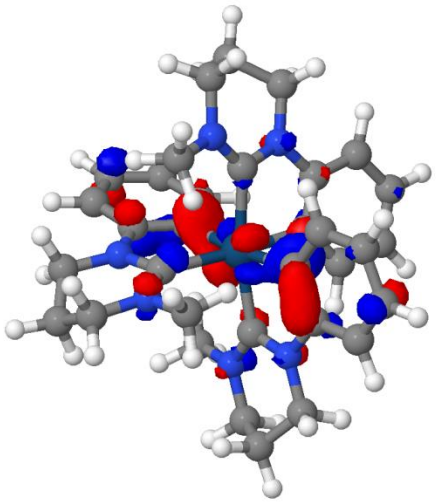
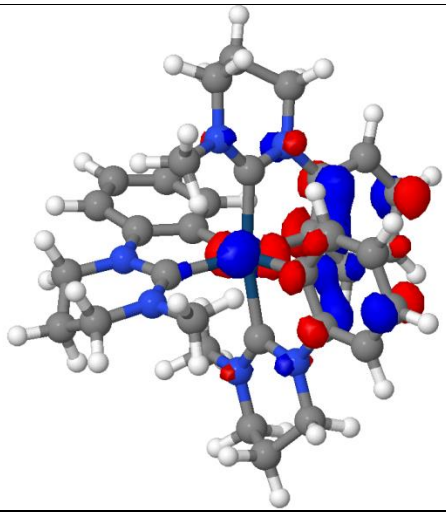
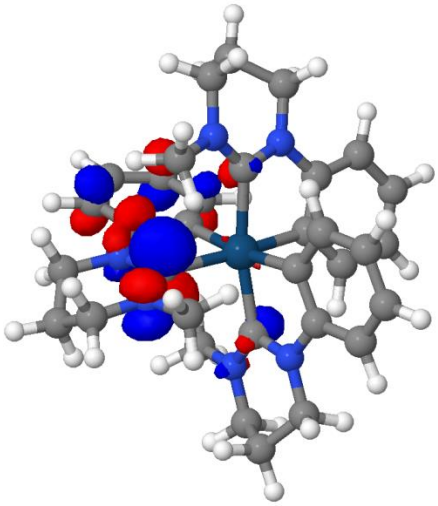
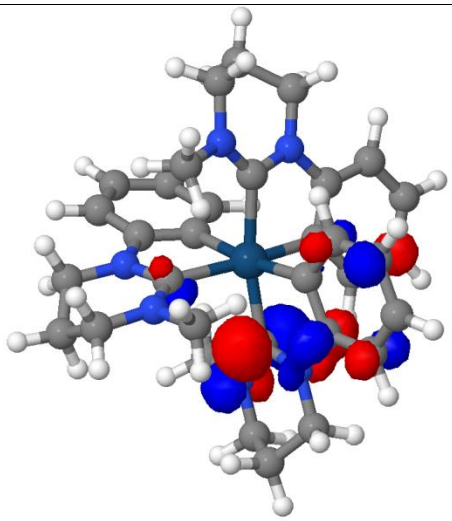
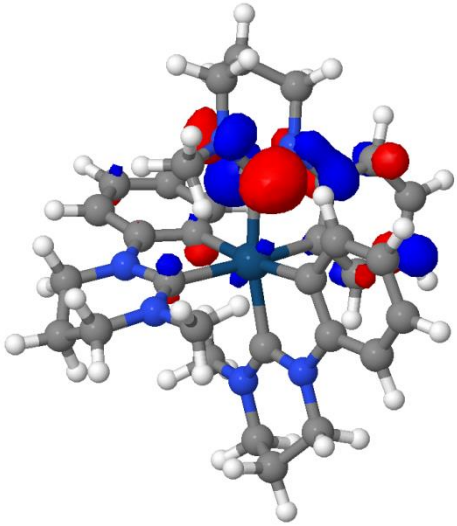
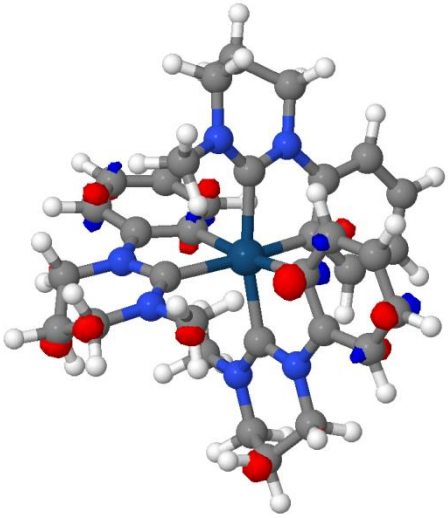
| LUMO+2 | LUMO+3 |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO+4 | LUMO+43 |
|  |  |
| LUMO+46 | |
|  | |

**Tabelle B15: Molekülorbitale des Δmer (Konformer 5) im Singulett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

| Δmer – Konformer 5 | |
|---|---|
| HOMO-11 | HOMO-8 |
|  |  |
| HOMO-5 | HOMO-4 |
|  |  |
| HOMO-3 | HOMO-2 |
|  |  |

| HOMO-1 | HOMO |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO | LUMO+1 |
|  |  |
| LUMO+2 | LUMO+3 |
|  |  |

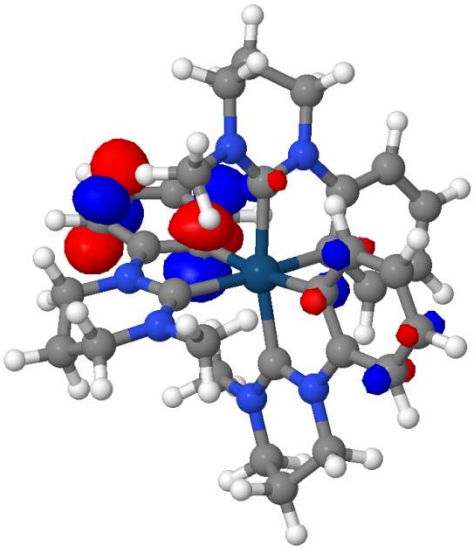
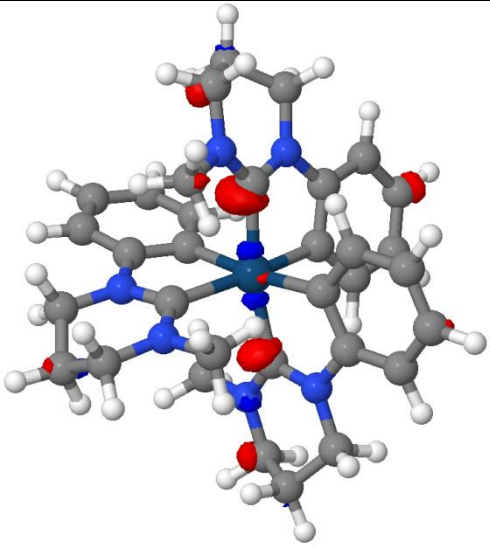
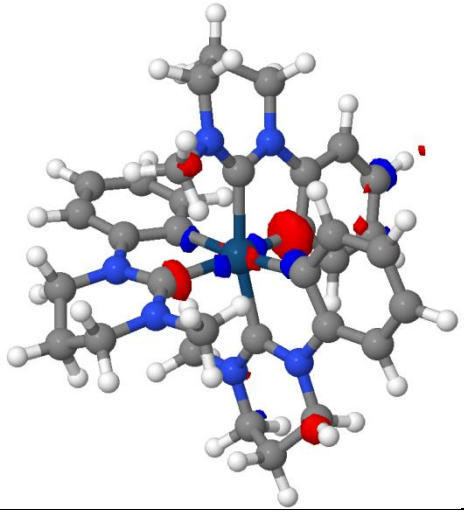
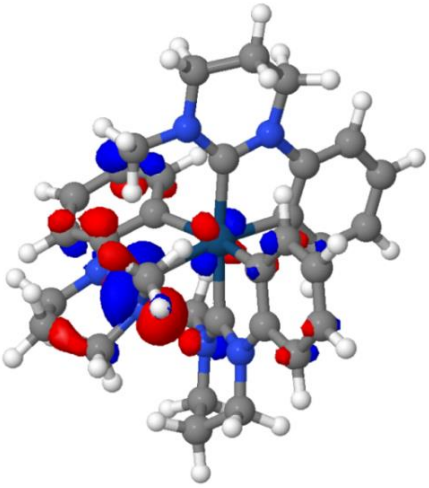
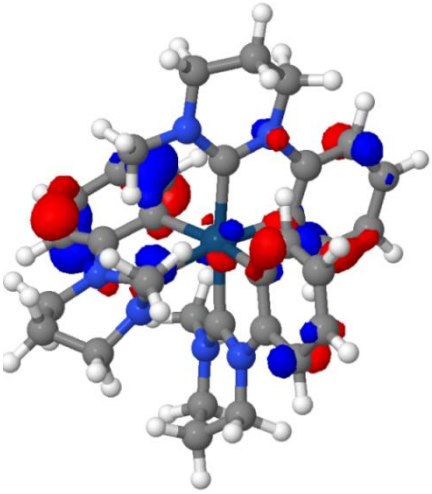
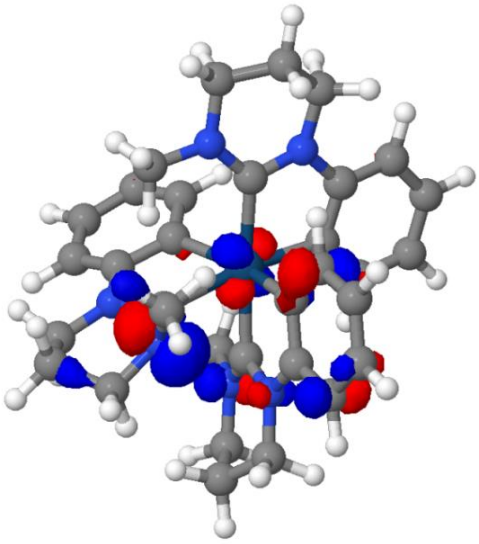
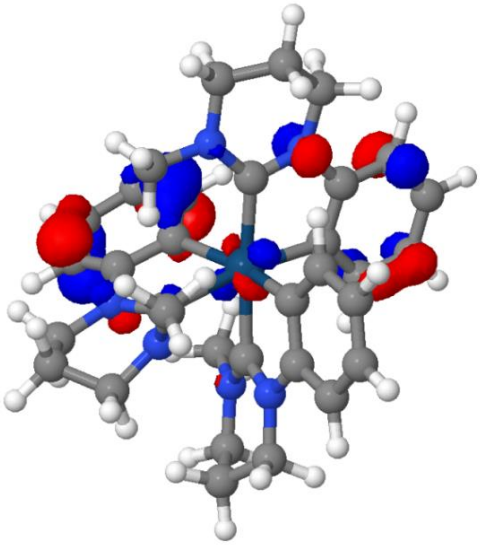
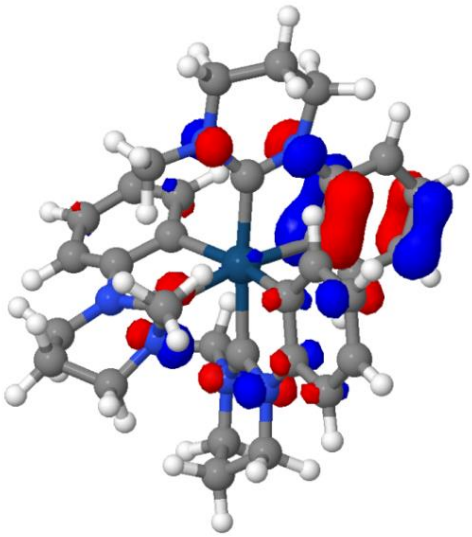
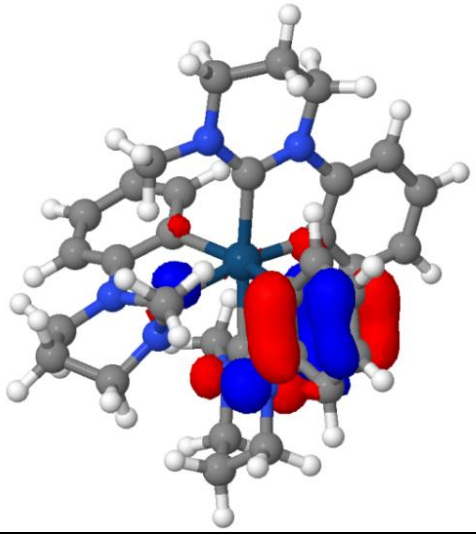
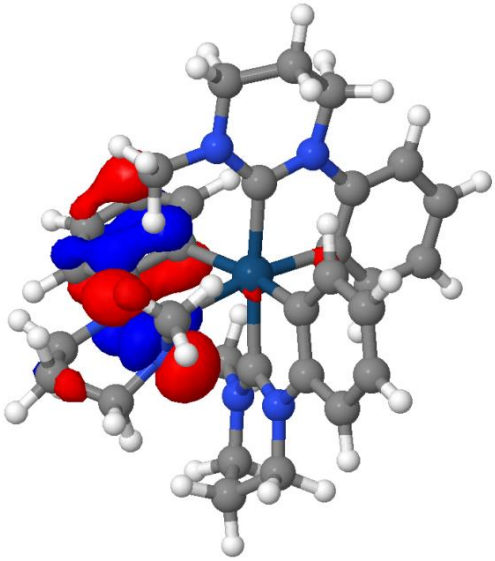
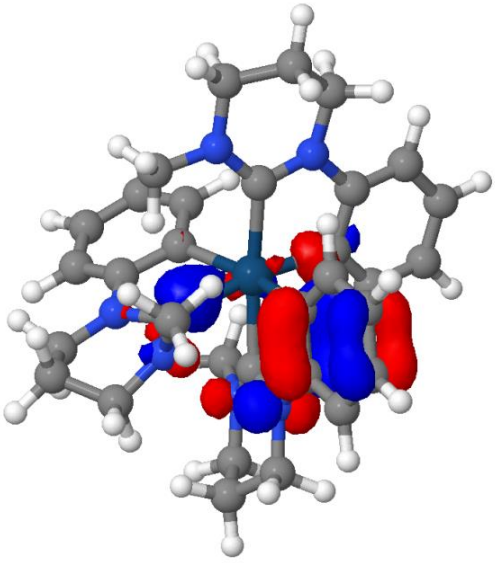
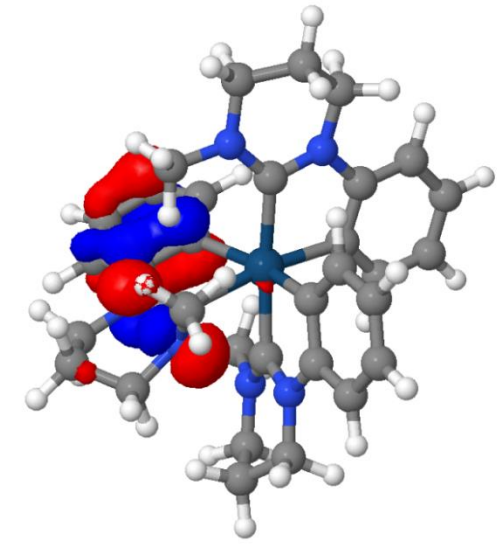
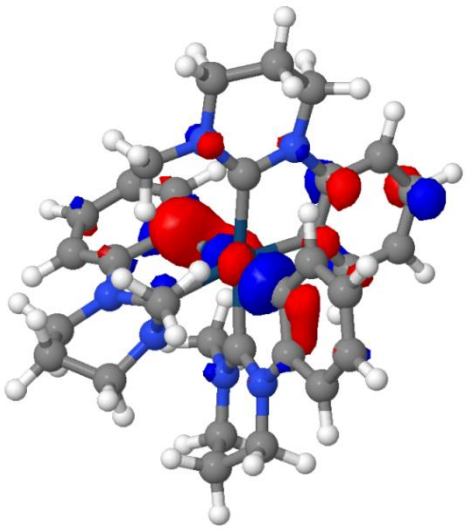
| LUMO+4 | LUMO+23 |
| --- | --- |
|  |  |
| LUMO+27 | |
|  | |

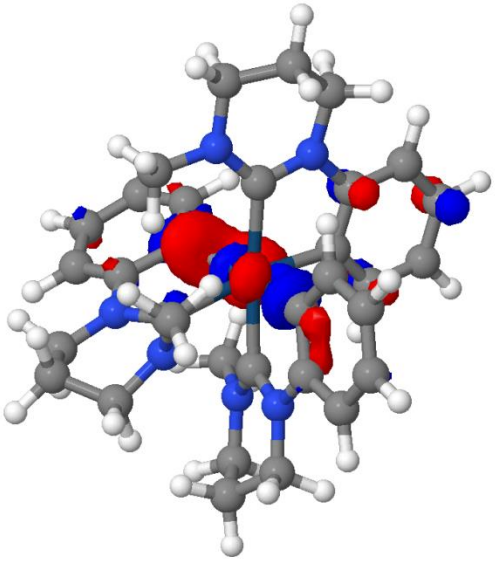
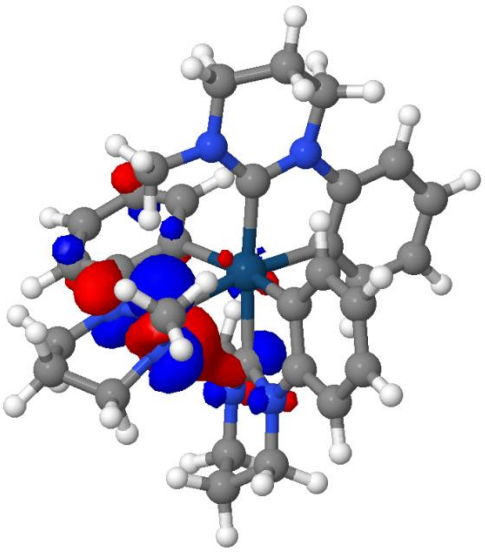
**Tabelle B16: Molekülorbitale des Δmer (Konformer 3) im Triplett bei Verwendung des Funktionals PBE0**

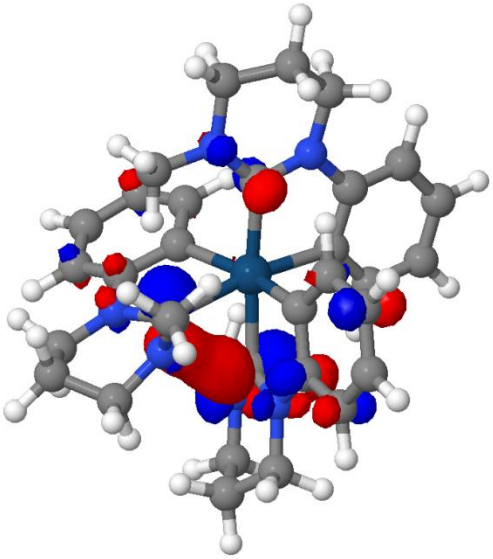
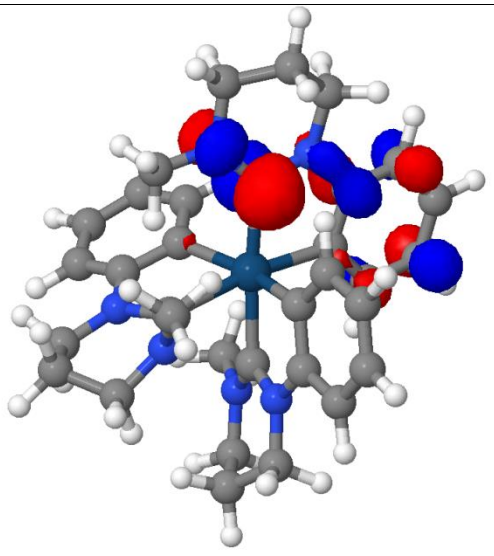
| Δmer – Konformer 3 | |
| --- | --- |
| HOMO-12 | HOMO-11 |
|  |  |

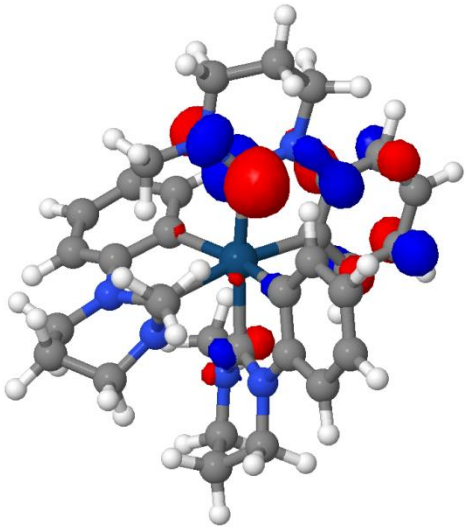
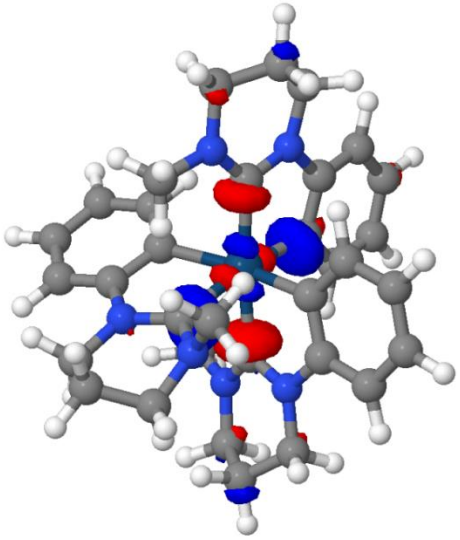
| HOMO-10 | HOMO-8 |
| --- | --- |
|  |  |

| HOMO-5 | HOMO-4 |
| --- | --- |
|  |  |
| HOMO-3 | HOMO-2 |
|  |  |

| HOMO-1 | HOMO |
| --- | --- |
|  |  |

| LUMO | LUMO+1 |
| --- | --- |
|  |  |

| LUMO+2 | LUMO+3 |
| --- | --- |
|  |  |

| LUMO+4 | LUMO+44 |
| --- | --- |
|  |  |

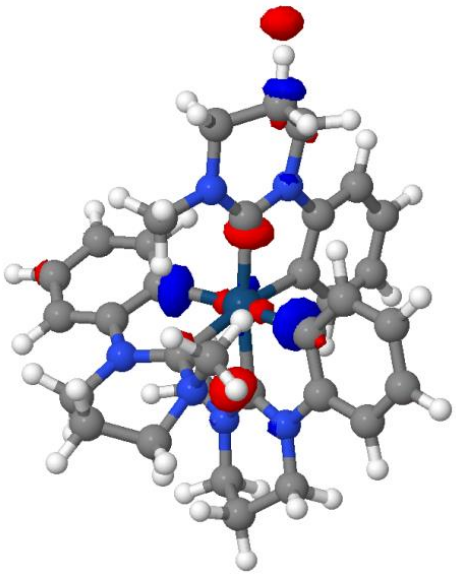
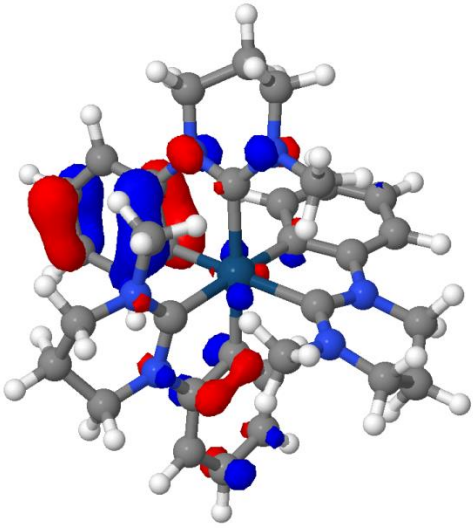
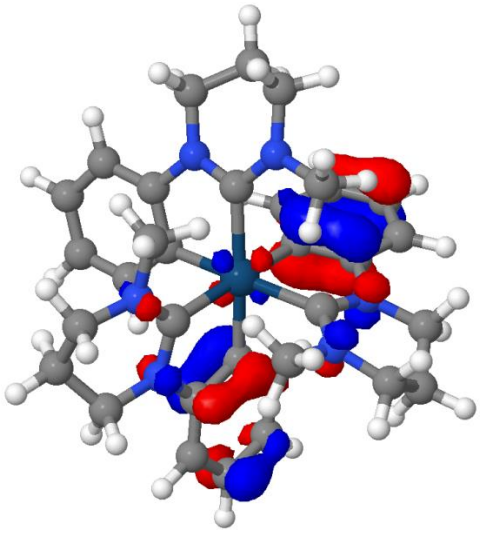
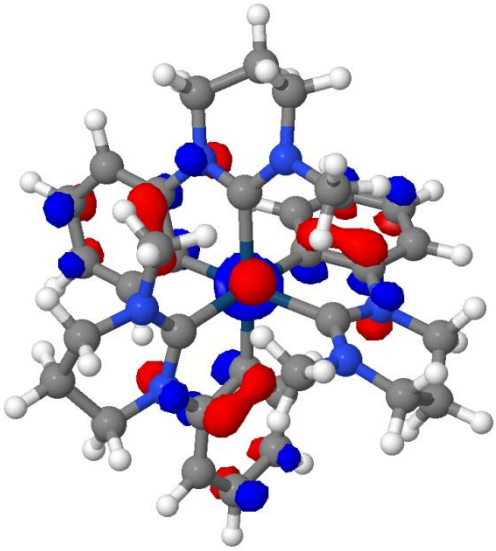
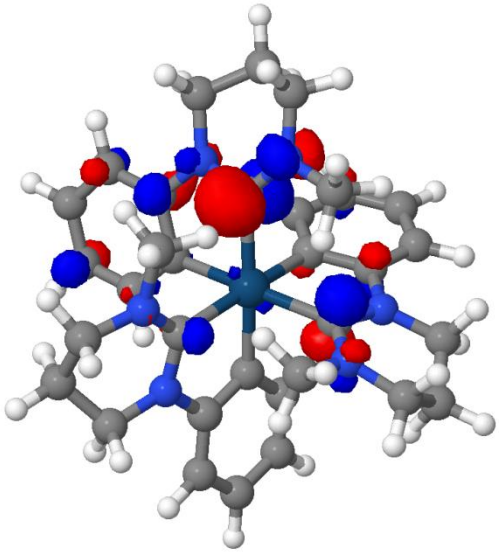
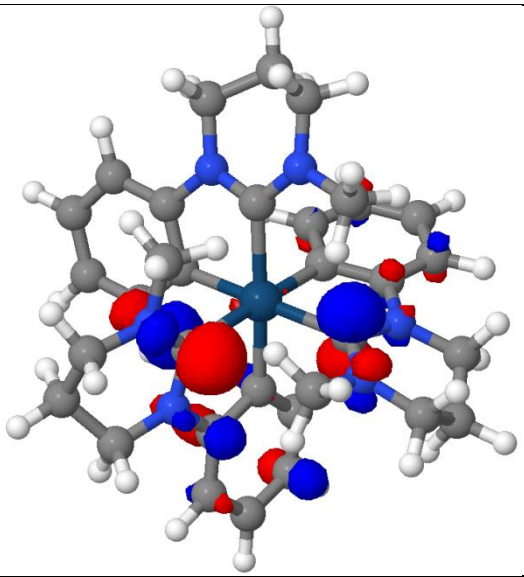
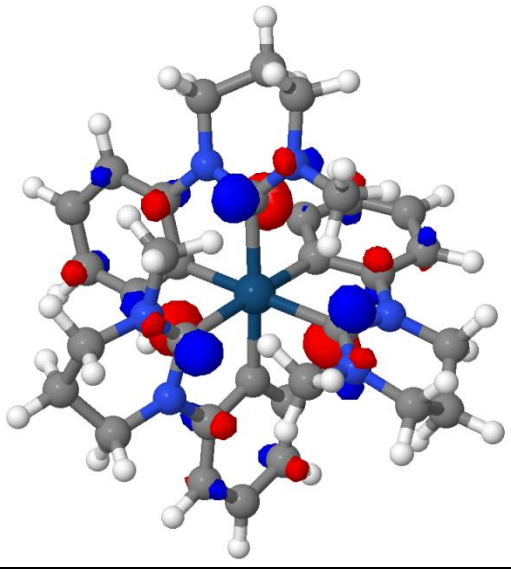
| LUMO+45 | |
| --- | --- |
|  | |

**Tabelle B17: Molekülorbitale des Λfac (Konformer 4) im Singulett bei Verwendung des Funktionals BH-LYP**

| HOMO-2 | HOMO-1 |
|---|---|
|  |  |
| **HOMO** | **LUMO** |
|  |  |
| **LUMO+1** | **LUMO+2** |
|  |  |

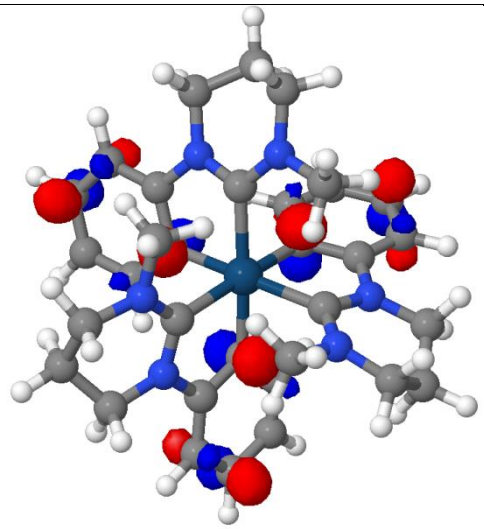
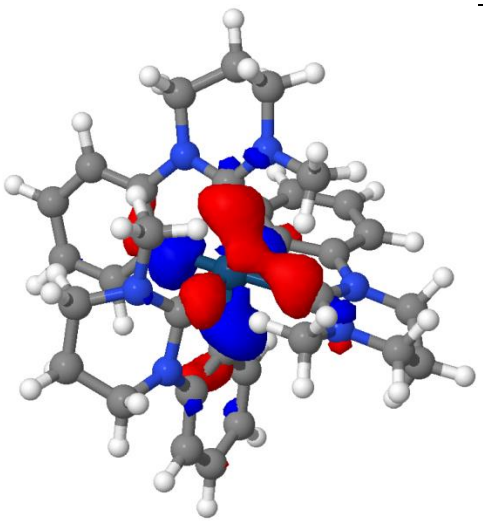
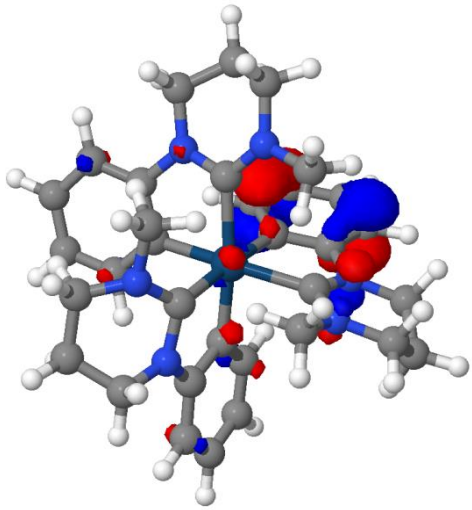
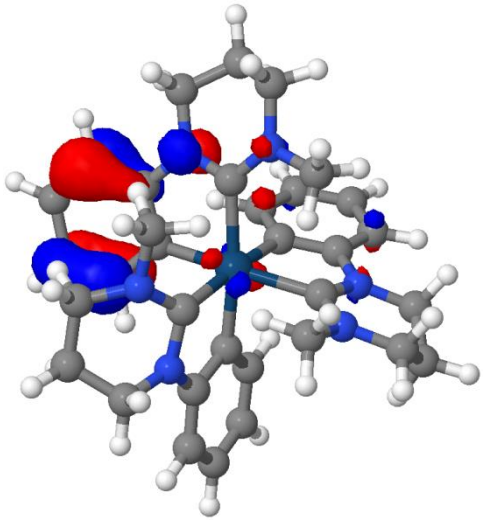
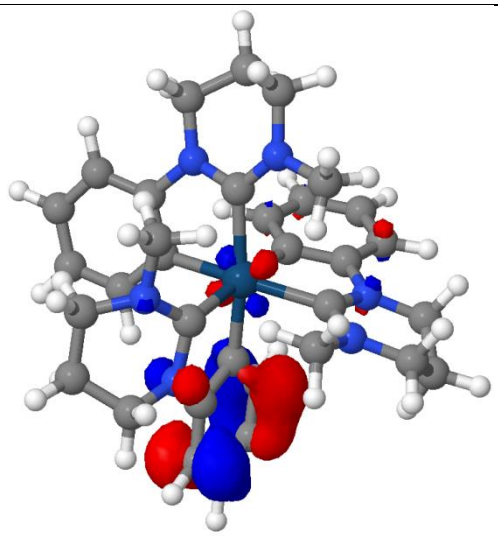
| LUMO+6 | |
|---|---|
|  | |

**Tabelle B18: Molekülorbitale des Λfac (Konformer 4) im Triplett bei Verwendung des Funktionals BH-LYP**

| HOMO-6 | HOMO-5 |
|---|---|
|  |  |
| **HOMO-4** | **HOMO-3** |
|  |  |

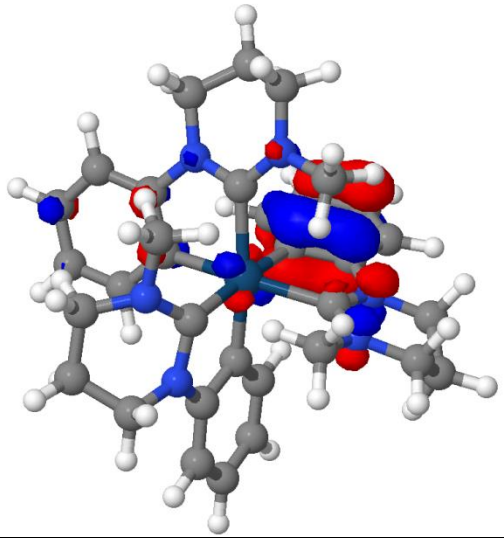
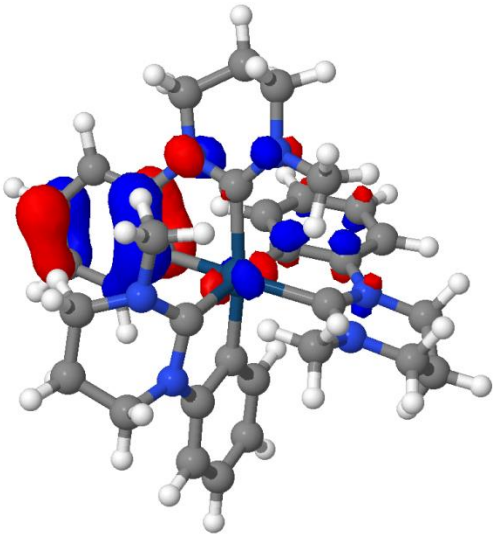
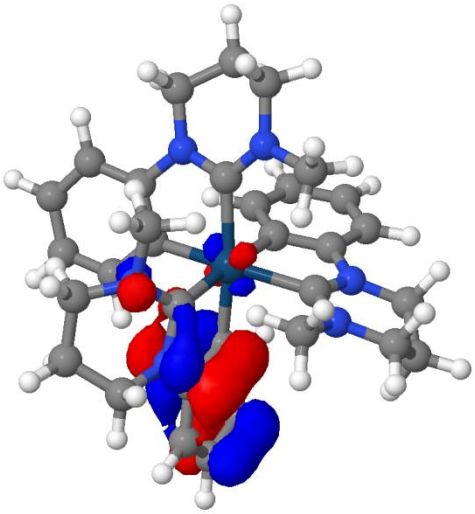
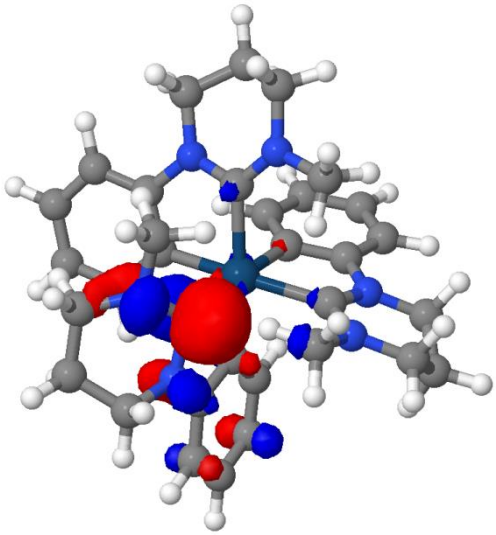
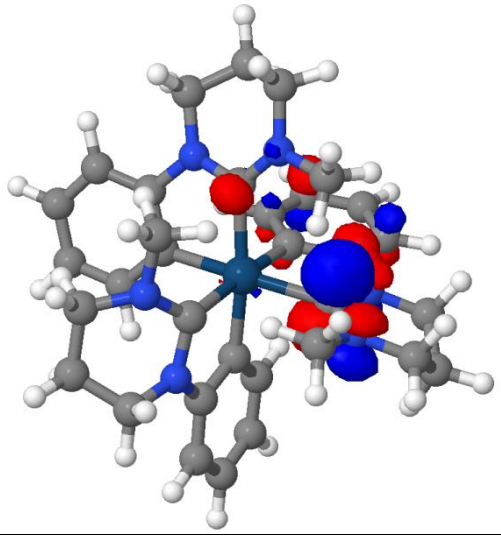
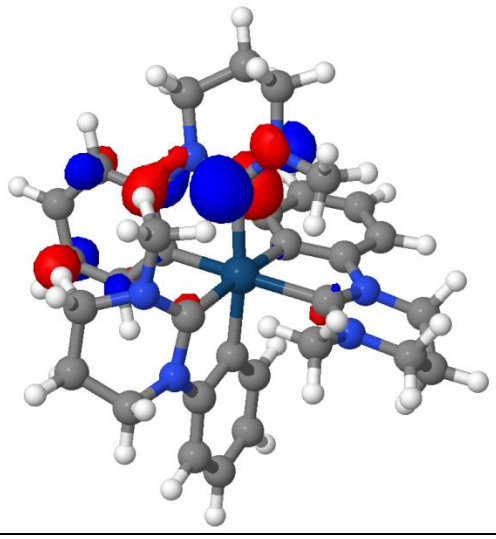
| HOMO-2 | HOMO-1 |
| --- | --- |
|  |  |
| HOMO | LUMO |
|  |  |
| LUMO+1 | LUMO+2 |
|  |  |

**Tabelle B19: Isomere mit Koordinatenachsen**

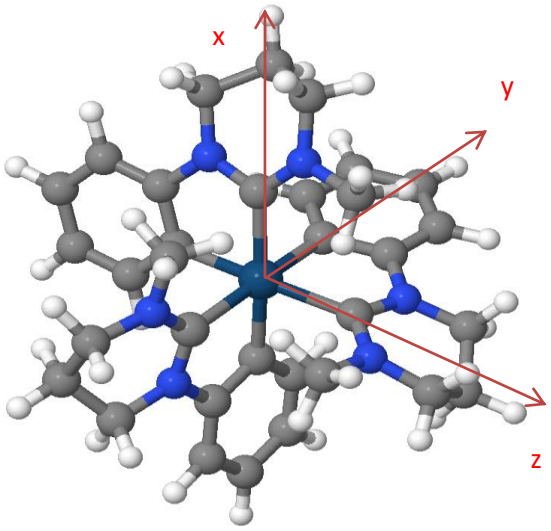
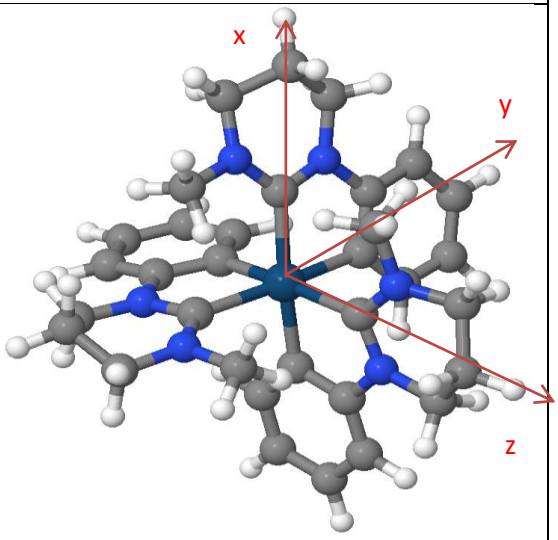
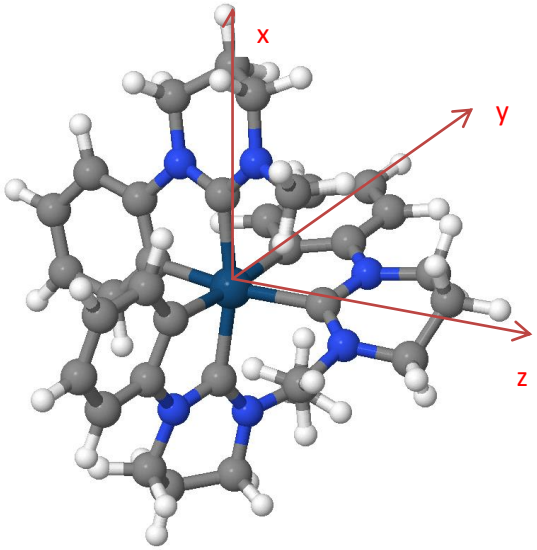
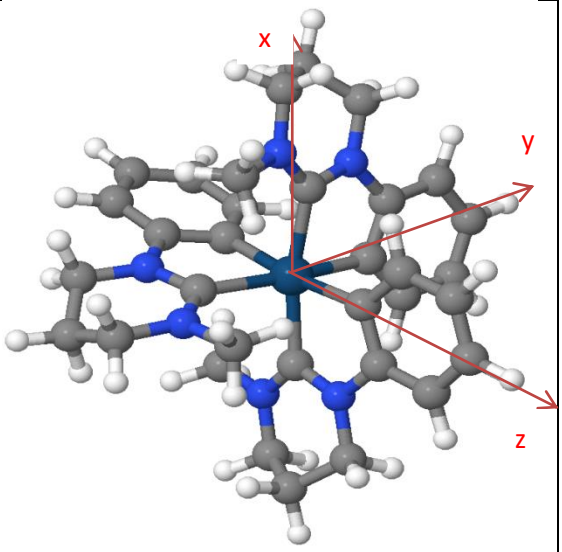
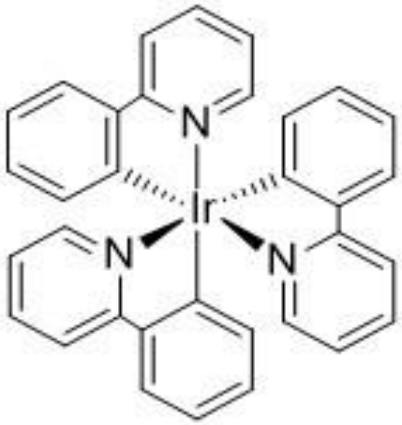
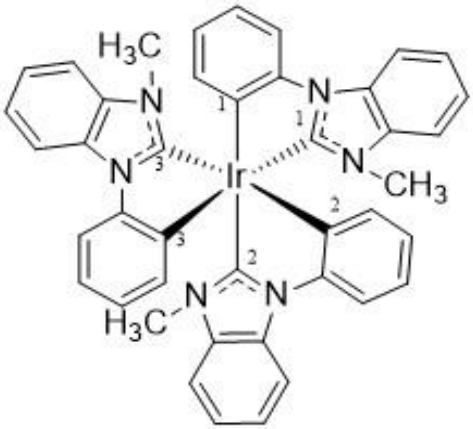
| Λfac | Δfac |
|---|---|
|  |  |
| **Λmer** | **Δmer** |
|  |  |

**Tabelle B20: Strukturen der Komplexe $Ir(ppy)_3$ und $Ir(pmb)_3$**

| $Ir(ppy)_3$ | $Ir(pmb)_3$ |
|---|---|
|  |  |